

新技术 新工艺

增强橡胶与金属骨架材料的粘合技术

张 喆

(安徽大学化学化工学院安徽省绿色重点高分子实验室, 安徽 合肥 230039)

摘要: 从橡胶配方组分的选择、橡胶表面的处理、金属骨架表面的处理、粘合体系的选择 4 个方面, 论述了增强橡胶与金属骨架材料粘合的方法。在工业应用中可以单独使用其中的一种, 也可以几种方法并用, 从而达到更好的粘合效果。

关键词: 橡胶; 金属骨架; 粘合

橡胶和金属是两种不同性质的材料, 将两者很好地粘接可以制得具有不同构型和特性的复合件, 这种复合体系在工业中有广泛的应用, 如汽车工业、机械制造工业、固体火箭发动机的柔性接头以及桥梁的支撑缓冲垫等。橡胶与金属之间化学结构和力学性能具有巨大的差异, 因此要获得高强度的粘接效果有很大的困难。增强橡胶与金属骨架材料的粘合是许多科研工作者的技术攻关重点, 本文对此方面的技术进展进行综述。

1 橡胶配方组分的选择

1.1 橡胶

橡胶种类对橡胶与钢丝的粘合性能有很重要的影响。一般来讲极性橡胶的粘合性能好, 极性越大, 粘合指数越高, 易于与金属骨架粘合。常用的橡胶品种如 NBR 和 CR 为极性橡胶, NR, SBR, EPDM 和 IIR 为非极性橡胶。NR 和 SBR 分子链中含有大量双键, 粘合也很容易; 非极性橡胶如 EPDM 和 IIR 由于活性低, 分子链中的双键少, 难于与胶粘剂粘合。若以 IIR 的粘合指数为 1, 则 SBR 为 3, NR 为 4, CR 为 8, NBR 为 10。因此要提高橡胶与金属的粘合性能就应该尽量选择极性高的橡胶。

1.2 硫化体系和促进剂

有时, 即使正确选用了与胶种相适应的胶粘剂品种, 仍然不能获得满意的粘合效果。这种情况在非极性的特种橡胶中尤为突出。此时, 选用

合适的硫化体系或换用橡胶牌号就成为我们的必然选择。如 EPDM 橡胶采用普通硫黄硫化体系时, 即使使用 MEG UM 14550 等高反应性的胶粘剂, 也存在粘合失效的问题, 此时, 可采用过氧化物硫化体系, 由于反应形成的交联链为碳-碳键, 反应点大大增加, 粘合效果也随之大为改善。

根据生胶类型选择了硫黄硫化体系时, 在实验中发现, 随着硫黄用量的增加, 钢丝与胶的粘合强度提高。对于极性橡胶如 NR 和 SBR 等, 采用普通硫黄硫化体系比采用半有效硫黄硫化体系、有效硫黄硫化体系更有利于粘合。另外, 促进剂的选择应考虑其对钢丝与橡胶的粘合性能以及胶料工艺操作安全性的影响。钢丝粘合胶料要求具有一定的焦烧时间, 硫化曲线平坦范围宽, 起硫后能很快到达正硫化点, 使其与硫黄同镀铜层的硫化达到平衡。促进剂的选择以硫化诱导期较长、硫化平坦范围较宽、硫化速度较快的 CZ, DM 和 NOBS 为宜。

1.3 炭黑

炭黑的选择对钢丝与胶料的粘着有一定的影响。在实验中发现, 白炭黑、瓦斯炭黑及快压出炭黑对粘合有利, 其结果相差不大。在配方中使用白炭黑, 这是由于白炭黑粒子表面是一个反应活性很强的以硅烷醇结构为特征的酸性面, 水分吸附于白炭黑离子的活性面, 以液态水的形式固定下来, 水被束缚并均匀分布于整个胶料中, 减少了水在橡胶与胶粘剂之间的界面上富集, 阻止了水

