

间-甲-白-钴粘合体系对天然橡胶/氯丁橡胶并用胶与镀铜钢丝粘合性能的影响

李利, 田倩*, 宋伟

(青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061)

摘要: 研究间-甲-白-钴粘合体系对天然橡胶(NR)/氯丁橡胶(CR)并用胶与镀铜钢丝粘合性能的影响。结果表明: 选择NR/CR并用比为80/20, 采用间-甲-白-钴粘合体系, 当SL-3020/RA-65/白炭黑/硼酰化钴用量比为1/3/15/2时, NR/CR并用胶与镀铜钢丝的物理性能和粘合性能较好。

关键词: 间-甲-白-钴粘合体系; 天然橡胶; 氯丁橡胶; 并用胶; 镀铜钢丝; 粘合性能

中图分类号: TQ330.38⁺7; TQ332; TQ333.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2018)00-0000-04

随着社会的不断发展以及工业现代化水平的不断提高, 橡胶制品的需求量呈现逐年增大的趋势。橡胶材料具有较好的弹性和缓冲能力, 在减震领域应用广泛。橡胶与金属粘合可以将橡胶的高弹性与金属的高强度结合起来, 从而获得具有高强度和减震功能的产品^[1-5]。橡胶与金属的粘合广泛地应用在轮胎的帘布层中, 制备具有耐疲劳、耐热和耐老化等性能的帘布部件^[6-8], 以提高轮胎的抗撕裂性能。国内外研究者对橡胶与金属之间的粘合问题进行了大量研究^[9-15]。胶料中加入的粘合剂品种和用量是影响橡胶与金属粘合的重要因素^[16]。

本工作选择天然橡胶(NR)与氯丁橡胶(CR)并用, 探讨在相同硫化体系下NR与CR的最佳并用比, 并研究在此并用比下间-甲-白-钴粘合体系对NR/CR并用胶物理性能和粘合性能的影响, 以期找到NR/CR并用胶的最佳粘合体系。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 标准胶, 上海泰胶国际贸易有限公司提供; CR, 牌号232, 重庆长寿捷圆化工有限公司产

品; 白炭黑, 德国德固赛公司产品; 炭黑N330, 百利联颜料制品有限公司产品; 间苯二酚给予体, SL-3020, 华奇(中国)化工有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

BL-6157型两辊开炼机, 东莞市宝轮精密检测仪器有限公司产品; QLB-400×400×2型平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品; M2000-AN型无转子硫化仪和GT-7017-N(M/L)型老化箱, 中国台湾高铁检测仪器有限公司产品; TS2005b型拉力试验机和UM-2050型门尼粘度计, 中国台湾优肯科技股份有限公司产品; XSM-500型橡塑试验密炼机, 上海科创橡塑机械设备有限公司产品。

1.3 试样制备

先对NR/CR并用胶进行塑炼, 然后进行胶料混炼。塑炼工艺为: 将NR和CR同时添加到密炼机中, 塑炼1 min, 排胶、剪片待用。混炼工艺为: 密炼室初始温度为70℃, 转子转速为60 r·min⁻¹, 将冷却后的并用胶添加到密炼机中, 混炼1 min; 添加小料, 混炼1 min; 添加炭黑N330, 混炼1 min; 同时添加芳烃油和白炭黑, 混炼1 min; 待混炼胶温度达到110℃后30~45 s进行排胶; 混炼胶在开炼机上过辊2~3次进行冷却, 依次加入粘合剂RA-65、促进剂DM、氧化锌和硫黄, 左右割刀5次, 打三角包和圆包若干次, 待混合均匀后薄通6~8次, 下片, 冷却待用。

混炼胶在平板硫化机上硫化, 硫化条件为150

基金项目: 山东省自然科学基金资助项目(ZR2016EEM45)

作者简介: 李利(1972—), 女, 安徽寿县人, 青岛科技大学教授, 博士, 主要从事高分子材料及其相关设备的研究工作。

*通信联系人(741691127@qq.com)

$^{\circ}\text{C} \times 1.3t_{90}$ 。

1.4 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 NR/CR并用比对胶料性能的影响

NR/CR并用比对胶料性能的影响见表1。

项 目	NR/CR并用比					
	100/ 0	90/ 10	80/ 20	70/ 30	60/ 40	50/ 50
门尼粘度[ML(1+ 4)100 $^{\circ}\text{C}$]	51	57	59	65	72	81
邵尔A型硬度/度	54	58	62	57	55	53
100%定伸应力/MPa	2.63	3.43	3.46	3.68	3.81	2.97
300%定伸应力/MPa	11.25	13.72	13.15	13.52	12.46	11.78
拉伸强度/MPa	21.24	22.26	24.54	20.81	20.08	19.52
体积电阻率 $\times 10^{-12}/$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)	24.85	28.75	38.55	12.49	7.35	6.35

