

# 钴盐对钢丝帘线与橡胶粘合性能的影响

周顺旭 刘 谦 单国玲

(山东轮胎厂,威海 264200)

**摘要** 对环烷酸钴、硼酰化钴、新癸酸钴等钴盐粘合增进剂对高和低铜质量分数钢丝帘线与橡胶粘合性能的影响进行了研究。结果表明,胶料中加入钴盐能够提高强伸性能与钢丝帘线的初始粘合力及耐盐水老化能力,缩短胶料的正硫化时间,其中以环烷酸钴最好;低铜质量分数的钢丝帘线 with 高铜质量分数钢丝帘线相比,初始粘合力及耐热氧老化性能较好。

**关键词** 粘合增进剂,钢丝帘线,橡胶,粘合力

子午线轮胎用镀黄铜钢丝帘线必须与橡胶之间具有良好的初始粘合力,并在各种条件下老化后仍具有较高的粘合力保持率。影响粘合的因素很多,其中钢丝帘线的特性和粘合增进剂的选择是主要因素。

目前,钢丝帘线表面镀层的铜锌比正由高铜质量分数[(70 ±5)%]向低铜质量分数[(63.5 ±2)%]的方向转变,甚至出现了三元合金镀层(镍/铜/锌和钴/铜/锌)以及无镀铜(镍/锌和钴/锌)钢丝帘线。钢丝表面镀层厚度也由厚镀层(镀层厚度为0.45 μm)向薄镀层(镀层厚度为0.13 μm)发展。

为了了解钴盐粘合增进剂对高铜质量分数(以下简称高铜)和低铜质量分数(以下简称低铜)钢丝帘线与橡胶粘合性能的影响,我们对环烷酸钴、硼酰化钴和新癸酸钴等钴盐粘合增进剂进行了对比试验,现介绍如下。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

钢丝帘线,规格为3+9+15×0.175+0.15,高铜钢丝帘线中铜的质量分数为65.70%[标准为(67.5 ±2.5)%],镀层厚

度为0.21 μm[标准为(0.18 ±0.06) μm];低铜钢丝帘线中铜的质量分数为63.44%[标准为(63.5 ±2.5)%],镀层厚度为0.20 μm[标准为(0.2 ±0.06) μm],中国贝卡尔特钢丝帘线集团公司产品。

环烷酸钴,钴的质量分数为10%;硼酰化钴(Rc-16),钴的质量分数为16%,均为淄博昆仑红卫化工厂产品。硼酰化钴(Rc-23),钴的质量分数为23%,镇江冶炼厂产品。新癸酸钴,钴的质量分数为20%~21%,镇江金威集团公司精细化工厂产品。

### 1.2 试验方法

采用老化箱进行抽出试样的热空气老化试验,老化条件为100℃×48 h。采用质量分数为20%的氯化钠溶液,在室温下进行盐水老化,时间为14 d。硫化特性采用美国孟山都公司ODR 2000型硫化仪进行测试。其它性能均按国家有关标准进行测试。

### 1.3 基本配方

基本配方为:SMR20 100;氧化锌 8;炭黑 42;白炭黑 10;促进剂 1.2;不溶性硫黄 5;粘合剂 6.5;防老剂 3.5。

1<sup>#</sup>配方中新癸酸钴为1.20份;2<sup>#</sup>配方中环烷酸钴为2.41份;3<sup>#</sup>配方中硼酰化钴 Rc-16 为1.54份;4<sup>#</sup>配方中硼酰化钴 Rc-23 为1.07份;5<sup>#</sup>配方中未加粘合增进剂。

