

增粘剂 Ricobond 1756HS 在氢化丁腈橡胶骨架油封中的应用

袁维娜¹, 张远喜², 肖风亮¹

(1. 广州机械科学研究院有限公司, 广东 广州 510700; 2. 云南震安减震科技有限公司, 云南 昆明 650000)

摘要:研究增粘剂 Ricobond 1756HS 用量对氢化丁腈橡胶(HNBR)物理性能和粘合性能的影响。结果表明:随着增粘剂用量的增大,HNBR 硫化胶的综合物理性能略微下降,粘合性能提高;将增粘剂应用在大型 HNBR 骨架油封中,可提高密封制品的粘合性能和质量稳定性,增粘剂的最佳用量为 7.5 份左右。

关键词:增粘剂;氢化丁腈橡胶;骨架油封;物理性能;粘合性能

中图分类号:TQ333.7;TQ336.4+2 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2014)03-0166-05

橡胶与金属骨架的粘合是密封制品制造过程中的重要环节,如果粘合不好,橡胶与金属间容易发生脱胶现象,导致密封失效。氢化丁腈橡胶(HNBR)以其优异的耐热、耐油性能,常用在环境要求苛刻的骨架油封制品中,但它的不饱和度较低,含有的双键远少于丁腈橡胶,粘合难度接近乙丙橡胶。在实际生产中,采用过氧化物硫化的 HNBR,非常容易发生脱胶现象。

增粘剂 Ricobond 1756HS 是一种马来酸酐接枝的 1,2-聚丁二烯低相对分子质量不饱和树脂 Ricon 1756 在白炭黑中的预分散体。一般用于过氧化物硫化体系,可以有效提高粘合强度。本工作将增粘剂 Ricobond 1756HS 应用在 HNBR 中,研究其对 HNBR 物理性能、耐油性能和粘合性能的影响,并将配方应用于骨架油封制品中。

1 实验

1.1 主要原材料

HNBR,牌号 C3446,德国朗盛公司产品;炭黑 N550,苏州宝化炭黑有限公司产品;硫化剂 TMCH,江苏强盛化工有限公司产品;助交联剂 HV-268,山西省化工研究院产品;胶粘剂,牌号 Chemlok 205,洛德中国(LORD)公司产品;增粘剂,牌号 Ricobond 1756HS,广州市晴盛橡胶科技

有限公司产品。

1.2 试验配方

HNBR 100,炭黑 N550 40,硅藻土 10,氧化锌 5,硬脂酸 1,防老剂 N445 1,防老剂 MB 0.5,硫化剂 TMCH 4.0,助交联剂 HV-268 1.5,增粘剂 变量。

1.3 试验设备和仪器

Φ160×320 两辊开炼机,佰弘机械(上海)有限公司产品;RPA2000 型橡胶加工分析仪(RPA),美国阿尔法科技有限公司产品;橡胶硬度计和 Z010 型高低温材料试验机,德国 Zwick 公司产品;GT-H2000-PA 型无转子硫化仪、GT-7017-L 型老化恒温箱、GT-7080-32 型门尼粘度仪和 GT-7016-ND 型低温脆性试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;JCK-1212D-5 型抛丸机,吉川机械设备有限公司产品。

1.4 试样制备

(1)混炼胶。调整开炼机辊距,依次加入 HNBR 生胶、小料、增粘剂、炭黑、硫化剂,薄通 6 次后下片,停放过夜,硫化前返炼 5 min。

(2)粘合试样。将标准尺寸钢片抛丸处理后,涂覆胶粘剂(底涂胶),采用胶浆和薄片两种工艺制备粘合试样。胶浆工艺:将含增粘剂的混炼胶与丁酮按 1:5 的体积比制成胶浆,涂覆在底涂胶之上,待硫化。薄片工艺:调整开炼机辊距至最小,将混炼胶出薄片,覆盖到底涂胶上,待硫化。

