

补强树脂对密封条接角胶变色问题的影响研究

吴桂龙, 鲍作栋, 胡峥嵘, 金英淑

(建新赵氏科技有限公司, 浙江 宁波 315000)

摘要: 研究补强树脂对密封条接角胶变色问题的影响。结果表明: 补强树脂能提高胶料的硬度, 在相同胶料硬度下可减小炭黑的用量; 随着补强树脂用量的增大, 混炼胶的门尼粘度下降, 硫化速度明显加快, 硫化胶的拉伸强度有所降低, 但撕裂强度大幅度提升; 补强树脂的加入可有效抑制高硬度密封条接角胶的泛蓝现象, 当补强树脂用量为15份时, 接角胶表面泛蓝的问题基本得到解决。

关键词: 补强树脂; 密封条; 接角; 硬度; 泛蓝

中图分类号: O632.7⁺2; TQ336.4⁺2

文献标志码: A

文章编号: 2095-5448(2022)05-0235-04

DOI: 10.12137/j.issn.2095-5448.2022.05.0235



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

汽车密封条使用的橡胶原材料主要为三元乙丙橡胶(EPDM), 其利用了EPDM耐候性能优异、弹性衰减小、耐臭氧和耐紫外线的特点。接角接合是汽车密封条生产过程中的一个重要环节, 能将不同形状的断面部件连接成一件成品密封条。根据不同产品的要求, 可以开发出一系列硬度和流动性各异的EPDM密封条接角胶配方, 以满足设备和工艺的要求。密封条接角胶通常采用注射或者模压的生产工艺, 因此接角胶需具有更好的流动性, 从而保证胶料在注射硫化的过程中能够顺利成型和脱模。

在实际生产过程中, 发现高硬度(邵尔A型硬度>80度)的接角胶接角完毕后, 在常温停放3~4 d后胶料表面出现泛蓝然后变花的现象, 成为影响密封条品质的一个重大问题。文献中对于汽车密封条表面的研究主要集中在挤出胶, 且多研究胶条在阳光下暴晒或者氙灯条件下的变色现象^[1-4]。对于泛蓝问题, 普遍认为是炉法炭黑(pH值一般为8.0~10.5)大量应用时导致密封条表面泛蓝^[5]。实践证明, 当生胶、炭黑和油等原材料种类以及硫化工艺相同的条件下, 高硬度混炼胶由于炭黑

比例更高, 更易出现泛蓝问题, 而邵尔A型硬度为75度的胶料不存在这个问题。植物油改性酚醛树脂作为补强树脂目前在橡胶领域获得越来越多的应用^[6-8]。

在橡胶色差测试中, *a*值代表色彩的红绿程度, 而*b*值代表的是黄蓝程度, 德国大众汽车公司对于密封条光泽度和颜色的要求为*b*值不大于0.5。基于色差测试, 本工作通过在高硬度汽车密封条配方中加入不同用量的补强树脂, 在保证硬度不变的条件下, 研究补强树脂对密封条接角胶色差值的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

EPDM, 牌号K3960Q, 阿朗新科高性能弹性体(常州)有限公司产品; 牌号9720, 日本三井株式会社产品。炭黑HS45, 欧励友碳材料有限公司产品。炭黑N990, 东海碳素有限公司产品。氧化锌、聚乙二醇(PEG-4000)和分散剂RL-10, 上海锐巴新材料科技有限公司产品。填充剂Z-86, 德国HOFFMANN公司产品。石蜡油, 牌号1535, 宁波汉圣化工有限公司产品。补强树脂, 牌号SP6600, 上海奇迎高分子材料有限公司产品。硫黄和促进剂, 宁波艾克姆新材料有限公司产品。

作者简介: 吴桂龙(1987—), 男, 河南鹤壁人, 建新赵氏科技有限公司工程师, 硕士, 主要从事橡胶原材料与配方研发工作。

E-mail: wuguilong001@163.com

1.2 配方

试验配方以保证胶料硬度不变为原则进行组分用量调整,具体组分和用量如表1所示。

表1 试验配方

组 分	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
炭黑HS45	98	60	52	45
石蜡油1535	50	40	48	55
填充剂Z-86	43	75	75	75
补强树脂SP6600	0	5	10	15

