



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101824287 A

(43) 申请公布日 2010.09.08

(21) 申请号 201010142015.3 *C09J 11/06* (2006.01)
(22) 申请日 2010.04.08 *C09J 7/00* (2006.01)
(71) 申请人 黑龙江省科学院石油化学研究院 *C09J 5/02* (2006.01)
地址 150040 黑龙江省哈尔滨市香坊区中山路 164 号 *C09J 5/06* (2006.01)
(72) 发明人 王德志 曲春艳 冯浩 张杨
(74) 专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事务所 23109
代理人 韩末洙

(51) Int. Cl.
C09J 107/00 (2006.01)
C09J 115/02 (2006.01)
C09J 161/06 (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 2 页

(54) 发明名称

热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂及其制备和粘接方法

(57) 摘要

热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂及其制备和粘接方法,它涉及胶黏剂及其制备和粘接方法。本发明解决了现有溶剂型热硫化粘接用胶黏剂的溶剂有毒、粘接可靠性差和工作温度低的问题。本发明由橡胶弹性体、酚醛树脂、橡胶补强剂、橡胶硫化剂和硅烷偶联剂制成;制备方法:将橡胶弹性体经混炼并薄通后,加入补强剂、硫化剂和硅烷偶联剂混炼并薄通,再加入酚醛树脂混炼均匀,将得到的胶料延成胶膜即可;粘接方法:待粘接材料涂底涂剂后,依次铺贴本发明的胶黏剂、生胶片,再硫化即可。本发明的胶黏剂的剪切强度 5.5 ~ 6.5MPa、剥离强度 5.6 ~ 7.2kN/m,无脱粘虚粘现象,使用温度达到了 100°C,用于金属或复合材料与橡胶热硫化粘接。

1. 热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂,其特征在于热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂按质量份数比由 70 份~100 份橡胶弹性体、70 份~90 份酚醛树脂、50 份~70 份橡胶补强剂、1 份~4 份橡胶硫化剂和 1 份~4 份硅烷偶联剂制成;其中所述的橡胶弹性体由天然橡胶与氯化橡胶按质量比为 8~10:1 组成;所述的酚醛树脂由甲阶酚醛树脂和硼酚醛树脂按质量比为 2~4:1 组成;所述的橡胶补强剂为炭黑、氧化锌、气相二氧化硅、碳酸钙、云母粉和沸石粉中的一种或其中两种的组合;所述的橡胶硫化剂由过氧化二异丙苯和硫磺按质量比为 1~3:1 组成;所述的硅烷偶联剂为 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷和甲基三叔丁基过氧硅烷中的一种或其中几种的组合。

2. 根据权利要求 1 所述的热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂,其特征在于热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂按质量份数比由 75 份~95 份橡胶弹性体、75 份~85 份酚醛树脂、55 份~65 份橡胶补强剂、1.5 份~3.5 份橡胶硫化剂和 1.5 份~3.5 份硅烷偶联剂制成。

3. 如权利要求 1 所述的热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂的制备方法,其特征在于热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂的制备方法按以下步骤进行:一、按照质量份数比分别称取 70 份~100 份橡胶弹性体、70 份~90 份酚醛树脂、50 份~70 份补强剂、1 份~4 份硫化剂和 1 份~4 份硅烷偶联剂;二、将橡胶弹性体加到辊温为 10℃~30℃的双辊混炼机上混炼并薄通 2 遍~4 遍,然后按顺序加入补强剂、硫化剂和硅烷偶联剂,并继续混炼并薄通 3 遍~5 遍,最后加入酚醛树脂混炼均匀后出料,得到胶料;三、将经步骤二得到的胶料在 60℃~80℃的烘箱中预热 20min~40min,然后加入到辊温为 60℃~80℃的胶膜压延机上压延成厚度为 0.06mm~0.08mm 的胶膜,即得到热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂;其中步骤一中所述的橡胶弹性体由天然橡胶与氯化橡胶按质量比为 8~10:1 组成;步骤一中所述的酚醛树脂由甲阶酚醛树脂和硼酚醛树脂按质量比 2~4:1 组成;步骤一中所述的橡胶补强剂为炭黑、氧化锌、气相二氧化硅、碳酸钙、云母粉和沸石粉中的一种或其中两种的组合;步骤一中所述的橡胶硫化剂由过氧化二异丙苯和硫磺按质量比为 1~3:1 组成;步骤一中所述的硅烷偶联剂为 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷和甲基三叔丁基过氧硅烷中的一种或其中几种的组合。

