

新产品 新技术

化学镀镍金属骨架与橡胶直接硫化粘合技术

刘玉强

(昆明大学, 云南 昆明 650118)

摘要: 介绍化学镀镍金属骨架与橡胶直接硫化粘合技术。在胶料中添加粘合剂三聚硫氰酸衍生物, 可实现化学镀镍金属与橡胶的直接硫化粘合。化学镀镍金属与天然橡胶 (NR) 轮胎钢丝帘线覆胶胶料、NR 建筑减震支座胶料、NR 桥梁减震支座胶料和丁腈橡胶 (NBR) 油封胶料的直接硫化粘合强度较高, 其技术可在化学镀镍金属骨架橡胶制品生产中实际应用。

关键词: 镀镍金属; 直接硫化粘合; NR; CR

大多数橡胶制品, 如轮胎、输送带、胶管、胶辊、减震件和油封等都是由金属和橡胶复合制成的。金属与橡胶的粘合强度是影响橡胶制品使用性能的重要因素。在金属与橡胶的直接硫化粘合技术中, 金属骨架, 尤其是轮胎用钢丝帘线表面多用镀黄铜的方法处理, 但由于镀黄铜金属与橡胶直接硫化粘合生产的制品存在耐磨、耐腐蚀性不理想的缺点, 因此近年来开始研究采用耐磨和耐腐蚀性好以及外表美观、易加工的化学镀镍金属骨架来替代镀黄铜金属骨架。然而, 化学镀镍金属与橡胶难以直接硫化粘合, 需要从镀层性质和橡胶配合方面探讨其硫化粘合机理, 本工作进行了这方面的研究, 现将研究情况简介如下。

1 实验

1.1 主要原材料

1[#]和 2[#]化学镀镍磷合金片, 基材均为 Q235 冷轧碳素结构钢, 镍磷镀层镍质量分数均为 0.939 7 磷等其它组分含量不同; 胶料分别为天然橡胶 (NR) 轮胎钢丝帘线覆胶胶料、NR 建筑减震支座胶料、NR 桥梁减震支座胶料和丁腈橡胶 (NBR) 油封胶料; 金属橡胶粘合剂三聚硫氰酸衍生物, 自制。

1.2 主要试验设备

X(S)K-160型开炼机, 350 mm×350 mm 25 t

平板硫化机, XL-2500型拉力试验机。

1.3 试样制备

将混炼胶片与镀镍金属片贴合后放入硫化模具内, 在 165 °C/15 MPa 下硫化 15 ~ 25 min (视胶料硫化速度而定)。

1.4 性能测试

金属与橡胶的粘合强度按 GB/T 7760—1987 测定, 拉伸速度为 50 mm·min⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 粘合性能

分别将 3 份粘合剂 AB-30、间甲白粘合体系和环烷酸钴/甲基丙烯酸锌 (镁) 体系加入 NR 轮胎钢丝帘线覆胶胶料中, 或用偶联剂乙烯基叔丁基过氧硅烷的甲苯溶液将金属片表面涂覆 3 遍, 然后将金属片与胶片贴合并装入模具内硫化。结果是, 所有试样的金属与胶料均不粘合。原因是镀镍金属表面的镍活性较差, 胶料不能与镍交联键合, 即不能实现镀镍金属与橡胶的直接硫化粘合。为此, 进行了寻找新粘合剂的试验。这种粘合剂必须具有 2 个或 2 个以上的活性反应官能团, 且在硫化时可同时与胶料和金属镍磷镀层中的镍反应。考察确定, 采用三聚硫氰酸衍生物作多功能粘合剂可实现镀镍金属与橡胶的直接硫化粘合, 三聚硫氰酸衍生物含有 3 个反应活性官能

团巯基,可在金属镍磷镀层与橡胶之间形成化学键而实现粘合。

在 NR轮胎钢丝帘线覆胶胶料、NR建筑减震支座胶料、NR桥梁减震支座胶料和 NBR油封胶料中分别加入 1.5份三聚硫氰酸衍生物,这些胶料与镀镍金属的粘合性能见表 1。从表 1可以看出,镀镍金属与胶料的粘合强度较高,其实现了直接硫化粘合。

