

产品应用

国产硼酰化钴与镀锌钢丝绳的粘合研究 (二)

李 平, 屈柏峰, 王秀爽, 栾莉莉, 李 健

(阜新橡胶(集团)有限公司, 辽宁 阜新 123000)

(续上期)

2.4 软化剂的选择

过去一般认为粘合胶料软化剂用量应越少越好, 因为高油量胶料中的油, 若向低油量胶料中迁移时, 将明显改变胶的物理性能, 从而影响粘合性能。可是近年来, 有人认为在保持胶料定伸强力不变的前提下, 适当增加油的用量, 不但能改善工艺性能, 降低成本, 而且有利于橡胶渗透到钢丝之中, 提高粘合力, 改善附胶。

2.5 粘合增进剂的应用

为了提高钢丝与橡胶的粘合强度, 各橡胶厂都在粘合胶料中添加粘合增进剂。在胶料中加入粘合增进剂可以不同程度的提高粘合水平, 特别是可以提高老化后的粘合保持率。目前国际上所用的粘合增进剂大体可分成三种类型: 一是树脂类粘合体系; 二是钴盐类粘合体系; 三是树脂与钴盐并用粘合体系。各类粘合体系都有其独特的增进粘合的效果。

1. 树脂粘合体系。早在 1938 年人们就把间苯二酚—甲醛—胶乳用于轮胎生产中的橡胶与纤维帘线的粘合方面。到了 60 年代, 各国相继将酚醛树脂发展成为橡胶与钢丝的粘合体系。该粘合体系, 通常是指两个组分的配合, 一个是甲醛或亚甲基给予体, 如六亚甲基四胺 (简称甲), 一个是接受体, 如间苯二酚 (简称间)。这种双组分的配合, 使硫化过程中除了硫化剂的交联反应外, 还有这种给予体与接受体之间的树脂化反应。一般认为, 如果这两个反应协同配合, 就可以获得橡胶与钢丝的良好粘合性能。

2 钴盐粘合增进剂。在研究金属与橡胶粘合的过程中, 人们较多的研究了钢丝镀黄铜与橡胶的粘合机理。黄铜—橡胶的粘合是以硫化过程在界面生成的硫化亚铜为基础的。Wim J Van Ooij

通过 X 射线光电子的光谱分析, 认为其机理可用自催化作用来说明。就是说, 硫化过程在界面生成有催化活性的 Cu_2S 薄膜, 并在其表面不断生成活化硫原子移送给橡胶分子, 提高界面橡胶的极性并强化表面力粘合。黄铜—橡胶粘合不加入增粘剂也能得到相当好的粘合力, 但锌—橡胶粘合的情况有所有同, 必须加入有机钴盐才能得到良好效果。硫黄与锌、铜片的反应速度有显著差别。尽管锌对硫黄有高的化合力, 但其反应速度慢于铜。这是由于这两种硫化物结构的差异。硫化亚铜有高浓度的阳离子空位, 导致电子和离子的高传导率, 所以在黄铜表面的硫化亚铜膜增长速度是高的。但是 ZnS 膜只能依靠填隙扩散增长, 在 $180^\circ C$ 以下增长速度相当慢。在正常硫化条件下, 由于纯锌与硫黄的低反应性, 能在锌—橡胶界面生成的 ZnS 极小, 这可能是锌—橡胶直接粘合不好的原因。

钴盐因为本身并不直接形成胶料与钢丝的粘合层, 而是起着促进粘合层 Cu_2S 的形成, 故称为粘合促进剂, 是钢丝粘合体系中不可缺少的原材料。在解决橡胶与钢丝的粘合过程中, 钴盐很早就被用作粘合增进剂。钴盐能增加胶料的塑性并适当提高焦烧安全性, 使钢丝表面有较多的附胶。在国际上法国 Michelin 公司、美国 Goodyear 公司、美国 Firestone 公司、日本桥石公司等均采用钴盐粘合体系。由于需求的增加, 刺激了钴盐业的发展, 相继出现了一些新型钴盐, 国际上已经商品化的钴盐品种很多, 例如油酸钴、硬脂酸钴、松香酸钴、环烷酸钴、硼酰化钴和癸酸钴等。80 年代初, 英国的 Mancham 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绳粘合技术的一个突破, 它的两个品种分别是 Manobond C-16 和 Manobond 680 C

90年代北京橡胶工业研究设计院与镇江金威集团公司合作,也开发成功硼酰化钴粘合剂 RC系列,成为国产化的橡胶与镀黄铜或镀锌钢丝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、高负荷钢丝绳芯输送带、高压钢丝胶管的制造。本试验采用了几家国内企业生产的硼酰化钴,通过配方调整,能够达到钢丝绳的质量要求,可以实现国产化的应用。

