

新型硅烷类胶黏剂在氟橡胶与钢粘接中的应用研究

Research on the Application of a Newly Silane Adhesive
in Bonding Fluorine Rubber to Steel

颜录科¹, 寇开昌¹, 哈恩平²

(1 西北工业大学理学院 应用化学系,

西安 710072; 2 石家庄石焦化工有限责任公司, 石家庄 050031)

YAN Lu-ke¹, KOU Kai-chang¹, HA En-ping²

(1 Applied Chemistry Department, School of Science,

Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2 Shijiazhuang Shijiao Chemical Co., Ltd, Shijiazhuang 050031, China)

摘要: 采用自制的六亚甲基四胺-间苯二酚络合物与 KH-550, A-151 两种硅烷偶联剂以及其他助剂等制备了可用于氟橡胶与金属粘接的 FM 胶黏剂, 与 Chemlok 607 胶黏剂和合神 FA-1 胶黏剂进行了胺类硫化的氟橡胶与钢粘接的对比实验, 研究了粘接机理。结果表明: 等摩尔比的六亚甲基四胺-间苯二酚络合物是优良的粘合促进剂, 所制备的 FM 胶黏剂用于胺类硫化的氟橡胶与钢粘接时平均拉剪强度大于 5MPa, 最高可达 6.28MPa, 综合性能优于 Chemlok 607 和合神 FA-1。络合物分解生成具有活性亚甲基的物质, 促进氟橡胶与硅烷偶联剂生成化学键, 同时, 这些活性物质在硫化过程中生成多种具有氮亚甲基结构特征的、含有大量活性基(-OH)的氨基树脂, 提高了与金属的粘接力。

关键词: 氟橡胶; 钢; 粘接; FM 胶黏剂

中图分类号: TQ433.4⁺38 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)07-0040-04

Abstract: Adhesion between metal and fluorine rubber is a difficult problem. The objective of this work was to improve adhesion properties in bonding metal with fluorine rubber. Prepared the complex from urotropine and resorcinol, adopted two kinds of silane coupling agents KH-560, A-151 and other agent developed FM adhesive, compared with Chemlok 607 adhesive and FA-1 adhesives in bonding steel to fluorine rubber vulcanized by amine compound at the same experimental conditions. The result showed that 1:1 complex formed between urotropine and resorcinol is an ideal accelerant agent for FM adhesive in bonding steel to fluorine rubber vulcanized by amine compound, its property in shear by tension loading exceeds 5MPa, can achieve 6.28MPa, that is superior to Chemlok 607 and FA-1. The complex decomposes activated substances with methylene, can promote formation the chemical bond between fluorine rubber and silane coupling agent; meanwhile, these activated substances can produce many kinds of amino resin containing a large number of activated function (-OH) in the course of vulcanization, and improves adhesion forces with metal.

Key words: fluorine rubber; steel; bonding; FM adhesive

氟橡胶因其独特的性能在航空、航天及国防工业等领域得到了广泛应用。但由于氟橡胶氟碳分子的高键能和饱和性以及在其自身表面张力与反应点等方面与其他材料存在明显差异, 因而很难与其他材料粘合, 一直是粘接领域的难题。在实际应用中, 尤以氟橡胶与金属材料的粘接较困难^[1,2]。

硅烷类胶黏剂一直都是氟橡胶与金属粘接领域的研究热点, 同时也是品种最多、应用最广泛的一种。开

发成功的高效胶黏剂包括 Chemlok(开姆洛克), Metalok, Tylok, Thxion(罗门哈斯)等。美国洛德公司的 Chemlok 607 就是普遍应用于硅橡胶、氟橡胶与金属粘合的硅烷类专用胶黏剂^[3]。此外, 青岛密封工业公司的 FZ-1 粘合剂^[4,5]与济南合神科技发展有限公司的合神 FA-1 胶黏剂是目前国内较成功的用于氟橡胶与金属粘接的硅烷类胶黏剂。

