涂覆型改性钴盐粘合剂的粘合机理及性能特点

李彩平，陈秀娟
（镇江泛华新材料科技发展有限公司，江苏 镇江　212006）

摘要：介绍涂覆型改性钴盐粘合剂的粘合机理、性能特点及表面处理方法。涂覆型改性钴盐粘合剂与直接添加型钴盐粘合剂相比适用范围更广，且可涂覆使用，具有高强度粘合性能和耐老化、耐热氧、耐湿热、耐盐水腐蚀等优点；与传统物理粘合剂相比，其耐老化和动态力学性能良好，环保，操作更方便，价格低廉。适用于涂覆型改性钴盐粘合剂的最佳表面处理方法是采用粒径为106 μm的回收砂进行喷砂处理。

关键词：改性钴盐粘合剂；粘合机理；表面处理方法；橡胶；金属
中图分类号：TQ330.38^{+}7　　**文献标志码**：B　　**文章编号**：1000-890X(2016)04-0251-05

橡胶与金属骨架材料的高强度粘合技术是各种带有金属骨架材料的橡胶制品在制造过程中的关键技术之一，也是保证橡胶制品性能和使用寿命的关键因素。目前，实现橡胶与金属骨架材料高强度粘合的粘合剂分为两类，即直接添加型粘合剂和涂覆型粘合剂。

在钢丝子午线轮胎、钢丝增强输送带和钢丝编织胶管等橡胶制品中，国内外普遍采用直接添加型钴盐粘合剂。该类粘合剂主要有硬脂酸钴、固体环烷酸钴、癸酸钴、硼酰化钴等品种，具有高强度粘合性能和较好的耐老化性能，特别是硼酰化钴，还具有耐热氧、耐湿热、耐盐水腐蚀等优异性能[1-2]。但该类粘合剂只适用于镀黄铜、镀锌钢丝帘线（绳）与橡胶的粘合，而对于其他材质的金属骨架材料则不能实现粘合[3]，同时也不能涂覆使用。

在密封圈、护舷、履带、减震制品等各种杂件的生产中，通常使用的骨架材料为裸钢、铜、锌、铝及其合金以及不锈钢等，对于这类金属骨架材料，显然无法使用直接添加型钴盐粘合剂，而普遍使用以多种树脂混合物为主体的涂覆型橡胶-金属粘合剂。这类粘合剂主要依赖进口，如开姆洛克、罗门哈斯、汉高、列克那等。由于这类粘合剂与骨架金属表面不发生化学反应，因此也统称为物理粘合型粘合剂（简称物理粘合剂）。

作者简介：李彩平（1970—），女，湖南双峰人，镇江泛华新材料科技发展有限公司工程师，学士，主要从事橡胶与金属粘合用钴盐粘合剂的研制和开发工作。

我公司研制成功的新型涂覆型改性钴盐粘合剂是以直接添加型钴盐粘合剂中性能最优的硼酰化钴[4-5]通过复配及改性制备而成的，并通过协同催化效应，扩大了直接添加型钴盐粘合剂的适用范围，能实现橡胶与裸钢、铜、锌、铝及其合金以及不锈钢等多种金属骨架材料的粘合，并可涂覆使用，这是一种新型绿色环保型化学粘合型粘合剂（简称化学粘合剂）。本文介绍涂覆型改性钴盐粘合剂的粘合机理、性能特点及表面处理方法。

1　粘合机理

涂覆型改性钴盐粘合剂是以硼酰化钴为主粘合剂、特定金属硼酰化盐为辅助粘合剂，通过复配和改性制备而成，因此与直接添加型钴盐粘合剂具有相似的粘合机理和粘合特性。直接添加型钴盐粘合剂是在硫化过程中通过活性二价钴离子的催化作用来实现橡胶与金属的高强度粘合[6-7]。限于活性二价钴离子的催化能力，硫与金属的反应只能发生在硫与锌或黄铜之间，对于其他金属材质，此反应则无法进行[3]。涂覆型改性钴盐粘合剂在硫化过程中除能释放活性二价钴离子外，还能释放少量特定金属的活性离子，通过其他特定金属活性离子和活性二价钴离子的“协同催化”效应，使催化能力提高3～4倍，从而实现了硫与其他金属材料的化学反应。

