

表面处理对 NR 粘合性能的影响

牛慧军,崔言云,张 飞,张志毅*,刘亚青

(中北大学 山西省高分子复合材料工程技术研究中心,山西 太原 030051)

摘要:研究机械打磨、硫酸处理和次氯酸钠处理 3 种表面处理方法对 NR 粘合性能的影响。结果表明:经过硫酸适当处理后,NR 硫化胶与水的表面接触角明显减小,表面润湿性改善,粘合性能显著提高;硫酸处理 NR 硫化胶的粘合性能优于机械打磨和次氯酸钠处理的 NR 硫化胶。

关键词:NR;表面处理;粘合性能

中图分类号:TQ332;TQ330.1⁺6 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2011)12-0752-04

NR 综合性能优良,广泛应用于轮胎、汽车部件、胶鞋、电子产品以及航空航天、国防等领域^[1]。但是,NR 是非极性橡胶,与聚氨酯胶粘剂或其他类型的胶粘剂的界面粘合性能较差。提高非极性橡胶材料界面粘合强度主要有 2 种途径:一是橡胶表面处理,通过在橡胶表面引入活性基团,改善橡胶的润湿性来提高其界面的粘合强度,橡胶表面处理方法主要有化学表面改性和物理表面改性,如硫酸处理、三异氰酸处理、等离子处理和机械打磨处理等^[2-10];二是改进胶粘剂,通过改变胶粘剂的成分,引入可以与待粘合物形成化学键的基团以提高界面粘合性能。

本工作研究物理和化学表面改性对 NR 粘合性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

NR,SMR20,马来西亚产品;胶粘剂,牌号 CH250,洛德化学(上海)有限公司产品;浓硫酸,质量分数为 0.98,太原市宇福达化工产品经销部提供;次氯酸钠,天津市北辰方正试剂厂产品;高锰酸钾,青岛市三华化工有限责任公司产品;400# 耐水砂纸,湖北玉立集团砂带股份有限公司产品。

作者简介:牛慧军(1984—),男,山西长治人,中北大学在读硕士研究生,主要从事橡胶复合材料界面研究。

* 通信联系人

1.2 主要设备与仪器

SK-160B 型两辊开炼机,上海橡胶机械厂产品;XQLB-350×350X 型平板硫化机,上海第一橡胶机械厂产品;CMT6104 微机控制电子万能试验机,深圳市新三思材料检测有限公司产品;SL200A/B 动态/静态接触角仪,上海梭伦信息科技有限公司产品;SU-1500 型扫描电子显微镜(SEM),株式会社日立制作所产品。

1.3 试样制备

1.3.1 混炼和硫化

NR 胶料配方为:NR 100,炭黑 60,氧化锌 5,硬脂酸 2,防老剂 4010NA 2,硫黄 2.1,促进剂 NOBS 1.8。

NR 胶料按常规工艺在开炼机上混炼,在平板硫化机上硫化,硫化条件为(145~150)℃/14 MPa×30 min,硫化胶胶片尺寸为 200 mm×150 mm×3 mm。

1.3.2 表面处理

表面处理前先将胶片用丙酮清洗并烘干。本工作分别采用机械打磨、硫酸和次氯酸钠对 NR 表面进行处理。机械打磨:用砂纸均匀打磨胶片表面,去除其表面的弱界面层,机械打磨后放入超声波装置中清洗 1 min,在 60℃下烘干待用。硫酸处理:将胶片浸润到硫酸水溶液(质量分数为 0.80)中,分别处理 1,5,10,15 和 30 min 后取出,放置在空气中继续反应 1 min,然后放入已稀释的氨水中中和,再用蒸馏水清洗至清洗液的 pH 值为 7,在 60℃下烘干待用。次氯酸钠处理:将

胶片浸润到次氯酸钠水溶液(质量分数为 0.80)中,反应 30 min,取出后在空气中继续反应 1 h,然后放入乙醇溶液(质量分数为 0.25)中反应 30 s,在 60 ℃下烘干待用。

