

# 粘合体系性能评价方法研究

马德龙<sup>1,2</sup>, 赵之朋<sup>1,2</sup>, 李云峰<sup>1,2</sup>, 杜孟成<sup>1,2</sup>

(1. 山东阳谷华泰化工股份有限公司, 山东 阳谷 252300; 2. 国家橡胶助剂工程技术研究中心, 山东 阳谷 252300)

**摘要:** 研究天然橡胶-钢丝帘线粘合体系性能的评价方法。结果表明: 添加粘合体系的胶料总体焦烧时间缩短,  $F_{\max}$  和定伸应力提高, 拉伸强度和拉伸伸长率降低, 耐屈挠性能与定伸应力总体成反比; 增强老化条件可以有效评价粘合体系性能; 胶料焦烧时间、定伸应力、屈挠和生热等性能可以辅助表征粘合性能。粘合体系性能表征应结合大量测试数据综合评价。

**关键词:** 天然橡胶; 钢丝帘线; 骨架材料; 粘合性能; 耐疲劳性能

**中图分类号:** TQ330.7; TQ330.38<sup>†7</sup>

**文献标志码:** B

**文章编号:** 1006-8171(2020)05-0316-04

**DOI:** 10.12135/j.issn.1006-8171.2020.05.0316



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

在橡胶工业中, 粘合是指橡胶与同质或异质材料表面相接触, 靠物理作用或化学作用产生的结合。

在轮胎、密封件、输送带、胶管等橡胶制品中, 直接粘合体系已逐渐成为橡胶与骨架材料粘合的专用技术。在橡胶工业中常用的直接粘合体系主要有钴盐、间-甲-白、间-甲-白-钴和三嗪等粘合体系<sup>[1-2]</sup>。粘合体系对橡胶制品性能的影响至关重要, 包括对胶料物理性能的影响以及橡胶与骨架材料粘合性能的影响。只有综合性能良好才能保证橡胶与骨架材料的整体性, 从而充分发挥粘合体系的优异性能, 实现橡胶制品应有的性能<sup>[3-4]</sup>。橡胶制品在使用中承受一定的载荷, 还受温度、辐射以及其他有害物质的影响, 所有影响因素结合在一起导致橡胶物理与化学结构的变化, 最终表现为橡胶制品性能降低。橡胶制品使用一段时间后开始老化, 通常表现为硬性增大和柔韧性降低。老化不仅影响胶料性能, 同时也影响橡胶制品的使用寿命。

橡胶制品所处环境不同, 其降解方式也不一样。橡胶制品的逐步老化降解不仅与外部因素有关, 也与橡胶基体和添加剂有关。例如部分钴盐对热、氧、蒸汽、湿气、酸、碱等老化条件下的粘合性

能有很好的保持作用, 但这种作用是相对的, 且残留于胶料中的过量钴离子会促进胶料的热氧化和热降解。因此影响粘合体系性能的是综合因素, 具体作用很难计算出来。如何通过有效试验方法对粘合体系性能作出准确的评价显得尤为重要。

本工作对天然橡胶(NR)与钢丝帘线的粘合性能评价进行分析和探究, 为准确评价粘合体系性能提供参考。

## 1 实验

### 1.1 原材料

NR, 印度尼西亚产品; 间苯二酚母粒R-80(有效成分质量分数为0.8, 特种橡胶与分散剂质量分数为0.2, 下文同)、氧化锌母粒ZnO-80、亚甲基给予体HMMM-55、硫化剂HDT-80、促进剂DZ-80, 山东阳谷华泰化工股份有限公司产品; 新癸酸钴, 山东阳谷福泰化工有限公司产品; 3×0.20+6×0.35HT镀黄铜钢丝帘线, 贝卡尔特钢帘线有限公司产品; 其他均为橡胶工业常用材料。

### 1.2 配方

试验配方见表1。

### 1.3 主要设备和仪器

XK-160型开炼机, 大连诚信橡塑机械有限公司产品; XSM-1/10~120型密炼机, 上海科创橡塑机械设备有限公司产品; HS-100T-RTMO型平板硫化机, 深圳佳鑫科技有限公司产品; MV2000型

**作者简介:** 马德龙(1985—), 男, 山东阳谷人, 山东阳谷华泰化工股份有限公司工程师, 学士, 主要从事橡胶助剂开发和应用研究。

**E-mail:** delongtianshi@163.com

组 分	1 <sup>#</sup> 配方	2 <sup>#</sup> 配方	3 <sup>#</sup> 配方	4 <sup>#</sup> 配方
NR	100	100	100	100
炭黑N330	55	55	55	55
ZnO-80	10	10	10	10
新癸酸钴	0	0.8	0	0.8
R-80	0	0	2	2
HMMM-55	4.5	4.5	4.5	4.5
硫化剂HDOT20-80	6.5	6.5	6.5	6.5
促进剂DZ-80	1.5	1.5	1.5	1.5
防老剂4020	1.5	1.5	1.5	1.5

