

原材料·配方

酚醛树脂/氯丁橡胶胶粘剂的制备及其对45[#]钢与天然橡胶粘接性能的影响

刘晓庆,赵贵哲,刘亚青,廉青松,安 东,张志毅*

(中北大学 纳米功能复合材料山西省重点实验室,山西 太原 030051)

摘要:通过正交试验研究酚醛树脂/氯丁橡胶(CR)胶粘剂主要成分对45[#]钢与天然橡胶(NR)粘接性能的影响,通过极差分析确定因子与水平优化组合,并进行试验验证。结果表明,酚醛树脂/CR胶粘剂中白炭黑用量、偶联剂种类和酚醛树脂用量是影响45[#]钢与NR粘接性能的主要因素,胶粘剂主要成分优化组合为4份白炭黑、80份酚醛树脂、20份氯化天然橡胶和8份偶联剂KH550,该优化组合下制得的胶粘剂的耐热性能与胶膜耐水性能良好,45[#]钢与NR粘接的单向拉伸剪切强度可达4.57 MPa。

关键词:酚醛树脂/氯丁橡胶胶粘剂;正交试验设计;45[#]钢;天然橡胶;粘接性能;偶联剂

中图分类号:TQ330.38⁺7;TQ333.5

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2021)04-0269-07

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2021.04.0269



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

氯丁橡胶(CR)由氯丁二烯1,4-聚合而成,分子呈规则的线性排列,结构规整性强,易结晶,自补性强,分子间作用力大,在外力作用下分子不易产生滑脱^[1-2]。这类橡胶结晶速度快,内聚力大,即使在室温下不硫化也具有较大的初粘力和突出的粘着性。此外,CR分子结构中,氯原子质量分数为0.4左右,碳氢原子质量分数为0.59左右,燃烧值很低,具有优异的耐热老化、耐臭氧老化和耐气候老化性能^[3-4]。酚醛树脂含有羟基与羟甲基等极性基团,对金属和玻璃等光滑表面有良好的吸附作用力。CR和酚醛树脂配制成酚醛树脂/CR胶粘剂可以实现金属、皮革、陶瓷木材及橡胶之间的自粘或互粘^[5]。

一般酚醛树脂/CR胶粘剂至少包含CR、酚醛树脂、交联剂和填料。目前,市场上酚醛树脂/CR

胶粘剂(如Chemlok205胶粘剂)对极性橡胶与金属粘接良好,但有关酚醛树脂/CR胶粘剂对非极性橡胶与金属粘接的相关报道极少且粘接强度低,商业酚醛树脂/CR胶粘剂配方也处于高度保密状态。

白炭黑具有优异的补强、增稠和触变性能,作为胶粘剂中的填料可以防止胶粘剂在贮存期间的沉淀及固化期间的流挂现象,适量加入可以提高粘接强度^[6-7]。有机硅烷偶联剂是两端各带不同性质的活性基团的低分子化合物,其两端不同性质的活性基团通过化学反应可以将两种不同性质的物质连接起来,一端的活性基团与无机物表面结合,另一端的活性基团在胶粘剂与被粘物之间充当“架桥”的作用,从而增大它们之间的结合力^[8-10]。另外,酚醛树脂与CR通过配比影响胶粘剂的内聚强度而影响粘接力^[11-12]。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52003255);山西省自然科学基金资助项目(201701D121047);山西省科技重大专项项目(20181101010);山西省应用基础研究计划项目青年科技研究基金资助项目(201901D211261);山西省级专利推广实施资助专项项目(20191012)

作者简介:刘晓庆(1995—),女,山西朔州人,中北大学在读硕士研究生,主要从事金属与天然橡胶胶粘剂的研究。

*通信联系人(zhiyong@sohu.com)

引用本文:刘晓庆,赵贵哲,刘亚青,等.酚醛树脂/氯丁橡胶胶粘剂的制备及其对45[#]钢与天然橡胶粘接性能的影响[J].橡胶工业,2021,68(4):269-275.

Citation:LIU Xiaoqing,ZHAO Guizhe,LIU Yaqing,et al.Preparation of phenolic resin/CR adhesive and its effect on bonding properties to 45[#] steel and NR[J].China Rubber Industry,2021,68(4):269-275.