为考察镀镍金属与橡胶直接硫化粘合技术的实际应用情况,选取两个橡胶厂的金属骨架进行化学镀镍处理,然后将其与加有三聚硫氰酸衍生物的 NBR胶料一同送往工厂进行制备油封的试验。经测试,试制的 NBR镀镍金属外骨架油封粘合强度达到产品指标要求,且外表美观及使用性能好。

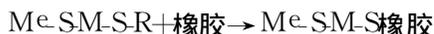
表 1 镀镍金属与胶料的粘合强度 $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$

胶 料	镀镍金属片编号	
	1 [#]	2 [#]
NR建筑减震支座胶料	10.6	
NR桥梁减震支座胶料		10.9
NR轮胎钢丝帘线覆胶胶料	10.5	9.6
NBR油封胶料	10.4	9.8

2.2 粘合机理

在镀镍金属与橡胶的直接硫化粘合技术中,要获得化学粘合力,胶料的配方设计可从以下三方面考虑:(1)橡胶分子与镀镍金属表面官能团直接反应;(2)镀镍金属表面官能作为促进剂而与橡胶分子反应;(3)第三组分与镀镍金属表面官能和橡胶分子反应。一般多从后面两个方面考虑。例如,在 SBR胶料中,以三聚硫氰酸衍生物作为第三组分,其分子结构中的 3个巯基,一个与金属镍反应,另外两个与橡胶分子反应,从而产生直接的交联粘合作用,即在金属与橡胶界面形成金属-三聚硫氰酸衍生物-橡胶结构而实现粘合。但这时要注意胶料的促进剂用量要适当。原因是随着促进剂量的增大,金属-三聚硫氰酸衍生物-橡胶结构先增多,后减少。主要是过量的促进剂阻碍了巯基与金属的反应。

镀镍金属与橡胶粘合反应的机理如下:



式中, Me和 MeO分别为镍及其氧化物, X-S-M-S-R为三聚硫氰酸衍生物结构简式。

金属表面氧化物首先被硬脂酸溶解,然后是镍磷镀层与三聚硫氰酸衍生物中巯基反应,剩余的巯基则与橡胶发生交联反应而形成界面粘合层,最终实现镀镍金属与橡胶的直接硫化粘合。

影响镍磷镀层与橡胶粘合反应的因素很多,如镍磷镀层和胶料组成、硫化温度和压力等,镀镍金属与橡胶界面粘合层的反应相当复杂,要获得良好的界面粘合性能必须综合考虑各种影响因素,使各种因素的作用达到良好平衡。

进一步研究发现,硅橡胶、氟橡胶和丙烯酸酯橡胶(ACM)等胶料适用的三聚硫氰酸衍生物品种与 NR和 NBR胶料不同;硫黄硫化体系与过氧化物硫化体系并用的胶料与镀镍金属具有较佳的粘合性能,原因是这两种硫化体系对镍磷镀层与橡胶之间的粘合反应具有协同效应。

3 结论

通过在胶料中添加粘合剂三聚硫氰酸衍生物,可实现化学镀镍金属骨架与橡胶的直接硫化粘合,该技术工艺简单,易于实现工业化生产。本课题研究的化学镀镍金属与 NR轮胎钢丝帘线覆胶胶料、NR建筑减震支座胶料、NR桥梁减震支座胶料和 NBR油封胶料的直接硫化粘合强度较高,其技术可在化学镀镍金属骨架橡胶制品生产中实际使用。

住友开发更节能的轮胎

日本住友橡胶工业公司宣布准备着手开发更节能的乘用车轮胎和轻型卡车轮胎。该公司官员表示,在不久的将来,住友将推出新型轮胎,其滚动阻力仅为现有标准轮胎的一半。按照计划,这种新型子午线轮胎每升汽油的行驶里程要提高约 10%。

郭毅