

新型橡胶-金属硫化粘合剂的研制

董朋 马兴法 王仲平 吴崇光

(山东非金属材料研究所, 济南 250031)

摘要 由对亚硝基苯酚封闭的多次甲基多苯基多异氰酸酯(PAPI)和氨基丙基三乙氧基硅烷(KH-550)加成物对NR有很高的热硫化交联活性,它与氯磺化聚乙烯(CSM)、氯化橡胶和环氧树脂等配制而成的粘合剂是优异的NR金属硫化粘合剂,其粘合强度大于橡胶本体的强度。

关键词 PAPI, KH-550, 对亚硝基苯酚, 封闭物, CSM, NR-金属硫化粘合剂

橡胶和金属由于表面性质差异较大而难以直接粘合。因此用于橡胶和金属硫化粘合的粘合剂必须对金属有很强的吸附力和浸润性,在硫化过程中易于在橡胶表面扩散和渗透,并对橡胶有很强的化学交联活性。这类粘合剂主要由含卤聚合物弹性体、粘合促进剂和偶联剂等组成。其中由含卤聚合物弹性体、多异氰酸酯-硅烷加成物和多亚硝基芳香化合物等组成的粘合剂就是优异的橡胶-金属硫化粘合用粘合剂。但它作为单组分胶液,其贮存稳定性不太好,贮存期较短。而对亚硝基苯酚封闭的多异氰酸酯高温下具有较高的硫化活性,而且贮存稳定性也好。本工作就对亚硝基苯酚封闭的多异氰酸酯与其它组分配制成的橡胶-金属硫化粘合剂进行了研究。

1 实验

1.1 原材料

多次甲基多苯基多异氰酸酯(PAPI), NCO的质量分数 ≥ 0.29 , 烟台合成革厂产品;氨基丙基三乙氧基硅烷(KH-550), 南京化工研究院产品;对亚硝基苯酚(P-NSP), 纯度大于97%, 北京化工厂产品;NR, 1[#]烟胶

片, 海南产;氯化橡胶, 氯的质量分数 ≥ 0.60 , 上海电化厂产品;氯磺化聚乙烯(CSM), 工业级, 吉林石化电石厂产品;通用炭黑, 天津炭黑厂产品;二甲苯, 石油一级, 齐鲁石油化工公司产品;丙酮, 化学纯试剂;二月桂酸二丁基锡, 化学纯试剂;环氧树脂, 6101, 无锡树脂厂产品;三氯乙烯, 化学纯试剂。

1.2 粘合剂的制备

(1) 配方

粘合剂配方如表1所示。

表1 粘合剂配方

组 分	用量/g
PAPI	3
KH-550	0.79
P-NSP	2.2
二月桂酸二丁基锡	3滴
二甲苯	15
三氯乙烯	15
CSM	3
通用炭黑	0.9
氯化橡胶	2
环氧树脂	1
特种硫化剂	1
沉淀法白炭黑	0.5

(2) P-NSP 封闭的 PAPI 和 KH-550 加成物的合成

按表1所示配方,将PAPI、P-NSP、溶剂及催化剂加入100 mL三口烧瓶中,于50℃下搅拌反应2.5 h后,加入KH-550,保持反

作者简介 丁立朋,男,31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应用研究。已发表论文10余篇。

应液在 50 °C 下继续反应 2.5 h, 即得封闭加成物。

(3) 粘合剂的制备

将 CSM、通用炭黑和沉淀法白炭黑在开炼机上混炼均匀, 加入到(2)中所述的反应液中, 继续加入氯化橡胶等其它组分, 室温搅拌溶解 4 h。

1.3 试样的制备

1.3.1 DSC 分析试样制备

将 16.5 g 的 1[#]烟胶片加入 5 g 上述反应混合液中, 再加入 20 g 甲苯和 16.5 g 丁酮, 搅拌至橡胶完全溶解。将溶解好的混合液倒在玻璃板上, 室温下晾置 4 h。所得无溶剂薄膜即为 DSC 分析试样。

1.3.2 剥离试验试样制备

(1) 45[#] 钢表面处理

将尺寸为 120 mm × 25 mm × 2 mm 的 45[#] 钢板用 120[#] 汽油清洗除油后喷砂除锈, 用丙酮清洗粉尘, 晾干。

(2) 涂胶

将表面处理好的 45[#] 钢板涂二遍 1.2 中制得的粘合剂, 涂胶面长度不小于 60 mm, 每遍间隔 2 h, 胶液涂好后晾置 4 h 后进行硫化粘合。

(3) 硫化粘合

将涂胶后的 45[#] 钢板与 NR 混炼胶(配方为: 1[#]烟胶片 100; 硬脂酸 2.5; 氧化锌 10; 古马隆树脂 3; 促进剂 DM 0.6; DTDM 0.5; 防老剂 4010NA 1.5; 防老剂

RD 1; 槽法炭黑 35; 通用炭黑 40; 硫黄 2.4) 在特制的模具中于 160 °C 下硫化 30 min, 硫化压力为 4~6 MPa。所得试样放置 24 h 后进行 180° 剥离试验。

1.4 测试

(1) DSC 曲线

DSC 测试在美国 P-E 公司产 DSC-2C 型差示扫描量热仪上进行, 升温速度控制在 10 °C·min⁻¹。

(2) 粘合强度

试样粘合强度按 GB 532-89 的规定, 在 XQ-2500N 型拉力试验机上进行, 夹持器运动速度为 50 mm·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 硫化粘合条件的确定

