

硫化橡胶的表面处理对粘合性能的影响

孟朋

(山东非金属材料研究所 250031)

摘要 研究了自制 C-1 硫化橡胶表面处理剂对用环氧胶粘剂粘合的硫化橡胶-金属粘合性能的影响。试验结果表明, C-1 处理剂是一种有效的二烯类橡胶表面极性化处理剂, 其处理效果优于浓硫酸环化处理; 它使用简单, 可直接涂覆于橡胶表面; 处理后的橡胶表面有效期超过 48h, 可满足工业化生产。还探讨了同一试样两端双向 180°剥离行为呈现各向异性的可能原因: 特定配方的橡胶在硫化过程中, 橡胶分子的取向既不平行于样板, 又不垂直于样板, 这种分子取向不仅发生在橡胶表面, 而且发生于橡胶内部。

关键词 硫化橡胶, 表面处理, 金属, 环氧胶粘剂, 粘合性能

橡胶与金属之间的粘合大都采用硫化粘合方式, 但当硫化条件下基材不稳定或硫化粘合工艺不易实现时则采用冷粘方式。

由于硫化橡胶表面的极性较弱, 活性较低, 并且存在脱模剂和喷霜物, 因此要想把它粘合到强极性的金属表面上就必须对其进行清理和化学处理。传统的化学处理方法是浓硫酸环化法^[1]。但该法存在许多缺点, 如使被处理的硫化橡胶表面老化而产生微裂纹, 处理工艺复杂, 环境污染严重等。因此开发使用工艺简单的新型硫化橡胶表面处理剂势在必行。本文就我们自行研制的 C-1 硫化橡胶表面处理剂(以下简称 C-1 处理剂)对用环氧胶粘剂粘合的硫化橡胶-金属粘合性能的影响加以探讨。

1 实验

1.1 原材料

C-1 处理剂, 自制; HY-1 胶粘剂, 环氧室温固化型, 自制; 金属样板, 2mm×25mm×120mm 的 4[#] 钢片; 硫化橡胶片, 5mm×25mm×240mm 特定配方的硫化橡胶片, 自

制; 12[#] 溶剂汽油, 工业品, 齐鲁石化公司产品; 丙酮, 工业品, 燕山石化公司产品; 浓度 98% 的浓硫酸, 化学纯试剂; 食盐, 市售品; 水, 自来水

1.2 试样的制备

1.2.1 常态试样

(1) 金属的表面处理

将 4[#] 钢先用 12[#] 汽油清洗后喷砂, 再用丙酮洗除粉尘, 晾干后涂胶

(2) 橡胶的表面处理

C-1 处理剂处理: 将打磨或未打磨的橡胶表面用 12[#] 汽油清洗脱脂, 晾干后用脱脂棉蘸 C-1 处理剂, 在橡胶表面擦涂两遍, 晾置 15min 或 48h (晾 48h 的试样为处理剂适用期试样) 后涂胶

环化处理: 橡胶表面经 12[#] 汽油清洗脱脂后, 置于 98% 的浓硫酸中浸泡 8min, 取出后用大量的水冲洗, 再用 5% 的氢氧化钠水溶液中和表面, 最后用大量的水冲洗至中性, 用吸水纸吸掉表面水分, 在 100℃ 烘箱中烘干 30min 后涂胶。

(3) 配胶

准确称取 HY-1 胶粘剂的 A 和 B 两组分, 彻底调匀后真空脱泡备用

(4) 粘合

将 (1) 和 (2) 中处理好的试样均匀刷涂

作者简介 丁立朋, 男, 30岁, 工程师。1987年毕业于山东大学化学系, 主要从事高分子材料的应用研究, 已发表论文 10多篇。

(3)中所配制的胶粘剂,浸润 5min后将两涂胶面叠合,在温度为 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ 、压力为 0.05MPa 的条件下固化 48h 即可。

1.2.2 蒸煮试样

将 1.2.1 中 NR-45[#] 钢粘合的常态试样在沸水中煮沸 24h,取出后用水洗,晾干后即可。

1.2.3 耐腐蚀试样

将 1.2.1 中 NR-45[#] 钢粘合的常态试样分别置于自来水、5% 食盐水和 5% 氢氧化钠水溶液中浸泡 3 个月,取出后用水洗,晾干后即可。

1.3 性能测试

试样的剥离试验按照《HG 4-854 硫化橡胶与金属剥离强度的测定方法》,在 XQ-2500N 型橡胶强力试验机上以 $50\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 的打开速度进行 180° 剥离测试

2 结果与讨论

2.1 C-1 处理剂与浓硫酸环化处理效果比较

C-1 处理剂处理前后及浓硫酸环化处理硫化 NR-45[#] 钢粘合的剥离试验结果见表 1

表 1 的试验结果表明, C-1 处理剂是优异的硫化 NR 表面处理剂,其处理效果好于浓硫酸环化处理,与仅用汽油脱脂而未经表面处理的相比,粘合强度提高了 60 多倍。

