

橡胶-金属粘合增进剂硼酰化镍的应用研究

卢 峰^{1,2}, 李增平², 黄 毅²

(1. 青岛科技大学 高分子科学与工程学院, 山东 青岛 266042; 2. 中策橡胶集团有限公司, 浙江 杭州 310008)

摘要:研究粘合增进剂硼酰化镍对天然橡胶(NR)/丁苯橡胶(SBR)并用胶粘合性能、硫化特性及物理性能的影响。结果表明:随着硼酰化镍或癸酸钴/硼酰化镍混合物用量的增大,NR/SBR 并用胶的粘合性能提高, t_{90} 缩短,对硫化胶的物理性能产生一定影响,且生产成本降低。

关键词:粘合增进剂;硼酰化镍;粘合性能

中图分类号:TQ330.38⁺7 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2014)12-0737-04

我国钴矿多以伴生的形式存在于其他矿床,因此从钴矿提取钴成本很高,且工艺流程较长,技术也较复杂。而国外一些产钴国家矿石品位高,特别是拥有大量红土镍-钴矿床,使得生产工艺简单,生产成本较低,这对中国钴工业造成威胁。

镍与钴同属地域化学中的“亲同元素”,具有相似的电子层结构,理论上具备全部或部分替代钴盐的可能性;且镍类原料价格远低于钴类原料,镍金属粘合增进剂已引起国外学者的重视,而国内对镍盐的研究还比较少,虽然在合成和测试方面取得了一定进展^[1-2],但在应用领域的研究还较少。参考钴盐^[3-5]研究镍盐的应用,既可以保持橡胶与金属之间的粘合强度,又可降低生产成本,还能充分利用我国丰富的镍资源,增加我国橡胶粘合增进剂品种,加速子午线轮胎的国产化进程,对促进我国汽车工业与橡胶工业的发展具有十分重要的意义。

本工作研究橡胶-金属粘合增进剂硼酰化镍对天然橡胶(NR)/丁苯橡胶(SBR)并用胶粘合性能、硫化特性及物理性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, SMR20, 马来西亚产品; SBR, 牌号 1500, 中国石油吉林石化分公司产品; 炭黑 N660, 卡博

特化工有限公司产品; 白炭黑 175Gr, 无锡确成硅化学有限公司产品; 增粘树脂 7510H, 圣莱科特化工有限公司产品; 间苯二酚, 金华瑞克化工有限公司产品; 癸酸钴和硼酰化镍, 镇江金山化工有限公司产品; 增硬树脂 9010, 浙江金华新亚化工有限公司产品; 充油硫黄, 硫黄质量分数为 0.9, 油质量分数为 0.1, 中策橡胶集团有限公司产品; 促进剂 CZ 和 ZDC, 山东尚舜化工有限公司产品。

1.2 试验配方

基本配方: NR 20, SBR 80, 炭黑 N660 90, 白炭黑 175Gr 5, 氧化锌 6, 硬脂酸 2, 操作油 8, 活性钙 15, 增粘树脂 7510H 5, 间苯二酚 1.8, 增硬树脂 9010 1.71, 防焦剂 CTP 0.2, 充油硫黄 9, 促进剂 CZ 0.8, 促进剂 ZDC 0.05。

1[#]~5[#] 配方中分别加入 0.3, 0.4, 0.5 (生产配方), 0.7 和 0.9 份癸酸钴。

6[#]~10[#] 配方中分别加入 0.3, 0.4, 0.5, 0.7 和 0.9 份硼酰化镍。

11[#]~15[#] 配方中分别加入 0.3, 0.4, 0.5, 0.7 和 0.9 份癸酸钴/硼酰化镍混合物(混合比为 1:1)。

1.3 主要设备和仪器

XK-160B 型开炼机, 上海橡胶机械厂产品; 1.0 MN 蒸汽平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品; GT-M2000A 型硫化仪和 TS-2000M 型拉力机, 高铁检测仪器(东莞)有限公司产品; 邵尔 A 型硬度计, 上海六菱仪器厂产品; WHT-10A 型测

作者简介:卢峰(1981—), 男, 黑龙江绥化人, 中策橡胶集团有限公司助理工程师, 青岛科技大学在职硕士研究生, 主要从事配方设计工作。

厚仪,江都试验机械厂产品。

1.4 试样制备

胶料采用开炼机制备,混炼工艺为:NR(辊距 1.0 mm,塑炼 3 min;辊距 3.0 mm,塑炼 2 min)→SBR(辊距 2.0 mm,合炼 3 min)→粘合增进剂(辊距 2.5 mm,混炼 2 min)→氧化锌、硬脂酸、增粘树脂 7510H、间苯二酚(辊距 2.5 mm,混炼 3 min)→炭黑、白炭黑、操作油、活性钙(辊距 3.0 mm,混炼 8 min)→硫黄、促进剂、增硬树脂 9010、防焦剂 CTP(辊距 3.0 mm,混炼 3 min)→薄通(辊距 0.8 mm,薄通 5 次)→下片停放 4 h→出片→硫化。

