

研究報告用紙

DATE _____

橡膠金屬接着劑的架橋系統與溫度

DR. RAOUL N. OEZELLI 著

首立公司 曾明德 譯

(I) 前言

以前橡膠與金屬的接着，係使用 EBONITE 硬橡膠或鍍銅方法①。而現代的橡膠金屬接着劑，由鹵化橡膠和架橋劑組成，並於硫化過程中形成接着。由於此種技術的開發，才使得橡膠金屬零件能夠大量生產而且品質提高。就質與量來講，硬橡膠和鍍銅方法的實用價值有限。前者需要非常長的硫化時間，而後者則需複雜的鍍着作業，且橡膠種類的選擇亦受限制②。由於橡膠金屬零件的使用日益廣泛，因此生產的經濟性亦趨重要。而且也增加接着劑對耐高溫性，動態疲勞性以及水、油等等化學媒介的抵抗性要求。此外，像射出成型那種高溫度，短時間的作業，接着劑也須操作非常良好。

要把橡膠跟金屬接着，操作溫度是非常重要的因素③。當橡膠和金屬形成接着時，會發生複雜的化學反應。不但橡膠、接着劑糊膜發生架橋，而且部份架橋穿透兩者的介面。我們發現接着劑中的架橋劑決定了接着機構④。本文主旨是要探討架橋前、架橋中和架橋後，溫度對接着的影響。而 PARLOCK 接着劑的品級，其主要的差異也在於架橋系統的不同。至於架橋和接着機構，請參看圖 [1]。

(II) 試驗條件

II - 1. 糊膜的架橋

將定厚的糊膜分別置於 130 °C、160 °C 和 190 °C 中加熱，改變時間可以得到接着劑各種不同的架橋。然後使用二甲苯中的相對膨潤度或不溶解度來決定架橋度。

II - 2. 接着試驗

依據 ASTM-D 429 中剝離試驗方法 B 和拉力試驗方法 A 來作接着試驗。首先金屬零件用三氯乙烷“脫脂”(DEGREASE)，然後噴鐵砂(BLAST)打粗，並再脫脂一次，才將接着劑塗刷於金屬零件上，置于室溫中晾乾。再將備件放到模型中，和橡膠硫化而接着。至於接着劑的前段烘乾安全性(PREBAKING STABILITY)，係以改變溫度和時間來作評估。

II - 3. 高溫特性

No.

首立企業有限公司

R.D.84.6. 2.000

研究報告用紙

DATE _____

把接着組件置于 100 °C 和 140 °C 中 6 天以及 10 天，並依據 ASTM-D 429 方法 A 作拉力試驗，以測定熱安定性。

(III) 試驗結果

III - 1. 接着劑的架橋速度

在 130 °C、160 °C 和 190 °C 比較不同接着劑的架橋速度，發現含有兩種架橋劑的接着劑，即 PARLOCK PC-13 和 PC-16，比含單一架橋劑的 PARLOCK PC-12 的架橋速度要快。又 PARLOCK PC-13 的架橋成份，其中有一種含異氰酸鹽 (ISOCYANATE)。當 130 °C 時，標準接着劑 PARLOCK PC-12 的架橋速度非常慢，需要加熱 100 分鐘，接着劑才能達到 50% 不溶解度；而 PC-13 和 PC-16，分別僅需 10 分鐘和 7 分鐘即可達到。請看圖 [2]，接着劑 PC-13 和 PC-16 的相應曲線，在 100 分鐘后，不溶解度變化趨緩，仍然分別維持在 70% 和 90%。又 160 °C 時，架橋速度加快，接着劑 PC-12、PC-13 和 PC-16 的架橋時間，分別在 15 分鐘、6 分鐘和 4 分鐘後達到 50% 不溶解度。其中接着劑 PC-16 的架橋速度最快，於 160 °C × 10 分鐘烘烤，其不溶解度馬上可達到 90%，結果請看圖 [3]。而在 190 °C 時，接着劑的架橋就如預期地，如圖 [4] 所示，非常快速，數分鐘後都達到 50% 不溶解度。