4. 根据权利要求 3 所述的热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂的制备方法,其特征在于步骤一中按照质量份数比分别称取 75 份~95 份橡胶弹性体、75 份~85 份酚醛树脂、55 份~65 份补强剂、1.5 份~3.5 份硫化剂和 1.5 份~3.5 份硅烷偶联剂。

5. 根据权利要求 3 或 4 所述的热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂的制备方法,其特征在于步骤二中双辊混炼机的辊温为 15℃~28℃。

6. 根据权利要求 5 所述的热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂的制备方法,其特征在于步骤三中胶料在 65℃~75℃的烘箱中预热 25min~35min。

7. 根据权利要求 3、4 或 6 所述的热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂的制备方法,其特征在于步骤三中胶膜压延机的辊温为 65℃~75℃。

8. 根据权利要求 7 所述的热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂的制备方法,其特征在于胶膜的厚度为 0.065mm~0.075mm。

9. 如权利要求 1 所述的热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂的粘接方法,其特征在于热

硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂的粘接方法按以下步骤进行：一、将待粘接的金属或复合材料材料进行表面处理；二、在金属或树脂基复合材料表面刷涂厚度为 $3\mu\text{m} \sim 8\mu\text{m}$ 的底涂剂，并在室温下晾置 $30\text{min} \sim 60\text{min}$ 或在 $70^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 烘箱中烘 $10\text{min} \sim 15\text{min}$ ，得到底涂剂层；三、将权利要求 1 所述的热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂铺贴在经步骤二得到的底涂剂层上，再将生胶片贴合在热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂上，组成待胶接试件；四、将步骤三中所述的待胶接试件放在平板硫化机上模压硫化或者放在热压罐中真空加压硫化，即得胶接试件；其中步骤二中所述的底涂剂为按质量百分比由 $5\% \sim 15\%$ 间苯二酚甲醛树脂、 $0.5\% \sim 1.5\%$ γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷和 $83.5\% \sim 94.5\%$ 无水乙醇组成的均匀溶液。

10. 根据权利要求 9 所述的热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂的粘接方法，其特征在于步骤一中所述的表面处理为碳钢采用喷砂处理；铝合金采用 HB/Z197—1991 结构胶接铝合金磷酸阳极化工艺规范处理；树脂基复合材料用 200 目砂纸打磨。

热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂及其制备和粘接方法

技术领域

[0001] 本发明涉及胶黏剂及其制备和粘接方法。

背景技术

[0002] 金属与橡胶硫化粘接体系已广泛应用于机械工程、建筑、船舶及军事工业中,如履带式装甲车辆负重轮、履带板及履带衬套的粘接等。目前所采用的酚醛树脂类、多异氰酸酯类和含卤聚合物类热硫化粘接用胶黏剂均为溶剂型胶黏剂,采用甲苯、二甲苯、氯苯、三氯乙烯、1,2-二氯乙烷、二氯甲烷、丙酮、丁酮、乙酸乙酯或乙酸丁酯作为溶剂,这些溶剂有毒或剧毒,对环境和操作者的健康造成危害;应用现有的溶剂型胶黏剂,采用底涂层加面涂层的双涂型胶接方法对天然橡胶、三元乙丙橡胶、丁苯橡胶等非极性二烯烃橡胶与金属的粘合时,受非极性橡胶表面极性较弱、活性较低及溶剂挥发度和胶层厚度难以控制的影响,经常出现脱粘和虚粘现象,特别是大面积粘接时发生机率更大,为 10%~30%,粘接可靠性较差;而且胶接试件的使用温度 $\leq 80^{\circ}\text{C}$,工作温度较低。