注:基本配方为NR/CR 100,炭黑N330 30,白炭黑 20,氧化锌 6,氧化镁 3,硬脂酸 0.5,芳烃油 10,防老剂RD 1,防老剂4020 3,SL-3020 1,硼酰化钴 1,粘合剂RA-65 1,硫磺 4,促进剂DM 0.3。

从表1可以看出:随着CR用量的增大,胶料的门尼粘度逐渐增大,这是因为NR是非极性橡胶,而CR是极性橡胶,两种不同极性的橡胶共混效果较差,因此门尼粘度呈增大趋势;硫化胶的硬度和拉伸强度先增大后减小,当NR/CR并用比为80/20时,硬度和拉伸强度最大,此并用比的胶料可以应用在要求高缓冲、拉伸强度较高的场合,例如高层楼房的底部缓冲层。一般来说,定伸应力越大,硫化胶的交联密度越大,当NR/CR并用比为80/20时,硫化胶的100%和300%定伸应力均相对较大,因此交联密度也相对较大。

从表1还可以看出,随着CR用量的增大,硫化胶的体积电阻率先增大后减小,当NR/CR并用比为80/20时,体积电阻率最大,这是因为在特定硫化体系下,硫化胶生成的交联网络较多,能够在很大程度上阻止炭黑N330在硫化胶中的运动,从而使硫化胶的体积电阻率增大。

综上所述,在特定硫化体系下,当NR/CR并用比为80/20时,硫化胶的硬度、定伸应力、拉伸强度和体积电阻率均相对较大,当CR用量超过20份时,

胶料的门尼粘度增大。因此,后续试验中NR/CR并用胶的并用比选择80/20。

2.2 间-甲-白-钴粘合体系对NR/CR并用胶性能的影响

间-甲-白-钴粘合体系配方见表2。

组 分	配方编号							
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
SL-3020	1	1	1	3	3	3	5	5
RA-65	1	3	5	1	3	5	1	3
白炭黑	15	15	15	15	15	15	15	15
硼酰化钴	1	2	3	2	3	1	3	1

注:基本配方为NR/CR 80/20,炭黑N330 30,氧化锌 6,氧化镁 3,硬脂酸 0.5,芳烃油 10,防老剂RD 1,防老剂4020 3,硫磺 4,促进剂DM 0.3。

2.2.1 门尼粘度和物理性能

间-甲-白-钴粘合体系对NR/CR并用胶门尼粘度和物理性能的影响见表3。

配方 编号	门尼粘度[ML (1+4)100 $^{\circ}\text{C}$]	邵尔A型硬度/度	拉伸强度/MPa
1 [#]	52	54	24.49
2 [#]	56	56	23.24
3 [#]	60	58	21.65
4 [#]	57	54	22.31
5 [#]	62	56	21.81
6 [#]	65	58	22.21
7 [#]	63	54	21.87
8 [#]	66	57	21.43

从表3可以看出:随着SL-3020和RA-65用量的增大,胶料的门尼粘度呈增大趋势,这主要是因为SL-3020和RA-65生成具有粘合作用的树脂,在一定程度上影响了胶料的流动性,从而导致胶料的门尼粘度增大;随着粘合体系用量的增大,硫化胶的拉伸强度呈减小趋势,这主要是由于粘合体系本身不具有补强作用,当其用量增大时,在一定程度上导致补强体系和硫化体系所占比例减小,使硫化胶的拉伸强度减小;SL-3020和硼酰化钴的用量对硫化胶的邵尔A型硬度影响不大;随着RA-65用量的增大,硫化胶的硬度逐渐增大。

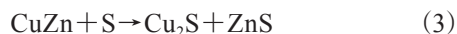
2.2.2 粘合性能

胶料的硫化和粘合是同时发生的,硫化和粘合过程中会发生以下化学反应:

硫化反应:



粘合反应:



当催化剂硼酰化钴的用量过大时,容易导致硫化亚铜转变成硫化铜,硫化铜不具有粘合作用,不利于粘合。

间-甲-白-钴粘合体系对镀铜钢丝抽出力的影响见表4。

表4 间-甲-白-钴粘合体系对镀铜钢丝
抽出力的影响

项 目	配方编号							
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
老化前	304	488	436	380	305	287	305	280
100℃×24 h	356	506	478	431	362	331	364	308
老化后								
水浸泡后 ¹⁾	287	464	408	337	264	265	255	251

注:1) 浸泡条件为100℃×24 h。

从表4可以看出,当SL-3020/RA-65/白炭黑/硼酰化钴用量比为1/3/15/2时,镀铜钢丝的抽出力在老化前为488 N,老化后达到506 N,水浸泡后达到464 N,在所有配方胶料中均为最大值。这主要是因为:(1)SL-3020和RA-65的用量过小时,胶料生成的粘合树脂浓度较低,无法使镀铜钢丝完全粘合;(2)硼酰化钴用量过小时,粘合反应速率低,起不到良好的催化作用,当其用量超过2份时,粘合反应速率过大,在同一硫化时间下,过快的反应会导致真正具有粘合作用的Cu₂S转变成脆性的CuS,进而造成粘合力降低。