前面我們使用不溶解度和膨潤性來測定糊膜的架橋，現在我們改用 DTA 熱差分析更精確地來測定。在橡膠研究的領域上，已經廣泛使用 DTA 或 DSC 熱差掃描卡計熱分析^⑤。該熱分析中橡膠試樣在 -100 °C 到 +400 °C 溫度範圍內，其正負熱含量 (焓 Ethalpy) 變化，可以提供有關橡膠各種物理和化學反應的資料數據。譬如玻璃轉化溫度、接着劑的融點和架橋 (硫化) 或熱降解。這種分析只有幾毫克的膠料，通常以每分鐘 20 度，完成溫度歷程 (temperature program)。圖 [5] 顯示一個典型的未硫化橡膠 DTA 熱分析。例如揮發成份的蒸發，係一種消耗能量 (吸熱) 過程，故造成曲線的下降；而硫化是產生能量 (放熱) 反應，則硫化程度決定曲線上昇的斜率。本文所探討的橡膠金屬接着劑，若把其溶劑去除掉，就如同橡膠膠料，所以也適用 DTA 分析來檢測它的特性 (譯者註：熱或溫度方面的行爲)。

圖 [6] 中，我們比較三種接着劑在 130 °C ~ 220 °C 溫度範圍的 DTA 特性領域，可見全部三種接着劑的最高反應速率皆在 180 ~ 200 °C 之間。其波峯的絕對面積可以測定架橋時釋放的能量，但本圖僅作為不同試樣特性

No.

首立企業有限公司

R.D.84.6. 2.000

的比較，而在定量上，卻無法得知有關接着劑的活性數值。然而由比較圖形曲線所得到對應溫度上的特性差異，可與前述（不溶解度）的結果互相對照。現在來看看PC-12，它顯示只有在180℃和200℃間才能快速架橋，而尖峯值兩端卻急驟下降曲線陡峭。而PC-13則顯示最高值前後有較寬範圍的反應性。一方面，比起接着劑PC-12，糊膜具有較佳的預前架橋的特性；另一方面，在高溫同時具備更高的架橋活性。甚至需要較長時間預熱的作業，PC-13的操作性也較佳（譯者註：如橡膠滾輪的罐加硫作業）。又PC-16中含有兩種架橋劑，具有較寬廣的溫度範圍，賦予更佳的溫度反應，使用上更為有利。其中一種架橋劑會在180℃形成最好的接着，且在稍低溫度時已形成良好而牢固的糊膜，並同時保持最佳的高溫作業性。上述由DTA糊膜架橋的分析結果，各方面都能與前述試驗互助吻合。總之，在130℃以下，架橋反應太慢以致接着不牢靠，若前段烘乾溫度太高也容易造成接着不良。

III - 2. 前段烘乾安全性 (PREBAKING STABILITY)

今以NR、SBR和NBR膠料在1.55℃作拉力試驗以評估接着劑的前段烘乾安全性。

我們知道前段烘乾溫度太高時，在糊膜接觸膠料前，架橋劑的活性會降低，故接着作業需要有足夠的前段烘乾安全性。通常前段烘乾時間愈長，接着劑的活性損失愈大。從圖〔7〕、〔8〕、〔9〕中可看出架橋度對橡膠金屬接着的影響。除了NR膠料外，PARLOCK PC-13因含有異氰酸塩架橋劑，其預熱安全性都較PC-12為低。由圖〔2〕、〔3〕、〔4〕中的溶解度，可以解釋為什麼PC-13架橋快，而PC-12糊膜可保持較長的接着活性。又因PC-16含有第二種慢速反應的架橋劑，故不論NR、SBR和NBR，它對全部膠料都出現最佳結果。由此可見，即使PC-16架橋時，糊膜硬化最快，但接着活性的保持也最長。關於此點，唯一可以解釋的理由是當糊膜架橋達到相當程度時，第二種架橋劑造成進一步的接着。

III - 3. 架橋溫度與接着

我們已探究各種架橋溫度對接着性的關係。圖〔10〕和〔11〕顯示NR和SBR橡膠金屬零件，於150℃、180℃以及200℃架橋時的剝離力。標準品接着劑PC-12，不論是NR或SBR膠料，在150℃和180℃都具有好的接着，但200℃時，接着不良。正如推測，PC-13和PC-16在上述各種溫度，其接着皆佳。雖然無法從實驗室來區別這兩種接着劑在高溫架橋上的差異，但據業者經驗，PC-16較佳，特別是在射出成型作業方面。PC-16