在研究氟橡胶-金属的粘接时, 发现硅烷类胶黏剂

并不是对氟橡胶与金属都具有良好的粘接效果,它与氟橡胶粘接性好但却与金属粘接性差。国内外该领域的许多研究也都证明了这一点^[5-8]。

本工作受轮胎和橡胶制品工业生成中六亚甲基四胺-间苯二酚直接粘合机理的启发,采用自制的六亚甲基四胺-间苯二酚络合物与 KH-550、A-151 两种硅烷偶联剂以及其他助剂等制备了氟橡胶与金属粘接的 FM 胶黏剂,解决了硅烷类胶黏剂与金属粘接性差的问题,提高了胺类硫化的氟橡胶与钢粘接的拉剪强度,综合性能优于 Chemlok 607 和 FA-1。

1 实验

1.1 原材料

氟橡胶,牌号为 2641B,上海三爱富新材料股份有限公司生产。六亚甲基四胺,分析纯,天津大茂化学仪器供应站生产。间苯二酚,分析纯,湘中精细化学品厂生产。γ-氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)、乙烯基三乙氧基硅烷(A-151)哈尔滨化工研究所。甲醇,分析纯,天津化学试剂三厂生产。丙酮,分析纯,天津市东丽区天大化学试剂厂生产。云母粉,400 目,石家庄辰兴实业有限公司生产。Chemlok 607,美国洛德公司产品。FA-1,济南合神科技发展有限公司产品。其他均为市售工业产品。

1.2 试样制备

络合物 将一定量的间苯二酚与六亚甲基四胺分别溶于一定量的丙酮和蒸馏水中,然后将两种溶液混合并转移至 250mL 圆底烧瓶中,搅拌,加热升温至 50℃,恒温 2h。反应完全后,静置冷却 24h,抽滤,用丙酮洗涤,干燥,即得白色络合物。

FM 胶黏剂 首先将 KH-550 与 A-151 按 2:1 的质量比倒入盛有一定量溶剂的容器中,加入适量的催化剂及其他辅助成分,充分搅拌使混合均匀;然后在所得胶液中加入 3%(质量分数)的六亚甲基四胺-间苯二酚络合物,搅拌使完全溶解,即得 FM 胶黏剂(将未加络合物的胶液称为 FM 原胶液,以示区别)。密封存放于阴凉处待用。

氟橡胶混炼胶 氟橡胶实验胶料的配合、混炼、硫化设备和操作程序按 GB 6038-85 在广东省湛江机械厂生产的 JT G-52 型开放式炼胶机上进行,氟橡胶试样停放和实验的标准温度、湿度及时间按 GB 2941-82 设定。

粘接件 先将规定尺寸的 45[#] 钢试件用 80[#] 砂纸,从纵向、横向分别打磨,直至表面无锈;然后用丙酮清洗进行脱脂。晾干后将胶液用毛刷均匀涂于金属片

上,胶层应尽量薄。待胶层表面晾干后,将试件放入模具,搭接规定尺寸的氟橡胶混炼胶胶料,叠合,加压硫化。

一段硫化在西安机床附件厂生产的 50t 平板硫化机上进行,硫化温度 150℃,硫化时间 30min。二段硫化在重庆银河实验仪器有限公司生产的高温实验箱上以阶段升温的方式进行,先经 1h 由室温升温至 100℃,再经 1h 升温至 150℃并保温 1h,然后经 2h 升温至 200℃并保温 12h,最后自然冷却至室温。

1.3 分析与测试

硫化橡胶与金属粘接拉伸剪切强度测试按 GB/T 13936-92 在德国 Fabrik Louis Schopper 公司生产的 10kN 拉力实验机上进行。采用日本日立公司生产的 HITACHI S-570 型扫描电子显微镜(SEM)研究拉剪破坏界面。

2 结果与讨论

2.1 络合物对粘接性能的影响

主要考察了络合物对 FM 胶黏剂拉剪强度的影响,加入不同络合物的 FM 胶黏剂及其原胶液用于胺类硫化的氟橡胶与金属粘接时拉剪强度见表 1,表中也列出了拉剪测试时的破坏类型。

表 1 FM 胶黏剂用于氟橡胶-钢粘接时的粘接性能

Table 1 Adhesion properties of FM adhesive in bonding steel to fluorine rubber		
Accelerant agent	Property in shear by tension loading, τ /MPa	Destructive models
Original FM	3.26 ^a	Metal
Complex of urotropine and resorcinol (1:1)	5.63 ^b	Rubber ($\geq 50\%$)
Complex of urotropine and resorcinol (1:2)	5.00	Rubber (10%~20%)