本工作基于以上几点,开展酚醛树脂/CR胶粘剂的配方探索,研究其对45[#]钢与天然橡胶(NR)的粘接性能的影响。若通过单变量进行研究,需要进行大量试验,尤其是在研究多个因素对因变量影响时,容易忽略自变量的相互作用,本工作通过正交试验设计,以更容易、更快捷、更合理的方法研究酚醛树脂/CR胶粘剂中各影响因素[氯化天然橡胶(CNR)、酚醛树脂、白炭黑用量及偶联剂种类和用量]对45[#]钢与NR粘接性能的影响,利用极差分析得到因子与水平的优化组合并进行试验验证。

1 实验

1.1 主要原材料

CR,牌号CR244,重庆长寿化工有限责任公司产品;牌号SN232,山纳合成橡胶有限责任公司产品。CNR,牌号Pergut S130,德国科思创有限公司产品。酚醛树脂,实验室自制^[13-14]。白炭黑、磷酸锌和甲基异丁基酮,阿拉丁试剂(上海)有限公司产品。偶联剂KH550, KH560, KH570, KH580和A151,常州市润翔化工有限公司产品。二甲苯和丙酮,天津市大茂化学试剂厂产品。Chemlok205胶粘剂,美国洛德公司产品。

1.2 主要设备和仪器

WQ-1010型密炼机,东莞市伟庆机械设备有限公司产品;SK-160B型两辊开炼机,上海橡胶机械厂产品;XQL13型25 t平板硫化机,上海第一橡胶机械厂有限公司产品;AL-7000-SGD型微机控制电子万能试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;Nicolet IS50型红外光谱(FTIR)测试仪,美国赛默飞世尔公司产品;TA-Q50型热重(TG)分析仪,美国TA公司产品;DSC100/18006069型接触角测试仪,德国Protec公司产品。

1.3 胶粘剂和粘接件的制备

1.3.1 胶粘剂主要组分的正交试验设计

本试验选用5个因子:CNR用量(A)、酚醛树脂用量(B)、白炭黑用量(C)、偶联剂种类(D)、偶联剂用量(E),每个因子有5个水平,各因子的水平分别为A(0, 5, 10, 15, 20), B(40, 50, 60, 70, 80), C(0, 2, 4, 6, 8), D(KH550, KH560, KH570, KH580, A151), E(0, 2, 4, 6, 8), A, B, C和E的单位为份。通过25个正交试验组合研究不同配方制备的酚

醛树脂/CR胶粘剂对45[#]钢与NR粘接的单向拉伸剪切强度的影响,并利用极差法分析各因子对拉伸剪切强度影响的主次顺序,得到优化组合并进行试验验证,正交试验设计如表1所示。

1.3.2 胶粘剂的制备

首先,将SN232(10份)、CNR和CR244(合计90份,变比例)按比例加入密炼机中,在温度为70℃、转速为40 r·min⁻¹下混炼5 min,然后加入白炭黑继续混炼5 min。将密炼胶料置于开炼机上并加入磷酸锌混炼5 min左右,制得混炼胶。

称取一定量的混炼胶并剪碎,加入酚醛树脂和偶联剂,以二甲苯和甲基异丁基酮(体积比为5:1)为混合溶剂,配制成固形物质量分数为0.2的酚醛树脂/CR胶粘剂。

1.3.3 拉伸剪切试样的制备

为了更好地突显不同组合的胶粘剂对45[#]钢与NR粘接性能的影响,本研究中的金属骨架表面采用简单机械洗涤法进行处理:45[#]钢表面先用丙酮擦洗,晾干后用100[#]砂纸进行垂直交叉打磨,再在室温下用丙酮超声清洗30 min,然后蒸馏水清洗2—3遍,晾干备用。

将处理好的45[#]钢按GB/T 13936—2014《硫化橡胶与金属粘接拉伸剪切强度测定方法》规定尺寸(25 mm×12.5 mm)涂敷胶粘剂,共涂两层,第1层胶粘剂涂敷后室温晾10 min,再涂第2层胶粘剂并室温晾干(30~40 min)。将涂好胶粘剂的45[#]钢与NR贴合并在150℃/20 MPa×30 min的条件下进行硫化,制得的标准试样放置48 h后测试粘接性能。

1.4 测试分析

45[#]钢与NR粘接的拉伸剪切测试按照GB/T 13936—2014进行,粘接面积 25 mm×12.5 mm,测试速度 50 mm·min⁻¹,测试过程见图1。FTIR测试采用溴化钾涂膜法制样,扫描波数范围500~4 000 cm⁻¹。胶膜热稳定性测试条件为氮气气氛,测试温度范围 50~800℃,升温速率 10℃·min⁻¹。接触角采用五点法测定,取平均值,所用液体为超纯水,每滴4 μL。