研究報告用紙

DATE _____

在三種接着劑中，架橋最快而且接着性又最佳，乍看之下似乎有些矛盾。但因 PC-16 不但有一種慢速而且尚有另一種快速架橋劑的關係，故不論烘乾後或高溫時，皆具有良好的接着性。

III - 4. 橡膠金屬零件的耐熱性

從橡膠金屬零件在高溫曝露的耐久性報告中，曾提到接着力與接着介面應力的關係最大。依據 ASTM-D 429 方法 A 作試驗，將 NR 和 SBR 零件分別放在 100 °C 和 140 °C 曝露。若零件沒有扭曲應變的話，結果三種接着劑都有良好的耐熱性。但 140 °C × 10 天加熱后，由於橡膠本身的老化，膠料強度降低甚大，則橡膠金屬零件的耐久性變成僅僅視膠料本身的耐熱性而定。當零件受到 50% 扭曲應變時，只有含有兩種架橋劑的接着劑（即 PC-13 和 PC-16）才具備良好的接着持久性。對於 NR 膠料，標準品接着劑 PC-12 在 140 °C × 2 天后，接着力下降；但相同溫度下，PC-13 和 PC-16 經過 6 天加熱，接着依然良好。然而 SBR 膠料方面，在 100 °C 和 140 °C 下，即使經歷 6 天曝露，三種接着劑都有良好的耐熱性，請參看圖 (12)。目前尚未發現 PC-13 和 PC-16 之間，其耐熱性有任何差異之處。

(IV) 結 論

現在將溫度對橡膠金屬零件接着作業的關係，總結摘要如下：

- (1) 接着劑內所含的架橋劑對於接着性最重要，因為架橋劑的反應性決定了接着劑的品質。
- (2) 前段烘乾安全性特別重要。由於接着劑所含快速、慢速架橋劑併用，才能得到良好的接着及烘乾安全性。
- (3) 上述接着劑的糊膜都具有高架橋度和優良的接着耐熱性。又高架橋度，不但賦予接着劑廣泛的耐熱性，而且使糊膜具有耐冲刷性 (SWEEPING RESISTANCE)，特別利於射出成型作業。

(V) 參考文獻

- (1) S. BUCHAN, RUBBER TO METAL BONDING
VERLAG CROSBY LOCKWOOD & SON LTD, 1959
- (2) W.M. DE CREASE, RUBBER WORLD 158(1968), NO.1 SEITE 55-57.
- (3) R.N. OZELLI UND H. SCHEER,
GUMMI ASBEST KUNSTSTOFFE 27(1974), SEITE 612-618
- (4) R.N. OZELLI UND H. SCHEER,

No.

首立企業有限公司

R.D.84.6. 2000

研究報告用紙

DATE _____

GUMMI ASBEST KUNSTSTOFFE 32(1979), SEITE 701-705

(5) D.W. BRAZIER, RUBBER CHEM. AND TECHN.,
53(1980), SEITE 437.

(VD) 譯者後記

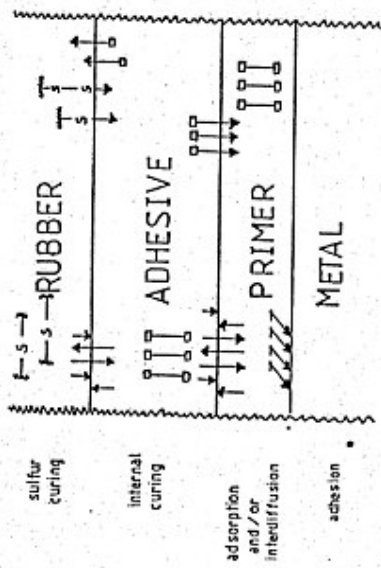
本文由西德 PAR OBERFLAECHEMIE GmbH 公司 Raoul N. Oezelli 博士直接交由譯者翻譯發表，希望提供有關橡膠金屬接着劑的基本概念，以期能對台灣橡膠業界開發工業製品有所助益。

No.