发明内容

[0003] 本发明是为了解决现有的热硫化粘接用溶剂型胶黏剂的有机溶剂有毒,对环境和操作者的健康造成危害,粘接可靠性低和工作温度低的问题,提供热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂及其制备和粘接方法。

[0004] 本发明的热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂按质量份数比由 70 份~100 份橡胶弹性体、70 份~90 份酚醛树脂、50 份~70 份橡胶补强剂、1 份~4 份橡胶硫化剂和 1 份~4 份硅烷偶联剂制成;其中所述的橡胶弹性体由天然橡胶与氯化橡胶按质量比为 8~10:1 组成;所述的酚醛树脂由甲阶酚醛树脂和硼酚醛树脂按质量比为 2~4:1 组成;所述的橡胶补强剂为炭黑、氧化锌、气相二氧化硅、碳酸钙、云母粉和沸石粉中的一种或其中两种的组合;所述的橡胶硫化剂由过氧化二异丙苯和硫磺按质量比为 1~3:1 组成;所述的硅烷偶联剂为 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷和甲基三叔丁基过氧硅烷中的一种或其中几种的组合。

[0005] 上述的热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂的制备方法按以下步骤进行:一、按照质量份数比分别称取 70 份~100 份橡胶弹性体、70 份~90 份酚醛树脂、50 份~70 份补强剂、1 份~4 份硫化剂和 1 份~4 份硅烷偶联剂;二、将橡胶弹性体加到辊温为 10°C ~ 30°C 的双辊混炼机上混炼并薄通 2~4 遍,然后按顺序加入补强剂、硫化剂和硅烷偶联剂,并继续混炼并薄通 3~5 遍,最后加入酚醛树脂混炼均匀后出料,得到胶料;三、将经步骤二得到的胶料在 60°C ~ 80°C 的烘箱中预热 20min~40min,然后加入到辊温度为 60°C ~ 80°C 的胶膜压延机上压延成厚度为 0.06mm~0.08mm 的胶膜,即得到热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂;其中步骤一中所指的橡胶弹性体由天然橡胶与氯化橡胶按质量比为 8~10:1 组成;步骤一中所指的酚醛树脂由甲阶酚醛树脂和硼酚醛树脂按质量比 2~4:1 组成;步骤一中

所述的橡胶补强剂为炭黑、氧化锌、气相二氧化硅、碳酸钙、云母粉和沸石粉中的一种或其中两种的组合；步骤一中所述的橡胶硫化剂由过氧化二异丙苯和硫磺按质量比为 1 ~ 3:1 组成；步骤一中所述的硅烷偶联剂为 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷和甲基三叔丁基过氧硅烷中的一种或其中几种的组合。

[0006] 上述的热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂的粘接方法按以下步骤进行：一、将待粘接的金属或复合材料材料进行表面处理；二、在金属或树脂基复合材料表面刷涂厚度为 $3\mu\text{m} \sim 8\mu\text{m}$ 的底涂剂，并在室温下晾置 30min ~ 60min 或在 $70^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 烘箱中烘 10min ~ 15min，得到底涂剂层；三、将权利要求 1 所述的热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂铺贴在经步骤二得到的底涂剂层上，再将生胶片贴合在热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂上，组成待胶接试件；四、将步骤三中所述的待胶接试件放在平板硫化机上模压硫化或者放在热压罐中真空加压硫化，即得胶接试件；其中步骤二中所述的底涂剂为按质量百分比由 5% ~ 15% 间苯二酚甲醛树脂、0.5% ~ 1.5% γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷和 83.5% ~ 94.5% 无水乙醇组成的均匀溶液。

