

# 硼酰化钴的吸湿性及其对胶料粘合性能的影响

周江淮

(江苏卡欧化工股份有限公司, 江苏 宜兴 214204)

**摘要:**介绍硼酰化钴的特殊分子结构及其吸湿性原理,分析环境温度、相对湿度和吸湿时间对硼酰化钴吸湿性能的影响。结果表明,相同条件下,环境温度越高、相对湿度越大、吸湿时间越长,硼酰化钴的吸湿程度越大,胶料的粘合性能下降越明显。

**关键词:**硼酰化钴;分子结构;吸湿性;粘合性能

**中图分类号:**TQ330.38<sup>+</sup>7;TQ330.1<sup>+</sup>6 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-8171(2016)11-0665-03

自20世纪80年代英国Manchem公司推出Manobond钴盐型粘合增进剂硼酰化钴系列以来,由于其除具有优良的粘合增进性能外,还具有耐热氧、耐湿热、耐盐水和减缓金属锈蚀的特性,深受橡胶界的青睐,被公认为粘合剂技术的重大突破。随着中国经济的高速发展,以硼酰化钴为代表的钴盐粘合增进剂在子午线轮胎、钢丝增强输送带、钢丝编织胶管等橡胶制品中得到了广泛应用。然而硼酰化钴自身所具有的吸湿性及其对胶料粘合性能的影响在应用中往往被忽视。本工作从硼酰化钴的制造方法、分子结构、吸湿原理和对粘合性能的影响进行分析,以供行业参考。

## 1 硼酰化钴的制造方法

硼酰化钴的制备方法很多,但制备基本原理是相同的。工业上现行的通用制法是金属氢氧化物(碱式碳酸盐)中和法。其生产步骤为:将钴源(二价钴离子强酸盐)制成氢氧化物 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 或碱式碳酸盐 $\text{Co}_m(\text{OH})_x(\text{CO}_3)_y$ ,以下简称钴粉;钴粉与有机酸中和,生成有机钴盐(二酸钴);二酸钴再与有机硼 $[\text{B}(\text{OR})_3]$ 酰化,制得硼酰化钴。下面以硫酸钴 $\text{CoSO}_4$ 作为钴源制成钴粉 $[\text{Co}(\text{OH})_2]$ 为例,介绍硼酰化钴制备的反应式。

(1) 钴粉的合成:



**作者简介:**周江淮(1973—),男,江苏宜兴人,江苏卡欧化工股份有限公司工程师,学士,主要从事橡胶助剂的生产研究和技术推广应用工作。

(2) 有机钴盐(二酸钴)的合成:



(3) 硼酰化钴的合成(二酸钴的酰化反应):

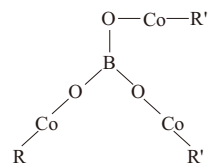


其中,R和R'为不同的有机酸根。

## 2 硼酰化钴的分子结构和吸湿原理

### 2.1 硼酰化钴的分子结构

从硼酰化钴制备的反应式可以看出:无机碱式钴与有机酸进行酸碱中和反应后生成二酸钴,即 $\text{R}-\text{Co}-\text{R}'$ 再与有机硼进行硼酰化反应,使 $\text{R}-\text{Co}-\text{R}'$ 中的R'与有机硼中的硼氧基发生置换反应,得到以硼原子为中心的立体结构,结构式见图1。



R, R'和R''为不同的高异构有机酸根基团。

图1 硼酰化钴的分子结构

### 2.2 硼酰化钴的吸湿原理

从硼酰化钴的结构式可以看出,一个硼酰化钴分子具有3个 $\text{B}-\text{O}-\text{Co}$ 特征结构,这是决定硼酰化钴具有更好的粘合性能和反应活性的根本原因。因为 $\text{B}-\text{O}-\text{Co}$ 之间化学键能较弱,易于释放出二价钴离子,促使硫原子与橡胶骨架材料钢丝金属镀层中的铜和锌原子生成硫化亚铜( $\text{Cu}_x\text{S}$ )层和硫化锌( $\text{ZnS}$ )层。由于它们具有继续反应的

活性,可以扩散到界面层并通过硫化桥与橡胶硫化物(Rub—S<sub>y</sub>)生成硫化亚铜-橡胶硫化物(Cu<sub>x</sub>—S—S<sub>y</sub>—Rub),即产生了橡胶与镀层的粘合反应。同时硼酰化钴在释放出二价钴离子(Co<sup>2+</sup>)后产生了硼氧基团,与橡胶胶料中过剩的酸性物质或碱性物质形成活性硼酸盐基团,此基团是腐蚀抑制剂,减少了镀铜、镀锌钢丝帘线周围环境的电学腐蚀作用,因而硼酰化钴除了具有很强的粘合增进效应外还具有优良的耐腐蚀性、耐湿热老化、耐热氧老化和耐盐水老化性能。