1.5 性能测试

各项性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 粘合性能

癸酸钴、硼酰化镍和癸酸钴/硼酰化镍混合物用量对 NR/SBR 硫化胶粘合性能的影响如图 1 所示。

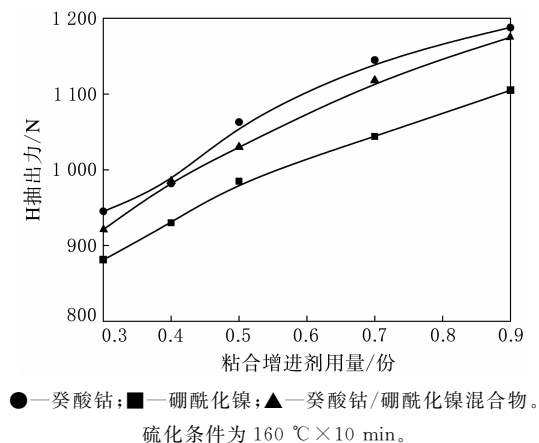


图 1 粘合增进剂用量对 NR/SBR 硫化胶粘合性能的影响

从图 1 可以看出,与钴盐相似,镍盐和钴镍混合盐在用量增大时,硫化胶的 H 抽出力也随之增大。黄铜与橡胶粘合主要是胶料中硫黄与镀铜层中的铜反应生成硫化亚铜(Cu_2S),同时硫黄又与橡胶起交联反应通过硫桥使分子链与铜结合。

在胶料中加入钴盐能生成 Co_xS_y ,并结合到粘合界面层中。 Co_xS_y 是一种两性半导体,能起到调节粘合界面层中 Cu_2S 和硫化锌(ZnS)生成

的作用,使之生成适量的 Cu_2S 。适量的 Cu_2S 是粘合的决定性因素,过多或过少对粘合都不利。Van Ooij 也指出,有机钴盐在橡胶硫化过程中能抑制除硫黄外其他因素(如水分、硬脂酸、促进剂及其他配合剂等)对铜的腐蚀作用,使生成 Cu_2S 的反应速率变慢,从而使粘合反应和橡胶硫化反应协调一致。钴盐不仅直接参与粘合反应,而且还能起到平衡硫与铜和硫与橡胶反应速率的作用。

与钴盐同理,添加硼酰化镍的胶料起促进粘合作用的都是镍离子。加有镍盐的胶料在硫化前,橡胶与镀黄铜只是简单的接触,橡胶、氧化锌、镀黄铜在界面分布清晰。待胶料硫化后,可以观测到橡胶与镀黄铜之间形成了新的物质层 Cu_xS 和 ZnS ,其中只有 Cu_2S 才是真正的粘合结构层。有机镍盐中的二价镍离子只是对活性 Cu_xS 的生成起促进作用,即有机镍盐有促进粘合的作用。

癸酸钴、硼酰化镍和癸酸钴/硼酰化镍混合物用量对 NR/SBR 硫化胶老化前后粘合性能的影响分别如图 2~4 所示。

经过热空气老化、湿热老化和盐水老化后,从覆胶情况来看,无论是添加癸酸钴或硼酰化镍,还是二者的混合物,钢丝表面覆胶都比较均匀,覆胶量也较大,证明硼酰化镍具有增进粘合的作用。橡胶与镀黄铜钢丝的粘合是由于硫化亚铜与橡胶硫化物形成了化学键合,而镍离子对活性硫化亚