注:配方其余组分和用量为EPDM 100,炭黑N990 30,氧化锌 6,硬脂酸 2,分散剂RL-10 1,聚乙二醇 2,硫黄和促进剂 7.2。

1.3 主要设备和仪器

XK-200型开炼机,大连橡胶塑料机械有限公司产品;Farrel K1型3.5 L密炼机,美国法雷尔公司产品;MD-2000A型无转子硫化仪,中国台湾高铁科技股份有限公司产品;MV-2000型智能门尼粘度计,无锡蠡园电子化工设备有限公司产品;NH300型色差计,柯尼卡美能达控股公司产品;XLB-300R型橡胶注射机和XLB-30型平板硫化机,余姚华泰橡塑机械有限公司产品。

1.4 试样制备

一段混炼在密炼机中进行,密炼室初始温度为65℃,转速为45 r·min⁻¹,混炼工艺为:生胶→氧化锌、硬脂酸→聚乙二醇、分散剂RL-10→炭黑HS45/N990、石蜡油、填充剂Z-86→排气(120℃)→清扫→排胶(140℃)。

二段混炼在开炼机上进行,混炼工艺为:一段混炼胶→左右各割刀2次→加入硫化体系、吸湿剂→左右各割刀3次→薄通1次→打三角包3次→打卷3次→出片。

混炼胶一部分停放12 h后在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为180℃×5 min;另一部分采用注射机注射硫化成为接角试样,用于色差计的色差和光泽度测试,注射硫化条件为225℃×90 s。

1.5 性能测试

胶料的物理性能按照德国大众汽车公司的企业标准TL 52704—2013《车身密封条材料要求》进行测试。

样品色差按照ISO 2813:2014《涂料和清漆20°,60°以及85°时光泽度的测定》进行测试,经注

射硫化的接角试样在电脑色差仪上进行测试并且每周测试一遍,连续测试5周。

2 结果与讨论

2.1 硫化特性

混炼胶的硫化特性如表2所示。

表2 混炼胶的硫化特性

项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	45	35	27	23
硫化仪数据(180℃)				
$F_L/(dN \cdot m)$	0.95	0.52	0.64	0.51
$F_{max}/(dN \cdot m)$	16.83	16.81	16.01	15.34
t_{10}/min	0.57	0.50	0.45	0.42
t_{90}/min	2.63	1.80	1.77	1.73

从表2可以看出:在混炼胶硬度一致的条件下,随着补强树脂用量的增大,混炼胶门尼粘度逐渐降低, F_L 和 F_{max} 均呈下降趋势,硫化速度逐渐加快。

2.2 物理性能

硫化胶的物理性能如表3所示。

表3 硫化胶的物理性能

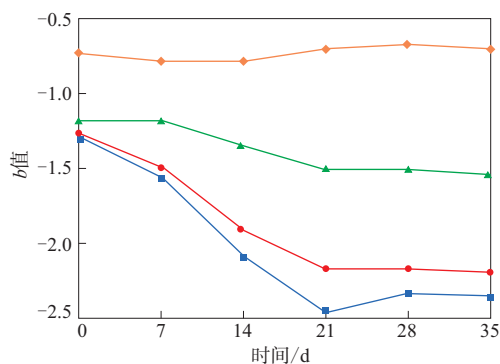
项 目	配方编号			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
100%定伸应力/MPa	5.21	4.37	3.91	3.44
拉伸强度/MPa	12.13	10.42	9.37	7.77
拉伸伸长率/%	357	473	470	568
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	6	11	14	20

从表3可以看出,随着补强树脂用量的增大,硫化胶的100%定伸应力和拉伸强度逐渐降低,拉伸伸长率和撕裂强度得到大幅度提升。

2.3 色差

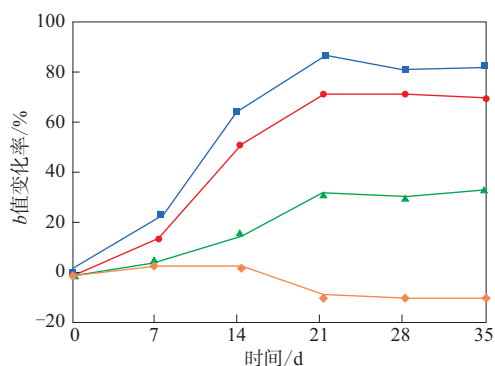
接角试样表面 b 值及其变化率[(b 值-初始 b 值)/初始 b 值]随存放时间的变化分别如图1和2所示。色差测试中的 b 值代表试样表面颜色的黄蓝值, b 值为负表示偏蓝,数值越小,则颜色越偏向蓝色。

