

橡胶与金属骨架材料粘合强度的影响因素

郑 晖, 曾凡伟

(中国北车集团青岛四方车辆研究所有限公司, 山东 青岛 266031)

摘要:从金属骨架表面处理、粘合工艺、胶料配方和硫化工艺等方面阐述影响橡胶与金属粘合强度的因素。金属骨架表面处理的重点是根据金属骨架材料的种类和污物的类别选择适合的处理方式、清洗剂和介质; 粘合工艺的要点是粘合剂的选择、涂刷厚度和隔绝污染; 胶料配方中的极性橡胶和白炭黑有利于粘合, 软化剂和增塑剂用量大不利于粘合; 硫化工艺方面, 适当增大硫化压力、140~150 ℃温度区间达到正硫化状态有利于提高粘合强度; 避免在粘合部位设置模具分型面、注胶口靠近涂胶面和装模时间过长等。

关键词:橡胶; 金属骨架材料; 粘合强度; 表面处理; 硫化工艺

中图分类号: TQ330.6⁺8 **文献标志码:** B **文章编号:** 1000-890X(2013)11-0697-05

橡胶与金属等刚性材料复合能同时利用橡胶的弹性和金属的刚性, 使橡胶制品获得更高的强度和耐久性能。金属能起到增强作用, 橡胶则具有减震、抗冲击、防腐蚀、绝缘、保护和密封等功能^[1]。轨道机车等动态场合使用的带骨架的减震橡胶制品所处的气候与环境复杂, 对性能要求苛刻。减震橡胶制品优异的抗蠕变性能和耐动态疲劳性能是列车安全运行的保障, 而橡胶与骨架材料的粘合强度是影响减震橡胶制品使用性能的关键因素。国际铁路行业标准将橡胶与金属的粘合过程定性为特殊工序, 要求进行严格的技术条件控制, 以确保产品质量。本文主要论述橡胶与金属骨架粘合强度的影响因素。

1 金属骨架的表面处理

为了获得良好的粘合性能, 对金属骨架进行表面处理是非常重要的环节, 为保证粘合牢固, 必须将金属沾染的油脂、锈迹和杂质清除, 并适当增大橡胶与金属骨架的粘合面积。金属骨架的表面处理就是改变其表面状态, 获得清洁、干燥、粗糙和具有活性的表面, 满足粘合剂浸润、扩散和渗透的要求。

作者简介:郑晖(1973—), 男, 湖北十堰人, 中国北车集团青岛四方车辆研究所有限公司工程师, 学士, 主要从事橡胶产品工艺与橡胶模具设计的研发与管理工作。

1.1 表面抛丸

金属骨架表面的锈蚀与灰尘常采用机械处理法, 主要有砂纸打毛、钢丝刷打磨、钢丝轮打磨、车削、抛丸和喷砂等。应根据金属骨架的强度、外观要求和硬度选择合适的处理方法。金属骨架材料大多硬度较高, 采用抛丸的方法去除锈蚀与灰尘, 钢丸高速撞击骨架表面可使晶格扭曲变形, 使骨架表面硬度增大, 还会形成许多微观孔隙, 在扫描电子显微镜下可以看到经过抛丸处理的金属表面沟槽遍布, 棱角横生^[1]。金属表面经抛丸后, 由于金属表层的孪生、晶面滑移、晶界滑动以及扩散性蠕变等晶体运动, 产生大量凹坑形式的塑性变形, 增加表面的粗糙度, 以晶界滑动最重要, 表层位错密度大大增加, 而且出现亚晶和晶粒细化现象, 产生塑性变形及组织变化, 由不稳定结构向稳定状态转变。

影响抛丸效果的工艺参数包括钢丸的材料、形状、粒径及分布比例、质量和本体硬度以及抛丸的流量、速度、角度、抛射时间和喷嘴(或离心叶轮)至零件表面的距离等。

抛丸处理工艺要点和注意事项如下。

(1) 抛丸处理方法不适合骨架板材太薄(厚度在 0.6 mm 以下)、容易变形的金属骨架。

(2) 过度抛丸会使金属骨架表面产生肉眼看不见的微裂纹^[2-3], 使得工件在使用中存在隐患, 而且有研究^[4]表明, 过度抛丸对粘合强度反而不利。

(3)根据需要设定合理的抛丸时间,时间不宜过久,能保证清除表面污物即可,经过长时间抛丸处理,骨架表面污物仍然清除不净时,不宜再延长抛丸时间,可考虑其他方法,例如酸蚀处理等。

