

缩合型室温硫化硅橡胶的粘接性能及 粘接机理分析

苏正涛

(北京航空材料研究院 100095)

申玉生

(河南轮胎厂, 焦作 454003)

摘要 研究了缩合型单组分室温硫化硅橡胶(RTV1)和缩合型双组分室温硫化硅橡胶(RTV2)的粘接性能。结果表明:以苯胺甲基三乙氧基硅烷为交联剂的 RTV1 具有良好的粘接性能;涂底胶可以提高 RTV2 的粘接性能。应用溶液浸蚀法研究了室温硫化硅橡胶对多种被粘材料的界面相互作用,发现 RTV1 对不锈钢的粘接力主要为色散力和酸碱作用,对铝合金的粘接力,除色散作用和酸碱作用外还有化学键作用。

关键词 硅橡胶, 室温硫化 界面相互作用, 粘接

缩合型室温硫化硅橡胶是以羟基封端的聚二甲基硅氧烷为基础胶,与交联剂、催化剂、填料等经配合而成。按包装形式可以分为单组分型和双(多)组分型。单组分型是将基础胶、填料、交联剂、催化剂等在无水条件下混合均匀,密封装入管或圆筒等容器中出售,挤出即可使用;而双(多)组分型是将基础胶与交联剂或催化剂等分开包装,在使用前将它们混合,使用期易于调整,成本较低。缩合型室温硫化硅橡胶广泛用于粘接、密封、灌封、浇注成型等,在建筑、汽车、电子电器等行业有大量应用。缩合型单组分室温硫化硅橡胶(简称 RTV1)一般具有良好的粘接性能,而缩合型双(多)组分室温硫化硅橡胶(简称 RTV2)的粘接性能较差。本工作研究了以苯胺甲基三乙氧基硅烷(ND-42)为交联剂的 RTV1 和以 ND-42 或正硅酸乙酯为交联剂的 RTV2 的粘接性能,并应用溶液浸蚀法研究了缩合型室温硫化硅橡胶与多种被粘材料的界面相互作用。

1 实验

1.1 主要原料

107 胶(2100cSt),北京化工二厂产品;正硅酸乙酯,天津化学试剂一厂产品;二月桂酸二丁基锡,天津化学试剂一厂产品;ND-42,南京化工原料公司售;沉淀法白炭黑,天津化工研究院产品;六甲基二硅氮烷,进口分装;金红石型钛白粉,日本进口;RTV1 和 RTV2,自制。

1.2 试验方法

(1)粘接性能试验

粘接性能按 GB/T 13936—92 测试。

(2)粘接界面的溶液浸蚀试验

在 500 mL 的广口瓶中注入 100 mL 氨水和 300 mL 甲苯,振荡 5 min,然后放置 2 h,得到氨饱和的甲苯溶液。将室温硫化硅橡胶涂覆在被粘材料表面约 0.5 mm 厚,待完全硫化后,将试样浸入上述的甲苯溶液中,浸泡 12 h,然后轻轻摇动,观察溶液对试样粘接界面的浸蚀情况。相似地,将试样在甲苯中浸泡 12 h,然后轻轻摇动,观察甲苯溶剂对试样粘接界面的浸蚀情况。

2 结果与讨论

2.1 室温硫化硅橡胶的粘接性能

RTV1 对不涂底胶的铝合金、不锈钢、硅橡胶等多种材料具有较好的粘接能力。而 RTV2 对不涂底胶材料的粘接能力很差, 适当的底胶可以大大提高其粘接性能。表 1~3 列举了室温硫化硅橡胶的粘接性能。在表 1 中, CF 表示断裂形式为内聚断裂, IF 表示界面断裂。

表 1 RTV1 的粘接性能

被粘材料	无 底 胶		有 底 胶	
	剪切强度/ MPa	断裂 形式	剪切强度/ MPa	断裂 形式
过氧化物硫化硅橡胶	1.56	CF		
硅酮塑料	1.85	CF		
聚醚醚酮	1.78	CF		
不锈钢	2.10	CF		
铝合金	2.20	CF		
聚四氟乙烯	< 0.50	IF		
聚乙烯	< 0.50	IF		