门尼粘度试验机和MDR2000型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;3365型万能电子拉力试验机,美国英斯特朗公司产品;GT-7011-DG型屈挠试验机和GT-7017-M型老化试验箱,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;LDN-II型(钢丝)帘线动态粘合试验机,北京万汇一方科技发展有限公司产品。

#### 1.4 混炼工艺

胶料混炼采用3段工艺。一段和二段混炼在XSM-1/10~120型密炼机中进行,三段混炼在XK-160型开炼机上进行。

一段混炼转子转速为 $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,加料顺序为:NR→炭黑N330、小料、钴盐→混炼275 s→排胶[温度为 $(150 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ ]。

二段混炼转子转速为 $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,加料顺序为:一段混炼胶→混炼180 s→排胶[温度为 $(125 \pm 3) \text{ }^\circ\text{C}$ ]。

三段混炼加料顺序为:二段混炼胶→加入R-80、HMMM-55、硫化剂HDOT20-80、促进剂DZ-80等硫化体系助剂→混炼均匀→下片。胶料停放待测。

#### 1.5 性能测试

胶料各项性能测试均按照相应国家标准和企

业标准进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 胶料性能

混炼胶性能和硫化胶物理性能见表2。

从表2可以看出:与1<sup>#</sup>和3<sup>#</sup>配方胶料分别相比,添加钴盐的2<sup>#</sup>和4<sup>#</sup>配方胶料的 $t_5$ 和 $t_{90}$ 缩短, $F_{\max}$ 提高;与1<sup>#</sup>和2<sup>#</sup>配方胶料相比,添加间-甲粘合体系的3<sup>#</sup>配方胶料的 $t_5$ 明显缩短, $F_{\max}$ 提高,但 $t_{90}$ 明显延长;添加间-甲粘合体系的胶料定伸应力提高,拉伸强度和拉断伸长率明显降低。

初始条件下钢丝帘线抽出覆胶情况见图1。

表2 混炼胶性能和硫化胶物理性能

项 目	1 <sup>#</sup> 配方	2 <sup>#</sup> 配方	3 <sup>#</sup> 配方	4 <sup>#</sup> 配方
门尼焦烧时间(127 $^\circ\text{C}$ )				
$t_5/\text{min}$	20.8	17.0	13.1	12.9
$t_{35}/\text{min}$	28.9	23.8	17.1	17.0
$t_{35}-t_5/\text{min}$	8.1	6.8	4.0	4.1
硫化仪数据(160 $^\circ\text{C}$ )				
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.79	1.76	2.41	2.17
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	15.82	24.00	30.49	34.04
$t_{10}/\text{min}$	1.80	1.92	1.93	1.82
$t_{50}/\text{min}$	5.15	4.35	5.23	4.13
$t_{90}/\text{min}$	10.50	10.27	14.93	9.67
硫化胶性能(160 $^\circ\text{C} \times t_{90}$ )				
20%定伸应力/MPa	1.0	1.5	1.9	1.8
50%定伸应力/MPa	1.7	2.7	3.2	3.1
80%定伸应力/MPa	2.6	4.1	4.6	4.5
100%定伸应力/MPa	3.4	5.3	6.0	5.7
拉伸强度/MPa	23.1	22.0	20.4	22.4
拉断伸长率/%	395	321	269	313
100 $^\circ\text{C} \times 48 \text{ h}$ 热空气老化后				
20%定伸应力/MPa	1.9	2.4	2.2	2.9
50%定伸应力/MPa	3.0	3.8	3.3	3.2
80%定伸应力/MPa	5.4	5.6	5.4	5.6
拉伸强度/MPa	6.5	6.6	6.4	7.8
拉断伸长率/%	150	141	135	140

