

增强氢化丁腈橡胶粘合性能的研究

王滕滕, 俞旭明, 许英家, 马 锋, 严 忠

(宁波裕江特种胶带有限公司, 浙江 宁波 315000)

摘要: 试验研究增塑剂品种和用量、硫化时间以及粘合体系对氢化丁腈橡胶(HNBR)粘合性能的影响。结果表明, 当增塑剂 D810 用量为 8 份, 硫化时间为 35 min, 采用粘合剂 A-粘合剂 RS-白炭黑粘合体系时, HNBR 硫化胶的粘合性能最佳, 综合物理性能较好。

关键词: 氢化丁腈橡胶; 增塑剂; 粘合性能

中图分类号: TQ333.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2013)11-0667-04

氢化丁腈橡胶(HNBR)因其具有优异的耐油、耐高温^[1]、耐臭氧和耐磨性能而成为橡胶行业近年来研究的热点。目前, HNBR 大多应用于汽车传动带领域, 特别是同步带^[2]。汽车同步带是由橡胶、骨架材料以及包布组成^[3], 因此要求橡胶与骨架材料以及包布之间的粘合性能要好。若粘合不好, 则容易导致同步带齿表面严重磨损、齿根开裂等质量问题。影响 HNBR 胶料粘合性能的因素很多, 本工作主要研究增塑剂品种和用量、硫化时间以及粘合体系的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

HNBR, 牌号 3446, 丙烯腈质量分数为 0.34, 德国朗盛公司产品; 白炭黑和炭黑 N550, 美国卡博特公司产品; 氧化锌和硬脂酸, 上海京华化工厂有限公司产品; T0400 型尼龙布, 英国进口产品; 增塑剂 DOP 和 DOS, 山东齐鲁增塑剂股份有限公司产品; 增塑剂 TP-95 和 D810, 阿克苏诺贝尔公司产品; 粘合剂 A 和 RS, 常州曙光化工厂产品。

1.2 基本配方

HNBR 100, 炭黑 N550 50, 氧化锌 5, 硬脂酸 1, 硫化剂 DCP 7, 助交联剂 TAIC 2。

1.3 主要设备和仪器

S(X)K-160A 型两辊开炼机和 QLB-D 350×

350×2 型平板硫化机, 上海橡胶机械厂产品; GT-M2000-A 型无转子硫化仪和 GT-AI7000-M 型电子拉力机, 中国台湾高铁科技股份有限公司产品; 邵氏 A 型硬度测定仪, 上海化工机械四厂产品; 401 型老化箱, 杭州蓝天化验仪器厂产品。

1.4 试样制备

先将 HNBR 在开炼机上塑炼(薄通 10 次), 再将胶料混炼。混炼工艺为: 辊距调至 2 mm, 依次加入氧化锌和硬脂酸, 吃粉后加入炭黑和增塑剂, 然后加入粘合剂、白炭黑, 最后加入交联剂, 混合均匀后, 薄通打三角包 6 次, 出片。混炼胶停放 16 h 后进行硫化。

1.5 性能测试

(1) 粘合性能: 将处理过的尼龙布与胶料叠放在一起, 在平板硫化机上压片, 然后采用电子拉力机进行尼龙布剥离测试, 以拉伸时的最大力来表征粘合性能。

(2) 其他性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 增塑剂品种

增塑剂品种对 HNBR 胶料性能的影响如表 1 所示。

从表 1 可以看出: 采用增塑剂 DOP 时, 胶料的 t_{s1} 最长, t_{90} 最短, 硫化速度指数最大, 胶料的加工安全性最好且硫化效率最高; 其次是增塑剂 D810; 增塑剂 TP-95 效果最差, 胶料的焦烧时间短且硫化速度慢。