对粘合结构的破坏;另外,白炭黑硅烷醇表面的酸性可以延迟硫化,使胶料有充分的时间流动并渗入骨架材料间隙,增大骨架材料与橡胶的接触表面,提高骨架材料与橡胶的粘合性。因此,使用白炭黑对粘合是非常有利的。

1.4 增塑剂

适当增加增塑剂的用量,不但能改善胶料的工艺性能,同时可增加胶料的流动性,有利于胶料渗透到钢丝编织层的缝隙之中,有效地提高粘合强度。从某种意义上讲,钢丝与橡胶的粘合效果在很大程度上取决于胶料的物理性能,主要在两个方面,一是橡胶的硬度,胶料的邵尔A型硬度在60~70度范围内,钢丝与胶料的粘合效果最好;二是胶料的流动性,胶料的流动性越好,橡胶越易渗透到钢丝编织层的缝隙当中,通过硫化,橡胶便可以与钢丝形成良好的粘合。因此,在胶料配方中可加入增塑剂20份,填料20份。

1.5 防老剂

对金属-橡胶硫化粘合效果影响因素的研究表明,橡胶中助剂的种类与配比是影响粘合强度的重要因素。防老剂要尽可能选择在加热的情况下能产生二硫代乙二胺等的物质及其异构体,因为这些物质在粘合界面层能与铜离子反应生成牢固的“络合物”,并促进橡胶键的化学活性,使橡胶和镀铜金属粘合。例如防老剂BLE是丙酮和二苯胺的缩合物,其胶料的耐热、耐屈挠疲劳性能及耐臭氧老化性能良好,其加入混炼胶中能改善胶料的流动性,对硫化速度影响不大,且成本低、使用方便。它可作为使用硫黄硫化体系的NBR、CR和NR与镀铜金属直接粘合的配合剂。采用防老剂BLE的直接粘合体系的胶料,粘合效果好,使用寿命有较大延长。防老剂BLE加入含有硫黄的胶料中,在加热的情况下,用量为2份。

2 橡胶表面处理

一般的橡胶材料表面都比较光滑,需要经机械处理或化学处理增加其粗糙度,才能与金属粘合并得到较高的强度。由于硫化胶表面的极性较弱、活性较低,并且残存脱模剂和喷霜物,因此要粘合到强极性的金属表面上就必须使用橡胶表面化学处理法。目前所采用的橡胶表面化学处理法

主要有:(1)用具有强氧化性的浓硫酸对橡胶表面进行环化、磺化处理,改变表面层橡胶的结构,引入极性基团;(2)用浓盐酸及次氯酸钠溶液处理橡胶表面使之氯化,引入极性基团;(3)用多异氰酸酯类粘合剂处理橡胶表面;(4)对橡胶表面进行机械打磨,并用溶剂除掉硫化橡胶表面的石蜡、硬脂酸等软化剂喷出物以及隔离剂残留物。这些方法虽然有效,但处理工艺复杂,对粘合效果的贡献并不是特别明显,而且对橡胶的物理性能及耐老化性能影响较大,同时存在环境污染严重等问题。

丁立明在硫化橡胶表面上涂抹一层二烯类C-1处理剂,取得的粘合效果好于橡胶的环化处理。

3 金属骨架表面处理

橡胶与金属粘合时,不论采用什么方法,均要求对金属表面进行预处理,其目的在于清除金属表面的油污及氧化膜,使金属呈露新鲜的表面,并进而适当改变金属表面的结构和极性,以便于它和胶粘剂或橡胶结合。

