

收稿日期: 2009-12-22

作者简介: 王德志(1973-), 男, 副研究员, 主要从事结构胶粘剂、橡胶型胶粘剂的研究与开发工作, 已发表论文20余篇。

E-mail:wangdezhi918@hotmail.com.

金属橡胶热硫化型底胶的研制

王德志, 曲春艳, 冯浩

(黑龙江省科学院石油化学研究院, 黑龙江 哈尔滨150040)

摘要: 研制了一种酚醛-橡胶型底胶, 探讨了主要组分对底胶性能的影响。实验结果表明, 以 $n_{\text{甲酚}} : n_{\text{苯酚}} : n_{\text{氯化橡胶}} = 2.25 : 1 : 0.1$, 在65℃/3h合成的甲阶酚醛树脂具有高羟基含量, 能满足底胶主体树脂要求; 当该酚醛树脂100质量份、氯化橡胶60~80份、硅烷偶联剂10~15份、钛白粉30~35份时底胶具有较高强度, 扯离强度4.0 MPa以上, 剥离强度3.0 kN/m以上, 且试件破坏形式主要为橡胶内聚破坏。该底胶作为单涂层胶粘剂可实现极性橡胶与金属的热硫化粘接, 与相适应的面胶配合构成的双涂层胶接体系还可实现非极性橡胶与金属或复合材料的热硫化粘接, 目前已在金属橡胶胶接领域获得了应用。

关键词: 底胶; 热硫化; 扯离强度; 剥离强度; 单涂层胶粘剂; 双涂层胶接体系

中图分类号: TQ433.4*31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-5922(2010)04-0054-04

金属-橡胶胶接体系已广泛应用于许多工业领域, 如机械工程、建筑、船舶及军事工业中履带式装甲车辆负重轮、履带板及履带衬套的粘接等。其优点是: 粘接的试件性能优良, 施工工艺简便。本文研制了一种以甲阶酚醛树脂为主体树脂, 氯化橡胶为成膜剂, 硅烷偶联剂为交联剂, 钛白粉为无机填料的底胶。该底胶对金属和复合材料的湿润性和粘接性好, 作为单涂层胶粘剂可实现极性橡胶与金属的热硫化粘接; 该底胶对各种面涂型胶粘剂有良好的相容性和粘接性, 2者构成的双涂层胶接体系^[1]可解决非极性橡胶与金属(复合材料)的热硫化粘接。

1 实验部分

1.1 主要材料

氯化天然橡胶(CNR), 黏度60 mPa·s, 江苏响水县瑞泽化工有限公司; KH-560, 南京曙光化工厂; 钛白粉, 上海江沪钛白化工制品有限公司; 甲阶酚醛树脂, 自制; 二甲苯、甲基异丁基甲酮, 试剂级; J-215三元乙丙橡胶胶液, J-251酚醛橡胶型膜状胶粘剂为黑龙江省石油化学研究院定型产品, 在本研究中作面胶使用。

1.2 底涂胶粘剂的制备

1) 甲阶酚醛树脂的制备

在装有温度计、搅拌器和回流冷凝管的三口烧瓶中, 按比例加入一定量的苯酚和氢氧化钾水溶液, 开动搅拌升温至一定温度, 滴加甲醛水溶液(37%), 通过滴加速度控制反应温度。反应结束后用盐酸中和至中性再减压脱水, 得到甲阶酚醛树脂。

2) 底涂胶粘剂的制备工艺

按比例称取甲阶酚醛树脂、氯化天然橡胶投入到装有二甲苯-甲基异丁基甲酮混合溶剂的容器中, 在搅拌状态下溶解完全。称取定量的硅烷偶联剂倒入容器中继续搅拌均匀, 最后加入无机填料, 高速搅拌分散均匀, 再经过胶体磨研磨至细度为3~6 μm, 即得到底胶。

1.3 被粘材料及其表面处理

LY-12CZ铝合金, 磷酸阳极化处理; 45#碳钢, 喷砂处理; 树脂基复合材料, 砂纸打磨; 各种橡胶混炼胶: 胶接前需重新混炼并压片。

1.4 胶接工艺

1) 单涂层胶粘剂的胶接工艺

首先在金属或复合材料表面喷涂或刷涂底胶, 其厚度5~10 μm; 室温晾置40 min或于80℃烘10 min。将极性橡胶生胶片贴在底胶处理后的金属表面, 模具加压或热压罐真空加压。

