

橡胶粘合增进剂硼酰化钴硼含量的测定及其对胶料性能的影响

董文武,朱黎澜,谢上盛

(双钱集团上海轮胎研究所有限公司,上海 200245)

摘要:采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定橡胶粘合增进剂硼酰化钴的硼含量,并研究硼酰化钴的硼含量对胶料性能的影响。结果表明:采用ICP-OES法能快速、准确地测定硼酰化钴的硼含量;硼酰化钴的硼含量与胶料性能具有较强相关性,硼酰化钴的硼质量分数为0.011~0.012时,胶料与钢丝帘线的粘合性能以及综合物理性能较好。

关键词:硼酰化钴;硼含量;电感耦合等离子体发射光谱;粘合强度

中图分类号:TQ330.38⁺7 **文献标志码:**B **文章编号:**2095-5448(2016)09-49-04

橡胶粘合增进剂硼酰化钴用于子午线轮胎,能赋予胶料较好的耐热、耐湿、耐蒸汽和耐盐水性。从硼酰化钴分子结构(如图1所示)可以看出,羧酸基/钴的物质的量比为1,比环烷酸钴或硬脂酸钴的羧酸基/钴的物质的量比大1倍,且硼/钴的物质的量比为1/3,因此硼酰化钴比环烷酸钴或硬脂酸钴具有更好的耐腐蚀性。另外,硼酰化钴在硫化温度下解离出来的硼酰基能有效吸收胶料中的酸或碱类腐蚀介质,进一步阻止钢丝被腐蚀。故硼酰化钴是有效的缓蚀剂^[1]。

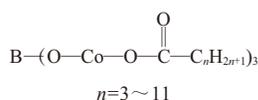


图1 硼酰化钴的分子结构

硼酰化钴的钴质量分数为0.21~0.23,硼质量分数为0.011~0.013时,硼酰化钴的 $n=9\sim 10$,分子结构最稳定,理化性能较佳,可赋予胶料最佳的粘合性能。硼酰化钴的硼含量是评估硼酰化钴质量的重要指标,但是目前硼的定量分析尚缺乏有效快速的手段,普通的化学滴定法测定硼含量不仅耗时、耗力,而且准确度低。

电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法

是利用氩等离子体产生的高温使样品完全分解而形成激发态的原子和离子,通过检测激发态的原子和离子的外层电子向低能级跃迁发射出的特征谱线的强度,测定出样品中待测元素的含量。ICP-OES法具有灵敏度高、检测范围宽、多元素测定等优点^[2-3]。

本工作建立采用ICP-OES法测定橡胶粘合增进剂硼酰化钴硼含量的方法,并考察硼酰化钴含量对胶料性能的影响。

1 ICP-OES法测定硼酰化钴的硼含量

1.1 样品与仪器

1[#]、2[#]和3[#]硼酰化钴(美国OMG公司提供),单元素硼标准溶液(浓度为1 000 mg·L⁻¹),硝酸(质量分数为0.65,分析纯),德国斯派克ICP-OES仪,梅特勒分析天平。

1.2 试样制备

分别称取0.2 g(精确至0.000 1 g)经过粗磨的硼酰化钴样品置于烧杯中,加入7 mL硝酸,小火加热(加盖)至完全溶解,冷却,用蒸馏水稀释,移至50 mL容量瓶内,定容至刻度线摇匀待用。

根据单元素硼标准溶液配制出浓度分别为0, 1, 40, 120和200 mg·L⁻¹的硼离子标准溶液。

1.3 测试方法

先检测硼离子标准溶液,其分析谱线最小相

作者简介:董文武(1975—),男,上海人,双钱集团上海轮胎研究所有限公司高级工程师,硕士,主要从事原材料研发与测试工作。

关因数达到0.996时,可以进行样品测试。

1.4 测试条件优化

(1) 分析谱线

通常根据待测元素含量以及样品中干扰元素选择发射净强度大、信背比高、共存元素谱线干扰少的谱线作为待测元素的分析谱线。本工作考察了硼的多条灵敏线,综合比较后选择波长为249.773及249.677 nm的谱线作为最佳分析谱线。

