

氢化丁腈橡胶与不饱和非极性橡胶的硫化粘合试验研究

钱文皎, 张清红, 辛丽红, 詹正云*

[赞南科技(上海)有限公司, 上海 201108]

摘要: 试验研究氢化丁腈橡胶(HNBR)与不饱和非极性橡胶的硫化粘合。结果表明: HNBR与不饱和非极性橡胶直接硫化粘合效果差; 天然橡胶/羧基丁腈橡胶并用比为40/60的过渡层与极性橡胶HNBR和非极性橡胶的硫化粘合效果均较好。采用该过渡层后, HNBR与轮胎胎面胶未出现界面剥离, 解决了HNBR与不饱和非极性橡胶之间的硫化粘合问题, 从而为制造HNBR/不饱和非极性橡胶复合制品奠定了基础。

关键词: 氢化丁腈橡胶; 羧基丁腈橡胶; 不饱和非极性橡胶; 过渡层; 粘合

中图分类号: TQ333.7; TQ336.1⁺1

文献标志码: A

文章编号: 1006-8171(2020)12-0761-03

DOI: 10.12135/j.issn.1006-8171.2020.12.0761



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

天然橡胶(NR)、顺丁橡胶(BR)、丁苯橡胶(SBR)和异戊橡胶(IR)等不饱和非极性橡胶具有弹性好、强度高、生热低、耐屈挠性好、滞后损失小等特性, 通常被用于轮胎、胶辊、橡胶输送带、橡胶减震器等, 但其耐热、耐油、耐天候老化性能差, 使其在特种产品中的应用受到限制。氢化丁腈橡胶(HNBR)具有优异的耐磨性能, 兼具优良的耐热、耐候、耐臭氧、耐化学腐蚀性^[1]。将HNBR作为面胶与不饱和非极性橡胶基体硫化粘合, 可最大程度发挥两者的优势, 使产品性能大幅提高。

HNBR与不饱和非极性橡胶的极性相差很大, 直接硫化粘合非常困难。当不同表面接触时, 在两者引力常数相同、溶解度参数相近的情况下, 界面的结合力最大^[2]。本工作通过粘合过渡层(以下简称过渡层)胶料配方的试验研究, 解决HNBR与不饱和非极性橡胶的粘合问题。

1 实验

1.1 主要原材料

HNBR, 牌号为ZN35355, 赞南科技(上海)

作者简介: 钱文皎(1981—), 男, 上海人, 赞南科技(上海)有限公司工程师, 学士, 主要从事氢化丁腈橡胶加工和应用的研究工作。

*通信联系人(zzhan@zannan.com)

有限公司产品; 羧基丁腈橡胶(XNBR), 牌号为1072CG, 南帝化工有限公司产品; NR, 20[#]标准胶, 马来西亚进口产品; SBR(牌号为1502)和BR(牌号为9000), 中国石化齐鲁石化公司产品; 炭黑N115, N220和N550, 上海卡博特化工有限公司产品; 白炭黑, 牌号为255, 南吉化学工业有限公司产品。

1.2 主要设备和仪器

X(S)K-160型开炼机, 无锡市后宅振新机械有限公司产品; XLB D/Q型平板硫化机, 江都市昌隆试验机械厂产品; TCS2000型拉力机, 高铁检测仪器(东莞)有限公司产品。

1.3 试验配方

HNBR和不饱和非极性基体橡胶试验配方如表1所示。其中基体配方参考橡胶工业手册中轮胎胎面胶基本配方。

过渡层胶配方如表2所示。

1.4 试样制备

胶料在开炼机上进行混炼。橡胶塑炼1 min后加入小料, 混炼约3 min后加入填料, 待填料全部分散均匀后加入硫化剂, 胶料混炼均匀后薄通6次下片。

将需要粘合的两种胶料按GB/T 532—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶与织物粘合强度的测定》在平板硫化机上硫化制作标准试样, 需要硫化粘

