

钴盐用量对橡胶与钢丝帘线 粘合性能的影响

盖雪峰

[银川中策(长城)橡胶有限公司 750011]

摘要 对硼酰化钴 MC-23(钴质量分数为 23%)用量(0.6~1.6份)对橡胶与钢丝帘线粘合性能的影响进行研究。采用的基本配方为:NR 100.0;炭黑 N326 62.0;芳烃油 8.0;氧化锌 9.0;硬脂酸 0.5;防老剂 4020 2.0;不溶性硫黄 IS-7020 6.0;促进剂 DZ 1.0;粘合剂 RS 3.5;粘合剂 A 2.3;沉淀法白炭黑 5.0。结果表明,随着钴盐用量的增大,在未老化、热空气老化及盐水老化条件下,胶料与钢丝的粘合强度有所提高;在湿热老化条件下,粘合强度由于热量和湿气的交互作用而发生较大幅度的下降,但钴盐用量在 1.0 份时粘合强度的下降为最小。综合胶料初始和老化后的应力-应变性能和粘合强度,以 1.0 份钴盐用量为最佳。

关键词 硼酰化钴,橡胶,钢丝帘线,粘合强度

硼酰化钴作为橡胶与钢丝帘线优良的粘合增进剂,已经在橡胶工业中得到越来越广泛的应用,而且由于钢丝骨架材料在橡胶工业,特别是在轮胎工业中的推广应用,钴盐的需求量也在逐年增加。鉴于硼酰化钴价格昂贵而且金属钴资源十分有限,因此选择合适的钴盐用量使橡胶与钢丝帘线获得最佳的粘合性能,对于提高橡胶产品质量,尤其是子午线轮胎质量具有十分重要的意义。

虽然钴盐对橡胶与钢丝的粘合具有卓越的功效,但如用量不当,也达不到理想的粘合效果:用量过低,粘合强度达不到要求;用量过高,对胶料物性有不利影响。较高的钴盐用量还会使老化后钢丝与橡胶的粘合保持率大幅度降低,尤其是在湿热老化条件下,下降幅度更大。钢丝子午线轮胎在行驶过程中,气密层由于屈挠产生大量的裂纹,热量与湿气就会沿着这些裂纹经胎体向钢丝带束层渗透,使钢丝帘线受到侵蚀,从而引起橡胶与钢丝帘线的粘合强度急剧下降,甚至产生剥离,

导致轮胎早期损坏,降低使用寿命^[1]。

最早使用的钴盐一般为硬脂酸钴、环烷酸钴等,这类钴盐初始粘合力较高,但老化后粘合力下降很快。近几年内大量使用的硼酰化钴使老化后粘合力下降幅度相对减小。由于硼酰化钴中的 $\text{Co}-\text{O}-\text{B}$ 键能较低,极易释放出活性钴,同时也分离出硼酰基,而硼酰基既有利于胶料的耐热性,又有利于胶料的耐腐蚀性;既可吸收碱性物质,又可吸收酸性物质。因此硼酰化钴对热、氧、蒸汽、湿气、酸、碱等老化条件下的粘合性能有较好的保持作用,但这种保持是相对的,而且残留于胶料中的过量的钴离子仍会对胶料的热氧化、热降解有促进作用^[2]。

据笔者发现,国内橡胶行业许多厂家钢丝胶中钴盐用量均超出了它的最佳用量范围,这不仅提高了产品成本,而且对产品质量也有不利影响。本文就钴盐用量问题进行了探讨,以供同行业人士参考。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,国产 1[#] 标准胶,云南省产品;炭黑

