

产品·设计

汽车衬套用不同硫化体系天然橡胶胶料的粘接性能

何方科¹, 胡余优¹, 李剑¹, 邵伟国², 刘维^{2*}

[1. 建新赵氏科技有限公司, 浙江 宁海 315609; 2. 杜邦(中国)研发管理有限公司, 上海 201203]

摘要: 研究不同粘合体系对普通硫化体系和低硫高促硫化体系天然橡胶(NR)胶料与汽车衬套骨架粘接性能的影响。结果表明, MEGUM 3270/THIXON 520-PEF, MEGUM 3270/MEGUM 538和THIXON P-6-EF/THIXON OSN-2-EF三种底涂胶粘剂/面涂胶粘剂粘合体系均适合普通硫化体系和低硫高促硫化体系NR胶料与汽车衬套骨架的粘接, 其中采用MEGUM 3270/THIXON 520-PEF粘合体系的NR胶料衬套的最大破坏力大于采用其他两种粘合体系的NR胶料衬套。

关键词: 天然橡胶; 汽车衬套; 硫化体系; 粘合体系; 骨架; 粘接性能

中图分类号: TQ332; TQ336.4⁺2

文献标志码: A

文章编号: 1000-890X(2021)10-0760-04

DOI: 10.12136/j.issn.1000-890X.2021.10.0760



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

时至今日, 汽车已经成为千家万户必备的日常出行工具, 国内外各大车企的竞争也越发激烈。除价格比拼外, 提升车辆的人体舒适度已经成为车企提高客户满意程度及竞争力的迫切需求。在众多车辆的人体舒适度影响因素中, 车辆行驶过程中的噪声和震动程度是重中之重, 而这与车辆减震部件的质量息息相关^[1-2]。

衬套是典型的车辆减震部件, 由橡胶和金属骨架通过粘合剂紧密粘接而成^[3-4]。其结构形式有简单圆柱衬套、法兰衬套、开口衬套、球销衬套等。衬套种类多样, 一方面是为了满足不同的安装位置和受载要求, 另一方面是为了达到性能如动静刚度、耐久性能等要求。

金属与橡胶是两种截然不同的材料, 其模量相差较大, 如何将二者紧密地粘接到一起一直是业界不断探索的课题^[5-10]。尤其是在汽车应用领域, 两种不同的材料粘接成一个整体必须要保证有足够的粘接强度和粘接面来保证整车的性能。在实际研发和生产过程当中, 经常遇到不同配方

体系胶料的粘合剂选型问题。一些文献报道了不同粘合剂对天然橡胶(NR)胶料粘接性能的影响^[11-13]以及考察不同粘合剂与胶料硫化工艺的匹配性问题^[14]。

本工作考察不同粘合体系对采用不同硫化体系的NR胶料与汽车衬套骨架粘接性能的影响, 以期能为不同硫化体系胶料选用合适的粘合体系提供理论支持。

1 实验

1.1 主要原材料

NR, 牌号CV60, 越南进口产品; 炭黑N330, 卡博特(中国)投资有限公司产品; 底涂粘合剂MEGUM 3270和THIXON P-6-EF、面涂粘合剂THIXON 520-PEF和MEGUM 538、高活性面涂/单涂粘合剂THIXON OSN-2-EF, 杜邦(中国)研发管理有限公司产品; 钢铁外套和钢铁内芯, 常州市金豪精密钢管有限公司产品。

作者简介: 何方科(1987—), 男, 浙江宁波人, 建新赵氏科技有限公司工程师, 硕士, 主要从事橡胶减震制品骨架表面处理及胶粘剂选型的研究工作。

*通信联系人(wei.liu@dupont.com)

引用本文: 何方科, 胡余优, 李剑, 等. 汽车衬套用不同硫化体系天然橡胶胶料的粘接性能[J]. 橡胶工业, 2021, 68(10): 760-763.

Citation: HE Fangke, HU Yuyou, LI Jian, et al. Adhesive properties of NR compounds with different vulcanization systems for automobile bushing[J]. China Rubber Industry, 2021, 68(10): 760-763.