作者简介: 王滕滕(1986—), 男, 山东滕州人, 宁波裕江特种胶带有限公司工程师, 硕士, 主要从事氢化丁腈橡胶配方及工艺优化设计方面的工作。

表 1 增塑剂品种对 HNBR 胶料性能的影响

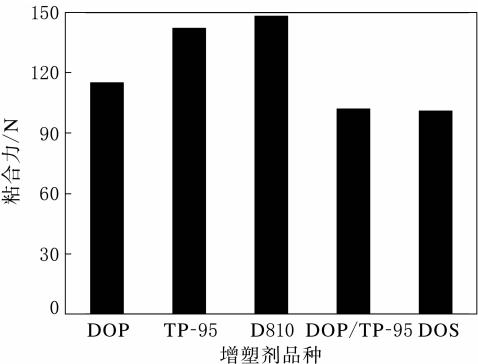
项 目	增塑剂品种				DOP/ TP-95
	DOP	DOS	TP-95	D810	
硫化仪数据(170 ℃)					
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	0.80	0.77	0.83	0.86	0.89
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	14.40	15.50	18.03	15.41	16.19
t_{s1}/min	0.94	0.90	0.71	0.89	0.85
t_{90}/min	12.16	13.93	16.19	13.02	13.13
硫化速度指数/ min^{-1}	8.91	7.67	6.46	8.24	8.14
邵尔 A 型硬度/度	66	66	66	66	66
100%定伸应力/MPa	2.87	3.36	2.90	3.00	3.21
拉伸强度/MPa	19.26	19.99	19.81	19.55	20.29
拉断伸长率/%	369	346	379	359	371
拉断永久变形/%	6	8	8	6	10
150 ℃×96 h 热老化后					
邵尔 A 型硬度变化/度	+10	+10	+10	+10	+10
拉伸强度保持率/%	107	106	104	107	106
拉断伸长率保持率/%	67	73	62	63	62

注:增塑剂用量均为 6 份;硫化条件为 170 ℃×2 t_{90} 。

从表 1 还可以看出:增塑剂品种对硫化胶的邵尔 A 型硬度没有影响;增塑剂 DOP/TP-95 并用硫化胶的拉伸强度和拉断永久变形最大,其余几种增塑剂硫化胶的拉伸强度相当;增塑剂 DOS 硫化胶的 100%定伸应力最大,增塑剂 DOP/TP-95 并用硫化胶其次;增塑剂 TP-95 硫化胶的拉断伸长率最大。经热老化后,5 种增塑剂硫化胶的拉断伸长率保持率均在 60%以上,耐热老化性能较为优异,特别是增塑剂 DOS 硫化胶的拉断伸长率保持率达到了 73%,耐热老化性能最好。

增塑剂品种对 HNBR 硫化胶粘合性能的影响如图 1 所示。

从图 1 可以看出,当增塑剂用量相同时,采用增塑剂 D810 的硫化胶粘合力最大,其次依次是



注同表 1。

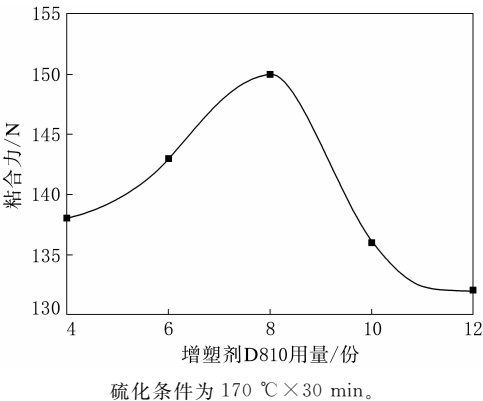
图 1 增塑剂品种对 HNBR 硫化胶粘合性能的影响

增塑剂 TP-95, DOP 和 DOS。增塑剂 TP-95/ DOP 并用并不能改善单用增塑剂 DOP 时粘合性能差的现象。

综合分析,采用增塑剂 D810 的硫化胶综合物理性能较好,粘合性能最佳,因此后续试验采用增塑剂 D810。

2.2 增塑剂 D810 用量

增塑剂 D810 用量对 HNBR 硫化胶粘合性能的影响如图 2 所示。



硫化条件为 170 ℃×30 min。

图 2 增塑剂 D810 用量对 HNBR 硫化胶粘合性能的影响

从图 2 可以看出,随着增塑剂 D810 用量的增大,硫化胶的粘合力先增大后减小,当增塑剂 D810 用量为 8 份时,硫化胶的粘合力最大。分析认为:增塑剂用量较小时,其对胶料的增塑效果不明显,胶料的硬度高,流动性不好,在硫化过程中胶料不能充分渗入尼龙布中,使得粘合力减小;随着增塑剂 D810 用量的增大,胶料的流动性提高,更容易渗入尼龙布中,使得粘合力增大;当增塑剂 D810 用量继续增大时,增塑剂将达到一种过饱和状态,多余的增塑剂就会游离在胶料表面,阻碍橡胶与尼龙布的粘合,从而使粘合力又减小。因此增塑剂 D810 用量以 8 份为宜。