金属表面的处理方法大致可分为机械法、化学法和镀层法三种,对金属表面进行加工,以便达到改善金属表面的物理或化学性质的目的。

3.1 机械法

机械法表面处理最常用的方法是喷砂与打磨,尤以喷砂效果较好。履带式的抛丸清理机或滚筒式的抛丸清理机的处理方式是将粒径0.5mm的钢砂喷射到骨架表面,去掉表面的锈蚀等有害物质,使金属表面新鲜,并增大表面积,加大金属骨架材料与胶粘剂间的接触面。此法一般包括如下三个步骤:(1)溶剂清洗脱脂;(2)喷砂;(3)用溶剂再脱脂。二次脱脂旨在除去因混入在压缩空气中的油污和喷砂材料尘粒所造成的金属表面污染。近期开发的湿法喷砂工艺可以把脱脂与喷砂融于一道工序中。

3.2 化学法

化学法表面处理即酸洗处理、磷化钝化处理,其工艺过程是碱液去油,酸液去锈,磷化上磷化膜然后进行钝化、烘干。碱液是由多种材料如苛性钠硅酸钠(表面湿润剂)、焦磷酸钠(阴离子表面活性

性剂)、烷基磺酸钠组成的水溶液,清洗温度 80~90℃,清洗时间视表面的油污多少而有差异,一般为 5 min 左右。去油污的金属骨架经流动的自来水冲洗后,进行酸洗处理,然后再用碱中和、水洗和干燥。目前使用最多的化学处理法之一是磷酸盐法,处理液一般为磷酸、氧化锌、亚硝酸钠、氢氧化钠等。经磷酸盐法处理的金属表面具有良好的化学稳定性,防锈效果明显,形成于金属表面的微小晶体和适当的粗糙度对粘合十分有利。

不同的金属去锈对酸的品种是有选择性的。例如,铁件要用盐酸清洗处理,铜件和不锈钢材质采用硫酸、硝酸混合液去锈,铝件用硫酸、铬酸混合液进行处理。要求对周围环境不产生或尽可能少产生腐蚀,或者对于锈蚀较轻的骨架,可采用以草酸为主,掺用少量硫酸和加入缓钝剂的水溶液进行处理。磷化是黑色金属表面处理的重要方法,磷化液的品种很多,如常温磷化液,采用的是铁系磷化液,骨架经酸洗后进行表调,放入常温磷化液(温度 30℃左右)中处理 5~6 min;中温磷化是采用锌系或锌钙系的磷化液,骨架在 65~75℃下处理 6 min 左右;高温磷化液是采用锰系磷化液,骨架在 80~90℃下处理 3~4 min,目前一般

采用中温磷化液,因为金属表面常温磷化后磷化膜停放时容易造成再生锈,高温磷化的金属骨架表面磷化膜粗糙而且较厚,易造成脱落,中温磷化生成的磷化膜细致而牢固,有利于粘合。磷化后的骨架要进行钝化处理,主要是通过钝化液的表面处理,封闭骨架表面的易氧化离子,防止骨架再生锈。钝化液的品种很多,如铬酸盐类、硝酸盐类,三乙酸胺为代表性的有机胺类,其中铬酸盐类钝化效果好,表面的铬离子有利于与橡胶的粘合,但铬酸盐类的环保控制较严格,需进行废液的处理,对于难粘合如不锈钢骨架,除混合酸清洗后进行表面钝化外,还需进行偶化处理,这有利于提高粘合强度。金属骨架化学法表面处理的具体工艺过程是:碱液去锈→吊起滴水→自来水冲洗→酸液去锈→吊起滴液→流动自来水冲洗→磷化处理→吊起滴液→流动自来水冲洗→吊起滴液→钝化→烘干备用。Mark A. Eby 对橡胶-金属粘合中喷砂、溶剂清洗和磷酸阳极化等金属表面处理方法进行了综述,并指出处理过程中的注意事项。

