

几种新型钴盐体系粘合剂在轮胎胎圈挂胶配方中应用性能研究

王宏海

(沈阳三橡轮胎有限责任公司 沈阳 110025)

摘要:本文通过对几种新型钴盐粘合剂在轮胎胎圈挂胶配方中的应用试验,研究其对胎圈挂胶配方的粘合性能以及轮胎成品综合性能的影响。

关键词:轮胎胎圈挂胶;钴盐粘合促进剂;H 抽出强度;轮胎成品综合性能

随着国内外轮胎行业竞争日趋激烈以及近年来橡胶加工助剂技术水平的迅猛发展,如何利用新兴技术优势并及时实现产业化,以取得同行业领先的质量优势,成为众多轮胎生产商和轮胎配方设计工作者关注的焦点问题。

为提高轮胎胎圈耐久抗爆性能及轮胎综合使用性能,从提高轮胎胎圈挂胶配方胶料的粘合性能角度出发,我们对国内、外应用比较广泛的几种钴盐体系橡胶粘合剂进行了比较系统的理化鉴定试验、实际胎圈挂胶配方应用对比试验以及成品批量试验,总结如下。

1 实验

1.1 原材料

橡胶-金属粘合用钴盐增进剂:癸酸钴 RC-D20、化学式为 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COO}]_2\text{Co}$;羧基硼酰化钴 RC-B23、分子式为 $[\text{RCOO-Co-O}]_3 \cdot \text{B}$,均为淄博市临淄齐民助剂厂产品;环烷酸钴、癸烷酸钴,进口产品。

其它试验原材料均为我公司正常生产用原材料。

1.2 主要实验设备和仪器

$\Phi 160 \times 320$ 开炼机、120t 平板硫化机、R-100S 橡胶硫化仪、SMV-200 橡胶门尼粘度测定仪、T₁₀ 强力试验机、PL-140 橡胶疲劳试验机、CJ-

6A 橡胶回弹性试验机、YS-25 压缩温升试验机。

1.3 物理试样制备

胶料混炼在 $\Phi 160 \times 320$ 开炼机上制备。胶料硫化在 120t 平板硫化机上进行硫化。

1.4 性能测试

粘合剂化学分析鉴定实验方法及其在胎圈胶配方中应用的物理性能实验方法均按现行国家标准有关规定进行。产品化学分析性能指标由生产商提供。

2 结果分析和讨论

2.1 化学分析鉴定实验

化学分析性能指标见表 1、表 2。

从化学分析试验结果来看,上述 4 种钴盐粘合剂各项检验结果均达到所规定性能指标要求。说明总体生产工艺控制水平较好,产品质量比较稳定。从分析试验结果还可以看出,这几种加工助剂熔点均较低(110℃左右),能够保证其在混炼胶中得到良好的微观分散。

2.2 物理性能试验

根据钴盐体系在提高橡胶与镀铜钢丝粘合性能方面的特点,小配合试验配方在我公司现行胎圈胶配方基础上,按各牌号钴盐推荐添加量进行了对比应用试验。试验基本配方及结果见表 3、表 4。

表 1 化学分析性能指标				
项目	指标			
	硼酰化钴 RC-B23 灰兰或兰紫 色粉粒状	癸酸钴 RC-D20 兰紫色 粒状	环烷酸钴 紫褐色 粒状	癸烷酸钴 20.5 兰紫色 粒状
外观				
钴含量/%	22.5±0.5	20.5±0.5	9.5±0.5	20.5±0.5
庚烷不溶物/≤%	9.0	—	—	—
甲苯不溶物/≤%				2
硼	定性	—	—	—
加热减量(105℃)/≤%	1.5	1.0	4.0	—
软化点/℃	—	85~100	60~80	80~110
密度/(g·cm ³)	1.3±0.1	1.2±0.1	—	—
红外光谱	可比	可比	可比	可比

注：化学分析性能指标由供应商提出。

表 2 化学分析试验结果				
项目	指标			
	硼酰化钴 RC-B23 灰兰或兰紫 色粉粒状	癸酸钴 RC-D20 兰紫色 粒状	环烷酸钴 紫褐色 粒状	癸烷酸钴 20.5 兰紫色 粒状
外观				
钴含量/%	22.6	20.3	9.7	20.8
庚烷不溶物/≤%	6.5	—	—	—
甲苯不溶物/≤%				1.8
硼	有	—	—	—
加热减量(105℃)/≤%	0.5	0.3	2.4	—
软化点/℃	—	89	80	100
密度/(g·cm ³)	1.3	1.2	—	—
红外光谱	可比	可比	可比	可比

通过以上试验结果,可以看出：

1. 硫化特性

从硫化速度指数 V_c 和正硫化时间 t_{90} 等数据来看,添加钴盐粘合剂,胎圈胶配方体系胶料硫化特性基本变化不大。

2. 物理机械性能

小配合试验数据显示,添加钴盐粘合剂配方 T2~T5 与空白参比配方 T1 相比,胶料 300%定伸强度和胶料硬度有增大趋势,而拉伸强度和伸长率以及胶料老化性能则有一定程度下降。分析其与配方中添加钴盐体系粘合剂易分解的不稳定特性有关。

3. 工艺性能

从 ML(1+4)100℃ 试验数据结果来看,调整前后配方胶料加工性能及胶料流动性能变化不大,基本处于同一水平。

4. 粘合性能

从钢丝 H 抽出力试验数据来看,添加钴盐粘合剂的配方体系和钢丝的粘合性能与参比配方相

比,具有明显的改善趋势,从性能价格比来看尤以综合优势最为明显。对于钴盐体系促进粘合理机的研究虽然到目前为止不甚明了,但分析主要与它在硫化反应过程中限制了胎圈钢丝镀层中的铜元素过度析出,控制了有利于提高橡胶与胎圈钢丝粘合的硫化铜镀层厚度,使之处于相对比较合理的水平因素有关。

