

车辆部件橡胶与金属粘合用胶粘剂的研究

张建伟 蔡 鸣 黄克钧
(第五三研究所, 济南 250031)

摘要 通过对橡胶与金属粘合用胶粘剂主体材料的选择,确定以 A 阶酚醛树脂和硅烷偶联剂作为底胶的主体材料,以 2,3-二氯丁二烯与甲基丙烯酸甲酯的接枝共聚物作为面胶的主体材料,研制出适用于特种车辆部件橡胶与金属粘合的无氰氰酸酯类双涂层胶粘剂。该类胶粘剂的贮存期和适用期均较长,粘合强度较高(可达 $20\text{kN}\cdot\text{m}^{-1}$ 以上),剥离面橡胶 100% 破坏,且耐热性和耐动态疲劳性良好。另外还进一步说明了胶粘剂的粘合原理及耐热机理。

关键词 橡胶,金属,粘合,动态疲劳,形变生热,胶粘剂

为了延长特种车辆某些部件(如坦克的负重轮、履带板和销耳)的使用寿命,提高车辆的行驶里程,通常需要对这些部件进行金属挂胶。由于金属部件在车辆行驶过程中受高应变的动态负荷作用,会产生动态疲劳和形变生热等现象,因此要求被粘合的橡胶具有优异的性能,而所使用的胶粘剂也应具有较高的粘合强度、良好的耐热性和耐动态疲劳性。

对于橡胶与金属的粘合,国内通常采用异氰酸酯类胶粘剂(如 JQ-1 胶粘剂),这类胶粘剂虽然具有较高的粘合强度,但也存在贮存不方便、操作不安全的缺陷,难以满足车辆部件的耐热性和耐动态疲劳性。美国洛德公司生产的 Chemlok 220 为无氰氰酸酯类胶粘剂,其粘合性能较好,但价格较高,难以普遍推广应用。

我们经过几年努力,研制了无氰氰酸酯类双涂层胶粘剂,并将它应用于特种车辆部件橡胶与金属的粘合中,取得了成功。现将有关情况介绍如下。

作者简介 张建伟,男,1967 年 3 月出生。工程师。1990 年毕业于华东化工学院(现名华东理工大学)化学工程系有机化工专业。主要从事橡胶及胶粘剂的研究。已发表论文 7 篇。

1 实验

1.1 主要原材料

氯化橡胶,四川长寿化工厂产品;酚醛树脂,山东化工厂产品;硅烷偶联剂,南京曙光化工厂产品;钛白粉,济南裕兴化工厂产品;二烯共聚物和硫化剂,自制。

1.2 胶粘剂的配制

胶粘剂配方为:① 底胶配方:酚醛树脂 15,氯化橡胶 10,硅烷偶联剂 2,钛白粉 10,溶剂 63;② 面胶配方:二烯共聚物 30,氯化橡胶 10,硫化剂 3,邻苯二甲酸铅 1.5,溶剂 55.5。

采用以上配方分别对底胶和面胶进行配制,要求细度小于 $100\mu\text{m}$ 。

1.3 性能测试

按 HG4-854-81 标准进行橡胶与金属的粘合,并进行 180°剥离试验。

2 结果与讨论

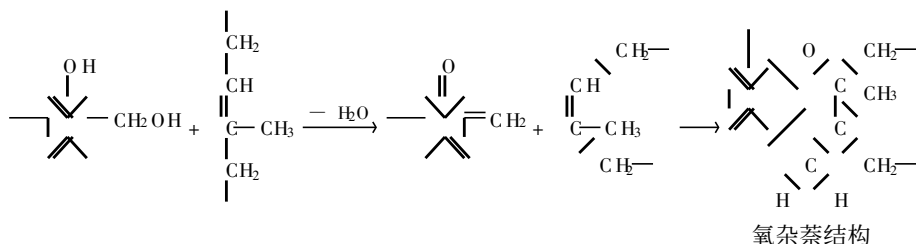
2.1 采用底胶和面胶双涂层粘合原理

根据分子吸附理论和扩散理论,橡胶与金属的粘合首先是胶粘剂与金属表面产生吸附作用,借助主价键力和次价键力与金属产生粘合,同时又通过扩散作用,在硫化过程中与橡胶产生化学交联,达到与橡胶的粘合。我们先在金属表面涂一薄层底胶,这样既防止

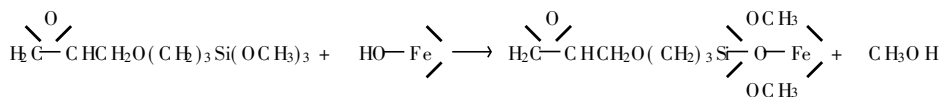
了金属喷砂后空气的氧化,改善了金属表面的润湿性,又达到了与金属的良好粘合。再在凉干后的底胶上涂一层与底胶和橡胶相匹配的面胶,底胶-面胶-橡胶在热和压力的作用下,形成了化学交联,使橡胶本体强度低于粘合界面的强度,在剥离过程中发生橡胶本体破坏,使橡胶与金属能很好地粘合。

2.2 底胶主体材料的选择及作用原理

选择 A 阶酚醛树脂和硅烷偶联剂作为

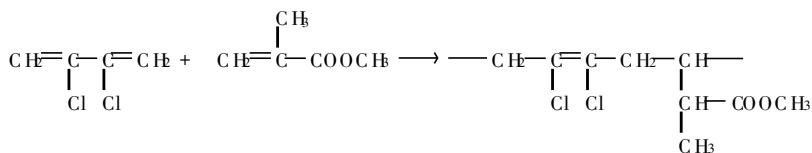


加入硅烷偶联剂后,可提高橡胶与金属的粘合强度以及胶粘剂的耐湿热性。例如,在胶粘剂中加入 V 环氧基丙基三甲氧基硅烷偶联剂,它首先与钢表面的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 反应,



