

应用理论

氢化丁腈橡胶胶料与聚酯帆布的粘合性能研究

褚夫强, 曾 飞

(洛阳双瑞橡塑科技有限公司, 河南 洛阳 471000)

摘要:研究硫化体系、生胶体系及聚酯帆布表面处理方式对氢化丁腈橡胶(HNBR)胶料与聚酯帆布粘合性能的影响。结果表明,当硫化体系采用噻唑类促进剂的低硫高促硫化体系、生胶体系HNBR/丁腈橡胶并用比为80/20、聚酯帆布表面采用本体胶料胶乳处理(化学处理)时,胶料与聚酯帆布粘合强度满足 $5 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$ 的要求,且该技术具有操作便捷的优势,适合工业化生产。

关键词:氢化丁腈橡胶;丁腈橡胶;聚酯帆布;粘合性能;硫化体系;生胶体系;表面处理

中图分类号:TQ333.7;TQ330.38⁺⁹

文献标志码:A

文章编号:1000-890X(2022)06-0430-04

DOI:10.12136/j.issn.1000-890X.2022.06.0430



在橡胶工业中,为提高橡胶制品的强度、限制产品变形量,常采用织物复合增强。胶料与骨架材料之间的粘合性能是产品的重要技术指标之一,对产品的使用性能、使用价值以及寿命都有着重要影响。

与丁腈橡胶(NBR)相比,氢化丁腈橡胶(HNBR)的分子结构含有较少或不含碳-碳双键,HNBR不仅具有NBR的耐油和耐磨等性能,更具有优异的耐热氧、耐臭氧和耐化学介质性能,是目前具有发展潜力的橡胶品种之一,在许多方面已经取代了氟橡胶等其他特种橡胶^[1]。聚酯帆布骨架材料强度高、耐热性能好,在橡胶工业中应用广泛,但其表面含活性基团较少,不利于形成化学键,导致其与HNBR粘合性能较差^[2]。

本工作进行HNBR胶料与聚酯帆布的粘合性能研究,以为后续高强度、高耐热、高耐油胶布的制作提供技术途径。

1 实验

1.1 主要原材料

HNBR, 牌号4367, 阿朗新科高性能弹性体

(常州)有限公司产品;NBR, 牌号6250, 韩国LG化学公司产品;沉淀法白炭黑, 山东海化天际化工有限公司产品;邻苯二甲酸二丁酯, 山东潍坊海化有限公司产品;EE200聚酯帆布, 江苏太极实业新材料有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

YS-3-15型密炼机, 宜兴阳昇机械有限公司产品;LN-160型和XLK-160型开炼机, 广东利拿实业有限公司产品;XLB-630 kN型平板硫化机, 上海橡胶机械一厂有限公司产品;CMT4304型电子拉力试验机, 深圳三思纵横科技股份有限公司产品。

1.3 试样制备

将HNBR或/和NBR投入密炼机, 添加配合剂, 中间提压砑2次, 90 °C排胶, 在开炼机上下片, 胶料停放24 h后返炼, 出厚度为3 mm的薄片待用。

胶乳制备及涂覆:将本体胶料出成1 mm左右薄片, 按照胶料/乙酸乙酯质量比为1/3泡制胶乳。制作试样时, 将胶乳搅拌均匀, 用毛刷均匀涂覆在聚酯帆布上下表面, 涂覆两遍后在80 °C的烘箱中烘烤10 min后待用(聚酯帆布完成化学处理)。

作者简介:褚夫强(1986—), 男, 山东滕州人, 洛阳双瑞橡塑科技有限公司高级工程师, 学士, 主要从事橡胶减振制品开发工作。

E-mail: daqiang886@163.com

引用本文:褚夫强, 曾飞. 氢化丁腈橡胶胶料与聚酯帆布的粘合性能研究[J]. 橡胶工业, 2022, 69(6): 430-433.

Citation: CHU Fuqiang, ZENG Fei. Study on adhesion between HNBR compound and polyester canvas[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(6):

粘合试样制备:将聚酯帆布平放于上、下两层胶片之间,在上胶片与帆布间放置一个窄聚酯薄膜制作剥离引导口,将组合物放入平板硫化机中硫化(硫化条件为155 °C/6 MPa×35 min)。硫化组合物裁切后去除聚酯薄膜待测。

1.4 性能测试

粘合强度按照GB/T 15254—2014测试,试样宽度为25 mm,记录粘合强度,计算剥离力。每组试样3个,测试结果取3个试样的平均值。

2 结果与讨论

2.1 硫化体系

选用HNBR作为胶料主体材料,聚酯帆布为骨架材料,在胶料其余组分相同的情况下,研究硫化体系对胶料与聚酯帆布粘合性能的影响,结果见表1。

表1 硫化体系对胶料与聚酯帆布粘合性能的影响
Tab.1 Effect of vulcanization systems on adhesions between compounds and polyester canvas

