

低三价钴含量新癸酸钴 在全钢载重子午线轮胎带束层胶中的应用

肖 英¹, 李 毅¹, 黄超明¹, 程长明¹, 陈春玉¹, 胡 浩², 齐 琳²

(1. 西南化工研究设计院有限公司, 四川 成都 610225; 2. 北京橡胶工业研究设计院, 北京 100143)

摘要:比较西南化工研究设计院有限公司制备的新癸酸钴与进口新癸酸钴的理化性质, 评价其在全钢载重子午线轮胎带束层胶中的应用性能。结果表明: 与国外进口同类产品相比, 西南院新癸酸钴的三价钴含量更小, 老化后钢丝与橡胶的黏合性能更好, 可以满足高性能子午线轮胎生产的要求。

关键词:新癸酸钴; 黏合增进剂; 全钢载重子午线轮胎; 带束层; 三价钴; H 抽出力

随着汽车工业和交通运输业的发展, 传统的斜交轮胎正逐步被性能优异的子午线轮胎所代替。子午线轮胎优异的力学性能源于其坚固的带束层和柔软的胎体, 因此钢丝帘线与橡胶之间的黏合尤为重要。目前, 钴盐黏合增进剂已成为子午线轮胎生产中不可或缺的重要原材料。钴盐黏合增进剂主要有环烷酸钴、硬脂酸钴以及其它脂肪酸钴系列, 而最具代表性的产品为新癸酸钴和硼酰化钴等。由于新癸酸钴具有优异的黏合性能和耐老化、耐湿热性能, 在世界子午线轮胎生产中作为主流产品被广泛应用。新癸酸钴的钴含量在 20.5% 左右, 目前行业标准和企业标准中所指的钴含量都是二价钴和三价钴的总含量, 而真正促进橡胶与钢丝黏合的有效成分是二价钴, 三价钴是二价钴在制备过程中氧化产生的杂质, 不仅对黏合无益, 还浪费了宝贵的钴资源。

西南化工研究设计院有限公司(简称西南院)作为我国叔碳酸系列研发的龙头企业, 借助其原料优势, 开发出利用自产叔碳酸原料的新癸酸钴产品, 有效降低了三价钴含量。本工作对西南院的 3 个新癸酸钴产品与进口新癸酸钴进行对比评价。

1 实验

1.1 原材料

1[#], 2[#] 和 3[#] 新癸酸钴, 蓝紫色小块状固体, 西南院自制产品; 4[#] 新癸酸钴, 蓝紫色颗粒, 国外某知名公司进口产品; 镀铜钢丝, 结构为 3+9+15×0.175, 江苏兴达钢帘线股份有限公司产品; 其他材料均为橡胶工业通用原材料。

1.2 配方

采用间-甲-白钴黏合体系的全钢载重子午线轮胎带束层胶生产配方考察新癸酸钴性能。配方为: 天然橡胶, 100; 新癸酸钴(变品种), 1.2; 炭黑 N375, 43; 改性间苯二酚树脂 GL20, 2; 黏合剂 RA65, 5; 白炭黑, 10; 其他, 17.8。

1.3 仪器和设备

SYD-2806G 型软化点仪, 中国航天科学仪器有限公司产品; BR 1.57 L 密炼机, 英国法雷尔公司产品; XK-160A 型开炼机, 上海橡胶机械厂产品; 100TQLB 型平板硫化机, 浙江湖州和孚橡胶厂产品; C2000E 型橡胶无转子硫化仪、T2000E 型拉力机和 Y3000E 型压缩生热试验机, 北京市友深电子仪器有限公司产品; XP-16 型橡胶耐疲劳龟裂试验机, 北京化工机械实验厂产品; LP-61 型热空气老化箱, 重庆慧达试验仪器有限公司产品。