为了考察表 1 中同组试样剥离试验结果分散性大的原因,我们参照橡胶-金属硫化粘

合的双向 180° 剥离试验^[2],对同一试样的两端进行双向 180° 剥离试验,结果见表 2

表 2 的试验结果表明,不管橡胶表面是否打磨,同一试样两端双向 180° 剥离行为呈现各向异性,其原因可能与橡胶-金属硫化粘合的橡胶分子硫化过程的取向类似^[2-4],即特定配方的 NR 在硫化过程中,橡胶分子取向既不平行于样板,也不垂直于样板的分子取向。橡胶表面打磨后的试样也呈现这一各向异性,说明硫化过程中橡胶分子的取向不仅发生在橡胶表面,而且发生于橡胶内部,上述 6 个试样的粘合强度基本相当,说明 C-1 处理剂处理橡胶时可免除打磨工序。

表 1 硫化 NR-45[#] 钢粘合的剥离试验结果

项 目	试样编号		
	1	2	3
120 [#] 汽油脱脂			
粘合强度 / $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	0.3	0.32	0.28
断貌	橡胶-胶粘剂界面破坏		
C-1 处理剂处理			
粘合强度 / $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	29.4	20.6	11.4
断貌	100R-a	100R-a	100R-b
浓硫酸环化			
粘合强度 / $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	21.3	15.0	10.5
断貌	100R-a	100R-b	100R-b

注: 1) 硫化橡胶配方: 1 烟胶片 100, 高耐磨炉黑 35, 半补强炭黑 40, 氧化锌 10, 古马隆树脂 3, 硬脂酸 2.5, 促进剂 DM 0.6, 促进剂 DTM 0.5, 防老剂 4010NA 1.5, 防老剂 RD 1, 硫黄 2.4; 2) 100R-a 是指剥离试验过程中断貌为橡胶 100% 撕裂, 但橡胶被扯断, 100R-b 是指橡胶 100% 撕裂, 但橡胶呈波浪形剥离 (45[#] 钢片上留有一层波浪形橡胶)。

表 2 同一试样两端双向 180° 剥离试验结果

项 目	试样编号*					
	1	2	3	4	5	6
a 端						
粘合强度 / $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	16.4	30.8	24.0	21.6	34.4	20.8
断貌	100R-a	100R-a	100R-a	100R-a	100R-a	100R-a
b 端						
粘合强度 / $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$	7.2	24.8	9.2	14.4	18.4	10.88
断貌	100R-b	100R-a	100R-b	100R-b	100R-b	100R-b

注: * 1~3 号试样的橡胶表面在 C-1 处理剂处理前不打磨; 4~6 号试样的橡胶表面在 C-1 处理剂处理前打磨; 其它同表 1 注 2)

2.2 C-1处理剂处理的橡胶表面有效期

橡胶表面处理后晾置 15min和 48h后涂胶的试样粘合强度测试结果对比见表 3

从表 3可以看出,处理后晾置 48h的试样和晾置 15min的试样剥离试验结果基本相当,说明 C-1处理剂处理的橡胶表面有效期超过 48h,有足够的工业化操作周期,可满足批量生产要求

表 3 试样晾置 15min和 48h后粘合强度试验结果

项 目	试样编号		
	1	2	3
晾置 15min后			
粘合强度 /kN° m ⁻¹	29.4	20.6	11.4
断貌	100R-a	100R-a	100R-b
晾置 48h后			
粘合强度 /kN° m ⁻¹	24.8	14.9	10.9
断貌	100R-a	100R-b	100R-b

注:同表 1注 2)

2.3 试样的耐腐蚀性和耐沸水性

蒸煮试样和耐腐蚀试样的粘合强度试验结果见表 4

表 4 蒸煮试样和耐腐蚀试样的粘合强度试验结果

项 目	试样编号		
	1	2	3
常态			
粘合强度 /kN° m ⁻¹	29.4	20.6	11.4
断貌	100R-a	100R-a	100R-b
沸水煮沸			
粘合强度 /kN° m ⁻¹	25.8	22.0	13.4
断貌	100R-a	100R-a	100R-b
水浸泡			
粘合强度 /kN° m ⁻¹	16.4	14.8	10.6
断貌	90R	80R	65R
5% 食盐水浸泡			
粘合强度 /kN° m ⁻¹	11.8	11.2	3.6
断貌	70R	65R	35R
5% 氢氧化钠溶液浸泡			
粘合强度 /kN° m ⁻¹	13.4	10.2	9.9
断貌	80R	65R	55R

注: * 90R是指目测断貌 90%为橡胶本体破坏,其余 10%为胶粘剂-金属界面破坏,80R,70R,65R,55R,35R类同;其它同表 1注 2)

表 4的试验结果表明,粘合具有优异的耐沸水性能,试样在沸水中煮沸 24h,粘合性能不降低,尽管自来水、盐水和碱水浸泡的试样剥离试验中出现了一定程度的胶粘剂-金属界面破坏,强度值也有所下降,但未出现胶粘剂-橡胶界面破坏,而且大部分试样呈现橡胶本体破坏,这说明 C-1处理剂处理的硫化橡胶与环氧胶粘剂间的粘合具有优异的耐腐蚀性

