

橡胶与金属的粘合

高福年

(青岛茂林橡胶制品有限公司, 山东 青岛 266427)

摘要 论述了丁腈橡胶、天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、氯丁橡胶等二烯类橡胶及其氟橡胶、硅橡胶、丁基橡胶、乙丙橡胶与金属的热硫化粘着, 骨架表面处理工艺方法、粘着性、橡胶配方的设计, 粘合剂的选择及其应用。

关键词: 橡胶; 金属; 粘合剂; 表面处理; 胶料配方

橡胶与金属的粘合是橡胶制品制造过程中的重要环节, 如果粘合不良或无法粘合, 一些橡胶制品如轮胎、钢丝输送带、橡胶软管, 橡胶骨架油封、汽门油封, 橡胶金属组合垫圈、组合胶套等橡胶金属复合制品就无法制作。就橡胶密封制品而言, 上世纪 80年代初, 青岛密封件厂协同青岛化工厂研制成功了 RM-1粘合剂, 替代日本 TD870成功生产出与国外同等水平的骨架油封, 使引进的国外技术得以消化吸收, 开辟了骨架油封制作的新工艺。上世纪 90年代, 由于汽车工业的发展, 不少厂家要求用氟橡胶制作骨架油封、汽车油封, 但是粘合问题不好解决, 严重的制约了该产品的开发, 当时青岛双星集团密封件厂成功的研制了 FG-1 氟橡胶与黑色金属的热硫化粘合剂, 使氟橡胶与金属骨架牢牢的粘合成一体, 顺理成章的研发成功斯太尔发动机曲轴前后油封和气门油封替代了进口, 满足了配套需要, 该粘合剂一直使用至今。因此橡胶与金属粘合是极其重要的应用技术, 应引起生产企业的高度重视。

1 金属骨架的表面处理

骨架表面无油污、无锈蚀, 有一定粗糙度的新鲜表面才能有效的与金属粘合, 因此骨架必须进行表面处理, 处理大体有两种方法: 一是机械法处理。如采用履带式的抛丸清理机 326或滚筒式的抛丸清理机 Q311Q 将粒径 0.5mm 的钢砂喷射到骨架表面, 将表面的锈蚀等有害物料喷掉, 使表面新鲜并增大表面积, 加大骨架与胶粘剂间的接触面; 二是化学法。即酸洗处理, 磷化钝化处理, 其

工艺过程是碱液去油, 酸液去锈, 磷化上磷化膜, 然后进行钝化烘干, 碱液是有多种材料如苛性钠、硅酸钠 (表面湿润剂)、焦磷酸钠 (阴离子表面活性剂)、烷基磺酸钠组成的水溶液, 清洗温度 $80\sim 90^{\circ}\text{C}$, 时间视表面的油污多少而有差异, 一般是 5min 左右。去油污的骨架经流动的自来水冲洗后, 进行酸洗处理, 而不同的金属去锈时对酸的品种是有选择性的。例如, 铁件要用盐酸清洗处理。铜件和不锈钢骨架采用硫酸、硝酸混合液协同去锈。铝件用硫酸、铬酸混合液进行处理。要求对周围环境不产生或少产生腐蚀时, 而金属骨架锈蚀较轻的骨架, 可采用以草酸为主, 掺用少量硫酸和加入缓钝剂的水溶液进行处理。磷化是黑色金属表面处理的重要方法。磷化液的品种很多, 如常温磷化液, 采用的是铁系磷化液, 骨架经酸洗后进行表调, 放入常温磷化液中 (温度 30°C 左右) 处理 $5\sim 6\text{min}$; 中温磷化是采用锌系或锌钙系的磷化液, 骨架在 $65\sim 75^{\circ}\text{C}$ 下处理 6min 左右; 高温磷化液是锰系磷化液, 骨架在 $80\sim 90^{\circ}\text{C}$ 下处理 $3\sim 4\text{min}$ 。目前采用中温磷化液较好, 因常温磷化表面磷化膜磷化后停放时容易造成再生锈, 高温磷化的骨架表面磷化膜粗糙而且较厚, 易造成脱落, 中温磷化, 磷化膜细致而牢固有利于粘合。磷化后的骨架要进行钝化处理, 主要是通过钝化液的表面处理, 封闭骨架表面的易氧化离子, 防止骨架再生锈。钝化液的品种很多, 如以铬酸盐类、硝酸盐类, 三乙酰胺为代表的有机胺类, 其中铬酸盐类钝化效果好, 表面的铬离子有利于与橡胶的粘合, 但铬酸盐类环保控制较严格, 需进行废液的处理, 对于难粘合如不锈钢骨架除混合酸清洗后进行表