以铁为例，粘合剂中的S与铁片表面的Fe反应形成硫化亚铁过渡层：

$$S_8 \rightarrow \cdot S_8 \cdot \rightarrow \cdot S_x \cdot + S_{8-x}$$

$$\cdot S_x \cdot + Fe \rightarrow Fe_xS$$

该反应在多种金属离子的协同催化下更容易发生，因此也可以认为复合粘合剂对粘合反应的发生起促进作用，也就是催化作用。

粘合剂中的橡胶载体在硫化剂、促进剂、活化剂的共同作用下发生化学交联，由线形大分子变成网状结构，化学反应式如下：

$$S_8 \rightarrow \cdot S_8 \cdot \rightarrow \cdot S_y \cdot + S_{8-y}$$

$$RH + \cdot S_y \cdot \rightarrow RS_yH$$

$$RS_yH + RH \rightarrow R—S_y—R$$

$$RS_yH + RH \rightarrow RS_{y-1}R + H_2S$$

过渡层中的Fe_xS分子中S仍具有相当的活性，可以与其接触的橡胶分子链反应，形成硫桥[7]。反应式为

$$Fe_xS + RubS_y \cdot \rightarrow Fe_xS—S_y—Rub$$

粘合剂中的橡胶分子链与被粘胶料中的橡胶分子链如果具有相同的活性点，如双键α-H，则可以在共同的硫化剂作用下发生共交联：

$$R_AH + \cdot S_x \cdot \rightarrow R_AS_xH$$

$$R_AS_xH + R_BH \rightarrow R_AS_{x-1}R_B + H_2S$$

从反应式可以看出，通过涂覆型改性钴盐粘合剂的协同催化作用，实现了橡胶与不同材质金属的高强度粘合，而且这种粘合是化学键的键合，这也是涂覆型改性钴盐粘合剂在改性过程中能保留硼酰化钴各种优异性能的理论基础。涂覆型改性钴盐粘合剂涂覆在骨架材料上并干燥后，其干膜厚度仅为15～20 μm，在橡胶制品硫化的焦烧阶段，粘合剂层和橡胶层会互相扩散，在扩散层中粘合体系浓度将形成一个梯度分布，这就大大降低了金属表面混合橡胶层中粘合体系的有效浓度。因此在粘合体系中复合粘合剂及相关助剂用量必须远高于常规用量。

2 性能特点

(1)与直接添加型钴盐粘合剂相比，涂覆型改性钴盐粘合剂的适用范围更广，且可涂覆使用。

(2)与物理粘合剂相比，涂覆型改性钴盐粘合剂具有以下特点。

(a)耐老化和动态力学性能良好。物理粘合剂是多种树脂的混合物，其粘合主要依靠范德华力、色散力、吸附力、电引力等各种物理作用力[3]，与骨架金属表面不发生化学反应。而涂覆型改性钴盐粘合剂为化学粘合剂，是硫与骨架金属表面发生化学反应并通过“硫桥”实现粘合，粘合力来源于离子键和共价键的键合力。另外，物理粘合剂是以树脂为载体，树脂的热脆性使其耐老化性能，特别是耐热老化和动态力学性能较差；而涂覆型改性钴盐粘合剂在改性过程中是以橡胶为载体，因此其耐热老化和动态力学性能较优。

(b)环保及工业卫生性能良好。物理粘合剂是多种树脂的混合物，为了适应各种树脂的溶解性，必须使用含有脂、酮和苯类的混合型溶剂和稀释剂，这类溶剂有毒、有害，易对环境造成污染并影响操作人员的身体健康。而涂覆型改性钴盐粘合剂的载体为橡胶，所选用的溶剂和稀释剂均为基本无毒、无害的正链烃120#溶剂油。