**作者简介** 周顺旭,男,26岁。1994年毕业于华东理工大学复合材料专业。主要从事配方设计及车间工艺管理工作。

1.4 胶料的制备

在实验室中用 Φ152.4 mm 开放式炼胶机进行胶料的制备。在辊温为 55℃、辊距为 1.5 mm 的条件下使 SMR20 包辊,2 min 后加入粘合增进剂,混炼均匀后,加入小料和白炭黑,混炼 3 min,加入炭黑,混炼 4 min,再加入硫黄和促进剂,混炼 2 min,并以 0.5 mm 的辊距薄通 6 次,停放 24 h,薄通混炼 3 次,进行硫化。硫化条件为 151℃×30 min。

在试验中,先将熔点高的固体助剂碾成粉末再加入混炼胶中,以利于其均匀分散。

2 结果与讨论

2.1 钴盐对胶料硫化特性的影响

钴盐对胶料硫化特性的影响见表 1。

从表 1 可以看出,与不加钴盐的 5<sup>#</sup> 配方相比,3<sup>#</sup> 和 4<sup>#</sup> 配方的焦烧时间明显缩短,胶料的初期反应速度较大,表现为  $t_{s1}$  和  $t_{s2}$  小

于其它配方,说明硼酰化钴能促进胶料的初期反应。

所有含钴盐胶料的正硫化时间均缩短,最小转矩与不含钴盐胶料相比无明显变化,最大转矩均大于不含钴盐胶料,其中以 1<sup>#</sup> 和 2<sup>#</sup> 配方的转矩较大。

2.2 钴盐对硫化胶物理性能的影响

钴盐对硫化胶物理性能的影响见表 2。

从表 2 可以看出,含有钴盐粘合增进剂硫化胶的硬度、拉伸强度、定伸应力等物理性能均明显优于不含钴盐的硫化胶,这说明钴盐能提高硫化胶的强伸性能。

1<sup>#</sup> 配方硫化胶的拉伸强度和定伸应力高于其它配方硫化胶,其余性能相差不大。对于老化后物理性能,除 1<sup>#</sup> 配方较低外,其余配方的老化后性能保持率均与 5<sup>#</sup> 配方接近。

2.3 钴盐对钢丝帘线与橡胶粘合性能的影响

钴盐对高、低铜钢丝帘线与橡胶粘合性能的影响见表 3。

从表 3 可以看出,各配方与钢丝帘线的初始粘合力都较 5<sup>#</sup> 配方大,说明胶料中加入钴盐能提高与钢丝帘线的初始粘合力,其中含新癸酸钴的胶料与钢丝帘线的初始粘合力最大。高铜和低铜钢丝帘线与橡胶的粘合力从大到小依次均为 1<sup>#</sup> > 3<sup>#</sup> > 2<sup>#</sup> > 4<sup>#</sup> > 5<sup>#</sup>。

经 100℃×48 h 的热空气老化后,各配方胶料与钢丝帘线的粘合力保持率均低于 5<sup>#</sup> 配方胶料,说明钴盐有促进热空气老化的

表 1 胶料的硫化特性

| 硫化特性                | 配 方 号          |                |                |                |                |
|---------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                     | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 4 <sup>#</sup> | 5 <sup>#</sup> |
| $t_{s1}/\text{min}$ | 2.33           | 2.05           | 1.50           | 1.62           | 1.87           |
| $t_{s2}/\text{min}$ | 2.78           | 2.42           | 1.75           | 1.90           | 2.28           |
| $t_{10}/\text{min}$ | 3.77           | 3.17           | 2.25           | 2.43           | 3.17           |
| $t_{50}/\text{min}$ | 6.55           | 5.53           | 4.48           | 4.85           | 6.30           |
| $t_{90}/\text{min}$ | 15.57          | 14.93          | 13.68          | 18.88          | 34.08          |
| $M_H/$<br>(dN·m)    | 65.70          | 69.51          | 63.95          | 63.15          | 61.84          |
| $M_L/$<br>(dN·m)    | 11.63          | 8.28           | 10.21          | 10.85          | 10.48          |