表1 HNBR和不饱和非极性基体橡胶试验配方 份

组 分	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
HNBR	90	0	0	0
丁腈橡胶	10	0	0	0
NR	0	100	70	70
SBR	0	0	30	0
BR	0	0	0	30
炭黑N220	40	0	0	0
炭黑N115	0	40	40	40
白炭黑	40	15	15	15
氧化锌	10	6	6	6
硬脂酸	0	3	3	3
防老剂4020	1	2	2	2
防老剂AW-66	1	0	0	0
防老剂RD	0	1	1	1
硫黄	0.6	1.5	1.5	1.5
促进剂TMTD	1.5	0	0	0
促进剂MBTS	0	1	1	1

注:配方其余组分及用量为硅烷偶联剂Si69 2,微晶蜡 1,促进剂CBS 1.5。

表2 过渡层胶配方 份

组 分	配方编号		
	A	B	C
XNBR	100	80	60
NR		20	40

注:配方其余组分及用量为炭黑N550 40,白炭黑 10,硅烷偶联剂Si69 2,氧化锌 5,硬脂酸 1,增粘树脂SP-1068 6,硫黄 1,促进剂CBS 2,促进剂TMTD 1。

合的两种胶料的厚度各为1 mm,放在厚度为2 mm的模腔中硫化,硫化条件为 $160\text{ }^{\circ}\text{C} \times t_{90}/15\text{ MPa}$ 。

1.5 性能测试

采用TCS2000型拉力机按GB/T 532—2008进行两种胶料的粘合强度测试。

2 结果与讨论

2.1 HNBR与不饱和非极性橡胶粘合

HNBR与轮胎胎面胶硫化粘合后剥离,即分别对HNBR与NR,NR/SBR和NR/BR胶料进行剥离试验,结果均为剥离、胶层未破坏,如图1所示。

由此可见,HNBR与不饱和非极性橡胶硫化粘合后,两层胶片直接被剥离开,极性差异是影响不同橡胶间粘合的主要因素^[3]。

2.2 不同过渡层胶溶解度参数计算

根据查阅文献资料^[4-6]以及计算可得极性橡胶和非极性橡胶的三维溶解度参数,聚合物溶解度

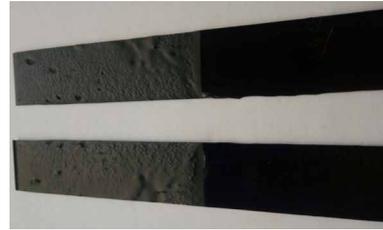


图1 剥离、胶层未破坏测试结果

相差越小,两者之间的溶解度越好。加入XNBR的过渡层增大了NR的极性,可以很好地与极性橡胶和非极性橡胶相容。

HNBR,NR,XNBR,BR和SBR的三维溶解度参数分别为 $19.1 \sim 22.0, 16.4, 17.6, 16.5$ 和 17.4 ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$)^{1/2}。根据过渡层胶配方中NR/XNBR并用比计算溶解度参数,NR/XNBR并用比为0/100,20/80和40/60的并用胶的三维溶解度参数分别为 $17.6, 17.4$ 和 17.1 ($\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$)^{1/2}。由此可见,NR/XNBR并用比为40/60的过渡层溶解度参数更接近非极性橡胶BR和NR,因此过渡层胶选用配方C。

2.3 过渡层胶与不饱和非极性橡胶粘合

过渡层胶与不饱和非极性橡胶硫化粘合后剥离,即分别对过渡层胶与NR,NR/SBR和NR/BR胶料进行剥离试验,结果均为未剥离、胶层破坏,如图2所示。



图2 未剥离、胶层破坏测试结果

由此可见,两种胶料之间的硫化粘合强度超出其各自的强度,这可能是由于XNBR中加入NR可以稀释XNBR的极性,且过渡层胶中含有部分NR,根据相似相容原理,过渡层胶可以与非极性橡胶很好地浸润,为产生良好结合提供条件^[7]。