1.3.3 涂胶和固化

将胶粘剂均匀涂于处理后的胶片表面,涂胶长度和宽度均为 150 mm,在 25 ℃下放置 30 min,合拢试片,加压 1 MPa,在 65 ℃下固化 2 h。

将粘合好的胶片切割成尺寸为 200 mm×150 mm×6 mm 的试样,进行测试。

1.4 测试分析

剥离强度按 GB/T 2791—1995《胶粘剂 T 剥离强度试验方法 挠性材料对挠性材料》进行测试,拉伸速率为 100 mm·min⁻¹。NR 硫化胶表面接触角采用接触角仪测试,测试的液体为去离子水。粘合试样剥离断面形貌采用 SEM 观察,观察前进行表面喷金。

2 结果与讨论

2.1 表面接触角

表面处理方法对 NR 硫化胶表面接触角的影响如表 1 所示。

表 1 表面处理方法对 NR 硫化胶表面接触角的影响

处理方法	接触角/(°)	处理方法	接触角/(°)
未处理	91.09	硫酸处理 ¹⁾	63.70
机械打磨	88.68	次氯酸钠处理	79.96

注:1)处理时间为 10 min。

从表 1 可以看出,经过硫酸处理后,NR 硫化胶表面接触角明显减小,而机械打磨和次氯酸钠处理对 NR 表面改性效果较差。这可能是由于硫酸的磺化作用可以在 NR 表面引入更多极性基团,更好地改善其表面润湿性。

硫酸处理 1,5,10,15 和 30 min 后,NR 硫化胶表面接触角分别为 88.18°,73.37°,63.70°,28.79°和 48.95°。由于 NR 表面是非极性的,因此对水有较大的表面接触角。表面润湿性较差导致了 NR 与极性粘合剂之间的粘合性能不好。随着硫酸处理时间的延长,NR 硫化胶表面接触角先减小后增大,在处理时间为 15 min 时达到最小。

2.2 粘合性能

2.2.1 处理方法的影响

表面处理方法对 NR 硫化胶粘合性能的影响如表 2 所示。

表 2 表面处理方法对 NR 硫化胶粘合性能的影响

处理方法	T 剥离强度/ (kN·m ⁻¹)	失效模式
未处理	1.80	界面破坏
机械打磨	2.34	界面/橡胶破坏
硫酸处理 ¹⁾	8.72	橡胶破坏
次氯酸钠处理	6.46	界面/橡胶破坏

注:1)处理时间为 15 min。

从表 2 可以看出:经过硫酸处理的 NR 硫化胶的 T 剥离强度远大于机械打磨和次氯酸钠处理的 NR 硫化胶;经过硫酸处理的 NR 硫化胶粘合接头从橡胶内部发生了破坏,而次氯酸钠处理的 NR 硫化胶则是从界面和橡胶两处发生破坏(混合破坏)。分析认为:经硫酸处理的 NR 表面的极性基团与粘合剂之间形成了化学键合;采用机械打磨处理时,粘合剂与 NR 硫化胶表面的相互作用力主要是氢键和范德华力等,作用力较弱;酸性次氯酸钠溶液处理 NR 时,溶液中有效氯可以侵蚀 NR 硫化胶表面,同时次氯酸是强氧化性酸,能氧化橡胶表面,通过氧化反应在 NR 硫化胶表面引入极性基因,从而提高其表面极性,但由于氯气容易从溶液中挥发,导致溶液中的有效氯减少,因此次氯酸钠处理效果不及硫酸。

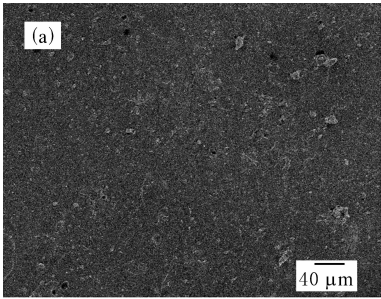
2.2.2 处理时间的影响

硫酸处理 1,5,10,15 和 30 min,NR 硫化胶 T 剥离强度分别为 2.89,3.52,5.40,5.89,8.72 和 3.70 kN·m⁻¹。可以看出,与未处理试样(T 剥离强度为 1.8 kN·m⁻¹)相比,经过硫酸处理 15 min 的试样 T 剥离强度提高近 5 倍。但是,处理时间过长可能导致 NR 硫化胶本身物理性能下降,从而导致 T 剥离强度降低。