^a Maximum value; ^b Average value, hereinafter same

由表 1 可以看出,络合物对 FM 胶黏剂的拉剪强度影响很大,加入六亚甲基四胺-间苯二酚的 1:1(摩尔比,下同)络合物可使拉剪强度提高 72.7%,1:2 络合物可使拉剪强度提高 53.4%。与多数硅烷类胶黏剂一样,FM 原胶液与金属的粘接效果不好,拉剪破坏发生在金属表面。加入络合物后破坏形式大大改善,由胶黏剂与金属间破坏转变为部分橡胶破坏,提高了与金属的粘接力,克服了硅烷类胶黏剂与金属粘接效果不好的缺陷。对拉剪测试试样破坏面表面形貌的研究也证明了这一点,加入 1:1 络合物时橡胶破坏比例高于 50%,加入 1:2 络合物时橡胶破坏为 10%~20%。相比之下,1:1 络合物是优良的粘合促进剂,

可显著提高 FM 胶黏剂的粘接性能。

间苯二酚与六亚甲基四胺络合物在 FM 胶黏剂中作为粘合促进剂的作用机理与轮胎和橡胶制品生产中采用的由间苯二酚和六亚甲基四胺或它们与白炭黑并用的 HRH 体系基本相似, 可提高橡胶与增强体的粘接强度, 并明显改善橡胶制品的其他物理力学性能。

络合物不稳定, 它既可以离子形式也可以氢键形式存在, 也可分解成原始组分。即使在高温下也趋于生成氢键和离子形式, 但主要以氢键形式存在。由于氢键的积极影响, 络合物的活性高于间苯二酚和六亚甲基四胺机械混合物, 使其在低于 200℃时就开始分解生成具有活性亚甲基的物质, 促进氟橡胶与硅烷偶联剂生成化学键, 实现良好粘接^[9, 10]。

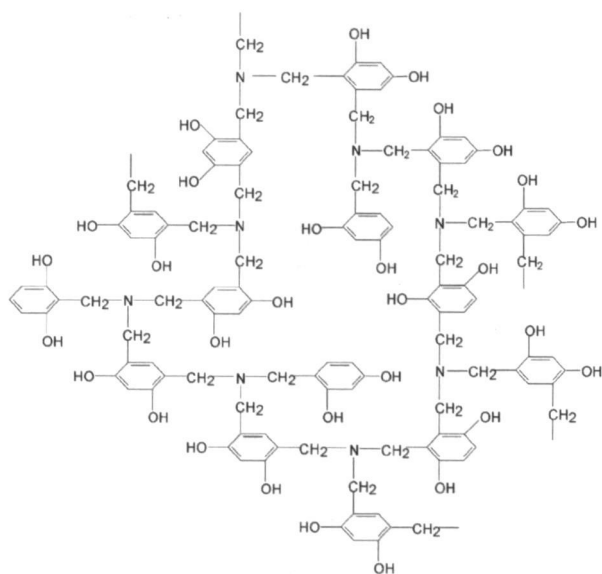


图 1 间苯二酚-六亚甲基四胺型氨基树脂结构

Fig. 1 Molecular structure scheme of resin from urotropine and resorcinol

同时, 在硫化过程中络合物分解出的间苯二酚与六亚甲基四胺也可生成多种含有氮亚甲基结构特征的活性氨基间苯二酚树脂^[11]。如果提高硫化温度, 活性氨基间苯二酚树脂会发生进一步的交联反应, 最终生成具有典型的氨基亚甲基结构特征的树脂, 见图 1。这些氨基树脂分子中, 均含有大量的活性基(—OH), 可与金属进行粘合反应并与橡胶进行硫化反应, 从而提高了 FM 胶黏剂与金属的粘接力。

2.2 硫化压力对粘接性能的影响

硫化压力对胶黏剂拉伸剪强度的影响见表 2。实验表明, 硫化压力的升高可使拉伸强度有小幅度的提高, 但影响不是很明显。为进一步研究硫化压力对粘接性能的影响, 通过 SEM 对采用不同硫化压力制备的粘接件拉伸破坏后的表面形貌进行了研究(见图 2)。图

