

氟醚橡胶粘接性能的研究

代晓璞¹, 王 波¹, 黄海鸿²

(1. 中航西安飞机工业集团股份有限公司, 陕西 西安 710089; 2. 中国航空制造技术研究院, 北京 100024)

摘要: 针对飞机气体活门零件易出现的问题, 模拟实际使用工况, 通过设计粘接对比试验研究氟醚橡胶FM-2D与金属的粘接工艺和粘接性能。结果表明: 氟醚橡胶FM-2D具有良好的耐高、低温性能和耐油性; 使用氟醚橡胶FM-2D和胶粘剂FXY-4替代氯丁橡胶4172和胶粘剂JQ-1与金属进行热硫化粘接, 可以提高橡胶与金属的长期粘接性能, 保证产品的使用性能和可靠性, 满足飞机气体活门零件的质量要求。

关键词: 氟醚橡胶; 氯丁橡胶; 粘接; 胶粘剂; 飞机气体活门; 铜合金

中图分类号: TQ333.5; TQ333.93

文章编号: 2095-5448(2023)03-0128-04

文献标志码: A

DOI: 10.12137/j.issn.2095-5448.2023.03.0128



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

粘接作为一种独特结构的新型连接技术, 与传统的焊接、铆接、机械连接相比, 具有粘接部位受力更均匀、不易产生应力集中现象、密封性能更好、更耐腐蚀等特点^[1-2]。粘接技术最大的优点在于不受连接材质的束缚, 可以实现金属与非金属之间的连接, 起到减震、密封、降噪、减重等作用, 因此在航空、航天、汽车和机械等领域得到广泛的应用^[3-7]。

航空领域橡胶与金属材料组成的复合橡胶制品性能不仅取决于材料本身, 还取决于橡胶与金属材料之间的粘接性能。因此, 在这些橡胶制品的设计、选用、生产与检验中, 橡胶与金属材料的粘接性能是必不可少的检验项目。粘接质量不仅受材料的应力、温度、暴露环境、化学因素和生物因素等影响, 还应考虑粘接工艺过程、经济性、环境性和安全性等因素。

某型号飞机气体活门零件由氯丁橡胶4172与铜合金底座HPb59-1使用胶粘剂JQ-1(三苯甲胺三异氰酸酯)硫化热粘接制成, 该零件在使用中长期处于高压油气混合环境(0.75 MPa、40℃、液压

油蒸汽)下, 易出现因橡胶溶胀而影响零件使用性能的现象。提高橡胶与金属的粘接性能是保证产品使用性能和可靠性的重要途径。为了解决上述问题, 拟采用氟醚橡胶FM-2D替代氯丁橡胶4172与铜合金底座HPb59-1连接, 并使用胶粘剂FXY-4(硅烷偶联剂)进行热硫化粘接, 但缺少氟醚橡胶FM-2D与飞机用金属的粘接性能研究数据。本工作依据实际的粘接使用工况, 对氟醚橡胶FM-2D与金属的热硫化粘接工艺进行试验验证, 并将氟醚橡胶FM-2D与金属及氯丁橡胶4172与金属的粘接性能进行对比分析, 以期工程材料粘接选用提供可靠的粘接性能数据。

1 实验

1.1 主要原材料

胶粘剂FXY-4和氟醚橡胶FM-2D, 中国航发北京航空材料研究院提供; 胶粘剂JQ-1, 大连市旅顺双岛有机化工厂产品; 氯丁橡胶4172, 凯迪西北橡胶有限公司产品; 铝合金底座LY12CZ, 西南铝业(集团)有限责任公司产品; 铜合金底座HPb59-1(热压加工后状态), 南通苏海铜业有限公司产品; 10#航空液压油、15#航空液压油和RP-3煤油, 中国石油玉门油田公司炼油化工总厂产品。

作者简介: 代晓璞(1986—), 女, 陕西西安人, 中航西安飞机工业集团股份有限公司高级工程师, 硕士, 主要从事非金属材料性能研究与检测工作。

E-mail: 332852670@qq.com

1.2 主要设备和仪器

INSTRON 4467型电子拉力机,美国英斯特朗公司产品;WG202P型高温试验箱,重庆银河试验仪器有限公司产品;XHS型邵氏硬度计,营口市材料试验机有限公司产品;TS-SCW3型低温脆性试验仪,上海杜盛试验设备有限公司产品。