同时,在B—O—Co键中,氧原子外层电子有两个孤电子对。由于氧原子的电负性大、半径小,当该氧原子与水分子中的氢原子接近时,就会在氧原子与氢原子之间以氢为媒介,形成O—H···O形式的特殊分子间相互作用,即氢键。一个硼酰化钴分子具有3个B—O—Co特征结构,该结构中的氧原子极易俘获空气中的水分子形成氢键,这就是硼酰化钴的吸湿性原理。硼酰化钴分子与水分子形成的氢键结构如图2所示。

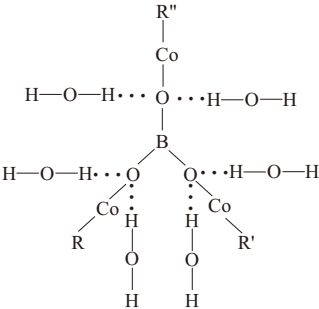


图2 硼酰化钴分子与水分子形成氢键结构

3 影响硼酰化钴吸湿程度的因素

硼酰化钴特殊的分子结构决定了其具有吸湿性。影响硼酰化钴吸湿程度的环境因素主要有储存和使用过程的环境温度、相对湿度和储存时间。表征硼酰化钴吸湿程度的指标主要有:吸湿前后质量的增大、钴含量的降低、熔点的升高、庚烷不溶物含量的升高和加热减量的增大。质量增大值越大、钴含量下降值越大、熔点升高值越大、庚烷不溶物含量升高值越大和加热减量值越大都说明硼酰化钴的吸湿程度越大。

3.1 环境温度

取400 g同一包装内的硼酰化钴,均分成4份,

在相对湿度为50%和吸湿时间为24 h的条件下进行不同温度的吸湿试验,对试样进行理化分析,分析结果见表1。从表1可以得出,在相对湿度和吸湿时间相同的情况下,在一定的温度区间内,温度越高,硼酰化钴的吸湿程度越大。

表1 温度对硼酰化钴吸湿程度的影响

| 项 目                       | 未吸湿    | 温度/℃   |        |        |
|---------------------------|--------|--------|--------|--------|
|                           |        | 20     | 35     | 50     |
| 钴质量分数×10 <sup>2</sup>     | 22.52  | 22.17  | 22.02  | 21.80  |
| 质量/g                      | 100.00 | 101.58 | 102.27 | 103.35 |
| 熔点/℃                      | 104    | 107    | 111    | 115    |
| 庚烷不溶物质量分数×10 <sup>2</sup> | 0.32   | 6.72   | 10.84  | 14.52  |
| 加热减量(105℃×2 h)/%          | 0.15   | 1.70   | 2.37   | 3.38   |

3.2 相对湿度

取400 g同一包装内的硼酰化钴,均分成4份,在温度为20℃、吸湿时间为24 h的条件下进行不同的吸湿试验,对试样进行理化分析,分析结果见表2。从表2可以得出,在环境温度和吸湿时间相同的情况下,相对湿度越高,硼酰化钴的吸湿程度越大。

表2 相对湿度对硼酰化钴吸湿程度的影响

| 项 目                       | 未吸湿    | 相对湿度/% |        |        |
|---------------------------|--------|--------|--------|--------|
|                           |        | 50     | 70     | 90     |
| 钴质量分数×10 <sup>2</sup>     | 22.50  | 22.18  | 21.93  | 21.80  |
| 质量/g                      | 100.00 | 101.60 | 102.67 | 104.15 |
| 熔点/℃                      | 104    | 107    | 113    | 117    |
| 庚烷不溶物质量分数×10 <sup>2</sup> | 0.33   | 6.75   | 10.98  | 16.50  |
| 加热减量(105℃×2 h)/%          | 0.15   | 1.69   | 2.75   | 4.13   |

3.3 吸湿时间

取400 g同一包装内的硼酰化钴,均分成4份,在温度为20℃和相对湿度为50%的条件下进行不同吸湿时间的吸湿试验,对试样进行理化分析,分析结果见表3。从表3可以得出,环境温度和相对湿度相同的情况下,吸湿时间越长,硼酰化钴的吸湿程度越大。

表3 吸湿时间对硼酰化钴吸湿程度的影响

| 项 目                       | 未吸湿    | 吸湿时间/h |        |        |
|---------------------------|--------|--------|--------|--------|
|                           |        | 24     | 48     | 72     |
| 钴质量分数×10 <sup>2</sup>     | 22.48  | 22.15  | 21.79  | 21.46  |
| 质量/g                      | 100.00 | 101.64 | 103.25 | 105.13 |
| 熔点/℃                      | 104    | 107    | 116    | 119    |
| 庚烷不溶物质量分数×10 <sup>2</sup> | 0.31   | 6.72   | 12.52  | 19.17  |
| 加热减量(105℃×2 h)/%          | 0.15   | 1.76   | 3.28   | 5.02   |

