

用金属活性助剂增进橡胶与金属粘合的方法

Costin R 等著 曾泽新摘译 涂学忠校

中图分类号:TQ330.38⁺5 文献标识码:B 文章编号:1006-8171(2000)03-0154-05

我们以前曾报道过关于使用金属活性助剂作为过氧化物硫化橡胶的交联剂,它们对饱和或不饱和的橡胶均有效。为满足不同用途的特定物理性能要求,其用量范围很宽。现已发现,金属活性助剂除了能改善胶料的物理性能外,在硫化过程中还能提高橡胶与金属衬底和合成纤维的粘合强度。本文讨论的金属活性助剂是二丙烯酸锌(ZDA)和二甲基丙烯酸锌(ZDMA)。

通常采用金属增强橡胶制品时,既需要一种粘合剂使金属与橡胶粘合,又需要有单独的硫化体系,以提高胶料的物理性能,还需要进行一系列深入细致且耗时的处理过程。首先,必须处理金属表面,然后涂敷粘合剂并进行干燥;其次制备胶料,再模压、硫化,多数情况下还需要后硫化。金属活性助剂可提供各种可行的橡胶与金属粘合的方法,这些方法既简单又省时。这是由于它们可使橡胶与金属形成高强度粘合而无需采用粘合剂或单独的硫化过程。可以采用任何一种方法将金属活性助剂和过氧化物在压力下置于金属表面与橡胶之间。采用这种技术进行橡胶与金属粘合的3种方法是:(1)加入未硫化胶中作为内粘合增进剂;(2)加入到在硫化时起粘合层作用的薄粘合剂胶条中;(3)加入到在硫化之前涂敷于金属或橡胶上制成粘性液体或膏体的反应性分散剂中。虽然金属活性助剂本身不是粘合剂,但是在许多橡胶制品中采用该项技术可以改进粘合效果。

1 实验

1.1 原材料

所有有关NBR的试验均采用下述配方的

母炼胶:NBR(牌号 Hycar 1042,丙烯腈质量分数为0.33) 100;炭黑 N365 65;增塑剂 DOP 15;氧化锌 5;硬脂酸 1。

所有有关EPDM的试验均采用下述配方的母炼胶:EPDM(牌号 Nordel 1040,1,4-己二烯质量分数为0.04,乙烯质量分数为0.55) 100;炭黑 N762 100;加工油(牌号 Sunpar 2280) 50;氧化锌 5;硬脂酸 1。

氯磺化聚乙烯(CSM)胶料配方为:CSM(牌号 Hypalon) 100;T(HRL)D-90 44;炭黑 N550 5;陶土 40;增塑剂 A 20;加工油(牌号 Sundex 790) 15;石蜡 6;硫化剂(牌号 DiCup 40 KE) 5;ZDA 5。

乙烯醋酸乙烯酯橡胶(EVA)配方为:EVA(牌号 Elvax 240,醋酸乙酯质量分数为0.28,熔融指数为43) 100;白炭黑(牌号 HiSil 230) 25;氧化锌 3;硬脂酸 3;增塑剂 TOTM 3;硫化剂(牌号 Perkadox 1440) 2;ZDA 3。

硅橡胶配方为:硅橡胶,牌号 GE6140 100,牌号 GE6916HA 1;硫化剂(牌号 Trigonox 10145) 2;ZDA 10。

NR配方为:NR(牌号 SMR CV60) 100;炭黑 22;白炭黑(牌号 HiSil 230) 5;氧化锌 4;增塑剂 TOTM 3;树脂 Resin D 2;硬脂酸 1;硫化剂(牌号 DiCup 40 KE) 5;ZDA 10。

在密封剂中使用的液体橡胶有EPDM(牌号 Trilene 56,DCPD质量分数为0.13,乙烯/丙烯并用比为49/51,相对分子质量为5200),NR(牌号 DPR 40,在38℃下的粘度为36~55 Pa·s,相对分子质量为40000),BR(牌号 R45HT,端羟基BR,相对分子质量为2800),

NBR(牌号 1312LV, 丙烯腈质量分数为 0.33, 低相对分子质量液体橡胶)。

活性分散剂(牌号为 PRO 1785, PRO 1786, RPO 1771 和 PRO 1825)是 Sartomer 为这项研究评价而开发的试验材料。它们是专利产品, 由以不同浓度分散在不同丙烯酸单体中的金属活性助剂组成。金属活性助剂是一种小粒子粉末, 在单体中不溶, 但在本研究选定的单体中形成一种稳定的分散体。

