

硼酰化钴对橡胶与镀黄铜钢丝 粘合性能的促进作用

朱 嘉 王宇翔 李花婷 蒲启君

(北京橡胶工业研究设计院 100039)

摘要 研究了硼酰化钴对橡胶与镀黄铜钢丝粘合性能的促进作用。试验结果表明,加入硼酰化钴 RC-B16 和 RC-B23 能大大提高橡胶与镀黄铜钢丝的粘合性能,在耐盐水老化和湿热老化等方面的效果尤为显著,并分别与 Manobond C-16 和 Manobond 680C 水平相当。

关键词 硼酰化钴, 橡胶, 钢丝, 粘合

80 年代初,英国 Manchem 公司推出的硼酰化钴 Manobond 系列粘合剂在国际上发展很快且影响较大,被认为是橡胶与钢丝帘线粘合技术的一个突破。

北京橡胶工业研究设计院与镇江金威集团公司合作开发成功了钴盐粘合剂 RC 系列,经过多年不断的发展和完善,RC 系列钴盐已成为橡胶与镀黄铜或镀锌钢丝帘线或绳的专用粘合促进剂,可以单独用于高性能钢丝子午线轮胎、高负荷钢丝输送带、高压钢丝胶管的制造。

目前国内外广泛使用的钴盐品种包括硼酰化钴、新癸酸钴、环烷酸钴和硬脂酸钴,其中硼酰化钴的性能最佳。在本文中,对硼酰化钴 RC-B16 和 RC-B23 在橡胶与镀黄铜钢丝粘合中的促进作用进行了各种条件的系统评价。

1 实验

1.1 原材料

硼酰化钴 RC-B16, 粒状, 钴质量分数为 0.155, 镇江金威集团公司产品; 硼酰化钴 RC-B23, 粒状, 钴质量分数为 0.225, 镇江金威集团公司产品; Manobond C-16, 液体, 钴质量分数为 0.155, 法国罗纳-普朗克公司产品; Manobond 680C, 粒状, 钴质量分数为 0.225, 法国罗纳-普朗克公司产品; 镀黄铜钢丝, 结构为 $3+9 \times 0.22+1$, 贝卡尔特公司产品; 其它原料均为市售产品。

作者简介 朱嘉, 女, 25 岁。1996 年毕业于华南理工大学高分子材料专业。主要从事橡胶助剂的研究和开发工作。已发表论文 3 篇。

1.2 配方

胶料的基本配方为: NR 90; BR 10; 硬脂酸 0.5; 防老剂 RD 1; 防老剂 4010NA 2; 氧化锌 8; 松焦油 3; 高耐磨炭黑 50; 促进剂 NS 0.7; 不溶性硫黄 IS-HS-6033 5.5。

粘合剂按 300 mg 金属钴计算的配合量为: RC-B23 和 Manobond 680C 各 1.3 份; RC-B16 和 Manobond C-16 各 1.9 份。

1.3 炼胶工艺

密炼机转子转速为 $80 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$; 排胶温度低于 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 。投料顺序为: 生胶 → 粘合剂、氧化锌、硬脂酸、防老剂 → 炭黑、松焦油 → 硫黄、促进剂。

1.4 性能测试

胶料的硫化特性及硫化胶的物理性能均按相应国家标准进行测试。橡胶与镀黄铜钢丝帘线的粘合性能按 HG 4-1469-82 标准进行测试。老化设备为鼓风式热空气老化箱, 温度精度为 $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$; SH-02N 恒温恒湿箱, 湿度精度为 $\pm 0.1\%$; 温度精度为 $\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 胶料的硫化特性和物理性能

胶料的硫化特性和物理性能测试结果见表 1。

从表 1 可以看出, 加入硼酰化钴可使胶料的门尼粘度减小, 硫化速度加快, 对焦烧时间的影响不大。硫化胶的定伸应力稍有减小, 拉伸强度和硬度变化不大, 耐热空气老化性能有显著提高。这表明硼酰化钴能够改善胶料的流动

表1 胶料的硫化特性与物理性能

项 目	粘合剂				
	空白	RC-B23	Manobond 680C	RC-B16	Manobond C-16
门尼粘度 ML(1+4)100 °C	77	67	68	74	72
焦烧时间(120 °C)					
t_5/min	17	16	17	16	16
t_{35}/min	19	18	19	18	18
硫化仪数据(148 °C)					
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	13.03	11.16	12.24	12.61	13.32
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	39.33	38.38	38.82	38.57	38.15
t_{10}/min	5.10	4.52	4.57	4.43	4.68
t_{90}/min	14.07	11.65	11.43	11.48	10.42
硫化胶物理性能(148 °C×30 min)					
邵尔 A 型硬度/度	70	70	68	71	69
扯断伸长率/%	423(181)	467(246)	447(222)	469(230)	515(280)
拉伸强度/MPa	21.1(12.5)	21.6(15.6)	20.5(13.7)	22.6(14.0)	20.0(16.2)
300%定伸应力/MPa	15.1	12.8	13.6	14.4	11.9
扯断永久变形/%	18	22	19	21	20

注:括号内数据为老化后性能,老化条件为 100 °C×48 h.