作者简介 盖雪峰,男,1967 年出生。工程师。1989 年毕业于天津轻工学院橡塑专业,从事橡胶配方设计工作。

N326,天津炭黑厂产品;沉淀法白炭黑, SiO_2 的质量分数为 89.3%,吉林通化第二化工厂产品;芳烃油,芳烃的质量分数为 39.1%,上海炼油厂产品;不溶性硫黄 IS-7020,上海京海化工厂产品;促进剂 DZ,沈阳东北助剂总厂产品;粘合剂 RS,常州曙光化工厂产品;粘合剂 A,常州曙光化工厂产品;硼酰化钴 MC-23,钴的质量分数为 23%,青岛珠山精细化工厂产品。

钢丝帘线规格:3+9 $\times$ 0.22;镀层金属质量分数:铜 67.5%,锌 32.5%;捻向:S/S。

1.2 试验方案与基本配方

试验按钴盐用量不同分 6 个方案进行,即:A 0.6 份,B 0.8 份,C 1.0 份,D 1.2 份,E 1.4 份,F 1.6 份。

基本配方为:NR 100.0;炭黑 N326 62.0;芳烃油 8.0;氧化锌 9.0;硬脂酸 0.5;防老剂 4020 2.0;不溶性硫黄 IS-7020 6.0;促进剂 DZ 1.0;粘合剂 RS 3.5;粘合剂 A 2.3;沉淀法白炭黑 5.0。硫化条件:148 $\times$ 20 min。

1.3 胶料制备

胶料用实验室 152.4 mm 开放式炼胶机制备,其工艺过程如下:NR(辊距 1.0 mm,塑炼 3 min;辊距 2.5 mm,塑炼 2 min) $\rightarrow$ 粘合剂 RS、防老剂 4020 和硼酰化钴 MC-23(辊距 2.5 mm,混炼 2 min) $\rightarrow$ 氧化锌、硬脂酸、促进剂(辊距 2.5 mm,混炼 3 min) $\rightarrow$ 炭黑、白炭黑、芳烃油(辊距 3.0 mm,混炼 8 min) $\rightarrow$ 硫黄、粘合剂 A(辊距 3.0 mm,混炼 3 min) $\rightarrow$ 薄通(辊距 0.8 mm,薄通 6 次) $\rightarrow$ 下片停放(8 h) $\rightarrow$ 出片,硫化。

1.4 性能测试

1.4.1 硫化仪试验

试样硫化特性在孟山都 MDR2000 型硫化仪上进行测试,温度为 148 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.4.2 应力-应变性能试验

应力-应变性能按照 GB 527—83 及 GB

528—82 标准在 T10 电子拉力机上进行测试。

1.4.3 钢丝抽出试验

钢丝抽出试验按照 HG 4-1469—82 标准执行,钢丝帘线在橡胶中的埋置深度为 12.5 mm。

1.4.4 老化试验

为了观察不同老化条件对橡胶与钢丝帘线粘合力的影响,对硫化后粘合试样进行了不同的老化试验,老化条件如下:

(1) 热空气老化。试样在 100 $^{\circ}\text{C}$ 老化箱中放置 24 h,停放 3 d。

(2) 蒸汽老化。试样在 145 $^{\circ}\text{C}$ 硫化机蒸汽室中放置 6 h,停放 3 d。

(3) 盐水老化。试样在 25 $^{\circ}\text{C}$ 的 5% NaCl 溶液中浸泡 7 d,停放 3 d。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

胶料的硫化仪测试数据见表 1。

表 1 胶料硫化特性

项 目	方案号					
	A	B	C	D	E	F
$M_L/(\text{N}\cdot\text{m})$	0.31	0.28	0.30	0.32	0.33	0.27
$M_H/(\text{N}\cdot\text{m})$	4.24	4.48	4.49	4.57	5.15	4.82
t_{10}/min	3.43	3.53	3.35	3.35	3.35	3.18
t_{90}/min	15.91	15.73	15.01	14.38	14.00	13.01

从表 1 可以看出,随着钴盐用量的增大, t_{90} 逐渐缩短,可见钴盐 MC-23 对硫化具有促进作用。另据资料^[2]报道,钴盐还对胶料的热氧化、热降解具有促进作用。

