

氟橡胶与金属粘接用胶粘剂的研究*

张洪雁 谭光志

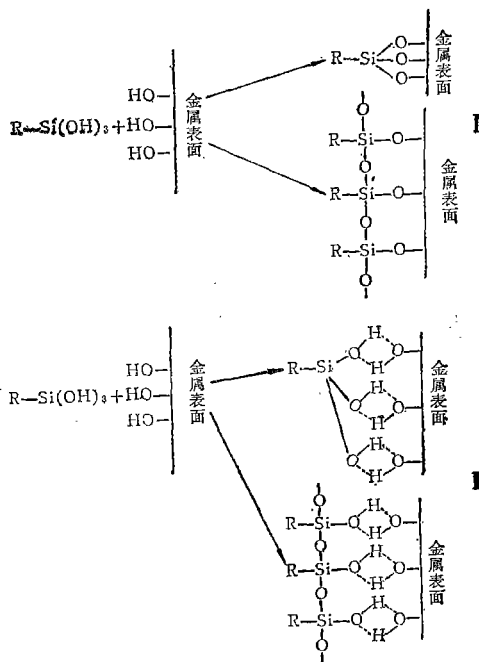
一、前言

为解决低压缩永久变形氟橡胶的粘接问题,我们系统地探讨了各种偶联剂的反应活性、浸润性,经配方筛选后研制成FXY-4胶粘剂。该胶粘剂能粘接四种硫化体系的氟橡胶与钢、铝、钛合金等金属,具有粘接强度高、性能稳定、工艺简便等特点,可作为在250℃空气、180℃航空油料中工作的氟橡胶油封件的高温胶粘剂。采用本胶粘剂生产的FX-2氟橡胶封严皮碗装于XB36H附件上,在伊尔-18飞机上已飞行1000小时,正在延寿至2000小时,取得了满意的使用效果。FX-2和FXY-4胶粘剂压制的封严皮碗组合件装在2B16A液压泵内顺利地通过500小时寿命试车,其封严情况良好,满足技术条件规定的封严质量要求。

二、选材试验

硅烷偶联剂是近十年研制的一类有机硅化合物,其通式为 $R_{(4-y)}SiX_y$ 。作为偶联剂效果较好的是 $RSiX_3$ 类化合物,R是有机官能团,而X为卤化物、烷氧基或酰氧基。在使用条件下偶联剂水解成硅醇,以脱水形式与被粘金属表面的极性基团相互作用形成主价键(I)或氢键(II)。 R 端基一般为乙烯基、环氧基、硫醇、 γ 氨基、氰基、甲基丙酰氧基、苯胺基等,这些基团能够参加橡胶或树脂的官能反应,从而使金属和橡胶或树脂“偶联”起来。

为改善硅烷的粘接稳定性,对偶联剂 R 端基反应活性,偶联剂并用和其他因素的影响作



了如下试验。

1. 偶联剂对胶料硫化特性的影响

粘接层是胶料和偶联剂共混系统。热硫化时粘接层内既存在着硫化剂对高分子链的交联作用,也有偶联剂与橡胶分子的官能反应。深入研究偶联剂对胶料硫化速度和交联密度的影响能够反映出偶联剂参与交联反应的活泼程度。如果胶料中含偶联剂后硫化速度推迟,交联密度有较大的降低或阻止硫化,那么就不可能有良好的粘接性能。

硅烷偶联剂品种很多,但能够与氟橡胶发生官能反应的一般是含胺基、乙烯基、环氧端基的硅烷。将各种含胺基硅烷按等官能团重量加入胶料内,其硫化曲线如图1。曲线表明,含脂肪族伯双胺硅烷的胶料(1)有较高的交联密度和较快的反应速度,含伯单胺硅烷的胶料