(c)操作更方便。物理粘合剂通常分为底胶和面胶，需要涂覆两次；而涂覆型改性钴盐粘合剂只需要涂覆一次即可。

(d)价格低廉。物理粘合剂通常依赖进口，价格昂贵；而涂覆型改性钴盐粘合剂的销售价格为进口产品的60%左右，而且单位涂覆面积为物理粘合剂的150%，大大降低了使用成本。

3 表面处理方法

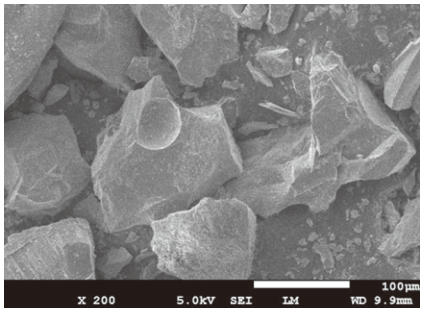
涂覆型改性钴盐粘合剂是一种灰黑色粘稠的胶浆状液体，通过涂覆附着在金属骨架表面，干燥后形成“胶膜”。这种粘合通过硫与金属表面的化学反应来完成，因此对金属表面处理提出了相当高的要求：既要暴露出金属的本体材质，不能有氧化层存在[8]，又要有利于胶浆的附着和渗透[9]，以增大粘合面积，因此通常只能采用喷砂处理方法，但对砂型、粒径等提出了更为苛刻的要求，以期达到满意的粘合效果。

3.1 砂型

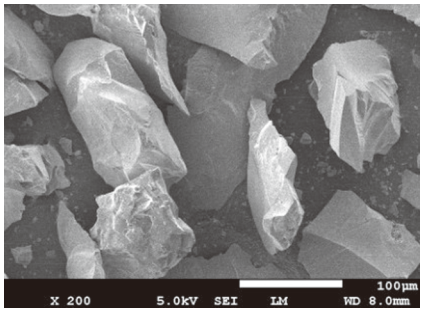
喷砂处理方法简单、成本低且效率高[8,10-11]，在实际生产中应用较多，但也会经常遇到脱胶或粘合不牢的现象，这可能与砂子的品种和形态结构有关。

106 μm废旧砂轮粉碎的砂子(回收砂)与普通金刚砂在扫描电子显微镜(SEM)下观察到的表面

形态如图1所示。从图1可以看出，回收砂的粒子形状不规则，大部分有钝角棱角，而普通金刚砂中大部分有锐角棱角。



(a) 回收砂



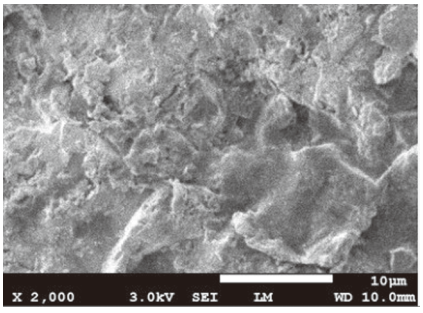
(b) 金钢砂

图1　回收砂和金刚砂的SEM照片

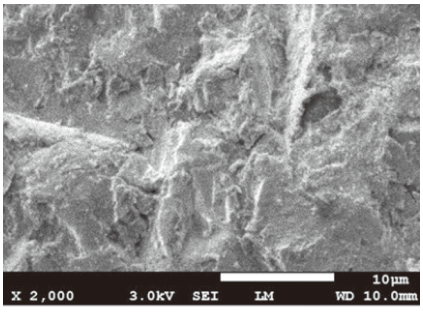
金刚砂又称棕刚玉，是用矾土、碳素材料和铁屑 3 种原料在电炉中经过融化还原而制得的棕褐色人造刚玉。其化学成分质量分数为：Al_2O_3 0.950～0.975，SiO_2 ＜0.01，TiO_2 0.015～0.039，Fe_2O_3 ＜0.002 5，CaO ＜0.002 5，晶形为 α-Al_2O_3三方晶形，具有硬度高、强度大、抗冲击、耐高温、抗氧化、耐腐蚀、低蠕变的特点。