表 2 硫化胶物理性能

| 性 能           | 配 方 号          |                |                |                |                |
|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|               | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 4 <sup>#</sup> | 5 <sup>#</sup> |
| 拉伸强度/MPa      | 22.6           | 19.5           | 20.5           | 18.4           | 17.7           |
| 扯断伸长率/%       | 362            | 350            | 367            | 323            | 350            |
| 邵尔 A 型硬度/度    | 78             | 78             | 76             | 75             | 72             |
| 300%定伸应力/%    | 18.5           | 16.6           | 16.7           | 16.9           | 14.8           |
| 100℃×48 h 老化后 |                |                |                |                |                |
| 拉伸强度保持率/%     | 55.75          | 62.56          | 64.40          | 63.04          | 62.71          |
| 扯断伸长率保持率/%    | 35.91          | 40.57          | 40.87          | 41.18          | 42.57          |

表 3 胶料与钢丝帘线的粘合力

| 项 目            | 配 方 号          |                |                |                |                |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
|                | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 4 <sup>#</sup> | 5 <sup>#</sup> |
| 粘合力/ N         |                |                |                |                |                |
| 高铜帘线           | 740            | 676            | 680            | 670            | 655            |
| 低铜帘线           | 732            | 691            | 721            | 687            | 683            |
| 热老化后粘合力保持率/ %  |                |                |                |                |                |
| 高铜帘线           | 63.6           | 81.1           | 74.6           | 74.0           | 83.0           |
| 低铜帘线           | 73.8           | 80.2           | 75.3           | 78.4           | 83.2           |
| 盐水老化后粘合力保持率/ % |                |                |                |                |                |
| 高铜帘线           | 71.5           | 86.8           | 76.0           | 47.8           | 44.7           |
| 低铜帘线           | 65.6           | 88.0           | 73.2           | 62.2           | 26.9           |

作用。高铜和低铜钢丝帘线与橡胶粘合力的保持率从大到小依次均为  $5^{\#} > 2^{\#} > 4^{\#} > 3^{\#} > 1^{\#}$ 。在含钴盐的胶料中,含环烷酸钴胶料的耐热老化性能最好,含新癸酸钴的胶料最差。

经盐水老化后,各配方胶料与钢丝帘线的粘合力保持率要明显大于  $5^{\#}$  配方胶料,说明钴盐对盐水老化有抑制作用。高铜和低铜钢丝帘线与橡胶粘合力保持率从大到小依次为  $2^{\#} > 3^{\#} > 1^{\#} > 4^{\#} > 5^{\#}$ 。

在含钴盐胶料中,以含环烷酸钴胶料的耐盐水老化性能最好,含硼酰化钴 R<sub>C</sub>-23 的胶料最差。

### 3 结 论

(1) 胶料中加入钴盐能缩短胶料的硫化

时间,提高硫化仪的最大转矩、硫化胶的强伸性能及与钢丝帘线的初始粘合力 and 抗盐水老化性能。

(2) 使用环烷酸钴粘合增进剂对提高高铜和低铜钢丝帘线与橡胶的粘合力最为有利,其粘合力在热空气和盐水老化后的保持率均较高。

(3) 新癸酸钴粘合增进剂能提高钢丝帘线与橡胶的初始粘合力,但胶料的耐热氧化性较差,热空气老化后钢丝帘线与橡胶的粘合力保持率较小。

(4) 低铜钢丝帘线与橡胶的初始粘合力及热空气老化后粘合力保持率比高铜钢丝帘线的高,这也是钢丝帘线表面镀铜由高铜向低铜方向发展的原因之一。

收稿日期 1997-06-09

## Influence of Cobalt Salts on Adhesion between Rubber and Steel Cord

Zhou Shunxu, Liu Qian and Shan Guoling

(Shandong Tire Factory 264200)

**Abstract** The influence of the adhesion promoters, such as cobalt naphthenate, cobalt borooxylate and cobalt neodecanoate on the adhesion between rubber and steel cord with high or low mass fraction of copper in its plate was studied. The results showed that the tensile strength and elongation at break, the initial adhesion with the steel cord and the aging property in salt water of the compound improved and the optimum cure time shortened by adding cobalt salts, especial

cobalt naphthenate; the initial adhesion strength and the heat and oxidative aging property of the steel cord with low mass fraction of copper in its plate were better than those of the steel cord with high fraction of copper in its plate.