项 目	配方编号		
	1	2	3
硫化体系组成/份			
硫黄	0	1.5	2.5
促进剂MBTS	0	2.5	0
促进剂MBT	0	1.5	0
促进剂CBS	0	0	1.5
硫化剂DCP	5	0	0
剥离力/N	66	102	76
粘合强度/(kN·m ⁻¹)	2.64	4.08	3.04

注:配方其余组分为HNBR 100,补强填充体系 35,增塑体系 20,防护体系 1.5,其他 22.25。

由表1可见,采用过氧化物硫化时,HNBR胶料与聚酯帆布的粘合强度明显低于采用硫黄硫化体系的胶料。这是由于胶料中的硫元素更易与聚酯材料起化学反应。另外,采用噻唑类促进剂的半有效硫化体系的胶料与聚酯帆布的粘合强度高于采用次磺酰胺类促进剂的普通硫黄硫化体系的胶料。

分析主要原因如下:(1)胶料中硫黄用量较大,交联网络中将形成大量的多硫键,其稳定性较单硫键和双硫键差,半有效硫化体系胶料中交联键更多地以稳定的单硫键和双硫键形式存在,从而表现出胶料的粘合性能相对提升^[3-4];(2)胶料与

织物的粘合作用是硫化反应与粘合反应相互匹配的过程,为排除织物表面的空气,在硫化反应之前胶料与织物应具有足够的浸润时间,速度较快的促进剂往往很容易破坏这个过程,而次磺酰胺类促进剂的硫化速度大于噻唑类促进剂,造成硫化反应与粘合反应速度不匹配,导致胶料与织物粘合性能下降^[5];(3)次磺酰胺类或含有氨基的促进剂对织物表面有一定的降解作用,噻唑类促进剂的这种作用较小,且噻唑类促进剂本身就有很好的粘性,因此其有利于胶料与织物粘合性能的提高^[6]。

2.2 生胶体系

为提高胶料的加工性能,同时降低胶料成本,在胶料其余组分相同的前提下,考察生胶体系HNBR/NBR并用比对胶料与聚酯帆布粘合性能的影响,结果见表2。

表2 HNBR/NBR并用比对胶料与聚酯帆布粘合性能的影响

Tab.2 Effect of HNBR/NBR blend ratios on adhesions between compounds and polyester canvas

项 目	配方编号			
	4	5	6	7
HNBR/NBR并用比	100/0	80/20	60/40	40/60
剥离力/N	155	160	131	88
粘合强度/(kN·m ⁻¹)	6.20	6.40	5.24	3.52

注:配方其余组分为补强填充体系 35,增塑体系 20,防护体系 1.5,其他 22.25。

由表2可知,当生胶体系HNBR/NBR并用比为80/20时,胶料与聚酯帆布的粘合强度与仅用HNBR的胶料相差不多,但随着NBR并用比进一步增大,胶料与聚酯帆布的粘合强度逐渐减小。

分析原因有两个,一是胶料与聚酯帆布的粘合性能与胶料本身的模量有一定关系,胶料模量高有利于提高粘合强度。HNBR与低丙烯腈含量、低门尼粘度的NBR并用降低了胶料的模量,导致粘合强度总体降低。另一方面随着NBR用量的增大,胶料中的硫化点增多,硫化速度进一步加快,导致粘合反应速度与硫化反应速度不匹配,粘合强度降低。综合成本和粘合性能,生胶体系HNBR/NBR并用比宜选用80/20。

2.3 聚酯帆布表面处理方式

聚酯帆布表面光滑,表面含活性基团较少,不利于形成化学键,仅凭胶料中的直接粘合体系,胶

料与聚酯帆布很难达到较高的粘合强度。工业生产中,一般通过对聚酯帆布进行表面处理以提高其与胶料的粘合性能。帆布的表面处理方式主要有物理处理、化学处理以及物理与化学处理相结合3种。物理处理方式主要有电晕处理、等离子处理和胶浆浸渍等;化学处理方式主要有胶乳表面处理和化学粘合剂表面处理等。采用HNBR胶乳处理的芳纶和聚酯帆布与HNBR胶料的粘合性能比用其他胶乳处理的芳纶和聚酯帆布好得多^[7-8],采用并用比为80/20的HNBR/NBR生胶体系,对比不同聚酯帆布表面处理方式对胶料与聚酯帆布粘合性能的影响,结果见表3和4。

表3 聚酯帆布表面物理处理方式对胶料与聚酯帆布粘合性能的影响

Tab.3 Effect of surface physical treatments of polyester canvas on adhesions between compound and polyester canvas

