

氯丁橡胶-黄铜粘合界面微量元素含量对粘合力的影响

李利, 万呈呈*, 杨林彬, 谢添

(青岛科技大学 机电工程学院, 山东 青岛 266061)

摘要:对填充不同炭黑品种氯丁橡胶(CR)(硫化胶)-黄铜粘合界面微量元素含量与粘合力的关系进行分析,研究老化前、热老化后和水浸泡后CR-黄铜粘合界面微量元素含量的变化,以及化学粘合和物理粘合时CR-黄铜粘合界面微量元素含量对粘合力的影响。结果表明:化学粘合时,热老化后CR-黄铜粘合界面的S元素质量分数、Cu元素质量分数和S元素/Cu元素质量分数比增大,粘合力增大;水浸泡后CR-黄铜粘合界面的S元素质量分数减小,Cu元素质量分数增大,粘合力减小;物理粘合时,热老化后和水浸泡后CR-黄铜粘合界面的微量元素质量分数变化不大,其微量元素质量分数不能表征粘合力大小。

关键词:氯丁橡胶;黄铜;粘合界面;微量元素;粘合力;化学粘合;物理粘合

中图分类号:TQ333.5;TQ330.38⁺7

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2019)08-0573-04

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2019.08.0573

橡胶是具有可逆形变的高弹性聚合物材料,在室温下富有弹性,在很小的外力作用下能产生较大形变,去除外力后又恢复原状。橡胶属于完全无定形聚合物,其玻璃化温度较低,相对分子质量较大,加工后橡胶制品具有弹性、绝缘性、不透水、不透空气等特点,广泛应用于工业和生活各方面。金属是一种具有光泽、延展性、高强度、导电性和导热性等的物质,多数金属的化学性质较活泼,以化合态存在于自然界中,只有极少数金属如金、银等以游离态存在。金属是现代工业中非常重要的材料。橡胶与金属的粘合可以将橡胶的高弹性、气密性和水密性与金属的高强度等特点结合,从而获得符合实际要求的复合材料。

橡胶与金属的粘合一般分为物理粘合和化学粘合,物理粘合依靠粘合剂在高温高压作用下使橡胶与金属粘合,常用的粘合剂主要有开姆洛克系列产品;化学粘合主要依靠在橡胶配方中添加化学物质,在高温高压下橡胶与金属发生化学反应,生成具有强力的化学键,常见的化学粘合体系

有间-甲-白-钴粘合体系^[1-9]。

本工作对填充不同炭黑品种氯丁橡胶(CR)(硫化胶)-黄铜粘合界面微量元素含量与粘合力的关系进行分析,研究热老化和水浸泡后粘合界面微量元素的变化,以及采用化学粘合和物理粘合时粘合界面微量元素含量对粘合力的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

CR,牌号2442,重庆长寿捷圆化工有限公司产品;炭黑N550,N115和N234,上海卡博特化工有限公司产品;白炭黑,德国赢创工业集团产品;环保芳烃油,牌号V700,德国汉圣化工集团产品;粘合剂SL-3022,华奇(中国)化工有限公司产品;六甲氧基甲基蜜胺复合物(粘合剂RA-65),常州曙光化工厂产品;癸酸钴(Co20),浙江黄岩力恒化试有限公司产品;硬脂酸,青岛捷龙化工有限公司产品;黄铜丝,牌号H68,广东泰鑫金属材料有限公司产品。

1.2 试验配方

1[#]配方:CR 100,炭黑N550 30,白炭黑15,环保芳烃油 10,防老剂RD 1,防老剂4010 2,粘合剂SL-3022 3,粘合剂RA-65 1,癸酸

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加工机械的教学和科研工作。

*通信联系人(15610059638@163.com)

钴 0.6,硬脂酸 0.5,氧化镁 2,氧化锌 4,硫黄 2,促进剂DM 0.15。

2[#]配方:除炭黑N115等量替代炭黑N550外,其余组分和用量同1[#]配方。

3[#]配方:除炭黑N234等量替代炭黑N550外,其余组分和用量同1[#]配方。

1.3 主要设备和仪器

BL-6157型两辊开炼机,宝轮精密检测仪器有限公司产品;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;QLB-400×400×2型平板硫化机,上海第一橡胶机械厂有限公司产品;M-2000-AN型无转子硫化仪,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;TS 2005b型拉力试验机,中国台湾优肯科技股份有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 混炼工艺

