

水溶剂法新癸酸钴的合成与性能研究

陆金城¹, 贺敏强², 陈西农¹, 万金城²

(1. 镇江迈特化工新材料有限责任公司, 江苏 镇江 212009; 2. 江苏大学化学化工学院, 江苏 镇江 212013)

摘要:以水为溶剂, 用超细氢氧化钴和复合有机酸为原料合成了新癸酸钴。采用红外光谱对产品结构进行了表征。水溶剂法新癸酸钴的理化性质均达到了相应的技术要求, 其胶料的物理性能和与钢丝的黏合性能都不亚于用传统甲苯和二甲苯溶剂制备的新癸酸钴 RC-D20 胶料。

关键词:新癸酸钴; 黏合增进剂; 水溶剂法; 黏合性能

新癸酸钴是由碳链长短不同的羧酸与氢氧化钴或碳酸钴反应生成的有固定组成的深蓝色玻璃体, 是一种重要的精细化工高新技术产品, 目前广泛应用于子午线轮胎、输送带、液压输油管等橡胶-金属复合材料产品。随着汽车工业和交通运输业的迅猛发展, 传统的斜交轮胎已逐步被性能优异的子午线轮胎所代替。在子午线轮胎胶料中加入钴盐黏合增进剂, 可显著提高橡胶与钢丝帘线的黏合性能, 使子午线轮胎的性能与寿命明显提高。由于新癸酸钴具有优异的耐热、耐氧化和耐老化性能, 因此, 在世界子午线轮胎生产中被广泛采用, 其为当今子午线轮胎橡胶-钢丝黏合增进剂的主流与发展产品^[1~4]。目前, 国内外新癸酸钴生产工艺一般是采用氢氧化钴、有机酸等原料在甲苯和二甲苯等有机溶剂体系中反应合成。甲苯和二甲苯是易燃易爆物质, 毒性较大, 医学界已确认甲苯和二甲苯是白血病致病物质之一, 大量甲苯和二甲苯的使用不但在生产和使用过程中存在严重的安全隐患, 而且会因其残留而影响产品的质量。因此, 对传统工艺的改进迫在眉睫。

本研究以水替代甲苯和二甲苯作为钴盐反应体系的溶剂, 用超细氢氧化钴与复合有机酸反应制备新癸酸钴, 并探讨水溶剂法新癸酸钴的性能。

1 实验

1.1 主要原材料

丙酸、新戊酸和新癸酸(分析纯), 氢氧化钴(化学纯), 氢氧化钠(分析纯), 国药集团化学试剂有限公司产品; 新癸酸钴 RC-D20, 镇江迈特化工新材料有限责任公司; 自来水。

1.2 主要仪器和设备

AA-6800 型原子吸收分光光度计, 日本岛津公司产品; Nicolet Nexus 470 型傅立叶红外光谱仪, 美国尼高力公司产品; DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器, 巩义市予华仪器有限责任公司产品。

1.3 合成工艺

在三口烧瓶中, 按比例加入自制超细氢氧化钴、丙酸、新戊酸、新癸酸和水, 以 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度搅拌, 反应温度 110°C , 回流反应 5 h, 然后蒸馏除去水和未反应的有机酸, 干燥后即可得到蓝紫色产品。

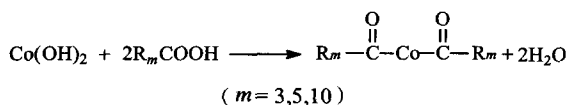
1.4 性能测试

胶料各项物理性能测试均按照相应国家标准进行。

2 结果与讨论

2.1 新癸酸钴的制备

新癸酸钴合成的反应方程式如下。



在反应过程中,特殊工艺制备的超细氢氧化钴表面积大,分散性好,在水中不易形成胶状团块,因而在强力搅拌下能够与有机酸很好的接触,反应速率明显快于传统方法制备的氢氧化钴。整个生产过程无三废排放,合成工艺绿色环保,新癸酸钴的钴含量在20%以上。水溶剂法新癸酸钴合成技术路线见图1。