(2) 基体干扰

硼酰化钴中硼元素和其他杂质金属元素的含量很低,相互之间的干扰也很小,因此可以不考虑基体干扰。

(3) 发射功率

采用浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硼离子标准溶液分别考察发射功率900,1 000,1 100,1 200,1 300和1 400 W对硼谱线强度的影响。结果表明,硼谱线强度随发射功率增大而增强,发射功率达到1 300 W时谱线强度趋于稳定。综合考虑检出限和发射功率增大对矩管使用寿命的影响,选择发射功率为1 300 W。

(4) 雾化气流量

雾化气流量是影响信号强度的重要因素之一。随着雾化气流量增大,样品提升量增大,谱线强度增大,但通常较低的雾化气流量使等离子更稳定。采用浓度为 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硼离子标准溶液分别考察雾化气流量为0.80,0.90,1.00,1.10和1.20 $\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 时对硼谱线强度的影响。综合考虑,选择雾化气流量为 $1.00 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(5) 工作曲线与检出限

在优化测试条件下分别检测浓度为0,40,120和200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硼离子标准溶液,工作曲线线性回归方程和相关因数如表1所示。

表1 硼离子标准溶液工作曲线线性回归方程及相关因数

项 目	数据
元素	硼
线性回归方程 ¹⁾	$I = 134\ 729.1C - 38\ 498.5$
线性范围/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0~50
相关因数	0.999 9
检出限/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.002 5

注:1) C为硼离子浓度, I为谱线强度。

(6) 精度及加标回收率

采用ICP-OES法对3种硼酰化钴样品进行加标回收试验,结果如表2所示。从表2可以看出,样品中硼的回收率为98%~104%,测试的硼浓度相对标准偏差满足分析测定的要求。

表2 硼浓度测定及加标回收率

项 目	1 [#] 硼酰化钴	2 [#] 硼酰化钴	3 [#] 硼酰化钴
硼浓度测定值/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	12.0	14.0	17.0
加标量/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	5.0	5.0	5.0
加标后硼浓度测定值/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	17.1	19.2	21.9
相对标准偏差($n=5$)/%	2.8	3.6	2.9
加标回收率/%	102.0	104.0	98.0

1.5 测试结果

硼酰化钴的硼质量分数测试结果分别为:0.011 8(1[#]硼酰化钴),0.016 5(2[#]硼酰化钴),0.021 2(3[#]硼酰化钴)。

为了考察硼酰化钴的硼含量对胶料性能的影响,进行硼酰化钴应用试验。

2 硼酰化钴应用试验

2.1 主要原材料

天然橡胶(NR),牌号STR20,泰国产品;炭黑N375,上海卡博特炭黑有限公司产品;1[#]~3[#]硼酰化钴(理化性能如表3所示),美国OMG公司提供,3种硼酰化钴除了硼含量差异较大外,其余理化性能基本接近。

表3 3种硼酰化钴的理化性能

项 目	1 [#] 硼酰化钴	2 [#] 硼酰化钴	3 [#] 硼酰化钴
钴质量分数 $\times 10^2$	22.5	22.3	22.1
庚烷不溶物质量分数 $\times 10^2$	7.8	8.1	8.3
硼质量分数 $\times 10^2$	1.18	1.65	2.12
熔融点 ¹⁾ / $^{\circ}\text{C}$	109.5	112.1	114.2