[0007] 步骤一中所述的表面处理为碳钢采用喷砂处理；铝合金采用 HB/Z197 - 1991 结构胶接铝合金磷酸阳极化工艺规范处理；树脂基复合材料用 200 目砂纸打磨。

[0008] 步骤四中所述的模压硫化时平板硫化机压力为 3.0MPa ~ 5.0MPa、硫化温度为 $145^\circ\text{C} \sim 155^\circ\text{C}$ 、硫化时间为 30min ~ 50min。

[0009] 步骤四中所述的真空加压硫化过程是这样进行的：将步骤三中所述的待胶接试件放入模具中，再将模具放入真空热压罐中，接着把模具内的真空度抽至 0.065MPa ~ 0.075MPa，然后给待热压件施加 0.30MPa ~ 0.35MPa 的压力、同时使热压罐内的温度升至 $145^\circ\text{C} \sim 155^\circ\text{C}$ 并保持 30min ~ 50min，完成真空加压硫化。

[0010] 本发明的热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂是一种没有溶剂的胶黏剂，避免了传统溶剂型胶黏剂在生产和使用时对环境和操作者健康造成的危害；该胶黏剂的粘接方法，采用双涂型胶接方式，将经表面处理的待粘接材料涂底涂剂后，依次铺贴本发明的胶黏剂、生胶片，再硫化即可，生胶片的硫化和胶黏剂的固化同时完成。以硫化后的拉伸强度为 15MPa ~ 20MPa、伸长率为 350% ~ 400% 的天然橡胶生胶片、碳钢、铝合金和树脂基复合材料做为试验材料，按 GB/T12830 - 2008 硫化橡胶或热塑性橡胶与刚性板剪切模量和粘合强度的测定（四板剪切法）和 GB/T15254 - 1994 硫化橡胶与金属粘接 180° 剥离试验进行测试，结果是：天然橡胶生胶片与金属或树脂基复合材料热硫化胶接试件的剪切强度为 5.5MPa ~ 6.5MPa，天然橡胶生胶片与金属或树脂基复合材料的剥离强度为 5.6kN/m ~ 7.2kN/m，且试件的破坏形式均为理想的橡胶内聚力破坏形式，粘接强度已超过了橡胶的本体强度，没有脱粘和虚粘现象；由于在胶黏剂中引入了耐热、耐烧蚀的硼酚醛树脂，使胶黏剂固化产物明显热失重温度达到了 350°C ，胶接试件的工作温度达到了 100°C ，使胶接试件的使用温度提高了 25%。

附图说明

[0011] 图 1 是具体实施方式三十五制备的甲阶酚醛树脂的红外光谱图；图 2 是具体实施方式三十五制备的热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂的固化产物热重曲线；图 3 是具体实

施方式三十五制备的热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂的胶接件的剪切强度与温度关系曲线。

具体实施方式

[0012] 具体实施方式一：本实施方式的热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂按质量份数比由 70 份～100 份橡胶弹性体、70 份～90 份酚醛树脂、50 份～70 份橡胶补强剂、1 份～4 份橡胶硫化剂和 1 份～4 份硅烷偶联剂制成；其中所述的橡胶弹性体由天然橡胶与氯化橡胶按质量比为 8～10:1 组成；所述的酚醛树脂由甲阶酚醛树脂和硼酚醛树脂按质量比为 2～4:1 组成；所述的橡胶补强剂为炭黑、氧化锌、气相二氧化硅、碳酸钙、云母粉和沸石粉中的一种或其中两种的组合；所述的橡胶硫化剂由过氧化二异丙苯和硫磺按质量比为 1～3:1 组成；所述的硅烷偶联剂为 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷和甲基三叔丁基过氧硅烷中的一种或其中几种的组合。

[0013] 本实施方式中橡胶补强剂为组合物时，橡胶补强剂按任意比组合；硅烷偶联剂为组合物时，硅烷偶联剂按任意比组合。

[0014] 本实施方式的天然橡胶、氯化橡胶、甲阶酚醛树脂、硼酚醛树脂、炭黑、氧化锌、气相二氧化硅、碳酸钙、云母粉、沸石粉、过氧化二异丙苯、硫磺、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷和甲基三叔丁基过氧硅烷均为市售商品。