*报告全文曾在1982年全国第二次特种高分子材料学术报告会进行交流。

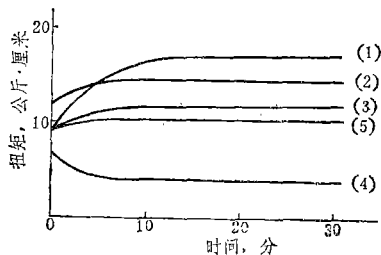


图 1 含各种氨基硅烷氟胶料的硫化曲线
(测试温度 $173\pm 1^{\circ}\text{C}$)

- (1) 含己二胺基甲基三乙氧基硅烷的胶料;
- (2) 含 γ 氨丙基三乙氧基硅烷的胶料;
- (3) 含 γ (二乙基三胺)丙基三乙氧基硅烷;
- (4) 含苯胺甲基三乙氧基硅烷;
- (5) 空白胶料(无硫化剂和偶联剂)。

(3) 反应活性稍差,含芳香族伯单胺硅烷的胶料在试验条件下不能产生交联反应。所以脂肪族伯双胺硅烷具有较高的反应活性。

不同R端基硅烷对各种硫化体系氟胶料硫化曲线的影响如图2。四种偶联剂分别加入FA

胶料中,使硫化速度和交联密度有显著的增加,其中以己二胺基、环氧丙氧基硅烷的效果最明显,这是由于反应活性高的己二胺基参与交联反应和强碱性(pH值为11)促进硫化速度的结果。FB胶料硫化速度快模数高,加入偶联剂后所有曲线的扭矩均有下降,唯有己二胺基甲基、环氧丙氧基硅烷对胶料的硫化速度有促进作用,乙烯基、氰基硅烷起着阻止硫化的作用。FC胶料硫化速度比较缓慢,加入偶联剂后硫化速度有显著的提高,其中己二胺基、环氧丙氧基硅烷效果最明显,乙烯基、氰基硅烷促进效果稍差。除含环氧端基硅烷的胶料剪切模数有降低外,其余均高于FC胶料的模数。FD胶料中加入己二胺基硅烷后,硫化速度和交联度有显著的提高。不加硅烷的FD胶料加热30分钟交联反应还未完成,加入硅烷后10分钟硫化曲线趋于平坦,这可能是己二胺基参与硫化反应的结果。其余三种偶联剂均使硫化速度和模数有不同程度的降低,甚至阻止交联反应。

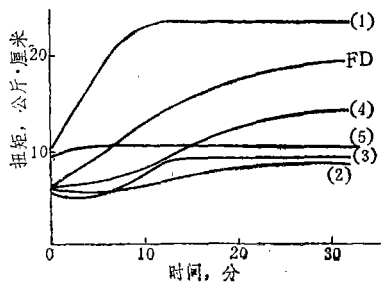
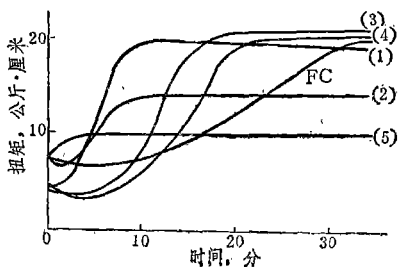
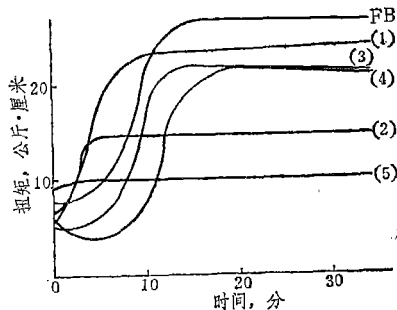
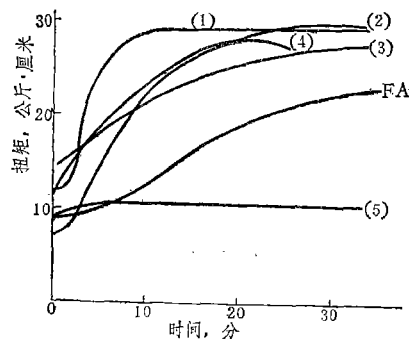