(4)抛丸处理过的金属骨架表面粗糙度过大、过小都会使粘合强度下降,每次抛丸结束都要进行表面粗糙度检查,以控制抛丸效果。

(5)抛丸所使用的钢丸硬度要适中。硬度低,抛丸效果差,钢丸的损耗量大;硬度高,会损伤骨架。钢丸的直径以 0.6~1.0 mm 为宜。

1.2 表面清洗

金属骨架在储运、切削和加工过程中会沾染大量的油污,通过清洗剂的溶解、皂化作用以及表面活性剂的润湿、渗透和分散等物理作用,使污物溶解、分散,离开金属表面,并让清洗剂占据表面,清洗剂挥发干净后即可获得洁净的表面。目前使用的清洗溶液主要包括以汽油、煤油或卤代烃为主的有机溶剂型清洗剂,以酸、碱、盐等化学溶液为主进行浸泡清洗的清洗液,以表面活性剂为主要成分的水基清洗剂和以表面活性剂、有机溶剂为主要组分的乳化型清洗剂。每种方法单独使用时的清洗效果都不够理想,采用先溶剂清洗再蒸汽清洗的两步组合方法,效果比较理想。

影响金属骨架表面清洗效果的因素很多,归纳起来主要有以下几点。

(1)金属骨架表面的粗糙程度。光滑表面比粗糙表面容易清洗。此外,外形简单的平坦表面比外形复杂、弯曲、凹凸度大的表面容易清洗。采购金属骨架时要对表面粗糙度进行控制,以利于清洗。

(2)金属骨架表面污物的性质。污物的化学成分、内聚力和流变特性都对金属表面的附着力有很大影响,采用的清除方法也有很大不同,在清洗之前需要对污物的性质进行确认,以便制定清洗工艺。

(3)清洗剂的性质。根据“相似相容”原理,不同清洗剂对不同油脂的溶解能力有很大不同,不同成分和浓度的清洗剂对油污的清洗效果有较大差别。一般来说,溶液的浓度越大、温度越高,清洗的效果越好。

(4)外加的机械物理作用。可以通过增加外

力作用强化清洗过程,提高表面污物的清洗速度。例如,增加搅拌、振动或超声场可增强清洗剂的流动性,加快污物的脱落速度;提高清洗剂介质的压力可以增强清洗剂的渗透能力,大大提高清洗速度和效率。

由此可见,在金属表面清洗中,除了选择有效的溶液清洗介质外,还要根据表面清洁度的要求,采取必要的措施,才能获得快速、高效、质优的清洗效果。

金属骨架清洗处理的工艺要点和注意事项如下。

(1)根据油污的性质和特点选择合适的清洗剂,清洗剂应当同时具有较高的去油污能力和挥发能力。

(2)清洗液的浓度与清洗效果呈非线性关系,如果一次清洗效果不好,通常采用二次清洗的方法,不用增大浓度但能够取得良好的效果。

(3)一次清洗量不宜过多,清洗完的金属骨架不可直接用手拿取,应当佩戴洁净的手套。

(4)采用“水膜法”检查油污是否去除干净。

2 粘合方法与工艺

目前常用的橡胶与金属的粘合方法有硬质胶粘合法、镀黄铜粘合法、粘合剂粘合法和直接粘合法^[5],粘合剂粘合法因为工艺简单、可靠性高获得了广泛应用,酚醛树脂、多异氰酸酯和卤化聚合物是粘合剂常用的三大类基体材料。粘合剂体系应用最广泛的是美国的 Chemlok 系列,分为底涂胶和面涂胶。底涂胶(以 Chemlok 205 为例)的主要成分是酚醛树脂类,可以与金属表面发生强烈的物理吸附及化学作用,生成次价键和化学键,获得较高的粘合强度。面涂胶(以 Chemlok 220 为例)主要成分是卤化聚合物,位于底涂胶和橡胶中间层,通过相互渗透并借助内部添加的高活性交联剂在热硫化过程中在底涂胶/面涂胶和面涂胶/橡胶界面发生交联反应,产生较高的粘合强度。

影响粘合强度的因素较多,主要包括机械作用和化学键作用两个方面。

(1)从机械作用观点看,机械作用并不是形成粘合力的因素,而是增加粘合效果的一种途径,机械连接力的实质是摩擦力。粘合剂渗透到被粘物

表面的缝隙或凹凸之处,形成了嵌装式、钩合式、贯穿式、铆合式、钉合式以及树根式等结构形式^[6],固化后在界面区产生啮合力。粘合多孔材质时,机械连接力是很重要的,但对于某些坚实而光滑的外表面,这种作用并不显著,抛丸处理的主要目的之一就是增大光滑骨架表面的粗糙程度,形成缝隙和凹凸结构,增强机械作用,以利于粘合。