2 结果与讨论

2.1 正交试验极差分析

按正交试验组合配制胶粘剂,并对相应的45[#]

表1 L ₂₅ (5 ⁵) 正交试验设计及相应的45#钢与NR粘接的拉伸剪切强度							
Tab.1 L ₂₅ (5 ⁵) orthogonal experiment design and corresponding tensile shear strength of 45# steel and NR adhesive							
试验 序号	因子					因子与水平 组合	拉伸剪切强度/MPa
	A/份	B/份	C/份	D	E/份		
1	0	40	0	KH550	0	A ₁ B ₁ C ₁ D ₁ E ₁	2. 01
2	0	50	2	KH560	2	A ₁ B ₂ C ₂ D ₂ E ₂	1. 74
3	0	60	4	KH570	4	A ₁ B ₃ C ₃ D ₃ E ₃	1. 96
4	0	70	6	KH580	6	A ₁ B ₄ C ₄ D ₄ E ₄	2. 97
5	0	80	8	A151	8	A ₁ B ₅ C ₅ D ₅ E ₅	2. 04
6	5	40	2	KH570	6	A ₂ B ₁ C ₂ D ₃ E ₄	1. 99
7	5	50	4	KH580	8	A ₂ B ₂ C ₃ D ₄ E ₅	3. 73
8	5	60	6	A151	0	A ₂ B ₃ C ₄ D ₅ E ₁	2. 62
9	5	70	8	KH550	2	A ₂ B ₄ C ₅ D ₁ E ₂	2. 12
10	5	80	0	KH560	4	A ₂ B ₅ C ₁ D ₂ E ₃	2. 37
11	10	40	4	A151	2	A ₃ B ₁ C ₃ D ₅ E ₂	1. 95
12	10	50	6	KH550	4	A ₃ B ₂ C ₄ D ₁ E ₃	2. 57
13	10	60	8	KH560	6	A ₃ B ₃ C ₅ D ₂ E ₄	3. 02
14	10	70	0	KH570	8	A ₃ B ₄ C ₁ D ₃ E ₅	1. 67
15	10	80	2	KH580	0	A ₃ B ₅ C ₂ D ₄ E ₁	2. 81
16	15	40	6	KH560	8	A ₄ B ₁ C ₄ D ₂ E ₅	2. 65
17	15	50	8	KH570	0	A ₄ B ₂ C ₅ D ₃ E ₁	2. 07
18	15	60	0	KH580	2	A ₄ B ₃ C ₁ D ₄ E ₂	2. 14
19	15	70	2	A151	4	A ₄ B ₄ C ₂ D ₅ E ₃	2. 34
20	15	80	4	KH550	6	A ₄ B ₅ C ₃ D ₁ E ₄	4. 05
21	20	40	8	KH580	4	A ₅ B ₁ C ₅ D ₄ E ₃	2. 15
22	20	50	0	A151	6	A ₅ B ₂ C ₁ D ₅ E ₄	1. 36
23	20	60	2	KH550	8	A ₅ B ₃ C ₂ D ₁ E ₅	3. 74
24	20	70	4	KH560	0	A ₅ B ₄ C ₃ D ₂ E ₁	2. 74
25	20	80	6	KH570	2	A ₅ B ₅ C ₄ D ₃ E ₂	3. 17

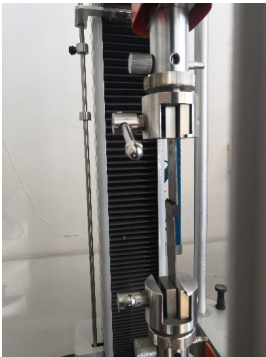


图1 粘接件的拉伸剪切测试

Fig.1 Tensile shear test of adhesive part

钢与NR粘接的拉伸剪切强度进行测试,结果如表1所示。将表1数据按照相应算法进行分析,结果如表2所示。各因子的作用规律如图2—6所示。

从表2可以看出,A,B,C,D和E各因子的极差(R)分别为0.542,0.738,0.976,0.836和0.542,故各因子主次顺序为C,D,B,E(A),结合图2—6各因子的作用规律,可以得到因子最优的水平组合为