1.3 试样制备

1.3.1 氟醚橡胶FM-2D与金属粘接工艺试样

铝合金底座LY12CZ表面阳极化处理后,在待粘接表面涂刷1—2遍胶粘剂FXY-4,在室温下放置30 min后,放入模具中与氟醚橡胶FM-2D胶料进行热硫化。采用二段硫化工艺,一段硫化工艺:温度 (160±3) °C,压力 5~10 MPa,时间 10 min;二段硫化:用1 h从室温升至200 °C,在 (200±3) °C下恒温2 h,整个过程鼓风。

试样形式如图1所示。

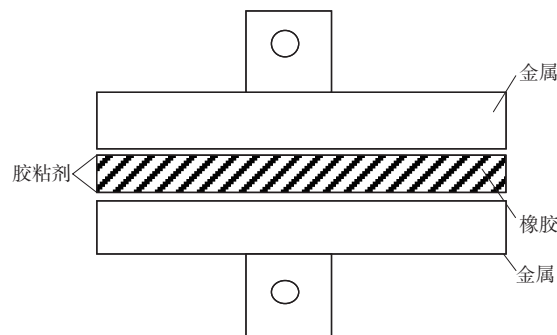


图1 试样示意

1.3.2 氟醚橡胶FM-2D与金属及氯丁橡胶4172与金属的粘合强度对比试样

氟醚橡胶FM-2D与金属粘接试样:采用铜合金底座HPb59-1,胶粘剂FXY-4,其余制样过程同1.3.1。

氯丁橡胶4172和金属粘接试样:铜合金底座HPb59-1表面吹砂处理后,在待粘接表面涂刷第1遍胶粘剂JQ-1薄层胶液,在室温下干燥30 min;涂第2遍薄层胶液,在室温下再干燥30 min,然后放入模具中与氯丁橡胶4172胶料进行热硫化,硫化条件为(151±2) °C/(5~10) MPa×20 min。

两种粘接试样各制备5个。试样制备完成后,在70 °C的15#航空液压油中浸泡48 h,然后取出擦干,放置1 h后放入70 °C空气循环烘箱内烘48 h,最

后冷却至常温。

1.4 性能测试

硬度按照GB/T 531.1—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 压入硬度试验方法 第1部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》进行测试;拉伸强度和拉断伸长率按照GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试(采用2型试样);压缩永久变形按照GB/T 1683—2018《硫化橡胶 恒定形变压缩永久变形的测定方法》进行测试;脆性温度按照GB/T 1682—2014《硫化橡胶低温脆性的测定》进行测试;耐热空气老化性能按照GB/T 3512—2014《硫化橡胶或热塑性橡胶 热空气加速老化和耐热试验》进行测试;耐液体性能按照GB/T 1690—2016《硫化橡胶或热塑性橡胶耐液体试验方法》进行测试;粘合强度按照GB/T 11211—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 与金属粘合强度的测定 二板法》进行测试,记录试样的破坏形式和粘合强度,每组测试5个试样。

2 结果与讨论

2.1 氟醚橡胶FM-2D和氯丁橡胶4172的基本性能

氟醚橡胶FM-2D胶料和氯丁橡胶4172胶料的基本性能测试结果分别见表1和2。

从表1和2可以看出,与氯丁橡胶4172胶料相比,氟醚橡胶FM-2D胶料的拉伸强度一致,拉断伸长率大幅降低,耐低温、耐高温和耐油性能更优异。200 °C高温老化后,氟醚橡胶FM-2D胶料的

表1 氟醚橡胶FM-2D胶料的基本性能测试结果

项 目	测试结果	性能指标
邵尔A型硬度/度	68	65±5
拉伸强度/MPa	11	≥9
拉断伸长率/%	141	≥110
脆性温度/°C	-55(无破坏)	≤-55
压缩永久变形 ¹⁾ /%	45	≤50
200 °C×24 h热空气老化后		
拉伸强度变化率/%	-9	≥-20
拉断伸长率变化率/%	-13	≥-20
耐液体性能 ²⁾		
体积变化率/%	2.9	≤10

注:1) 压缩率20%,200 °C×24 h;2) 15#航空液压油,150 °C×24 h。

表2 氯丁橡胶4172胶料的基本性能测试结果

项 目	测试结果	性能指标
邵尔A型硬度/度	80	78±5
拉伸强度/MPa	11.0	≥10.8
拉断伸长率/%	237	≥200
脆性温度/℃	-40(无破坏)	≤-40
压缩永久变形 ¹⁾ /%	65	≤67
耐液体性能 ²⁾		
质量变化率/%		
RP-3煤油	8.4	0~10
10#航空液压油	6.9	0~8

