

# 金属与橡胶粘接用双组份胶液的研制

王德志, 曲春艳, 张 杨

(黑龙江省石油化学研究院, 黑龙江省哈尔滨市 150040)

**摘要:** 研制了一种酚醛-丁腈橡胶型双组份胶液, 主要应用于橡胶与金属之间、橡胶与橡胶之间及橡胶与其他非金属材料之间的胶接。该胶既可以冷粘、又可以热硫化粘接; 且粘接强度较高、耐介质、耐老化等综合性能优良。

**关键词:** 酚醛-丁腈胶粘剂; 金属与橡胶粘接; 冷粘; 热粘

**中图分类号:** TQ433.431 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2849(2003)04-0011-04

## 前 言

随着胶粘剂工业和粘接技术的发展, 金属与橡胶的粘接已广泛应用于汽车制造、军工方面、道路桥梁以及机械制造等很多领域<sup>[1]</sup>。采用橡胶与金属材料复合, 以期利用橡胶的高弹性与金属的刚性, 使这类材料获得更好的强度和耐久性<sup>[2]</sup>, 同时获得减振、耐磨等功能。利用粘合剂使硫化过程中实现橡胶与其它材料的粘合是目前橡胶制品生产中采用的最基本的方式。本文研制了一种酚醛-丁腈橡胶型双组份胶液, 能同时满足金属与橡胶的冷粘和热硫化(150℃)粘接, 并具有粘接强度高, 耐介质、耐老化等综合性能好的特点。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器

四口瓶, 滴液漏斗, 搅拌器, 回流装置, 减压装置, 恒温水浴锅, 双辊混炼机。

### 1.2 实验原材料及试剂

间苯二酚 分析纯, 甲醛(37%) 分析纯, 无水乙醇 分析纯, 乙二醇 分析纯, 乙酸乙酯 工业, 氯化亚锡 分析纯, 三聚甲醛 分析纯, 以上为市售。

溴甲基对叔辛基苯酚甲醛树脂(美国)

溴化丁基橡胶(俄罗斯)

炭黑(上海积步化工有限公司)

混合助溶剂(自制)

### 1.3 实验过程

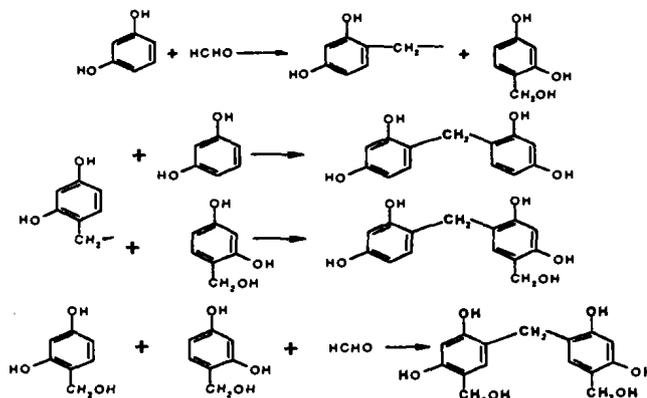
#### 1.3.1 甲组份(橡胶组份)制备

丁腈-40 橡胶与溴化丁基橡胶在双辊机按比例塑炼, 然后按比例加入炭黑、三聚甲醛、氯化亚锡等混炼均匀。按乙酸乙酯: 橡胶 = 90:10 的比例将混炼胶溶解, 用自制的混合助溶剂调整使之全部溶解, 为甲组份。

#### 1.3.2 乙组份(树脂组份)的制备

在装有回流搅拌装置的四口瓶中加入定量的蒸馏水、间苯二酚, 开动搅拌, 使间苯二酚溶解。水浴升温, 内温至 60℃ 时开始滴加甲醛溶液, 至内温 75℃ 时滴加完毕, 保持此温度回流反应 50min。在 60~70℃ 减压蒸馏大约 60min 后停止。按(间苯二酚甲醛树脂: 无水乙醇 = 100:70) 比例加入无水乙醇, 少量乙二醇, 同时加入少量溴甲基对叔辛基苯酚甲醛树脂, 为乙组份。

反应方程式:



• 收稿日期: 2002-08-14

作者简介: 王德志(1973-), 黑龙江省阿城市人, 助理研究员, 主要从事结构胶粘剂的研究与开发工作, 在国内外刊物发表论文 6 篇。

### 1.4 试件制备

#### 1.4.1 剥离试件

##### (A)冷粘

试件材质:LY-12 铝合金(表面打磨);20# 钢(喷砂)

试件规格:200mm(长)×25mm(宽)×2mm(厚)

橡胶类型:5470 硫化橡胶板;氟橡胶 501 胶布

粘接方法:将双组份胶液按甲:乙=4.5:1 比例混合后,分别在被粘金属和橡胶板上涂胶,晾置 10~15min 后涂第二遍胶,再晾置 8min 左右合拢。

硫化工艺:加压 0.01~0.02MPa,室温≥23℃下 72h。

##### (B)热粘

试件材质:LY-12 铝合金(表面打磨);20# 钢(打磨);1Cr9Ti18Ni 不锈钢(打磨)

试件规格:200mm(长)×25mm(宽)×2mm(厚)

橡胶类型:5860 橡胶(生胶);5080 橡胶(生胶)

粘接方法:将双组份胶液按比例混合后,分别在被粘金属上涂胶,晾置 10~15min 后涂第二遍胶,再晾置 8min 左右与生胶合拢。

硫化工艺:在热压罐中 150℃下硫化 40min。

#### 1.4.2 扯离试件

试件材质:铝合金(打磨);20# 钢(吹砂);1Cr9Ti18Ni 不锈钢(吹砂);

试件尺寸:被粘接面积为 5cm<sup>2</sup>,橡胶层厚度为 10mm。

橡胶类型:5470 橡胶(生胶);5080 橡胶(生胶);5860 橡胶(生胶);5870 橡胶(生胶);B106 胶布(生胶布)

硫化工艺:加压 9.8MPa(保证橡胶内聚强度),150℃下 40min。

### 1.5 性能测试

剥离强度按 HGB4044-60 试验方法进行

扯离强度按 HGB4046-60 试验方法进行

## 2 结果与讨论

### 2.1 乙组份中间苯二酚甲醛树脂合成条件选择

间苯二酚树脂难于合成,条件控制比较苛刻,具

体表现在:

①温度控制比较严格:温度低,反应程度不够,常温硫化强度低,满足不了使用要求;温度高,反应中途暴聚无法进行。本工作在少量碱性催化剂情况下,选择 75℃ 50min。

②间苯二酚与甲醛的克分子比要求严格,甲醛量相对高,间苯二酚甲醛树脂贮存期太短,甲醛量相对低,反应产物交联程度不够,满足不了粘接性能的要求。本工作选择间苯二酚:甲醛(摩尔比)=1:0.85。