表2 L ₂₅ (5 ⁵) 正交试验数据分析结果						
Tab.2 Analysis results of L ₂₅ (5 ⁵) orthogonal experiment data						
项 目	因子					
	A	B	C	D	E	
拉伸剪切强度/MPa						
$\overline{K_1}$	2. 144	2. 150	1. 910	2. 898	2. 450	
$\overline{K_2}$	2. 476	2. 294	2. 524	2. 504	2. 224	
$\overline{K_3}$	2. 404	2. 696	2. 886	2. 172	2. 278	
$\overline{K_4}$	2. 650	2. 368	2. 796	2. 760	2. 678	
$\overline{K_5}$	2. 686	2. 888	2. 280	2. 062	2. 766	
R	0. 542	0. 738	0. 976	0. 836	0. 542	

注: $\overline{K_i}$ 为各因子对应水平下45#钢与NR粘接的拉伸剪切强度平均值;R为每个因子对应 $\overline{K_i}$ 中的最大值与最小值之差,即极差,其大小可以反映该因子对粘接性能影响的主次程度。

A₅B₅C₃D₁E₅。另外,D因子是配方中的主要因子,从图5可以看出,D因子中KH550与KH592的影响较大。所以最终验证组合选取3组,分别为A₅B₅C₃D₁E₁,A₅B₅C₃D₁E₅和A₅B₅C₃D₄E₅,以A₅B₅C₃D₁E₁为对照组。

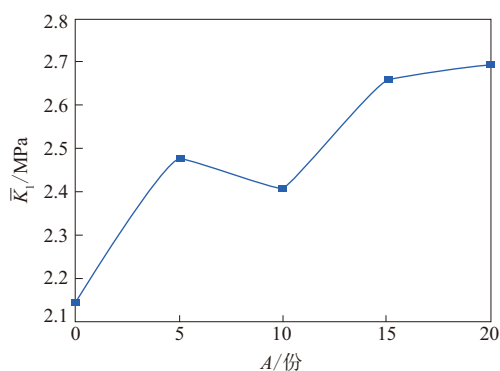


图2 A (CNR用量) 对45#钢与NR粘接的拉伸剪切强度的影响

Fig. 2 Effect of A (amount of CNR) on tensile shear strength of 45# steel and NR adhesive

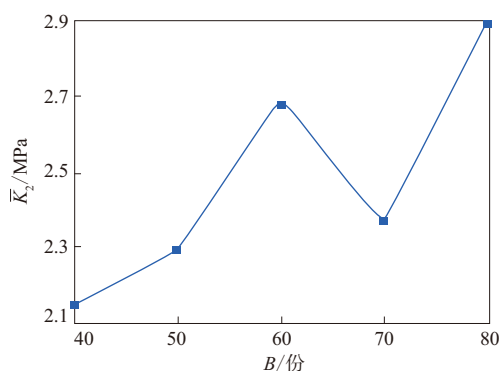


图3 B (酚醛树脂用量) 对45#钢与NR粘接的拉伸剪切强度的影响

Fig. 3 Effect of B (amount of phenolic resin) on tensile shear strength of 45# steel and NR adhesive

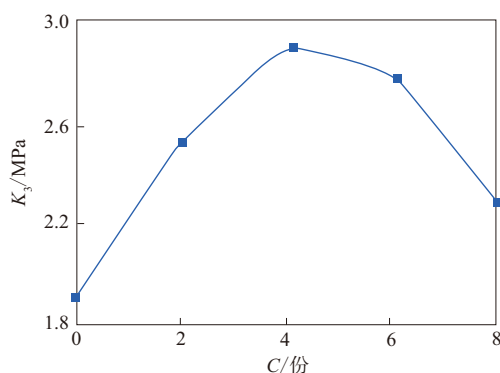


图4 C (白炭黑用量) 对45#钢与NR粘接的拉伸剪切强度的影响

Fig. 4 Effect of C (amount of silica) on tensile shear strength of 45# steel and NR adhesive

2.2 正交试验结果验证及分析

2.2.1 粘接性能分析

根据正交试验分析结果, 对 $A_5B_5C_3D_1E_1$, $A_5B_5C_3D_1E_5$ 和 $A_5B_5C_3D_4E_5$ 几个组合胶粘剂进行了验