[0015] 本实施方式的热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂是一种没有溶剂的胶黏剂，避免了传统溶剂型胶黏剂在生产和使用时对环境 and 操作者健康造成的危害；该胶黏剂的粘接方法，采用双涂型胶接方式，将经表面处理的待粘接材料涂底涂剂后，依次铺贴本发明的胶黏剂、生胶片，再硫化即可，生胶片的硫化和胶黏剂的固化同时完成。以硫化后的拉伸强度为 15MPa～20MPa、伸长率为 350%～400% 的天然橡胶生胶片、碳钢、铝合金和树脂基复合材料做为试验材料，按 GB/T12830—2008 硫化橡胶或热塑性橡胶与刚性板剪切模量和粘合强度的测定（四板剪切法）和 GB/T15254—1994 硫化橡胶与金属粘接 180° 剥离试验进行测试，结果是：天然橡胶生胶片与金属或树脂基复合材料热硫化胶接试件的剪切强度为 5.5MPa～6.5MPa，天然橡胶生胶片与金属或树脂基复合材料的剥离强度为 5.6kN/m～7.2kN/m，且试件的破坏形式均为理想的橡胶内聚力破坏形式，粘接强度已超过了橡胶的本身强度，没有脱粘和虚粘现象；由于在胶黏剂中引入了耐热、耐烧蚀的硼酚醛树脂，使胶黏剂固化产物明显热失重温度达到了 350℃，胶接试件的工作温度达到了 100℃，使胶接试件的使用温度提高了 25%。

[0016] 具体实施方式二：本实施方式与具体实施方式一不同的是：热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂按质量份数比由 75 份～95 份橡胶弹性体、75 份～85 份酚醛树脂、55 份～65 份橡胶补强剂、1.5 份～3.5 份橡胶硫化剂和 1.5 份～3.5 份硅烷偶联剂制成。其它与具体实施方式一相同。

[0017] 具体实施方式三：本实施方式与具体实施方式一或二不同的是：热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂按质量份数比由 85 份橡胶弹性体、80 份酚醛树脂、60 份橡胶补强剂、2.5 份橡胶硫化剂和 2.5 份硅烷偶联剂制成。其它与具体实施方式一或二相同。

[0018] 具体实施方式四：本实施方式与具体实施方式一至三之一不同的是：所述的橡胶弹性体由天然橡胶与氯化橡胶按质量比为 8.5 ~ 9.5:1 组成。其它与具体实施方式一至三之一相同。

[0019] 具体实施方式五：本实施方式与具体实施方式一至四之一不同的是：所述的橡胶弹性体由天然橡胶与氯化橡胶按质量比为 9.0:1 组成。其它与具体实施方式一至四之一相同。

[0020] 具体实施方式六：本实施方式与具体实施方式一至五之一不同的是：所述的酚醛树脂由甲阶酚醛树脂和硼酚醛树脂按质量比为 2.5 ~ 3.5:1 组成。其它与具体实施方式一至五之一相同。

[0021] 具体实施方式七：本实施方式与具体实施方式一至六之一不同的是：所述的酚醛树脂由甲阶酚醛树脂和硼酚醛树脂按质量比为 3.0:1 组成。其它与具体实施方式一至六之一相同。

[0022] 具体实施方式八：本实施方式与具体实施方式一至七之一不同的是：所述的橡胶硫化剂由过氧化二异丙苯和硫磺按质量比为 1.5 ~ 2.5:1 组成。其它与具体实施方式一至七之一相同。

[0023] 具体实施方式九：本实施方式与具体实施方式一至八之一不同的是：所述的橡胶硫化剂由过氧化二异丙苯和硫磺按质量比为 2.0:1 组成。其它与具体实施方式一至八之一相同。

