

环氧-酚醛型胶粘剂的粘接性能(第一报)

王致燕 陈竟义 王素媛

(中国科学院吉林省分院高分子研究所)

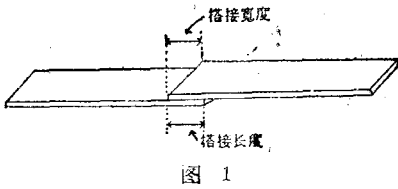
凡能接合两个部件的物质都称之为胶粘剂。它的发现虽很早,但最初只用于电器和油漆工业中,直至近一、二十年来才被人们广泛的用来粘合各种金属和其他的材料。

我们配制的胶粘剂是以环氧树脂为主,加入一定比例的酚醛树脂,再根据情况加入适量的填料、增塑剂、溶剂和硬化剂。这种胶粘剂除对少数材料如聚苯乙烯、聚乙烯、耐纶及有机玻璃的粘接力很差外;对其他各种钢、铝、铜等金属和玻璃、陶瓷、胶木等非金属材料的粘接性能都很好。更可贵的是,它可以粘合一些不能铆焊的材料。粘合后不仅表面光滑、美观、粘合处可耐一般性的腐蚀和不透气,而且接合强度也比铆接的有所提高。用胶粘剂接合的部件,工艺过程简单,成本低廉,重量比铆接和焊接都显著的减轻,因而广泛的应用于航空、国防、汽车、船舶等各项工业中。

检 验 方 法

粘接的试件可用钢片、铜片、铝片等,其厚度约为 0.18 厘米、长 7 厘米、宽 2.54 厘米。我们用的试件为中碳钢片。钢片在粘接前的表面处理是很重要的。表面要很平,并且要有一定的毛糙度。我们的处理方法是首先把钢片用细砂纸打光,再用稀洗液(工业硫酸 100 份,重铬酸钾 20 份,水 600 份)在 60°C 下处理 10 分钟,然后多次的用水冲洗至无酸性,擦去表面上的水份烘干即可。

粘接时应先把配好的胶涂在事先预热至 $50-60^{\circ}\text{C}$ 的钢片上,放置片刻,待溶剂大部分挥发



发后，再将两片鋼片按图 1 搭接起来，然后用夹具夹好，再行软化。

将此胶接好的試件，装在 5 吨拉力机上夹住，以 10 毫米/分的速度拉开两块鋼片，記下負荷讀数 F (公斤)， F 被搭接总面积 A (厘米²) 除，即得該胶的抗剪强度。

实 驗 及 結 果

(一) 酚醛树脂的用量：在环氧树脂中加入酚醛树脂，可以提高胶的强度，当它的用量过多时，胶的粘接强度降低，但其耐热性能提高。见图 2

(二) 增塑剂：增塑剂不仅可以使胶稀释，降低粘度便于操作，而且也显著的增加胶的韧性，提高强度。每一种增塑剂的用量对不同的胶而言，都是有限度的，如用量过多时，强度就会显著的下落。环氧树脂最常用的增塑剂是邻苯二甲酸、二丁酯，用量以 10—20% 为佳(见图 3)。