注: RTV1 的配方: 107 胶 100, 处理沉淀法白炭黑 15, 金红石型钛白粉 5, ND-42 7, 二月桂酸二丁基锡 0.15, 二正丁胺 0.05。

表 2 RTV2A 的粘接性能

被粘材料	无 底 胶		有 底 胶	
	剪切强度/ MPa	断裂 形式	剪切强度/ MPa	断裂 形式
过氧化物硫				
化硅橡胶	不能正常硫化		不能正常硫化	
硅酮塑料	< 0.50	IF	1.70	CF
聚醚醚酮	< 0.50	IF	1.77	CF
不锈钢	< 0.50	IF	1.84	CF
铝合金	< 0.50	IF	1.96	CF
聚四氟乙烯	< 0.50	IF	< 0.5	IF
聚乙烯	< 0.50	IF	< 0.5	IF

注: RTV2A 的配方: A 组分: 107 胶 100, 处理沉淀法白炭黑 15, 金红石型钛白粉 5; B 组分: 正硅酸乙酯 4, 二月桂酸二丁基锡 0.3; 底胶: 甲苯 100, ND-42 15, 二月桂酸二丁基锡 0.5。

由表 1 可以看出, RTV1 除与无极性的聚乙烯、聚四氟乙烯粘接性能差外, 与其它多种材料均有良好的粘接性能, 断裂形式都为内聚断裂。由表 2 和 3 可以看出, 涂底胶可以大幅度提高 RTV2A 和 RTV2B 与除聚乙

烯、聚四氟乙烯外的多种材料的粘接性能。由于 RTV2A 和 RTV2B 的交联剂极易被过氧化物硫化硅橡胶吸收, 导致 RTV2A 和 RTV2B 不易在硅橡胶表面硫化。

表 3 RTV2B 的粘接性能

被粘材料	无 底 胶		有 底 胶	
	剪切强度/ MPa	断裂 形式	剪切强度/ MPa	断裂 形式
过氧化物硫				
化硅橡胶	不能正常硫化		不能正常硫化	
硅酮塑料	< 0.50	IF	1.65	CF
聚醚醚酮	< 0.50	IF	1.70	CF
不锈钢	< 0.50	IF	1.78	CF
铝合金	< 0.50	IF	1.82	CF
聚四氟乙烯	< 0.50	IF	< 0.5	IF
聚乙烯	< 0.50	IF	< 0.5	IF

注: RTV2B 的配方: A 组分: 107 胶 100, 处理沉淀法白炭黑 15, 金红石型钛白粉 5; B 组分: ND-42 7, 二月桂酸二丁基锡 0.15, 二正丁胺 0.05; 底胶: 甲苯 100, 二月桂酸二丁基锡 0.5。

由表 1 和 3 可以看出, 尽管 RTV1 和 RTV2B 的配方中各组分及其用量完全相同, 但其粘接性能迥异。这可从其硫化过程进行分析。对于 RTV1 和 RTV2, 其交联剂用量都过量, RTV1 是由苯胺甲基三乙氧基硅烷封端的聚硅氧烷及多余的交联剂等组成的, 本身不含水分, 硫化时缓慢吸收环境中的水分, 水解缩合逐渐硫化, 硫化时间比较长, 完全硫化需 6 d 左右, RTV1 有充裕的时间浸润被粘材料表面, 并可与材料表面的活性基团发生化学反应, 生成牢固的化学键。而 RTV2B 硫化时不依赖环境中的水分, 在 RTV2B 中有足够的水分供其硫化; RTV2B 硫化速度很快, 在 20 min 内凝胶即失去粘接能力; 被粘材料表面的活性基团的反应能力比较弱, RTV2B 中的活性基团难以与被粘材料表面的基团形成有效的化学粘合键, 因此 RTV2B 的粘接性能很差。