[0024] 具体实施方式十：具体实施方式一所述的热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂的制备方法按以下步骤进行：一、按照质量份数比分别称取 70 份 ~ 100 份橡胶弹性体、70 份 ~ 90 份酚醛树脂、50 份 ~ 70 份补强剂、1 份 ~ 4 份硫化剂和 1 份 ~ 4 份硅烷偶联剂；二、将橡胶弹性体加到辊温为 10℃ ~ 30℃ 的双辊混炼机上混炼并薄通 2 遍 ~ 4 遍，然后按顺序加入补强剂、硫化剂和硅烷偶联剂，并继续混炼并薄通 3 遍 ~ 5 遍，最后加入酚醛树脂混炼均匀后出料，得到胶料；三、将经步骤二得到的胶料在 60℃ ~ 80℃ 的烘箱中预热 20min ~ 40min，然后加入到辊温为 60℃ ~ 80℃ 的胶膜压延机上压延成厚度为 0.06mm ~ 0.08mm 的胶膜，即得到热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂；其中步骤一中所述的橡胶弹性体由天然橡胶与氯化橡胶按质量比为 8 ~ 10:1 组成；步骤一中所述的酚醛树脂由甲阶酚醛树脂和硼酚醛树脂按质量比 2 ~ 4:1 组成；步骤一中所述的橡胶补强剂为炭黑、氧化锌、气相二氧化硅、碳酸钙、云母粉和沸石粉中的一种或其中两种的组合；步骤一中所述的橡胶硫化剂由过氧化二异丙苯和硫磺按质量比为 1 ~ 3:1 组成；步骤一中所述的硅烷偶联剂为 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷和甲基三叔丁基过氧硅烷中的一种或其中几种的组合。

[0025] 本实施方式中橡胶补强剂为组合物时，橡胶补强剂按任意比组合；硅烷偶联剂为组合物时，硅烷偶联剂按任意比组合。

[0026] 本实施方式制备的热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂是一种没有溶剂的胶黏剂，避免了传统溶剂型胶黏剂在生产和使用时对环境和操作者健康造成的危害；该胶黏剂的粘接方法，采用双涂型胶接方式，将经表面处理的待粘接材料涂底涂剂后，依次铺贴本发明的胶黏剂、生胶片，再硫化即可，生胶片的硫化和胶黏剂的固化同时完成。以硫化后的拉伸强度为 15MPa ~ 20MPa、伸长率为 350% ~ 400% 的天然橡胶生胶片、碳钢、铝合金和树脂基复

合材料做为试验材料,按 GB/T12830 — 2008 硫化橡胶或热塑性橡胶与刚性板剪切模量和粘合强度的测定(四板剪切法)和 GB/T15254 — 1994 硫化橡胶与金属粘接 180° 剥离试验进行测试,结果是:天然橡胶生胶片与金属或树脂基复合材料热硫化胶接试件的剪切强度为 5.5MPa ~ 6.5MPa,天然橡胶生胶片与金属或树脂基复合材料的剥离强度为 5.6kN/m ~ 7.2kN/m,且试件的破坏形式均为理想的橡胶内聚力破坏形式,粘接强度已超过了橡胶的本体强度,没有脱粘和虚粘现象;由于在胶黏剂中引入了耐热、耐烧蚀的硼酚醛树脂,使胶黏剂固化产物明显热失重温度达到了 350℃,胶接试件的工作温度达到了 100℃,使胶接试件的使用温度提高了 25%。

[0027] 具体实施方式十一:本实施方式与具体实施方式十不同的是:步骤一中按照质量份数比分别称取 75 份~95 份橡胶弹性体、75 份~85 份酚醛树脂、55 份~65 份补强剂、1.5 份~3.5 份硫化剂和 1.5 份~3.5 份硅烷偶联剂。其它与具体实施方式十相同。