综上所述,硼酰化钴的吸湿程度与环境温度、相对湿度、吸湿时间有关。相同条件下,环境温度越高、相对湿度越大、吸湿时间越长,其吸湿程度越大。因此在生产、仓储、运输和使用过程中,要将硼酰化钴存放在阴凉、干燥的环境中,密封保存,尽量避免与空气长间接接触,以防止其吸湿而影响产品品质和使用效果。

#### 4 吸湿后的硼酰化钴对胶料粘合性能的影响

判定硼酰化钴的品质时,除钴含量外,还有其释放活性 $\text{Co}^{2+}$ 的能力和其在混炼胶中的分散性能,二者直接影响硼酰化钴的使用性能。吸湿后硼酰化钴分子中3个 $\text{B—O—Co}$ 特征结构均有可能与水分子结合形成氢键,使 $\text{B—O}$ 基团增大,对 $\text{Co}$ 原子引力增大。在硫化热激发状态下,造成硼酰化钴分子释放 $\text{Co}^{2+}$ 的能力下降,使得胶料中起粘合增进作用的活性 $\text{Co}^{2+}$ 浓度降低,进而使硼酰化钴的使用性能下降。另外,吸湿后的硼酰化钴分子由于含有水分子,其自身酥碎性变差,且其与胶料的相容性不好,因此分散性差,从理化性上体现为硼酰化钴的熔点和庚烷不溶物含量升高,从使用效果上体现为硼酰化钴在胶料中分散不均匀、胶料H抽出力下降。在相同的胶料配方和相同的硼酰化钴用量条件下,对吸湿程度不同的硼酰化钴进行胶料的H抽出力应用试验,钢丝规格为 $(1 \times 3 + 9) + 9 \times 3 \times 0.147$ ,试验结果见表4。从表

4可以看出,吸湿后的硼酰化钴胶料的粘合性能下降显著,且硼酰化钴的吸湿程度越大,胶料粘合性能下降越明显。

表4 不同吸湿程度硼酰化钴胶料的粘合性能<sup>1)</sup>

| H抽出力/N               | 未吸湿 | 吸湿时间/h |     |     |
|----------------------|-----|--------|-----|-----|
|                      |     | 24     | 48  | 72  |
| 老化前 <sup>2)</sup>    | 803 | 770    | 754 | 714 |
| 热空气老化后 <sup>3)</sup> | 572 | 549    | 536 | 501 |
| 盐水浸泡后 <sup>4)</sup>  | 777 | 745    | 730 | 691 |
| 蒸汽老化后 <sup>5)</sup>  | 541 | 571    | 508 | 481 |

注:1) 配方:天然橡胶 90,顺丁橡胶 10,氧化锌 8,硬脂酸 0.5,防老剂4010NA 2,防老剂RD 1,松焦油 4,高耐磨炭黑 50,促进剂DZ 0.7,硫化剂IS-7020 4.5,钴盐粘合促进剂KO-23T 1.5;2) 硫化条件:148 °C × 30 min;3) 老化条件:100 °C × 48 h;4) 老化条件:在室温下于质量分数为0.10的氯化钠(分析纯)水溶液中浸泡14 d;5) 老化条件:100 °C × 10 h。

#### 5 结论

(1) 硼酰化钴的特殊分子结构决定其具有吸湿性。

(2) 环境温度、相对湿度和吸湿时间是影响硼酰化钴吸湿程度的主要因素。相同条件下,环境温度越高、相对湿度越大、吸湿时间越长,硼酰化钴的吸湿程度越大。

(3) 吸湿后的硼酰化钴影响其胶料对钢丝骨架材料的粘合性能,硼酰化钴吸湿程度越大,胶料粘合性能下降越明显。

第12届全国橡胶助剂生产和应用技术研讨会论文

## Moisture Absorption of Cobalt Boroacylate and Its Effect on Adhesion Properties of Rubber

ZHOU Jianghuai

(Jiangsu Kaou Chemical Co., Ltd, Yixing 214204, China)

**Abstract:** In this paper, the special molecular structure of cobalt boroacylate and mechanism of moisture absorption of cobalt boroacylate were introduced. The effects of temperature, relative humidity and absorbing time on the moisture absorption performance of cobalt boroacylate were analyzed. The results showed that, the degree of moisture absorption of cobalt boroacylate increased when the temperature and relative humidity were higher, or the absorption time was longer, which resulted in the decrease of adhesion properties of rubber compound.

**Key words:** cobalt boroacylate; molecular structure; moisture absorption; adhesion property