(3)骨架油封。骨架(710 mm×770 mm×25 mm)抛丸处理后,涂覆胶粘剂(底涂胶),将(1)配制的胶浆涂覆在底涂胶上,烘干后,待硫化,其中唇口胶中不含增粘剂。

(4)硫化胶。称量 7~8 g 混炼胶进行 t_{90} 测试,在平板硫化机上进行一段硫化,硫化条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\times t_{90}$;在烘箱内进行二段硫化,硫化温度为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$,时间为 4 h。

1.5 性能测试

(1)拉伸剪切强度。按 GB/T 13936—1992《硫化橡胶与金属粘接拉伸剪切强度测定方法》进行测试,剪切拉伸速率为 $50\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

(2)剥离粘合强度。按 GB/T 15254—1994《硫化橡胶与金属粘接 180° 剥离试验》进行测试,剥离速率为 $100\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

(3)RPA 应变扫描。试验条件为:温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,频率 1 Hz ,应变范围 $0.27\%\sim98\%$ 。

(4)压缩永久变形。按 GB/T 7759—1996《硫化橡胶、热塑性橡胶 常温、高温和低温下压缩永久变形测定》进行测试,试验条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\times70\text{ h}$,压缩率为 25% ,B 型试样。

(5)耐油性能。采用 ASTM 1# 和 3# 标准油,测试条件为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}\times70\text{ h}$ 。

(6)脆性温度。按 GB/T 15256—1994《硫化橡胶低温脆性的测定(多试样法)》进行测试,冲击线速度为 $(2.0\pm0.2)\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,传热介质为乙醇。

(7)其他各项性能均按相应的国家标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

增粘剂用量对 HNBR 胶料硫化特性的影响如表 1 所示。

从表 1 可以看出,随着增粘剂用量的增大,HNBR 胶料的最小转矩、最大转矩和最大与最小转矩之差减小,焦烧时间基本不变,正硫化时间延长。分析认为:增粘剂的主要成分为低相对分子质量的聚丁二烯不饱和树脂,该树脂具有塑化作用,使胶料的最小转矩减小,加工性能提高;聚丁二烯中烯基也会消耗部分硫化剂 TMCH,使胶料

的交联密度(用最大与最小转矩之差表征)下降,但聚丁二烯接枝马来酸酐后,其极性基团与高分子以氢键结合,一定程度上减小了交联密度的下降幅度。

表 1 增粘剂用量对 HNBR 胶料硫化特性的影响

项 目	增粘剂用量/份				
	0	2.5	5	7.5	10
$M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	9.33	9.08	8.87	8.45	7.91
$M_H/(\text{dN}\cdot\text{m})$	49.63	49.02	46.40	45.15	43.96
$M_H-M_L/(\text{dN}\cdot\text{m})$	40.30	39.94	37.53	36.70	36.05
t_{10}/s	27	27	27	28	27
t_{90}/s	105	104	115	118	129
$1\ 000/(t_{90}-t_{10})/\text{s}^{-1}$	12.82	12.99	11.36	11.11	9.80

2.2 门尼粘度

增粘剂用量分别为 0,2.5,5,7.5 和 10 份时,HNBR 胶料的门尼粘度 $[ML(1+4)100\text{ }^{\circ}\text{C}]$ 分别为 80,78,74,72 和 69。可以看出,随着增粘剂用量的增大,HNBR 胶料的门尼粘度减小,加工性能改善。这可能因为增粘剂为马来酸酐接枝的聚丁二烯低相对分子质量树脂,在加工温度下,处于粘流态,并且马来酸酐中极性基团与 HNBR 中极性基团相互作用,从而减弱了高分子链间的相互作用,分子间的缠结程度降低,橡胶分子链活性增强^[1]。