2a 为硫化压力不足时粘接件破坏面的 SEM 照片图 2b 为压力没有一直作用在一段硫化全过程时粘接件破坏面的 SEM 照片。

表 2 硫化压力对 FM 胶黏剂拉伸剪强度的影响

Table 2 Effects of vulcanizing pressure on property in shear by tension loading of FM adhesive

Vulcanizing pressure/ MPa	Property in shear by tension loading, τ /MPa
2.0	5.63
2.5	5.78

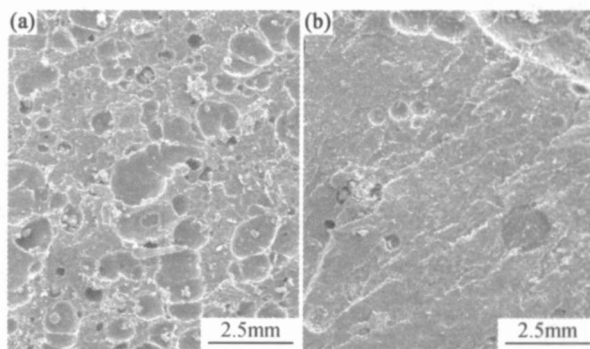


图 2 粘接试件经拉剪破坏的表面形貌

(a) 硫化压力不足; (b) 压力未一直作用在一段硫化全过程

Fig. 2 SEM morphology for destructive surface in shear by tension loading of adhesion samples by FM adhesive

(a) inadequate pressure; (b) discontinuous pressure

由图 2 发现, 在氟橡胶内部存在着大量气孔和缺陷。这是因为在一段硫化时, 由于硫化压力不足或压力没有完全作用到氟橡胶上, 在氟橡胶内部与外界之间产生压力差, 致使氟橡胶硫化时生成的小分子物质不能及时排出, 形成了气泡, 从而在氟橡胶内部产生缺陷, 这些缺陷会导致氟橡胶在较小的应力的作用下发生断裂。在早期的实验中也证明了这点, 拉剪测试时部分粘接件在受应力很小的情况下(低于 2.0MPa)就发生断裂, 而且是 100% 的橡胶破坏。为了避免这些缺陷, 从而真实地反映出胶黏剂的粘接强度, 采取在一段硫化时逐步加压。对改进工艺后的氟橡胶进行测试发现, 改进工艺后氟橡胶内部几乎没有气孔等缺陷, 其破坏界面的 SEM 见图 3(左右两图分别为同一测试面在不同放大倍数时的 SEM 形貌, 比例尺已在图中标明)。

从而可以得出, 硫化压力对粘接强度的影响较小, 只要能够保证胶料充满模腔, 并作用在一段硫化的整个过程中即可^[12]。

2.3 与国内外同类胶黏剂的比较

应用 Chemlok607 胶黏剂、合神 FA-1 胶黏剂与

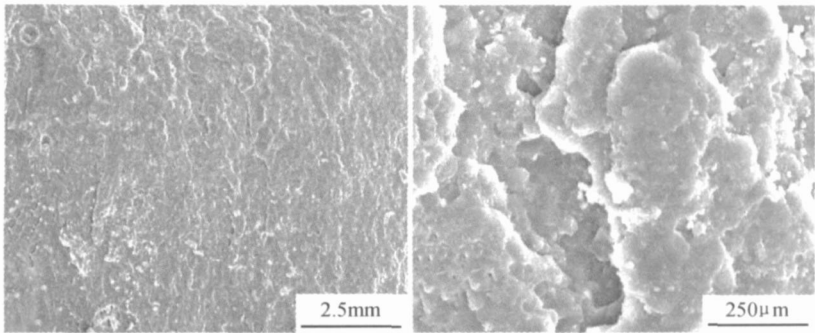


图3 改进加压工艺后粘接试件经拉剪破坏的表面形貌
Fig.3 SEM morphology for destructive surface in shear by tension loading of rubber by FM adhesive after changed pressure

FM 胶黏剂进行了胺类硫化的氟橡胶与钢粘接的对比实验,在同等实验条件下分别制备拉剪试样并进行测试,结果见表3。

表3 氟橡胶-钢粘接用胶黏剂的性能比较
Table 1 Adhesion properties of the steel to fluorine rubber bonding agents

Adhesives	Property in shear by tension loading, τ /MPa	Destructive models
Chemlok 607	3.47 ^b	Metal
FA-1	4.88	Rubber ($\geq 20\%$)
FM ^a	5.63 ^c	Rubber ($\geq 50\%$)

^a 1:1 complex of urotropine and resorcinol; ^b Maximum value, hereinafter same; ^c Average value.

