

应用理论

环保水溶性无铬封闭剂对金属/天然橡胶热硫化粘接剥离强度的影响

孙崇志¹, 施亚玉², 李 勇³, 温世鹏^{1*}

(1. 北京化工大学 北京市先进弹性体工程技术研究中心, 北京 100029; 2. 上海凯密特尔化学品有限公司, 上海 201210; 3. 上海君宜化工有限公司, 上海 200235)

摘要:研究金属表面处理工艺对金属/天然橡胶(NR)热硫化粘接剥离强度的影响。结果表明:对金属进行脱脂、磷化和硅烷化处理能够有效增大金属/NR热硫化粘接剥离强度,3种处理工艺中对金属进行2次环保水溶性无铬密封剂 Gardolene D6890浸渍可增大金属/NR热硫化粘接剥离强度;合理调控金属磷化时间、Gardolene D6890质量分数及其浸渍温度和浸渍后金属烘干温度能增大金属/NR热硫化粘接剥离强度;金属磷化时间为90 s、Gardolene D6890质量分数为5%及其浸渍温度为55℃时金属/NR热硫化粘接剥离强度最大,而提高Gardolene D6890浸渍后金属烘干温度能进一步增大金属/NR热硫化粘接剥离强度。

关键词:水溶性无铬封闭剂;金属;天然橡胶;热硫化粘接;剥离强度

中图分类号: TQ330.1⁺6

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2023)08-0578-05

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2023.08.0578



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

涂有表面活性剂、封闭剂以及胶粘剂的金属与橡胶在热硫化过程中通过界面吸附和交联形成强结合^[1],使得金属/橡胶复合结构兼具粘弹阻尼和结构刚度的特性,这种复合结构被广泛应用在结构减振与降噪领域^[2-3],典型的产品有桥梁和建筑用减震支座^[4]、汽车发动机支座和底盘连接件等^[5-6]。

近年来,随着人们环保意识增强以及国家环保政策愈加完善,热硫化溶剂型金属表面活化剂的使用以及挥发性有机物排放受到愈发严格的限制,减少或者替代溶剂型表面活化剂或封闭剂的使用具有必要性和重要意义^[7-8]。Gardolene D6890是一种环境友好型水溶性无铬封闭剂,可使用去离子水稀释,并且可与多种溶剂型以及热硫化水性胶粘剂面涂相配合。Gardolene D6890的使用可以减少或者替代使用部分溶剂型底涂,

从而在使用过程中减少对环境污染和人身健康损害等。

本工作研究金属表面处理工艺、作为底涂的 Gardolene D6890质量分数及其对金属浸渍温度和浸渍后金属烘干温度对金属/天然橡胶(NR)热硫化粘接剥离强度的影响,以优化金属处理工艺条件,为环保水溶性无铬封闭剂的应用提供参考。

1 实验

1.1 原材料

NR, RSS3, 泰国产品; 炭黑N330, 卡博特(中国)投资有限公司产品; 环保水溶性无铬封闭剂 Gardolene D6890、脱脂剂 TEXOLITE 1510IL、磷化剂 Gardobond Z3680 和氧化硅烷 OXSILAN 9832, 上海凯密特尔化学品有限公司产品; 粘合剂 CHEMLOK 6125, 洛德化学(上海)有限公司产品;

作者简介: 孙崇志(1989—), 男, 山东临沂人, 北京化工大学在读博士研究生, 主要从事高性能橡胶复合材料的研究。

***通信联系人** (wensp@mail.buct.edu.cn)

引用本文: 孙崇志, 施亚玉, 李勇, 等. 环保水溶性无铬封闭剂对金属/天然橡胶热硫化粘接剥离强度的影响[J]. 橡胶工业, 2023, 70(8): 578-582.

Citation: SUN Chongzhi, SHI Yayu, LI Yong, et al. Effect of environmentally friendly water-soluble chromium-free coating on peeling strength of metal/NR hot vulcanization bonding[J]. China Rubber Industry, 2023, 70(8): 578-582.

