

三种粘合剂在氟橡胶与金属粘合试验中的对比

马忠禄 陈益民 朱涛 刘印文

(青岛密封工业公司 266031)

摘要 应用粘合剂 FZ-1, Chemlok 607 和 APM 对国产和意大利产氟橡胶胶料与金属骨架进行粘合试验。粘附扯离强度试验表明, 粘合剂 FZ-1 是氟橡胶与金属粘合的优良粘合剂; 意大利产氟橡胶与金属的粘合效果优于国产氟橡胶; 氟橡胶的彩色胶料与金属粘合较之其黑色胶料易于粘合; 双酚 AF/促进剂 PPC 作硫化体系的氟橡胶胶料与金属粘合较之用 3[#] 硫化剂的胶料更易于粘合。

关键词 氟橡胶, 氟橡胶与金属粘合, 粘合剂, 粘合试验

随着汽车工业的发展, 汽车配件的氟橡胶制品越来越多, 如汽车发动机用旋转轴唇形密封圈和阀杆密封圈就广泛采用氟橡胶制成, 但在生产该类氟橡胶制品时, 氟橡胶与金属的粘合是个长期存在的技术难题。我们对我公司生产的粘合剂 FZ-1、美国洛德公司生产的粘合剂 chemlok 607 和上海橡胶制品研究所生产的粘合剂 APM 等 3 种粘合剂对氟橡胶与金属粘合性能作了对比试验, 同时进行了氟橡胶旋转轴唇形密封圈和阀杆密封圈的小批量生产验证。

1 实验部分

1.1 原材料

氟橡胶 FOR 60K (意大利 Montefluos 公司生产); 氟橡胶-2601^[1] (上海有机氟材料研究所生产); 六氟异丙叉双(4-羟基苯)/苄基三苯基氯化磷(双酚 AF/促进剂 PPC, 国产); N,N'-双肉桂叉-1,6-己二胺(3[#] 硫化剂, 国产); 粘合剂 FZ-1、Chemlok 607、APM。基本配方如下。

黑色胶料: 氟橡胶 100; 吸酸剂 9~13; 炭黑 15; 微晶蜡 0.5; 硫化剂 3.2~3.5。彩色胶料: 氟橡胶 100; 吸酸剂 9~13; 白色填料 20; 微晶蜡 0.5; 颜料 0.5; 硫化剂 3.2~3.5。

氟橡胶 FOR 60K 已经预先加入了硫化剂。

1.2 试样制备及测试

胶料在 XK160 开炼机上混炼; 氟橡胶与金属粘附扯离强度试验用的试样, 是用 50t 平板硫化机在专用模具中硫化, 金属拉块的材质为 46[#] 钢, 试验按 HG4-852-81 硫化橡胶与金属粘附扯断强度的测定方法进行。

旋转轴唇形密封圈的小批量生产用规格为 FB65×90×12 的四腔模具, 阀杆密封圈用规格为 9×14×8 的七腔模具进行。硫化条件: 一段 170℃×15min; 二段 100℃ $\xrightarrow{1h}$ 150℃ $\xrightarrow{1h}$ 200℃恒温 22h。

2 结果与讨论

2.1 涂胶方法的影响

采用国产氟橡胶的黑色胶料模压阀杆密封圈分别对 3 种胶粘剂进行试验, 以观察不同涂胶方法对氟橡胶与金属粘合性能的影响。涂胶方法如下。

① I 法: 骨架磷化 \rightarrow 甲醇或乙醇清洗 2 遍 \rightarrow 浸涂粘合剂(粘合剂未经稀释) \rightarrow 自然晾干 \rightarrow 塑料袋封装待用。