1.2 混炼与硫化

按上述配方, 采用实验室 152.4 mm 两辊开炼机炼胶, 所有母炼胶均在两辊开炼机上塑炼至在辊隙处产生包辊胶。此时将树脂 Resin D、硫化剂 DiCup 和活性助剂慢慢加入包辊胶中, 下片、折叠, 再包辊混炼。为确保充分混炼, 该过程必须重复若干次。如所指出的, 活性助剂的浓度可以改变。然后将混炼胶在平板硫化机压模中于 160~166 °C 下硫化 20 min。其余胶料以同样方法配合混炼, 硫化剂 DiCup 最后加入到母炼胶中。

ZDA 和 ZDMA 可以使用两辊开炼机或标准密炼机混入大多数橡胶中。将所得的胶料与金属衬底在一起硫化便可获得两者之间的粘合以及所需的物理性能。大多数粘合试验所使用的胶料是在两辊开炼机上混炼和出片, 将厚度为 0.08 mm 的试样置于两个金属板之间, 在平板硫化机压模中于 165 °C 下硫化 20 min。剪切粘合强度和物理性能分别按 ASTM D 816—55 和 ASTM D 412—80 测定。

1.3 测试方法

所有模压硫化胶料硫化后在 100 °C 下热老化 70 h 后才进行物理性能试验。拉伸强度、定伸应力和扯断伸长率均按 ASTM D 412 方法, 用拉力试验机在 51 cm·min⁻¹ 的夹持头速度下测定。邵尔 A 型硬度使用手持邵尔 A 型硬度计测定。

硫化特性包括焦烧时间、硫化速率和转矩, 按 ASTM D 1084 方法, 用振荡圆盘硫化仪在 160 °C 下于 20 min 范围内测定。

压缩永久变形试验: 先用 4 层粘合成的直径 2.5 cm 试样在 100 °C 下于 22 h 内压缩至初

始厚度的 50%, 然后取出试样, 按 ASTM D 395 方法测定压缩永久变形(为初始厚度的比例)。

橡胶与金属的粘合强度是通过如图 1 所示的夹在两个金属件之间的硫化胶试样进行拉伸试验测定的。拉伸试验是在 2.5 cm·min⁻¹ 的夹持头速度下进行, 测定搭接剪切破坏力(MPa)。橡胶试样厚约 0.08 cm, 在两个 2.5 cm × 7.6 cm × 0.08 cm 的金属件之间与金属件搭接 2.5 cm, 在 207 MPa 压力下的板模内(见图 1), 于 160~166 °C 下硫化 30 min。硫化前金属件用甲醇洗涤后进行干燥。

粘合剥离试验: 硫化一块厚 0.64 cm、带金属件的橡胶试样, 然后以 180 °角用 2.5 cm·min⁻¹ 的夹持头速度进行拉伸剥离, 橡胶试样与金属件用手工压合。

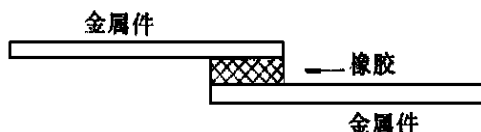


图 1 试样的侧视图

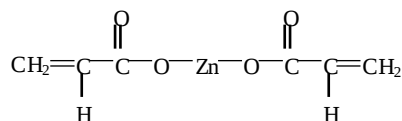
橡胶是指含过氧化物和 ZDA 的未硫化胶(厚 0.8 mm), 在压力于 165 °C 硫化, 试样与金属件搭接 2.5 cm

2 结果与讨论

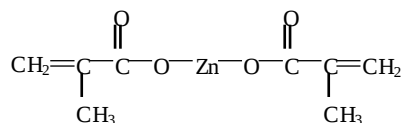
2.1 金属活性助剂

金属活性助剂采用丙烯酸和甲基丙烯酸的金属盐。本文讨论的两种产品 ZDA 和 ZDMA 是二官能的丙烯酸锌盐和甲基丙烯酸锌盐, 如下所示。

ZDA:



ZDMA:



它们是可自由流动、100%反应性的固体, 能很容易地与各种弹性体配合。它们的其它特性还包括气味小、具有无亚硝基防焦剂的焦烧防护性, 而且可提高硫化胶的物理性能, 还呈现