(2)从化学键的作用看,粘合剂与被粘物分子之间除范德华力外,还普遍存在离子键、共价键及金属键等化学键作用,硫化胶与镀铜金属的粘合界面以及含有异氰酸酯成分的粘合剂的金属/橡胶粘合界面等都会有化学键的生成。化学键的强度比范德华力高得多,化学键的形成可以大大提高粘合强度,经过表面处理的金属骨架表面活性较高,有利于形成更多的化学键,增大粘合强度。

粘合剂的涂刷工艺要点和注意事项如下。

(1)根据不同的骨架材料选择底涂胶,根据橡胶材料的类型选择面涂胶。

(2)选择合适的稀释剂,根据涂胶工艺和设备状况将粘合剂按合理的比例稀释。

(3)涂胶作业前检查粘合剂的密度和粘度是否合格,以保证粘合剂的质量稳定。

(4)面涂胶作业之前保证底涂胶彻底干燥,可以采用烘干的方式加快干燥,避免面涂胶(通常与金属的粘合性能不佳)渗透到金属骨架表面而影响粘合效果。

(5)一般粘合强度随粘合剂层的厚度增大而增大,但过厚的粘合剂层反而会对粘合强度不利,推荐的粘合剂厚度标准为:底涂胶 5~12 μm ,面涂胶 12~25 μm ,两者厚度之和 17~37 μm 。

(6)涂过粘合剂的骨架要隔绝灰尘、空气、水分等的污染,戴洁净手套拿取,防止汗水、油脂污染,远离阳光和紫外光,并在规定的有效期内使用。

3 胶料配方

3.1 胶种

丁腈橡胶和氯丁橡胶等极性较大的橡胶易于与金属骨架粘合,采用极性大的粘合剂,产生较高的次价键结合,就能获得较高的粘合强度;而对于丁苯橡胶和天然橡胶等非极性橡胶,采用极性或非极性粘合剂,仅仅依靠次价键,很难获得良好粘

合,必须在橡胶与粘合剂之间形成主价键结合(交联),才能获得较高的粘合强度^[7]。对此,除了改进硫化体系外,采用高活性的粘合剂也是必不可少的。橡胶粘合强度由大到小的顺序为:丁腈橡胶、氯丁橡胶、丁苯橡胶、天然橡胶、顺丁橡胶、丁基橡胶、三元乙丙橡胶。

3.2 补强填充体系

橡胶的粘合强度与橡胶本身的强度密切相关,因此补强剂的用量对粘合强度影响较大,在一定范围内补强剂的用量增大,粘合强度增大。对比一般橡胶常用的补强剂以及填充剂可知,使用白炭黑补强时达到的粘合强度是最高的,在对粘合强度要求较高的情况下通常会考虑使用白炭黑,但是使用白炭黑的胶料存在诸多的工艺问题,目前橡胶工业使用最多的还是炭黑。通常硫化胶邵尔 A 型硬度在 55~80 度时易粘合,邵尔 A 型硬度在 45 度以下时很难得到较高的粘合强度。

胶料中的软化剂、增塑剂以及蜡类的防老剂在橡胶硫化过程中会迁移到橡胶表面,并渗透到粘合剂层甚至金属骨架表面,减弱粘合剂的次价键吸附作用,对粘合不利。油和增塑剂用量不超过 20 份;酯类增塑剂对粘合影响最显著,应低于 10 份;石蜡、芳烃油、烷烃油等容易喷出,并在橡胶/粘合剂界面富集,阻碍橡胶与粘合剂的充分反应,应尽量少用或不用。

3.3 硫化体系

粘合剂与橡胶之间首先必须能够良好润湿,为产生良好粘合提供有利条件,更重要的是采用适当交联剂,当它移动到粘合界面并在粘合界面上产生交联时,便会产生主价键结合,粘合强度高。一般而言,不同硫化体系的粘合强度由大到小为:常规硫化体系、半有效硫化体系、有效硫化体系、过氧化物硫化体系。胶料的焦烧期长有利于粘合。

