

研究与应用

聚四氟乙烯-天然橡胶粘合性能的影响因素

谭莲影,程志,黄自华

(株洲时代新材料科技股份有限公司,湖南 株洲 412007)

摘要:研究聚四氟乙烯(PTFE)的萘钠处理过程和效果,以及对PTFE-天然橡胶的热硫化粘合性能的影响,并以PTFE进行萘钠处理为前提,分析了胶粘剂种类、硫化条件和胶料硬度对粘合性能的影响规律。

关键词:聚四氟乙烯;天然橡胶;萘钠处理;胶粘剂;粘接

聚四氟乙烯(PTFE)材料因具有极好的耐高、低温性能,优异的耐化学腐蚀性,低摩擦因数,阻燃等诸多优点,常常用来与其他材料配合并广泛用于生产橡胶密封件、摩擦减震件等,以提高制品的使用寿命和密封件的密封性能。因此,对PTFE/橡胶的性能研究必不可缺。

PTFE碳链被氟原子完全屏蔽,因此具有非常稳定的化学特性,如果不经表面处理,很难与其他材料粘合,而用一般的溶剂清洗、机械打磨和喷砂的方法对其表面进行处理很难达到粘合的目的,因此必须采取特殊的处理方法。

本课题根据公司的实际条件和需要,选用萘钠处理的PTFE与天然橡胶(NR)进行粘接,并研究胶粘剂的种类、硫化条件、胶料硬度等对PTFE/NR粘合性能的影响。

1 实验

1.1 原材料

PTFE板材,中达上材公司产品;胶粘剂Thixon-P-11-EF, Megum538, 罗门哈斯(中国)公司产品;胶粘剂 Chemlok205, Chemlok220, Chemlok252, Chemlok6108, 美国洛德精细化学公司产品;NR混炼胶 1594*, 自制。

1.2 仪器和设备

JYW-67 电子式万能试验机,深圳高铁检测

设备有限公司产品;Q326 履带抛丸清理机,青岛海宇铸造机械有限公司产品;XLB-D400×400×2 平板硫化机,上海第一橡胶机械厂产品。

1.3 试样制备

1.3.1 萘-四氢呋喃溶液腐蚀液的配制

配方:萘 128 g,四氢呋喃 1000 ml,金属钠 23 g。

配制方法:在三口瓶中放入精萘,再加入干燥的除去过氧化物的四氢呋喃,搅拌至溶解后,分多次慢慢加入金属钠(丝或片)。在0~5℃通入干燥的氮气或氩气,一直搅拌至钠全部溶解为止,大约2~4 h即可制成黑绿色或黑褐色的萘-钠-四氢呋喃溶液。整个反应过程应在干燥的氮气或氩气体护下进行,严防氧气和潮气的影响。

1.3.2 PTFE的萘钠处理

首先将PTFE板以抛丸机或纱布打磨,用丙酮擦拭,在室温下将样板放到处理箱内,将搅拌好的萘-钠-四氢呋喃溶液倒入已排空空气的处理箱内进行处理,处理时间为5~15 min。PTFE板取出后在丙酮或乙醇中清洗,再及时置于清水中洗净,烘干后备用。

1.4 性能测试

粘合强度(90°剥离法)依据GB/T 7760进行测试,将试样安装在JYW-67电子万能试验机的专用夹具上,然后开启拉力试验机,速度为(50±

5) $\text{mm} \cdot \text{min}^{-1}$, 直至试样完全被分离, 记录最大剥离力及破坏类型, 每 4 个试样为一组。

2 结果与讨论

2.1 PTFE 萘钠处理的影响因素

配制处理液和钠化处理过程中, 器件干燥、温度、钠化时间、清洗、储存等因素控制的好坏直接影响试样的粘合效果。

1. 器件干燥。与处理液接触的所有器件必须完全干燥, 如果干燥不完全, 器件表面水汽被带入其中, 使钠发生氧化反应, 那么会致使处理液的有效成分降低, 呈现粘稠糊状, 影响处理效果, 甚至失效。