注:1) 差示扫描量热法测试。

2.2 配方

基本配方:NR 100,炭黑N375 50,氧化锌9,硼酰化钴 1.5,防老剂4020 2.5,防焦剂CTP 0.2,不溶性硫黄 6,促进剂DZ 3,其他 1。

配方A采用1[#]硼酰化钴,配方B采用2[#]硼酰化钴,配方C采用3[#]硼酰化钴,配方D为空白配方(不加硼酰化钴)。

2.3 主要设备与仪器

BB430型密炼机,日本Kobe Steel公司产品;MDR2000型无转子硫化仪和MV2000型门尼粘度仪,美国阿尔法科技有限公司产品;QLB-D型平板硫化机,湖州橡胶机械厂产品;LX-A型硬度计,上海化工机械四厂产品;H10 KS型电子拉力机,英国Hounsfield公司产品;101A-1型老化试验箱,上海实验仪器厂有限公司产品。

2.4 试样制备

胶料混炼分两段在密炼机中进行。一段混炼加料顺序为:NR→炭黑→氧化锌等小料→排胶;二段混炼加料顺序为:一段混炼胶→不溶性硫黄、促进剂、防老剂→排胶→下片。

胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为150℃×30 min。

2.5 性能测试

胶料各项性能按相应国家标准进行测试。

2.6 结果与讨论

2.6.1 硫化特性

胶料的硫化特性如表4所示。从表4可以看出,与空白配方D胶料相比,采用硼酰化钴的配方A,B,C胶料的 F_{max} 增大,门尼焦烧时间 t_5 和正硫化时间 t_{90} 缩短,说明胶料中加入硼酰化钴有助于提高生产效率;配方A胶料的硫化速度明显快于配方B和C胶料。

表4 胶料的硫化特性

项 目	配方编号			
	A	B	C	D
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	96	103	93	93
门尼焦烧时间(125℃)				
t_5/min	8.63	8.80	9.31	11.27
t_{35}/min	12.99	13.66	14.91	16.81
硫化仪数据(150℃)				
$F_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	6.56	7.35	5.47	5.55
$F_{max}/(\text{dN}\cdot\text{m})$	55.34	49.45	47.93	46.51
t_{10}/min	2.42	2.67	2.98	2.67
t_{50}/min	4.74	5.02	5.50	5.38
t_{90}/min	13.39	14.37	14.10	16.50

2.6.2 物理性能

胶料的物理性能如表5所示。从表5可以看出,在4个配方胶料中,配方A胶料综合物理性能最佳。

2.6.3 与钢丝粘合性能

胶料与钢丝帘线的粘合性能如表6和图1所

表5 胶料的物理性能

项 目	配方编号			
	A	B	C	D
硫化胶性能				
邵尔A型硬度/度	81	80	79	79
50%定伸应力/MPa	4.7	4.1	4.0	3.7
200%定伸应力/MPa	17.2	15.3	15.0	14.5
拉伸强度/MPa	22.3	21.3	19.2	23.8
拉断伸长率/%	285	281	265	341
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	47	46	42	45
100℃×24h老化后				
邵尔A型硬度/度	84	83	83	83
50%定伸应力/MPa	7.5	6.8	5.4	4.9
拉伸强度/MPa	13.4	12.7	10.8	9.5
拉断伸长率/%	106	89	82	148
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	32	30	28	35

表6 胶料与钢丝的粘合性能

项 目	配方编号			
	A	B	C	D
T抽出力/N	953	929	852	773
100℃×24h热老化后				
T抽出力/N	820	764	677	528
T抽出力保持率/%	86.0	82.2	79.5	68.3
盐水(氯化钠质量分数0.1)浸泡24h后				
T抽出力/N	933	863	728	594
T抽出力保持率/%	97.9	92.9	85.4	76.8