4 硫化工艺

4.1 硫化压力

在橡胶硫化、粘合剂固化期间,需要足够的模压使粘合剂与混炼胶紧密接触,橡胶硫化过程中压力的作用是防止产生气泡,使胶料致密,提高胶

料的物理性能和制品使用性能以及胶料与骨架材料的粘合强度。提高硫化压力通常可以提高粘合强度,但硫化压力达到一定值后,即使继续增大也不会提高粘合强度。

4.2 硫化温度与时间

许多研究^[8-11]表明,温度对粘合剂与橡胶之间的扩散程度有重要影响,硫化过程中温度与时间合理组合可达到理想的粘合效果,欠硫和过硫都会降低粘合强度。大多数粘合剂起始反应温度为120℃,温度过低达不到粘合剂固化反应的临界温度,温度过高、硫化速度过快时,粘合剂的固化速度与橡胶的交联速度不均衡,都得不到理想的粘合强度,一般合理的硫化温度为140~180℃。硫化时间与硫化温度密切相关,高温短时间硫化不如低温长时间硫化获得的粘合强度高。对天然橡胶等二烯烃类通用橡胶而言,140~150℃的温度区间达到正硫化状态时得到的粘合强度较高。

4.3 硫化模具设计

设计硫化模具时,应当确保金属件在模具型腔内取放容易,避免在粘合件的紧要粘合部位设置模具的分型面。如果在橡胶/金属骨架结合处设置模具分型面,则此处不可避免地存在胶料溢出流动的问题,大量胶料由此处溢出将粘合剂冲刷掉,造成粘合失效。如果不得不在涂粘合剂平面处设置模具分型面,须保证模具配合紧密,设备具有足够的锁模压力,避免模具在该分型面处的配合间隙过大、模具不平或者胶料余量过大^[11]。

避免将模具的注胶口设置在过于靠近金属件涂胶面处,否则在橡胶注入模具型腔过程中会冲刷金属件表面所涂的粘合剂,造成局部粘合不良。

注意“跑胶槽”的位置和尺寸设计,其位置应远离紧要粘合部位,模腔内胶料受热膨胀后压力迅速增大,必然会突破压力最薄弱处(通常为最大投影面积处)以便“泄压”,“泄压”处的胶料会移动而导致粘合不良,因此宜选择非粘合面设置“跑胶槽”,使压力优先经此处泄出。“跑胶槽”尺寸不宜过大,避免压力下降过大,导致制品硫化时压力不足,同时保证模具配合紧密,防止局部压力损失过大。

4.4 其他影响因素

与普通模压硫化方式相比,注射成型硫化方式能够获得更高的粘合强度。

硫化之前,将涂粘合剂的金属骨架在一定温度下预热,使粘合剂预固化可以明显提高金属与橡胶的粘合强度。

研究^[12]发现,橡胶与金属硫化过程中电场作用可显著改变粘合性能,当金属骨架与直流电源的负极接通后硫化胶与金属的粘合强度提高28%~30%,连接橡胶与金属骨架的电极换向后粘合强度降低10%~15%。

5 结语

在橡胶与金属骨架复合材料的制造中,粘合是最重要的工艺环节之一,涉及多组分体系之间的相互作用,导致影响粘合的因素错综复杂。不同材质、不同结构的粘合部件粘合机理与影响因素各不相同,应针对具体情况进行分析,并采取有效的措施提高其粘合质量。要获得高性能的橡胶/骨架材料复合制品,除了选择合适的骨架材料外,更重要的是骨架表面处理、胶料的配合、硫化工艺、粘合方法和工艺等每个步骤都处理得当,才能使制品在苛刻条件下使用时始终保持骨架材料与橡胶合为一体。所有的技术过程环环相扣,每一环节都必须完好才能保证粘合效果。成功的粘合来自所有过程的完美控制。

参考文献:

- [1] 汪凌燕.天然橡胶与金属热硫化粘合机理及工艺参数优化研究[D].西安:西安电子科技大学,2010.
- [2] 伍华东,廖洪军.钢骨架表面的抛丸处理及涂胶工艺研究[J].橡胶工业,2004,51(11):688-690.
- [3] 伍华东.橡胶与金属骨架粘合失效的原因分析及解决方法[J].特种橡胶制品,2005,26(4):39-42.
- [4] 黄良平,唐先贺,谭亮红.金属表面处理工艺对橡胶与金属的粘合性能的影响[J].特种橡胶制品,2003,24(1):34-37.
- [5] 高守超,张康助,郭平军.橡胶与金属的硫化粘合[J].化学与粘合,2003,19(4):176-178.
- [6] 刘印文,刘振华,刘涌,等.橡胶密封制品实用加工技术[M].北京:化学工业出版社,2002:267-270.
- [7] 颜录科.氟橡胶与金属粘合的研究进展[J].合成橡胶工业,2006,13(2):25-28.
- [8] Briter G M. Effect of Vulcanizing Conditions on the Strength of a Compression Molded Rubber to Metal Bond[J]. Inst. Rubber Ind., 1972,6(3):116-118.
- [9] 邹德荣,王维明.金属/三元乙丙橡胶粘合工艺研究[J].粘

接,2002,23(1):43-46.