氧化锌、硬脂酸、防老剂4020、促进剂CBS、促进剂TBBS和硫黄以及Q235结构钢金属片,市售品。

1.2 主要设备和仪器

X(S)K-160型开炼机,无锡三江机械有限公司产品;XLB-D型平板硫化机,湖州东方机械有限公司产品;S-4800型扫描电子显微镜(SEM),日立科学仪器(北京)有限公司产品;AI-7000S1型拉力试验机,高铁检测仪器(东莞)有限公司产品。

1.3 配方

NR胶料配方(用量/份)为:NR 100,炭黑N330 45,氧化锌 4,硬脂酸 1,防老剂4010NA 2,促进剂CBS 1,促进剂TBBS 1.5,硫黄 1.8。

1.4 混炼胶制备

混炼在开炼机上进行,辊温控制在40~60℃,先将NR塑炼,通过调节辊距形成适量的堆积胶,然后加入氧化锌、硬脂酸和防老剂,吃料完成后分两次加入炭黑,最后加入促进剂和硫黄,左右翻刀各3次,打4个三角包后出片备用。

1.5 金属表面处理工艺

脱脂剂TEXOLITE 1510IL、磷化剂Gardobond Z3680和氧化硅烷OXSILAN 9832。

金属表面处理工艺有3种。

(1)脱脂处理工艺:采用浓度为50 g·L⁻¹的脱脂剂TEXOLITE 1510IL在60℃对Q235结构钢金属片处理10 min后备用。

(2)磷化处理:金属在脱脂处理的基础上经过水洗和盐酸清洗后,采用磷化剂Gardobond Z3680在60℃下对金属处理8 min,烘干后备用。

(3)硅烷处理工艺:金属在脱脂处理的基础上经过水洗和盐酸清洗后,采用氧化硅烷OXSILAN 9832在室温下处理2 min,烘干后备用。

将处理后的金属浸渍在不同质量分数、温度的环保水溶性无铬封闭剂Gardolene D6890中,烘干后备用。将不同底涂工艺得到的金属面涂粘合剂,在60℃烘箱中烘干,金属表面粘合层的厚度控制在16~20 μm,将金属置于洁净的干燥包装中备用。

1.6 金属/NR热硫化粘接试样的制备

先将处理好的金属放到硫化模具型腔中,再放入适量混炼胶,硫化在平板硫化机上进行,硫化条件为143℃/15 MPa×25 min。

1.7 测试分析

(1)形貌观察。金属表面处理后的形貌采用SEM进行观察。

(2)剥离强度。按照GB/T 7760—2003进行金属/NR热硫化粘接剥离强度测试,采用90°剥离法,拉伸速率为50 mm·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 金属表面处理工艺对金属/NR热硫化粘接剥离强度的影响

对金属表面进行适当处理有利于提高金属与橡胶的粘接效果^[9-10]。分别考察了脱脂、磷化和硅烷化3种金属表面处理工艺对金属/NR热硫化粘接剥离强度的影响。

磷化处理并浸渍Gardolene D6890后金属表面形貌如图1所示。

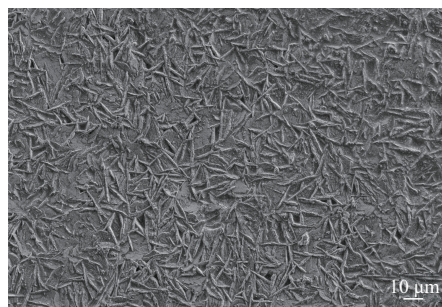


图1 磷化处理并浸渍Gardolene D6890后金属表面形貌
Fig. 1 Surface morphology of metal after phosphating treatment and immersion in Gardolene D6890

从图1可以看出,磷化膜与金属基体结合牢固。磷化膜为针状结晶体,微观粗糙度高,有利于其与水溶性封闭剂形成物理互锁结构,增强金属粘合层的粘合。

采用硅烷处理金属表面,硅烷中的羟基活性基团与水溶性封闭剂中的活性基团形成化学键合,增强金属与NR之间的粘合。

采用不同工艺处理金属表面后金属/NR热硫化粘接剥离强度如表1所示。

从表1可以看出:增加Gardolene D6890浸渍次数,金属/NR热硫化粘接剥离强度增大,这是因为增加Gardolene D6890浸渍次数,能使金属表面处理效果更加完善;对于3种处理工艺,Gardolene D6890浸渍由1次增加至2次时金属/NR热硫化粘

表1 金属表面处理工艺对金属/NR热硫化粘接剥离强度的影响

Tab. 1 Effect of surface treatment processes of metal on peeling strengths of metal/NR hot vulcanization bonding

处理工艺	剥离强度/(kN·m ⁻¹)	破坏形式
脱脂		
浸渍0次	11.2	剥离面
浸渍1次	13.6	剥离面
浸渍2次	14.3	剥离面
磷化		
浸渍0次	11.6	剥离面
浸渍1次	13.1	剥离面
浸渍2次	13.4	剥离面
硅烷化		
浸渍0次	12.6	剥离面
浸渍1次	13.6	剥离面
浸渍2次	14.7	剥离面