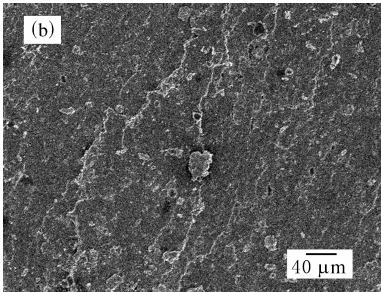
2.3 SEM 分析

NR 硫化胶表面和粘合试样剥离断面的 SEM 照片如图 1~3 所示。

从图 1~3 可以看出:经过硫酸处理后,NR 硫化胶表面出现很多微裂纹,有利于粘合剂更好

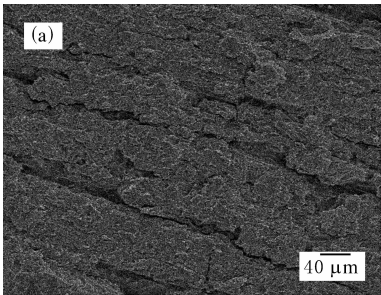


(a) 硫化胶表面

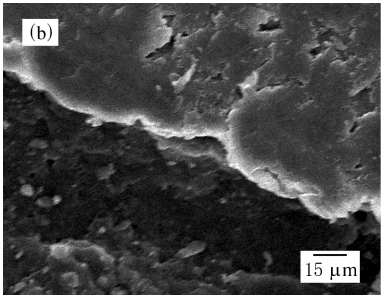


(b) 粘合试样剥离断面(界面破坏)
放大 200 倍。

图 1 未处理 NR 硫化胶表面和粘合试样
剥离断面的 SEM 照片

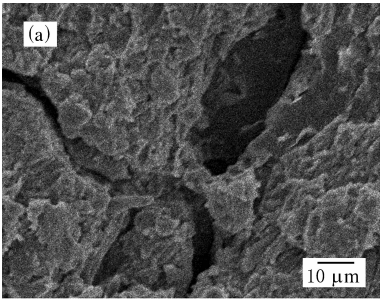


(a) 硫化胶表面(放大 200 倍)

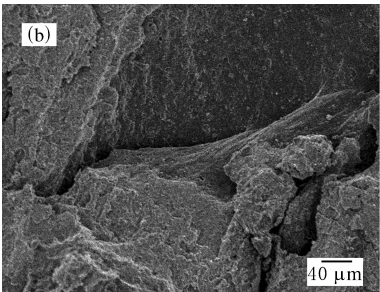


(b) 粘合试样剥离断面(混合破坏,放大 600 倍)
图 2 机械打磨 NR 硫化胶表面和粘合试样
剥离断面的 SEM 照片

地润湿橡胶表面,并且有利于橡胶与粘合剂之间形成锚固效应和机械绞合,从而显著提高粘合性能;机械打磨处理的 NR 硫化胶表面也有一些裂纹,这在一定程度上改善了其表面润湿性,因此其



(a) 硫化胶表面(放大 1 000 倍)



(b) 粘合试样剥离断面(橡胶破坏,放大 200 倍)
硫酸处理时间为 15 min。

图 3 硫酸处理 NR 硫化胶表面和粘合试样
剥离断面的 SEM 照片

粘合性能也有一定程度提高,但效果不如硫酸处理;未处理的 NR 硫化胶在粘合界面处发生破坏,这主要是由于其表面含有硅油等非极性的物质,影响了表面润湿性,从而降低了粘合性能。

3 结论

经过硫酸处理适当时间后,NR 硫化胶与水的表面接触角明显减小,表面润湿性改善,粘合性能显著提高。硫酸处理 NR 硫化胶的粘合性能优于机械打磨和次氯酸钠处理的 NR 硫化胶。

参考文献:

[1] 张海,赵素合. 橡胶及塑料加工工艺[M]. 北京:化学工业出版社,1997.
[2] Pettit D, Carter A R. Behaviour of Urethane Adhesives on Rubber Surfaces[J]. The Journal of Adhesion, 1973, 5(4): 333-349.
[3] Oldfield D, Symes T E F. Surface Modification of Elastomers for Bonding[J]. The Journal of Adhesion, 1983, 16(2): 77-95.
[4] Cepeda-Jiménez C M, Pastor-Blasa M M, Ferrándiz-Gómez T P, et al. Influence of the Styrene Content of Thermoplastic Styrene-Butadiene Rubbers in the Effectiveness of the Treatment with Sulfuric Acid[J]. International Journal of Adhe-

- sion and Adhesives, 2001, 21(2): 161-172.
- [5] Desai S D, Emanuel A L, Sinha V K. Polyester Polyol-Based Polyurethane Adhesive; Effect of Treatment on Rubber Surface[J]. Journal of Polymer Research, 2003, 10(3): 141-149.
- [6] Romero-Sánchez M D, Martín-Martínez J M. Surface Modifications of Vulcanized SBR Rubber by Treatment with Atmospheric Pressure Plasma Torch[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2006, 26(5): 345-354.
- [7] Tyczkowski J, Krawczyk I, Wozniak B. Modification of Styrene-Butadiene Rubber Surfaces by Plasma Chlorination[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 174(75): 849-853.
- [8] Romero-Sánchez M D, Walzak M J, Torregrosa-Maciá R, et al. Surface Modifications and Adhesion of SBS Rubber Containing Calcium Carbonate Filler by Treatment with UV Radiation[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2007, 27(6): 434-445.
- [9] Romero-Sánchez M D, Pastor-Blas M M, Martín-Martínez J M. Treatment of a Styrene-Butadiene-Styrene Rubber with Corona Discharge to Improve the Adhesion to Polyurethane Adhesive[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2003, 23(1): 49-57.
- [10] 石锐, 田明, 齐卿, 等. 橡胶表面改性的方法[J]. 橡胶工业, 2006, 53(3): 186-191.

收稿日期: 2011-06-12

Influence of Surface Treatment on Adhesion Property of NR

NIU Hui-jun, CUI Yan-yun, ZHANG Fei, ZHANG Zhi-yi, LIU Ya-qing

(North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The influence of three surface treatment methods on the interface adhesion property of NR was investigated, i. e. mechanical polishing, sulfuric acid treatment and sodium hypochlorite treatment. The results showed that, treated with sulfuric acid, the contact angle of NR vulcanizate with water decreased significantly, the wettability improved, and the adhesion property increased significantly. The adhesion property of NR vulcanizate treated with sulfuric acid was better than that of NR vulcanizate treated with mechanical polishing or sodium hypochlorite.

Key words: NR; surface treatment; adhesion property

埃克森美孚化工 Vistalon™ EPDM 配方 助力应用开发加速

中图分类号: F276.7; TQ333.4 文献标志码: D

2011 年 10 月 18 日, 埃克森美孚化工宣布开发了一个 Vistalon™ EPDM 示范配方工具包, 从而可使客户能够快速且经济有效地开发出可满足最为苛刻行业规范的混合物。这项在埃克森美孚化工的高级技术支持中最新增加的内容为大规模制造提供了量身定夺的示范配方, 其中包括针对目标应用的相关测试结果。

目前已开发出 50 种配方, 这些配方已作为 Vistalon™ EPDM 50 周年纪念标志隆重推出。客户访问 www.vistalon.com 即可获取所有配方。

据悉, 这些配方与当前的应用和工艺中所采

用的配方非常相近, 因此客户可以使用这些配方开发新的应用, 或作为一种辅助手段来进行替代现有牌号的研究。新配方可以大幅节约实验室开发所需的时间, 通过加速合格性评估和缩短上市时间提高生产效率。

这些配方的市场应用范围广泛, 其中包括汽车(海绵和致密耐候密封件、软管、制动系统以及模压密封件和垫片)、包括屋顶用材在内的护板物品、电气(绝缘和护套的中压电缆)、工业软管以及机械橡胶制品(模制和挤压型密封件、垫片及带类)。客户不仅可以在线获取这些配方, 还可与世界各地的技术专家一起更为详细地探讨这些配方, 并了解它们如何适用于各种特定用途。

(本刊编辑部 黄丽萍)