胶料混炼在密炼机中进行,密炼机初始温度为70℃,转子转速为70 r·min⁻¹,总混炼时间为5 min,排胶温度为110℃,混炼工艺为:CR和小料→混炼1 min→炭黑→混炼1 min→白炭黑和芳烃油→混炼1 min(每隔50 s提压砵1次,共计2次)→排胶;胶料冷却后在开炼机上依次加入粘合剂RA-65、促进剂DM、氧化锌和硫黄→左右割刀数次,打三角包及圆包若干次→待混合均匀后通薄8次、下片,冷却待用。

1.4.2 硫化工艺

混炼胶在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为15℃/10 MPa×60 min。硫化胶于室温下冷却8 h后进行性能测试。

1.5 性能测试

各项性能均按相应国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 化学粘合

本试验配方采用间-甲-白-钴粘合体系,间为粘合剂SL-3022,甲为粘合剂RA-65,白为白炭黑,钴为葵酸钴,粘合反应机理为间、甲在高温高压下生成具有粘合作用的树脂并参与CR与黄铜的粘合反应,同时在钴盐的催化作用下加速硫黄与黄铜之间的反应,生成具有一定键价力的铜硫化合物和硫锌化合物,不同价态的元素键价力不同,从而

导致CR与黄铜的粘合力不同。

填充不同炭黑品种CR-黄铜粘合界面的粘合力如表1所示。

表1 填充不同炭黑品种CR-黄铜粘合界面的粘合力 N

炭黑品种	老化前	热老化 ¹⁾ 后	水浸泡 ²⁾ 后
N550	387.4	339.6	340.6
N115	238.1	290.9	208.5
N234	255.1	313.6	233.0

注:1)热老化条件为100℃×24 h;2)水浸泡条件为室温×24 h。

从表1可以看出,填充不同炭黑品种CR-黄铜粘合界面老化前、热老化后和水浸泡后的粘合力不同。其原因为:一方面不同牌号的炭黑径粒和比表面积不同,其在橡胶基体中分散效果不同;另一方面CR-黄铜粘合界面经热老化和水浸泡后,炭黑的膨胀和吸水率不同。

CR-黄铜粘合界面主要发生以下化学反应,其中 $1 < a \leq 2$ 。

硫化反应:(1) $CR + ZnO + CR \rightarrow CR - ZnO - CR$;
(2) $CR + S + CR \rightarrow CR - S - CR$ 。

粘合反应:(1) $aCuZn + (1+a)S \xrightarrow{\text{葵酸钴}} Cu_aS + aZnS$;
(2) $Cu_aS + CR - S \rightarrow Cu_a - S - S - CR$ 。

当粘合反应过快时: $Cu_2S + S \rightarrow 2CuS$ 。

研究微量元素对CR-黄铜粘合界面粘合力的影响时,选取老化前、热老化后和水浸泡后CR-Cu黄铜粘合界面粘合力适中的硫化胶,即选用添加炭黑N234的硫化胶。对老化前、热老化后和水浸泡后CR-黄铜粘合界面的微量元素进行红外能谱分析,结果如表2所示。

表2 老化前、热老化后和水浸泡后CR-黄铜粘合界面的微量元素质量分数

试验条件	质量分数×10 ²			质量分数比	
	S元素	Cu元素	Zn元素	S元素/ Cu元素	S元素/ Zn元素
老化前	2.44	12.87	9.22	0.19	0.26
热老化 ¹⁾ 后	12.30	35.59	11.92	0.35	1.03
水浸泡 ²⁾ 后	1.53	22.31	7.03	0.068	0.22

注:同表1。

由表2可以看出,热老化后CR-黄铜粘合界面的S元素、Cu元素和Zn元素含量增大。其原因为:硫化胶在高温下发生反应 $[aCuZn + (1+a)S \rightarrow Cu_aS + aZnS, Cu_aS + CR - S \rightarrow Cu_a - S - S - CR]$,