2. 温度。在配置处理液和处理的过程, 温度不宜太高, 为保证处理效果, 温度通常控制在 $0 \sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (另在处理箱外壁放置冰块等降温)。因为钠的溶解过程本身就产生大量的热, 致使处理液氧化、挥发, 使有效成分降低, 处理液呈现粘稠糊状。

3. 空气排空。萘钠处理要先排空空气, 防止空气引起氧化反应, 影响处理效果。

4. 处理时间控制。萘钠处理时间的长短主要取决于处理液的饱和度。处理液饱和度高, 处理时间短; 饱和度低, 处理时间长。但并不是因为饱和度和低就可以用延长处理时间的方法来弥补。当饱和度低到一定程度, 无论怎样延长处理时间, 也无法达到理想的处理效果, 必须做报废处理。采用饱和度低的旧溶液处理的 PTFE 板颜色呈浅棕色, 这是因为处理液夺取氟原子的能力下降, 处理后的 PTFE 表面活性仍然较低, 可粘性较差; 采用饱和度高度的新溶液处理的 PTFE 板颜色很深, 呈暗褐色, 这是由于处理液夺去了大量 PTFE 表面的氟原子, 引起表面碳化形成的, 处理后的 PTFE 表面变成高能表面。

5. 及时清洗。萘钠处理后的 PTFE 板表面上附着一层白色的物质, 这是残留在 PTFE 板上的处理液与空气接触后氧化形成的, 需要立即清除干净。可采用丙酮或乙醇洗涤后, 再用清水冲洗, 也可以直接用清水清洗。

6. 储存。储存条件很重要, 储存条件不当会直接导致钠化失效。一般在干燥、避光的条件下

保存 2~3 个月粘合性能基本不变; 如果隔绝空气、避免日光 (紫外线) 照射, 最长可存储半年以上。

7. 其他。萘钠处理必须一次性完成, 在处理过程中禁止将 PTFE 板取出查看效果。因为 PTFE 板一旦接触空气会产生氧化反应, 再放回处理液中, 不仅没有处理效果, 而且处理液也会受到影响, 甚至失效。

2.2 胶粘剂种类对粘合性能的影响

选用经过萘钠处理的 PTFE 板与 NR 进行粘接, 考察几种胶粘剂对粘合性能的影响, 试验结果见表 1。

表 1 胶粘剂种类对 PTFE/NR 粘合性能的影响

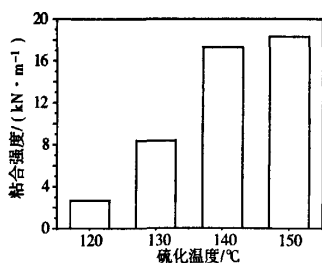
胶粘剂	粘合强度/ ($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	破坏类型占比/%	
		R ¹⁾	CS ²⁾
Megum538	7.73	34	66
Thixon-P-11-EF/Megum538	17.10	100	0
Chemlok205/220	8.06	39	61
Chemlok205/252	19.10	77	23

注: 1) 橡胶内部破坏, 2) 胶粘剂层与板材间破坏。硫化条件为 20 MPa (表压)/150 $^{\circ}\text{C} \times 20\text{ min}$ 。

这几种胶粘剂均为混合型有机合成胶粘剂, 差别在于不同胶粘剂公司在设计产品时, 为满足不同的性能要求和适用范围, 选择的配方不同。根据表 1 中数据, 综合考虑附胶率和粘合强度两方面因素, 双涂 Thixon-P-11-EF/Megum538 的效果最好, 最符合我们的要求; 单涂 Megum538 的效果最差; 以 Chemlok205 为底涂的 2 种双涂粘接效果居中。这说明胶粘剂 Thixon-P-11-EF 与 PTFE 的浸润效果较好, 该胶粘剂有更多的活性基团, 能够与钠化产生的 $-\text{OH}$, $-\text{CO}-$, $-\text{CL}$, $-\text{H}$ 等官能团发生化学反应, 形成化学键结合。