2.2 钴盐用量对硫化胶应力-应变性能的影响

钴盐用量对硫化胶应力-应变性能的影响见表 2。

由表 2 可以看出,钴盐用量对胶料的扯断伸长率及拉伸强度有一定的影响。随着钴盐用量的增大,胶料拉伸强度逐步下降,扯断伸长率也呈下降趋势,但是钴盐用量在 1.2

表 2 硫化胶应力-应变性能

方案号	扯断伸长率/ %	扯断永久变形/ %	拉伸强度/ MPa	300 %定伸应力/ MPa	撕裂强度/ (kN·m ⁻¹)
A	408	26	23.0	16.5	84
B	385	28	22.4	17.3	71
C	387	24	22.2	17.7	76
D	366	20	21.7	17.3	80
E	369	24	20.9	17.1	80
F	367	26	20.5	17.0	82

份以上时,扯断伸长率的变化渐呈平坦趋势。从 300 %定伸应力看,当钴盐用量为 1.0 份时,300 %定伸应力为最高。钴盐用量与扯断永久变形、撕裂强度的相关性较差。

2.3 钴盐用量对橡胶与钢丝帘线粘合力的影响

钴盐用量对橡胶与钢丝帘线粘合力的影响见表 3 和图 1。

2.3.1 初始粘合力

由图 1 可以看出,试样未经老化时,随着钴盐用量的增大,胶料与钢丝帘线的初始粘

合力逐步上升。

据国外研究^[3]报道,在配方中含有钴盐的情况下,橡胶与镀黄铜钢丝帘线界面既有 Cu_{2-x}S 产生,也有 Co_xS_y 产生,而 Co_xS_y 是一种两性半导体。当有 Cu_{2-x}S 存在时,Co_xS_y 是 N 型半导体,它可以降低 P 型半导体界面层电子空穴密度,促使 Cu⁺ 和 S²⁻ 透过薄膜进行扩散,从而提高粘合力水平;当有 ZnS 存在时,Co_xS_y 是 P 型半导体,界面层形成的电子空穴可与橡胶基团结合,从而达到粘合的目的。钴盐用量越大,界面层电子空穴密度越大,形成粘合键的数量也就越多,因此粘合力也随之上升。

2.3.2 热空气老化后粘合力

从图 1 可以看出,试样在热空气老化后,随着钴盐用量的增大,其粘合力呈逐步上升趋势。但是当钴盐用量低于 1.0 份时,老化后粘合力比未老化粘合力要高;而钴盐用量高于 1.0 份时,则反之。这可能是在热量的作用下,由于不饱和 P 型半导体的电子空穴促使 Cu⁺ 和 S²⁻ 透过界面进一步扩散;同时 Co_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,提高了粘合力^[3]。但是,当钴盐用量高于 1.0 份时,由于胶料中钴盐质量分数较高,经过硫化反应、粘合反应及热氧化反应,界面反应层厚度逐步增大,并且多硫键进一步转化成单硫键,而且金属离子的氧化也不断破坏了橡胶—S_y—Cu_{2-x} 中的硫键,从而加速了粘合的降解。

2.3.3 蒸汽老化后粘合力

由图 1 可以看出,试样经过 145 ×6 h

表 3 初始和老化后粘合力 N

方案号	未老化	热空气老化	蒸汽老化	盐水老化
A	371.4	461.4	270.0	384.3
B	447.1	495.7	274.3	455.7
C	514.3	530.0	360.0	464.3
D	542.9	540.0	314.3	465.7
E	560.0	547.1	294.3	467.7
F	571.4	555.0	282.9	470.9