1.4 混炼工艺

一段混炼在密炼机中进行。密炼室温度 80 ℃, 转子转速 80 r · min⁻¹。加料顺序为: 生胶 → 氧化锌、防老剂、新癸酸钴、改性间苯二酚树脂 GLR20 和白炭黑 → 炭黑 → 排胶 (排胶温度 150~170 ℃)。

二段混炼在开炼机上进行。一段混炼胶 → 硫黄、促进剂、防焦剂 CTP、黏合剂 RA65 → 薄通 5 次 → 下片。

1.5 性能测试

各项性能测试均按照相关国家标准和行业标准进行。

2 结果与讨论

2.1 硫化性能

4 种新癸酸钴的理化性能对比见表 1。可以看出: 4 种新癸酸钴样品的理化性质比较接近, 总钴含量无显著差异。总钴含量包括二价钴含量和三价钴含量, 从黏合机理来看, 二价钴是促进钢丝与橡胶黏合的有效成分, 而三价钴是对黏合无益的杂质, 而现有行业标准对三价钴含量的检测并未作规定, 大部分厂家把总钴含量误等同于二价钴含量。本工作检测发现, 1[#]、2[#] 和 3[#] 新癸酸钴的三价钴含量略低于 4[#] 新癸酸钴, 这与西南院采用独特的反应工艺有关。

表 1 4 种新癸酸钴的理化性能

项 目	外观	总钴含量/%	软化点/℃	三价钴含量/%	庚烷不溶物含量/%
1 [#] 新癸酸钴	蓝紫色固体	20.03	98.5	0.80	0.094
2 [#] 新癸酸钴	蓝紫色固体	20.13	99.3	0.96	0.056
3 [#] 新癸酸钴	蓝紫色固体	20.11	99.8	1.01	0.078
4 [#] 新癸酸钴	蓝紫色固体	20.05	99.1	1.32	0.017
HG/T 4073—2008	蓝紫色固体	20.5 ± 0.5	80~100		

2.2 胶料性能评价

4 种新癸酸钴胶料的性能见表 2。从表 2 可以看出: 1[#]、2[#]、3[#] 配方胶料的门尼黏度和门尼松弛面积 A 均比 4[#] 配方胶料小, 说明其加工性能优于 4[#] 配方胶料。4[#] 配方胶料焦烧时间 t_5 较长, 其他 3 种胶料的焦烧时间基本相当, 说明 4[#] 配方胶料加工安全性能稍好。1[#] 和 3[#] 配方胶料 M_L 较小, 说明这 2 种胶料在硫化诱导阶段流动性略好, 这与其门尼黏度和门尼松弛面积 A 较低相对应; 4 种钴盐胶料的 M_H 无明显差异, 这与后面其硫化胶的 300% 定伸应力基本相同相对应; 从 4 种胶料的 $(t_{90} - t_{10})$ 值来看, 4[#] 配方胶料硫化速度相对较慢, 而 3[#] 配方胶料的硫化速度较快, 但差异不大。

4 种胶料老化前的硬度相近, 老化后拉伸强度均出现下降, 其中, 4[#] 配方胶料的拉伸强度变化率最大, 说明 4[#] 配方胶料弹性略小, 老化后拉伸强度略低于 1[#]~3[#] 配方胶料。4 种配方胶料的撕裂强度和压缩疲劳温升接近, 2[#] 配方胶料的撕裂