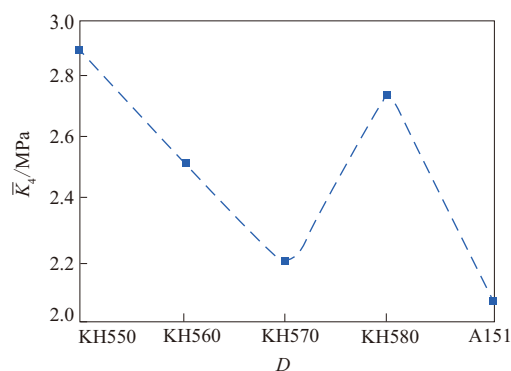


图5 D (偶联剂种类) 对45#钢与NR粘接的拉伸剪切强度的影响

Fig. 5 Effect of D (type of coupling agent) on tensile shear strength of 45# steel and NR adhesive

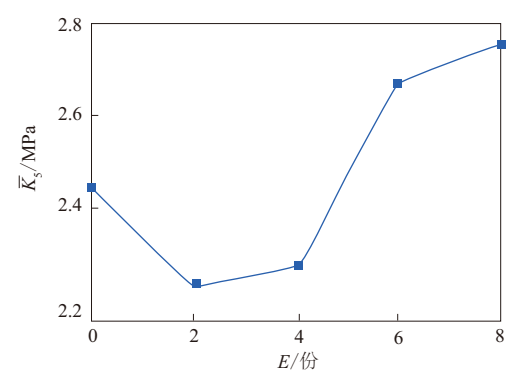


图6 E (偶联剂用量) 对45#钢与NR粘接的拉伸剪切强度的影响

Fig. 6 Effect of E (amount of coupling agent) on tensile shear strength of 45# steel and NR adhesive

证试验, 并与Chemlok205胶粘剂进行了对比, 采用 $A_5B_5C_3D_1E_1$, $A_5B_5C_3D_1E_5$ 和 $A_5B_5C_3D_4E_5$ 组合以及Chemlok205胶粘剂的45#钢与NR粘接的拉伸剪切强度分别为2.17, 4.57, 3.42和4.47 MPa。可以看出, $A_5B_5C_3D_1E_5$ 组合胶粘剂的45#钢与NR粘接的拉伸剪切强度高于 $A_4B_5C_3D_1E_4$ 组合胶粘剂, 而 $A_5B_5C_3D_4E_5$ 组合胶粘剂的45#钢与NR粘接的拉伸剪切强度略低, 这可能是由于两种不同偶联剂水解程度及反应官能团不同造成的^[15]。

2.2.2 FTIR分析

为了更好地了解 $A_5B_5C_3D_1E_5$ 组合胶粘剂固化情况, 对其固化前后的FTIR进行表征, 如图7所示 (固化条件为150 °C × 30 min)。

从图7可以看出, 胶粘剂固化后3 423 cm^{-1} 处苯环上羟基伸缩振动峰和757 cm^{-1} 苯环上邻位取代氢面外弯曲振动峰减弱, 而1 480 cm^{-1} 处亚甲基剪

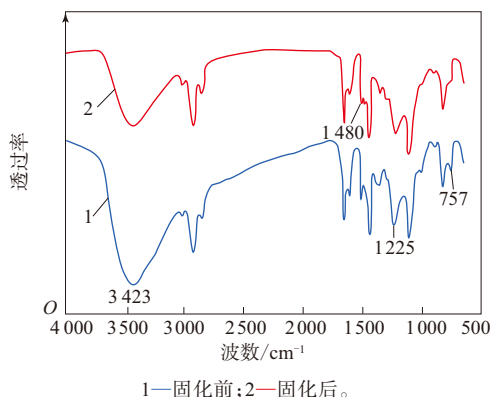


图7 $A_5B_5C_3D_1E_5$ 组合胶粘剂固化前后的FTIR谱
Fig. 7 FTIR spectra of $A_5B_5C_3D_1E_5$ combination adhesive before and after curing

切振动峰增强,表明胶粘剂固化过程中主要生成亚甲基连接的邻位结构交联物。由于硅烷醇的吸收峰也在 $3\ 400\text{ cm}^{-1}$ 左右,归一化处理后也难以通过 $3\ 400\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰的强度来判断酚羟基是否被封闭,但有文献^[16-17]可以证明偶联剂可以通过水解得到硅醇封闭酚醛树脂上的羟基,从而引入更稳定的Si—O键。