1.2 试验配方

1[#]配方:NR 100, 炭黑N330 50, 氧化锌 5, 硬脂酸 2, 芳烃油 5, 防老剂RD 2, 防老剂 4020 2, 石蜡 2, 硫黄 2, 促进剂CBS 1, 其他 5。

2[#]配方:硫黄 0.8, 促进剂CBS 2, 促进剂 DTDM 0.9, 促进剂TMTD 0.3, 其余组分及用量同1[#]配方。

1.3 主要设备和仪器

Sigma 100型硫化压机, 德国Desma公司产品; TY801-120型衬套缩径机, 宁波天誉机械设备有限公司产品; GT-7001-LS30型万能材料试验机, 高铁检测仪器(东莞)有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 骨架处理

衬套骨架→抛丸→磷化→涂覆底涂粘合剂→烘干→涂覆面涂粘合剂→烘干→待用。

1.4.2 产品硫化

使用硫化压机(一出四模具)进行产品硫化, 设定硫化温度为(175±5)℃, 实测硫化温度为(155±5)℃, 硫化时间为(500±50) s, 塑化温度为(80±5)℃。

1.4.3 产品缩径

使用衬套缩径机将成型后的衬套直径从37 mm缩至36.2 mm, 衬套存放24 h后进行压脱测试。

1.5 性能测试

1.5.1 胶料性能

胶料性能按照相应国家标准进行测试。

1.5.2 衬套粘接性能

根据大众汽车标准PV3378方法A进行衬套的粘接性能测试。

2 结果与讨论

2.1 胶料性能

本研究两种NR配方的主要差别在于硫化体系, 其中1[#]配方采用普通硫化体系, 2[#]配方采用低硫高促硫化体系。两种NR胶料的性能对比如表1所示。

从表1可以看出, 采用普通硫化体系的1[#]配方胶料的 t_{10} 和 t_{90} 均长于采用低硫高促硫化体系的2[#]配方胶料, 说明低硫高促硫化体系NR胶料的反应

表1 两种NR胶料的性能对比
Tab.1 Performance comparison of two NR compounds

项 目	配方编号	
	1 [#]	2 [#]
硫化特性(155℃)		
t_{10}/min	1.67	1.50
t_{90}/min	5.33	4.50
邵尔A型硬度/度	55	55
100%定伸应力/MPa	2.85	4.91
300%定伸应力/MPa	10.89	15.71
拉伸强度/MPa	22.3	23.1
拉断伸长率/%	488	424

速率略大于普通硫化体系NR胶料。根据胶料的硫化特性, 确定衬套产品的硫化工艺条件为: 硫化温度(实测温度) (155±5)℃, 硫化时间(500±50) s, 塑化温度 (80±5)℃。

从表1还可以看出, 采用低硫高促硫化体系的2[#]配方胶料的定伸应力和拉伸强度高于采用普通硫化体系的1[#]配方胶料, 拉断伸长率则相反。

2.2 粘机理及粘合剂选择

一般而言, 实现金属与橡胶粘接需要涂覆底涂和面涂双涂层热硫化型粘合剂。其中底涂粘合剂含有的酚醛树脂、卤化高分子、稳定剂等有效组分溶解和分散在酮类溶剂中, 实现骨架与面涂粘合剂之间的粘接; 面涂粘合剂含有的交联体系、卤化高分子、稳定体系等有效组分溶解和分散在芳香类溶剂中, 实现底涂粘合剂与橡胶的粘接。

面涂粘合剂产品按照交联体系和卤化高分子的不同分为Ⅰ型面涂粘合剂和Ⅱ型面涂粘合剂。一般而言, Ⅰ型面涂粘合剂由于含有较大比例的卤化高分子成分而具有较好的成膜性和耐冲刷性; Ⅱ型面涂粘合剂由于含有较大比例的交联体系成分而具有较高的活性, 比较适合难粘胶料如三元乙丙橡胶胶料的粘接。面涂粘合剂配方更接近胶料配方。对于不同配方胶料, 其粘合剂选型主要针对面涂粘合剂。本研究选用Ⅰ型面涂粘合剂THIXON 520-PEF、Ⅱ型面涂粘合剂MEGUM 538以及高活性面涂/单涂粘合剂THIXON OSN-2-EF, 配合底涂粘合剂, 研究采用不同硫化体系的NR胶料与骨架的粘接性能。

2.3 衬套粘接性能

粘合体系对1[#]配方(普通硫化体系)胶料衬套粘接性能的影响如表2所示(粘合体系中“/”之前为底涂粘合剂, 之后为面涂粘合剂, 后同)。

表2 粘合体系对1[#]配方胶料衬套粘接性能的影响
Tab.2 Effect of adhesive systems on adhesive properties of bushing of 1[#] formula compound

粘合体系	最大破坏力/kN	覆胶率/%
MEGUM 3270/THIXON 520-PEF	25.0	100
MEGUM 3270/MEGUM 538	23.4	100
THIXON P-6-EF/THIXON OSN-2-EF	20.3	100

从表2可以看出:对于1[#]配方胶料,采用3种粘合体系衬套的最大破坏力由大到小依次为MEGUM 3270/THIXON 520-PEF粘合体系、MEGUM 3270/MEGUM 538粘合体系、THIXON P-6-EF/THIXON OSN-2-EF粘合体系;三者破坏后的覆胶率均为100%,即破坏形式为橡胶本身破坏。覆胶率数据说明3种粘合体系均能满足采用普通硫化体系的NR胶料与骨架的粘接要求。