2.2 室温硫化硅橡胶的粘接界面分析

为进一步探讨室温硫化硅橡胶的界面粘接机理, 对粘接界面进行了溶剂浸蚀分析。

Polmanteer^[1]曾提出把硅橡胶填充胶在氨的甲苯溶液中溶胀,氨可把界面上的氢键打断,而硅氧键的化学键却不断开,这种方法为李玉福^[2]、欧玉春^[3]、Wilson^[4]等进一步证明并加以推广应用。我们利用这一原理,将这一方法推广到研究室温硫化硅橡胶与各种材料的界面粘接机理上。

将室温硫化硅橡胶涂覆在被粘材料表面约 0.5 mm 厚,待完全硫化后,分别投入到甲苯或氨/甲苯溶液中,浸泡 12 h,然后轻轻摇动,观察涂层变化情况。表 4 和 5 是 RTV1 和 RTV2A 与不同被粘材料粘接力及粘接界面的分析结果。RTV2B 与 RTV2A 的分析结果相同。试验中可观察到,在甲苯中的样品,只有色散作用粘接力的涂层从被粘材料表面脱落下来;具有氢键作用和化学键作用粘接力的涂层不会脱落下来。在氨/甲苯溶液中的样品,只有色散作用粘接力的涂层和具有氢键作用但不具有化学键作用粘接力的涂层会脱落下来,而具有化学键作用粘接力的涂层不会脱落下来。

表 4 RTV1 涂层在甲苯、氨/甲苯中的浸泡情况及界面粘接力

底 材	浸 泡 溶 液		界 面 粘 接 力		
	甲 苯	氨/ 甲 苯	色散 作用	酸碱 作用	化学 键
过氧化物硫					
化硅橡胶	X	X	+	+	+
硅酮塑料	X	=	+	+	-
聚醚醚酮	X	=	+	+	-
不锈钢	X	=	+	+	-
铝合金	X	X	+	+	+
聚四氟乙烯	=	=	+	-	-
聚乙烯	=	=	+	-	-

注: X 表示不脱落, = 表示脱落; + 表示有, - 表示无。

表 5 RTV2A 涂层在甲苯、氨/甲苯中的浸泡情况及界面粘接力

底 材	浸 泡 溶 液		界 面 粘 接 力		
	甲 苯	氨/ 甲 苯	色散 作用	酸碱 作用	化学 键
硅酮塑料	X	=	+	+	-
聚醚醚酮	X	=	+	+	-
不锈钢	X	=	+	+	-
铝合金	X	X	+	+	+
聚四氟乙烯	=	=	+	-	-
聚乙烯	=	=	+	-	-

注: 1)同表 4; 2)RTV2A 配方同表 2。

3 结 论

(1)以苯胺甲基三乙氧基硅烷为交联剂的缩合型单组分室温硫化硅橡胶具有良好的粘接性能,涂底胶可以提高缩合型双组分室温硫化硅橡胶的粘接性能。

(2)缩合型单组分室温硫化硅橡胶对不锈钢的粘接力主要为色散力和酸碱作用,对铝合金的粘接力,除色散作用和酸碱作用外还有化学键作用。

参考文献

1 Polmanteer K E, Lentz C W. Reinforcement studies——effect of silica structure on properties and crosslink. Rubber Chemistry and Technology, 1975, 48: 795

2 李玉福, 徐东鹏. 二氧化硅填料与硅橡胶在热老化时的作用. 高分子通讯, 1982(3): 183

3 欧玉春. 白炭黑与橡胶的界面相互作用. 橡胶工业, 1991, 38(4): 230

4 Wilson B J, Ricardo F S, Fernando G. Interfacial reactions and selfadhesion of polydimethyl siloxanes. J. Adhesion Sci. Technol., 1992 6(7): 791

收稿日期 1998-06-20