适用于各种金属材料的表面处理方法简单归纳列于表 1。

表 1 各种金属材料的表面处理方法

金属材料	机械处理法	化学处理法
钢	250~450 μm 钢渣或氧化铝粒喷砂	脱脂、磷酸处理、铬酸处理
铸铁	蒸汽清洗后, 250~420 μm 钢渣喷砂	—
不锈钢	250~420 μm 氧化铝粒喷砂	高浓度酸或碱浸渍
铝及铝合金	250~420 μm 氧化铝粒喷砂	铬酸处理、阳极氧化
黄铜	250~420 μm 氧化铝粒喷砂	过硫酸铁、盐酸-氯化铁处理
铜	250~420 μm 氧化铝粒喷砂	过硫酸处理
锌	250~420 μm 氧化铝粒喷砂	低浓度酸清洗
镁	250~420 μm 氧化铝粒喷砂	铬酸处理
铅	钢丝刷	—
磷青铜	蒸汽清洗后, 250~420 μm 氧化铝粒喷砂	—

3.3 镀层法

为了提高钢丝帘线与橡胶的粘合性能,钢丝表面都需经过镀层处理。1862 年英国人查理斯等人对镀黄铜法进行了研究。之后,镀层法逐渐成为一种重要的工业用粘合法,其优点是几乎所有的金属都可以通过电镀生产出具有较强粘着性及耐热性的制品。一般多采用镀黄铜法,也有镀锌、镀锡和镀镍法。

为了提高钢丝帘线的强度和耐腐蚀性等,人们对帘线的制造、钢丝中碳的含量或黄铜中铜的含量进行了研究,如采用熔喷法制造钢丝帘线,既降低了成本又简化了加工设备,钢丝中碳的含量由 0.7% 提高到 0.8%~0.9%,可使帘线的强度提高 15%~20%,将黄铜含量由 0.3%~0.5% 降至 0.2%,同时黄铜中铜的含量从 67.5% 降至 63.5%,能提高帘线与橡胶的粘合性能。镀黄铜

钢丝帘线有较好的耐高温性,胶粘剂借助橡胶中的硫黄扩散到金属表面,与CuO和ZnO结合形成界面粘接层,使橡胶产生牢固粘合,至今在轮胎工业中钢丝仍采用镀黄铜法生产。

工艺选择不同,所取得的粘合效果明显不同,金属材料的表面处理是研究的热点之一。金属表面处理还有等离子体法或超声波法等。

4 粘合体系的类型及其特点

采用新型粘合体系有助于提高粘合水平。多年来,直接粘合法成功地用于橡胶与镀黄铜钢丝帘线的粘合,不仅工艺简便,而且粘合强度高于传统的浸渍法。另外常用的还有两种主要粘合体系:(1)RFS(间苯二酚-甲醛-白炭黑)体系;(2)以钴盐为基础的粘合增进剂,该体系通常要求在胶料中使用较高用量的硫黄。

4.1 胶粘剂

胶粘剂法是目前应用最广和最有效的方法,已经历了酚醛树脂、多异氰酸酯、卤化橡胶、使用特种硫化剂的卤化橡胶、硅橡胶和水基胶粘剂等不同材质的发展阶段。国外已开发出了多种性能优异的胶粘剂,如Chemlok, Tylok, Metalok, Thixon等,特别是Chemlok系列,品种繁多,并不断有新型产品出现,在国内有较广泛的使用。

酚醛树脂、多异氰酸酯和卤化聚合物是胶粘剂常用的三大类基体材料。酚醛树脂主要用于极性橡胶,也可用作粘非极性橡胶的底涂层材料,如Chemlok205。异氰酸酯常指三苯基甲烷三异氰酸酯,该胶粘剂既适用于极性橡胶如NBR和CR,也适用于NR和EPDM等非极性橡胶的粘合,异氰酸酯还与其它材料配合使用。异氰酸酯胶粘剂的低粘度和-NCO对湿气的敏感严重影响着制品性能的稳定性。马兴法等对-NCO基团加以保护,保护后的-NCO基团的反应活性显著降低,高温环境下-NCO基团保护自动解除,-NCO发生聚合,该胶粘剂用于一些难粘橡胶与金属的粘合取得了很好的效果。卤化聚合物用于粘合最早公布于1932年莱蒙德瓦特的美国专利,此类胶粘剂可用于NR或SR的粘合。1935年美国专利中报道了胶粘剂

