

异氰酸酯胶粘剂粘接金属 和橡胶工艺方法的探讨

五七二厂 于善禄 杨西林

我国航空工业生产中, 异氰酸酯胶粘剂用于金属与橡胶的热法粘接已得到广泛的应用。许多重要的减震、密封零件, 如金属活门、减震装置等都采用这种胶粘剂。由于它具有粘接性好, 胶膜耐温、耐油且工艺方法简单等优点, 至今还没有其他胶粘剂可以代替它。因此, 对异氰酸酯胶粘剂的研究工作越来越得到有关人员的重视。本文想就该胶粘剂粘接金属与橡胶工艺方法的几个问题谈谈看法, 以便交流经验, 共同提高。

异氰酸酯胶粘剂粘接工艺包括三个方面:

- (1) 被粘物(金属、橡胶)表面的活化,
- (2) 涂胶方法, (3) 反应条件。

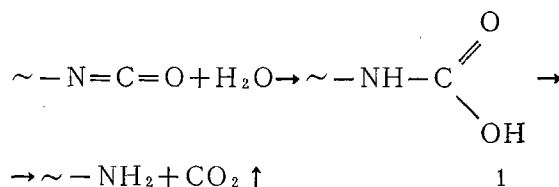
对于被粘物表面活化的研究是颇有成效的, 并有许多专著发表, 这里不再赘述。现就第(2)、(3)两个方面的问题探讨一下。

一、关于涂胶方法

目前在生产中有两种涂胶方法。一种是在经过活化处理的金属包胶面上涂一层薄而均匀的胶粘剂, 涂后室温干燥20~30分钟, 然后包胶硫化。此法操作简单, 节省时间, 胶膜较薄。由于胶膜在空气中暴露时间短, 故其表面活性也较强。但进行模压硫化时, 由于高温下橡胶变为粘流态, 在高压的作用下冲击胶粘剂, 往往将胶粘剂冲离金属表面而使其失去作用。

第二种涂胶方法是在金属活化的包胶面上涂第一层胶粘剂后, 室温晾置20~30分钟, 然后在 $143 \pm 2^\circ\text{C}$ 下烘烤30分钟, 待温度降至室温后再在金属包胶面上涂第二层胶粘剂, 室温晾置20~30分钟后包胶硫化。这样, 第一层胶粘

剂经烘烤后在硫化前就先行固化或部分固化在金属表面上, 避免了硫化时胶粘剂被冲离金属表面的现象。此法的缺点在于涂两层胶粘剂, 胶膜较厚, 而且生产周期较长; 又由于第二层胶粘剂是在第一层胶粘剂烘烤后涂上去的, 故两层胶粘剂之间便有一个互相结合的问题。第一层胶粘剂在烘烤时, 因暴露在空气中, 所含活性基团在高温下除一部分参与本身的固化反应外, 一部分参加了与金属的结合, 一部分被大气中的水份所作用, 发生了水解反应(见式1)。



故其表面活性下降, 影响两层胶粘剂之间的结合强度。

因此, 就胶粘剂本身的结合而论, 第二种涂胶方法不如第一种涂胶方法优越。

由于各种橡胶性质不同, 它们对涂胶方法的适应性也不同。表1列出了几种橡胶用两种涂胶方法的粘接强度。

从表1可见, 总的说来, 丁腈胶的粘接强力大于天然胶, 这是丁腈胶的强极性所致。但是对每种橡胶来说, 涂胶方法不同, 粘接强力亦有差别。丁腈胶用第二种方法较第一种方法强力略高; 而天然胶用第二种方法较第一种方法强力低。对产生这种情况的原因, 我们是这样来解释的:

由于丁腈胶的强极性, 所以它与极性的异

表 1 几种橡胶用两种涂胶方法粘接
强度对照表

被 粘 材 料	粘接强度 公斤/厘米 ²		断裂情况	
	第一种 方 法	第二种 方 法	第一种 方 法	第二种 方 法
20号钢-1154天然胶	25.6	17.5	B	B
LY12硬铝-1154天然胶	22.4	17.1	B	B
20号钢-A103天然胶	28.3	27.9	B	B
LY12硬铝-A103天然胶	29.3	19	B	B
20号钢-5470丁腈胶	63.6	65.2	B	A
LY12硬铝-5470丁腈胶	47.8	56.4	B	A