回收砂是经废旧砂轮粉碎回收的砂子，其材质与新的市售金刚砂相似，主要成分也是α-Al_2O_3，只是经过再回收，砂子的棱角不再那么尖锐。其表面形态与普通金刚砂有所不同，这一点可以从图1中清楚地看出。

采用106 μm回收砂和金刚砂对铁片进行喷砂处理后铁片表面的SEM照片如图2所示。由图2可以看出：回收砂喷砂的铁片表面相对粗糙，被砂子撞击的“坑”开口较大，坡度缓，坑边缘凸起多，尖锐的深坑较少；金刚砂喷砂的铁片表面坑浅，边缘凸起少，有部分深坑，并有破碎的砂子嵌在铁片表面，这是由砂子的形态不同引起的。回收砂



(a) 回收砂



(b) 金钢砂

图2　回收砂和金刚砂喷砂铁片表面的SEM照片

的钝角棱角撞击铁片容易使表面变形而产生较大且坡度较缓的“U”型坑，而金刚砂撞击时砂子尖锐棱角容易破碎，因而锐角形粒子较多，撞击铁片后浅坑较多，边缘凸起少，氧化层较难除去，其尖锐的棱角能撞出较深且开口较小的“V”型坑。

图3所示为106 μm回收砂和金刚砂喷砂处理后的90°剥离强度。从图3可见，回收砂处理的铁片与橡胶的剥离强度远大于金刚砂处理的铁片。

回收砂撞击铁片表面形成的“U”型坑能增大与胶粘剂的接触面积，同时也有利于溶剂的挥发，这对于橡胶的粘合有利；而金刚砂撞击铁片表面形成“V”型坑，胶粘剂较难进入，且容易窝藏空气，不利于溶剂的挥发，而且硫化加热时气体膨胀会破坏粘合层，影响粘合效果。因此，回收砂处理的铁片与橡胶的粘合强度大于金刚砂处理的铁片。采用回收砂效果较好。

3.2　回收砂粒径

粒径分别为120，106和80 μm的回收砂的SEM照片如图4所示。

从图4可以明显看出，随着回收砂粒径的减小，粒子总体上逐渐变细。

120，106和80 μm回收砂的90°剥离强度分别

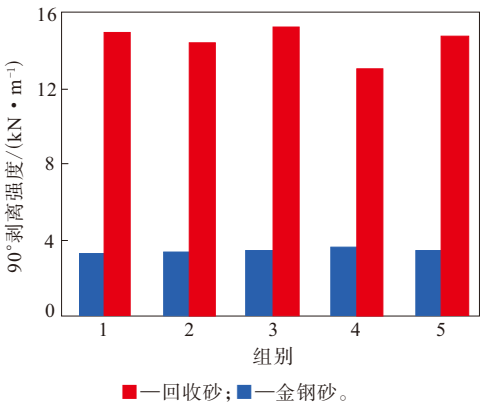
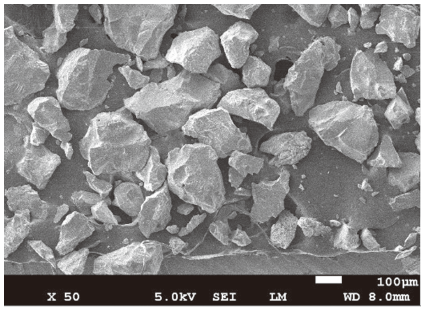
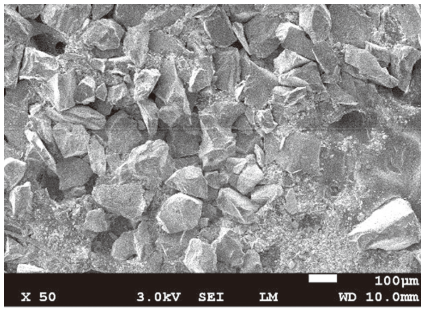


