

胶带和胶管的粘合体系

Hewitt N L

(PPG Industries)

摘要: 沉淀法白炭黑在轮胎胎体和镀黄铜钢丝束层中能提高粘合性能已完全得到确认。本工作研究了白炭黑和各种添加剂在输送带、传动带和胶管等非轮胎用途粘合部件中的应用情况。进行了包括 NBR 与黄铜, CR, CIBR, EPDM 或 NBR 与织物或帘线的静态和动态粘合研究。在这些实例中, 主要通过使用高用量白炭黑以及间苯二酚树脂、酚醛树脂、氧化锌和氧化镁来改善粘合。

关键词: 胶带; 胶管; 粘合; 白炭黑; 酚醛树脂; 氧化锌; 氧化镁

中图分类号: TQ330.1⁺6; TQ330.38⁺2 文献标识码: B 文章编号: 1000-890X(2001)09-0538-10

要获得两被粘物间良好的粘合有两个主要要求: 一是要具有保证紧密界面接触的相容性; 二是要形成强界面粘层。为达到这两个最终目标, 配方设计时必须考虑到各种主要组分, 如聚合物、补强填充剂、硫化剂以及间苯二酚或酚醛树脂、马来化-1, 2-聚丁二烯以及其它许多添加剂。

高极性聚合物一般都具有良好的粘合性能, 但在许多情况下, 还要优先考虑环境和成本因素。因此, 在本工作中考虑的还是胶管和胶管中最常用的几种聚合物, 而没有就各种聚合物的粘合性能排序。

在填充剂中, 沉淀法白炭黑是对达到较高粘合强度有重大影响的唯一材料, 因此, 在后面所述的变量配方或基本配方中它都是主要成分之一。几个研究例涉及到比表面积、白炭黑/炭黑用量比、白炭黑总用量等多个白炭黑变量。通常认为, 白炭黑的硅烷醇表面是给它带来优良浸润性能的主要因素。这一点可从此表面被硅烷偶联剂改性后粘合强度下降得到证实。对使用白炭黑时趋于产生多硫键的机理解释也与此有关。多硫键通常会导致应力松弛增大, 从而降低了断裂界面的应力集中(需要较大的断裂力)。应力大小还受到胶料硬度以及试样几何形状和试验程序的影响, 因此, 在本研究中始终保持各粘合试验胶料具有相近的硬度。

本文中所述的硫化剂也包括活性剂, 如氧化锌、氧化镁和硬脂酸。它们除了具有硫化活

性外, 还显示出可与树脂添加剂发生反应而提高粘合强度的性能。硬脂酸和其它脂肪酸的功能是作为金属氧化物的溶剂。硫化剂还通过它们对焦炭安全性的影响而影响粘合。早期硫化会抑制获得紧密的界面接触所需要的聚合物流动和扩散, 从而导致粘合强度较差。胶料粘度也是一项加工性能, 它必须维持在足以允许胶料进行适宜流动的较低水平。

本研究中的所有独立试验将证明上面提到的各种材料和加工的变化对粘合的影响。试验设计和研究主题常常要以所针对特殊情况为基础, 因此本文以举例的方式进行说明。

1 试验方法

采用几种静态和动态的方法评价了橡胶与织物或帘线间的粘合。对于织物, 最通常的静态方法是在两织物之间衬 3 mm 厚的胶料层, 用平板硫化机模压(高压或低压)成夹层试样, 再将一宽 25 mm 的夹层试样以 $500 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度剥离。单根帘线粘合强度的测定方法是将包埋在 $13 \text{ mm} \times 13 \text{ mm}$ 胶块中的帘线抽出(ASTM D 2229)。动态粘合试验在 PPG 拉伸疲劳试验机上进行。在这个试验中, 屈挠帘线或织物试样保持伸张状态, 经受频率为 3 ~ 5 Hz 的周期应变。对于织物, 在间隔时间下测量剥离长度, 结果用产生每毫米剥离的应变周期数表示; 对于帘线, 一直进行到帘线抽出为止, 结果用特性粘合疲劳寿命(8 个相同试样中

63%破坏时的周期数)表示。刚性相对较高的帘线(6+3 镀黄铜钢丝)的动态粘合疲劳寿命评价采用 PPG 圆盘疲劳法。在屈挠过程中, 裸钢丝剥离提供了通过胶料破坏可见的真实粘合量度值。

后面实例中出现的不同品级的沉淀法白炭黑是以它们的比表面积命名的。比表面积用单点氮吸附(BET)法测定。间苯二酚-甲醛树脂(R-F 树脂)的商品名有 SRF1501 和 B19S, 六甲

氧基甲基马来酰亚胺(粘合剂 HMMM)的商品名有 Cyrez 964。

2 CR 与织物或帘线的粘合

2.1 例 1

为考察沉淀法白炭黑的作用, 进行了用比表面积为 $220 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的白炭黑改善 CR 挤出胶料与 RFL 处理后织物静态粘合性能的试验, 结果见表 1 和图 1。