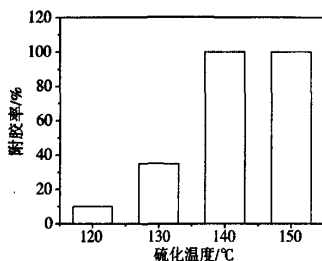
2.3 硫化条件对粘合性能的影响

硫化条件是影响粘合性能的关键因素。胶粘剂和混炼胶都要经过硫化才能获得粘合强度和内聚强度。在 PTFE 的萘钠处理方式不变和采用 Thixon-P-11-EF/Megum538 胶粘剂的条件下, 只改变硫化温度和压力, 考察硫化条件对粘合性能的影响, 结果见图 1~4。



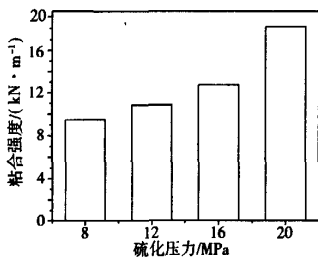
硫化压力 20 MPa(表压), 硫化时间 20 min。

图1 硫化温度对粘合强度的影响



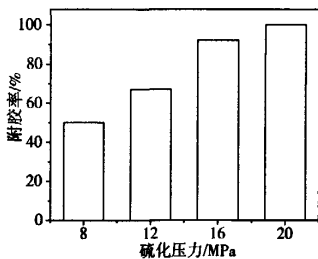
注同图1。

图2 硫化温度对附胶率的影响



硫化温度 150 °C, 硫化时间 20 min。

图3 硫化压力对粘合强度的影响



注同图3。

图4 硫化压力对附胶率的影响

从图1~2中可以看出,随着硫化温度升高,粘合强度和附胶率提高,这可能与胶粘剂和橡胶两者的硫化匹配性有关。在140~150 °C时两者

的硫化过程更为接近。粘合强度除了与胶粘剂和橡胶的硫化匹配性有关,还与橡胶本身性能相关。150 °C硫化的试样比140 °C硫化的试样粘合强度大,是因为150 °C硫化橡胶的硫化程度更深,交联密度更大,在剥离时需要的破坏力也更大。

从图3~4中可以看出,硫化压力越大,附胶率越高,粘合强度越大,这可能是随着硫化压力的增大,胶粘剂大分子与橡胶表面大分子的距离越来越短,两者相互吸引,产生范德华力和各种化学键,将两者牢固的连接起来,获得一定的内聚强度;另一方面,橡胶内部大分子链间距离逐渐缩短,交联效率提高,交联密度增大,从而使硫化胶的强度提高,在破坏类型为R型时,表现为粘合强度增大。

另外,PTFE的热变形温度(0.46 MPa条件下)为120 °C,超过这一温度后,温度越高,压力越大,PTFE的变形越明显。PTFE的变形性会直接影响产品的外观尺寸和加工工艺。

2.4 橡胶硬度对粘合性能的影响

在PTFE 蔡钠处理工艺确定,胶粘剂为Thixon-P-11-EF/Megum538胶粘剂,硫化条件为20 MPa(表压)/150 °C × ($t_{90} + 5$ min),通过改变炭黑和软化剂用量来调节胶料的硬度,考察胶料的硬度对粘合性能的影响,如图5所示。

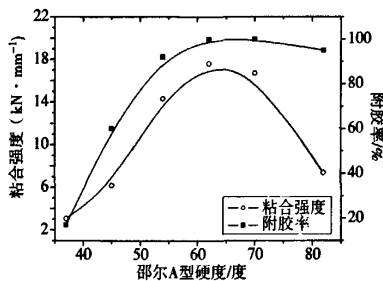


图5 胶料硬度对粘合性能的影响

从图5可以看出,随着胶料硬度的增大,试样的附胶率逐渐增大,然后趋于稳定,粘合强度先提高后降低,胶料邵尔A型硬度为60~70度时粘合强度和附胶率都达到峰值,粘合效果最好。分析原因:第一,炭黑对胶料具有较好的补强性,随着炭黑用量增加,胶料的硬度增大,拉伸强度增大,粘合强度提高,当炭黑用量超过一定值时,因