首立企業有限公司

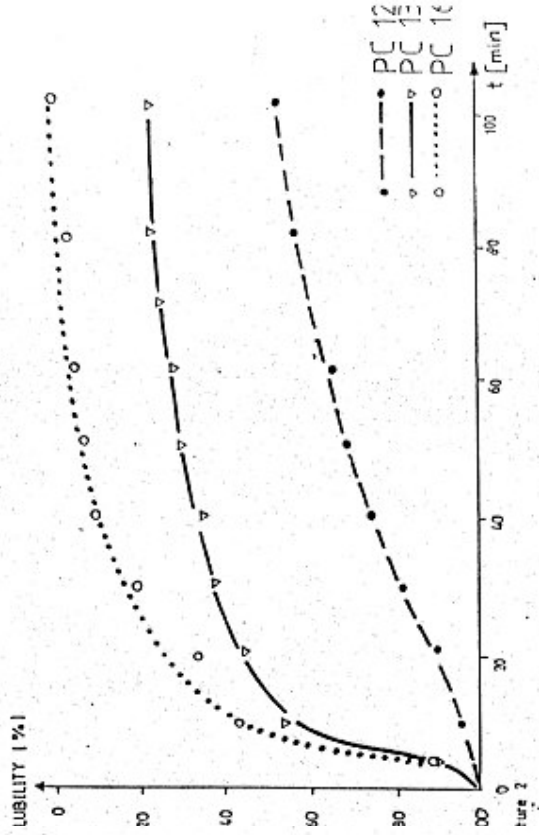
R.D.84.6. 2.000

VULCANIZATION AND BONDING



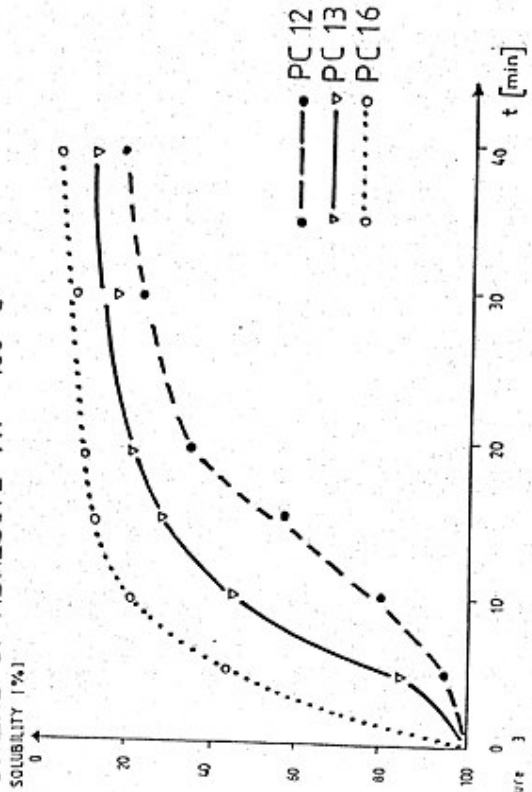
picture 1

CURING OF ADHESIVE AT 130 °C



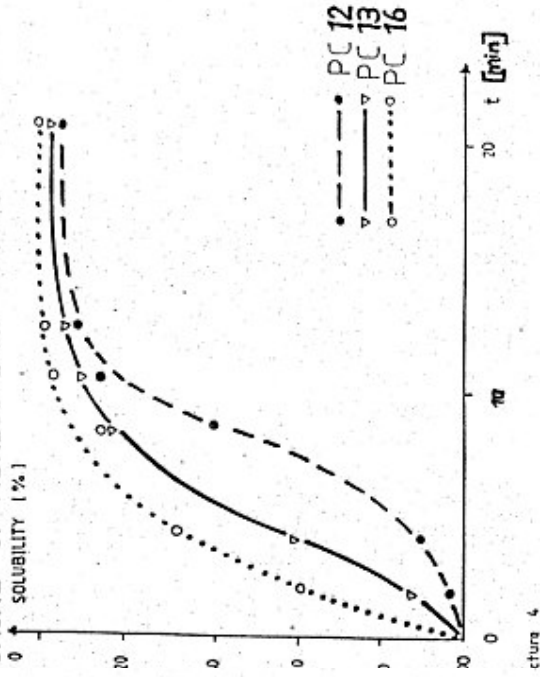
picture 2

CURING OF ADHESIVE AT 160 °C



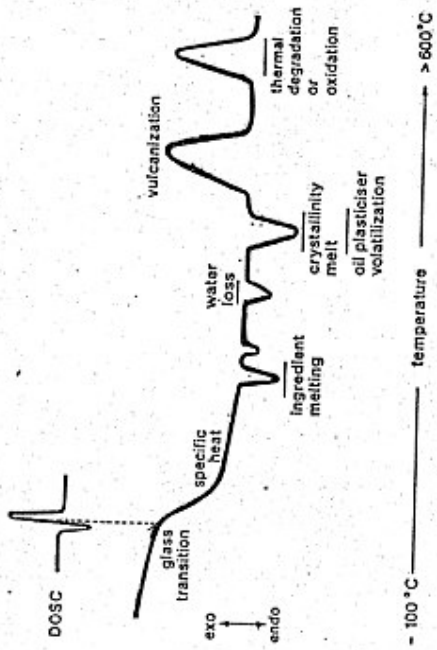
picture 3