2.3 物理性能

不同条件下,增粘剂用量对 HNBR 硫化胶邵尔 A 型硬度和拉伸性能的影响如图 1~4 所示。表 2 所示为增粘剂用量对 HNBR 硫化胶其余物

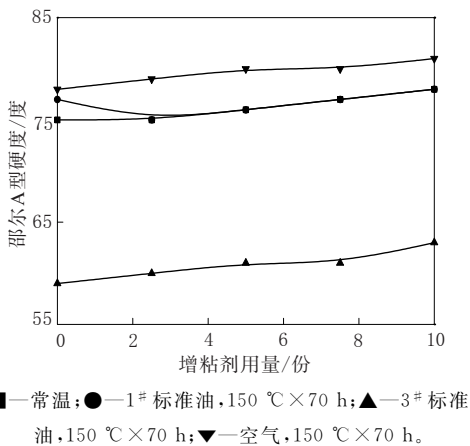


图 1 增粘剂用量对 HNBR 硫化胶邵尔 A 型硬度的影响

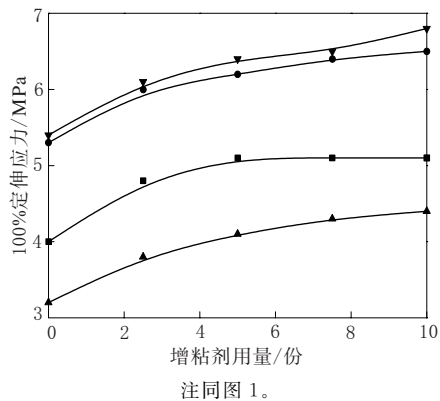


图2 增粘剂用量对 HNBR 硫化胶定伸应力的影响

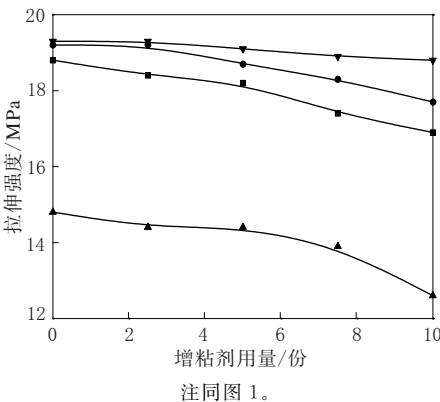


图3 增粘剂用量对 HNBR 硫化胶拉伸强度的影响

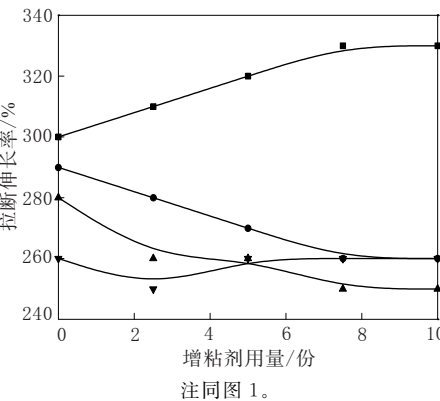


图4 增粘剂用量对 HNBR 硫化胶拉断伸长率的影响
理性能和耐油性能的影响。

从图1~4可以看出:随着增粘剂用量的增大,常温下 HNBR 硫化胶的邵尔 A 型硬度、定伸应力和拉断伸长率增大,拉伸强度减小;在 150 ℃ 的 1[#] 标准油、3[#] 标准油和热空气中老化 70 h 后,随着增粘剂用量的增大,HNBR 硫化胶除拉断伸长率减小外,其他性能的变化规律均与常温下保持一致;HNBR 硫化胶在 3[#] 标准油中的物理性

表2 增粘剂用量对 HNBR 硫化胶其余物理性能和耐油性能的影响

项 目	增粘剂用量/份				
	0	2.5	5	7.5	10
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	51	66	67	69	75
压缩永久变形/%	41	43	49	50	54
回弹值/%	41	41	41	41	40
Taber 磨耗量/g	0.019 5	0.022 8	0.023 4	0.022 6	0.034 2
脆性温度/℃	-60	-51	-54	-55	-60
1 [#] 标准油 ¹⁾					
体积变化率/%	+4	+3	+3	+3	+3
质量变化率/%	+2	+2	+2	+2	+2
3 [#] 标准油 ¹⁾					
体积变化率/%	+32	+32	+33	+33	+33
质量变化率/%	+26	+26	+26	+27	+27