图 2 各种偶联剂对不同硫化体系胶料硫化特性的影响(测试温度 $173\pm 1^{\circ}\text{C}$)

FA: 硫化系统为氢醌-四丁基氢氧化铵-双肉桂叉1.6己二胺; FB: 含双酚AF-苄基三苯基氯化磷硫化剂; FC: 含双酚AF-二苯并18王冠-6硫化剂; FD: 含双肉桂叉1.6己二胺硫化剂。(1) 含己二胺基甲基三乙氧基硅烷; (2) 含 γ (2.3环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷; (3) 含 γ 氨丙基三乙氧基硅烷; (4) 含乙烯基三乙氧基硅烷; (5) 空白胶料(无硫化剂和偶联剂)。

总之，偶联剂对各种硫化系统胶料的作用是不同的：己二胺基硅烷对四种胶料都表现出较强的作用。环氧丙氧基硅烷对FA、FB、FC胶料有一定促进作用，而对FD胶料有阻止交联作用。氰基硅烷对FA、FC胶料的硫化有促进，乙烯基硅烷能加速FA、FC胶料的硫化反应。偶联剂对胶料硫化特性的影响可间接地反映R端基参加反应的能力和硅烷介质酸碱性的影响，但不能代替粘接试验。这种研究方法已被试验所证实：上述偶联剂对FA、FC胶料有较强的相互作用，用其配制胶粘剂，强度可达50~70公斤/厘米²，而对FB、FD胶料促进作用较弱，其粘接性能也略差，仅有30~40公斤/厘米²。

2. 偶联剂对金属表面的浸润性

金属表面的浸润性是保证良好粘接的必要条件。当胶粘剂的表面张力小于润湿金属表面所需的临界张力时便形成低（零）接触角，即胶粘剂流布于被粘表面。各种偶联剂在金属表面的接触角如表1。试验数据表明，上述偶联剂

对所列金属和橡胶均有良好的浸润性，其中乙烯基、苯胺基、氰基硅烷迅速流布金属表面。己二胺基、γ氨基、环氧丙氧基硅烷的接触角亦属低接触角(20°以内)液体。试验表面在空气暴露五天后，虽受空气中灰尘和水分污染接触角有所增加，但仍具有较好的浸润性。涂有偶联剂的金属表面对油和水都有较小的接触角，因而粘接表面容易被油类等有害介质所污染。

3. 水分、酸等因素对粘接性能的影响

偶联剂的配合使用可提供适合不同硫化系统的多种官能团，并能调节硅烷水解速度。根据硅烷的反应活性和浸润性进行了配比试验。试验表明，四种偶联剂对粘接强度均有一定的影响，其中己二胺基和环氧丙氧基硅烷的效果最为显著。

硅烷的水解是在水、酸或碱的作用下发生的，而且水解产物易于进一步缩合。在基本配方中加入少量水或酸改变水解反应的环境，对粘接性能的影响如图3、4。少量的水分对硅烷的水解是必要的，而含水量超过1%时粘接强度

表 1 各种偶联剂在不同表面上的接触角（测试温度15~18℃）

底板和清洗条件	偶联剂名称 接触角，度	己二胺基 甲基三乙 氧基硅烷	γ 氨基丙基 三乙氧基 硅 烷	γ (2,3环 氧丙氧基) 丙基三甲 氧基硅烷	γ 氰丙基 三乙氧基 硅 烷	γ(二乙基 三胺)丙 基三乙氧 基 硅 烷	乙烯基三 乙氧基硅 烷	苯胺甲基 三乙氧基 硅 烷
45° 钢	A*	13~17°	4~7°	13~15°	流 平	25°	流 平	流 平
	B*	21~22°	4~8°	14~15°	流 平	27~30°	流 平	流 平
铝 合 金	A	9~13°	9°	16°	流 平	21~22°	流 平	流 平
	B	16~20°	8~9°	14~15°	流 平	25~30°	流 平	流 平
阳极化铝合金	A	14~16°	8~9°	16~17°	流 平	19~20°	流 平	流 平
	B	17~18°	9°	15~16°	流 平	19~20°	流 平	流 平
紫 铜	A	13~15°	9~10°	9~10°	流 平	25~29°	流 平	流 平
	B	17~20°	8~10°	14~15°	流 平	24~28°	流 平	流 平
钛 合 金	A	10~11°	8~9°	13~14°	流 平	25~30°	流 平	流 平
	B	16~21°	6~7°	25°	流 平	29~31°	流 平	流 平
FX-2氟橡胶	A	24~26°	12°	35~37°	21~23°	25~26°	流 平	18~20°
	B	25°	8~10°	38~39°	18~21°	25~27°	流 平	20~21°