粘合体系对2[#]配方(低硫高促硫化体系)胶料衬套粘接性能的影响如表3所示。

表3 粘合体系对2[#]配方胶料衬套粘接性能的影响
Tab.3 Effect of adhesive systems on adhesive properties of bushing of 2[#] formula compound

粘合体系	最大破坏力/kN	覆胶率/%
MEGUM 3270/THIXON 520-PEF	19.4	90
MEGUM 3270/MEGUM 538	16.8	90
THIXON P-6-EF/THIXON OSN-2-EF	18.4	90

从表3可以看出:对于2[#]配方NR胶料,采用3种粘合体系衬套的最大破坏力由大到小依次为MEGUM 3270/THIXON 520-PEF粘合体系、THIXON P-6-EF/THIXON OSN-2-EF粘合体系、MEGUM 3270/MEGUM 538粘合体系;三者破坏后的覆胶率均为90%,即破坏形式主要为橡胶本身破坏,部分(10%)破坏为面涂粘合剂与橡胶之间的粘合失效。覆胶率数据说明3种粘合体系均能满足采用低硫高促硫化体系的NR胶料与骨架的粘接(覆胶率大于85%)要求。

单纯从NR硫化胶的强度来看,采用普通硫化体系的NR硫化胶低于采用低硫高促硫化体系的NR硫化胶;制成衬套产品后,采用普通硫化体系的NR硫化胶与骨架的最大破坏力大于采用低硫高促硫化体系的NR硫化胶。这可能是由于粘合体系在不同硫化体系NR胶料界面的迁移反应造成的交联密度差异引起的。从反应机理来看,粘合剂层的有效交联组分和胶料中的活性成分在硫化过程中

通过层间吸附、迁移、反应而达到粘接的目的。低硫高促硫化体系中的硫黄含量较小,向粘合剂界面层的可迁移物质较少,使得界面的交联密度相对较低。

从NR胶料与骨架的粘接数据来看,低硫高促硫化体系胶料衬套破坏后的覆胶率约为90%,低于普通硫化体系胶料衬套。这说明由于硫黄含量较小,NR胶料趋于难粘。但对本研究衬套产品,其破坏后90%的覆胶率基本能够满足粘接需要。

对比不同的粘合体系NR胶料衬套,MEGUM 3270/THIXON 520-PEF粘合体系NR胶料衬套的最大破坏力大于其他两种粘合体系NR胶料衬套,这与实际生产结果一致。一般而言,I型面涂粘合剂中卤化高分子含量较大,物理吸附能力更强,而且对硫化过程中压力的敏感性更低,从而表现出更大的粘接力。

3 结论

(1)与采用普通硫化体系的NR胶料相比,采用低硫高促硫化体系的NR胶料的反应速率略快,拉伸强度略高。

(2)对于衬套最大破坏力,采用普通硫化体系的NR胶料大于采用低硫高促硫化体系的NR胶料。

(3)对于3种粘合剂体系,采用MEGUM 3270/THIXON 520-PEF粘合体系的NR胶料衬套的最大破坏力大于采用其他两种粘合剂体系的NR胶料衬套。

(4)MEGUM 3270/THIXON 520-PEF, MEGUM 3270/MEGUM 538和THIXON P-6-EF/THIXON OSN-2-EF三种粘合体系均适合普通硫化体系和低硫高促硫化体系NR胶料与汽车衬套骨架的粘接。

参考文献:

- [1] 雷汝婧. 车辆降噪减震关键技术研究[J]. 时代农机, 2016, 43(5): 69-70.
LEI R J. Key technology of vehicle noise damping[J]. Hunan Agricultural Machinery, 2016, 43(5): 69-70.
- [2] 李福平. 车辆减震关键技术的解析[J]. 数字化用户, 2013, 19(35): 92.
LI F P. Analysis of key technologies of vehicle damping[J]. Digitization User, 2013, 19(35): 92.