注:钢丝帘线规格为3×0.20+6×0.35HT。

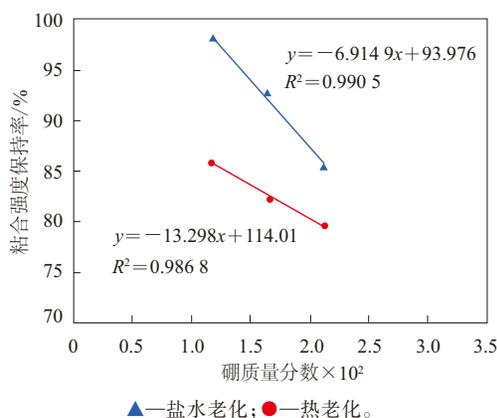


图1 硼酰化钴硼含量对胶料与钢丝帘线粘合性能的影响。从表6可以看出:与空白配方D胶料相比,老化前后添加硼酰化钴的配方A,B和C胶料与钢丝帘线的粘合强度均大幅提高;热空气老化及盐水浸泡后配方A胶料与钢丝帘线的粘合强度较高,配方C胶料与钢丝帘线的粘合强度较低。

综上所述,添加硼酰化钴的胶料与钢丝帘线的粘合性能大大优于不含硼酰化钴的胶料;含不

同硼酰化钴胶料的粘合性能差异较大,配方A胶料的粘合性能明显高于配方B和C胶料,这与硼酰化钴的结构有很大的关联性。硼酰化钴硼质量分数在0.011~0.012时,其结构最稳定,胶料的粘合性能和综合物理性能较好。

3 结论

(1) 采用ICP-OES法能快速、准确地测定硼酰化钴的硼含量。

(2) 硼酰化钴的硼含量与其胶料的综合性

能有较很强的相关性。硼酰化钴硼质量分数在0.011~0.012时,胶料的粘合性能和综合物理性能较好。

参考文献:

- [1] 江翼,彭秋柏,傅伟文,等. 硼酰化钴在橡胶与镀锌钢丝粘合中的应用研究[J]. 广州化学,2008(2):7-9.
- [2] 王辉. 浅析电感耦合等离子体发射光谱仪[J]. 煤质技术,2009(1):26-28.
- [3] 袁挺侠. ICP光谱仪在实验分析中应注意的问题及其特点[J]. 现代科学仪器,2008(6):122-124.

收稿日期:2016-03-15

Measurement of Boron Content in Rubber Adhesion Promoter Cobalt Boron Complex and Influence of Boron Content on the Properties of Compound

DONG Wenwu, ZHU Lilan, XIE Shangsheng

(Double Coin Holdings Ltd., Shanghai Tyre and Rubber Research Institute, Shanghai 200245, China)

Abstract: In this study, the boron content in rubber adhesion promoter cobalt boron complex was determined by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-OES) method and the influence of boron content on the properties of the compound was investigated. The results showed that ICP-OES method could rapidly determine the boron content of cobalt boron complex accurately, and boron content and compound properties showed a strong correlation. When the boron weight content was in the range of 0.011~0.012, the adhesion between compound and steel cord and the physical properties of the compound was better.

Key words: cobalt boron complex; boron content; ICP-OES; adhesion strength

赛轮金宇全资子公司收购加拿大国马集团

中图分类号:TQ336.1;F270 文献标志码:D

日前,赛轮金宇集团股份有限公司(简称赛轮金宇)发布公告,其全资子公司沈阳和平子午线轮胎制造有限公司在加拿大安大略省的全资子公司福锐特橡胶公司(FORTE Rubber International Inc.)拟以3 000万加元收购Ontario公司等4个股东合计持有的GOMA International Corp.(国马集团)的15%股权。收购前福锐特橡胶公司拥有国马集团的85%股权,收购完成后福锐特橡胶公司将持有国马集团100%股权。

国马集团注册于加拿大安大略省,是一家集特种轮胎研发、轮胎翻新及轮胎贸易于一体的综合企业集团,其市场网络涉及北美洲、欧洲等国家和地区。国马集团2015年度的营业收入为75 534万加元,净利润为512万加元;2016年上半年的净利润为258万加元。截止到2016年6月30日,其净资产为8 053万加元。

赛轮金宇称,除了特种轮胎和翻新轮胎生产技术之外,销售渠道及客户资源是国马集团很大的一笔无形资产,本次收购有助于进一步提升赛轮金宇的国际化运营能力和品牌影响力。

(王 雯)

欢迎向《橡胶科技》杂志投稿