出优异的高温稳定性和抗流体性。

ZDA 和 ZDMA 许多独特的物理性能得益于锌阳离子和羧酸酯阴离子之间形成的离子键。众所周知,金属阳离子,特别是锌离子,可通过形成离子键来提高金属中和的离子交联聚合物的物理性能。用 ZDA 和 ZDMA 硫化弹性体被认为是发生了同样的离子交联机理。用过氧化物交联,导致共价键的生成。与硫黄硫化胶相比,过氧化物硫化胶的这种 C—C 键是十分牢固和稳定的,这正是其拉伸强度和撕裂强度较低的原因。这种共价键的良好热稳定性也说明了过氧化物硫化体系具有优异的热老化特性的原因。

相反,用硫黄硫化生成的多硫键热稳定性差,但在应力下能够移动,能沿烃链滑动。这种可移动性已用于解释硫黄硫化胶具有优异的拉伸强度和撕裂强度。在过氧化物硫化的弹性体中,用金属活性助剂生成的交联键是羧酸锌键,属“离子键”(见图 2)。这些离子键显示出既有良好的热老化稳定性,又具有硫黄硫化体系能沿烃链滑移的特性,从而赋予胶料较高的拉伸强度和撕裂强度以及优异的热老化性能。

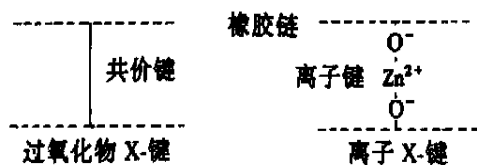


图 2 用金属活性助剂生成的交联键

2.2 粘合

当使用 ZDA 和 ZDMA 作内粘合增进剂时,它们在硫化期间与橡胶进行交联,从而改变了橡胶的物理性能。表 1 示出了含 2 份金属活性助剂的 EPDM 胶料性能。由表 1 可见,即使 ZDA 和 ZDMA 的用量仅为 2 份,但其定伸应力和拉伸强度都得到了大幅度提高,特别是含 ZDA 的 EPDM 胶料的剪切粘合强度也大幅度提高。

ZDMA 虽然不如 ZDA 有效,但在过氧化物硫化胶中也能提高橡胶-金属的粘合强度(见表 1)。在需要高撕裂强度、耐磨耗,特别要求焦烧

表 1 加入 2 份金属活性助剂的 EPDM 胶料性能

活性助剂	定伸应力/ MPa	拉伸强度/ MPa	与钢的剪切粘 合强度/MPa
空白	0.55	3.83	0.50
ZDA	1.10	9.14	3.44
ZDMA	1.03	8.66	2.14

安全而硫化缓慢的用途中,可以使用 ZDMA。以其它金属盐(如钙和镁)为主的金属单体,也可提高橡胶-金属的粘合强度,但不如 ZDA 和 ZDMA 有效。粘合强度随金属活性助剂用量的增大而提高。

ZDA 的用量对 EPDM-钢粘合强度的影响见表 2。由表 2 可以看出,当 ZDA 用量由 2 份增大到 20 份时,剪切粘合强度从 0.5 MPa 提高到 11.34 MPa。在所有情况下,内聚力破坏是粘合破坏的主要方式。还应注意,当 ZDA 的用量由 2 份增大到 20 份时,胶料的定伸应力和硬度也提高。

表 2 ZDA 用量对 EPDM-钢粘合强度的影响

项 目	ZDA 用量/份	
	2	20
剪切粘合强度/MPa	0.5	11.34
定伸应力/MPa	1.1	2.13
邵尔 A 型硬度/度	55	80

如图 3 所示,用 ZDA 作各种橡胶(如硅橡胶、EVA、EPDM、NR 和 CSM)的内粘合增进剂时,能获得牢固的橡胶-金属粘合。所有胶料都含 5 份 ZDA,并用过氧化物硫化。在每种情况下,用 ZDA 硫化体系与过氧化物硫化体系对比,其剪切粘合强度均明显提高。

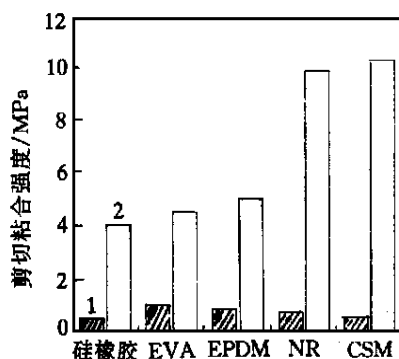


图 3 各种橡胶与钢的剪切粘合强度

1—单用过氧化物;2—ZDA + 过氧化物

在每种胶料中,内聚力破坏都是粘合破坏的主要方式。因此,当 ZDA 用量增大时,由于额外的交联,胶料强力提高,导致剪切粘合强度增大。图 4 示出了 EPDM 与钢粘合的这种情况。当 ZDA 用量从 0 份增大到 20 份时,剪切粘合强度从 0.55 MPa 提高到 10.31 MPa 以上。