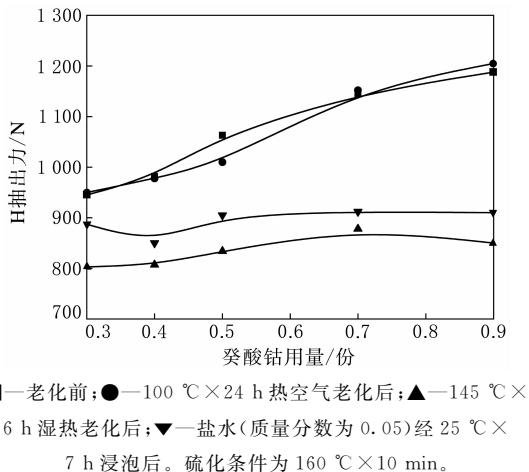
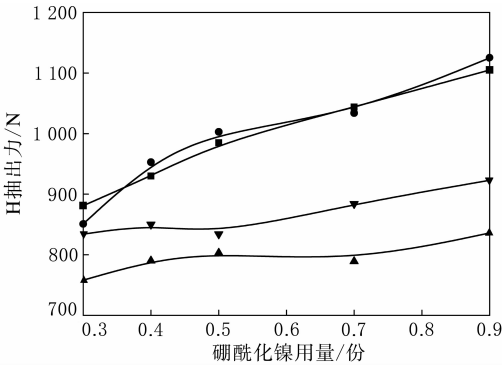
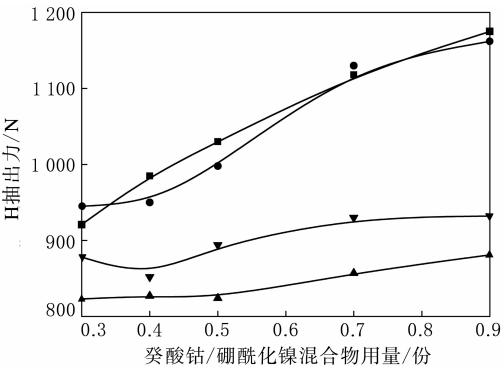


图 2 癸酸钴用量对 NR/SBR 硫化胶老化前后粘合性能的影响



注同图 2。

图 3 硼酰化镍用量对 NR/SBR 硫化胶老化前后 粘合性能的影响



注同图 2。

图 4 癸酸钴/硼酰化镍混合物用量对 NR/SBR 硫化胶 老化前后粘合性能的影响

铜的生成起促进作用。加入硼酰化镍的胶料经盐水和湿热老化后,硫化胶的 H 抽出力下降相对较小。证明硼酰化镍同癸酸钴一样可以提高硫化胶的耐热、耐湿和耐盐水老化性能,特别是耐湿热和耐盐水老化性能。分析认为,由于硼酰化镍的分子结构为星形或三角形,在热激发下,其分子解离出来的硼酸基“沉淀”在镀黄铜钢丝的周围胶料中,硼酸基具有两性作用,可以吸收酸介质和碱性介质、盐分或水分,使胶料的 pH 值保持在 7~9 之间,因此具有缓冲剂和抑制剂的作用,能阻止钢丝表面腐蚀的发生。

硼酰化镍相对于癸酸钴减小了脂肪酸质量分数。硼酰化镍的每个镍原子上只含有一个羧酸基团,而二酸皂钴的钴离子上连接着两个酸性基团,因此对钢丝的腐蚀性也相对降低。硼酰化镍有硼酸盐基团,硼酸基有抗腐蚀的功能,即硼酸基的两性特征,可中和胶料中的酸性或碱性物质,可以保

护钢丝的表面。由于硼-氧-镍键很弱,镍能迅速从分子键上断裂以形成硫化镍。另外,用来制造硼酰化镍的酸是合成酸,因此它的纯度、结构和均匀性能够得到保证。

热空气老化后各试样的粘合力无明显下降或略有提高,这可能是在热量的作用下,促使 Cu^{+} 和 S^{2-} 透过界面进一步扩散;同时 Co_xS_y 或 Ni_xS_y 作为 P 型半导体,其界面层电子空穴密度也逐渐增大,从而增加了粘合键的数量,提高了粘合效果。

湿热老化后硫化胶的粘合力下降,与钴盐相比,镍盐粘合力下降幅度相对较小。由此可见,热量与湿气的交互作用对粘合下降的影响最为严重,粘合力的降低不仅是由于硫键和高分子链的破坏,而且是钢丝帘线内部的锈蚀也使粘合力大大降低。轮胎在行驶过程中热量与湿气就会从气密层裂纹处向带束层逐步渗透,从而引起橡胶与钢丝帘线的粘合力急剧下降,甚至产生剥离,导致轮胎早期损坏。因此,在湿热老化条件下选择合适的镍盐用量极其重要。

2.2 硫化特性

癸酸钴、硼酰化镍和癸酸钴/硼酰化镍混合物用量对 NR/SBR 胶料硫化特性(150 ℃)的影响分别如表 1~3 所示。

从表 1~3 可以看出,随着钴盐或镍盐用量的增大,胶料的 t_{90} 缩短,说明钴离子和镍离子同样对硫化有促进作用。在 H 抽出力相近的情况下(3[#], 10[#] 和 13[#] 配方),由于 10[#] 配方镍盐用量较

表 1 癸酸钴用量对 NR/SBR 胶料硫化特性的影响					
项 目	配方编号				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
$M_L/(\text{N} \cdot \text{m})$	3.34	3.46	3.52	3.50	3.62
$M_H/(\text{N} \cdot \text{m})$	46.74	46.30	48.24	48.67	49.21
t_{10}/min	4.48	4.38	4.48	4.42	4.58
t_{90}/min	20.38	19.90	19.50	19.73	19.08