**Keywords** adhesion promoter, steel cord, rubber, adhesion strength

### 国内简讯 11 则

上海市崔世泰新近研制成功一种已获专利(专利号 ZL95244019.9)的具有带刚衬复合轮胎的轮子。这种轮子是在外胎和内胎之间设置 1 个环状刚衬(刚衬的材料是钢或塑料),它有较强的抗平面弯曲刚度,在轮子受载后,地面反力通过外胎和刚衬作用在内胎上,由于刚衬的抗弯曲作用使内胎在较大角度范围内变形,因此对内胎的刚度要求大大降低,从而可以实现免充气,或使内胎充气压力很低。

(上海市 崔世泰供稿)

由化工部中联橡胶总公司组织,化工部北京橡胶工业研究设计院云泰橡塑技术联合研究所设计,曙光橡胶工业研究设计院配套,山东泰安化工机械厂制造的 LC2024 斜交轮胎反包胶囊成型机研制成功,产品达到了国外同类产品先进水平。

辽宁轮胎集团有限责任公司近日正式兼并朝阳凌新气门嘴厂。原朝阳凌新气门嘴厂自此更名为辽宁轮胎集团有限责任公司气门嘴厂。

四川橡胶厂与马来西亚金狮百特橡胶有限公司合资组建的四川金狮轮胎橡胶有限公司,10 月 1 日正式开业营运。该公司将以年产 150 万套子午线轮胎生产为主线,同时对斜交轮胎实施改造,预计到 2000 年可实现轮胎产销 330 万套,达到年产值 12.7 亿元,销售收入 12 亿多元。

(以上摘自《中国化工报》)

上海轮胎橡胶(集团)股份有限公司所属的上海轮胎研究所最近研制出了 60 和 65 系列新型轿车子午线轮胎,产品通过了技术

鉴定。据测试,这种新型轮胎在速度、耐久性、脱圈强度等方面的性能均达到甚至超过欧洲 ECE、美国 DOT 等技术标准。

天动数控公司与天津市橡塑机械联合公司、上海载重轮胎厂共同合作,自行设计生产出第 1 台全钢载重子午线轮胎一次法成型机,并一次试车成功。

哈尔滨至大庆 132 km 全封闭、全立交、设施现代化的高速公路建成通车。哈大高速公路是国家重点建设工程,位于 301 国道的重要区段,总投资 20 多亿元。该路分 4 车道分向行驶。

沈(阳)山(海关)高速公路日前全线动工。沈山高速公路东起沈阳,西至辽宁省界龙家庄,与宝坻至山海关高速公路对接,全长 361 km,是国家公路主骨架北京至沈阳高速公路的重要组成部分。全线按 8 车道规划,按 6 车道建设,工程投资概算约 110 亿元。全线将于 2000 年 10 月建成,其中锦州至山海关段 170 km 计划 1999 年 9 月竣工。

(以上摘自《中国汽车报》)

目前北京市汽车保有量已超过 123 万辆,且每年以约 15 % 速度递增,预计 2002 和 2012 年保有量分别达到 200 万和 400 万辆。

1995 和 1996 年北京私人购买轿车数量分别为 5 万和 7 万辆,1997 年预计达 10 万辆。

到 1996 年年底,全国有出租汽车 58.5 万辆,而 1986 年仅 6 万辆。出租汽车中的使用年限一般为 5 年或略高一些,因此今后每年更新需求在 7 万~8 万辆。出租车中轿车占的比例逐步提高,目前约占 58 %。

(以上摘自《科技日报》)