2) 双涂层胶接体系的胶接工艺

首先按单涂层胶接工艺刷涂底胶,然后在底胶处理过的金属(或复合材料)表面和被粘非极性橡胶表面涂刷相适应的面胶,15 min后将二者合拢,模具加压或热压罐真空加压。

3) 硫化条件

硫化温度140~160℃;固化压力,模压 ≥ 3 MPa,热压罐加压 ≥ 0.3 MPa;硫化时间40~60 min。

1.5 分析及测试

红外分析:采用WQF-410红外光谱仪,用溴化钾压片法测定酚醛树脂的红外光谱。

热分析:采用差热扫描量热仪(PERKIN ELMER DSC7),升温速度10℃/min。

扯离强度:按GB/11211—2009测定。

180°剥离强度:按GB/T15254—1994测定。

2 结果与讨论

2.1 主粘料对底胶性能的影响

通过试验,以 $n_{\text{甲醛}}:n_{\text{苯酚}}:n_{\text{氢氧化钠}}=2.25:1:0.1$,于65℃反应3 h合成的酚醛树脂作为底胶的主粘料获得了较好的粘接强度,作为单涂层胶粘剂胶接丁腈橡胶与铝合金扯离强度达到了5.0 MPa以上,且试件破坏为橡胶内聚力破坏。通过红外光谱分析树脂化学结构特点与性能关系,见图1。

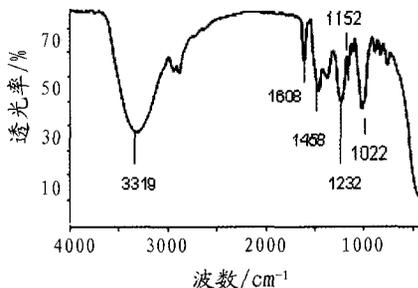


图1 甲阶酚醛树脂的红外谱图
Fig.1 FT-IR spectrum of resole resin

图1中,3319 cm^{-1} 处是-OH的伸缩振动吸收峰,强且宽;1608 cm^{-1} 和1458 cm^{-1} 处是苯环C=C双键的振动吸收峰;1232 cm^{-1} 处是酚羟基的Ph-O的伸缩振动吸收峰;1152 cm^{-1} 处是醚键 $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ 的对称伸缩振动吸收峰;1022 cm^{-1} 处是苯羟基的 $\text{PhCH}_2\text{-O}$ 伸缩振动吸收峰,其吸收很强,具有高羟基特性的甲基酚醛树脂得到了定性分析,用碘量法测定树脂羟甲基含量^[2],其质量分

数达到了30.8%的较高值。底胶主粘料中的羟甲基和二亚甲基醚键可与金属氧化物反应生成螯合物,与金属表面可形成强化学吸附作用;羟甲基还可与橡胶分子中的双键形成氧杂萘结构,对橡胶有特殊的硫化作用。因此,粘接强度较高。

2.2 成膜剂对底胶性能的影响

本项目选用氯化橡胶作为底胶的成膜剂,其特点是:①对金属有良好的湿润性及吸附力,具有高的初粘力和内聚强度;②与被粘橡胶或面胶具有良好的相容性、相互渗透性和扩散性,能带动和协同其他组分在橡胶硫化过程中形成稳定的过渡层。本研究优选含氯量65%、黏度为60 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的氯化橡胶为成膜剂,其用量对底胶(作单涂层使用时)扯离强度影响见图2。

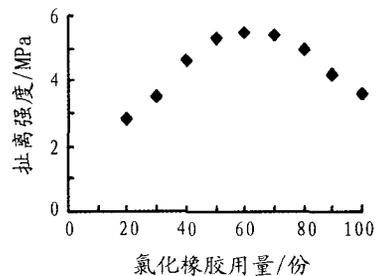


图2 氯化橡胶用量对底胶扯离强度的影响
Fig.2 Effect of CNR content on tearing strength

从图2可以看出,随着氯化橡胶用量的增加,底胶的扯离强度也随之增大,每百份树脂用量50~70份时胶接强度较高,用量继续增加导致胶层内聚强度降低,使胶接强度下降。

2.3 硅烷偶联剂、无机填料对胶粘剂性能的影响

本研究选用 γ -环氧基丙基三甲氧基硅烷偶联剂(KH-560),能与金属表面的氧化物反应生成化学键。底胶中的酸性或碱性物质又促进环氧基固化形成具有耐热性的交联链,在金属和橡胶热硫化过程中起架桥作用。被粘材料为铝合金和丁腈橡胶,以本底胶为单涂层胶粘剂,试验结果表明,加入10%KH-560偶联剂时,180°剥离强度为3.7 kN/m ,破坏形式为橡胶内聚破坏;而不加KH-560者,剥离强度2.8 kN/m ,为混合破坏,偶联剂的作用是明显的。