### 2.2 硫化条件的选择(见图 1,图 2)

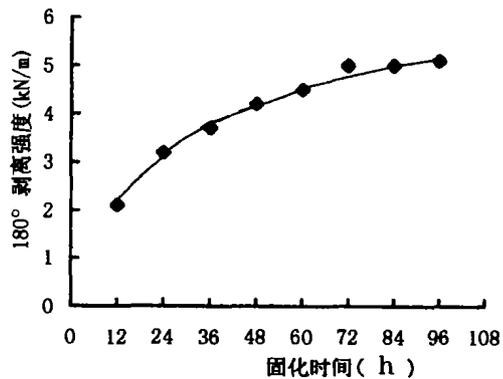


图 1 室温固化时间对剥离强度的影响

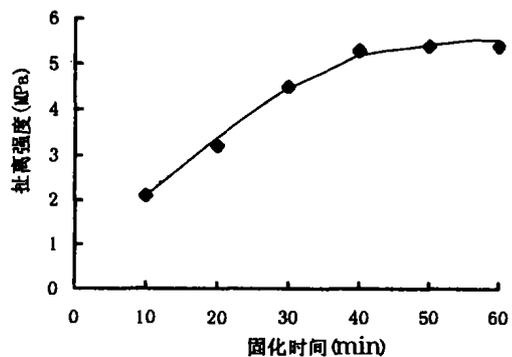
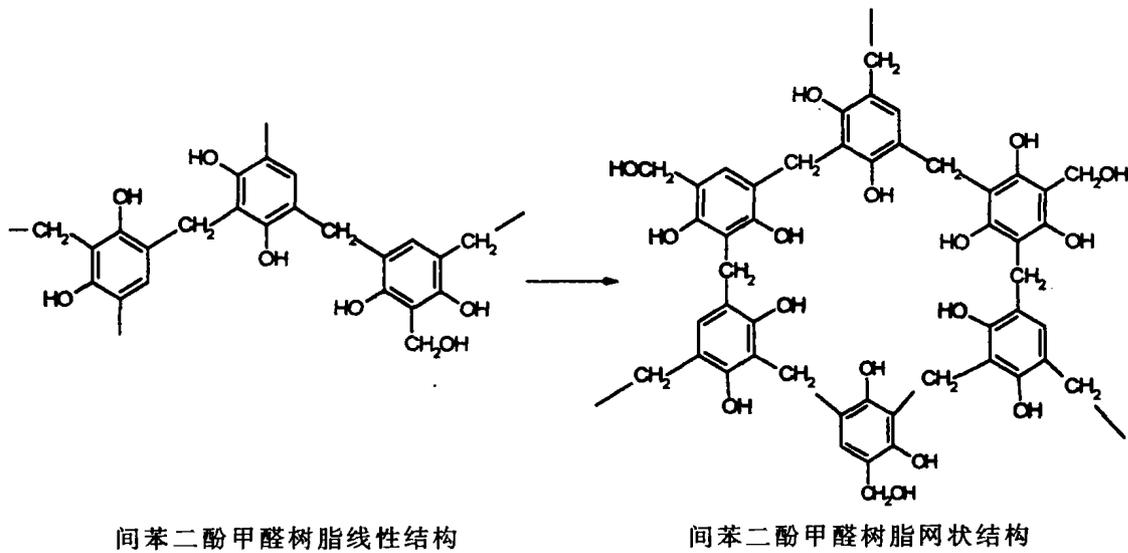


图 2 热硫化时间对扯离强度的影响

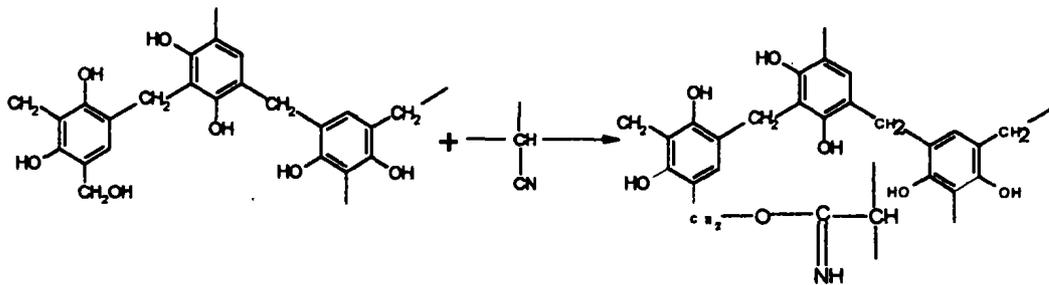
### 2.3 甲、乙两组份硫化反应分析

根据预先设计:甲、乙两组份发生的反应方程式如下:

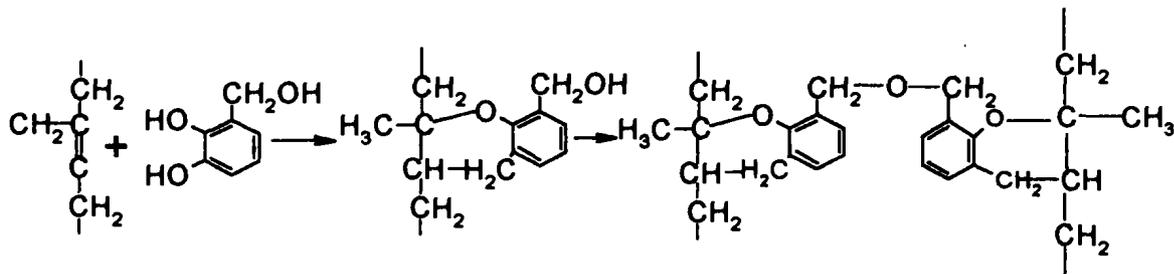
(a)间苯二酚树脂由线形结构反应成网状结构:



(b) 间苯二酚甲醛树脂上的羟甲基与丁腈橡胶中的氰基反应：



(c) 间苯二酚甲醛树脂的羟甲基与橡胶的双键产生化学键合, 形成氧杂萘结构。



由反应式可以看出, 该反应可交联基团较多, 在常温反应条件下, 加入少量氯化亚锡能大大降低反应的活化能, 使反应能在常温下较容易进行。固化过程中橡胶分子链贯穿于间苯二酚甲醛树脂的网状结构当中, 形成了典型的互穿网络结构, 从而获得了良好的韧性。少量溴化丁基橡胶和溴甲基对叔辛基苯酚甲醛树脂的加入不但降低了反应的活化能, 也增加了固化产物的耐热性。

## 2.4 胶粘剂力学强度分析

### 2.4.1 剥离性能(见表 1)

表 1 180°室温剥离强度(kN/m)

胶接材料	固化条件	剥离强度(kN/m)
5470 硫化胶与 5470 硫化胶	冷粘	4.67
5470 硫化胶与 20# 钢	冷粘	5.12
501 氟胶布与 5470 硫化胶	冷粘	1.50
5860 生胶与 20# 钢	热粘	2.74
5860 生胶与 铝合金	热粘	2.65
5860 生胶与 不锈钢	热粘	2.50
5080 生胶与 20# 钢	热粘	2.48

破坏类型: 橡胶内聚破坏

## 2.4.2 扯离强度(见表2)

表2 室温扯离强度(MPa)

胶接材料	固化条件	剥离强度(MPa)
5470 生胶与 20 <sup>#</sup> 钢	热粘	5.40
5470 生胶与 铝合金	热粘	5.64
5470 生胶与 不锈钢	热粘	5.46
5860 生胶与 20 <sup>#</sup> 钢	热粘	3.21
5080 生胶与 20 <sup>#</sup> 钢	热粘	3.06
5870 生胶与 20 <sup>#</sup> 钢	热粘	2.68
B106 生胶布与 20 <sup>#</sup> 钢	热粘	3.08

破坏类型:橡胶内聚破坏

## 2.5 胶粘剂综合性能测试

耐介质 5470 橡胶与 20<sup>#</sup> 钢粘接的扯离试件;  
5470 橡胶冷粘及热硫化粘接试片浸 RP-3 航空煤油 24h 后,浸泡前后强度无变化。

耐热老化 5470 橡胶板与 501 氟橡胶冷粘,然后经 70℃ 144h 热老化,强度略有增加。

## 3 结 论

- (1) 本文研制的改性酚醛-丁腈双组份胶粘剂即可常温硫化,又可高温硫化;
- (2) 该胶对多种金属和橡胶粘接性能优良;
- (3) 该胶具有较好的耐介质、耐老化等综合性能。

## 参考文献

- [1] 马兴法,吴崇光,王仲平,等.金属与天然橡胶热硫化粘接[J].中国胶粘剂,1993,2(2):40-42.
- [2] 尹仪成.橡胶与金属粘合概述[J].中国胶粘剂,1999,8(1):38-40.

## A two-part adhesive for rubber-to-metal bonding

WANG De-zhi, QU Chun-yan, ZHANG Yang

(The Petrochemistry Institute of Heilongjiang, Harbin 150040, China)

**Abstract:** In this paper, a phenolic-nitrile two-part adhesive is studied. The adhesive is mostly used for bonding rubber to metal or rubber to rubber or rubber to non-metal. It can be not only cured at room temperature, but also cured at heat. On the other hand, the adhesive shows properties with good bonding strength, oil resistance and heating aging.

**Keywords:** phenolic-nitrile adhesive; bonding rubber to metal; cold bond; hot bond

## 宁波东方印刷材料实业总公司

## 诚 聘

专业研究丙烯酸类压敏胶,热熔压敏胶,有机硅压敏胶,橡胶型压敏胶(特种),及苯丙胶、丁苯胶的高分子化学工程师多名。

要求:有压敏胶胶粘剂技术的研究开发经验。

欢迎有压敏胶胶粘剂专利或成果的有志之士、科研院所研发人员、离退休人员加盟。

待遇可商谈。

公司地址:浙江省宁波市鄞州中心区钟公庙镇 183 号

邮编:315192

联系人:陈福康

联系电话:0574-88201878 13805893988

传真:0574-88215955