注:1)压缩率20%,70℃×22h;2)室温×24h。

拉伸强度保持率(相对于老化前拉伸强度)为91%,且耐15#航空液压油性能良好。分析认为:氯丁橡胶4172是由氯丁二烯单体经乳液聚合反应合成的聚合物,其分子结构与聚异戊二烯橡胶相似,但负电性很强的氯原子代替了甲基,使其变成极性橡胶,赋予其耐介质的能力,但是氯丁橡胶中存在多硫键,由于S—S键的键能远低于C—C键或C—S键的键能,在热、氧、光等作用下S—S键容易断裂生成新的活性基团,导致再度发生交联,生成不同结构的聚合物,因此氯丁橡胶长期处于高压油气混合环境下易出现塑性下降、硬度增大、溶胀等问题,从而影响使用功能^[8];氟醚橡胶FM-2D是在主链和侧链碳原子上含有氟原子的高分子聚合物,通过在氟橡胶侧链上引入醚键,破坏分子链的结构规整性,增强氟碳分子链的柔顺性^[9],氟原子是元素周期表中负电性最强的元素,因此含氟聚合物的氧化程度较高,其氧化裂解反应也很缓慢,使得氟醚橡胶FM-2D胶料的耐热空气老化性能和耐液体性能比氯丁橡胶4172胶料更优异。

2.2 氟醚橡胶FM-2D与金属的粘接工艺性能

氟醚橡胶FM-2D与铝合金底座LY12CZ的粘合强度如表3所示。

从表3可以看出,将铝合金底座LY12CZ表面

表3 FM-2D氟醚橡胶与铝合金底座LY12CZ的粘合强度

试 样	粘合强度/MPa	破坏形式
1	3.0	橡胶层内聚破坏
2	2.7	橡胶层内聚破坏
3	3.1	橡胶层内聚破坏
4	3.0	橡胶层内聚破坏
5	2.8	橡胶层内聚破坏

阳极化,涂敷胶粘剂FXY-4后与氟醚橡胶FM-2D进行硫化热粘接,其粘合强度为2.9 MPa,符合指标要求(不小于2.5 MPa),即氟醚橡胶FM-2D与铝合金底座LY12CZ的粘接性能满足使用要求,说明粘接工艺具有可行性。

从表3还可以看出,氟醚橡胶FM-2D与铝合金底座LY12CZ的粘接试样破坏形式均为橡胶层内聚破坏,说明胶粘剂FXY-4与铝合金底座LY12CZ的粘接性能优于橡胶自身的拉伸性能。

2.3 氟醚橡胶FM-2D与金属及氯丁橡胶4172与金属的粘合强度对比

鉴于实际工况中零件的形状无法进行量化测试对比,故以实际工况中采用的铜合金底座HPb59-1为基材,制备氟醚橡胶FM-2D和氯丁橡胶4172两类粘接试样,按照同样方法进行测试,氟醚橡胶FM-2D与金属及氯丁橡胶4172与金属的粘合强度对比如表4所示。

表4 氟醚橡胶FM-2D与金属及氯丁橡胶4172与金属的粘合强度对比

试 样	粘合强度/MPa	破坏形式
第1组		
氟醚橡胶试样	2.8	胶粘剂层破坏
氯丁橡胶试样	4.4	橡胶层内聚破坏
第2组		
氟醚橡胶试样	2.3	胶粘剂层破坏
氯丁橡胶试样	5.2	橡胶层内聚破坏
第3组		
氟醚橡胶试样	2.4	胶粘剂层破坏
氯丁橡胶试样	5.4	橡胶层内聚破坏
第4组		
氟醚橡胶试样	2.6	胶粘剂层破坏
氯丁橡胶试样	4.6	橡胶层内聚破坏
第5组		
氟醚橡胶试样	2.9	胶粘剂层破坏
氯丁橡胶试样	5.4	橡胶层内聚破坏
平均值		
氟醚橡胶试样	2.6	
氯丁橡胶试样	5.0	

从表4可知,氟醚橡胶FM-2D与金属(胶粘剂FXY-4)的粘合强度低于氯丁橡胶4172与金属(胶粘剂JQ-1)的粘合强度,但均满足使用要求。分析认为:由于氟醚橡胶FM-2D分子间内聚能高,分子链刚性大,造成胶料的门尼粘度高,流动性差,粘接性和熔接性不好,橡胶收缩率大,加工工艺比其