- [3] 方明霞, 谈军, 许光. 汽车橡胶衬套随机疲劳分析[J]. 汽车工程, 2013, 35 (10): 949-954.
- FANG M X, TAN J, XU G. Random fatigue analysis of vehicle rubber bushings[J]. Automotive Engineering, 2013, 35 (10): 949-954.
- [4] 李晓武. 汽车用橡胶衬套介绍[J]. 特种橡胶制品, 2015, 36 (2): 55-59.
- LI X W. Introduction of rubber bushing for automobile[J]. Special Purpose Rubber Products, 2015, 36 (2): 55-59.
- [5] 周莎, 刘勇, 丁玉梅, 等. 橡胶和金属的粘合进展[J]. 粘接, 2010 (11): 68-71.
- ZHOU S, LIU Y, DING Y M, et al. Advances on bonding between rubbers and metals[J]. Adhesion in China, 2010 (11): 68-71.
- [6] 王海, 李东升, 王璞. 异氰酸酯对橡胶与金属粘接性能的影响研究[J]. 冶金与材料, 2020, 40 (2): 41, 43.
- WANG H, LI D S, WANG P. Effect of isocyanate on adhesion between rubber and metal[J]. Metallurgy and Materials, 2020, 40 (2): 41, 43.
- [7] 王劲, 齐暑华, 邱华, 等. 乙丙橡胶与金属粘接的研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2008, 17 (12): 58-62.
- WANG J, QI S H, QIU H, et al. Research progress of bonding between ethylene-propylene rubber and metal[J]. China Adhesives, 2008, 17 (12): 58-62.
- [8] 王德志, 曲春艳, 张杨. 金属与橡胶粘接用双组分胶液的研制[J]. 中国胶粘剂, 2003, 12 (4): 11-14.
- WANG D Z, QU C Y, ZHANG Y. A two-part adhesive for rubber-to-metal bonding[J]. China Adhesives, 2003, 12 (4): 11-14.
- [9] 马兴法, 王仲平, 宋风华. 金属-橡胶硫化粘接研究进展[J]. 功能高分子学报, 2000, 13 (1): 103-106.
- MA X F, WANG Z P, SONG F H. Progress of metal-to-rubber bonding by vulcanization[J]. Journal of Functional Polymers, 2000, 13 (1): 103-106.
- [10] 刘锦春, 姜尚奇, 陈忠海, 等. 橡胶与金属粘接性能的影响因素[J]. 粘接, 2003, 24 (5): 10-12.
- LIU J C, JIANG S Q, CHEN Z H, et al. Factors of influencing bonding properties of rubber and metal[J]. Adhesion in China, 2003, 24 (5): 10-12.
- [11] 刘晓庆, 赵贵哲, 刘亚青, 等. 酚醛树脂/氯丁橡胶胶粘剂的制备及其对45#钢与天然橡胶粘接性能的影响[J]. 橡胶工业, 2021, 68 (4): 269-275.
- LIU X Q, ZHAO G Z, LIU Y Q, et al. Preparation of phenolic resin/CR adhesive and its effect on bonding properties to 45# steel and NR[J]. China Rubber Industry, 2021, 68 (4): 269-275.
- [12] 牛慧军. 硫化天然橡胶的表面处理及粘接性能的研究[D]. 太原: 中北大学, 2012.
- [13] 孟宪印, 张会莲, 胡雅婷. 不同胶粘剂对天然橡胶粘接性能的影响[J]. 世界橡胶工业, 2014, 41 (2): 31-33.
- MENG X Y, ZHANG H L, HU Y T. Effects of different adhesives on bonding properties of natural rubber[J]. World Rubber Industry, 2014, 41 (2): 31-33.
- [14] 孙永国, 韩文彬, 姚其胜. 天然橡胶与金属热硫化粘接工艺研究[J]. 世界橡胶工业, 2015, 42 (3): 40-43.
- SUN Y G, HAN W B, YAO Q S. Study on hot vulcanization bonding process between natural rubber and metal[J]. World Rubber Industry, 2015, 42 (3): 40-43.

收稿日期: 2021-04-06

Adhesive Properties of NR Compounds with Different Vulcanization Systems for Automobile Bushing

HE Fangke¹, HU Yuyou¹, LI Jian¹, SHAO Weiguo², LIU Wei²

[1. Jianxin Zhao's Group Corp., Ninghai 315609, China; 2. DuPont (China) R & D and Management Co., Ltd, Shanghai 201203, China]

Abstract: The effects of different adhesive systems on the adhesive properties between natural rubber (NR) compounds with ordinary vulcanization system and low-sulfur high-accelerator vulcanization system and automobile bushing frame were studied. The results showed that all of the three kinds of primer/top coating adhesive bonding systems MEGUM 3270/THIXON 520-PEF, MEGUM 3270/MEGUM 538 and THIXON P-6-EF/THIXON OSN-2-EF were suitable for the bonding between NR compounds with ordinary vulcanization system and low-sulfur high-accelerator vulcanization system and automobile bushing frame, and the maximum destructive force of the bushing of NR compound with MEGUM 3270/THIXON 520-PEF bonding system was greater than those with the other two bonding systems.

Key words: NR; automobile bushing; vulcanization system; adhesive system; frame; adhesive property