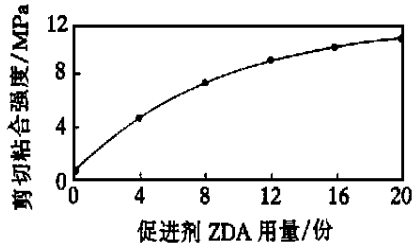


图 4 EPDM 与钢的剪切粘合强度

ZDA 硫化体系可增进橡胶与其它未处理的金属(包括铝、锌、黄铜和不锈钢等)的粘合(见图 5)。

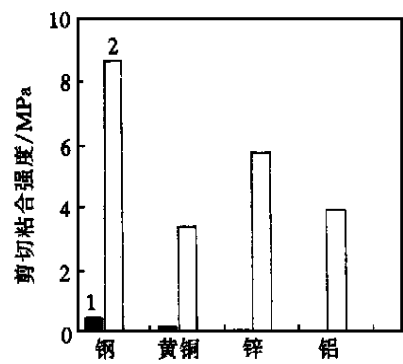


图 5 EPDM 与各种金属的剪切粘合强度
注同图 3

ZDA 除能增进橡胶与上述金属的粘合外,还可增进橡胶与各种纤维和织物等其它极性材料的粘合。图 6 为 EPDM 与尼龙/聚酯织物粘合的实例。它们是在各种胶带中使用的普通织物,必须与橡胶牢固粘合才能具有良好的使用性能。通常织物贴胶前要经过 RFL 处理,以提高粘合强度。RFL 处理是一项繁琐的工艺,处理过的织物有一限定的存放时间。图 6 示出含 10 份 ZDA 的 EPDM 牢固地粘合到未处理的织物上。含 ZDA 的 EPDM 胶料剪切粘合强度是织物经普通 RFL 处理但不含 ZDA 的胶料的 2

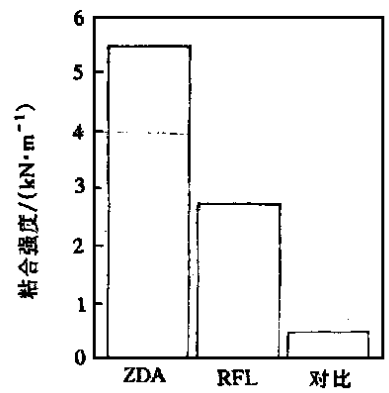


图 6 EPDM 与尼龙/聚酯织物的粘合强度

RFL 处理的织物为供应商提供的标准织物;对比物为未处理的织物;在 160 °C 下硫化 20 min 的 EPDM 与织物粘合;将宽 1.27 cm 的试样于 2.5 cm·min⁻¹ 的速度下进行剥离试验,剥离角为 180 °

倍。两种粘合体系皆优于织物未经处理的对比粘合体系。表 3 示出 ZDA 用作以液体 EPDM 为主基料的可泵抽密封剂内部粘合增进剂的实例。该配方不仅可与钢牢固地粘合,而且同样可与沾油钢牢固地粘合。在本实例中,搭接剪切粘合试样用两钢件制作,与胶搭接长度为 2.5 cm,胶与钢件间有一层厚度为 0.18 cm 的均匀密封剂。轻轻加压以便钢件能支承在隔离密封剂上,然后将密封剂在 160 °C 下硫化 25 min。为进行沾油表面粘合试验,将钢试样涂敷 ASTM 3[#] 油,除去多余的油,然后涂敷密封剂,按上述条件进行硫化。这些性能对普遍存

表 3 EPDM 密封垫配方及性能

项 目	ZDA	对比
用量/ 份		
EPDM (Trilene 56)	100	100
碳酸钙	50	50
氧化锌	7.5	7.5
硬脂酸	1.0	1.0
轻质氧化镁 (Maglite D)	2.0	2.0
树脂 (Agerite Resin D)	0.5	0.5
叔丁基过苯甲酸酯	7.7	7.7
ZDA	20	0
搭接剪切粘合强度/ MPa		
与钢	4.88C *	0.14C *
与沾油钢	0.029C *	0.001 50 %C *