表 2 硼酰化镍用量对 NR/SBR 胶料硫化特性的影响					
项 目	配方编号				
	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
$M_L/(\text{N} \cdot \text{m})$	3.24	3.45	3.48	3.55	3.57
$M_H/(\text{N} \cdot \text{m})$	46.88	47.61	48.24	48.53	49.01
t_{10}/min	4.33	4.38	4.42	4.47	4.35
t_{90}/min	21.00	19.95	19.35	19.15	18.58

表 3 癸酸钴/硼酰化镍混合物用量对 NR/SBR 胶料硫化特性的影响

项 目	配方编号				
	11 [#]	12 [#]	13 [#]	14 [#]	15 [#]
$M_L/(N \cdot m)$	3.24	3.30	3.44	3.57	3.52
$M_H/(N \cdot m)$	46.50	47.48	48.02	48.57	49.16
t_{10}/min	4.43	4.43	4.48	4.42	4.38
t_{90}/min	19.90	19.72	19.35	19.32	19.00

大,其对胶料硫化速度的影响相对明显。而癸酸钴/硼酰化镍混合物在其用量为 0.5 份时胶料的 t_{90} 与生产配方胶料相似。

2.3 物理性能

癸酸钴/硼酰化镍混合物用量对 NR/SBR 硫化胶物理性能的影响如表 4 所示。

表 4 癸酸钴/硼酰化镍混合物用量对 NR/SBR 硫化胶物理性能的影响

项 目	配方编号			
	3 [#]	12 [#]	13 [#]	14 [#]
邵尔 A 型硬度/度	83	84	82	84
200%定伸应力/MPa	13.58	13.75	14.03	13.34
拉伸强度/MPa	13.86	14.15	14.88	14.07
拉断伸长率/%	208	220	227	211
拉断永久变形/%	10	12	13	12

注:硫化条件为 148 ℃×15 min。

从表 4 可以看出,癸酸钴/硼酰化镍混合物用量对 NR/SBR 硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率有一定影响,但拉伸性能变化不规律,与生产配方胶料差异不大。

据有关文献介绍,随着镍盐用量的增大,NR/SBR 硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率呈下降趋势。由于受成本及产品性能的要求所限,未能继

续加大癸酸钴/硼酰化镍混合物的用量进行试验,因此没有表现出拉伸性能明显下降的趋势。

3 结论

(1)硼酰化镍同钴盐一样可以增强橡胶与金属的粘合作用。当硼酰化镍用量小于 0.9 份时,粘合力随其用量的增大而呈上升趋势。由于本试验是基于实际生产配方来研究硼酰化镍的应用,受到成本及产品性能要求所限,未能得出最佳粘合力下的使用量。

(2)随着硼酰化镍用量的增大,NR/SBR 胶料的 t_{90} 缩短。癸酸钴/硼酰化镍混合物也同样具有促进硫化的作用。

(3)从胶料初始和老化后的粘合力及物理性能看,使用适当用量的癸酸钴与硼酰化镍 1:1 混合物替代癸酸钴生产自行车、电动车、农用车等车胎胎圈钢丝包胶,可为企业降低原料成本。

参考文献:

[1] 盖雪峰. 钴盐的用量对橡胶与钢丝帘线粘合性能的影响[J]. 轮胎工业,1997,17(9):531-534.
[2] 屈柏峰,李平,曹文国,等. 硼酰化钴在钢丝绳芯输送带粘合胶中的应用[J]. 橡胶工业,2005,52(7):424-426.
[3] 吴海鹰. 硼酰化镍合成及应用[D]. 长沙:中南工业大学,1997.
[4] 王延瑛,江楠. 影响轮胎使用寿命的因素探讨[J]. 现代橡胶技术,2006,32(2):7-11.
[5] 尹仪成. 橡胶与金属粘合概述[J]. 中国胶粘剂,1999,8(1):38-41.

收稿日期:2014-07-04

Application of Rubber-Steel Cord Adhesion Promoter Nickel Boroacylate

LU Feng^{1,2}, LI Zeng-ping², HUANG Yi²

(1. Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. Zhongce Rubber Group, Ltd, Hangzhou 310008, China)

Abstract: The effect of adhesion promoter nickel boroacylate on the adhesion property, curing behavior and physical properties of NR/SBR blend was investigated. The results showed that, as the addition level of nickel boroacylate or the mixture of cobalt decanoate and nickel boroacylate increased, the adhesion property of NR/SBR blend was improved, t_{90} was shortened, the physical properties of the vulcanizates were affected to some extent, and the production cost was reduced.

Key words: adhesion promoter; nickel boroacylate; adhesion property