表 1 白炭黑和硅烷用量对 CR 胶料性能和 CR 与 RFL 处理织物粘合性能的影响

项 目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
主要组分用量/份										
白炭黑 220	0	15	15	30	30	30	30	45	45	45
硅烷 M PS	0	0	0.3	0	0.3	0.6	0.9	0.3	0.5	1.4
高耐磨炭黑 N330	60	45	45	30	30	30	30	15	15	15
增塑剂 DOS	10	10	10	12	12	12	12	15	15	15
未硫化胶性能										
$t_{50}(155 \text{ }^\circ\text{C})/\text{min}$	4.1	5.1	4.7	6.2	5.7	5.3	5.1	7.1	7.8	6.8
$t_{90}(155 \text{ }^\circ\text{C})/\text{min}$	17	12	11	17	14	13	13	21	26	20
$M_H - M_L / (\text{N} \cdot \text{m})$	2.3	2.8	3.0	2.5	2.6	2.6	2.6	3.4	3.2	2.5
门尼焦烧 $t_5(121 \text{ }^\circ\text{C})/\text{min}$	7.5	10.0	8.5	13.0	10.5	9.5	10.5	11.0	11.0	10.5
门尼粘度 $[ML(1+4) 100 \text{ }^\circ\text{C}]$	50	44	49	43	46	48	51	45	44	47
硫化胶性能(155 $^\circ\text{C} \times 25 \text{ min}$)										
邵尔 A 型硬度/度										
23 $^\circ\text{C}$	72	67	68	67	68	67	67	71	71	69
100 $^\circ\text{C}$	67	63	65	61	62	62	63	64	63	63
20%定伸应力/MPa	1.4	1.1	1.1	0.9	1.0	1.0	1.0	1.2	1.1	0.9
300%定伸应力/MPa	20	15	16	8.4	10.7	11.8	12.7	6.4	7.2	9.3
拉伸强度/MPa	19	17	19	17	18	17	20	16	17	19
扯断伸长率/%	269	330	350	505	470	430	450	685	640	560
撕裂强度(裤形)/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	5.1	6.0	6.2	9.4	7.8	7.4	6.8	23.0	16.0	11.4
皮克磨损指数	109	90	91	83	74	81	76	74	71	82
压缩永久变形										
(100 $^\circ\text{C} \times 70 \text{ h})/\%$	37	46	42	64	56	48	46	74	66	55
回弹值/%										
23 $^\circ\text{C}$	45	44	44	45	45	46	46	45	45	46
100 $^\circ\text{C}$	64	62	62	58	60	61	57	54	56	59
德墨西亚割口增长										
(拉伸 500%)/万次	< 0.05	0.1	0.05	0.3	0.3	0.4	0.45	3.5	1.3	1.1
固特里奇屈挠(100 $^\circ\text{C}$, 22.5%, 1 MPa)										
静态压缩率/%	14	17	16	21	20	17	19	20	22	18
动态压缩率/%	2.3	6.0	4.5	11.0	7.7	7.0	6.9	20.0	18.0	13.0
弹性后效/%	0.9	4.9	3.5	—	4.7	5.0	4.6	10.0	6.2	5.5
永久变形/%	3.2	7.3	5.4	—	9.9	9.6	8.0	15.0	15.0	8.2
温升/ $^\circ\text{C}$	30	33	33	41	37	37	35	32	36	34
动态模量(DMA, 1 Hz, 变形 15%)										
E' /MPa										
-30 $^\circ\text{C}$	25	30	30	41	50	40	33	56	43	36

续表 1

项 目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
+30℃	17	16	15	22	22	17	16	42	27	21
+60℃	12	11	11	15	16	12	12	30	20	16
$\tan \delta(60^\circ\text{C})$	0.195	0.180	0.171	0.185	0.180	0.173	0.169	0.145	0.153	0.154
与 RFL 浸渍尼龙帘布的粘合										
强度/[N·(25 mm) ⁻¹]	25	52	44	115	77	75	56	205	137	75
老化后性能(100℃×700 h)										
邵尔 A 型硬度/度	92	92	90	90	87	87	85	90	88	85
拉伸强度/MPa	18	17	17	15	16	17	17	17	17	18
扯断伸长率/%	80	130	120	165	165	155	170	250	255	230
撕裂强度(裤形)/(kN·m ⁻¹)	5.1	6.0	6.2	9.4	7.8	7.4	6.8	23.0	16.0	11.4
吸水(100℃)体积增大率/%										
1 d	7.4	9.4	9.0	8.9	9.7	8.8	10.3	8.9	10.2	11.0
7 d	22.0	6.7	16	6.5	11.0	24.0	26.0	6.7	8.2	26.0
14 d	33.0	6.7	9.7	5.8	8.9	20.0	34.0	5.7	7.1	31.0

注: 配方中其它组分: CR WRT 100; BR1220 4; 氧化镁 2; 氧化锌 4; 防老剂 ODPA(辛基化二苯胺) 2; 硬脂酸 2; 聚乙二醇 PEG 3350 3; 促进剂 TMETD 1.2; 促进剂 HMT 2.2。

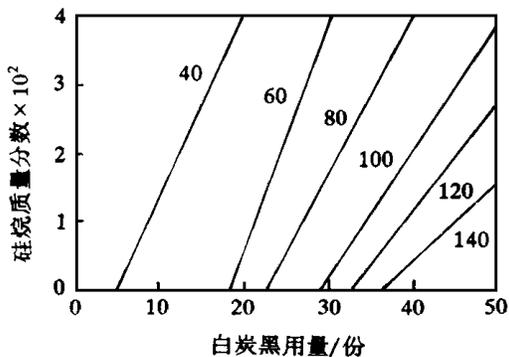


图 1 白炭黑和硅烷用量对 CR 与 RFL 浸渍
织物粘合强度的影响
图中曲线为粘合强度等高线

由图 1 可见, 白炭黑用量增大, 粘合强度增大; 硅烷用量增大, 粘合强度降低, 而且所有增大白炭黑用量的正效果均被硅烷抵消。

虽然试验胶料都具有基本相同的硬度, 但是硫化胶的其它性能却有很大变化, 如 300% 定伸应力和皮克磨损指数随白炭黑用量增大而下降; 撕裂强度和抗割口增长性能改善。高应变定伸应力下降和扯断伸长率增大有助于解释在胶料-织物界面的快速应力松弛过程改善了粘合性能。织物和以白炭黑补强的含树脂胶料表面相容性的改善也必须置于同等重要的地位加以考虑。