为提高胶粘剂的内聚强度和耐热性,本文选择金红石型钛白粉作填料,其用量为100份酚醛树脂加30份,可满足施胶工艺和力学性能要求。

2.4 溶剂对胶粘剂性能的影响

底胶所用溶剂要求:①对各组分有高的溶解力和情

性, ②对金属表面有良好的湿润性及工艺性, ③尽可能低的毒性。甲酚醛树脂和氯化橡胶的极性相差较大, 一种溶剂很难将其完全溶解, 本研究采用二甲苯和甲基异丁基甲酮混合溶剂效果较好。甲基异丁基甲酮溶剂低毒且对酚醛树脂溶解性能好, 其油性特性使填料得到均匀分散; 二甲苯是氯化橡胶的良性溶剂, 但毒性较

大, 添加量越少越好。 $V_{\text{甲基异丁基甲酮}} : V_{\text{二甲苯}} = 5 : 1$, 用量以底胶固含量为20%~25%时对金属表面湿润性和施工性均好。

2.5 底胶力学性能

1) 作单涂层胶粘剂的力学性能

从表1可以看出, 底胶作单涂层胶粘剂对丁腈、氯丁等极性橡胶具有较好的胶接强度。

表1 底胶作单涂层胶粘剂的力学性能
Tab.1 Mechanical properties for primer used as single-coating adhesive

粘接界面	扯离强度/MPa	180° 剥离强度/(kN/m)	破坏型式
丁腈-40混炼胶/碳钢	5.53	3.52	橡胶内聚破坏
CR50氯丁混炼胶/铝合金	5.12	3.48	橡胶内聚破坏

2) 用于双涂层胶接体系的力学性能

以底胶与相适应的面胶配合构成双涂层胶接体系的

力学性能见表2。

表2 底胶与面胶构成的双涂层胶接体系力学性能
Tab.2 Mechanical properties for double-coating bond system comprised of primer and top coating adhesive

粘接界面	胶接体系	扯离强度 /MPa	180° 剥离强度/(kN/m)	破坏形式
4045三元乙丙混炼胶/碳钢	J-215胶液	2.84	1.87	粘附破坏
4045三元乙丙混炼胶/碳钢	本底胶+J-215胶液	4.51	3.48	橡胶内聚破坏
4045三元乙丙混炼胶/碳环氧复材	本底胶+J-215胶液	-	3.41	橡胶内聚破坏
SCR10天然橡胶混炼胶/铝合金	本底胶+J-251胶膜	5.37	3.86	橡胶内聚破坏
SCR10天然橡胶混炼胶/碳环氧复材	本底胶+J-251胶膜	-	3.74	橡胶内聚破坏

由表2可见, 采用底胶加面胶的双涂层胶接体系实现了三元乙丙和天然橡胶等非极性橡胶与金属或复合材料的热硫化粘接, 胶接强度高, 且为橡胶内聚破坏; 而未采用底胶的试验则出现胶接强度低且为粘附破坏, 底胶提高了面胶对金属和复合材料的湿润性和吸附性得到了验证。

2.6 底胶热力学性能曲线分析

1) 差示扫描量热法DSC曲线分析

底胶的DSC曲线如图3所示。

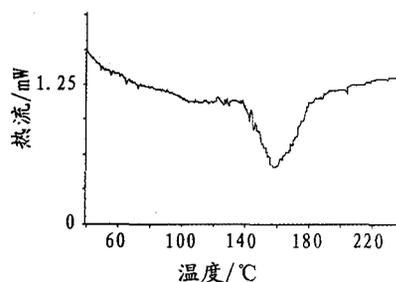


图3 底胶的DSC曲线
Fig.3 DSC curve of premer

由图3可以看出, 该胶粘剂的反应放热在140~180 °C, 这是该底胶可以在140~160 °C下固化的理论根据。

2) 底胶热失重曲线分析

对底胶的固化产物进行热失重分析, 热失重曲线如图4所示。

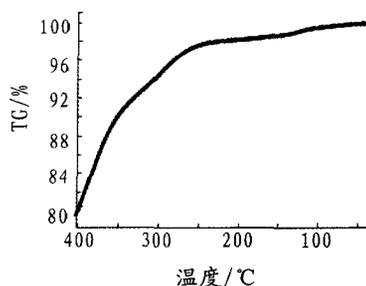


图4 底胶固化产物热失重分析
Fig.4 TG curve of vulcanized primer

从图4可以看出, 该底胶的10%热失重温度为350 °C左右, 表明其热稳定较好, 这是该胶可以在较高温下使用的理论根据。

3 结论

1) 以 $n_{\text{甲腈}} : n_{\text{苯酚}} : n_{\text{氯化钠}} = 2.25 : 1 : 0.1$, 65 °C反应3h合