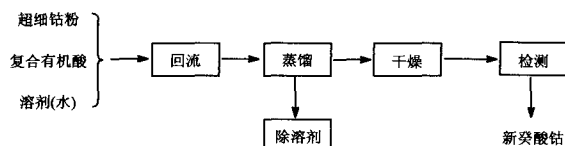


图1 水溶剂法新癸酸钴合成技术路线

2.2 红外光谱和理化性质

水溶剂法新癸酸钴和新癸酸钴 RC-D20 的红外光谱见图2。

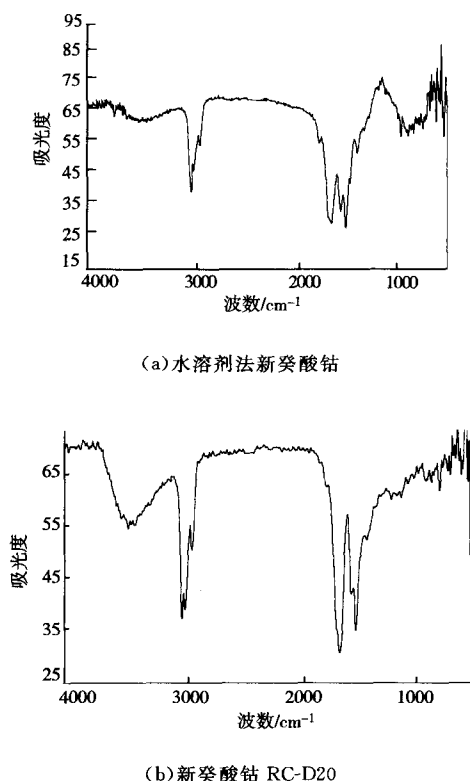


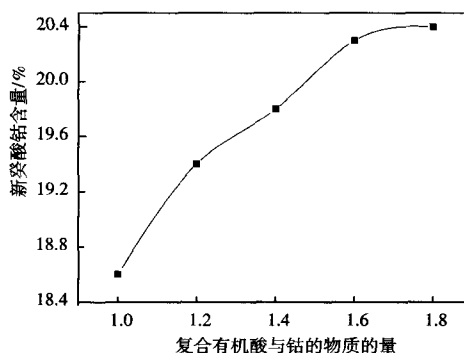
图2 2种新癸酸钴的红外光谱

从图2可以看出,水溶剂法新癸酸钴的饱和碳氢键的伸缩振动吸收峰和羧基的特征吸收峰与新癸酸钴 RC-D20 基本一致。在理化性质方面,2种钴盐的钴含量都达到20.3%,软化点为70~110℃,庚烷不溶物含量小于0.1%。

2.3 合成工艺参数

2.3.1 复合有机酸与钴的物质的量比

复合有机酸与钴的物质的量比对新癸酸钴含量的影响见图3。



搅拌速率 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 反应温度 110°C 。

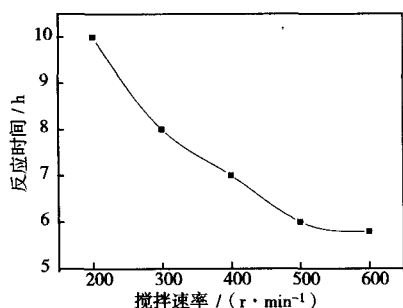
图3 复合有机酸与钴的物质的量比对新癸酸钴含量的影响

从图3可以看出,复合有机酸与钴的物质的量比在1.6以下时,新癸酸钴的钴含量随其比例增大而提高,复合有机酸与钴的物质的量比超过1.6后,新癸酸钴的钴含量基本不变。这可能是由于复合有机酸与钴的物质的量比太小导致反应不完全,致使部分未反应的超细氢氧化钴随溶剂水一起被除去所致。综合考虑,合成工艺选择复合有机酸与钴物质的量比为1.6。

2.3.2 搅拌速率

在复合有机酸与钴的物质的量比一定的情况下,搅拌速率对反应有着明显影响,反应搅拌速率对反应时间的影响见图4。

从图4可以看出,当搅拌速率小于 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,搅拌速率增大,反应速度明显加快,这是由于搅拌速率增大,有利于水中超细氢氧化钴与有机酸的有效接触,这在反应初期尤为明显。而搅拌速率超过 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,反应时间变化不大。因此,控制搅拌速率对新癸酸钴的合成至关重要,合成工艺的搅拌速率选择为 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

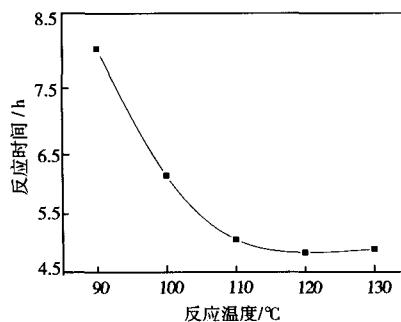


复合有机酸与钴的物质的量比 1.6。

图4 搅拌速率对反应时间的影响

2.3.3 反应温度

反应温度对反应时间的影响见图5。从图5可以看出:在反应温度110℃以下时,随着反应温度升高,反应时间快速缩短,但是达到110℃后,反应时间变化逐渐减慢,这是由于升高反应温度不但能够提高反应速率,同时反应体系黏度减小,更有利于反应物料的分散;但反应达到一定程度