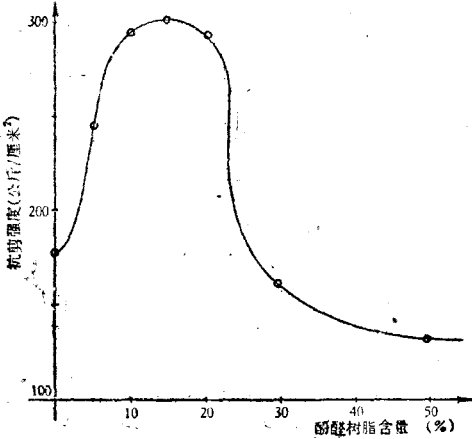


图 2 酚醛树脂含量和抗剪强度的关系

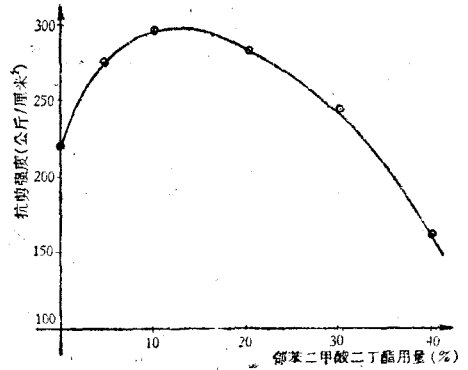


图 3 增塑剂对抗剪强度的影响

(三) 填料：填入各种填料对胶粘剂性能的影响很大，它不仅可以作为补充料(减低成本)，而且可以使胶粘剂的弹性系数增加，热膨胀系数降低，以至使胶的脆性降低，而柔韧性增加。如果填加的适量，可以大大的提高胶的粘接强度。我們的实验结果认为以瓷粉为佳，用量在 30—100% 都可以，见表 1 和图 4，

表 1 各种填料和用量

填料名称	用量(%)	抗剪强度(公斤/厘米 ²)
铁粉(粗)	50	163
铅粉	20	270
瓷粉	50	390
Al ₂ O ₃ 粉	50	252
Al粉	40	241

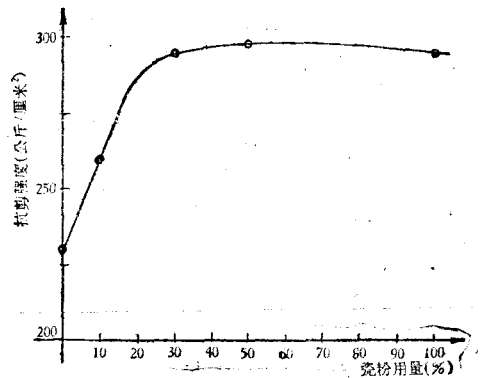


图 4 填料用量对抗剪强度的影响

(四) 硬化剂 环氧树脂的硬化剂，常用的有各种胺类，有机酸类和酸酐类，另外也可以用酚醛、氨基和聚酰胺等树脂来硬化，但如果单纯使用后者(树脂类)作硬化剂，结果并不理想，难

于硬化。我們在胶中加入的酚醛树脂,主要的目的不是作为硬化剂,而是为了提高抗剪强度和降低成本。

(1) 乙炔二胺的用量: 在 100 克树脂中,从理論上計算应加 5.6 克的乙炔二胺,因此在以前試驗中我們所用的乙炔二胺的含量皆为 6%,但根据实验結果看来7%的要更好一些。見表 2 和图 5。

表 2 各种硬化剂的用量对抗剪强度的影响

硬化剂	硬化条件	用量 (%)	抗剪强度 (公斤/厘米 ²)
乙炔二胺	150°C, 2 小时	7	350
间苯二胺	150°C, 2 小时	12	256
邻苯二甲酸酐	200°C, 2 小时	35	260
失水苹果酸酐	200°C, 2 小时	35	340

(2) 不同的硬化剂对膠粘剂耐热性的影响: 由图 6 可以看出用乙炔二胺作硬化剂时其粘接强度較高,但耐热性能不如用间苯二胺。一般的讲,乙炔二胺的使用温度范围仅在 -50 至 70°C 之間,而用间苯二胺硬化的可达 100°C 以上(见图 6)。