② II 法: 骨架磷化 \rightarrow 甲醇或乙醇清洗 2 遍 \rightarrow 浸涂粘合剂(粘合剂 FZ-1 未经稀

释;粘合剂 Chemlok 607 和粘合剂 APM 均用无水乙醇按 1:1 比例稀释→自然晾干→第二遍浸涂粘合剂→自然晾干→塑料袋封装待用。

试验结果发现,按 I 种涂胶方法处理的骨架,浸涂粘合剂 FZ-1 和 APM 者,与氟橡胶的粘合牢固,稳定性好。但浸涂粘合剂 APM 者,有胶料粘模现象;浸涂 Chemlok 607 者,与胶料粘合性能不均匀,且稳定性差,有轻微的气泡产生。按 II 种涂胶方法处理的骨架,浸涂粘合剂 FZ-1 者,与胶料粘合牢固,粘附扯离强度好,制品批量生产性能稳定,可操作性强,经处理的骨架存放两星期之后,仍能保持良好的粘合效果;浸涂粘合剂 APM 的骨架较之 I 种方法消除了胶料粘模现象,粘合效果良好,批量生产的制品质量稳定;浸涂 Chemlok 607 的骨架,与胶料的粘合较 I 种方法均匀,稳定性也有所改善,且无气泡或粘模现象发生,但制品质量波动较大,易在潮湿环境条件下脱胶,制品批量生产较困难。

据我们分析,采用两次浸涂经过稀释的粘合剂(如 II 法用的粘合剂 Chemlok 607 和

粘合剂 APM 用无水乙醇稀释),能够使粘合剂浸涂在骨架表面时分布均匀,这是由于粘合剂浓度降低了,能避免粘合剂浸涂时在骨架表面形成堆积现象,因而减轻了粘合剂对模具的污染所致。因此,我们认为在生产中宜采用这种方法。以下试验均采用 II 种方法。

2.2 国产与意大利产氟橡胶粘合效果对比

附表列出了 3 种粘合剂与国产、意大利产氟橡胶的粘合效果对比。从表中可以看出 3 种粘合剂对于国产氟橡胶和意大利产的粘合性能均能满足生产要求(粘附扯离强度 $>1\text{MPa}$),其中又以粘合剂 FZ-1 的粘合效果最为稳定,可操作性强;而 Chemlok 607 与意大利产氟橡胶的粘附扯离强度最大,两次的试验结果均大于 4MPa ,但该粘合剂受空气湿度的影响较大,有夏季易出现脱胶,粘合性能不稳定,骨架会生锈等缺陷。Chemlok 607 与国产氟橡胶的粘合性能较差,国产氟橡胶胶料的四种试验仅有一种的粘附扯离强度大于 2MPa ,其余 3 种均在 $1\sim 1.5\text{MPa}$ 。粘合剂 APM 与意大利产氟橡胶的粘合性能较好,粘附扯离强度大于 3MPa ,但在生产中易出现粘模等工艺问题。粘合剂 APM 与国产氟

附表 3 种粘合剂对国产与意大利产氟橡胶的粘附扯离强度对比

MPa

粘合剂	国 产 氟 橡 胶				意大利氟橡胶	
	双酚 AF/PPC		3 [#] 硫化剂		预先已加硫化剂	
	黑色	彩色	黑色	彩色	黑色	彩色
FZ-1	2.48	3.01	2.05	2.59	3.00	3.56
FZ-1	100%R*	100%R	80%R	100%R	100%R	100%R
CH607	1.48	2.30	1.28	1.06	4.25	4.20
CH607	40%R	50%R	25%R	30%R	100%R	100%R
APM	2.50	1.48	—	1.50	3.05	3.25
APM	60%R	40%R	光滑	40%R	100%R	100%R