P-NSP 封闭的 PAPI 和 KH-550 加成物和 NR 混合物的 DSC 曲线见图 1。

从图 1 可以看出, 该封闭加成物对 NR 的硫化交联反应呈现单一放热峰, 起始温度为 150 °C, 最大放热峰温度 166.9 °C。反应过程放热量为 69.16 J·g⁻¹。这说明该封闭物对 NR 具有较高的硫化活性。含有该封闭加成物的粘合剂在硫化过程中能与 NR 硫化交联, 以提高粘合性能。为了保证该封闭加成物在硫化粘合过程中能完全与 NR 反应以充分发挥作用, 根据该 DSC 曲线参数, 确定所制得的粘合剂的硫化粘合条件为 160 °C × 5 MPa × 30 min。

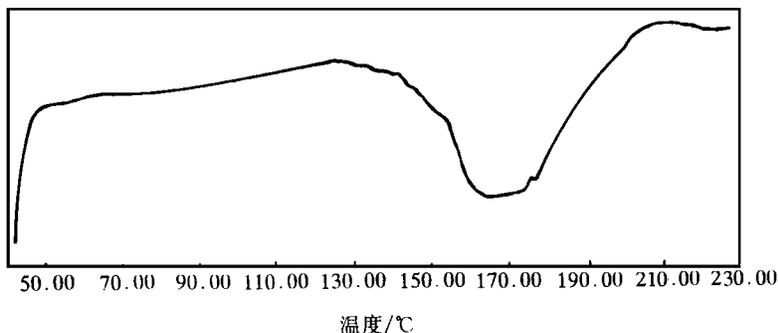


图 1 试样 DSC 曲线

2.2 粘合强度测试结果

用 1.2 中制得的粘合剂硫化粘合 NR-金属的粘合强度测试结果见表 2。

表 2 橡胶-金属粘合强度试验结果

试样	粘合强度/(kN·m ⁻¹)	断貌
1	18.4	100R*
2	19.3	100R
3	14.8	100R
平均值	17.5	—

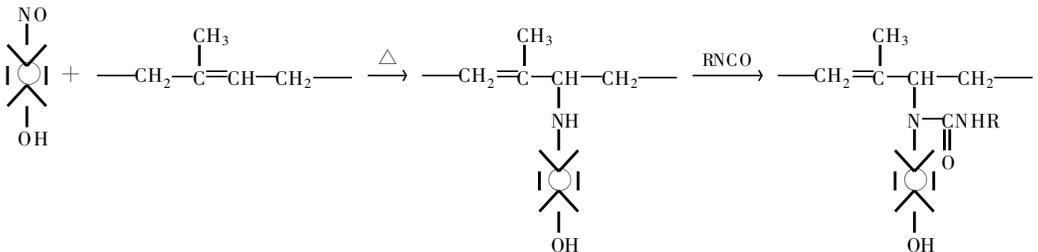
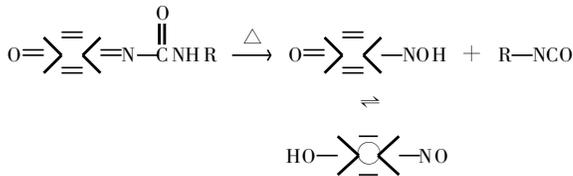
注: *100R 表示剥离过程中 100% 的橡胶本体破坏。

从表 2 可以看出, 由 P-NSP 封闭的 PA-PI 和 KH-550 加成物、成膜剂、增粘剂和硫化剂等组成了粘合性能优异的 NR-金属粘合

剂。其粘合强度大于橡胶的本身强度。该粘合剂之所以具有优异的硫化粘合性能可能归因于以下几个方面:

(1) 该粘合剂中含有许多极性化合物, 对 45[#] 钢的浸润性好, 吸附力强, 而且硫化粘合过程中硅烷类偶联剂能在金属表面发生水解缩合, 产生化学交联, 从而对金属产生优异的粘合。

(2) 该粘合剂与 NR 的相容性好, 在橡胶表面容易渗透扩散, 形成过渡层, 而且所合成的封闭加成物在硫化粘合过程中与橡胶能产生化学交联。对亚硝基苯酚封闭的多异氰酸酯与 NR 的硫化交联反应如下^[1]:



(3) 硫化粘合过程中粘合剂本身能够交联固化, 提高内聚强度。

(2) P-NSP 封闭的 PA-PI 和 KH-550 加成物与 CSM、氯化橡胶和环氧树脂等组成的粘合剂是优异的 NR-金属硫化粘合剂, 其粘合强度大于橡胶的本身强度。

3 结论

(1) 用 PA-PI, KH-550 和 P-NSP 可很容易地制取 P-NSP 封闭的 PA-PI 和 KH-550 加成物, 该封闭加成物对 NR 具有很高的热硫化交联活性。

参考文献

- 1 布赖德森 J A. 橡胶化学. 王梦蛟译. 北京: 化学工业出版社, 1985. 236

收稿日期 1997-08-30

书讯 化学工业标准汇编——橡胶原材料(上、下册)已由中国标准出版社出版。欲购买此书, 请与化工部北京橡胶工业研究设计院情报标准化室许宝珍同志联系。地址: 北京西郊半壁店; 邮编: 100039; 电话: (010)68182211-2143。