注:处理工艺中浸渍指Gardolene D6890浸渍。

接剥离强度的增幅均小于由0次增加至1次时金属/NR热硫化粘接剥离强度,即脱脂、磷化和硅烷化处理后金属在Gardolene D6890中最好浸渍2次。

2.2 金属磷化时间对金属/NR热硫化粘接剥离强度的影响

磷化是在金属片表面形成磷化膜并结成晶体的过程,磷化时间长短影响金属与橡胶之间的粘合性能^[11-12]。金属磷化时间对金属/NR热硫化粘接剥离强度的影响如2所示。

表2 金属磷化时间对金属/NR热硫化粘接剥离强度的影响

Tab. 2 Effect of phosphating time of metal on peeling strengths of metal/NR hot vulcanization bonding

磷化时间/s	剥离强度/(kN·m ⁻¹)	破坏形式
60	8.5	剥离面
90	36.2	橡胶本体破坏
180	16.7	剥离面
240	16.6	剥离面
300	7.1	剥离面

从表2可以看出:金属磷化90 s时,金属/NR热硫化粘接剥离强度达到最大,为36.2 kN·m⁻¹,剥离破坏类型由剥离面破坏转变为橡胶本体破坏;继续延长金属磷化时间,金属/NR热硫化粘接剥离强度减小。这是因为随着金属磷化时间的延长,金属磷化膜结构趋于完整,有利于胶粘剂的物理吸附,使得金属/NR热硫化粘接剥离强度增大;但磷化时间过长,在金属表面形成的磷化膜过厚,使得磷化层的强度减小,在进行剥离测试时容易造

成磷酸盐层的破坏,反而降低了金属与NR之间的粘合性能。

下面将基于磷化90 s的金属,开展不同质量分数、温度的Gardolene D6890浸渍处理,考察其对金属/NR热硫化粘接剥离强度的影响。要说明的是,在工业大规模生产时,水溶性封闭剂底涂液通常会被反复使用,随着浸渍次数的增加,向水溶性封闭剂底涂液中引入杂质也越多,这直接影响金属与NR之间的粘合性能,一般可用底涂液的电导率衡量引入杂质的含量^[13],杂质越多,电导率越大,越不利于金属与NR之间的粘合。因此,本工作采用的Gardolene D6890电导率确定为545 S·m⁻¹。

2.3 Gardolene D6890质量分数对金属/NR热硫化粘接剥离强度的影响

Gardolene D6890质量分数对磷化90 s的金属/NR热硫化粘接剥离强度的影响如表3所示。

表3 Gardolene D6890质量分数对金属/NR热硫化粘接剥离强度的影响

Tab. 3 Effect of mass fractions of Gardolene D6890 on peeling strengths of metal/NR hot vulcanization bonding

Gardolene D6890 质量分数/%	剥离强度/(kN·m ⁻¹)	破坏形式
1	12.6	剥离面
5	26.7	橡胶本体破坏
10	8.8	剥离面
15	19.8	剥离面

从表3可以看出,当Gardolene D6890质量分数为5%时,金属/NR热硫化粘接剥离强度最大。Gardolene D6890属于高分子类化合物,分子主链上的侧链构成了空间结构,当Gardolene D6890质量分数合适时,其大分子链的柔顺性较佳,其浸润性和粘附性较好^[14]。当Gardolene D6890质量分数过大时,其粘度以及大分子间的空间位阻增大,不利于其对金属表面浸润。因此,只有适合质量分数的Gardolene D6890才具有良好的粘附力和较大的内聚力,可以保证金属与NR之间具有较好的粘合性能。

2.4 Gardolene D6890浸渍温度对金属/NR热硫化粘接剥离强度的影响

根据分子吸附理论和扩散理论,金属与橡胶的粘合首先是水溶性封闭剂与金属表面产生吸附作

用,水溶性封闭剂借助分子主价键力和次价键力与金属产生粘合^[15]。因此,Gardolene D6890浸渍温度也是影响金属与NR之间粘合的重要参数,浸渍温度升高,会增大Gardolene D6890分子与金属的“碰撞”几率。Gardolene D6890浸渍温度对磷化90 s的金属/NR热硫化粘接剥离强度的影响表4所示。

表4 Gardolene D6890浸渍温度对金属/NR热硫化粘接剥离强度的影响

Tab.4 Effect of immersion temperatures of Gardolene D6890 on peeling strengths of metal/NR hot vulcanization bonding

Gardolene D6890 浸渍温度/℃	剥离强度/(kN·m ⁻¹)	破坏形式
18	10.0	剥离面
30	11.3	剥离面
40	12.3	剥离面
55	14.7	剥离面
70	13.8	剥离面