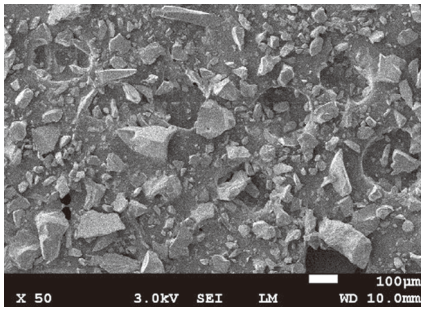
图3 回收砂和金刚砂的剥离强度对比



(a) 120 μm



(b) 106 μm

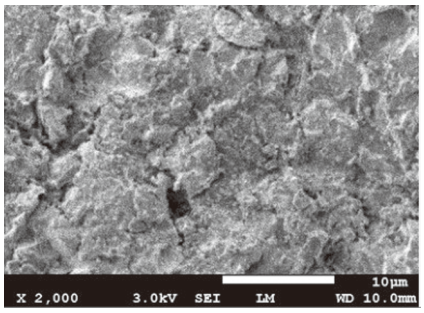


(c) 80 μm

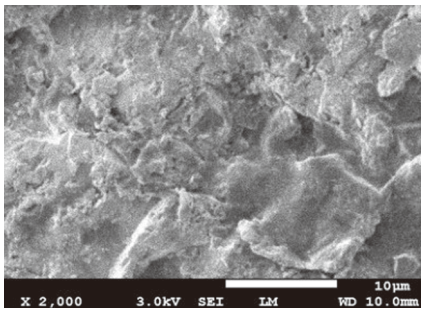
图4 不同粒径回收砂的SEM照片

为10.02,14.37和13.69 kN·m^{-1}。在3种不同粒径的回收砂中,106 μm回收砂的剥离强度最大,80 μm回收砂次之,120 μm回收砂最小。可以推测,不同粒径回收砂对铁片表面的撞击程度是不一样的,106 μm回收砂处理的铁片表面达到了较好的效果,橡胶与铁片的粘合强度较高。

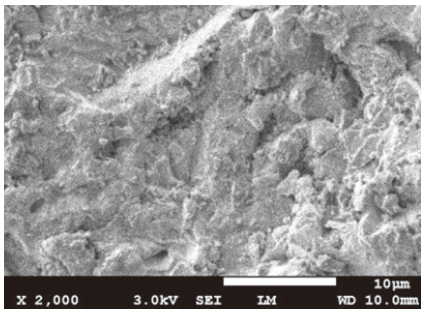
3种不同粒径回收砂处理的铁片表面SEM照片如图5所示。



(a) 120 μm回收砂喷砂



(b) 106 μm回收砂喷砂



(c) 80 μm回收砂喷砂

图5 不同粒径回收砂喷砂的铁片表面SEM照片

从图5可以看出:120 μm回收砂喷砂处理的铁片表面整体平整性较差,砂子撞击铁片表面留下的坑较少,砂子撞击留下的孔洞较深;106 μm砂子处理的铁片表面相对平整,坑分布比较均匀且孔洞多数较浅;80 μm回收砂处理的铁片表面不均匀,深浅孔洞的存在较为明显,与前两种砂子相比,较浅的孔洞分布明显增多。砂子粒径较

大时，砂子撞击铁片表面留下的“U”型坑较少，未完全清除金属表面的氧化物层，也未有效增大与胶粘剂的接触面积，对粘合不利；但是粒径过小，也会不利于粘合，这是因为粒径太小，撞击铁片表面留下的坑比较密集，坑之间的间隙小，“U”型坑会向“V”型坑转变，这样胶粘剂不容易渗入，窝藏在里面的空气也不易排出，硫化加热时气体膨胀而破坏粘合层，影响了粘合效果；粒径适中的砂子撞击的“U”型坑分布均匀，坑之间的间隙大小合适，有利于砂子的清除和胶粘剂的渗透，这样保证了金属与胶粘剂的接触面积，胶粘剂的溶剂完全挥发，因此达到了很好的粘合效果。

4　结语

(1)涂覆型改性钴盐粘合剂保留了直接添加型钴盐粘合剂的优点，并通过“协同催化”效应，扩展了对金属骨架材料的适用范围，可以适用于橡胶与铜、锌、铝及其合金、裸钢、不锈钢等多种材质金属骨架材料的高强度粘合。