*表示骨架表面粘附氟橡胶的面积,%R 越大,表示粘合效果越好。

橡胶的粘合性能较差,工艺也不稳定,小批量生产的制品亦证实了试验的结论。施工时应确保环境的温度与湿度。

2.3 黑色与彩色胶料的粘合效果对比

从附表中还可以看出,对于 3 种粘合剂

无论是国产还是意大利产的氟橡胶,它们的彩色胶料的粘附扯离强度都略大于黑色胶料,小批量生产的制品也证实了这一点,且与有关文献^[2,3]结论相一致。

加入氟橡胶中的白色填料,因其产地与

质量等级的差别而对胶料的物理机械性能和与金属的粘合性能有直接的影响。据介绍和实验验证^[4,5], Bayer 公司生产的 Mglite DE (氧化镁)、Calumhyd(氢氧化钙)、STRUE 系列的 Tre MIN283(硅酸钙)和 Barium Sulph (硫酸钡)是最优良的氟橡胶用白色填料, 其中的 Tre MIN283, 600, EST 和 Barium Sulph 是经硅烷处理的白色填料, 它们在氟橡胶中易于分散, 与金属的粘合性能较好, 但价格较贵。国产的硅酸钙和硫酸钡吸潮, 导致胶料产生气泡, 且分散性能不好, 与金属的粘合性能较差, 使用时应特别注意防潮。

2.4 不同硫化体系的粘合效果对比

由于意大利产的氟橡胶已预先加有硫化剂, 故不能对其进行不同硫化体系粘合效果对比。因此, 本文仅对国产氟橡胶进行不同硫化体系的粘合效果对比。从附表中可看出, 采用双酚 AF/促进剂 PPC 硫化体系的氟橡胶胶料, 使用 3 种粘合剂时, 其粘合效果均优于采用 3[#] 硫化剂硫化体系者, 小批量的制品生产试验结果也证实了这一结论。3[#] 硫化剂硫化的氟橡胶生产成本虽然低, 但其硫化胶的压缩永久变形较大。因此, 建议选用双酚 AF/促进剂 PPC 作为国产氟橡胶用的硫化体系, 其硫化胶的压缩永久变形较低, 制品尺寸稳定性好, 适用于制造外露骨架的密封件

或阀杆密封圈等, 而 3[#] 硫化剂可用于硫化包覆骨架和其它要求较低的氟橡胶制品。

3 结论

(1) 粘合剂 FZ-1 是氟橡胶与金属粘合用的优良粘合剂, 生产中易于粘合, 且粘合性能稳定, 其粘合性能优于使用 Chemlok 607 和粘合剂 APM 者。

(2) 意大利产氟橡胶与金属粘合性能优于国产氟橡胶。

(3) 氟橡胶的彩色胶料较其黑色胶料易于与金属粘合。

(4) 双酚 AF/促进剂 PPC 作硫化体系的氟橡胶较之使用 3[#] 硫化剂者易于与金属粘合。

参考文献

- 1 曲秉仁等, 橡胶工业, 40[4], 210(1993)。
- 2 西北橡胶工业制品研究所, 氟橡胶, (1980)(内部交流资料)。
- 3 橡胶工业手册编写小组, 橡胶工业手册第一分册, 247, 化学工业出版社, 北京, 1987。
- 4 蔡树铭, 制品特品信息, [10], 11(1993)。
- 5 意大利 Montefluos 集团公司, 来华技术讲座资料, (1993年7月)。

收稿日期 1994-02-17

史密斯公司完成对中国轮胎和橡胶工业的调查研究

英国《轮胎和配件》1994年1期64页报道:

据史密斯科学研究公司最近在中国当地进行的研究获得的数据表明, 中国的轮胎生产不断发展, 制造轮胎的公司已达 300 多家。

有许多公司在为中国使用中的约 8.5 亿

辆自行车生产自行车胎。至少有 60 家公司是国家或者政府批准的定点生产厂, 它们为中国注册的 611 万辆轿车和载重车生产轮胎, 同时还生产供出口的轮胎。

据史密斯公司的研究人员说, 目前中国约有 10~15 家公司正在生产子午线轮胎, 或计划在不久的将来生产子午线轮胎。

(涂学忠译)