从表4可以看出:随着Gardolene D6890浸渍温度升高,金属/NR热硫化粘接剥离强度增大;当Gardolene D6890浸渍温度为55℃时,金属/NR热硫化粘接剥离强度最大;Gardolene D6890浸渍温度继续升高,Gardolene D6890分子的布朗运动加剧,不利于其在金属表面的吸附和沉积,金属/NR热硫化粘接剥离强度减小。

2.5 Gardolene D6890浸渍后金属烘干温度对金属/NR热硫化粘接剥离强度的影响

磷化90 s、Gardolene D6890浸渍温度为55℃浸渍后金属烘干温度对金属/NR热硫化粘接剥离强度的影响如表5所示。

表5 金属烘干温度对金属/NR热硫化粘接剥离强度的影响

Tab.5 Effect of drying temperatures of metal on peeling strengths of metal/NR hot vulcanization bonding

烘干温度/℃	剥离强度/(kN·m ⁻¹)	破坏形式
80	26.0	橡胶本体破坏
100	30.3	橡胶本体破坏
120	31.6	橡胶本体破坏
140	34.2	橡胶本体破坏

从表5可以看出,随着金属烘干温度升高,金属/NR热硫化粘接剥离强度增大,这是因为金属烘干温度升高能加速溶剂的挥发,增大了Gardolene D6890层的致密性,改善了Gardolene D6890在金属表面的附着性,有利于增强金属与粘合层的结

合,从而使得金属与NR之间的粘合性能提高。考虑到降低工艺能耗,金属烘干温度在100~120℃间较为适宜。

3 结论

(1)对金属进行脱脂、磷化和硅烷化处理能够有效增大金属/NR热硫化粘接剥离强度;3种处理工艺中对金属进行2次Gardolene D6890浸渍,可增大金属/NR热硫化粘接剥离强度。

(2)合理调控金属磷化时间、Gardolene D6890质量分数及其浸渍温度和浸渍后金属烘干温度能增大金属/NR热硫化粘接剥离强度。

(3)金属磷化时间为90 s、Gardolene D6890质量分数为5%及其浸渍温度为55℃时金属/NR热硫化粘接剥离强度最大,而提高Gardolene D6890浸渍后金属烘干温度能进一步增大金属/NR热硫化粘接剥离强度。

参考文献:

[1] 王鹏,苏正涛,赖亮庆,等. 硫化压力对橡胶/金属热硫化粘接剥离强度的影响[J]. 航空材料学报,2016,36(1):69-74.
WANG P, SU Z T, LAI L Q, et al. Impact of curing pressure on peel strength of hot-curing metal/rubber adhesive joint[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2016, 36(1):69-74.

[2] 甘文成,王雪梅,张永敬,等. 动车组空气弹簧橡胶脱粘检测系统设计与研究[J]. 现代制造工程,2019(10):129-134.
GAN W C, WANG X M, ZHANG Y J, et al. Design and research on rubber debonding detection system of EMU air spring[J]. Modern Manufacturing Engineering, 2019(10):129-134.

[3] 石昌帅,王澳,祝效华,等. 碳钢-橡胶硫化黏接拉伸力学行为与黏接失效机理[J]. 表面技术,2023,52(4):417-426.
SHI C S, WANG A, ZHU X H, et al. Tensile mechanical behavior and bonding failure mechanism of carbon steel-rubber vulcanizing bonding[J]. Surface Technology, 2023, 52(4):417-426.

[4] 张保生,王郡余,杨坤,等. 单涂型胶粘剂在橡胶支座中的应用研究[J]. 橡胶工业,2021,68(10):756-759.
ZHANG B S, WANG J Y, YANG K, et al. Application of single component adhesive in rubber bearing[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(10):756-759.

[5] 张林军,曾金芳,余惠琴,等. 硅橡胶与金属热硫化粘接研究进展[J]. 粘接,2018,39(1):57-62.
ZHANG L J, ZENG J F, YU H Q, et al. Research progress of thermal vulcanization bonding of silicone rubber to metal[J]. Adhesion, 2018, 39(1):57-62.