A*：试样表面先用汽油清洗二遍，再用乙酸乙酯清洗一遍，待表面干燥后进行测定。

B*：上述清洗的试样在12~18℃无防尘设施试验室内露置五昼夜后进行测定。

开始降低,这是因为过量的水分在粘接层内起着隔离剂作用。硅烷溶液的pH值在8以上时粘接剂具有良好的粘接强度,而呈酸性时即失去粘接能力,因为氟碳弹性体只有在高温碱性环境下才能脱出氟化氢生成反应的活性点。

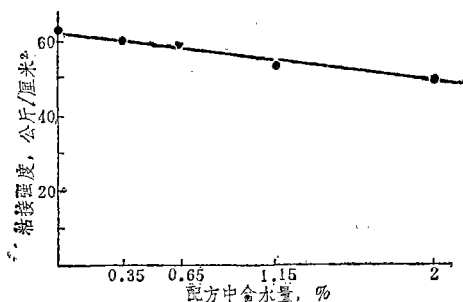


图 3 硅烷中水分对粘接性能的影响

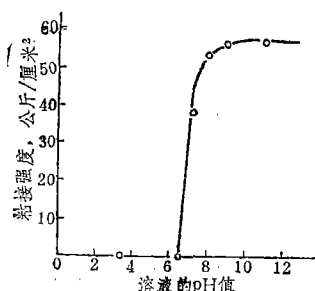


图 4 溶液pH值对粘接性能的影响

三、工艺条件的选择

粘接性能的优劣不仅取决于胶粘剂的配方,而且和工艺条件、环境因素、被粘物表面状态有密切关系。现以FA胶料与45#钢为粘接对象,对上述硅烷配制的FXY-4胶粘剂进行工艺参数的选择。

硅烷水解后容易自聚成有机硅的多聚体,这种白色的生成物组织疏松,没有粘附能力,所以偶联剂都采用低浓度溶液以获得单分子层。试验表明,在粘接面涂一层硅烷能得到最佳粘接效果。试样涂胶后在一定的温度下晾置促使其水解,水解反应的温度主要取决于偶联剂自身的活性,温度高些有利于水解反应,但

也会带来钢的锈蚀和硅烷的自聚现象。FXY-4胶粘剂具有较高的活性,室温下晾置就能得到较好粘接效果。涂胶试样停放72小时仍具有良好的粘接强度,但在放置过程中应防止灰尘和油脂的污染。涂胶环境的温湿度对粘接性能无明显的影响,但在高温高湿度下暴露时间不要过长,以防止金属的锈蚀和硅烷的自聚。

硫化过程中温度、时间和压力对粘接性能的影响如图5、6、7。试验表明,对于FXY-4胶粘剂在胶料各自硫化温度下都能获得良好的粘接性能。对于硫化速度慢的双肉桂叉1.6己