除了粘合性能, 本试验也提供了考察与白炭黑有关的独特吸水行为的机会。用和不用白炭黑以及硅烷胶料的吸水速率曲线(见图 2)显

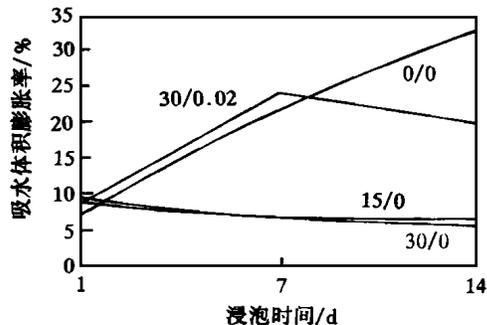


图 2 CR 中白炭黑对 100℃ 浸渍溶胀速率的影响
图中数字表示白炭黑用量/硅烷质量分数

示了它们吸水稳定性方面相当大的差异。

由图 2 可见, 当白炭黑用量为 15~30 份时, 胶料在 100℃ 浸渍 1 d 后, 吸水就基本达到完全稳定; 硅烷的存在, 使胶料产生迅速溶胀, 浸渍 7 d 后溶胀停止; 而未添加白炭黑的炭黑对比胶料则不断吸水。

对这种吸水行为的解释应基于白炭黑的两个特点, 即残余的盐(质量分数约为 0.01 的氯化钠或硫酸钠盐溶液)和沟道作用。在水浸渍期间, 初始溶胀是三氧化硅酸盐和其它可溶配合剂溶解的结果; 硅酸盐形成的沟道可以迅速沥出溶解的盐, 从而达到吸水平衡, 在有些情况下甚至还可以减小溶胀。

2.2 例 2

动态粘合试验数据鉴别性往往比静态试验数据更好。本例对巯基改性 CR 中比表面积为

150 m²·g⁻¹ 的白炭黑和半补强炭黑在 2 种不同总填充量水平上进行了比较(结果见表 2)。由薄层贴胶胶料与 RFL 处理的聚酯帘布层形成粘合。此外,在相同胶料硬度的基础上,人们发现在低和高两种填充剂总量水平上,白炭黑胶料的粘合剥离速率(每剥离 1 mm 增加的屈挠次数)明显较低。正如在多数白炭黑与炭黑的比较中那样,总是伴随着动态粘合性能差别,这无疑是受到白炭黑提高扯断伸长率和撕裂强度的影响。高填充量时白炭黑的影响同样是显著的,特别是填充 50 份白炭黑并添加炭黑时。在填充剂总量从 55 份增加到 95 份时,粘合剥离速率增大(疲劳寿命降低)100 倍。

表 2 白炭黑用量和填充剂总量对 CR 胶料性能和 CR 与 RFL 处理帘布粘合性能的影响

项 目	1	2	3	4
主要组分用量/份				
半补强白炭黑 150	0	50	15	50
SRF 炭黑 N774	50	5	75	45
增塑剂	0	0	7	7
填充剂总量/份	50	55	90	95
未硫化胶性能				
t ₉₀ (154 °C)/min	10	14	12	16
门尼焦烧 t ₅ (121 °C)/min	> 30	25	24	27
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	36	56	54	60
硫化胶性能				
邵尔 A 型硬度/度	53	53	62	63
20%定伸应力/MPa	0.60	0.70	0.81	0.85
300%定伸应力/MPa	9.3	2.8	15.0	6.0
拉伸强度/MPa	21	15	16	12
扯断伸长率/%	570	830	335	580
撕裂强度(裤形)/(kN·m ⁻¹)	7.9	49.0	7.5	23.0
拉伸疲劳粘合剥离速率试验				
贴胶厚度/mm	0.34	0.11	0.18	0.12
剥离速率/(次·mm ⁻¹)	750	33 000	70	290

注:配方中其它组分:CR WRT 100;BR1203 5;增塑剂 DOS(癸二酸二-2-乙基己基酯) 10;防老剂 DPPD 2;防老剂 SDPA 1;氧化镁 2;氧化锌 5;硫黄 0.5;促进剂 TMTM 1;促进剂 DOTG 1;活性剂 DEG(仅白炭黑胶料中用) 2。

2.3 例 3

例 1 说明了白炭黑填充量对巯基改性 CR 性能的影响。本例以填充低比表面积白炭黑的硫黄改性 CR 为基础,采用与例 1 同样的配方设计,通过拉伸疲劳法评估胶料的动态粘合性能。白炭黑(比表面积为 65)用量从 15 份增加

到 45 份的粘合疲劳数据表明(见表 3),白炭黑用量-粘合强度的关系远不是线性的。

表 3 白炭黑用量对 CR 胶料性能和 CR 与 RFL 处理聚酯帘线拉伸疲劳粘合性能的影响

项 目	1	2	3	4
主要配方组分用量/份				
白炭黑 65	0	15	30	45
快压出炭黑 N550	60	45	30	15
未硫化胶性能				
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	68	60	58	55
门尼焦烧 t ₅ (121 °C)/min	11	> 30	> 30	> 30
t ₉₀ (155 °C)/min	13	14	16	17
硫化胶性能				
邵尔 A 型硬度/度	76	73	71	69
300%定伸应力/MPa	—	13.6	8.2	4.7
拉伸强度/MPa	17.1	14.3	13.0	11.5
扯断伸长率/%				
老化前	240	330	450	630
老化后(100 °C×21 d)	60	110	120	190
拉伸疲劳寿命(4 Hz, 90 °C, 拉伸 63%至破坏)/次				
	1	10	330	3 500

注:配方中其它组分:CR GRT 100;BR1203 3;环烷油 10;硬脂酸 2;氧化镁 3;氧化锌 5;防老剂 ODPA 2;酰胺蜡 1。

在此例的试验中,将单根 RFL 处理帘线包埋在 13 mm 厚的胶块中,进行周期试验直至抽出。测定 8 个相同试样并计算出特性疲劳寿命(63%试样破坏的周期数)。疲劳寿命-白炭黑用量关系曲线(见图 3)表明,15~30 份间的疲劳寿命明显提高。在此以及其它情况下,将相当于白炭黑用量 2.8%的巯基硅烷偶联剂添加到 30~40 份白炭黑的胶料中,则胶料的疲劳寿命降低至炭黑胶料的水平。在较高白炭黑用量下的老化后扯断伸长率也有改善表明,在初始状态建立的优异的粘合疲劳寿命将在整个使用寿命期间持续下去。