[6] 何方科,胡余优,李剑,等. 汽车衬套用不同硫化体系天然橡胶胶料

- 的粘接性能[J]. 橡胶工业, 2021, 68(10): 760-763.
- HE F K, HU Y Y, LI J, et al. Adhesive properties of NR compounds with different vulcanization systems for automobile bushing[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(10): 760-763.
- [7] 修光利, 顾鑫生, 张巍, 等. 国家涂料、油墨、胶黏剂制造工业大气污染物排放标准体系构建[J]. 中国涂料, 2017, 32(9): 13-19.
- XIU G L, WEI X S, ZHANG W, et al. Building a system of air pollutant emission standards for China's coatings, ink and adhesives manufacturing industry[J]. China Coatings, 2017, 32(9): 13-19.
- [8] 郭蓓, 李冬冬, 束俊杰, 等. 铝合金表面化学转化膜制备技术的研究进展[J]. 材料保护, 2021, 54(9): 106-113.
- GUO B, LI D D, SHU J J, et al. Research progress in preparation technology of chemical conversion coating on aluminum alloy surface[J]. Materials Protection, 2021, 54(9): 106-113.
- [9] 杨晋, 黄婷, 王志高, 等. 航空铝合金橡胶金属零件粘接表面处理工艺研究[J]. 现代涂料与涂装, 2022, 25(12): 43-46, 50.
- YANG J, HUANG T, WANG Z G, et al. Research on bonding surface treatment technology of aviation aluminum alloy rubber metal parts[J]. Modern Paint and Finishing, 2022, 25(12): 43-46, 50.
- [10] 周同理. 化学粗化时间对不锈钢/橡胶复合件性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2022, 41(8): 574-577.
- ZHOU T L. Effect of chemical roughening time on properties of stainless steel/rubber composite[J]. Electroplating & Finishing, 2022, 41(8): 574-577.
- [11] 方红, 郝超恒. 橡胶减振制品与骨架表面处理黏结的探讨[J]. 云南化工, 2019, 46(5): 96-98, 101.
- FANG H, HAO C H. Discussion on the bonding of rubber damping products to the skeleton surface treatment[J]. Yunnan Chemical Technology, 2019, 46(5): 96-98, 101.
- [12] 邓建青, 周同理, 周承龙, 等. 用于橡胶金属粘合的化学粗化工工艺[J]. 电镀与涂饰, 2020, 39(19): 1340-1343.
- DENG J Q, ZHOU T L, ZHOU C L, et al. A chemical roughening process applied to bonding between rubber and metal[J]. Electroplating & Finishing, 2020, 39(19): 1340-1343.
- [13] 黄鹏贵, 李文珍, 王守恒. 用电导率控制吸附法卤水提锂合格液中钙镁杂质的研究[J]. 盐科学与化工, 2021, 50(10): 25-27.
- HUANG P G, LI W Z, WANG S H. Study on extraction of calcium and magnesium impurities from qualified lithium solution by brine with conductivity-controlled adsorption method[J]. Journal of Salt Science and Chemical Industry, 2021, 50(10): 25-27.
- [14] 吴波, 张传伟, 渠达, 等. 电解质吸附对水基带电表面黏着的影响[J]. 摩擦学学报, 2022, 42(6): 1207-1215.
- WU B, ZHANG C W, QU D, et al. Effect of electrolyte adsorption on the adhesion of water-based charged surfaces[J]. Tribology, 2022, 42(6): 1207-1215.
- [15] BJORNEKLETT A, HALBO L, KRISTIANSEN H. Thermal conductivity of epoxy adhesives filled with silver particles[J]. International Journal of Adhesion and Adhesive, 1992, 12(2): 99-104.

收稿日期: 2023-05-28

Effect of Environmentally Friendly Water-soluble Chromium-free Coating on Peeling Strength of Metal/NR Hot Vulcanization Bonding

SUN Chongzhi¹, SHI Yayu², LI Yong³, WEN Shipeng¹

(1. Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Shanghai KaiMiter Chemical Co., Ltd, Shanghai 201210, China; 3. Shanghai Junyi Chemical Co., Ltd, Shanghai 200235, China)

Abstract: The effects of surface treatment process of metal on the peeling strength of metal/natural rubber (NR) hot vulcanization bonding were studied. The results showed that degreasing, phosphating and silane treatments could effectively increase the peeling strength of metal/NR hot vulcanization bonding. Two times of impregnation with environmentally friendly water-soluble chromium-free coating Gardolene D6890 in the three kind of treatment processes could further increase the peeling strength of metal/NR hot vulcanization bonding. Moreover, the peeling strength of metal/NR hot vulcanization bonding could also be improved by reasonable control of the phosphating time of metal, the mass fraction of Gardolene D6890, the impregnation temperature and the drying temperature of the impregnated metal. It was found that when the phosphating time of metal was 90 s, the mass fraction of Gardolene D6890 was 5% and the immersion temperature was 55 °C, the peeling strength of metal/NR hot vulcanization bonding was the largest, and increasing the drying temperature of Gardolene D6890 impregnated metal could further increase the peeling strength of metal/NR hot vulcanization bonding.

Key words: water-soluble chromium-free coating; metal; NR; hot vulcanization bonding; peeling strength