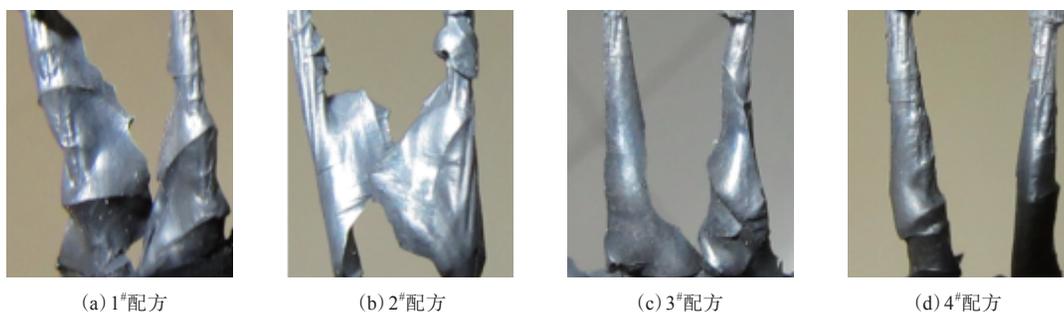


图1 初始条件下钢丝帘线抽出覆胶情况

从图1可以看出,初始条件下钢丝帘线抽出的覆胶率均为100%,破坏层均在橡胶相,粘合层未破坏。因此可以认为橡胶与钢丝帘线界面粘合强度大于橡胶的拉伸强度。

结合表2可以看出,胶料的定伸应力越小,胶料的拉断伸长率总体越大,胶料越容易被拉断,覆胶率越大。

## 2.2 耐屈挠性能

胶料的耐屈挠性能见表3,屈挠疲劳后钢丝帘线抽出覆胶情况见图2。

表3 胶料的屈挠裂口/mm

屈挠次数	1#配方	2#配方	3#配方	4#配方
0	0.8	0.8	0.8	0.8
5 000	2.0	4.7	5.5	5.2
13 000	5.5	9.0	13.5	11.5

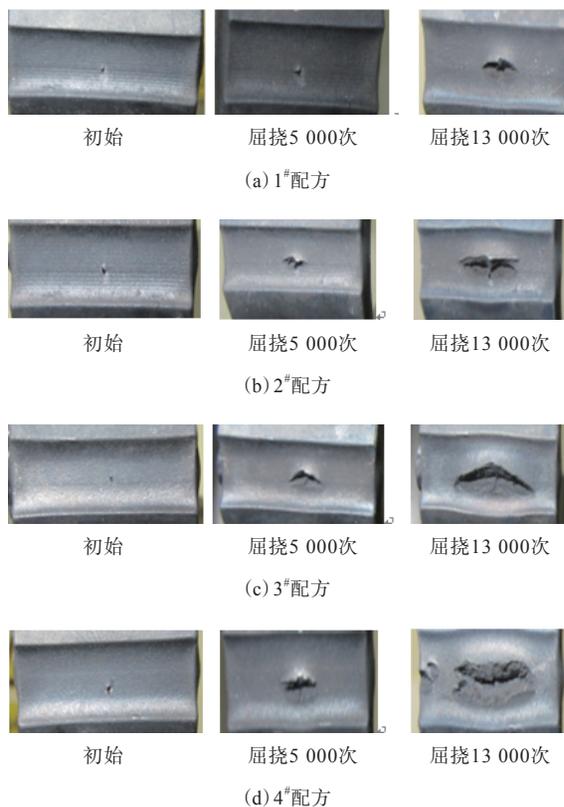


图2 屈挠疲劳后钢丝帘线抽出覆胶情况

从表2和3与图2可以看出,添加钴盐、间-甲粘体系、间-甲-钴粘体系胶料的屈挠裂口和定伸应力总体增大,拉断伸长率降低。分析认为,胶料耐屈挠性能与定伸应力基本成反比,从而达到了相互验证的效果。

## 2.3 粘合性能

镀铜钢丝帘线埋胶深度为12.5 mm,每次测试取试样中部11根钢丝帘线抽出力平均值,试验结果见表4。3#配方胶料老化后钢丝帘线抽出覆胶情况见图3。

从表4可以看出:与1#和3#配方胶料分别相比,添加钴盐的2#和4#配方胶料钢丝帘线与橡胶的初始粘合性能明显提高;与初始粘合性能相比,经4 d盐水、2 d热氧和4 d湿热老化后,除4#配方胶料的钢丝帘线抽出力小幅降低外,其他胶料均有钢丝帘线抽出力升高的情况,说明短期的盐水、热氧和湿热老化不足以对橡胶-钢丝帘线的粘合性能造成影响,不能准确评价胶料的耐老化性能。

从表4还可以看出:1#配方胶料动态老化后的钢丝帘线抽出力降幅较小,故对动态老化条件进行调整;3#配方胶料湿热老化4 d后抽出力并未降低,湿热老化7 d后明显降低,因此进行湿热老化性能评价时,老化时间宜延长到7 d以上。

从表4和图3还可以看出:3#配方胶料100 °C×2 d热氧老化后钢丝帘线抽出力未降低,覆胶率100%(目测钢丝帘线无裸露),钢丝抽出力与定伸应力正相关。热氧老化7 d后3#配方胶料钢丝帘线抽出力明显降低,但胶料发硬,定伸应力增大,此时钢丝帘线抽出力与定伸应力无关。