2.4 例 4

在动态粘合性能评价中,通过未经处理的不同聚酯帘线与硫黄改性 CR 的拉伸疲劳试验,研究了除白炭黑以外的其它变量的影响(见表 4)。在单一成分筛选设计方案中,氧化镁、氧化锌和酚醛树脂是变量。在先前对 CR 胶料粘合配合的研究中发现,酚醛树脂是一种有效的添加剂和间苯二酚树脂体系的替代物。氧化

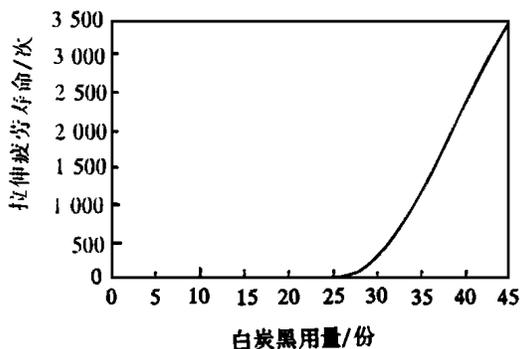


图3 白炭黑用量对CR与RFL浸渍聚酯帘线拉伸疲劳粘合性能的影响

锌是树脂粘合体系中为人们所熟悉的活化剂,而且已经证明氧化镁也有同样的活性,在NBR胶料中尤其如此。在这项研究中,由于具有教科书中所说的协同效应,使用高用量树脂和氧化镁的胶料的粘合疲劳寿命有了显著的提高。而该胶料的硫化特性和硫化胶性能,特别是焦烧安全、粘度、硬度、定伸应力和扯断伸长率,与其它并用体系相比却没有改变,而且除了增强粘合的氧化镁-树脂反应外,并没有显露出其它改善疲劳寿命的明显原因。

表4 氧化锌、氧化镁和酚醛树脂用量对CR胶料性能和CR与聚酯帘线粘合性能的影响

项 目	1	2	3	4
主要配方组分用量/份				
R-F 树脂 12687	5	5	10	10
氧化镁	1.5	6.0	6.0	1.5
氧化锌	2	8	2	6
未硫化胶性能				
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	54	56	56	58
门尼焦烧 $t_5(121\text{ °C})/\text{min}$	20	14	10	10
硫化胶性能				
邵尔 A 型硬度/度	60	61	64	64
300%定伸应力/MPa	—	13.6	8.2	4.7
拉伸疲劳寿命(3.5 Hz, 90 °C, 单根未处理聚酯帘线至63%破坏)/万次	0.24	1.2	20.0	0.65

注: 配方中其它组分: CR GRT 100; BR1220 2; 白炭黑 65 40; 白炭黑 150 20; 环烷油 12; 氧化钙 2; 硬脂酸 3; 酰胺蜡 1。

3 CIIR 与 RFL 处理织物的粘合

与 RFL 处理输送带织物粘合的 CIIR 贴胶胶料的配方设计以全白炭黑补强为基础。为了

便于加工, 选用比表面积为 65 和 150 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的白炭黑并用(见表 5)。

表5 氧化锌、硬脂酸和R-F树脂用量对CIIR胶料性能和CIIR与RFL处理织物粘合性能的影响

项 目	1	2	3
主要配方组分用量/份			
氧化锌	3	8	8
硬脂酸	2	4	4
R-F 树脂	0	0	1
粘合剂 HMMM964	0	0	1.5
未硫化胶性能			
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	80	109	110
门尼焦烧 $t_5(121\text{ °C})/\text{min}$	19	17	26
硫化仪数据			
t_{50}/min	7.3	7.4	14
$M_H - M_L / (N \cdot \text{m})$	0.9	1.2	1.1
硫化胶性能			
邵尔 A 型硬度/度			
23 °C	54	55	55
100 °C	45	47	48
300%定伸应力/MPa	4.0	4.3	6.1
拉伸强度/MPa	9.6	9.1	9.3
扯断伸长率/%	745	640	540
撕裂强度(裤形)/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	24	20	16
压缩永久变形(100 °C × 70 h)/%	69	62	54
皮克磨耗指数	34	37	38
德墨西亚屈挠割口增长 (拉伸 500%)/万次	9	4	4
剥离强度(150 °C × 45 min 硫化)/ [$\text{N} \cdot (25\text{ mm})^{-1}$]	55	230	430
老化后性能(130 °C × 700 h)			
邵尔 A 型硬度/度	69	75	71
拉伸强度/MPa	7.0	7.5	8.4
扯断伸长率/%	250	250	200

注: 配方中其它组分: CIIR1066 90; IR2200 10; BR1220 5; 白炭黑 Hi-Sil 210(150) 35; 白炭黑 Hi-Sil 532EP(65) 35; 石蜡油 8; 环烷油 5; 防老剂 ODPA 2; 氧化镁 3; 促进剂 DETU 2; 促进剂 TMETD 2。胶料密炼机混炼加料顺序: 一段: CIIR → IR → BR → 白炭黑 Hi-Sil 210 → 白炭黑 Hi-Sil 532EP → 石蜡油 → 环烷油 → 防老剂 ODPA → 硬脂酸 → R-F 树脂; 二段: 氧化锌 → 氧化镁 → 促进剂 DETU → 促进剂 TMETD → 粘合剂 HMMM964。

变量包括采用比普通用量更高的氧化锌和硬脂酸, 并添加间苯二酚-马来酰亚胺树脂。静态剥离粘合数据表明, 氧化锌和硬脂酸分别增加到 8 和 4 份后, 粘合强度有相当大的提高, 添加树脂体系将使粘合强度进一步提高。氧化锌-硬脂酸的这种影响并不意外, 在以前的 EPDM

粘合研究中也曾发现过同样的粘合改善。然而,来自间苯二酚树脂的正面影响一般只能从与未处理织物的粘合中看到。硫化胶性能的变化趋向,如扯断伸长率、撕裂强度和压缩永久变形的降低,几乎都与粘合性能的改善无关。