综上所述,胶料最优配方为:NR/CR 80/20,炭黑N330 30,白炭黑 15,氧化锌 6,氧化镁 3,芳烃油 10,硬脂酸 0.5,防老剂RD 1,防老剂4020 3,SL-3020 1,RA-65 3,硼酰化钴 2,硫黄 4,促进剂DM 0.3。

3 结论

(1)当NR/CR并用比为80/20时,硫化胶的硬度、拉伸强度和体积电阻率最大,综合性能较好。

(2)在间-甲-白-钴粘合体系中,SL-3020和硼酰化钴的用量对硫化胶硬度的影响不大,而随着

RA-65用量的增大,硫化胶的硬度逐渐增大。

(3)在间-甲-白-钴粘合体系中,当SL-3020/RA-65/白炭黑/硼酰化钴用量比为1/3/15/2时,NR/CR并用胶与镀铜钢丝的粘合性能较好。

(4)间-甲-白-钴粘合体系用量会影响NR/CR并用胶的物理性能,在保证粘合力的基础上应尽量减小粘合体系用量。

参考文献:

- [1] 李利,肖培光,刘潇冬,等. 粘合助剂对橡胶钢丝帘线静/动态粘合性能的影响[J]. 特种橡胶制品,2016,37(6):10-14.
- [2] Lity Alen Varghese, Eby Thomas Thachil. Studies on the Adhesive Properties of Neoprene-Phenolic Blends[J]. Journal of Adhesion Science and Technology,2004,18(2):305-314.
- [3] 姚印华,黄瑞民,高超锋. 氯丁橡胶热老化性能的研究[J]. 应用化工,2008,37(8):970-971.
- [4] Sae-oui P, Sirisinha C, Thepsuwan U. Property Modification of Chloroprene Rubber by Addition of Ultra-fine Acrylic Rubber Powder [J]. Plastics Rubber and Composites, 2014, 43(7):211-216.
- [5] 马兴法,王仲平,宋风华. 金属-橡胶硫化粘接研究进展[J]. 功能高分子学报,2000,13(1):103-106.
- [6] 周顺旭,刘谦,单国玲. 钴盐对钢丝帘线与橡胶粘合性能的影响[J]. 轮胎工业,1997,17(12):18-21.
- [7] 郑春雷. 基于橡胶与金属粘接性能的影响因素探索[J]. 化工管理,2016(17):48.
- [8] 李涛,辛振祥. 螺杆钻具定子衬胶工艺对橡胶与金属粘合强度的影响[J]. 橡胶工业,2015,62(8):485-489.
- [9] 马明强,赵鑫,史新妍. 动态疲劳对钢丝帘线/橡胶粘合性能的影响[J]. 橡胶工业,2015,62(2):80-84.
- [10] 宋修信,周永胜. 直接粘合体系对天然橡胶与镀黄铜钢丝帘线粘合的影响[J]. 轮胎工业,1995,15(1):8-11.
- [11] 郑晖,曾凡伟. 橡胶与金属骨架材料粘合强度的影响因素[J]. 橡胶工业,2013,60(11):697-701.
- [12] Ramzy A G, Hagvall L, Pei M N, et al. Investigation of Diethylthiourea and Ethyl Isothiocyanate as Potent Skin Allergens in Chloroprene Rubber [J]. Contact Dermatitis,2015,72(3):139-146.
- [13] 刘天哲. 粘合体系对橡胶-镀锌钢丝绳粘合性能的影响研究[J]. 橡胶工业,2018,65(3):299-303.
- [14] 张琳,王玉海,刘震. 白炭黑对橡胶-钢丝粘合性能的影响[J]. 橡胶工业,2018,65(3):294-298.
- [15] 李要山,陈朝晖,董学腾. 羟甲基化木质素/白炭黑并用对丁腈橡胶与镀铜钢丝粘合性能的影响[J]. 橡胶工业,2017,64(3):144-148.
- [16] 马忠禄,陈益民,朱涛,等. 三种粘合剂在氟橡胶与金属粘合试验中的对比[J]. 橡胶工业,1994,41(8):472-474.

收稿日期:2018-04-16

Effects of Resorcinol-formaldehyde resin-Silica-Cobalt Boroylate System on Adhesion Property between NR/CR Blend and Brass Plated Steel Wire

LI Li, TIAN Qian, SONG Wei

(Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China)

Abstract: The effects of resorcinol-formaldehyde resin-silica-cobalt boroylate system on the adhesion property between NR/CR blend and brass plated steel wire were investigated. The results showed that when the blend ratio of NR/CR was 80/20 and the dosage ratio of SL-3020/RA-65/silica/cobalt boroylate was 1/3/15/2 in resorcinol-formaldehyde resin-silica-cobalt boroylate adhesion system, the physical properties of NR/CR blend and its adhesion property to brass plated steel wire was better.

Key words: resorcinol-formaldehyde resin-silica-cobalt boroylate system; NR; CR; blend; brass plated steel wire; adhesion property