从图1和2可以看出:添加0,5,10份补强树脂的接角试样初始 b 值基本一致,而加入15份补强树脂的接角试样初始 b 值明显增大,说明试样的泛蓝程度明显降低;随着存放时间的延长,添加0,5,10份补强树脂的接角试样泛蓝程度明显加大且在第21 d时 b 值基本达到最小值, b 值变化率分别为83.46%,70.31%和30.43%。



配方编号: ■—1#; ●—2#; ▲—3#; ◆—4#。

图1 接角试样表面 b 值随存放时间的变化



注同图1。

图2 接角试样表面 b 值变化率随存放时间的变化

接角试样表面 a 值随存放时间的变化如图3所示,光泽度 L 值随存放时间的变化如图4所示。 a 值代表试样表面颜色的红绿值, a 值为正表示偏红,数值越大,表明越偏向红色;光泽度 L 值越大,表明反光的效果越差,即试样越趋向哑光。

从图3可以看出,4个试样的表面 a 值都基本在中值,且随着存放时间的延长, a 值变化不大。

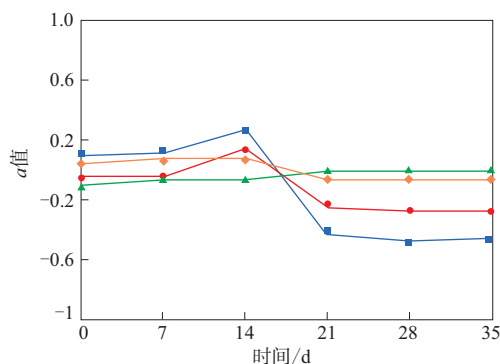
从图4可以看出,随着补强树脂用量的增大,试样表面 L 值增大,说明哑光效果更好,且随着存放时间的延长, L 值变化不大。

3 结论

(1) 补强树脂能提高胶料的硬度,在相同胶料硬度下可减小炭黑的用量。

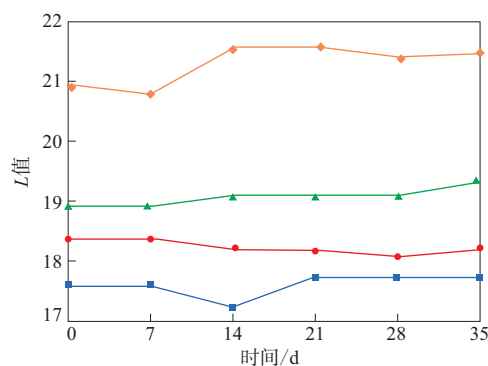
(2) 随着补强树脂用量的增大,混炼胶的门尼粘度下降,硫化速度明显加快,硫化胶的拉伸强度有所降低,但撕裂强度大幅度提升。

(3) 补强树脂的加入可有效抑制高硬度密封条接角胶的泛蓝现象,当补强树脂用量为15份时,



注同图1。

图3 接角试样表面 a 值随存放时间的变化



注同图1。

图4 接角试样表面 L 值随存放时间的变化

接角胶表面泛蓝的问题基本得到解决。

参考文献:

- [1] 韦嘉祺,王敏,严士森.某乘用车密封件发白研究[J].汽车与驾驶维修(维修版),2021(5):76-78.
- [2] 王永昌.橡胶喷霜的成因及防止[J].特种橡胶制品,1996(6):12-18.
- [3] 刘磊,黄承亚.橡胶半成品和成品喷霜的成因及解决方法[J].合成材料老化与应用,2005,34(1):33-36.
- [4] 施云舟.三元乙丙橡胶汽车密封条着色污染的测试与分析[J].橡胶工业,2019,66(12):944-947.
- [5] 汪伟君.密封条接角硫化历程的应用研究[J].上海汽车,2014(11):49-53.
- [6] 孟逸东,王健,肖建斌,等.助交联剂在彩色高硬度EPDM胶料中的应用[J].橡塑技术与装备,2015,41(7):42-45.
- [7] 宋金梅,田谋锋,王稳,等.植物油改性酚醛树脂的研究现状[J].玻璃钢/复合材料,2016(4):93-97.
- [8] 万峰,王秋月,李存科,等.腰果油改性酚醛树脂的方法及应用[J].山东化工,2017,46(4):88-90.