注同图4。

图5 反应温度对反应时间的影响

后,随着反应体系黏度增大,这种变化不再明显。考虑到温度过高,能耗增大,因此反应温度控制在110℃左右为宜。

2.4 新癸酸钴在胶料中的应用

风神轮胎股份有限公司对本试验产品进行了应用性能评价试验。2种新癸酸钴在带束层胶料中的性能见表1。可以看出,与新癸酸钴 RC-D20

表1 新癸酸钴胶料的性能

项 目	新癸酸钴 RC-D20			水溶剂法新癸酸钴		
151 ℃硫化仪数据						
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$		2.33			1.84	
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$		29.67			30.76	
t_{10}/min		2.33			2.42	
t_{50}/min		5.47			5.50	
t_{90}/min		12.54			12.38	
硫化时间(151 ℃)/min	30	40	60	30	40	60
邵尔 A 型硬度/度	76	76	72	79	78	76
300%定伸强度/MPa	18.9	17.6	17.2	20.2	18.4	17.4
拉伸强度/MPa	21.9	20.9	17.1	22.3	21.0	18.0
拉断永久变形/%	19	16	12	16	16	10
拉断伸长率/%	345	345	300	325	340	310
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	138	121	51	127	132	92
回弹值/%	38	34	37	36	34	34
10 万次疲劳后						
拉伸强度/MPa			16.4			17.7
拉断伸长率/%			285			310
100 ℃×48 h 老化后						
拉伸强度/MPa			16.5			18.1
拉断伸长率/%			240			275
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)			73			88
橡胶-钢丝 H 抽出力/N						
老化前		1128			1230	
100 ℃×48 h 老化后		1092			1275	
质量分数 10%的 NaCl 溶液 浸泡 5 d 后		1091			1172	

胶料相比,水溶剂法新癸酸钴胶料的 300% 定伸应力、拉伸强度和撕裂强度略高,耐屈挠疲劳和热老化后性能更好,老化前与热老化后、盐水老化后的橡胶-钢丝 H 抽出力较大。

4 结语

(1)以水为溶剂,用超细氢氧化钴和复合有机酸为原料合成了橡胶黏合增进剂新癸酸钴。

(2)水溶剂法新癸酸钴产品的红外光谱、理化性质及在胶料中的应用性能都达到或超过新癸酸钴 RC-D20 的水平。

(3)新型水溶剂法新癸酸钴的生产过程绿色安全,产品无溶剂残留。

(4)以水代替有机溶剂,降低了产品成本,有良好的经济和社会效益。

参考文献:

- [1] 冯耀岭,杨辉林,冯立起,等. 橡胶黏合增进剂新癸酸钴 RCo21 的合成及应用[J]. 轮胎工业,2002,22(1): 29-31.
- [2] 周顺旭,刘 谦,单国玲. 钴盐对钢丝帘线与橡胶黏合性能的影响[J]. 轮胎工业,1997,17(12): 722-724.
- [3] 贾殿赠,曹亚丽,刘 浪,等. 氢氧化钴纳米棒的室温固相化学合成及其表征[J]. 无机化学学报,2005,22(4):29-31.
- [4] 樊云峰,温 达. 国内外橡胶助剂进展[J]. 橡胶工业,2003,30(3): 180-185.

海外消息

固特异全资控股 NGT 公司 拟上巨型工程机械轮胎生产线

美国固特异轮胎橡胶公司日前宣布,通过股权收购,已使日本 Nippon Giant Tire(NGT)公司成为其全资子公司。NGT 公司位于日本龙野,主要生产各种规格的工程机械轮胎。

固特异此举旨在进一步满足亚太地区对工程机械轮胎(尤其是巨型工程机械轮胎)日益增长的需求,从而提高固特异在该地区的市场地位,实现在全球工程机械轮胎细分市场中取得较大增长的目标。

早在 1985 年,固特异就从东洋轮胎橡胶工业公司和三菱公司购入 NGT 公司的部分股份,从而成为 NGT 公司的大股东。

全资控股 NGT 公司后,固特异拟投资 2.5 亿美元,重点建设 1 条完善的巨型工程机械轮胎生产线,用于生产 57 英寸(1447.8 mm)和 63 英寸(1600.2 mm)巨型工程机械轮胎。该扩建项目计划于 2014 年投产,届时 NGT 公司的员工由目前的 100 名增至 400 名。

邓海燕

迈图高新材料公司加大在印度投资

印度已成为迈图高新材料(Momentive Performance Materials)公司迅速增长的主要市场。为了进一步扩大公司在印度的有机硅业务,迈图公司提高了其在印度钦奈工厂的生产能力,并且对其应用开发中心进行了扩建,预计项目将于 2012 年第 2 季度建设完成。印度钦奈工厂具备最先进的制造设施,专注于高端特种有机硅产品生产,扩建后该厂将采用迈图开发的最先进的制

造技术和工艺,大大增强了公司为印度、中东和南亚地区客户服务的能力。此次扩建将有助于迈图多个特种有机硅品牌产品实现商业化,其中包括用于个人护理、纺织的 Magnasoft 和 Silsoft 添加剂,用于农业的 Silwet 产品,用于聚氨酯泡沫的 NIAx 添加剂以及用于汽车照明和玻璃装配的 SiFORT 硬质涂层。

朱永康