2.3 硫化时间

当硫化温度为 170 ℃时,采用 8 份增塑剂 D810 的 HNBR 胶料硫化曲线如图 3 所示。

从图 3 可以看出,胶料的 t_{90} 在 13 min 左右,而在 25 min 以后才逐渐进入平坦期,因此选择 25,35,45 和 55 min,研究硫化时间对 HNBR 硫化胶粘合性能的影响,结果如图 4 所示。

从图 4 可以看出,随着硫化时间的延长,硫化

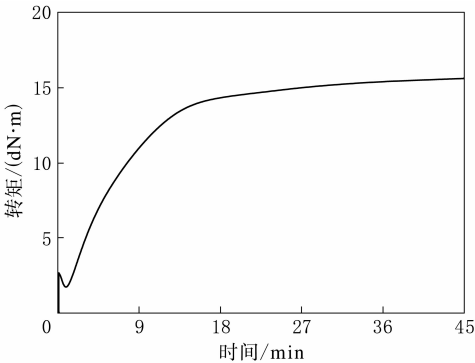
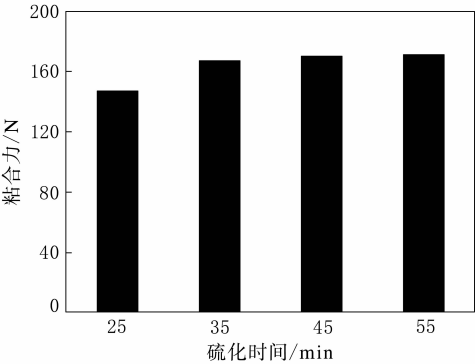


图 3 HNBR 胶料的硫化曲线



增塑剂 D810 用量为 8 份,硫化温度为 170 ℃。

图 4 硫化时间对 HNBR 硫化胶粘合性能的影响

胶的粘合力呈增大趋势,但当硫化时间超过 35 min 后,粘合力的增大趋势已不明显。分析原因认为:胶料与尼龙布的粘合主要是由胶料与尼龙布上涂过的胶浆发生共交联所引起,硫化时间延长,共交联程度增大,粘合力增大,当硫化时间达到 35 min 时,硫化程度几乎最大,硫化时间的延长对硫化胶粘合力的增大已无明显作用。因此硫化时间以 35 min 为宜。

2.4 粘合体系

粘合体系对 HNBR 胶料性能的影响如表 2 所示。

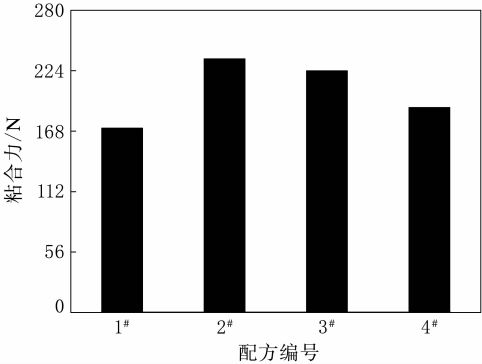
从表 2 可以看出:与 1[#] 配方相比,2[#] 和 3[#] 配方胶料的焦烧时间延长,加工安全性提高;硫化胶的邵尔 A 型硬度、100%定伸应力、拉伸强度和拉断永久变形减小,拉断伸长率和回弹值增大,这是由于粘合剂在胶料中起到了增塑作用,粘合剂渗入橡胶大分子链之间,降低了分子间作用力所致。

粘合体系对 HNBR 硫化胶粘合性能的影响如图 5 所示。

表 2 粘合体系对 HNBR 胶料性能的影响

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
粘合体系用量/份				
粘合剂 A	0	1	2	0
粘合剂 RS	0	2	4	0
粘合剂 RH	0	0	0	6
白炭黑	0	5	5	5
硫化仪数据(170 ℃)				
$M_L/(dN \cdot m)$	0.88	0.87	0.81	0.84
$M_H/(dN \cdot m)$	16.85	13.28	12.44	16.70
t_{s1}/min	0.90	1.17	1.22	0.96
t_{s2}/min	1.53	2.02	2.02	1.35
t_{90}/min	14.82	19.19	18.79	11.47
硫化速度指数/ min^{-1}	7.18	5.55	5.69	9.51
邵尔 A 型硬度/度	71	66	67	70
100%定伸应力/MPa	4.10	2.45	2.77	3.85
拉伸强度/MPa	19.93	18.12	18.23	20.42
拉断伸长率/%	349	431	409	351
拉断永久变形/%	14	8	8	8
回弹值/%	38	40	40	39