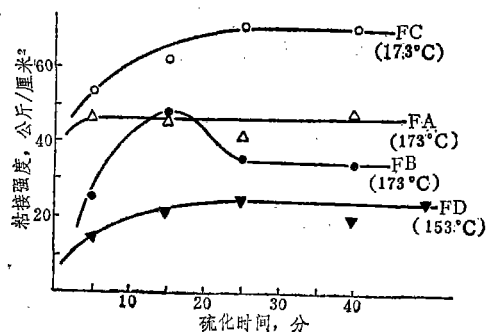


图 5 硫化时间对粘接性能的影响

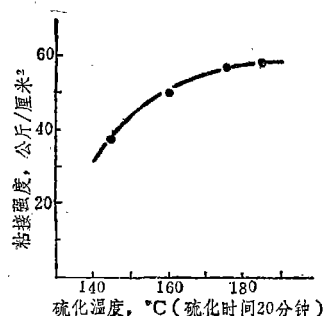


图 6 硫化温度对粘接强度的影响

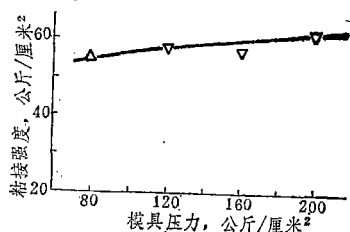


图 7 硫化压力对粘接性能的影响
(温度173°C时间20分钟)

二胺、皇冠醚胶料可取30分钟，对于氢醌-四丁基氢氧化铵-双肉桂叉1.6己二胺胶料可选15~20分钟，而硫化速度快的双酚AF-苯基三苯基氯化磷系统要少于20分钟，时间过长脱模时易损坏。在所测压力范围内，压力对粘接性能无明显的影响，当压力超过80公斤/厘米²时就能保证粘接件紧密的结合。

四、FXY-4粘接剂的性能

1. 粘接性能

对各种硫化系统氟橡胶与金属的粘接性能如表2。

2. 耐热空气、油料老化性能

表 2

橡胶 金属底板 粘接强度 (公斤/厘米 ²)	氢醌-双肉桂叉1.6 己二胺-四丁基氢氧 化铵硫化系统氟橡胶 (FA)	双酚AF-苯基三 苯基氯化磷硫化 系统的氟橡胶 (FB)	双酚AF-二苯并 18王冠-6硫化系 统的氟橡胶 (FC)	双肉桂叉1.6 己二胺硫化系 统的氟橡胶 (FD)
45°碳钢 (喷砂)	53	35	70	25
铝合金 (阳极化)	43	33	—	—
钛合金 (喷砂)	49	31	—	—
黄铜 (喷砂)	39	—	—	—

用FXY 4粘接的氟橡胶与金属件，在热空气和航空油料中性能变化如表3。该胶粘剂存

放18个月后粘接强度无明显变化，对金属也无腐蚀作用。

表 3

橡胶 金属 试验条件	氢醌-双肉桂叉1.6己二胺-四丁 基氢氧化铵系统胶料 (FX-2)			双酚 AF-苯基三苯基氯化磷硫化 系统胶料 (FB)		
	45° 钢	铝合金	钛合金	45° 钢	铝合金	钛合金
	扯离强度 (公斤/厘米 ²)					
耐热空气老化性能:						
200°C×200小时	54	44	40	38	31	24
250°C×100小时	47	31	—	37	—	32
耐航空油料性能:						
Rp-1燃油150°C×200小时	46	46	47	43	49	41
YH-10液压油150°C×200小时	50	43	52	54	57	46
Hp-8滑油150°C×200小时	55	51	56	53	54	53
4109合成滑油180°C×200小时	34	38	36	26	29	32
高温粘接强度 (200°C停放10分钟)	>15	—	—	6.2	—	—

五、结 论

1. FXY-4能良好地粘接四种硫化体系的氟橡胶与钢、铝、钛合金，具有优异的耐热、耐航空油料和较高的高温粘接强度。该胶粘剂性能稳定，工艺简便，贮存期长，适于作氟橡胶与金属的高温粘接剂。

2. 偶联剂对各种硫化体系氟橡胶硫化曲线的影响是不同的。己二胺基甲基三乙氧基硅烷使上述四种胶料的硫化速度加快，交联密度增加，表明该硅烷具有较高反应活性，是氟橡胶用的较好的偶联剂。

3. 所用硅烷对金属表面具有良好的浸润性能，但容易被油类等有害物质所污染，在粘接工艺上必须加以注意。