5. 动态性能

从以上试验数据结果来看,调整后配方基本变化不大。分析这是由于胶料总体交联密度的提高,实际应用过程中冲击弹性、疲劳生热有一定程度的改善和提高。

表 3 试验基本配方及性能试验结果

	T1	T2	T3	T4	T5
NR/BR/SBR	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
硫化剂	7.60	7.60	7.60	7.60	7.60
ZnO/Sta.	7.50	7.50	7.50	7.50	7.50
炭黑/填充剂	200.00	200.00	200.00	200.00	200.00
防老剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
软化粘合剂	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00
其它	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
硼酰化钴 RC-B23		1.00			
癸酸钴 RC-D20			1.15		
环烷酸钴				3.00	
癸烷酸钴 CoNDA20.5%					1.15
合计	324.70	325.70	325.85	327.70	325.85
硫化特性					
焦烧时间(120℃)/min	18.0	17.5	16.5	18.5	17.5
ML(1+4)100℃	46	44	45	42	47
硫化仪(143℃)					
M _L /(N·m)	7.5	4.0	8.0	7.0	6.0
M _H /(N·m)	53.5	65.0	60.0	63.0	60.0
t ₉₁ /min	6.0	6.0	7.0	6.5	6.5
t ₉₀ /min	41.0	39.0	41.0	41.5	40.5
V _c /min ⁻¹	2.9	3.0	2.9	2.9	2.9
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	23	26	30	21	22
比重	1.505	1.505	1.495	1.505	1.505
钢丝 H 抽出力/N	629.2	1175.0	975.0	1278.3	1130.0
老化后(100℃×48h)					
拉伸强度/MPa	5.3	3.5	3.7	3.5	4.2
扯断伸长率/%	225	125	110	105	120
邵尔 A 型硬度/度	82	86	84	86	86
永久变形/%	12	4	4	4	4
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	18	16	13	16	16
伸长变化率/%	-38	-60	-69	-65	-64
老化系数	0.50	0.24	0.20	0.20	0.23
冲击弹性/%	46	45	44	45	42.5

表 4 不同试验配方的胶料的物理机械性能

	T1			T2			T3			T4			T5		
硫化条件(143℃)/min	15	20	25	15	20	25	15	20	25	15	20	25	15	20	25
拉伸强度/MPa	6.7	6.5	6.7	5.4	5.8	5.3	5.5	5.7	5.4	5.5	6.0	5.1	6.6	6.6	5.7
扯断伸长率/%	370	365	335	325	315	240	315	350	235	335	300	245	325	335	250
邵尔 A 型硬度/度	78	78	78	80	82	83	80	80	82	80	82	83	80	80	80
永久变形/%	26	24	24	24	26	16	24	22	16	28	24	22	16	16	28
300%定伸强度/MPa	2.0	2.1	2.3	2.1	2.4	3.1	2.2	2.1	3.1	2.1	2.8	2.6	2.6	2.9	3.7

3 结论

综上所述,作以下结论:

1. 通过添加钴盐类粘合促进剂可以有效提高胎圈胶料与胎圈钢丝粘合强度,实现提高成品胎圈抗载性能之目的。国内外几种相近品牌无论从有效成分还是产品质量稳定性来看,水平均比较接近;

2. 具体应用过程中可依据各类不同牌号有效成分含量与反应活性不同,选择合适的添加量,以保证获得适宜的性能价格比;

3. 由于受钴盐反应活性等方面因素影响,过量添加钴盐粘合剂对配方老化性能有一定的负面影响,在实际配方应用过程中应予以关注。

(上接第 3 页)

3.4 投资趋向多元化

由于国家政策鼓励民营经济的发展及世界全球化的发展趋势,自上世纪 90 年代以来,我国天然橡胶业原来主要由国有企业经营的局面已发生变化。近年来,有更多民营企业及个体资本投入该行业,经营胶园及橡胶加工厂;一些大型橡胶制品企业为了保证稳定的原料来源,寻求与橡胶农

场合作经营。在海南、云南等主要产胶区均有外商投资建立的大型加工厂。预计投资多元化的趋势会进一步发展。外商投资、个体经济及其它行业的进入,给天然橡胶业带来了资金和生机,也带来了竞争和压力,这些都将成为我国天然橡胶生产发展的强大动力。

(上接第 9 页)

在原炭黑胶料配方的基础上增加绢云母粉 MCA-2 可产生协同效应,使胶料硬度、拉伸强度、定伸应力、撕裂强度等性能得到全面的提升,同时可降低胶料成本。这无疑会受到橡胶制品厂的欢迎。

3. 大多数的无机填料因其粒径较大、表面惰性在胶料中不具有或具有较小的补强性能,因此无机填料的加入往往会使胶料的强伸性能下降,特别是拉伸强度、定伸应力和撕裂强度。绢云母

粉之所以在诸多的无机填料中具有最佳的补强性能,主要得益于它具有典型的层状硅酸盐结构,其主要组成为类似白炭黑的硅氧骨架结构,外形呈细小鳞片状,有一定的径厚比。因此在粒径相同的条件下具有较好的补强作用。此外绢云母粉的制造采用湿磨和浮选分级的工艺,实际已对其进行了表面活化处理,使其在胶料中易于分散,同时也增加了补强性能。

更正:

本刊 2004 年第 2 期第 1 页右半栏第 16 行应

为“美商独资企业的昆山亚特曼化工有限公司”,特此更正。

本刊编辑部