注:1)150 ℃×70 h。

能下降明显,在其他环境下性能保持较好。

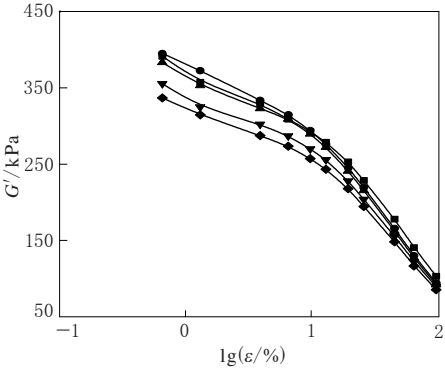
从表2可以看出,随着增粘剂用量的增大,HNBR 硫化胶的撕裂强度增大,回弹性不变,耐磨性能、耐低温性能和耐压缩永久变形性能均变差,150 ℃ 下 1[#] 和 3[#] 标准油浸泡 70 h 后的体积变化率和质量变化率基本不变。这说明增粘剂的加入基本不影响 HNBR 硫化胶的耐热性能和耐油性能,但低相对分子质量增粘剂的加入会消耗部分硫化剂 TMCH,使胶料的交联密度下降,导致部分物理性能(耐磨性能、拉伸强度、压缩永久变形等)下降,增粘剂的用量越大,其下降幅度越明显。

2.4 RPA 分析

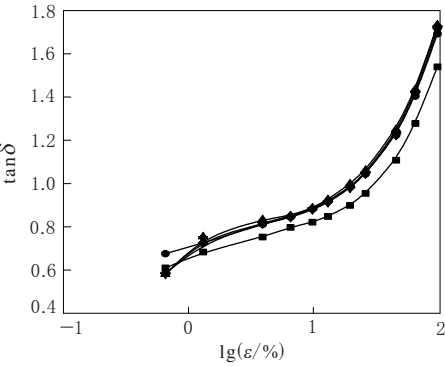
增粘剂用量对 HNBR 混炼胶剪切储能模量 (G')-应变(ϵ)和损耗因子($\tan\delta$)- ϵ 曲线的影响如图5所示。

从图5(a)可以看出:随着 ϵ 的增大,HNBR 胶料的 G' 减小,均呈现出 Payne 效应;随着增粘剂用量的增大,HNBR 胶料的 G' 逐渐减小,特别是当增粘剂用量大于 5 份后, G' 的下降幅度更为明显,说明大用量的增粘剂降低了胶料的 Payne 效应。这可能因为增粘剂的极性基团易与炭黑表面的含氧官能团结合,增强炭黑与橡胶之间的吸附作用^[2],降低填料的表面能,对填料的聚集具有一定阻碍作用,炭黑在胶料中分散性更好。

从图5(b)看出:当 ϵ 较小时,填料网络结构被打破和重建部分所占比率小,HNBR 胶料的 $\tan\delta$ 较小;当 ϵ 较大时,网络结构化被打破,包覆



(a) G' - $\lg \epsilon$ 曲线



(b) $\tan \delta$ - $\lg \epsilon$ 曲线

增粘剂用量/份: ■—0; ●—2.5; ▲—5; ▼—7.5; ◆—10。

图 5 增粘剂用量对 HNBR 混炼胶动态力学性能的影响

在网络结构中的橡胶被释放出来,能量损耗大。与空白试样对比,加入增粘剂后,HNBR 胶料的 $\tan \delta$ 明显增大,随着增粘剂用量的增大,HNBR 胶料的 $\tan \delta$ 变化不明显。 $\tan \delta$ 增大可能是因为加入增粘剂后,填料网络结构降低,橡胶体积分数增大,体系的链段运动能力增强,能量损耗增大。