[10] James J. Testing and Analysis of Rubber to Metal Bonded Parts[J]. Rubber World,1996,20(11):22-24.

[11] 张承炎. 模压温度对天然橡胶与金属的粘合强度的影响

[J]. 世界橡胶工业,2001,28(3):28-31.

[12] 阎家实. 电场作用对橡胶粘合性能的影响[J]. 世界橡胶工业,2002,29(5):41-43.

收稿日期:2013-05-11

美国废轮胎利用市场萎缩

中图分类号:X783.3;TQ336.1 文献标志码:D

美国橡胶生产商协会(RMA)提供的最新数据显示,近十余年来,美国废轮胎的回收利用取得了相当大的进步。1990年,美国废轮胎的有效回收利用率仅有11%,而到2007年,这一数字已提升到89.3%。然而,2008年金融危机对美国废轮胎回收利用市场产生了较大影响,也改变了废轮胎的回收利用方式。当前,美国废轮胎利用红火的局面正在降温,其疲软态势让美国不得不寻求新的市场以消化废轮胎。

RMA公布的数据显示,美国废轮胎最主要的消化方式是用作燃料。美国很多老式水泥窑炉一直都用废轮胎作燃料。然而,2011年用作燃料的废轮胎却大幅减少。其主要原因是,老式水泥窑炉的生产效率较低,当金融危机来临时,这些老式窑炉首先被停运,而后被彻底关闭。这成为美国废轮胎利用率下降的首要原因。

此外,废轮胎的其他应用领域也不同程度地受到冲击。例如以废轮胎制成的胶粉主要有四大应用市场——改性沥青、地面覆盖膜、操场和运动场地坪。但是,政府的税收减少影响了多个方面。首先,学校基建费用被大幅压缩,很少有新的操场或运动场建设项目,也没有新的胶粉地面铺装项目。其次,公路建设项目中使用的胶粉改性沥青量大幅缩减。胶粉四大应用领域全都遭受冲击。

为此,美国政府以及业界都在积极寻找新的废轮胎利用市场。业内人士认为,废轮胎用作土木工程的骨料是行业发展的新方向。在土木建筑领域,骨料通常是指用来与水泥混合制备砂浆或混凝土的天然砂、砾石和碎石等材料,然而将整条废轮胎经机械剪切成25~300 mm大小不等的碎片,则可以替代传统骨料。这种废轮胎制成的骨料可用作公路和铁路的基础,可替代沙子和砾石作为排水材料,也可用于垃圾填埋场建设、地基回填和筑堤工程等。据悉,这种废轮胎骨料比常规

的砂石材料轻30%~50%,排水性能更好,而隔热性能也更优。

然而,RMA认为,用作土木工程骨料的前景在某种程度上也会受到限制。废轮胎用作骨料的投资回报率要比制成胶粉低得多。此外,废轮胎用作骨料要求加工企业储存大量的废轮胎和橡胶碎片,这对物流管理是一个巨大挑战,其物流成本也相对过高。

据RMA估计,由于老式水泥窑炉逐渐被淘汰,水泥行业的废轮胎用量将会持续减小。虽然废轮胎用作燃料在美国仍然是一种切实可行的利用方式,但是它的用户却相对有限,废轮胎耗用量也很难达到2005年的水平。废轮胎用作土木工程骨料的前景在某种程度上也是有限的。出于这种考虑,RMA认为,应该努力为废轮胎胶粉寻求新市场,用胶粉制备各种产品,这才是美国废轮胎回收利用的发展重点。

(摘自《中国化工报》,2013-09-05)

一种纳米二氧化硅和橡胶协同改性

酚醛树脂的制备方法

中图分类号:TQ334.1 文献标志码:D

由浙江嘉民塑胶有限公司申请的专利(公开号 CN102181025A,公开日期 2011-09-14)“一种纳米二氧化硅和橡胶协同改性酚醛树脂的制备方法”,提供了一种通过原位分散聚合工艺制备纳米二氧化硅和橡胶协同改性酚醛树脂的方法,即将硅溶胶与醛类化合物的水溶液混合均匀,滴加到酚类化合物、橡胶和酸性催化剂的混匀物中,边滴加边搅拌,控制反应温度为96~102℃,滴加完成后继续搅拌反应1~3 h,纯化,干燥制得产品。该发明工艺简单,二氧化硅和橡胶的分散效果好,成本低,同时适于工业放大,产品具有较好的韧性和耐热性能以及较高的强度,可用作高性能酚醛树脂复合材料的基体树脂。

(本刊编辑部 赵 敏)