2.4 C-1处理剂适用范围

C-1处理剂处理的各种橡胶与 45 钢之间的粘合强度见表 5

表 5的试验结果表明,C-1处理剂对这些二烯类橡胶均有优良的处理效果,粘合试样剥离过程均呈现出橡胶本体 100%破坏状态。

表 5 各种橡胶与 45 钢之间的粘合强度

项 目	试样编号		
	1	2	3
NR-45 钢			
粘合强度 /kN° m ⁻¹	29.4	20.6	11.4
断貌	100R-a	100R-a	100R-b
SBR-45 钢			
粘合强度 /kN° m ⁻¹	20.3	18.9	10.2
断貌	100R-a	100R-a	100R-b
BR-45 钢			
粘合强度 /kN° m ⁻¹	17.6	13.2	15.3
断貌	100R-b	100R-b	100R-b
NBR-45 钢			
粘合强度 /kN° m ⁻¹	31.6	24.7	16.5
断貌	100R-a	100R-a	100R-b

注: 1) SBR混炼胶配方: SBR 100,高耐磨炉黑 50,硬脂酸 1.0,促进剂 CZ 1.2,氧化锌 3.0,硫黄 1.8; 2) BR混炼胶配方: BR 100,高耐磨炉黑 50,硬脂酸 2.0,氧化锌 4.0,防老剂 D 1.0,促进剂 CZ 0.7,硫黄 1.5; 3) NBR混炼胶配方: NBR-26 100,槽法瓦斯炭黑 50,硬脂酸 1.5,促进剂 M 1.5,氧化锌 5,硫黄 2.0。其它同表 1注 2)

3 结论

(1) C-1处理剂是一种有效的二烯类橡胶表面极性化处理后,用它处理的采用环氧

胶粘剂粘合的硫化橡胶与 45 钢的粘合强度大于橡胶本体强度。

(2) C-1 处理剂使用简单,可直接涂覆于橡胶表面,无需任何前处理和后处理,其效果优于浓硫酸环化处理,处理后的橡胶表面有效期超过 48h,可满足工业化生产。

(3) 特定配方的橡胶在硫化过程中橡胶分子取向既不平行于样板,也不垂直于样板,这种分子取向不但产生于橡胶表面,也存在于橡胶内部,这使得同一粘合试样的两端双向 180°剥离行为呈现各向异性

参考文献

- 1 杨玉昆等 . 合成胶粘剂 . 北京: 科学出版社, 1980 99-100
- 2 马兴法等 . N339 炭黑填充天然橡胶与金属硫化粘接复合体剥离特性研究 . 化学世界, 1996; 37(1): 38-41
- 3 马兴法等 . 金属与天然橡胶的热硫化粘接 . 中国胶粘剂, 1993; 2(2): 40-42
- 4 马兴法等 . 金属-橡胶硫化粘接过程中分子取向行为的间接证据 . 高分子材料科学与工程, 1994; 10(5): 132-135

收稿日期 1996-07-08

欢迎订阅《我国橡胶工业市场预测及产品开发动向》

为满足我国广大橡胶企业在开拓市场、开发新产品与新技术中对情报信息的需要,我们组织了行业内的一些专家、技术人员对近年来国内外橡胶工业主要产品的市场现状与发展前景,新产品新技术开发动向做了系统调研,收集了大量信息。本调研报告共有十二部分,主要内容是:

1. 轮胎市场预测及新产品开发
2. 我国胶带工业现状及其发展
3. 胶管市场预测及生产技术发展状况
4. 鞋类产品市场预测及新产品开发
5. 自行车胎、摩托车胎市场预测及新产品开发
6. 胶乳产品市场预测及新产品开发情况
7. 胶粉及再生胶市场预测及生产技术发展状况
8. 轮胎翻新市场预测及新产品开发
9. 汽车橡胶市场预测及产品开发动向
10. 建筑橡胶防水材料市场预测及产品开发动向
11. 路桥工程用橡胶制品市场及产品开发动向
12. 油田用橡胶制品现状及发展动向

本调研报告内容丰富,信息量大,每个产品不仅反映了当前生产状况,主要生产厂家的企业情况,也对 2000 年市场需求进行了预测。对国内外新产品新技术进行了主要介绍。

本调研报告约 20 万字,每册收费 60 元(含邮费)。现已发行。

订阅办法:

1. 限国内单位及个人订阅,份数不限
2. 银行汇款请汇至:北京市工商银行和平里分理处 银行帐号: 891136-69
邮局汇款请汇至:北京安外小关街 53 号 中国化工信息中心二处
联系人:刘世平 联系电话: 64266622-3603 邮编: 100029

在汇款同时请将单位地址、邮编及收件人姓名函告中国化工信息中心二处