从表3可以看出,无论 Chemlok 607 还是合神 FA-1,其拉剪强度均没有 FM 胶黏剂的高。用 Chemlok 607 胶液制备的试件破坏类型不好,一般均为金属与胶黏剂间破坏,只有在少数情况下为橡胶与胶黏剂间破坏,破坏面上黏附的橡胶层不足 5% 且不连续,拉剪强度也不高,与金属粘接性差。合神 FA-1 与 FM 胶黏剂也属于硅烷类胶黏剂,均在一定程度上解决了硅烷类胶黏剂与金属粘接性不好的问题,所制备的试件均为不完全的橡胶内聚破坏(合神 FA-1 大于 20%, FM 大于 50%)。显然,FM 胶黏剂的粘接效果最佳,破坏形式理想,是氟橡胶与金属粘接用的优良胶黏剂。

3 结论

(1) 采用自制的六亚甲基四胺-间苯二酚络合物与 KH-550, A-151 两种硅烷偶联剂以及其他助剂等制备的 FM 胶黏剂与金属粘接性好,解决了硅烷类胶黏剂与金属粘接性差的问题,改善了 FM 原胶液的粘接性能。

(2) 使氟橡胶-金属粘接件的破坏类型在很大程度

上有所改善,橡胶破坏大于 50%。相比之下,1:1 络合物对 FM 胶黏剂的促进作用最显著。

(3) FM 胶黏剂用于胺类硫化的氟橡胶与钢粘接时平均拉剪强度大于 5MPa,最高可达 6.28MPa,综合性能优于 Chemlok 607 和 FA-1。

参考文献

[1] 森邦夫,李书春.氟橡胶的直接硫化粘接[J].橡胶译丛,1996,23(4):219-221
[2] 雷海军.低压缩永久变形氟橡胶与铝合金粘合的研究[J].特种橡胶制品,1996,3(17):1-6
[3] 尹仪成.橡胶与金属粘合概述[J].中国胶黏剂,1999,17(3):38-41.
[4] 刘振华,刘印文.氟橡胶与金属粘合的 FZ-1 粘合剂[J].橡胶工业,1995,42(2):111-113.
[5] 马忠禄,陈益民,朱涛,等.三种粘合剂在氟橡胶与金属粘合实验中的对比[J].橡胶工业,1994,41(8):472-474.
[6] 陈福喜,陈晓晖.硅烷偶联剂在有机胶黏剂中的应用[J].杭州科技,2002,(4):42-43.
[7] 张洪雁,谭光志.氟橡胶与金属硫化粘接用硅烷偶联剂的研究[J].橡胶工业,1993,40(1):9-13.
[8] 高福年.氟橡胶与黑色金属的热硫化粘合实验[J].橡胶工业,1994,41(7):426-427.
[9] KAYNAK C, CELIKBILEK C, AKOVALI G. Use of silane coupling agents to improve epoxy - rubber interface[J]. European Polymer Journal, 2003, 39: 1125-1132.
[10] 刘大华.合成橡胶工业手册[M].北京:化学工业出版社,1991.
[11] 蒲启君.橡胶与骨架材料的粘合机理[J].橡胶工业,1999,46(11):683-695.
[12] 刘锦春,姜尚奇,陈忠海,等.橡胶与金属粘接性能的影响因素[J].粘接,2003,24(5):10-12.

收稿日期:2006-11-08;修订日期:2007-01-20
作者简介:颜录科(1979—),男,博士研究生,主要从事含氟聚合物的研究,联系地址:西北工业大学理学院应用化学系(710072)。E-mail:yanlk79@yahoo.com.cn