硼酰化钴对增进橡胶与钢丝绳粘合的原因是:硼酰化钴含有钴和硼,是活性很高的粘合增进剂,在橡胶胶料中溶解度极高,与常用的钴二酸皂相比较,具有优良的耐腐蚀性。其主要特征为:物态:锭剂,钴含量为 23%,呈深兰色,相对密度为 1.4。分子式为: $B(O-C\alpha OCO-R)_3$,是以硼酰化钴为主要成分的化合物。它是一种独特的金属有机物,其中的钴和硼通过氧与有机成分连接起来。由于本化合物结构中的硼—氧—钴键很弱,钴能很快从分子本体中解离出来;钴迅速释出后,大大提高了硫化钴的生成速率,因此它在橡胶中的溶解度大,活性高。也由于钴的迅速释出而导致活性硼酸盐基团的生成,硼酸盐基团是腐蚀抑制剂,在橡胶胶料中它阻碍着腐蚀反应,减少了镀锌钢丝绳周围环境的腐蚀作用,因而本品使粘合更牢固,且具优良的耐腐蚀性、耐湿热老化性、耐蒸汽老化性及对盐水老化性。它能有效地增进天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、丁腈橡胶及氯丁橡胶对钢丝的粘合力。使用硼酰化钴的胶料中硬脂酸用量为 0.5 份,氧化锌用量至少为 5 份,最好用 8~15 份,并使用次磺酰胺类促进剂。另外,使用这种颗粒状物料,可使橡胶厂改善加工条件,提高称量准确度,可实现自动称量,减少环境污染,而且用量很少即可收到良好的粘合效果。

在钴盐体系中如并用少量氧化镁,能显著提高橡胶与镀锌钢丝的粘合强度,并改善附胶情况,老化后的粘合也能大幅度提高。

白炭黑在粘合胶料中也起到一定的作用,其原因是白炭黑的粒子存在着一个有羟基和硅醇基结构的酸性表面,增进胶料的流动性和渗透性。特别是吸附胶料中的离子水为化合水,以减少水对钢丝绳的锈蚀,可以提高耐湿热老化性能。

2.6 防老体系的选择

粘合胶不但要保证较高的初期粘结力,而且

要适应钢丝绳使用寿命长的特点,要有较好的耐老化性能。由于钴盐的加入,给胶料中带来的有害金属离子钴,因此选择耐老化性能好并对有害金属离子有较好防护作用的 MB 为主,并用 BLE 的防老体系。

3 实验

3.1 原材料、设备以及实验方法

3.1.1 试验用原材料

天然橡胶,海南琼岛橡胶公司产品;顺丁橡胶 BR9000 大庆石化公司产品;丁苯橡胶 SBR1500 吉林化学工业公司有机合成厂生产;氧化锌,葫芦岛锌厂产品;硬脂酸,沈阳众博油脂化工厂产品;硫黄,北票北方硫黄粉厂产品;促进剂 NOBS DM 沈阳众博油脂化工厂产品;硼酰化钴 B23 天津陆联化工科技发展有限公司产品,朝阳征和化工有限公司,山东双凤股份有限公司,山东东佳集团有限公司,钴含量均为 22.5%;环烷酸钴,锦州伟达有限公司产品;炭黑 330 鞍山炭黑厂;防老剂 RD BLE 山东圣奥化工股份有限公司产品;钢丝绳,结构为 6×7+WS 的镀锌钢丝绳。

3.1.2 试验用设备

双辊筒炼胶机 (XK-160) 上海橡胶机械厂;双层硫化机 (400×400)×2-45,上海橡胶机械厂;硫变仪 100IECH 美国进口;拉力试验机 LJ-5000 型,青山试验机厂。

3.1.3 主要性能指标拔出力的试验方法

考核粘合胶好坏的主要性能指标是拔出力,就是将埋入橡胶的钢丝绳拔出,单位长度所需要的力(单位 $N \cdot mm^{-1}$)。小样试验是用专用模具压制而成,试样由 4 组 12 根钢丝绳组成,绳间距 10mm,厚 20mm,宽 200mm,拔出长度 100mm,拔出速度 $100 \pm 10 mm \cdot min^{-1}$,选用直径 4.5mm 结构为 6×7+WS 的钢丝绳。拔出时,两根钢丝绳夹于上夹持器,一根夹于下夹持器,以 $100 \pm 10 mm \cdot min^{-1}$ 的速度使下夹持器向下运动观察橡胶与钢丝绳的拔出情况,记录拔出钢丝绳所需的最大力,其与拉拔长度的比值即为拔出力。

3.2 试验

根据前文分析选择对拔出力影响较大的几个因素作正交实验,方案的确定和分析结果如下:

3.2.1 实验方案的选定

由于影响拔出力的因素较多,且橡胶硫化过程是一个复杂的化学反应过程,我们选用多因素正交实验法 L16 (45)来对几种对拔出力影响较大的物料作为变量因子进行优选。各因子及其级差如表 1所示。

表 1 正交实验设计

因子	硼酰化钴	硫黄	NOBS	白炭黑	氧化镁
I 水平	1 5	2 0	0 9	5	0
II水平	2	2 5	1 1	10	1
III水平	2 5	3 0	1 3	15	2
IV水平	3	3 5	1 5	20	3

基本配方:天然橡胶 50 丁苯橡胶 40 顺丁橡胶 10 氧

化锌 8 硬脂酸 1 防老剂 3 增塑剂 10 补强填充剂 68
合计 190

3 2 2 实验结果及分析

由表 2实验数据分析可见,极差大小顺序为:硫黄>硼酰化钴>氧化镁> NOBS=白炭黑,极差的最小值为 11。说明在本次试验中,所选的 5种材料对粘合强度即拔出力均有影响,极差最大的是硫黄,是影响拔出力的主要因素,其次是硼酰化钴,极差值达 18 也是影响拔出力的重要因素。各因子对拔出力的影响分析如表 3所示,并对数据分析如下:

表 2 实验结果

序号	硼酰化钴	硫黄	NOBS	白炭黑	氧化镁	拔出力 /(N° mm ¹)	强度 /MPa	伸长率 /%	T ₉₀
1	1 5	2 0	0 9	5	0	105	14 5	520	15. 21
2	1 5	2 5	1. 1	10	1	134	15 1	615	12. 33
3	1 5	3 0	1. 3	15	2	125	14 6	480	12. 71
4	1 5	3 5	1. 5	20	3	106	10 9	325	10. 79
5	2	2 0	1. 1	15	3	147	15 4	535	11. 71
6	2	2 5	0 9	20	2	132	12 6	545	15. 75
7	2	3 0	1. 5	5	1	123	17 4	565	12. 33
8	2	3 5	1. 3	10	0	116	11 0	360	11. 25
9	2 5	2 0	1. 3	20	1	142	16 0	535	14. 58
10	2 5	2 5	1. 5	15	0	128	15 8	500	12. 00
11	2 5	3 0	0 9	10	3	127	14 1	510	11. 83
12	2 5	3 5	1. 1	5	2	117	12 1	390	10. 96
13	3	2 0	1. 5	10	2	152	17 1	600	15. 00
14	3	2 5	1. 3	5	3	140	14 8	605	12. 75
15	3	3 0	1. 1	20	0	128	14 4	450	10. 46
16	3	3 5	0 9	15	1	120	11 8	395	11. 92
I /4	118	137	121	121	119	—	—	—	—
II /4	130	134	132	132	130	—	—	—	—
III /4	129	126	131	130	132	—	—	—	—
IV /4	135	115	127	127	130	—	—	—	—
极差	18	22	11	11	12	—	—	—	—

1. 随硼酰化钴用量的增加,拔出力呈升高趋势。用量为 1. 5份时数据较低,增至 2份时,数据明显升高,但其用量超过 2份后,数据增高趋势变缓。根据本试验情况判断,硼酰化钴在粘合胶中用量有一最低限量,低于该用量时,显得钴量不足,拔出力不足,超过该用量时,钴量过剩,表现为虽对拔出力有一定贡献,但对提高拔出力影响不大,考虑到硼酰化钴价格较高,最终确定选用硼酰化钴用量为 2份;

2 在本次试验中,硫黄用量是影响拔出力的最大影响因素,从数据看,随硫黄用量的增加,拔出力呈明显下降趋势。硫黄用量为 2 0或 2. 5份

时可获得较好的拔出力,但硫黄用量增加到 3 0 及其以上时,拔出力呈急速下降趋势。这可能是由于硫黄用量增加时,导致胶料的焦烧期变短、胶料的交联反应速度过快、硫化后胶料硬度偏高所致,因此选硫黄用量为 2 0份;

3 NOBS的用量对拔出力来说也有一最佳用量范围,用量为 0 9或 1. 5份时拔出力较低,1. 1 或 1. 3份时均有较高拔出力,看来只要能保证胶料有足够的焦烧期及产生必需的交联密度即可,同时从胶料成本方面考虑,取 1. 1份;

4 白炭黑用量为 10 份或 15 份时,均能得到较高的拔出力,考虑到白炭黑的加入有利于胶料

定伸应力的提高,故选用 15份;

5 加与不加氧化镁对拔出力有较大影响,加入氧化镁后可使胶料拔出力有较大幅度的提高。从数据看,加入 1份、2份、3份拔出力数据波动不大,考虑到多加氧化镁易粘辊的缺点,因此决定加入 1份。