中加入少量溴化2,3-二氯丁二烯可提高粘合性能,经分析发现,现广泛使用的Chemlok220中即有较高含量的氯元素和微量的溴元素存在。用于粘合的卤化聚合物种类较多,如2,3-二氯-1,3-丁二烯、氯化乙丙橡胶、氯乙烯等。张建伟等采用自制的2,3-二氯丁二烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物作为金属-橡胶胶粘剂的主体材料,制得具有较高粘合强度和优良储存稳定性的胶粘剂。

橡胶-金属硫化粘接用溶剂型胶粘剂的研究较透彻、应用得也较广泛,然而所选的溶剂要求有很好的挥发性能,有机溶剂的毒性和易燃易爆的特点对环境造成了危害,环境法对溶剂的排放有限制,因此国外又推出了水基型胶粘剂,组分主要为聚合物乳液、表面活性剂和特种硫化剂,用羟胺和烯丙基缩水甘油醚等改进聚丙烯酸水溶液可明显改善EPDM与不锈钢的粘合强度,水基型胶粘剂符合环保要求、成本较低,使用安全,固含量较高,是胶粘剂的发展趋势之一。

4.2 间甲白粘合体系

早在1938年,人们就把间苯二酚-甲醛-胶乳用于轮胎生产中橡胶与纤维帘线的粘合。60年代,各国相继将酚醛树脂用在橡胶与镀黄铜钢丝的粘合体系中。酚醛树脂粘合体系,通常包括两个组分,一个是亚甲基给予体,如六亚甲基四胺;一个是亚甲基接受体,如间苯二酚。这种双组分的配合使硫化过程中除了硫化剂的交联反应之外,还有亚甲基给予体与接受体之间的树脂化反应。一般认为,如果这两个反应协同配合,就可以获得橡胶与镀黄铜钢丝的良好粘合。常用的给予体是六甲氧基甲基蜜胺和六亚甲基四胺,常用的接受体是间苯二酚、间苯二酚-甲醛树脂和间苯二酚-乙醛树脂,有时还会再添加白炭黑,习惯上称之为间甲白体系。间甲白粘合体系原系德国拜耳公司1965年提出的专利,后来德国赛公司和美国PPG公司提出补充专利。

传统的橡胶与镀黄铜钢丝帘线直接粘合的间甲白粘合体系因含有间苯二酚,不仅污染环境,还存在如下缺点:(1)引起胶料早期焦烧,特别是对CR更为严重;(2)间苯二酚、六次甲基四胺易产生污染,不适于制造浅色制品;(3)间甲白粘合体

系抗腐蚀性、耐蒸汽和潮湿老化性能较差,对轮胎产品极为不利;(4)含有间苯二酚、六次甲基四胺直接粘合体系的胶料,不仅在混炼时会产生对人体健康有害的烟雾,而且反应后易生成易水解的中间产物三亚甲基胺基团,最后分解成对黄铜具有较强腐蚀作用的氨,导致粘合强度下降。鉴于上述原因,研发了无间苯二酚直接粘合体系。1975 年美国 ICI 公司推出了商品牌号为 Vulcambond SW 均三嗪衍生物(相当于国内粘合剂牌号 TAR),用作橡胶与镀黄铜钢丝无间苯二酚直接粘合体系,取得了良好的粘合效果。

1976 年美国 Cyanamid 公司 M. J. Nichols 等提出用 β -萘酚和六甲氧基甲基密胺(HMMM)代替 HRH 体系中的间苯二酚和六次甲基四胺。这种直接粘合体系不仅改善了胶料加工过程中的焦烧性能,而且粘合强度与 HRH 体系相当。