4 EPDM 与 RFL 处理织物的粘合

4.1 例 1

白炭黑用量对 EPDM 346(低门尼粘度、中不饱和度)影响的研究在相同胶料硬度(需在油用量上稍作改变)基础上进行,白炭黑比表面积为 $220 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,用量 0~50 份(见表 6)。

表 6 白炭黑用量对 EPDM 胶料性能和 EPDM 与 RFL 处理织物粘合性能的影响

项 目	1	2	3	4	5
主要配方组分用量/份					
白炭黑 220	0	10	15	35	50
高耐磨炭黑 N330	50	40	35	15	0
石蜡油	20	18	17	15	15
未硫化胶性能					
门尼粘度 [ML(1+4)100 °C]	47	36	40	44	78
门尼焦烧 $t_5(121 \text{ °C})/\text{min}$	9	15	15	22	27
$t_{90}(160 \text{ °C})/\text{min}$	8.8	9.5	9.4	9.8	7.7
硫化胶性能					
邵尔 A 型硬度/度	68	65	65	70	71
扯断伸长率/%	460	675	545	600	660
撕裂强度(裤形)/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	6.2	6.3	5.5	7.8	13.0
压缩永久变形(100 °C×70 h)/%	73	77	77	80	89
皮克磨耗指数	63	63	60	73	68
剥离强度/[$\text{N} \cdot (25 \text{ mm})^{-1}$]					
初始	72	88	76	103	99
硅烷处理后	—	—	64	73	106

注: 配方其它组分: EPDM 346 100; 防老剂 ODPA 1.5; 防老剂 ZMTI 1.5; 氧化锌 10; 氧化钙 3; 活性剂 PEG3350 0.5; 硫黄 0.4; 促进剂 ZBDC 2; 硫化剂 DTDM 2; 促进剂 DM 1.5; 硬脂酸 2。

由表 6 可见,胶料硫化速率仍保持相对恒定,只是白炭黑用量在 50 份时胶料粘度升高。白炭黑用量增大时,焦烧安全改善。白炭黑仅为 30~50 份显示出它能提高粘合强度。加入巯基硅烷偶联剂胶料的粘合值除填充 50 份白炭黑以外都下降。后者结果是很罕见的情况之一,其中硅烷改性没有导致粘合强度降低。除皮克磨耗指数显著均匀外,硫化胶性能无大变化。在多数情况下,用不加硅烷偶联剂的白炭

黑替代炭黑会导致耐磨性降低,而这里避免了磨耗下降很可能是由于使用了比表面积非常高 ($220 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) 的白炭黑的缘故。

对于添加 15 份白炭黑的胶料,用一种高不饱和品牌(EPDM 55)替代 EPDM 346,可发现聚合物对粘合可能的影响(表中未记录)。虽然硫化胶硬度和硫化仪数据没有改变,可是粘合强度却从 $76 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 下降到 $22 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$, 300% 定伸应力从 6.0 提高到 9.9 MPa。

4.2 例 2

本例研究了比表面积为 $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 的白炭黑用量为 40 和 60 份时对 EPDM 胶料与 RFL 处理织物粘合的影响。白炭黑的比表面积低于 $100 \sim 150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 会大大地降低 EPDM 胶料的粘合性能。此时的静态剥离强度几乎是较高填充量时的 2 倍(见表 7)。

表 7 白炭黑用量对 EPDM 胶料性能和 EPDM 与 RFL 处理织物的粘合性能的影响

项 目	1	2	3	4
主要配方组分用量/份				
白炭黑 Hi-Sil 243LD(150)	60	40	40	60
白炭黑 Hi-Sil 532EP(65)	20	30	30	20
石蜡油	30	20	20	30
间苯二酚	0	0	3	0
六亚甲基四胺	0	0	3	0
活性剂 ZDMA	0	0	0	5
未硫化胶性能				
门尼粘度 [ML(1+4)100 °C]	38	36	35	30
门尼焦烧 $t_5(121 \text{ °C})/\text{min}$	> 30	> 30	13	> 30
$t_{50}(155 \text{ °C})/\text{min}$	10.0	12.0	4.5	9.3
硫化胶性能				
邵尔 A 型硬度/度	64	63	64	66
300%定伸应力/MPa	2.4	2.1	3.4	2.5
拉伸强度/MPa	18	16	15	13
扯断伸长率/%	795	750	675	685
撕裂强度(裤形)/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	20.0	8.0	8.6	14.0
摆锤回弹值/%				
23 °C	47	50	52	43
100 °C	55	61	59	54
压缩永久变形(100 °C×70 h)/%				
	91	81	79	79
皮克磨耗指数	56	49	48	46
剥离强度/[$\text{N} \cdot (25 \text{ mm})^{-1}$]	550	290	310	270

注: 其它组分: EPDM 346 100; EPDM 1446A 20; 防老剂 ZMTI 1.5; 防老剂 ODPA 1.5; 硫黄 1; 促进剂 NS 1.5; 促进剂 NOBS 1.5; 促进剂 ZBDC 1.5; 活性剂 PEG3350 0.5。

在40份白炭黑胶料中添加间苯二酚和六亚甲基四胺后,胶料粘合性能没有改善。可能与高的粘合值相关的硫化胶性能有高撕裂强度和低回弹值,两者都预示在剥离界面上应力集中较低。我们同时还考虑了白炭黑表面化学的影响。通常,白炭黑补强的橡胶具有较低的接触角,而且对树脂处理的织物或原坯布表面的相容性均优于炭黑胶料,因此,在填充量为60份时,相容表面增大将导致在界面更密切的接触和产生更强的粘合。当白炭黑表面通过添加二甲基丙烯酸锌(活性剂ZDMA)改性时,粘合强度下降使这一机理得到了证实。

4.3 例3

沉淀法白炭黑通常按比表面积分类,因为在多数情况下,比表面积能相当准确地表明初始粒子的大小,即补强的本质。比表面积对粘合性能也有较大影响。对几种比表面积的黑炭黑进行比较,显示出比表面积最佳范围为 $150 \sim 215 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,比表面积在这个范围的黑炭黑胶料与RFL处理织物粘合最好(见表8)。