注: *C 为内聚力破坏。

在表面沾油和油污染的汽车部件特别有吸引力。而使用普通粘合剂和密封层粘合,通常需要进行大量清洗,以准备好待粘合的金属表面。

第 2 种方法是先成型一条含有金属活性助剂的粘合剂胶条,然后用该粘合剂胶条将另一橡胶与金属表面粘合。金属活性助剂按前述方法在开炼机上混入胶料中,然后将胶料压成片,制成含金属活性助剂、过氧化物和其它橡胶添加剂的稳定薄粘合剂胶条。该胶条可以放在未硫化胶与金属表面之间,硫化后形成粘合。当采用这种方法时,粘合剂胶条起金属与橡胶之间的粘合层的作用。图 7 示出了采用粘合剂胶条法评价各种胶料时所用的试验方法。虽然也使用过其它橡胶,但本研究中使用的粘合剂胶条是用前述的 EPDM 母炼胶加 10 份 ZDA 制备的。EPDM 胶料压延制成厚约 0.8 mm 的薄胶条,将该胶条置于未硫化胶与金属件之间(见图 7),经硫化后,将试样冷却并进行搭接剪切粘合试验。

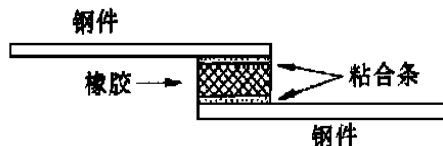


图 7 粘合剂胶条粘合橡胶与钢件的试样侧视图

这种方法既可用于过氧化物硫化胶与各种金属的粘合,也可用于硫黄硫化胶与各种金属的粘合。表 4 列出了一个实例,即使用一条含 ZDA 的 EPDM 胶条将硫黄硫化 EPDM 与钢粘合。

含 ZDA 的 EPDM 胶条也可用于其它弹性体与各种金属的粘合,表 5 示出了几个用过氧化物硫化弹性体的实例。

在每种情况下,将厚 0.8 mm、含 ZDA 的 EPDM 胶条在硫化前置于胶料与金属件之间,在 160 °C 下硫化 20 min 后,将试样冷却,然后进行剪切粘合试验。

表 4 硫黄硫化 EPDM 与钢的粘合强度

项 目	剪切粘合强度/ MPa
无粘合剂	0.58
市售粘合剂	4.68
含 ZDA 的 EPDM 胶条	5.78

表 5 用含 ZDA 的 EPDM 粘合剂胶条粘合过氧化物硫化胶与钢的粘合强度

橡 胶	剪切粘合强度/ MPa
EPDM	8.53C
NBR	5.98C
CPE	7.22C
NR	8.53C

注:同表 3。

第 3 种方法是采用一金属活性助剂的分散体作为金属与胶料之间的反应性粘合剂。前述的活性分散体是通过在一种液体活性助剂中混合金属活性助剂而形成一种粘滞液体或膏状物,然后用它们替代粘合剂置于金属或未硫化胶表面。唯一的要求是被粘合的橡胶必须含有过氧化物硫化剂。当硫化时,胶料中的过氧化物活化该活性分散体,在橡胶与金属表面之间形成粘合。这种方法的实例示于表 6。表 6 对几种活性分散体与普通溶剂基粘合剂粘合过氧化物硫化 EPDM 与钢的粘合效果进行了对比。

表 6 用活性分散体粘合过氧化物硫化 EPDM 与钢的粘合强度

项 目	剪切粘合强度/ MPa
无粘合剂	0.48
溶剂基粘合剂	5.50
活性分散体	3.44 ~ 5.50

3 结 论

ZDA 和 ZDMA 能使各种橡胶与未处理的金属衬底之间产生极牢固的粘合;作为活性助剂,可很容易地配入胶料中,而且在用过氧化物硫化时与橡胶交联。这样,它们既起粘合增进剂的作用,又起交联剂的作用,同时提高粘合性能和硫化胶的物理性能。它们也可用于粘合剂胶条中,在硫化过程中,既可粘合硫黄硫化胶与金属,也可粘合过氧化物硫化胶与金属。另一种方法是应用金属活性助剂的分散体作为胶料与金属之间硫化前的活性粘合剂。ZDA 是最好的粘合活性助剂,而 ZDMA 则是在除要求粘合外,还要求耐磨和撕裂强度的制品中的良好替代品。

译自美国“Rubber World”,219[2],18(1998)