1993 年美国 Cyanamid 公司 B. Singh 等又研制出一种新型无毒,可取代间苯二酚的粘合剂 RAP-393,该产品具有较高的粘合强度。它是由六甲氧基甲基密胺树脂与丙烯酰胺(AMD)和正丙基氨基甲酸酯(PC)反应后生成的丙烯酰胺改性乙烯基氨基甲酰甲基化密胺树脂。

美国 INDSPEC 公司生产的间苯二酚给予体 B-20-S 树脂可用于替代纯间苯二酚。它是一种树脂状的低软化点热塑性树脂,暴露在空气中不会吸潮发粘,混炼生产时不会冒烟,在硫化温度下可很快与亚甲基给予体发生反应而提高粘合性能。使用 B-20-S 树脂可以减少游离间苯二酚含量,延缓与亚甲基给予体 HMMM 的硫化速度,改善胶料的加工安全性,同时可以提高胶料的耐老化性能,从而在保证胶料性能的前提下,消除纯间苯二酚、预分散型间苯二酚带来的不利影响。通过试验得到如下结果:在不同的粘合体系中使用 B-20-S 树脂等量替代间苯二酚,胶料的硬度下降 2~5 度,撕裂强度有所改善,定伸应力偏低,粘合力接近用纯间苯二酚水平;在间甲钴粘合体系中使用 2 份 B-20-S 树脂替代 1.5 份间苯二酚,胶料的硬度和定伸应力基本接近;使用 B-20-S 树脂替代间苯二酚,需进一步调整胶料的生产工艺,解决混炼升温快的问题,才能达到用纯间苯二酚

的水平。

4.3 钴盐粘合增进剂

钴盐很早就被用作橡胶与镀黄铜钢丝的粘合增进剂,能适当提高胶料的焦烧安全性,同时含钴盐的胶料对钢丝表面的黄铜镀层的适应性也较好,橡胶与钢丝帘线的粘合性能可明显改善,钢丝表面的附胶量增多。法国米其林公司、美国固特异公司、美国费尔斯通公司、日本普利司通公司等均采用钴盐粘合体系。国际上已经商品化的钴盐品种很多,例如油酸钴、硬脂酸钴、松香酸钴和环烷酸钴等。

20 世纪 80 年代英国 Manchem 公司推出 Manobond C-16 和 Manobond 680C(相当于国内的 RC-23 和 RC-16 粘合剂)硼酰化钴粘合增进剂,它们不仅可以取代 HRH 等直接粘合体系,而且在耐热氧、耐腐蚀、耐蒸汽、耐潮湿和耐盐水老化等性能上完全超过了传统的硬脂酸钴、环烷酸钴和钴二酸皂,因此,在橡胶工业中得到广泛的应用。

马国华对硬脂酸钴、硼酰化钴和癸酸钴及其粘合体系在钢丝带束层胶料中的应用进行了研究。在生产配方中其它组分不变的情况下,分别采用硼酰化钴和癸酸钴变量替代生产配方中的硬脂酸钴进行应用对比试验,得出了以下结论:胶料加入钴盐后,初始粘合力都较大,并且钴盐的用量对初始粘合力的影响不大;老化后,添加了癸酸钴和硼酰化钴的胶料老化后的粘合强度保持率比硬脂酸钴胶料更高。

5 结论

要增强橡胶和金属骨架材料的粘合性能,可以利用上述一种方法或几种方法并用,但是橡胶与金属粘合涉及多组分体系之间的相互作用,影响因素错综复杂,目前的研究尚不能解决存在的许多问题,仍有大量的工作有待进一步研究与讨论。随着工业的不断拓展,橡胶与金属粘合应用的领域将会越来越广泛,对粘合性能的要求也不断提高,从理论层次上探讨粘合体系是解决实际生产中各种问题,从而研制出工艺性能好、理化性能稳定的粘合体系的基础。