注：1. 橡胶硫化条件：1154为 $143 \pm 2^\circ\text{C} \times 20$ 分钟；
A103为 $143 \pm 2^\circ\text{C} \times 15$ 分钟；
5470为 $143 \pm 2^\circ\text{C} \times 30$ 分钟。

2. 金属表面均进行喷砂处理。

3. 断裂情况：A表示橡胶本身破坏，B表示橡胶与金属脱层。

氰酸酯胶粘剂的相容性较好。当采用第二种涂胶方法时，由于橡胶溶解了部分胶粘剂，故克服了胶膜厚的缺点。而橡胶的强极性又部分地弥补了第一层胶粘剂表面活性下降的弊病。这样，对丁腈胶来说，第二种涂胶方法缺点得到克服，优点得到发扬。

与丁腈胶相反，非极性的天然胶对极性的异氰酸酯胶粘剂的相容性较差，它克服不了第二种涂胶方法胶膜厚的缺点，更无力补偿第一层胶粘剂表面活性下降而带来的弊病。在作了这样的分析以后，根据上表，可以得出这样的结论：对天然胶来说，第一种涂胶方法的缺点比第二种方法的缺点对粘接强力的影响要小。

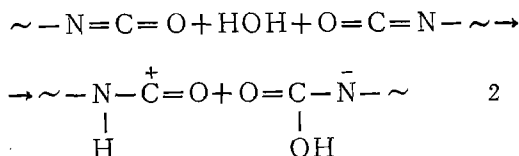
最后，需要说明，无论用哪种涂胶方法，天然胶的粘接强力都是不理想的。在生产过程中用现行的检验方法检查天然胶与金属的结合情况，往往发现局部脱胶甚至完全脱胶的现象。这就要求人们去寻找新的工艺方法来改变这种状况。胶粘剂表面复盖过渡层——特制天然橡胶浆子——的方法已经获得应用。因为这个问题超出了本文的论述范围，故不再详述。

二、关于反应条件

异氰酸酯胶粘剂与橡胶、金属的反应条件由于受到橡胶硫化方法的约束，因此橡胶的硫化方法也就决定了胶粘剂的反应条件。

目前，在航空工厂橡胶硫化的方法一般有两种：模压法和蒸汽法。由于异氰酸酯胶粘剂易于与水反应而影响粘接强力，所以普遍认为用异氰酸酯作胶粘剂的橡胶-金属组合零件不宜用蒸汽法硫化。部分文献也阐述了上述观点。但是，实际生产证明，用蒸汽硫化时，若严格掌握工艺条件，其粘接强力还是比较满意的，有时比模压法还要好。例如，硫化铝合金与天然胶组合件，模压法往往粘不牢，而蒸汽硫化有时却粘得相当牢，用机械法难以将橡胶与金属剥离。这便否定了传统的观念。下面我们想从胶粘剂与水的作用性质上来解释这个问题。

如反应式 1 所示，异氰酸酯胶粘剂若在硫化之前与水进行水解反应，其本身的活性基团——异氰酸酯基部分遭到破坏，使其活性下降，影响它与金属、橡胶的结合。但是在硫化过程中，橡胶、金属和胶粘剂都处于高度的活泼状态，水就有可能表现出两个相反的作用：一方面水解胶粘剂，抑制胶粘剂与被粘物之间的结合；一方面活化胶粘剂，促进胶粘剂与被粘物之间的结合。其可能的活化方式如式 2。



胶粘剂表面接触水量的多少对水的作用形式有直接影响。足够量的水分解了异氰酸酯基团，因而主要表现为抑制作用（如式 1）；微量的水则对异氰酸酯起活化作用，因而主要表现为促进作用（如式 2）。当然被活化的异氰酸酯基互相结合为聚脲的机会也是有的，如式 3 所示。（下转第 31 页）