成的高羟甲基含量甲阶酚醛树脂可满足本底胶主粘料的要求,其高羟甲基含量特性既可以对金属产生化学吸附作用,又可对橡胶产生一定的硫化作用。

2)以高羟甲基含量酚醛树脂为主粘料、氯化橡胶为成膜剂、KH-560为偶联剂、钛白粉为无机填料、二甲苯和甲基异丁基甲酮为溶剂,制得了一种高性能底胶。该底胶作为单涂层胶粘剂使用可实现极性橡胶与金属的热硫化粘接;与相适应的面胶配合构成的双涂层粘接体系

还可实现非极性橡胶与金属或复合材料的热硫化粘接。

参考文献

- [1]王劲,齐署华,邱华,等.乙丙橡胶与金属粘接的研究进展[J].中国胶粘剂,2008,12(17):58-62.
- [2]尚永华,谭晓明,李焰.高羟甲基含量甲阶酚醛树脂的合成[J].粘接,2001,5(22):7-10.

A heat-vulcanizable primer for bonding of metals to rubber

WANG De-zhi, QU Chun-yan, FENG Hao

(Institute of Petrochemistry, HLJ Academy of Science, Harbin, Heilongjiang 150040, China)

Abstract: A resole-rubber primer was prepared and the effect of basic constituents on primer properties was discussed. The results showed that resole resin synthesized when the molar ratio of formaldehyde to phenol to KOH is 2.25 : 1 : 0.1 and the condensation reaction lasts 3 hours at $(65 \pm 2)^\circ\text{C}$ contains large number of hydromethyl groups and can meet the requirement of primer preparation, and the primer made of 100phr resole above, 60~80 phr CNR, 10~15 phr KH-560 and 30~35phr TiO_2 powder has good mechanical properties, the tearing strength reached 4.0 MPa or more, the 180° peeling strength was over 3.0 kN/m and the failure mode of most bond test specimens was rubber cohesive failure. The primer used as single-coating adhesive has good adhesion for polar rubber to metals, double-coating bond system comprised of the primer and top-coating adhesive can meet the needs of bonding of nonpolar rubber to metals or resin matrix composites, it had been widely used in rubber to metal bonding field.

Key words: primer; heat-vulcanization; tearing strength; peeling strength; single-coating adhesive; double-coating bond system

上海粘接技术协会 ——同济大学胶粘剂技术服务中心

随着胶粘剂行业的发展,产品更新换代的加快,胶粘剂企业对新技术新产品的需求越来越强烈。为了提高我国胶粘剂行业整体技术创新水平,本着更好地为企业会员服务的原则,上海粘接技术协会联合同济大学材料学院,共同建立粘接技术开发服务中心,主要面向企业提供技术开发,产品检测,选胶用胶咨询,胶粘剂相关物质剖析,专利咨询等多项技术服务。

专家队伍: 本中心拥有大批来自高校、科研院所以及生产应用企业不同胶粘剂系列领域长年从事胶粘剂产品研发、生产及应用的行业资深专家组成专家服务团队,技术人才丰富,研发力量雄厚,同时拥有最全面、最先进的分析测试设备。

特种胶粘剂技术开发:

本技术中心承接各类胶粘剂技术开发项目,特别是具有国际领先水平的(进口)胶粘剂技术开发。

其中有环氧类胶粘剂、热熔胶、丁基橡胶类胶粘剂、冷固球团类粘合剂、钢塑/铝塑复合类胶粘剂等。

更多的技术开发项目,请你致电!

胶粘剂样品配方剖析:

成份剖析: 给出某胶粘剂样品的化学组成(化学名称和含量)的一项特殊分析服务,包括物质成分含量测试。

- (1) 企业技术研发的重要一环
- (2) 检验自身产品性能是否达标
- (3) 为下一步技术开发指明方向

共建联合研发中心:

联合研发中心能为企业提供:

- (1) 负责最新国际相关知识产权信息和发展动态等资料的收集整理,根据企业需求,提供相关技术文献情报资料;
- (2) 负责企业相关专利申请和专利保护事宜咨询;
- (3) 指导企业进行新产品应用试验,协助企业生产技术人员组织规模化应用和推广;
- (4) 根据需要,组织相关老师不定期对企业技术人员进行技术培训;
- (5) 联合企业,在行业学术期刊上发表公司相关产品及技术文章;
- (6) 本中心委派专家教授作为企业专家组成员参与企业技术指导工作。

中心地址: 上海赤峰路67号同济大学
中心电话: 021-6598 4983

中心联系人: 贾老师
网 址: www.591jiao.com