2.5 粘合性能

增粘剂用量对 HNBR 胶料与金属粘合强度的影响如图 6 所示。

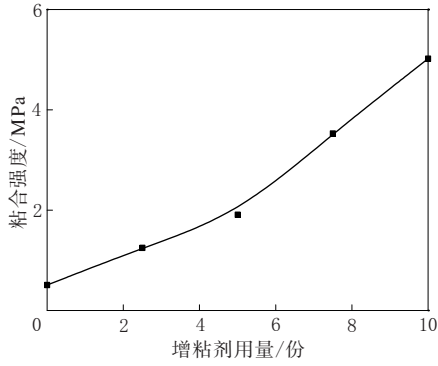


图 6 增粘剂用量对 HNBR 胶料与金属粘合强度的影响

从图 6 可以看出,随着增粘剂用量的增大,HNBR 胶料与金属粘合强度逐渐增大,增粘剂用量超过 5 份后增幅更明显。增粘剂中聚丁二烯接枝马来酸酐含有极性基团,这些极性基团与金属的活性点反应形成配位键,由此将大大提高胶料与金属的界面粘合性能^[3]。此外,聚丁二烯的加入相当于在 HNBR 中加入含有双键的第三单体,有利于粘合性能的提高。

2.6 粘合工艺及应用

粘接过程是一个复杂的物理和化学过程,粘接力的产生不仅取决于胶粘剂和被粘材料表面的结构和状态,而且也与粘接过程的工艺条件密切相关。

添加增粘剂会使 HNBR 胶料部分物理性能下降,而且在硫化过程中,用量较大时容易粘模。如果用于 HNBR 骨架油封配方中,除了粘模具之外,还有压缩永久变形大和耐磨性能差等缺点,都不适合作为唇口胶。因此,考虑将加入增粘剂的胶料作为粘合胶条,然后再与空白试验胶料粘合,制成剥离试验试样,如图 7 所示。不同粘合工艺试样 180°剥离试验结果如表 3 所示。

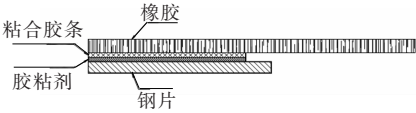


图 7 剥离强度测试试样示意

表 3 不同粘合工艺试样 180°剥离试验结果

项 目	增粘剂用量/份				
	0	5	7.5	10	7.5
处理工艺	薄片	薄片	薄片	薄片	胶浆
剥离强度/(kN·m ⁻¹)	7.1	7.3	>7.5	>7.6	7.5
剥离类型	R	R	R	R	R
相对剥离面积/%	15	10	3	3	10

注:R 为橡胶破坏,相对剥离面积越小,粘合效果越好。

从表 3 可以看出,与空白试验对比,无论是哪一种粘合工艺,加入增粘剂的 HNBR 胶料的剥离强度均增大,相对剥离面积均减小,粘合性能提高。综合考虑,当粘合剂用量为 7.5 份左右时,粘合效果较好。对比薄片与胶浆工艺,薄片工艺得到的粘合效果较好,可能是因为薄片的厚度远大于胶浆的厚度,粘合效果更好。

实际生产中,薄片的操作工艺比胶浆复杂,且

硫化冲模时,L型位置处薄片容易冲掉,导致粘合失效,配成胶浆进行刷涂是最有效的方法。利用刷涂法,进行大骨架油封(710 mm×770 mm×25 mm)试制,用尖嘴钳破坏,剥离结果全为橡胶破坏,质量可靠性提高。

3 结论

(1)随着增粘剂 Ricobond 1756HS 用量的增大,HNBR 胶料的正硫化时间略微延长,交联密度下降,门尼粘度、拉伸强度、耐磨性能和压缩永久变形性能降低,撕裂强度性能提高,综合物理性能略微下降,耐热性能和耐油性能不受影响。