收稿日期:2021-10-26

Effect of Reinforcing Resin on Discoloration of Joint of Sealing Strip

WU Guilong, BAO Zuodong, HU Zhengrong, JIN Yingshu

(Jianxin Zhao's Technology Co., Ltd, Ningbo 315000, China)

Abstract: The effect of reinforcing resin on the discoloration of the joint of sealing strip was studied. The results showed that, the reinforcing resin could increase the hardness of the compound or reduce the amount of carbon black under the same hardness of the rubber compound. With the increase of the amount of reinforcing resin, the Mooney viscosity of the compound decreased, the vulcanization speed was significantly accelerated, and the tensile strength of the vulcanizate decreased, but the tear strength increased significantly. The addition of the reinforcing resin could effectively inhibit the bluing phenomenon of the high hardness joint of sealing strip. When the amount of the reinforcing resin was 15 phr, the bluing problem on the surface of the joint was basically solved.

Key words: reinforcing resin; sealing strip; joint; hardness; bluing

纳米粘土科技助力中国橡胶产学研协同创新

粘土资源在我国储量丰富,具有天然、无毒、低成本等优势。不同于炭黑、白炭黑等传统球型补强填料,粘土因独特的片层结构和纳米分散,作为橡胶补强剂使用,具有传统填料不具备的性能优势,同时可降低传统填料的用量,减轻轮胎行业对石油和天然气资源的依赖程度,环保意义重大。

北京化工大学、海南天然橡胶产业集团股份有限公司(简称海南橡胶)和山东玲珑轮胎股份有限公司(简称玲珑轮胎)强强联合、通力合作,成功实现了纳米粘土天然橡胶机理研究、规模化制备、工业化应用的全链条研究模式,是橡胶业界产学研深度融合的成功典范之一。

北京化工大学先进弹性体材料研究中心自1995年开始研究粘土/橡胶纳米复合材料的制备,首创了乳液插层-隔离分散复合技术。在理论上阐明了无机粘土相和有机橡胶相在共凝过程中存在的自凝-共凝间的竞争关系,发现了影响纳米分散-复合效果的物理、化学、工艺等方面的因素,提出了阻止无机相自聚集和改善其与有机相界面作用的方法,成功实现了纳米粘土相的形成与控制,阐明了片层粘土钝化裂纹尖端延缓裂纹增长的作用机理和气体阻隔机理,制备了一系列橡胶基体的纳米复合材料。

海南橡胶自2013年开始与北京化工大学先进弹性体材料研究中心合作开发高性能粘土/天然橡胶纳米复合材料,经过不懈努力,开发了四大关键技术:高效旋流器与高效研磨设备调节粘土微细化和均一化、大分子界面剂液相调控粘土界面、三相并流体系解决无机粘土相与有机橡胶相不易共凝固的难题、多级挤压脱水解决纳米复合胶不易脱水的难题,成功实现了纳米粘土天然橡胶的万吨级制备,关键成套技术经中国石油和化学工业联合会组织鉴定为“国际领先水平”。

玲珑轮胎与北京化工大学先进弹性体材料研究中心、海南橡胶紧密合作,协同创新,开展纳米粘土天然橡胶在轮胎中的应用研究,建立了纳米粘土天然橡胶进厂检测标准,制定了纳米粘土天然橡胶应用工艺规范。在注入纳米粘土科技的轮胎胶料中,纳米粘土独特的片层结构和大长径比,拥有炭黑和白炭黑等传统球形填料所不具备的优势:粘土可明显提高结合胶含量,胶料的强度大幅提高;当胎冠遭受尖锐石块等冲击时,粘土片层可沿受力方向发生一定程度的取向,削弱外力对轮胎的损伤;粘土能够钝化、支化裂纹尖端,使裂纹发生偏转,增加裂纹的扩展路径,提高轮胎的抗刺扎和抗崩花掉块性能,成功打造了矿山轮胎高端产品,提升了产品市场占有率。

(本刊编辑部)