他橡胶复杂,往往需要二段硫化;氟醚橡胶FM-2D是一种饱和型聚合物,其表面能很低,不易粘接,很难与金属形成有效的粘接^[8],因此在制造嵌有金属骨架的密封件时需与金属热硫化粘接。在氟醚橡胶FM-2D与金属热硫化粘接时,涂抹在金属表面的胶粘剂FXY-4在金属与橡胶之间起到“桥梁”的作用^[10-15],与橡胶通过偶联作用进行粘接。与胶粘剂JQ-1相比,胶粘剂FXY-4具有毒性小和耐热性能好的特点。因此,在满足使用要求的情况下,同时考虑材料的长期耐环境性、毒性和环境友好性,使用耐高温和耐油性能更优的氟醚橡胶FM-2D替代氯丁橡胶4172,与胶粘剂FXY-4进行硫化热粘接,可以提高橡胶与金属之间的长期粘接性能,保证产品的使用性能和可靠性,满足飞机气体活门零件的质量要求。

3 结论

氟醚橡胶FM-2D具有良好的耐高、低温性能和耐油性能,与胶粘剂FXY-4的粘接工艺具有可行性。使用氟醚橡胶FM-2D和胶粘剂FXY-4替代氯丁橡胶4172和胶粘剂JQ-1与金属进行热硫化粘接,具有良好的长期粘接性能,可以满足飞机气体活门零件的质量要求。

参考文献:

[1] 喻国生,杨国腾,章菊华.航空非金属材料性能测试技术(4)—胶黏

剂[M].北京:化学工业出版社,2014:3,167.

[2] 代晓瑛,孙小波,王波. J-183胶粘剂的飞机高温管路材料应用研究[J]. 热固性树脂,2021,36(3):18-20.

[3] 陶士振.两种车用粘接剂相对不同基材粘接性能的研究[D].长春:吉林大学,2016.

[4] 于红,应善强,杨兆国,等.商用车车身结构粘结技术研究[J]. 粘接,2014,35(11):35-40.

[5] 杨国腾,吴文娟.粘接工艺对粘接强度的影响[J]. 化学与黏合,2019,41(1):72-75.

[6] 李小康,王博.浅谈橡胶与金属粘接强度的影响因素[J]. 中国新技术新产品,2018(16):46-47.

[7] 于勤勤,季伟,潘大伟,等.橡胶-金属粘接性能影响因素研究[J]. 橡胶工业,2018,65(10):1164-1168.

[8] 刘嘉,苏正涛,栗付平.航空橡胶与密封材料[M].北京:国防工业出版社,2011.

[9] 苗蓉丽,赖忠惠,章菊华.航空非金属材料性能测试技术(1)—橡胶与密封剂[M].北京:化学工业出版社,2014:18.

[10] 张林军,曾金芳,余惠琴,等.硅橡胶与金属热硫化粘接研究进展[J]. 粘接,2018,39(1):57-62.

[11] 杨维生,毛晓丽.硅橡胶对金属粘合性能的研究[J].中国胶粘剂,2000,9(6):15-19.

[12] 高元峰,梁晨曦,鲍传磊,等.耐高温脱醇型单组分氟硅密封胶及其粘接底涂的研制[J]. 粘接,2022,49(4):1-4.

[13] 章谏正,张斌,鲍传磊,等.硅烷偶联剂对室温硫化氟硅密封胶性能的影响[J]. 有机硅材料,2020,34(5):10-14.

[14] 陈天运,赵文斌,吴松华.脱酸型氟硅密封胶耐温耐油性能的研究[J]. 粘接,2019,40(6):5-8.

[15] 孙全吉,张辉,张鹏,等.单组分脱酸型室温硫化硅橡胶耐高温性能的影响因素研究[J]. 有机硅材料,2021,35(6):31-35.

收稿日期:2022-11-06

Study on Bonding Properties of Fluoroether Rubber

DAI Xiaoying¹, WANG Bo¹, HUANG Haihong²

(1. AVIC Xi'an Aircraft Industry Group Co., Ltd, Xi'an 710089, China; 2. AVIC Manufacturing Technology Institute, Beijing 100024, China)

Abstract: In view of the problems of aircraft gas valve parts, the bonding process and bonding performance of fluoroether rubber FM-2D and metal were studied by designing a bonding comparison test to simulate the actual working conditions. The results showed that fluoroether rubber FM-2D had good high and low temperature resistance and oil resistance. Using fluoroether rubber FM-2D and adhesive FXY-4 to replace chloroprene rubber 4172 and adhesive JQ-1 for hot vulcanization bonding with metal could improve the long-term bonding performance of rubber and metal, ensured the service performance and reliability of the products, and met the quality requirements of aircraft gas valve parts.

Key words: fluoroether rubber; chloroprene rubber; bonding; adhesive; aircraft gas valve; copper alloy