从表4和图3还可以看出,盐水、热氧、湿热老化时间延长后,老化后钢丝帘线抽出力与覆胶率比初始抽出力与覆胶率明显降低,说明橡胶-钢丝

表4 老化前后的钢丝帘线抽出力/N

项 目	1#配方	2#配方	3#配方	4#配方
初始	677	818	620	966
40 °C×4 d盐水 <sup>1)</sup> 老化后	438	818	650	853
100 °C×2 d热氧老化后	824	734	841	799
70 °C×4 d湿热 <sup>2)</sup> 老化后	786	896	672	863
40 °C×7 d盐水 <sup>1)</sup> 老化后			243	
100 °C×7 d热氧老化后			315	
70 °C×7 d湿热 <sup>2)</sup> 老化后			486	
40 °C×14 d盐水 <sup>1)</sup> 老化后			214	
100 °C×14 d热氧老化后			303	
70 °C×14 d湿热 <sup>2)</sup> 老化后			438	
80 °C×2 h动态 <sup>3)</sup> 老化后	669	647	514	644
40 °C×2 h动态 <sup>3)</sup> 老化后	643			
40 °C×4 h动态 <sup>3)</sup> 老化后	465			

注:1)质量分数为0.1的氯化钠溶液;2)湿度为95%;3)频率为30 Hz。硫化条件为160 °C× $t_{100}$ 。



(a) 70 °C × 14 d 湿热 (湿度为95%) 老化后



(b) 100 °C × 14 d 热氧老化后



(c) 40 °C × 14 d 盐水 (质量分数为0.1的氯化钠溶液) 老化后



(d) 40 °C × 4 h 动态 (频率为30 Hz) 老化后

**图3 3<sup>#</sup>配方胶料老化后钢丝帘线抽出覆胶情况**

帘线的粘合层已被明显破坏。根据试验验证,盐水老化性能的评价时间宜为7 d。

此外,与老化前相比,1<sup>#</sup>配方胶料80 °C动态老化后,钢丝帘线抽出力基本没有变化,这应该是由于胶料在高温下定伸应力降低,相同形变的疲劳受到的剪切力较小,从而降低了动态老化对橡胶与钢丝帘线粘合层的破坏。因此首先将温度降至

40 °C,抽出力小幅度降低,又在此基础上延长老化时间,抽出力明显降低,说明经过此老化条件后粘合界面受到了明显破坏。根据试验验证,动态老化性能的评价时间宜为40 °C × 4 h。

总的来看,常规老化条件对于2 mm左右的薄制品来说足以评价不同胶料的耐老化性能。但对于钢丝帘线抽出试样等厚橡胶制品,常规老化条件可能不足以使粘合界面产生破坏,因此不能有效评价粘合性能,此时抽出力更多地取决于橡胶基体。增强老化条件可以破坏橡胶与钢丝骨架的粘合界面层,此方法对于评价不同粘合体系的粘合性能来说是行之有效的。

### 3 结论

(1) 添加粘合体系的胶料总体上焦烧时间缩短,  $F_{\max}$  和定伸应力提高,拉伸强度和拉断伸长率降低。

(2) 添加粘合体系的胶料耐屈挠性能与定伸应力总体成反比,虽然德默西亚疲劳属于大形变疲劳,但仍可以侧面表征粘合体系对耐动态疲劳性能的影响。

(3) 增强老化条件可以破坏橡胶与钢丝骨架的粘合界面层,更有效地评价不同粘合体系的性能。

(4) 单根钢丝帘线的抽出力测试误差较大,在覆胶率均较高的情况下,可以采取误差较小的胶料性能测试来辅助表征粘合性能,如焦烧时间、定伸应力、屈挠和生热等。

总之,粘合体系的性能表征应结合大量试验,需要确认有效的试验方法和条件,并结合多个相关性测试数据综合评价,才能正确判断粘合体系性能的优劣。

### 参考文献:

- [1] 李利,田倩,宋伟. 间-甲-白-钴粘合体系对天然橡胶/氯丁橡胶并用胶与镀铜钢丝粘合性能的影响[J]. 橡胶工业,2018,65(10): 1133-1136.
- [2] 郑春雷. 基于橡胶与金属粘接性能的影响因素探索[J]. 化工管理,2016(17):48.
- [3] 丁凯本,林广义,宗乐,等. 白炭黑对黄铜粘合的氯丁橡胶胶料性能的影响[J]. 橡胶工业,2019,66(3):194-198.
- [4] 马兴法,王仲平,宋风华. 金属-橡胶硫化粘接研究进展[J]. 功能高分子学报,2000,13(1):103-106.

收稿日期:2019-12-14