(2)RPA 分析表明,与空白试样对比,加入增粘剂后,HNBR 胶料的 $\tan\delta$ 明显增大,随着增粘

剂用量的增大,Payne 效应逐渐减弱,HNBR 胶料的 $\tan\delta$ 变化不明显。

(3)随着增粘剂用量的增大,粘合强度增大,作为粘合胶条使用,粘合效果好,试制大骨架油封,质量可靠性提高。结合考虑物理性能和粘合性能,增粘剂的最佳用量为 7.5 份左右。

参考文献:

- [1] 刘桂龙. 均匀增粘剂在 BIIR 和 CIIR/NR 中的应用研究[D]. 广州:华南理工大学,2010.
- [2] 赵素合,隋刚. 均匀分散剂的作用机理[J]. 合成橡胶工业, 2001,24(4):215-218.
- [3] 刘津瑞,苏桂明,魏无际. HDPE-g-MAH 的粘接性能及影响因素[J]. 现代塑料加工应用,2009,21(4):21-23.

收稿日期:2013-09-18

Application of Tackifier Ricobond 1756HS in HNBR Framework Oil Seal

YUAN Wei-na¹, ZHANG Yuan-xi², XIAO Feng-liang¹

(1. Guangzhou Mechanical Engineering Research Institute Co., Ltd, Guangzhou 510700, China; 2. Yunnan Quake Safe Seismic Isolation Technologies Co., Ltd, Kunming 650000, China)

Abstract: The effect of addition level of tackifier Ricobond 1756HS on the physical properties and adhesion property of hydrogenated nitrile-butadiene rubber (HNBR) was investigated. The results showed that, as the addition level of Ricobond 1756HS increased, the comprehensive physical properties of HNBR vulcanizate decreased slightly, but the adhesion property was improved. When Ricobond 1756HS was used in large HNBR framework oil seal, the adhesion and quality stability of the seal were improved, and the optimum addition level of Ricobond 1756HS was about 7.5 phr.

Key words: tackifier; HNBR; framework oil seal; physical property; adhesion

一种再生橡胶生产用的软化剂

中图分类号: TQ330.38⁺4 文献标志码: D

由莱芜市福泉橡胶有限公司申请的专利(公开号 CN 102807692A, 公开日期 2012-12-05)“一种再生橡胶生产用的软化剂”, 涉及的再生橡胶生产用软化剂以地沟油(动植物油酸质量分数为 0.2~0.3, 花生烯酸质量分数为 0.15~0.25, 硬脂酸质量分数为 0.08~0.15, 甘油质量分数为 0.15~0.25)为原料, 地沟油经过滤、脱除水分、除臭和加入补强剂工序制成再生橡胶生产用的软化剂, 具有原料来源广泛、成本低廉、处理工艺简单等优点, 为地沟油的资源化利用和无害化处理提供了新途径。

(本刊编辑部 赵敏)

一种用于密封变压器油的丁腈橡胶垫配方

中图分类号: TQ333.7; TQ336.4⁺2; 文献标志码: D

由保定天威今三橡胶工业有限公司申请的专利(公开号 CN 102807690A, 公开日期 2012-12-05)“一种用于密封变压器油的丁腈橡胶垫配方”, 涉及的用于密封变压器油的丁腈橡胶(NBR)垫配方为: NBR 100, 炭黑 N330 65~68, 增塑剂 DOA 5~17, 氧化锌 10~13, 硬脂酸 1~1.5, 防老剂 RD 1~2, 防老剂 MB 1~2, 硫化剂 DCP 3~5, 助硫化剂 TAIC 2~4。该发明在保证材料物理性能的前提下, 改善了耐老化性能, 可以延长产品的使用寿命, 满足变压器 30 年使用寿命的要求, 解决了因 NBR 垫老化而引起的渗漏问题。

(本刊编辑部 赵敏)