面钝化后还需进行偶化处理,这有利于提高粘合强度。如无锡威力达公司生产的全电脑控制双勾磷化处理线,温度、浸洗时间、烘干时间、停放滴水时间等全部自动控制,可有效的保证处理质量。其工艺过程是碱液去锈(5℃×3m^h)、吊起滴水(常温×1m^h)→自来水冲洗(常温×1m^h)→酸液去锈(常温×3m^h)→吊起滴液(常温×1m^h)→流动自来水冲洗(常温×0.5m^h)→磷化处理(65~70℃×5~6m^h)→吊起滴液(常温×1m^h)→流动自来水冲洗(常温×1m^h)→吊起滴液(常温×1m^h)→钝化(90℃×0.5m^h)→烘干备用。

2 粘合胶、胶料配方的设计

要使橡胶与金属骨架产生良好的粘合强度,必须要在粘合剂与金属界面上和粘合剂与橡胶界面上,具有良好的扩散、湿润、吸附、渗透能力,大

的分子间的引力(即范德华引力)和密集的化学键及良好的共硫化效应,要达到上述要求,除选择高活性的粘合剂、严格的金属骨架表面处理工艺和正确的配制浸涂、预固化粘合剂之外,橡胶配方是极其重要的因素,若胶料配方不当,其粘着强度低而且适应性也差。丁腈橡胶与铁骨架浸涂酚类粘合剂,以进行热硫化为例,通过试验发现丁腈橡胶随着丙烯腈含量的增加,粘合强度随之提高(见表1)。

试验配方:丁腈橡胶 变量,氧化锌 5 硬脂酸 1; 防老剂 RD 2 MB 1; 二辛酯 15 炭黑 95 硫黄 0.5 TMTD 1; TETD 1份; DM 2.5。从表1可看出不同品种的丁腈橡胶,粘着强度的差异很大,丁腈橡胶40最好,230尚可,中低丙烯腈含量的胶料粘着强度最差。

试验中还发现丁腈橡胶的硫化体系对粘合强度有较大影响(见表2)。

表 1 不同丙烯腈含量丁腈橡胶的粘合强度

生胶品种	国产丁腈橡胶 40	日本丁腈橡胶 230S	国产丁腈橡胶 26、27-30	日本丁腈橡胶 N-41	日本丁腈橡胶 240S	国产丁腈橡胶 18
丙烯腈含量 /%	36~38	32~34	26~30	27~28	22~24	18~20
粘着强度 /MPa	>5.0	4.8	4.7	3.5	光面	光面

表 2 不同硫化体系的丁腈胶与铁骨架的粘合强度

硫化体系	DCP+ TMTD+ DM+ S 2, 1.5 1.5 0.3	DCP+ S+ DM 2 0.3 1.5	S+ DM 1.5 1.5	S+ TMTD+ DM 0.5 2 3
粘着强度 /MPa	>5.0	4.5	4.0	3.7

试验配方组成:丁腈橡胶 26 100 氧化锌 5 硬脂酸 1; 炭黑 90 二辛酯 15 凡士林 3 防老剂 3。骨架喷砂后,浸涂 RM-1 粘合剂经 145℃预固化 15m^h进行热硫化粘着。从表2中看出过氧化物硫化体系的粘着强度>硫黄体系的粘着强度>低硫高促硫化体系的粘着强度。在试验和生产实践中还发现,中低丙烯腈含量的生胶采用过氧化物硫化体系的胶料配方,其补强剂对粘着强度的影响也很大。白炭黑胶料的粘着强度>白炭黑+喷雾炭黑(1:2)>喷雾炭黑+半补强炭黑(1:1)。在丁腈橡胶26中在硫黄1.5份,DM1.5份的配方中加入间甲白体系(即RS₂RH₂5 白炭黑15)的粘合强度较高,拉力机无法拉断,在白炭黑的胶料中加入凡士林有助于粘合,若加入适量的硅烷偶联剂可进一步提高粘合强度。其他通用性非极性橡胶与金属的粘合与丁腈

橡胶相类似。如天然橡胶与铜嘴的直接粘合配方(不涂粘合剂)采用高氧化锌40份、硫黄3.5份,添加适量的增粘剂松焦油、黄油、氧化铁红可使酸液清洗后的铜嘴骨架直接进行热硫化粘着,其他通用型橡胶如丁苯橡胶、氯丁橡胶、三元乙丙橡胶、顺丁橡胶添加上述材料也可提高橡胶与金属的粘合强度。

3 粘合剂的选择和应用

粘合剂主要分五大类:(1)异氰酸酯类,如列克钠;(2)树脂类如RM-1、TD870 GN-1等;(3)卤化橡胶或环化橡胶类如开姆洛克220 开姆希尔211等;(4)硅烷类如3290 5150和GF-1等;(5)硅烷和树脂混合类如512、PC-22等。目前市场销售较多的是美国开姆洛克系列粘合剂,德国汉高的开姆希尔系列粘合剂。该系列粘合剂为开