(2)涂覆型改性钴盐粘合剂具有与直接添加型钴盐粘合剂相似的粘合机理和粘合特性，是一种化学粘合剂，同样具有高强度粘合性能和耐老化、耐热氧、耐湿热、耐盐水腐蚀等优点。

(3)涂覆型改性钴盐粘合剂所采用的溶剂和稀释剂均为基本无毒、无害的正链烃120$^{\#}$溶剂油，避免了使用物理粘合剂时因混合溶剂的挥发所造成的环境污染和对操作人员的健康损害，是一种绿色环保型橡胶-金属粘合剂。

(4)与传统的物理粘合剂相比，涂覆型改性钴盐粘合剂由双涂改为单涂，使操作更为简便，并大大降低了使用成本。

(5)涂覆型改性钴盐粘合剂为化学粘合剂，对金属表面处理要求比较高。目前最佳的金属表面处理方法是采用粒径为106 μm的回收砂进行喷砂处理。

致谢：本文得到我公司严忠庆总工程师的指正和修改，特此感谢！

参考文献：

[1] 蒲启君，严忠庆. 钴盐型粘合剂RC系列产品的开发和应用研究[J]. 轮胎工业，1990，10(11)：12-14.
[2] 蒲启君，严忠庆，赵忠礼，等. 钴盐粘合剂RC系列的特性及其应用[J]. 橡胶工业，1991，38(5)：260-266.
[3] 严忠庆，陈秀娟，李彩平. 钢丝子午线轮胎翻新专用新型粘合材料[J]. 中国轮胎资源综合利用，2013(3)：18-21.
[4] 江翼，彭秋柏，傅伟文，等. 硼酰化钴在橡胶与镀锌钢丝粘合中的应用研究[J]. 广州化学，2007，32(2)：6-12.
[5] 王连祥，武玉斌，栾双玲. Manobond钴盐粘合增进剂的特点及作用[J]. 轮胎工业，2000，20(4)：206-209.
[6] 朱嘉，王宇翔，李花婷，等. 硼酰化钴对橡胶与镀黄铜钢丝粘合性能的促进作用[J]. 橡胶工业，1999，46(12)：717-719.
[7] 蒲启君. 橡胶与骨架材料的粘合机理[J]. 橡胶工业，1999，46(11)：683-695.
[8] 张卫昌. 增强橡胶与金属骨架材料的粘合技术[J]. 橡胶科技市场，2009，7(5)：20-25.
[9] 君轩. 橡胶粘合原理[J]. 世界橡胶工业，2009，36(9)：49-50.
[10] 黄良平，唐先贺，谭亮红. 金属表面处理工艺对橡胶金属性能的影响[J]. 特种橡胶制品，2003，24(1)：34-37.
[11] 尹仪成. 橡胶与金属粘合概述[J]. 中国胶粘剂，1998，8(1)：38-41.

收稿日期：2015-10-02

嵌入橡胶保护结构的输水管

中图分类号：TQ336.3　　**文献标志码**：D

由天津市常天管道有限公司申请的专利(公开号　CN 104565574A，公开日期　2015-04-29)“嵌入橡胶保护结构的输水管”，涉及的输水管包括内管、外壁、径向橡胶筋、填充层、轴向橡胶筋、开口部件和突出部件。内管的一端与开口部件固定连接，另一端和突出部件固定连接，在突出部件的前端沿圆周方向设有凹槽；内管的外侧设有填充层，填充层的外侧设有轴向橡胶筋，其两端分别与开口部件和突出部件固定连接，轴向橡胶筋的外侧设有径向橡胶筋；轴向和径向橡胶筋的外侧设有外壁。该输水管的开口和突出端使相邻管线便于连接；外壁有保护功能，填充层可以提高内部的连接强度；采用竖直和水平方向同时设置橡胶筋的方式，可以提升整个结构的强度和力学恢复能力，起到更好的保护作用。

(本刊编辑部　赵　敏)