通过调整油的用量,保持胶料的硬度基本

表8 比表面积对EPDM胶料性能和EPDM与RFL处理织物粘合性能的影响

项 目	1	2	3	4	5	6
白炭黑比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	30	60	150	175	215	250
主要配方组分用量/份						
环烷油	12	18	25	25	25	25
未硫化胶性能						
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	29	26	48	54	71	88
$t_{50}(150 \text{ °C})/\text{min}$	7.2	6.7	5.7	5.5	5.4	5.0
硫化胶性能						
邵尔A型硬度/度	64	67	70	69	70	72
300%定伸应力/MPa	2.8	2.7	2.8	2.5	2.6	3.4
拉伸强度/MPa	8.6	9.4	19	21	21	19
扯断伸长率/%	505	555	680	710	720	820
撕裂强度(裤形)/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	3.2	5.1	19	20	26	46
压缩永久变形($100 \text{ °C} \times 70 \text{ h}$)/%	64	66	80	84	89	89
皮克磨耗指数	25	31	52	54	59	76
剥离强度/[$\text{N} \cdot (25 \text{ mm})^{-1}$]	35	130	260	260	230	155

注:配方中其它组分:EPDM 346 100;白炭黑 60;防老剂ZMTI 1.5;防老剂ODPA 1.5;硫黄 0.4;活性剂PEG3350 0.5;氧化锌 10;促进剂ZBDC 2;硫化剂DTDM 2;促进剂DM 1.5。

相同时,胶料的其它性能都与比表面积相应,如粘度和裤形试样撕裂强度,但与粘合行为的相关性不大。

4.4 例4

前几年曾推荐对较高白炭黑用量(30~60份)的胶料使用无锌硫化体系,以便从根本上改善胶料的磨耗和定伸应力,同时不会过分损失撕裂强度(见表9)。

表9 氧化锌对EPDM胶料性能和EPDM与RFL处理织物粘合性能的影响

项 目	普通体系		无锌体系	
主要配方组分用量/份				
氧化锌	10		1	
硬脂酸	2		0	
活性剂PEG3350	0.5		0	
促进剂ZBDC	2		1.5	
混炼温度/°C	150	185	150	185
未硫化胶性能				
门尼粘度[ML(1+4)100 °C]	60	55	90	73
$t_{50}(150 \text{ °C})/\text{min}$	4.9	6.5	4.8	5.7
$M_H - M_L / (\text{N} \cdot \text{m})$	1.7	1.8	1.3	1.2
硫化胶性能				
邵尔A型硬度/度	71	69	73	71
300%定伸应力/MPa	2.7	4.0	2.6	3.8
拉伸强度/MPa	20	20	19	21
扯断伸长率/%	755	685	930	850
撕裂强度(裤形试样)/ ($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	16	12	45	39
压缩永久变形($100 \text{ °C} \times 70 \text{ h}$)/%	84	80	95	94
皮克磨耗指数				
23 °C	67	80	109	104
100 °C	41	42	65	57
德墨西亚屈挠割口增长 500%/千次	13	0.5	10	9
剥离强度/[$\text{N} \cdot (25 \text{ mm})^{-1}$]	420	480	250	235

注:配方中其它组分:EPDM 346 100;BR1220 5;白炭黑 150 60;石蜡油 10;环烷油 15;防老剂ZMTI 1;防老剂ODPA 1;硫黄 0.5;促进剂DM 1.5;硫化剂DTDM 2。

在实践中将无锌体系用于溶聚聚合物(不用脂肪酸)以提供没有可溶锌离子附着于白炭黑硅烷醇上的环境。鉴于早期曾发现锌离子是R-F树脂与SRF粘合的关键,因此人们预计无锌EPDM胶料与RFL处理织物的粘合性能会有所下降。事实也的确如此,在此例中,氧化锌

用量从 10 份减至 1 份(不用脂肪酸), 结果粘合强度从平均的 450 降至 245 N · (25 mm)⁻¹。虽然较高的混炼温度改善了胶料的定伸应力和回弹值, 并同时降低了粘度, 但粘合强度却仍保持不变。其它方面的物理性能数据证实, 无氧化锌体系对单一胶料具有同时提供高撕裂强度和耐磨耗性能的异乎寻常的能力。

5 NBR 或 NBR/PVC 与织物或钢丝的粘合

5.1 例 1

除了关键的粘合体系成分外, 混炼次序也影响着粘合性能。在二水平筛选设计中, 氧化锌、间苯二酚和 HMT 分别在本伯里密炼机二段混炼的第一段或第二段加入。在这种情况下, 使用未经处理的尼龙织物可以查清使用 RFL 处理的织物无法辨认的粘合特性, 透彻了解树脂粘合机理。此例最有意义的结果是当氧化锌、间苯二酚和 HMT 同时在第一段一起混炼时, 粘合强度完全丧失(见表 10)。显然, 过早的氧化锌-树脂反应妨碍了胶料粘附到未处理织物上。当氧化锌在第二段加入时, 胶料的粘合强度稍稍降低, 这进一步证明了氧化锌的反应活性。

表 10 混炼顺序对 NBR 胶料性能和 NBR 与未处理织物性能的影响

项 目	1	2	3	4	5	6	7	8
关键组分加入时间/段								
氧化锌	1	1	1	1	2	2	2	2
HMT	1	1	2	2	1	1	2	2
R-F 树脂	1	2	2	1	2	1	1	2
硫化胶性能								
邵尔 A 型硬度/度	67	67	69	70	69	71	71	72
300%定伸应力/MPa	5.3	5.8	6.4	6.7	7.3	6.3	6.7	7.0
扯断伸长率/%	620	520	540	550	550	540	540	520
剥离强度/ [N · (25 mm) ⁻¹]	—	>400	>400	>400	350	310	320	350