姆洛克新品,另外还有麦加母系列粘合剂,国内青岛化工厂的 RM-1和青岛鲁中泰化工公司的 GF-1和 GN-1粘合剂等。

氟橡胶与金属的粘合可选择德国汉高公司开姆希尔 512保乐固 PC-22美加母 3290和青岛鲁中泰的 GF-1。丁腈橡胶、ACM胶、聚氨酯橡胶可选择韩国产的 TD870 青岛化工厂的 RM-1,青岛鲁中泰公司的 GN-1,无色制品可选择透明粘合剂 PC-35。其他通用类型的橡胶,如天然橡胶、丁苯橡胶、顺丁橡胶、氯丁橡胶、三元乙丙橡胶等,可选择树脂类的粘合剂做底胶如开姆希尔 211,麦加母的 3270/3276 开姆洛克 205 然后再涂如开姆希尔 225 美加母 100、115 开姆洛克 250、252。硅橡胶与金属的粘合,可选择 3290 过氧化硅烷 VTPS和 GF-1进行热硫化粘合。

粘合剂的应用工艺也很重要,用于 TD870 粘合剂的溶剂和稀释剂必须用甲醇或乙醇做溶剂。粘合剂与溶剂的配比,因金属骨架板材的料厚有所差别,料厚 0.3~0.8mm 的配比(粘合剂:溶剂)是 1:8~1:12,料厚 0.8~1.2mm 配比是 1:8~1:6;1.2以上的是 1:6~1:4。512和 PC-22 必须用甲乙酮做溶剂配比是 1:4~1:8。3290 必须用无水乙醇做溶剂,配比是 1:3~1:4。橡胶类的粘合剂如开姆希尔 411,开姆洛克 250 麦加母 14450 可用甲苯、二甲苯做稀释剂,用量 20%左右,金属骨架浸涂粘合剂和浸涂后的预固化停放时间也很重要,一般树脂类、硅烷类、硅烷和树脂混合类的粘合剂,可将骨架全部浸到粘合剂溶液中进行离心浸涂,橡胶类粘合剂因粘度高,必须进行刷涂或喷涂,涂后的金属骨架必须进行常温停放,挥发掉溶剂后进行预固化。如 TD870、RM-1、GN-1 粘合剂需经 $145 \pm 3^{\circ}\text{C} \times 10\text{min}$ 的预固化。3290 和 GF-1 粘合剂常温停放 5min 后,须经 $150^{\circ}\text{C} \times 10\text{min}$ 的预固化。橡胶类的粘合剂可常温停放待溶剂挥发后,即可进行热硫化,预固化后的骨架要放置在干燥清洁场地,TD870 的骨架可放置于 3 周左右,3290 和 GF-1 骨架不宜超过 5 天。

4 结论

1. 金属骨架表面必须进行喷砂处理或化学处理,才能与金属进行热硫化粘着。

2. 一般通用型橡胶如丁腈橡胶、丁苯橡胶等采用过氧化物硫化体系或硫黄硫化体系,有利于粘合,配方中加入适量的白炭黑、硅烷偶联剂、增粘树脂、氧化铁红等可提高粘合强度。

3. 开姆希尔新品种粘合剂可应用于橡胶与金属的热硫化粘着。粘合剂与溶剂的配比及其浸涂工艺、预固化工艺是热硫化粘着的重要工艺过程,必须严格控制。

NHTSA与中国签署 安全标准合作协议

美国国家公路交通安全管理局已经和中国国家发展和改革委员会签署了一项谅解备忘录,双方同意在汽车安全及标准执行方面开展合作。新协议是在 25.5 万条据称有缺陷的中国轻卡轮胎召回到一半时签署的。这些轮胎是由杭州中策橡胶有限公司制造,经位于新泽西州 Union 的外国轮胎销售公司进口到美国市场。

在 9 月 12 日的签字仪式上, NHTSA 管理人员 Nicole Nason 与中国国家发改委副主任张国宝、发改委工业署总干事陈斌共同签署了上述协议。

合作还将包括涉及技术法规、标准制修订,分享消费者信息,执行安全标准,新车评估等多领域的信息交流。

此外,该协议特别强调:

1. 每年轮流在美国和中国举行至少一次联席会议;

2. 两国联合起来,鼓励、促进协调标准以及统一安全和燃油经济性;

3. 互相分享汽车技术规范和安全方面的研发计划,包括派专家开展技术交流;

4. 在燃油经济性项目上进行合作;

5. 共同分析、制定安全和燃料经济性标准。

如果任何一国需要终止协议,要在 60 天前书面通知对方。

与此同时,布什政府在 7 月份设立了一个机构协调工作小组,试图协调所有美国政府机构,解决进口产品的安全问题。工作小组 9 月 10 日宣布,已经完成了战略框架搭建。

邓海燕