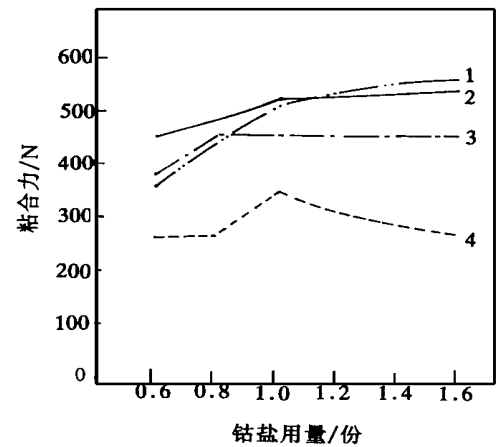


图 1 钴盐用量对老化前后粘合力的影响
1—未老化;2—热空气老化;3—盐水老化;4—蒸汽老化

蒸汽老化后,粘合力下降幅度很大,仅在钴盐用量为 1.0 份时,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降解的影响最为严重,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水平急剧下降,甚至产生剥离,导致轮胎的早期损坏。因此,在湿热老化条件下,选择合适的钴盐用量是极其重要的。

2.3.4 盐水老化后粘合力

由图 1 可以看出,试样经过盐水老化后,粘合力随钴盐用量的增大呈逐步上升趋势。与初始粘合力相比,当钴盐用量在 1.0 份以下时,老化后粘合力较初始粘合力要高;但当钴盐用量在 1.0 份以上时,老化后粘合力比初始粘合力有较大幅度的下降。

3 结语

从胶料初始和老化后的粘合力及应力-应变性能看,仅使用 1.0 份钴盐(这里钴盐中钴质量分数为 23%)就可以达到最佳粘合性能。在未老化、热空气老化及盐水老化条件

下,胶料的粘合强度随着钴盐用量的增大而有所提高;但是在湿热老化条件下,胶料的粘合强度由于热量和湿气的交互作用而较大幅度下降,相对来说,当钴盐用量在 1.0 份时,粘合强度下降最小。因此,选择最佳的钴盐用量,不仅能够提高产品质量,延长产品使用寿命,而且能够保持较低的产品成本,为企业创造明显的经济效益。

对于钴质量分数为 16%的硼酰化钴,通过对胶料中钴质量分数的折算可知,使用 1.5 份钴盐即可满足粘合性能要求。

致谢 此稿的完成得到我公司高级工程师郭盛德、王文峰同志的大力指点和帮助,特此致谢!

参考文献

- 1 Murshid Hasan, Arup K. Chandra, R. Mukhopadhyay. The effect of partial substitution of cobalt adhesion promoter by post vulcanization stabilizers on steel cord to rubber adhesion. Rubber World, 1992, 207(1): 25
- 2 赵平. 橡胶与镀铜钢丝帘线的粘合. 轮胎工业, 1995, 15(5): 303
- 3 Haemers G. Steel cord-rubber adhesion: state of the art. Rubber World, 1980, 182(6): 29

第九届全国轮胎技术研讨会论文

Effect of Cobalt Boracyl Level on Adhesion between Rubber and Steel Cord

Gai Xuefeng

[Yinchuan China Strategy(Great Wall) Rubber Company Ltd. 750011]

Abstract The effect of MC-23 cobalt boracyl (cobalt content, 23%) level on the adhesion between rubber and steel cord was investigated in the following basic formula: NR 100.0; carbon black N336 62.0; aromatic oil 8.0; ZnO 9.0; stearic acid 0.5; antioxidant 4020 2.0; insoluble sulfur 6.0; accelerator DZ 1.0; adhesive RS 3.5; adhesive A 2.3; precipitated silica 5.0. The results showed that the adhesion between rubber and steel cord increased under unaged, hot-air aging or brine aging conditions as the level of cobalt boracyl increased; the adhesion decreased significantly under heat-moisture aging condition. The optimum stress-strain properties and adhesion of the compound before and after aging could be obtained when 1.0 phr of cobalt boracyl was used.

Keywords cobalt boracyl, rubber, steel cord, adhesion