注: 配方: NBR1052 100; 白炭黑 150 30; SRF 炭黑 N770 50; 增塑剂 DOP 25; 活性剂 PBNA 1; 硫黄 1.5; 促进剂 NOBS 1.7; 氧化锌 5; 间苯二酚 3; 促进剂 H 2。

5.2 例 2

氧化镁对 NBR/PVC 与未处理聚酯消防胶管强织物及黄铜间的粘合影响列于表 11。在此例中, 典型的消防胶管外层胶料采用间苯

二酚-甲醛树脂粘合体系, 在高、低两种温度下进行密炼机混炼, 相应添加 1 份氧化镁, 胶料与织物的静态粘合强度显著提高, 而与黄铜镀层的粘合会稍有降低。当氧化镁在密炼机混炼第二段加入, 而 R-F 树脂在第一段加入时, 胶料与织物的粘合下降。如果用间苯二酚-HMT 替代了 R-F 树脂体系(表中未示出), 那么只有通过高温混炼才能获得同样的粘合强度。添加氧化镁的硫化胶性能, 例如 300%定伸应力、拉伸强度和磨耗指数较低, 说明只有以牺牲补强作用为代价才能获得粘合强度的提高。这表明氧化镁和氧化锌一样, 与白炭黑发生的反应干扰了白炭黑-聚合物的粘合。

表 11 氧化镁对 NBR/PVC 性能和 NBR/PVC 与未处理聚酯织物粘合性能的影响

项 目	1	2	3
氧化镁用量/份	0	1	1
氧化镁加入时间	—	1 段	2 段
未硫化胶性能			
门尼粘度 [ML(1+4)100 °C]	37	37	38
门尼焦烧 t ₅ (121 °C)/min	> 30	24	24
硫化胶性能			
邵尔 A 型硬度/度	71	67	69
300%定伸应力/MPa	6.2	4.0	4.5
拉伸强度/MPa	9.8	8.0	8.2
扯断伸长率/%	520	590	580
皮克磨耗指数	55	41	46
剥离强度/[N · (25 mm) ⁻¹]			
154 °C × 30 min 硫化	170	275	210
154 °C × 60 min 硫化	130	190	150
镀黄铜钢丝绳线(6+3)的抽出粘合强度 (154 °C下硫化 30 或 60 min)/[N · (25 mm) ⁻¹]			
120 °C下混炼	410	500	530
150 °C下混炼	660	620	600

注: 配方中其它组分: NBR/PVC(70/30) 100; 白炭黑 65 60; 增塑剂 DOP 30; 防老剂 ODPA 1; 硬脂酸 2; R-F 树脂 3; 硫黄 1.5; 促进剂 NOBS 1.5; 促进剂 ZMDC 0.4; 粘合剂 HM MM 3。本伯里密炼机混炼加料顺序: 一段: NBR/PVC → 白炭黑 65 → 增塑剂 DOP → 防老剂 ODPA → 硬脂酸 → R-F 树脂; 二段: 硫黄 → 促进剂 NOBS → 促进剂 ZMDC → 粘合剂 HMMM → 氧化镁。

5.3 例 3

液压胶管一个长远的目标是改善 NBR 外层或内层胶料与镀黄铜钢丝增强层的粘合。与考察胶管配合试验一样, 实验室评价时必须考

考虑到典型胶管制造时硫化压力较低。为此,在本例中,分别用在高压(13 MPa)和低压(0.7 MPa)下硫化的试样进行了粘合试验。本研究以满足表面设计要求为基础进行了9个胶料配方试验,白炭黑用量15~45份,R-F树脂0~4份(见表12)。

在每个胶料中,R-F树脂都伴随粘合剂HMMM一起使用。与前例相同,也通过改变增塑剂DOP用量使硬度保持不变。粘合强度

等高线图表明,白炭黑用量是改善胶料与黄铜粘合性能的主要原因(见图4和5)。白炭黑用量低时,R-F树脂无效;白炭黑用量为45份时,树脂的影响强烈地依赖于硫化压力,低压硫化有利,高压硫化有害。尽管在粘度和焦烧值方面可能会找出一些线索,但是为什么会发生这种逆转还是不容易弄清的。在任何情况下,将此数据用于胶管时,显然,45份白炭黑和4份R-F树脂是配方最低的需要量。

表12 白炭黑和R-F树脂对NBR与黄铜粘合性能的影响

项 目	1	2	3	4	5	6	7	8	9
主要配方组分用量/份									
白炭黑 150	15	15	30	30	30	30	45	45	45
FEF 炭黑 N550	45	45	30	30	30	30	15	15	15
增塑剂 DOP	8	8	12	12	12	12	18	18	18
R-F 树脂	2	4	0	1	2	4	0	2	3
粘合剂 HMMM (70%)	2	4	0	1	2	4	0	2	3
未硫化胶性能									
门尼粘度 ML(1+4)100 °C]	72	69	73	67	64	62	71	58	56
门尼焦烧 $t_5(121\text{ }^\circ\text{C})/\text{min}$	12	10	21	19	17	13	20	17	15
硫化胶性能									
邵尔 A 型硬度/度									
23 °C	80	77	76	76	77	80	76	76	76
100 °C	70	71	70	70	71	72	69	69	69
镀黄铜钢丝帘线(6+3)的抽出粘合强度(150 °C×30 min 硫化)/[N·(25 mm) ⁻¹]									
低压硫化(0.7 MPa)									
初始	50	50	70	140	90	80	120	180	185
老化后(100 °C×170 h)	90	110	170	215	165	130	150	280	325
高压硫化(13 MPa)									
初始	130	145	250	180	140	135	375	195	205
老化后(100 °C×170 h)	15	135	300	240	190	190	420	275	220

注:配方中其它组分:NBR N386B 100;防老剂 ODPA 1.5;防老剂 TMQ 1.5;硬脂酸 2;氧化镁 2;氧化锌 3;硫黄 0.5;硫化剂 DTDM 2;促进剂 TMETD 1。