2.4 过渡层胶与HNBR粘合

对过渡层胶与HNBR胶料进行剥离试验,结果为未剥离、胶层破坏。

由此可见,过渡层胶与HNBR胶料的粘合良好。过渡层胶中的XNBR使两者有良好的相容性,粘合界面起到了物理吸附和共硫化效应^[8]。

3 结论

(1) HNBR与不饱和非极性橡胶直接硫化粘合效果差, 胶片可以直接剥离。

(2) NR/XNBR并用比为40/60的过渡层胶与极性橡胶HNBR和不饱和非极性橡胶的硫化粘合效果均较好, 胶片不能直接剥离。

采用该过渡层胶后, HNBR与轮胎胎面胶未出现界面剥离, 解决了HNBR与不饱和非极性橡胶之间的硫化粘合问题, 从而为制造HNBR/不饱和非极性橡胶复合制品奠定了基础。

参考文献:

[1] 周阳, 邹华, 冯予星, 等. 氢化丁腈橡胶的研究进展[J]. 橡胶工业,

2017, 64(3): 186-191.

[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] 张焱. 丁腈橡胶与轮胎胶的粘接研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2007: 5-6.

[4] 刘广永, 刘广革, 刘苏苏, 等. 溶胀法和粘度法测定氢化丁腈橡胶的溶解度参数[J]. 橡胶工业, 2013, 60(7): 435-439.

[5] 刘震, 邓涛. 氯化聚乙烯橡胶/羧基丁腈橡胶并用胶相容性研究[J]. 橡胶工业, 2014, 61(10): 586-589.

[6] 李俊山, 孙军, 张大龙. 估算橡胶助剂溶解度参数用基团贡献值的研究[J]. 橡胶工业, 1995, 42(7): 393-395.

[7] 汪凌燕. 天然橡胶与金属热硫化粘接机理及工艺参数优化研究[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2010: 3-4.

[8] 奥本忠兴, 曹龙根. 氟橡胶与丁腈橡胶的硫化粘合[J]. 有机氟工业, 1989(1): 41-46.

收稿日期: 2020-07-25

Study on Curing Adhesion of Hydrogenated Nitrile Rubber and Unsaturated Nonpolar Rubber

QIAN Wenjiao, ZHANG Qinghong, XIN Lihong, ZHAN Zhengyun

[Zannan Science and Technology (Shanghai) Co., Ltd, Shanghai 201108, China]

Abstract: The curing adhesion of hydrogenated nitrile rubber (HNBR) and unsaturated nonpolar rubber (UPR) was experimentally investigated. The results showed that the adhesion between HNBR and UPR by direct curing was usually poor, but use of a transition layer of natural rubber/carboxyl nitrile rubber blend with a blending ratio of 40/60 could improve the adhesion. After using this transition layer, there was no interface peeling between HNBR and tire tread compound, which solved the curing adhesion problem between HNBR and UPR, thus laying a foundation for the manufacture of HNBR/UPR composite products.

Key words: hydrogenated nitrile rubber; carboxyl nitrile rubber; unsaturated nonpolar rubber; transition layer; adhesion

一种四季半钢通用型轮胎胎面胶及其制备方法

由万达集团股份有限公司申请的专利(公布号 CN 111499943A, 公布日期 2020-08-07)“一种四季半钢通用型轮胎胎面胶及其制备方法”, 公开了一种四季半钢通用型轮胎胎面胶及其制备方法, 包括母炼胶混炼、停放冷却、终炼混炼工艺步骤, 本发明由现有的两段母炼胶混炼工艺调整为一段母炼胶混炼工艺, 同时降低一段密炼机转子转速为 $45 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 排胶温度升高至 $165 \text{ }^\circ\text{C}$, 通过

降低转子转速来减小混炼胶升温速率, 同时提高排胶温度使混炼胶混炼时间适当延长, 增大混炼胶在密炼机内剪切混炼次数, 使胶料混炼更加均匀的同时大大提高了生产效率; 在终炼胶混炼工艺中, 降低密炼机转子转速为 $25 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 排胶温度升高至 $105 \text{ }^\circ\text{C}$, 通过降低转子转速减小混炼胶升温速率, 同时提高排胶温度使混炼胶混炼时间适当延长, 增大混炼胶在密炼机内剪切混炼次数, 使胶料混炼更加均匀。

(本刊编辑部 马 晓)