胶料的含胶率很低,橡胶分子链之间以及橡胶分子链与胶粘剂大分子之间的接触面积太小,形成交联点的机会减小,因而胶料的强度以及粘合强度均有所下降;第二,随着软化剂用量的增大,胶料的粘度下降,分子易分散,胶料硬度和强度降低,粘合强度下降,所以邵尔 A 型硬度小于 45 度的低硬度胶料的粘合强度低,附胶率低。

3 结论

1. 对于 PTFE 与 NR 热粘合而言,PTFE 的表面处理工艺尤为关键,我们根据实际需要选择茶钠处理方式。在处理过程中,水分、温度、处理

时间、清洗及储存条件等因素要严格控制,否则任何一个问题都可能会导致粘合的失败。

2. 胶粘剂选择 Thixon-P-11-EF/Megum538 比较合适。

3. 粘合试样的最佳硫化工艺为: 140 ~ 150 °C/20 MPa×20 min。

4. PTFE 与 NR 的热粘合对胶料硬度的要求较高,而这与胶料炭黑和软化剂的用量直接相关,胶料硬度过高或过低,粘合效果均不理想,胶料的邵尔 A 型硬度在 55~70 度范围,粘合效果较好。

参考文献:略

橡胶机械行业首份负增长年报

尽管 2009 年下半年,我国橡胶机械行业形势快速好转,但由于上半年受金融危机影响较大,到 2009 年年底我国橡胶机械行业主要经济指标未能转正,销售收入小幅下降,出口创汇大幅下滑,2009 年为我国橡胶机械行业新世纪首次负增长年,但是经济效益较好的一年。这是从中国化工装备协会橡胶机械专业委员会对全国 25 家主要橡胶机械厂家 2009 年主要经济指标统计中得出的结论。

1 生产经营上下半年两重天

进入 2009 年后,随着轮胎新项目停止或暂缓,橡胶机械行业遭遇严重冲击。轮胎企业取消、暂停订单及不提货等使得橡胶机械企业经营困难,部分橡胶机械企业不得不较长时间放假。这样导致 2009 年上半年橡胶机械销售收入下降 17.8%。下半年,随着我国拉动内需系列政策及《汽车行业调整振兴规划》的实施,我国橡胶机械行业形势回暖,主要橡胶机械企业生产恢复正常,尤其进入第 4 季度后,行业出现供不应求局面,大部分企业产销两旺,加班加点,满负荷工作,一些企业只能靠加大外委力度以满足市场需求。25 家主要橡胶机械厂家经济指标统计显示,橡胶机械销售收入为 62 亿元,同比下降 1.8%,以此推

算我国橡胶机械 2009 年销售收入为 84 亿元,同比下降 1.5%,为新世纪首次负增长。我国橡胶机械企业排名格局发生较大变化。青岛高校软控股份有限公司取代多年来雄居霸主地位的天津赛象科技股份有限公司,成为我国橡胶机械新的领跑者,益阳橡胶塑料机械集团有限公司、天津赛象科技股份有限公司分列第 2 和第 3 位。

2 行业经济效益向好

2009 年钢材等原材料价格回归正常水平,为企业效益好转提供了好机会。据参与报表单位统计,2009 年橡胶机械行业利润较上年同期增长 21.5%,利润增长的企业占绝大部分,利润亏损企业只有 1 家。青岛高校软控利润接近 3 亿元,同比增长 31.4%,为行业之最。

3 出口创汇受阻

2009 年出口创汇受金融危机影响较大,全行业出口创汇较上年同期下降 16.6%,大部分企业出口创汇为负增长。2009 年橡胶机械行业出口创汇 1.4 亿美元。米其林等世界著名轮胎公司为应对金融危机,大幅减少轮胎投资,这对我国橡胶机械行业出口造成较大压力。保持出口较好的地区主要是印度等国家。但是第 4 季度后,世界轮胎行业形势向好,世界轮胎巨头又开始新一轮扩产,出口创汇下降的形势已好转。 陈维芳