CURING OF ADHESIVE AT 190 °C



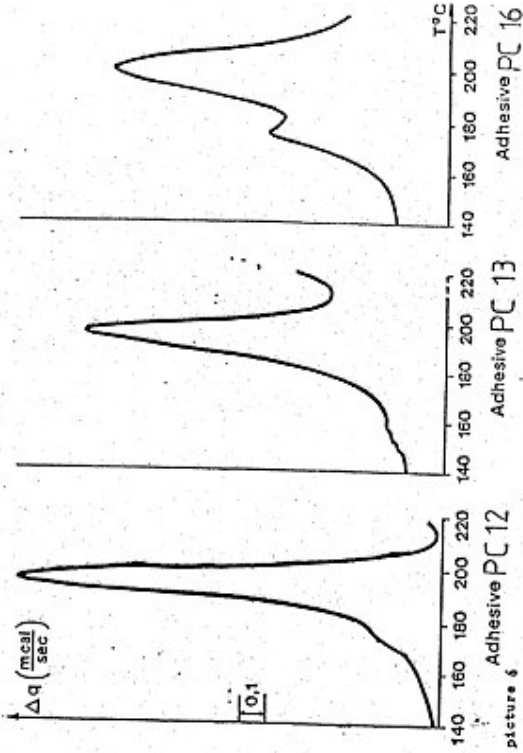
picture 4

Thermal Analysis



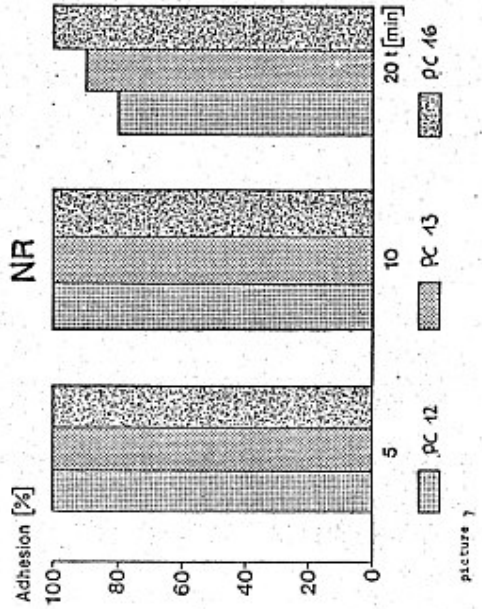
picture 5

Thermal Analysis of Adhesives



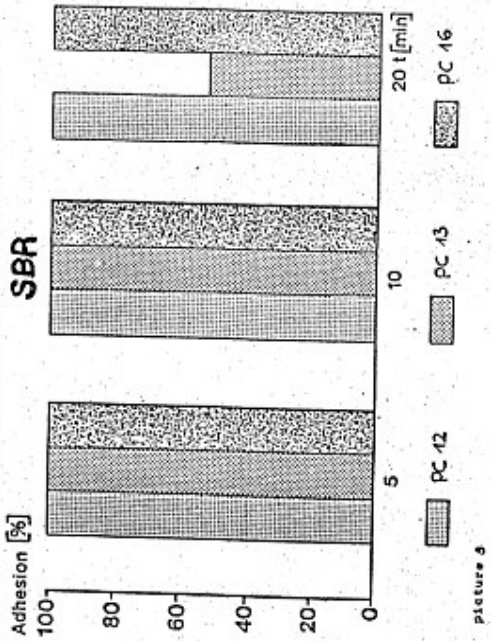
picture 6

Resistance of Prebake with Different Adhesives



picture 7

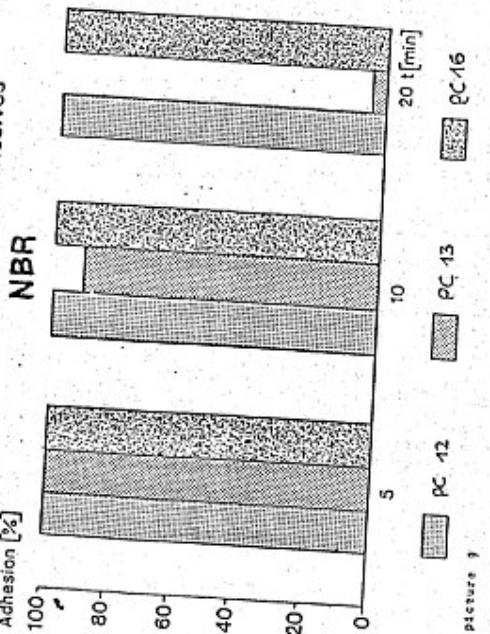