2.3 面胶主体材料的选择及作用原理

合成了 2,3-二氯丁二烯与甲基丙烯酸



由上式可见,该共聚物具有二烯类橡胶的结构特点,能与大多数橡胶反应形成稳定的化学键。因此,用该共聚物作为面胶的主体材料,可取得优异的粘合效果。同时共聚物单元中又含有两个氯原子,这有利于提高橡胶与金属的粘合强度。选择多亚硝基化合物作为面胶的硫化剂,是因为它能够与二烯类橡胶产生多种化学交联,从而达到粘合的目的。如对二亚硝基苯与 NR 的硫化反应式见下。

底胶的主体材料,它们在硫化粘合过程中分别与橡胶和金属发生作用,使橡胶-金属产生良好的粘合。酚醛树脂与橡胶的主要反应是指羟甲基酚与橡胶双键之间的反应。根据亚甲基醌理论^[1],A 阶酚醛树脂在加热时生成的中间体亚甲基醌与橡胶分子中 T 位置的活泼氢发生反应,在橡胶分子间形成键桥。根据氧杂萘满理论^[1],A 阶酚醛树脂与 NR 反应生成氧杂萘结构,其反应式如下:

胶粘剂中的酸性或碱性物质又促进环氧基固化形成具有耐热性的交联链。偶联剂与金属表面的反应式如下:

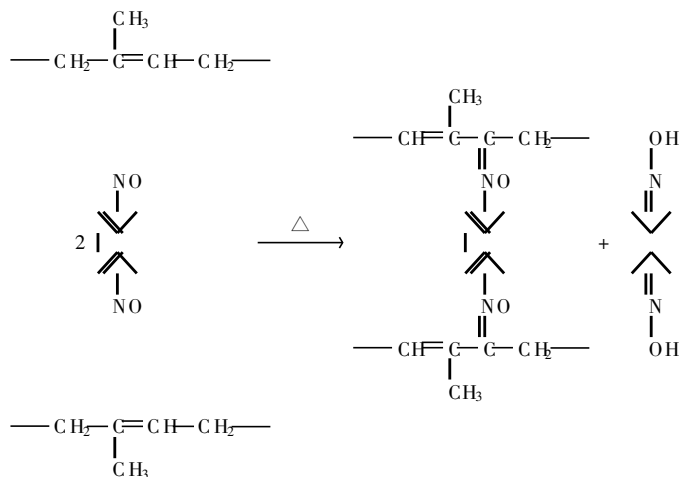
甲酯的接枝共聚物^[2],其反应式如下:

2.4 胶粘剂性能

胶粘剂性能见附表。由附表可以看出,胶粘剂的贮存期和适用期均较长,粘合强度较高,耐热性能良好。

2.5 胶粘剂耐热性原理

(1)底胶中的 A 阶酚醛树脂在加热条件下可部分转化为具有复杂交联网络结构的 C 阶酚醛树脂,另一部分与橡胶反应也形成了一定的交联网络结构,使胶粘剂具有良好的



对二亚硝基苯与 NR 的硫化反应式

耐热性。

附表 胶粘剂性能

实验条件	粘合强度 / kN ^o m ⁻¹	橡胶破 坏面
硫化粘合后停放 4h	28.5	100 R
胶粘剂贮存 18个月 后粘合	27.2	100 R
金属涂胶存放 96h 后硫化	28.0	100 R
硫化粘合后于 90℃ 下烘 20h	26.3	100 R
硫化粘合后于沸水中煮 4h	27.8	100 R

注: 1)金属为 20 碳钢; 2)橡胶胶料由包头第一机械厂提供; 3)硫化条件为 $(150 \pm 2)^{\circ}\text{C} \times 30\text{min}$; 4) 100R 表示橡胶 100% 破坏

(2)底胶中加入含有环氧基的硅烷偶联剂,一方面与金属发生作用,同时胶粘剂在粘合过程中生成的某些物质也促使环氧基固化,形成了具有耐热性的粘合键,增强了胶粘剂的耐湿热性。

(3)底胶中加入少许钛白粉后,调节了胶粘剂的膨胀系数,在热硫化过程中降低了因加热产生的内应力,提高了胶粘剂的耐热性。

(4)由于胶粘剂选用含卤素的高分子(氯化橡胶)作为成模剂,在高应变力的作用下,

橡胶会产生滞后生热,又因加热下胶粘剂中可能有卤化氢等酸性物质产生,故降低了橡胶与金属的粘合强度。在面胶中加入一定量的铅盐(如邻苯二甲酸铅、富马酸铅等),可防止卤化氢的生成,从而提高了胶粘剂的耐热性。

3 结语

本研制的无异氰酸酯类底胶和面胶双涂
层胶粘剂,底胶材料为酚醛树脂体系,面胶材
料为以多亚硝基化合物为硫化剂、含氯的二
烯类共聚物体系。该胶粘剂具有粘合强度高、
耐高温和耐动态疲劳性能好的特点,是特种
车辆部件橡胶与金属粘合用的理想胶粘剂。

参考文献

- 1 殷立新等. 胶粘剂基础与胶粘剂. 北京: 航空工业出版社, 1988 114~ 119
- 2 张建伟等. 新型橡胶 金属胶粘剂研究. 工程塑料应用. 1996; (2): 12~ 14

收稿日期 1996-07-17