2.2.3 TG分析

$A_5B_5C_3D_1E_1$ 和 $A_5B_5C_3D_1E_5$ 组合胶粘剂的TG曲线如图8所示。

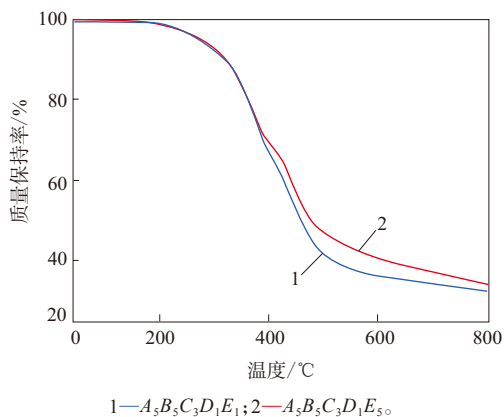


图8 $A_5B_5C_3D_1E_1$ 和 $A_5B_5C_3D_1E_5$ 组合胶粘剂的TG曲线
Fig. 8 TG curves of $A_5B_5C_3D_1E_1$ and $A_5B_5C_3D_1E_5$ combination adhesives

$A_5B_5C_3D_1E_1$ 与 $A_5B_5C_3D_1E_5$ 两种组合胶粘剂的区别在于是否添加KH550,从图8可以看出,两者的质量损失趋势基本一致,主要包括两个质量损失阶段,第1个质量损失阶段主要发生在 $189\sim 365\text{ }^{\circ}\text{C}$,此阶段质量损失主要是胶粘剂缩合形成低聚

物以及水和橡胶分解^[18]。第2个质量损失阶段主要发生在 $365\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$,此阶段主要是亚甲基键降解,在此质量损失温度范围内 $A_5B_5C_3D_1E_5$ 组合胶粘剂的质量损失率低于 $A_5B_5C_3D_1E_1$ 组合胶粘剂,这表明加入KH550后胶粘剂的热稳定性提高,侧面可以表明胶粘剂在反应过程中引入了更稳定的Si—O键。

2.2.4 胶膜接触角分析

$A_5B_5C_3D_1E_1$ 和 $A_5B_5C_3D_1E_5$ 组合胶粘剂的胶膜接触角分别为 100.8° 和 107.6° (如图9所示),即加入8份KH550后酚醛树脂/CR胶粘剂的胶膜接触角有所增大,这侧面可以表明酚醛树脂中的酚羟基活性基团被封闭,使得胶粘剂的胶膜亲水性减弱,耐水性增强。

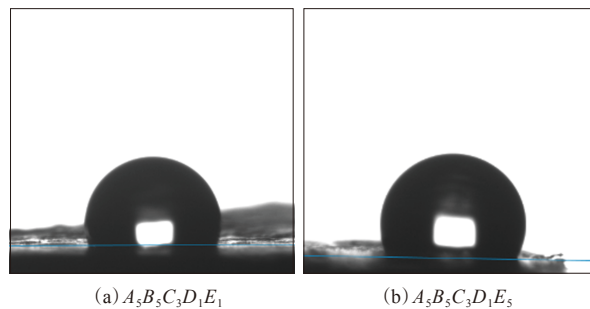


图9 $A_5B_5C_3D_1E_1$ 和 $A_5B_5C_3D_1E_5$ 组合胶粘剂的胶膜接触角

Fig. 9 Contact angles of $A_5B_5C_3D_1E_1$ and $A_5B_5C_3D_1E_5$ combination adhesive films

3 结语

(1)将酚醛树脂/CR胶粘剂主要成分及用量作为变量因子,设计五因子五水平正交试验,正交试验得出, $A_4B_5C_3D_1E_4$ 组合胶粘剂的45#钢与NR粘接的拉伸剪切强度最大,达到 4.05 MPa 。

(2)通过极差分析得到几种因子影响酚醛树脂/CR胶粘剂对45#钢与NR粘接性能的主次顺序为C,D,B,E(A),得到优化组合为 $A_5B_5C_3D_1E_5$,通过试验验证此组合胶粘剂的45#钢与NR粘接的拉伸剪切强度高达 4.57 MPa ,与Chemlok205胶粘剂相当,解决了酚醛树脂/CR胶粘剂的基础配合。

(3) $A_5B_5C_3D_1E_5$ 组合胶粘剂的热稳定性和胶膜耐水性与 $A_5B_5C_3D_1E_1$ 组合胶粘剂相比均有所提高。

参考文献:

- [1] 李景瑞,李煜,张玲,等.溶剂型氯丁橡胶胶粘剂研究进展[J].材料开发与应用,2019,34(5):83-87.
LI J R, LI Y, ZHANG L, et al. Research and development on solvent-based CR adhesive[J]. Development and Application of Materials, 2019, 34(5):83-87.
- [2] 迟洲勋,张作鑫,孙军平,等.促进剂种类及炭黑用量对氯丁橡胶性能的影响[J].橡胶工业,2020,67(8):602-606.
CHI Z X, ZHANG Z X, SUN J P, et al. Effects of accelerator type and carbon black content on properties of CR[J]. China Rubber Industry, 2020, 67(8):602-606.
- [3] POCIUS A V. The chemistry and physical properties of elastomer-based adhesives[J]. Adhesion and Adhesives Technology, 2012, <https://doi.org/10.3139/9783446431775.010>.
- [4] 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.
YU K B, LIN G Y, ZONG L, et al. Effect of silica on properties of CR compound bonded to brass[J]. China Rubber Industry, 2019, 66(3):194-198.
- [5] 汪林峰.新型热反应型叔丁基酚醛树脂的制备及其应用[D].广州:华南理工大学,2015.
WANG L F. Preparation and application of novel heat-reactive para-tertiary-butylphenol formaldehyde resins[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.
- [6] WANG Z, GU Z, HONG Y, et al. Bonding strength and water resistance of starch-based wood adhesive improved by silica nanoparticles[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 86(1):72-76.
- [7] LASPRILLA-BOTERO J, LVAREZ-LÁINEZ M, ACOSTA D A, et al. Water-based adhesive formulations for rubber to metal bonding developed by statistical design of experiments[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2017, 73: 58-65.
- [8] SANG J, AISAWA S, MIURA K, et al. Adhesion of carbon steel and natural rubber by functionalized silane coupling agents[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2017, 72:70-74.
- [9] ASHJARI H R, DORRAJI M S S, RASOULIFARD M H, et al. Synthesis and characterization of alkoxy silane modified polyurethane wood adhesive based on epoxidized soybean oil polyester polyol[J]. Composites. Part B: Engineering, 2020, 187: 107857.
- [10] GRARD A, BELEC L, PERRIN F X. Characterization and evaluation of primer formulations for bonding silicone rubber to metal[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 140: 105513.
- [11] ALIAKBARI M, JAZANI O M, SOHRABIAN M. Epoxy adhesives toughened with waste tire powder, nanoclay, and phenolic resin for metal-polymer lap-joint applications[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 136: 105291.
- [12] MA H, WEI G, LIU Y, et al. Effect of elastomeric nanoparticles on properties of phenolic resin[J]. Polymer, 2005, 46(23): 10568-10573.
- [13] 方胜阳,管华平,章于川.改性酚醛-丁腈橡胶胶黏剂的研制与应用[J].安徽化工,2019,45(1):53-56.
FANG S Y, GUAN H P, ZHANG Y C. Development and application of modified phenolic resin-nitril rubber adhesive[J]. Anhui Chemical Industry, 2019, 45(1):53-56.
- [14] CHAIWAN P, KAEWKITTINARONG A, PUMCHUSAK J. Nonisothermal curing kinetics of solid resole by differential scanning calorimetry[J]. Thermochimica Acta, 2019, 675: 119-126.
- [15] PENG C, CHEN P, YOU Z, et al. Effect of silane coupling agent on improving the adhesive properties between asphalt binder and aggregates[J]. Construction and Building Materials, 2018, 169:591-600.
- [16] WEI Q, WANG W H. Properties of phenol formaldehyde resin modified with silane coupling agent (KH550) [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2018, 84: 166-172.
- [17] QIU J, SAKAI E, LEI L, et al. Improving the shear strength by silane treatments of aluminum for direct joining of phenolic resin[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2012, 212(11): 2406-2412.
- [18] 王德志,曲春艳,冯浩.氯丁橡胶与金属热硫化型胶膜的研究[J].中国胶粘剂,2010,19(12):43-46.
WANG D Z, QU C Y, FENG H. Study on a film adhesive for heat vulcanization bonding between CR and metal[J]. China Adhesives, 2010, 19(12):43-46.