3.3 最终确定配方

天然橡胶 50 丁苯橡胶 40 顺丁橡胶 10; 氧化锌 8; 硬脂酸 1; 防老剂 3 增塑剂 10; 补强填充剂 68 硼酰化钴 2 硫黄 2 促进剂 NOBS 1. 1; 白炭黑 15; 氧化镁 1。合计, 211. 1。

经按上述配方复试,拔出力为 137N· mm¹, 胶料拉伸强度为 13. 9MPa, 扯断伸长率 575%, δ_2 为 16. 17m p邵氏 A型硬度 67度。

3.4 与环烷酸钴的对比试验

环烷酸钴是较早应用于钢丝绳芯输送带芯胶中用作直接粘合体系的粘合增进剂,常用的是含钴量约为 8%的液体,由于应用得较早,人们对它的研究也比较多,在橡胶与镀锌钢丝绳的粘合方面也取得了较好效果。但是由于环烷酸钴含钴量低,并且合成过程中各生产厂家所用的有机酸质量不一,造成环烷酸钴的质量波动较大,虽然对进货产品及过程产品加强了质量控制,但仍不可避免地出现一些质量问题,造成损失。而固体状态的硼酰化钴相对于液体状态的环烷酸钴来说,钴的释出速度快,硫化钴的生成速率高,另外其硼酸盐基团是腐蚀抑制剂,使粘合更加牢固,并具有优异的耐老化性。从各方面的信息看,硼酰化钴由于其自身的优势,最终必将取代液体环烷酸钴。以下是本试验确定的固体硼酰化钴与原来一直采用的液体环烷酸钴的粘合胶料的拔出力性能对比数据:

表 3 固体硼酰化钴与液体环烷酸钴粘合拔出力性能对比

试验项目	环烷酸钴		硼酰化钴	
	拔出力 / (N· mm ⁻¹)	保持率 / %	拔出力 / (N· mm ⁻¹)	保持率 / %
老化前拔出力	140(甲)	—	139(甲)	—
140℃× 2. 5 h老化	136(甲)	97	148(甲)	106
150℃× 3 h老化	110(甲—)	79	136(甲)	98
150℃× 6 h老化	86(乙)	61	130(甲)	94

注: 甲指钢丝绳全面覆胶, 钢丝不外露; 乙指钢丝绳覆胶 50% 以上, 但不到 100%。

从以上数据可以看出,采用环烷酸钴时,拔出

力按照国家标准来做,即 140℃× 2. 5 h老化时,拔出力的保持率较高,而且钢丝绳表面仍保持了较好的覆胶,结果比较满意。但是提高老化条件后,即温度和时间都提高后,它的保持率大大下降,体现出胶料与钢丝绳粘合的耐热老化性能不好,经 6 h的热老化后,钢丝绳表面覆胶严重劣化。而采用硼酰化钴时,老化前的数据没有体现出优势,甚至比液体环烷酸钴的数据低,但是硼酰化钴的老化性能非常好,从上表试验数据可以看出,即使在 150℃× 6 h的苛刻老化条件下,拔出力的数值保持率达 94%,钢丝绳表面附胶几乎达 100%,降低较少,体现出极佳的耐热老化性能。

3.5 其它国内厂家硼酰化钴的应用试验

以上对比试验采用的是天津陆联化工科技发展有限公司产品,后来又逐步试验了朝阳征和化工有限公司、山东双凤股份有限公司、山东东佳集团有限公司等国内其它厂家的硼酰化钴产品,等到的试验结果也非常好,能够满足钢丝绳芯输送带的质量要求。

4 结论

1. 硼酰化钴具有较强的增进粘合作用。胶料中添加硼酰化钴 12.3 能显著提高橡胶与镀锌钢丝绳的粘合性能。

2 国产的硼酰化钴能够满足钢丝绳芯输送带的质量要求。通过试验,国内生产厂家如天津陆联化工科技发展有限公司、朝阳征和化工有限公司、山东双凤股份有限公司、山东东佳集团有限公司生产的硼酰化钴质量均较稳定,满足了钢丝绳芯输送带的质量要求。

3 采用硼酰化钴做粘合增进剂的胶料,相对于采用环烷酸钴做粘合增进剂的胶料,可获得最佳的耐热老化性能,经 150℃× 6 h的苛刻老化后,拔出力的保持率高达 98%,并且钢丝绳表面覆胶良好。

4 经配方优选,最终确定粘合胶配方如下: 天然橡胶 50 丁苯橡胶 40 顺丁橡胶 10 氧化锌 8 硬脂酸 1; 防老剂 3 增塑剂 10 补强填充剂 68 硼酰化钴 2 硫黄 2 促进剂 NOBS 1. 1; 白炭黑 15; 氧化镁 1。合计: 211. 1. 该粘合胶配方经在生产实际中试用,效果良好。(完)