性,并起到促进硫化的作用,对胶料的加工安全性亦无危害,使综合物理性能提高。

粘合剂 RC-B16 和 RC-B23 对胶料硫化特性和物理性能的影响分别与 Manobond C-16 和 Manobond 680C 相当。这可以解释为在 Co—B—O 的特征结构中,Co—O 键为弱键合,易离

解释放出活性钴,促进活性硫化亚铜的生成,起到促进硫化的作用,而且硼是一种耐热性物质,可以提高耐热性能。

2.2 粘合性能

不同粘合剂对橡胶与镀黄铜钢丝粘合试样 H 抽出力的影响见表 2。

表2 不同粘合剂对橡胶与镀黄铜钢丝粘合试样 H 抽出力的影响

N

项 目	粘合剂				
	空白	RC-B23	Manobond 680C	RC-B16	Manobond C-16
老化前	400	524	548	539	524
热空气老化(85 °C×10 d)	317	482	450	413	402
湿热老化(80 °C×5 d,相对湿度为 98%)	300	461	457	513	405
蒸汽老化(100 °C×10 h)	314	410	401	379	356
盐水老化(室温×10 d,氯化钠质量分数为 0.1)	374	449	469	480	470

注:硫化条件为 148 °C×30 min.

从表 2 可以看出,加入硼酰化钴可使胶料与镀黄铜钢丝粘合试样的初始 H 抽出力大幅度提高,经过热空气老化、湿热老化、蒸汽老化和盐水老化后,H 抽出力仍远远高于不加粘合剂的试样。

从覆胶状况来看,覆胶均匀,覆胶量也较大,表明硼酰化钴有促进粘合的作用。橡胶与镀黄铜钢丝的粘合是由于硫化亚铜与橡胶硫化物形成了化学键合,而钴离子对活性硫化亚铜的生成起促进作用。

加入硼酰化钴还能显著提高粘合试样的耐热、耐湿、耐蒸汽、耐盐水老化性能,特别是耐湿热和耐盐水老化性能,其原因在于硼酰化钴的

分子结构为星形或三角形,在热激发下,其分子解离出来的硼酸基“沉淀”在镀黄铜钢丝的周围胶料中,硼酸基具有两性作用,可以吸收酸或碱性介质、盐分或水分,使胶料的 pH 值保持在 7~9 之间,因此具有缓冲剂和抑制剂的作用,能够阻止腐蚀的发生。

粘合剂 RC-B16 和 RC-B23 对橡胶与镀黄铜钢丝粘合性能的促进作用分别与 Manobond C-16 和 Manobond 680C 水平相当。

3 结论

(1)硼酰化钴有促进硫化和增进粘合的作用。胶料中添加硼酰化钴 RC-B16 和 RC-B23,

能显著提高橡胶与镀黄铜钢丝的粘合性能。

(2) 硼酰化钴 RC-B16 和 RC-B23 可使橡胶与镀黄铜钢丝粘合试样获得较好的耐热、耐湿和耐盐水的粘合性能以及优异的综合物理性能。硼酸基的两性作用赋予其较好的耐腐蚀

性。

(3) RC-B16 和 RC-B23 对橡胶与镀黄铜钢丝粘合性能的促进作用分别与 Manobond C-16 和 Manobond 680C 相当。

收稿日期 1999-06-29

Promoting Effect of Cobalt Boracylate on Adhesion between Rubber and Brass-plated Steel Cord

Zhu Jia, Wang Yuxiang, Li Huating and Pu Qijun

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry 100039)

Abstract The promoting effect of cobalt boracylate on the adhesion between rubber and brass-plated steel cord was investigated. The results showed that the adhesion between rubber and brass-plated steel cord was significantly improved by adding cobalt boracylate RC-B16 and RC-B23, particularly after salt water aging and thermal humidity aging; and the adhesion promoting effect of RC-B16 and RC-B23 was comparable to that of Manobond C-16 and Manobond 680C respectively.

Keywords cobalt boracylate, rubber, steel cord, adhesion