收稿日期:2020-11-05

Preparation of Phenolic Resin/CR Adhesive and Its Effect on Bonding Properties to 45[#] Steel and NR

LIU Xiaoqing, ZHAO Guizhe, LIU Yaqing, LIAN Qingsong, AN Dong, ZHANG Zhiyi

(North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The effect of main components in phenolic resin/chloroprene rubber (CR) adhesive on the bonding properties between 45[#] steel and natural rubber (NR) was studied through the orthogonal

experiment, and the optimal combination of the factor and level was determined through range analysis and verified by experiments. The results showed that the silica content, coupling agent type and phenolic resin content in phenolic resin/CR adhesive were the main factors affecting the bonding properties between 45[#] steel and NR. The optimal combination of main components of the adhesive was 4 phr silica, 80 phr phenolic resin, 20 phr chlorinated NR and 8 phr coupling agent KH550. Under the optimized combination, the heat resistance and film water resistance of the adhesive were good. The tensile shear strength of 45[#] steel and NR adhesive could reach 4.57 MPa.

Key words: phenolic resin/CR adhesive; orthogonal experiment design; 45[#] steel; NR; adhesive properties; coupling agent

专利4则

一种高强度导电自愈合的橡胶复合材料及其制备方法 由华南理工大学申请的专利(公布号 CN 111978611A, 公布日期 2020-11-24) “一种高强度导电自愈合的橡胶复合材料及其制备方法”, 涉及的橡胶复合材料配方为: 环氧化天然橡胶胶乳(以干胶计) 100, 羧甲基壳聚糖 5~15, 纳米甲壳素 5~15, 碳纳米管 1~5, 去离子水 200~400。其制备方法为: 室温下将纳米甲壳素分散液加入去离子水稀释, 然后进行超声处理; 将导电碳纳米管加入正在超声处理的纳米甲壳素分散液中, 继续超声处理; 加入环氧化天然橡胶胶乳, 继续超声处理; 加入羧甲基壳聚糖溶液和去离子水, 继续超声处理而得到混合物。将混合物倒入模具中进行干燥得到复合膜, 将复合膜进行热压成型而制得产品。该橡胶复合材料的拉伸强度为1.1~3.5 MPa, 电导率为0.000 033~0.001 2 S·m⁻¹, 自愈合效率为45%~91%。

一种含苯基的耐高温硅橡胶及其制备方法 由东莞市固泰有机硅有限公司申请的专利(公布号 CN 111909525A, 公布日期 2020-11-10) “一种含苯基的耐高温硅橡胶及其制备方法”, 涉及的耐高温硅橡胶配方为: 甲基乙烯基硅橡胶 100, 气相法白炭黑 30~50, 甲基苯基乙烯基硅油 10~30, 羟基封端聚硅氧烷 0~3, 二苯基硅二醇 4.5~9, 硬脂酸钙 0.1~0.3, 耐热剂 2~4。其制备方法为: (1) 将甲基乙烯基硅橡胶、气相法白炭黑、甲基苯基乙烯基硅油、羟基封端聚硅氧烷、二苯基硅二醇、硬脂酸钙在80~100 °C下混合

成团, 得到团状物; (2) 将团状物在160~170 °C下进行热处理1.5~2.5 h, 得到混料; (3) 将混料冷却至室温后加入耐热剂, 制得含苯基的耐高温硅橡胶。

一种生物基改性橡胶及其制备方法 由浙江中瑞橡胶高分子材料股份有限公司申请的专利(公布号 CN 111978610A, 公布日期 2020-11-24) “一种生物基改性橡胶及其制备方法”, 涉及的生物基改性橡胶配方为: 丁苯橡胶 30~50, 顺丁橡胶 40~50, 白炭黑 30~50, 氧化锌 2~4, 硬脂酸 1~4, 改性蓖麻油 5~15, 防老剂 1~2, 硫黄 2~6, 促进剂 2~3。其中改性蓖麻油由蓖麻油、含有2个端基为醚键的化合物和3-[双(2-羟乙基)氨基]丙烷-三乙氧基硅烷反应而成。该发明解决了添加蓖麻油的胶料力学性能下降的问题。

一种耐低温氟橡胶及其制备方法 由山东非金属材料研究所申请的专利(公布号 CN 111875732A, 公布日期 2020-11-03) “一种耐低温氟橡胶及其制备方法”, 涉及的耐低温氟橡胶以偏氟乙烯、六氟丙烯及全氟烷基乙烯基醚为共聚单体, 以主链含溴和侧链含溴烯烃混合物为硫化点单体, 以全氟碘代烷为链转移剂, 通过悬浮聚合制备。该橡胶分子链两端、主链及侧链均含有可硫化基团, 玻璃化温度低至-30~-35 °C, 低温脆性温度低于-40 °C, 耐低温性能好, 强度高, 抗压缩永久变形性能优异。

(本刊编辑部 赵敏)