Resistance of Prebake with Different Adhesives



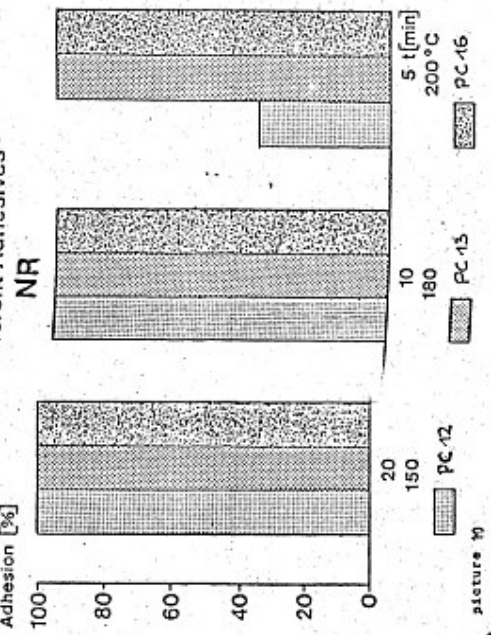
picture 8

P.7

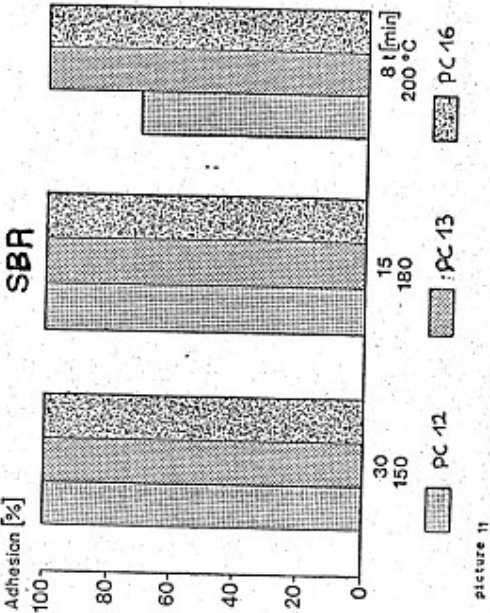
Resistance of Prebake with Different Adhesives



Bonding f(T,t) with Different Adhesives



Bonding f(T,t) with Different Adhesives



Temperature Resistance of Bonded Assemblies