项 目	无处理	胶乳浸渍	电晕处理
剥离力/N	35	32	58
粘合强度/(kN·m ⁻¹)	1.40	1.28	2.32

注:胶料配方为HNBR/NBR 80/20,补强填充体系 35,增塑体系 20,防护体系 1.5,其他 22.25。

表4 聚酯帆布表面化学处理方式对胶料与聚酯帆布粘合性能的影响

Tab.4 Effect of surface chemical treatments of polyester canvas on adhesions between compound and polyester canvas

项 目	TY35 ¹⁾ 处理	RFL ²⁾ 处理	本体胶料胶乳处理	RFL+TY35处理
剥离力/N	23	132	200	250
粘合强度/(kN·m ⁻¹)	0.92	5.28	8.00	10.00

注:1)化学粘合剂牌号;2)间苯二酚-甲醛-胶乳体系。胶料配方为HNBR/NBR 80/20,补强填充体系 35,增塑体系 20,防护体系 1.5,其他 22.25。

从表3可以看出,聚酯帆布表面不进行任何处理,直接与含有粘合体系的胶料进行粘合,粘合效果较差。对聚酯帆布表面采用胶浆浸渍处理,理论上可增大帆布表面与胶料的浸润面积,提高形成胶钉的几率,从而提高粘合强度^[9],但实际粘合效果与理论预测相差较大,这也验证了聚酯帆布表面活性基团较少,粘合困难的事实。聚酯帆布表面采用电晕方式处理,其表面被电击侵蚀、粗糙化,表面分子被氧化和极化,从而提高胶料在聚酯帆布表面的附着力,表现为粘合强度提高^[10-12]。

从表4可以看出,对聚酯帆布表面采用不同

形式的化学处理时,使用RFL和本体胶料胶乳处理时,均能够有效提高胶料与聚酯帆布的粘合性能,胶料与聚酯帆布粘合强度达到5 kN·m⁻¹的要求。这主要是由于聚酯帆布进行RFL和本体胶料胶乳处理后,在胶料与聚酯帆布之间形成了一层过渡层(胶膜),降低了胶料与聚酯帆布之间的模量及极性差异,增强了胶料与聚酯帆布的粘合作用^[13-14]。本体胶料胶乳与聚酯帆布的相容性比RFL更好,当硫化剂扩散到界面后,过渡层与胶料产生硫化反应,形成真正的化学粘合,胶料与聚酯帆布表现出更高的粘合强度^[15-19]。

另外,聚酯帆布仅使用化学粘合剂TY35处理时,粘合效果很差,而当聚酯白坯布先采用RFL处理,再采用化学粘合剂TY35处理时,粘合效果最佳,说明RFL胶膜起到了中间过渡层的作用,两种处理方法有协同促进作用,但该处理方法工序复杂,成本较高,不适合工业化生产。

3 结论

(1) HNBR胶料采用噻唑类促进剂的半有效硫化体系时,胶料与聚酯帆布的粘合强度较高。

(2) HNBR与NBR并用且并用比为80/20时,能在降低胶料成本的同时满足粘合强度要求,但NBR用量超过20份时,胶料与聚酯帆布的粘合强度逐步降低。

(3) 聚酯帆布表面仅采用电晕、等离子和胶乳浸渍等物理处理方式处理时,胶料与聚酯帆布的粘合性能均较差,远低于粘合强度5 kN·m⁻¹的要求。聚酯帆布表面使用胶乳等化学处理方式处理时,胶料与聚酯帆布的粘合强度明显提高,满足其粘合强度要求。另外,采用本体胶料胶乳处理聚酯帆布时,其粘合性能以及生产工序便捷性更具优势,适合工业化生产。

参考文献:

- [1] 李兴晨,李超芹. 氢化丁腈橡胶高温力学性能研究[J]. 橡胶工业, 2020, 67(9): 652-659.
- [2] 董立强,张英辉,胡高全,等. 等离子体表面处理技术在橡胶粘合中的应用[J]. 轮胎工业, 2019, 39(4): 235-238.
- [3] LI X C., LI C Q. Mechanical properties of HNBR at high temperature[J]. China Rubber Industry, 2020, 67(9): 652-659.
- [4] DONG L Q., ZHANG Y H., HU G Q., et al. Application of plasma