强度略大且耐热氧老化性能略好。

新癸酸钴作为黏合增进剂, 橡胶与钢丝的黏合性能是考察其性能的关键指标, 特别是各种老化条件下 (热老化、湿热老化、盐水老化) 的黏合性能, 更能全面反映出钴盐性能的优劣。老化前 1[#]、2[#] 和 3[#] 配方胶料与钢丝的 H 抽出力基本高于 4[#] 配方胶料, 特别是 1[#] 配方胶料比较突出, 这与产品中三价钴含量有关, 三价钴含量越小, 说明起有效作用的二价钴含量越大, 其胶料的黏合性能越好; 经各种条件老化后, 4 种钴盐胶料的黏合性能均出现不同程度的下降。其中热老化后, 4[#] 配方胶料的 H 抽出力出现较大幅度下降, 热老化后 3[#] 配方胶料的 H 抽出力最大, 1[#] 和 2[#] 配方胶料的 H 抽出力也均大于 4[#] 配方胶料; 湿热老化后, 4 种钴盐胶料的黏合性能出现不同程度的下降, 而 1[#]、2[#]、3[#] 配方胶料的 H 抽出力均大于 4[#] 配方胶料, 2[#] 配方胶料的 H 抽出力最大; 盐水老化后, 4 种钴盐胶料的黏合性能出现不同程度的下降, 但基本处于同一水平。

表 2 4 种新癸酸钴胶料的性能

项 目	1# 配方	2# 配方	3# 配方	4# 配方
新癸酸钴	1# 新癸酸钴	2# 新癸酸钴	3# 新癸酸钴	4# 新癸酸钴
门尼黏度[ML(1+4)100 ℃]	96	97	92	99
门尼松弛面积 A(松弛时间 120 s)	2229.097	2265.851	1975.659	3165.195
门尼焦烧时间(120 ℃)				
t_5/min	53.70	54.67	55.62	58.15
t_{35}/min	66.13	67.20	68.53	70.72
$\Delta t_{30}/\text{min}$	12.43	12.53	12.91	12.57
151 ℃无转子硫化仪数据				
$M_L/(\text{N} \cdot \text{m})$	1.180	1.265	1.190	1.270
$M_H/(\text{N} \cdot \text{m})$	3.115	3.135	3.060	3.180
t_{10}/min	1.93	1.82	1.87	2.42
t_{50}/min	5.05	4.90	4.88	5.88
t_{90}/min	8.20	8.13	8.00	9.23
$(t_{90}-t_{10})/\text{min}$	6.27	6.31	6.13	6.81
硫化胶性能(151 ℃×25 min)				
邵尔 A 型硬度/度	81	81	80	81
300%定伸应力/MPa	21.6	21.9	22.0	22.2
拉伸强度/MPa	25.1	24.7	26.9	26.9
拉伸伸长率/%	357	350	386	387
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	57	68	60	62
终动压缩率/%	3.6	2.8	3.8	3.5
压缩疲劳温升/℃	33.5	31.6	32.4	32.2
压缩永久变形/%	6.5	5.4	6.7	6.3
100 ℃×24 h 老化后				
拉伸强度/MPa	11.4	12.8	11.9	11.5
拉伸强度变化率/%	-55	-48	-56	-57
拉伸伸长率/%	85	110	101	90
拉伸伸长率变化率/%	-76	-69	-74	-77
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	33	34	31	34
H 抽出力/(N·mm ⁻¹)(硫化条件 151 ℃×30 min)				
老化前	833	828	804	790
100 ℃×48 h 热老化后	630	622	664	612
70 ℃×72 h 湿热(湿度 85%)老化后	788	827	756	756
室温×48 h 盐水(NaCl 含量 17%)老化后	791	792	773	777

3 结论

通过试验得出:

- (1)1#、2# 和 3# 配方胶料加工性能比 4# 配方胶料好;
- (2)4 种胶料的加工安全性能、硫化特性以及压缩疲劳温升差异不大;
- (3)在关键的黏合性能方面,1#、2# 和 3# 配

方胶料老化前后的 H 抽出力均优于 4# 配方胶料,其中 1# 配方胶料黏合性能最突出。

总的来看,西南院立足于自产叔碳酸和新型生产工艺制备的新癸酸钴已达国外同类产品性能,特别是三价钴含量更小,其胶料黏合性能更优。在目前子午线轮胎产量逐年扩大和对高性能轮胎品质要求不断提高的形势下,低三价钴含量钴盐将具有广阔的发展前景。