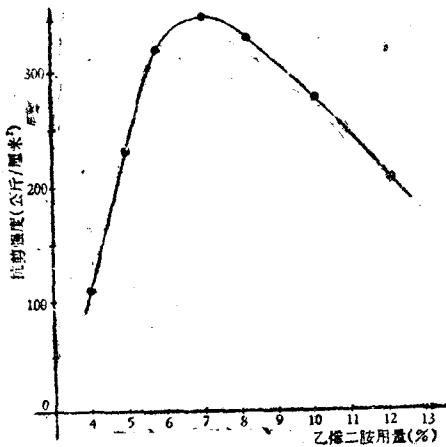


图 5 硬化剂用量对抗剪强度的影响

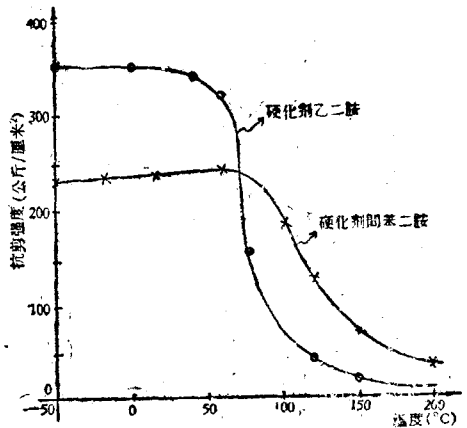


图 6 硬化剂对胶粘剂耐热性的影响

(五) 硬化条件: 用乙炔二胺、二乙炔三胺、三乙炔四胺等可在室温硬化,但强度很差。如用其他的硬化剂,一般地都需要加热硬化。用乙炔二胺硬化时以 150°C, 2 个小时的硬化条件最好(见图 7)。

討 論

1. 使用鋼片試件不宜太光或太粗,而应尽可能的平,否則胶层的厚度不均,从而粘接得不好。

2. 胶接时胶层要薄。最好能控制在 0.07—0.1 毫米之間。如胶层过厚时,則抗剪强度很低,而且不規律,結果破坏的地方多系沿着胶层的一面破坏。这样就等于金属与硬化后的环氧树脂的胶接,而不是金属与金属之間的胶接了。为此我們在实验的过程中,首先把胶接的試件預热至 60°C,并且在胶中加入

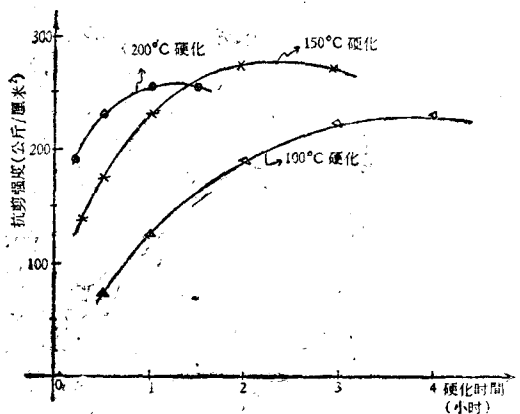


图 7 硬化条件和抗剪强度的关系 (硬化剂为乙炔二胺)

10—20% 的丙酮作为溶剂,把胶搅均后,均匀地涂上一薄层,俟溶剂挥发后即行粘合,粘合时最好施加一点压力。

3. 环氧树脂的使用寿命较短,一般仅在 2 小时左右,如在大规模的使用中极为不便。我们在实验中加入约 10—20% 的丙酮溶剂,不仅可以控制胶层的厚度,更可将使用寿命延长至 4 小时以上。

4. 关于耐高温的胶粘剂,目前我们只作过两种,其耐热性能可达 200°C (在 200°C 时其抗剪强度为 100 公斤/厘米²左右)。将来打算作些特种高温胶粘剂,希望能超过耐热 300°C 以上的高温,以满足工业上的要求。

結 論

我们对环氧-酚醛型胶粘剂做了增塑剂、填料、硬化剂和硬化条件等实验,结果为在环氧树脂中加入 10—20% 酚醛、10—15% 磷苯二甲酸二丁酯、30—50% 瓷粉、7% 乙烯二胺和 10—20% 丙酮配制成的胶粘剂,经过 150°C、2 小时的硬化,其抗剪强度最高,平均可达 350 公斤/厘米²。

参 考 文 献

- [1] 北京化工研究院沈阳分院,环氧树脂的胶接试验(内部资料,1958年)。
- [2] 上海材料研究所,不氧树脂胶粘剂(内部资料,1958)。
- [3] G. Epstein, Adhesive Bonding of Metals, Reinhold New York, (1954)。
- [4] C. E. Schildknecht, Polymer Processes, Chp. X & XII, Interscience, New York, (1956)。
- [5] N. A. de Bruyne & R. Houwink, Adhesion & Adhesives, Part 2. Elsevier, Amsterdam. (1951)。
- [6] Henry Lee & Kris Neville, Epoxy Resins (1957)。