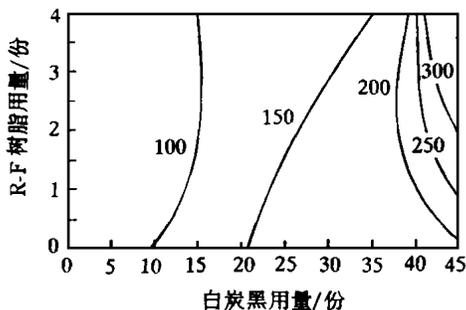


图4 白炭黑和R-F树脂用量对NBR与黄铜粘合强度的影响(低压硫化)
图中曲线为粘合强度等高线

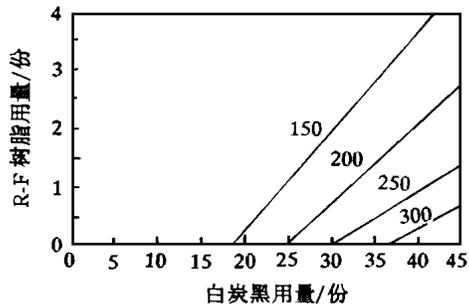


图5 白炭黑和R-F树脂用量对NBR与黄铜粘合强度的影响(高压硫化)
注同图4

5.4 例4

除白炭黑和树脂用量外,硫化体系也是影响胶料与黄铜粘合的一个重要因素。在前例高用量白炭黑和树脂 NBR 配方的粘合研究基础上,对 0.5 和 1.5 份硫黄以及秋兰姆和苯并噻唑促进剂进行了比较(见表 13)。在 1.5 份硫黄用量下,粘合抽出力出现数量级的增大,但仅在秋兰姆 TMETD 存在下出现。后者的结果特别有意义,因为在 NR 实测中,秋兰姆对胶料与黄铜的粘合是有害的。在高低硫化压力下都存在这种反常现象,尚未从加工和硫化胶物理性能中的重大变化得到反映。

6 结语

弹性体胶料与织物和黄铜要获得较强的粘合,关键的配合和加工因素如下:

- (1)高比表面积白炭黑用量最少为 30 份;
- (2)白炭黑比表面积为 $150 \sim 200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$;
- (3)白炭黑在填充剂中的比例较大;
- (4)添加间苯二酚和 HMT 的 NBR 胶料需要二段混炼;
- (5)要避免白炭黑被硅烷改性;
- (6)在 EPDM 和 CIIR 中,氧化锌和硬脂酸用量要高于正常值;
- (7)用氧化镁活化酚醛树脂体系;
- (8)NBR-黄铜粘合需要 40~50 份白炭黑,

并采用普通硫黄和秋兰姆促进剂。

表 13 硫黄和促进剂对 NBR 与黄铜粘合性能的影响

项 目	1	2	3
主要配方组分用量/份			
硫黄	0.5	1.5	1.5
硫化剂 DTDM	2	1	0
促进剂 TMETD	1	1	0
促进剂 DM	0	0	1
促进剂 NS	0	0	2
未硫化胶性能			
门尼粘度[$M_L(1+4)100 \text{ } ^\circ\text{C}$]	56	56	47
$t_{50}(150 \text{ } ^\circ\text{C})/\text{min}$	5.6	4.4	8.0
门尼焦烧 $t_5(121 \text{ } ^\circ\text{C})/\text{min}$	19	13	>30
$M_H - M_L / (N^* \cdot \text{m})$	3.3	3.8	3.0
硫化胶性能			
邵尔 A 型硬度/度			
23 $^\circ\text{C}$	74	76	76
100 $^\circ\text{C}$	66	71	68
300%定伸应力/MPa	12	15	14
拉伸强度/MPa	19	20	22
扯断伸长率/%	490	440	475
与镀黄铜钢丝帘线(6+3)的抽出粘合强度 (硫化 $150 \text{ } ^\circ\text{C} \times 30 \text{ min}$)/[$\text{N} \cdot (25 \text{ mm})^{-1}$]			
低压硫化(0.7 MPa)	60	700	180
高压硫化(13 MPa)	60	530	170
覆胶率/%	0	40	5

注:配方中其它组分: NBR 38 Φ , 100; 白炭黑 150 30; 白炭黑 65 35; 增塑剂 DOP 18; 防老剂 TM Q 1.5; 防老剂 ODP A 1.5; 氧化镁 2; 氧化锌 3; 硬脂酸 2; R-F 树脂 3; 粘合剂粘合剂 HMM M 2。

(曾泽新摘译 涂学忠校)

译自“ACS, RDM”, 155th, 1999-04-13 ~

16, Paper No. 50

ExxonMobil 化学公司和日本三井化学公司将建茂金属 EPDM 厂

中图分类号: TQ314.24⁺2; TQ333.4 文献标识码: D

ExxonMobil 化学公司将投资 1.5 亿美元在美国路易斯安那州采用茂金属催化剂技术生产 EPDM, 同时提高该地区的茂金属乙烯基塑性体的生产能力, 这两个项目将于 2003 年完工, 届时茂金属 EPDM 和茂金属乙烯基塑性体可扩产 $9 \text{ 万 t} \cdot \text{a}^{-1}$ 。

日本三井化学公司声称将组建一家新的子公司——三井弹性体新加坡公司。在新加坡建设一座使用茂金属技术生产其 Tafmer α -烯烃

共聚物和 EPDM 工厂。Tafmer 的生产能力为 $10 \text{ 万 t} \cdot \text{a}^{-1}$, EPDM 为 $4 \text{ 万 t} \cdot \text{a}^{-1}$ 。

三井已与住友组建了一家合资公司——Evolue 日本公司, 可生产茂金属 LLDPE。该公司已成功开发出用于 Tafmer 和 EPDM 的茂金属催化剂。

目前, 全球 EPDM 需求量增长较快, 2000 年需求量达到 86.6 万 t, 预计今后 5 年的年增长率为 3.8%。而全球茂金属 EPDM 的生产能力为 $12 \text{ 万 t} \cdot \text{a}^{-1}$, 仅占总生产能力的 1%, 预计今后的发展速度将会很快。

(《弹性体》编辑部 金山摘自中国化工在线)