- surface treatment technology in rubber adhesion[J]. Tire Industry, 2019, 39 (4) : 235–238.
- [3] 谢遂志, 刘登祥, 周鸣蛮. 橡胶工业手册(修订版) 第一分册 生胶与骨架材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989: 411–419.
- [4] 杨静. 耐热输送带橡胶-织物界面及橡胶-橡胶界面粘合性能的研究[J]. 中国橡胶, 2013, 29 (3) : 39–43.
- YANG J. Study on adhesion of rubber-fabric and rubber-rubber interface of heat-resistant conveyor belt[J]. China Rubber, 2013, 29 (3) : 39–43.
- [5] 王磊, 孙全吉, 赵文博, 等. 高性能纤维的表面改性及其与橡胶基体的界面粘合性能研究进展[J]. 橡胶工业, 2020, 67 (7) : 545–550.
- WANG L, SUN Q J, ZHAO W B, et al. Research progress of surface modification of high-performance fiber and its interfacial adhesion property with rubber matrix[J]. China Rubber Industry, 2020, 67 (7) : 545–550.
- [6] 张卫昌. 氢化丁腈橡胶与聚酯织物的粘合技术研究[J]. 橡胶科技市场, 2007, 5 (14) : 21–22.
- ZHANG W C. Study on adhesion technology between hydrogenated nitrile rubber and polyester fabric[J]. China Rubber Science and Technology Market, 2007, 5 (14) : 21–22.
- [7] Polysar Limited. Adducts of an aminoalcohol and nitrile rubber[P]. USA: USP 4 879 352, 1989–11–07.
- [8] BROWN T. Fibre reinforced belt[P]. USA: USP 5 051 299, 1991–09–24.
- [9] CHARCH W H, BUFFALO N Y, MANEY D B. Laminated structure and method for preparing same[P]. USA: USP 2 128 635, 1938–08–30.
- [10] SLDARSHAN T S. 表面改性技术工程师指南[M]. 范预殿, 译. 北京: 清华大学出版社, 1992.
- [11] 倪新亮, 金凡亚, 沈丽如, 等. 等离子体处理碳纤维/树脂复合材料[J]. 复合材料学报, 2015, 32 (3) : 721–727.
- NI X L, JIN F Y, SHEN L R, et al. Carbon fiber/resin composites treated by plasma[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32 (3) : 721–727.
- [12] 姜生. 等离子体处理后UHMWPE纤维与LDPE复合材料的性能[J]. 纺织学报, 2007, 28 (9) : 57–60.
- JIANG S. Properties of plasma treated UHMWPE/LDPE composites[J]. Journal of Textile Research, 2007, 28 (9) : 57–60.
- [13] JAMSHIDI M, TAROMI F A, MOHAMMADI N. The effect of temperature on interfacial interactions of cord-RFL-rubber system[J]. Iranian Polymer Journal, 2005, 14 (3) : 229–234.
- [14] HISAKI H, TAKINAMI S, SUZUKI S. Improvement mechanism of heat-resistant adhesion of polyester-tyre cord to rubber by the use of a double-layer adhesive mode[J]. International Polymer Science and Technology, 1990, 17 (7) : 44–50.
- [15] 刘大晨, 汤鑫, 李思琦. 原位生成丙烯酸锌增强氢化丁腈橡胶结构与性能研究[J]. 化工新型材料, 2021, 49 (8) : 182–185, 189.
- LIU D C, TANG X, LI S Q. Study on structure and property of HNBR reinforced by in-situ zinc acrylate[J]. New Chemical Materials, 2021, 49 (8) : 182–185, 189.
- [16] 王新. 氢化丁腈橡胶在汽车发动机油冷器用密封圈上的应用研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2021.
- [17] 陈晓平. 氢化硝基丁腈橡胶的制备及其应用研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2019.
- [18] 张振山. 氢化丁腈橡胶结构和性能的研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2019.
- [19] 吴克鹏, 文薄程, 周广武, 等. 溶液共混母胶法制备纳米石墨/氢化丁腈橡胶复合材料的性能[J]. 机械工程材料, 2021, 45 (9) : 62–66.
- WU K P, WEN B C, ZHOU G W, et al. Properties of nano graphite/hydrogenated nitrile rubber composite by solution blending masterbatch method[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2021, 45 (9) : 62–66.

收稿日期: 2021-12-25

Study on Adhesion between HNBR Compound and Polyester Canvas

CHU Fuqiang, ZENG Fei

(Luoyang Sunrui Rubber & Plastic Science and Technology Co., Ltd., Luoyang 471000, China)

Abstract: The effects of vulcanization system, rubber system and surface treatment methods of polyester canvas on the adhesion between hydrogenated nitrile rubber (HNBR) compound and polyester canvas were studied. The results showed that when the vulcanization system adopted the low sulfur content and high accelerator content vulcanization system with thiazole accelerator, the HNBR/nitrile rubber (NBR) blend ratio was 80/20, and the surface of polyester canvas was chemically treated with the latex of the thing-in-itself compound, the adhesion strength between the compound and polyester canvas met the requirements of $5 \text{ kN} \cdot \text{m}^{-1}$, and this technology had the advantage of convenient operation and was suitable for industrial production.

Key words: HNBR; NBR; polyester canvas; adhesion; vulcanization system; rubber system; surface treatment