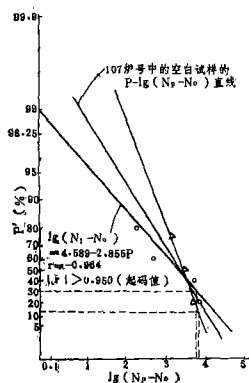


图5 108 炉号 渗 Al-Si 试样与空白试样的 $P\text{-}lg(N_p - N_0)$ 直线
 \bigcirc —渗 Al-Si 试样的 $P\text{-}lg(N_p - N_0)$ 直线;
 \triangle —空白试样的 $P\text{-}lg(N_p - N_0)$ 直线。

3) 估计中值寿命 首先利用公式 $P' = 1 - (1 - P)(n + 1)/(n' + 1)$, 在 $P = 50\%$ 时计算 P' 。式中: n —试样总数; n' —破坏试样数;
 P —试样总数相应的存活率; P' —破坏试样相应的存活率。

然后由图 4、5 查此 P' 对应的 $lg(N_p - N_0)$ 值, 计算此 P' 对应的 N_p 值即代表存活率 $P = 50\%$ 的安全寿命, 其计算结果列于表 4。

表 4

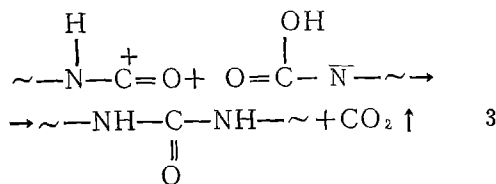
炉号	渗 Al-Si 试样					空白试样				
	N_0 , 千周	P , %	P' , %	$lg(N_p - N_0)$	N_p , 千周	N_0 , 千周	P , %	P' , %	$lg(N_p - N_0)$	N_p , 千周
107	79	50	12.5	3	1079	50	50	25	3.75	5673
108	6	50	30	3.78	6032	1259	50	12.5	3.8	7569

三、分析与结论

把图 4 中 107 炉号的空白试样移到图 5 (见图 5), 清楚可见 107 炉号试样的 $P\text{-}lg(N_p - N_0)$ 直线与 108 炉号空白试样的 $P\text{-}lg(N_p - N_0)$ 直线的比较情况同 108 炉号渗 Al-Si 试样与空白试样的 $P\text{-}lg(N_p - N_0)$ 直线的比较情况类似, 从表 4 也可知 107 炉号空白试样 50% 存活率的疲劳寿命 N_p 值为 5673 千周, 而 108 炉号空白试样 50% 存活率的疲劳寿命 N_p 值为 7569 千周, 这说明在满足 K5 合金技术条件的前提下, 由于铸造工艺的差异 (如浇注批次, 合金配方等), 导

致合格的 K5 合金之间的疲劳寿命也存在一定差异。从表 4 的数据可知, 无论是 107 炉号还是 108 炉号, 空白试样的中值疲劳寿命均比渗 Al-Si 试样的中值疲劳寿命高, 但无数量级的差异。它们之间的误差与 107、108 炉号 K5 合金本身之间疲劳寿命的误差相比较就完全可以认为是偶然因素造成的差异了, 决非渗 Al-Si 工艺造成疲劳寿命的差异。因此, 通过以上两种处理方法的分析, 可得如下结论: 在 38 公斤/毫米² 应力作用下, 渗 Al-Si 工艺对 K5 合金试件的疲劳性能影响较小, 即 K5 合金渗 Al-Si 后的疲劳寿命与原始 K5 合金的疲劳寿命相当。

(上接第 27 页)



必须强调指出, 要想在胶粘剂与橡胶接触的表面上只接触“微量”的水, 必须严格控制工艺条件。这就要求胶粘剂表面和橡胶片在包

胶前必须是干燥的; 橡胶片与金属必须包牢; 隔离剂 (滑石粉) 要干燥好且将金属包胶件埋没; 放金属包胶件的盒子要加盖。否则超过这个“微量”, 水的作用就要发生质的变化。

另外, 蒸汽硫化与模压硫化比较, 硫化件所受外界压力要小得多。因而粘硫态的橡胶对金属表面胶粘剂的冲击作用就非常小。这样胶粘剂就不可能冲离金属表面。这也是蒸汽硫化能够提高粘接强力的原因之一。