导致CR-黄铜粘合界面的S元素和Cu元素含量增大。热老化后S元素/Cu元素质量分数比增大,说明硫化胶在热老化过程中生成的CuS较多,虽然CuS的键价力小于Cu₂S,但热老化后Cu元素含量增大,因此CR-黄铜粘合界面的粘合力增大。水浸泡后S元素和Zn元素含量减小,Cu元素含量增大,CR与Cu之间的粘合力减小。其原因为:硫化胶在湿热老化过程中Cu与O₂发生反应生成CuO,CuO不具有粘合作用,从而使CR与Cu之间的粘合力减小。CR与Cu之间的粘合力随着S元素/Zn元素质量分数比增大而增大。

2.2 物理粘合

本试验物理粘合剂选取开姆洛克205和开姆洛克专用稀释剂(体积比为1:0.3),均匀涂覆于黄铜丝表面。填充不同炭黑品种CR-黄铜粘合界面(使用物理粘合剂)的粘合力如表3所示。

表3 填充不同炭黑品种CR-黄铜粘合界面(使用物理粘合剂)的粘合力

炭黑品种	物理粘合剂)的粘合力		
	老化前	热老化 ¹⁾ 后	水浸泡 ²⁾ 后
N550	690.1	555.0	611.1
N115	405.3	395.2	388.2
N234	475.6	484.1	501.4

注:同表1。

从表3可以看出,添加炭黑N550的CR-黄铜粘合界面老化前、热老化后和水浸泡后粘合力均最大。其原因为:一方面物理粘合时黄铜丝抽出力受炭黑结构影响较大,填充炭黑N550的胶料门尼粘度较低,流动性较好,其与粘合剂及黄铜丝接触更充分;另一方面在热老化时,胶料中白炭黑吸收的水分以化合态形式存在,减小了胶料的腐蚀速率;炭黑N550的粒子半径较大,其胶料混炼及硫化与粘合过程中白炭黑分散更均匀,有助于白炭黑吸收水分。

对老化前、热老化后及水浸泡后添加炭黑N550的CR-黄铜粘合界面(使用物理粘合剂)的微量元素进行红外能谱分析,结果如表4所示。

由表4可以看出,热老化后和水浸泡后,CR-黄铜粘合界面的S元素和Cu元素质量分数略有增大,但变化不大。其原因为:采用物理粘合时,CR与Cu通过粘合剂在高温高压下进行粘合,粘合面即粘合剂,因此在热老化后和水浸泡后CR-黄铜粘合

表4 老化前、热老化后和水浸泡后CR-黄铜粘合界面(使用物理粘合剂)的微量元素质量分数

试验条件	质量分数×10 ²			质量分数比	
	S元素	Cu元素	Zn元素	S元素/ Cu元素	S元素/ Zn元素
老化前	0.83	0.54	0.57	1.54	1.46
热老化 ¹⁾ 后	0.90	0.61	0.48	1.48	1.88
水浸泡 ²⁾ 后	0.87	0.55	0.84	1.58	1.03

注:同表1。

界面的微量元素含量变化不大。综上可知,通过物理粘合的CR-黄铜粘合界面微量元素含量不能准确反映粘合力大小。

3 结论

(1) 化学粘合时,CR-黄铜粘合界面的S元素质量分数、Cu元素质量分数以及S元素/Cu元素质量分数比增大,粘合力增大;水浸泡后填充不同炭黑品种CR-黄铜粘合界面的S元素质量分数减小,Cu元素质量分数增大,粘合力减小。

(2) 通过物理粘合时,老化后和水浸泡后填充不同炭黑品种CR-黄铜粘合界面的微量元素变化不大,其微量元素含量不能表征粘合力大小。

参考文献:

- [1] 黄中华,金波,刘少军. 深海高压舱密封性能评价研究[J]. 浙江大学学报(工学版),2007,41(5):791-793.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 郑晖,曾凡伟. 橡胶与金属骨架材料粘强度的影响因素[J]. 橡胶工业,2013,60(11):697-701.
- [5] 于凯本,林广义,宗乐,等. 白炭黑对与黄铜粘合的氯丁橡胶胶料性能的影响[J]. 橡胶工业,2019,66(3):194-198.
- [6] Lity Alen, Varghese, Eby Thomas, et al. Studies on the Adhesive Properties of Neoprene-phenolic Blends[J]. Journal of Adhesion Science and Technology,2004,18(2):1-4.
- [7] 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,2008,27(8):970-971.
- [8] 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.
- [9] Ahmad G Ramzy, Lina Hagvall, Mansoureh N Pei, et al. Investigation of Diethylthiourea and Ethyl Isothiocyanate as Potent Skin Allergens in Chloroprene Rubber[J]. Contact Dermatitis, 2015, 72(3):139-146.

收稿日期:2019-04-16

Effect of Trace Element Content on Adhesion of CR-Brass Bonding Interface

LI li, WAN Chengcheng, YANG Linbin, XIE Tian

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

Abstract: The trace element content in the bonding interface of chloroprene rubber (CR) (vulcanizate) filled with different types of carbon black and brass was studied, and the relationship between the trace element content and CR-brass adhesion was analyzed. The changes of trace element content in the CR-brass bonding interface after thermal aging and water immersion were investigated, and the effects of trace element content in the CR-brass bonding interface by chemical bonding and physical bonding on the adhesion were studied, respectively. The results showed that, after thermal aging, the mass fractions of element S and Cu of CR-brass bonding interface by chemical bonding, and their ratio, increased, and the adhesion increased. After water immersion, the mass fraction of element S by chemical bonding decreased, the mass fraction of Cu increased, and the adhesion decreased. After thermal aging and water immersion, the trace element content of CR-brass bonding interface by physical bonding had little change, and it could not be used to characterize the adhesion strength.

Key words: CR; brass; bonding interface; trace element; adhesion; chemical bonding; physical bonding

弗雷德为超高性能轿车领域提供全天候轮胎
美国《现代轮胎经销商》(www.moderntiredealer.com) 2019年3月25日报道:

阿波罗弗雷德有限责任公司在欧洲市场推出了全新的弗雷德 Quatrac Pro全天候轮胎(见图1)。公司表示,这是第1款专为超高性能(UHP)轿车领域以及阿尔法·罗密欧Stelvio、沃尔沃XC90和宝马5系列等高端车型设计的全天候轮胎。



图1 弗雷德Quatrac Pro全天候轮胎

Quatrac Pro轮胎的规格为431.8~533.4 mm (17~21英寸)。弗雷德Quatrac 5全天候轮胎将继续提供较小规格产品。

Quatrac Pro轮胎在干燥和潮湿条件下均具有最佳操控性和短制动距离。与上代Quatrac 5轮胎(开发规格为245/45 R18 100Y XL)相比,新品

Quatrac Pro轮胎的湿抓着力提高了10%以上,雪地操控性提高了5%。

与其他弗雷德轮胎一样,Quatrac Pro轮胎具有意大利设计公司乔治亚罗设计的标志性完美外观。

Quatrac Pro轮胎集成的先进技术包括较宽的纵向花纹沟和胎肩分流花纹沟,优化的排水性能,即使在高速行驶时也可以通过减小湿地制动距离来提高安全性。宽的中央条形花纹为UHP轿车提供满足要求的转向灵敏度和操控性。

Quatrac Pro轮胎采用的先进胶料具有较高的白炭黑和树脂含量,可确保其在湿滑路面和雪地上的牵引力,同时在胎面中部采用刀槽花纹使轮胎获得均匀的压力分布,以提升在雪地上的牵引力。独特的冬季轮胎和夏季胎侧保证了轮胎的全天候高性能,雪花标志表示其符合欧盟冬季轮胎法规(ECE R117)。

Quatrac Pro轮胎共有50种规格,其中29种规格具有Y速度等级(速度高达300 km·h⁻¹);14种规格为独特的全天候款式,包括适用于宝马X5后轴的315/35 R20规格产品。

(许亚双摘译 赵敏校)