注:增塑剂 D810 用量为 8 份;硫化条件为 170 ℃×35 min。



注同表 2。

图 5 粘合体系对 HNBR 硫化胶粘合性能的影响

从图 5 可以看出,2[#] 配方硫化胶的粘合力最大,比 1[#] 配方硫化胶提高了 40%,其次是 3[#] 和 4[#] 配方硫化胶,这充分说明间-甲-白直粘体系对提高 HNBR 硫化胶的粘合性能十分有效,其中粘合剂 A-粘合剂 RS-白炭黑粘合体系的增粘效果优于粘合剂 RH-白炭黑粘合体系。另外,并不是粘合剂用量越大,增粘效果就越好,如 3[#] 配方中粘合剂用量是 2[#] 配方的 2 倍,但其增粘效果却不如 2[#] 配方。

3 结论

(1)增塑剂 D810 对提高 HNBR 胶料粘合性

能的效果最好,当其用量为8份时,胶料的增粘效果最佳,综合物理性能优异,耐热老化性能良好。

(2)当硫化温度为170℃时,随着硫化时间的延长,HNBR硫化胶的粘合力呈增大趋势,当硫化时间超过35 min后,延长硫化时间对提高硫化胶粘合性能的效果不再明显。

(3)加入粘合剂A-粘合剂RS-白炭黑粘合体系后,HNBR硫化胶的粘合性能明显提高,邵尔A型硬度、100%定伸应力、拉伸强度和拉伸永久

变形减小,拉断伸长率和回弹值增大。

参考文献:

- [1] Stephens H L, Bhowmick A K. Handbook of Elastomer[M]. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 2000.
- [2] 吴贻珍. HNBR及其在汽车传动带中的应用[J]. 橡胶工业, 2002, 49(4): 215-221.
- [3] 谢忠麟. 汽车用胶带的研究进展[J]. 橡胶工业, 2007, 54(5): 310-313.

收稿日期: 2013-05-26

Study on Improvement of Adhesion of HNBR

WANG Teng-teng, YU Xu-ming, XU Ying-jia, MA Feng, YAN Zhong

(Ningbo Yujiang Special Rubber Belts Co., Ltd, Ningbo 315000, China)

Abstract: The effects of the type and addition level of plasticizer, curing time and adhesion system on the adhesion of HNBR were experimentally investigated. The results showed that, when the addition level of plasticizer D810 was 8 phr, the curing time was 35 min, the adhesion system combining adhesive A, adhesive RS and silica was applied, the adhesion of HNBR vulcanizate was the best, and the comprehensive properties were excellent.

Key words: HNBR; plasticizer; adhesion

山东轮胎企业研发绿色高端新品

中图分类号: TQ336.1; F27 文献标志码: D

近年来,面对日益激烈的市场竞争,山东不少轮胎企业把发展绿色高端产品作为企业发展的重要抓手。

双星绿色轮胎具有国际领先水平的高端新产品,自投放市场以来,受到了极大关注,先后收到西班牙、俄罗斯、巴西等国家的订单,首批5个货柜6000多套轮胎成为进军美国高端市场的又一战果。2013年8月14日,双星绿色牛筋轿车轮胎通过国家级专家鉴定,使该公司成为首家通过国家轮胎道路磨耗试验测试的企业。

绿色牛筋轿车轮胎通过对胎面配方进行创新,采用环保配合材料,使其具有较好的耐磨性能,行驶里程提高1倍以上;较低的滚动阻力使汽车节油提高5%以上;优异的抗湿滑性能使湿地刹车距离缩短20%以上,符合未来国际轮胎行业环保、节能的新趋势。

永泰化工集团有限公司面对宏观经济发展速度放缓、制造成本增加等不利因素以及西方发达国家特保案、标签法等技术壁垒、反倾销制裁,不断调整国际市场结构,开拓新市场,开发新渠道,建设新网络,将出口重点转移到欧洲、南美洲、中东、俄罗斯等国家和地区,实现了出口量的逆势上扬。2012年轮胎出口量同比增长30%以上。近年来,该公司坚持调整产品结构,开发出延时保用轮胎、泥地轮胎、雪地轮胎等高端新产品,形成产品的差异化、个性化、时尚化、专业化,受到欧美市场欢迎。

山东皓宇橡胶有限公司于2010年投资轮胎行业,定位主攻国内市场,并不断加强高端产品的研发。尤其是近来根据市场需求开发了30万km耐用高性能真空绿色环保子午线轮胎,该轮胎的使用寿命比普通子午线轮胎高出1倍,受到了客户欢迎。

(摘自《中国化工报》,2013-08-23)