[0028] 具体实施方式十二:本实施方式与具体实施方式十或十一不同的是:步骤一中按照质量份数比分别称取 85 份橡胶弹性体、80 份酚醛树脂、60 份补强剂、2.5 份硫化剂和 2.5 份硅烷偶联剂。其它与具体实施方式十或十一相同。

[0029] 具体实施方式十三:本实施方式与具体实施方式十至十二之一不同的是:步骤二中双辊混炼机的辊温为 15℃~28℃。其它与具体实施方式十至十二之一相同。

[0030] 具体实施方式十四:本实施方式与具体实施方式十至十三之一不同的是:步骤二中将橡胶弹性体加到辊温为 20℃的双辊混炼机上混炼并薄通 3 遍,然后按顺序加入补强剂、硫化剂和硅烷偶联剂,并继续混炼并薄通 4 遍,最后加入酚醛树脂混炼均匀后出料,得到胶料。其它与具体实施方式十至十三之一相同。

[0031] 具体实施方式十五:本实施方式与具体实施方式十至十四之一不同的是:步骤三中胶料在 65℃~75℃的烘箱中预热 25min~35min。其它与具体实施方式十至十四之一相同。

[0032] 具体实施方式十六:本实施方式与具体实施方式十至十五之一不同的是:步骤三中胶料在 70℃的烘箱中预热 30min。其它与具体实施方式十至十五之一相同。

[0033] 具体实施方式十七:本实施方式与具体实施方式十至十六之一不同的是:步骤三中胶膜压延机的辊温为 65℃~75℃的。其它与具体实施方式十至十六之一相同。

[0034] 具体实施方式十八:本实施方式与具体实施方式十至十七之一不同的是:步骤三中胶膜压延机的辊温为 70℃的。其它与具体实施方式十至十七之一相同。

[0035] 具体实施方式十九:本实施方式与具体实施方式十至十八之一不同的是:胶膜的厚度为 0.065mm~0.075mm。其它与具体实施方式十至十八之一相同。

[0036] 具体实施方式二十:本实施方式与具体实施方式十至十九之一不同的是:胶膜的厚度为 0.070mm。其它与具体实施方式十至十九之一相同。

[0037] 具体实施方式二十一:具体实施方式一所述的热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂的粘接方法按以下步骤进行:一、将待粘接的金属或树脂基复合材料材料进行表面处理;二、在金属或树脂基复合材料表面刷涂厚度为 3 μ ~8 μ 的底涂剂,并在室温下晾置 30min~60min 或在 70℃~90℃烘箱中烘 10min~15min;三、将具体实施方式一所述的热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂铺贴在经步骤二处理的金属或复合材料上,再将橡胶贴合在热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂之上,组成待胶接试件;四、将步骤三中所述的待胶接

试件放在平板硫化机上模压硫化或者放在热压罐中真空加压硫化,即得胶接试件;其中步骤二中所述的底涂剂为按质量百分比由 5%~15% 间苯二酚甲醛树脂、0.5%~1.5% γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷和 83.5%~94.5% 无水乙醇组成的均匀溶液。

[0038] 本实施方式利用热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂将由 100 份天然橡胶 1 号烟片胶、2.5 份的硬质酸、5 份氧化锌、2 份防老剂、2 份古马隆树脂、65 份 N330 炭黑、2 份升华硫、1 份促进剂 M 和 1.2 份促进剂 CZ 混炼而成的天然橡胶生胶片与金属或树脂基复合材料进行热硫化粘接剪切强度为 5.5MPa~6.5MPa,与金属或树脂基复合材料的剥离强度为 5.6kN/m~7.2kN/m,且试件都为理想的橡胶内聚力破坏形式,粘接强度已超过了橡胶的本身强度,没有脱粘和虚粘现象;由于在胶黏剂中引入了耐热、耐烧蚀的硼酚醛树脂,使胶黏剂固化产物明显热失重温度达到了 350°C~360°C,从而使胶接试件的工作温度达到了 100°C,比胶接试件的使用温度提高了 25%。

[0039] 具体实施方式二十二:本实施方式与具体实施方式二十一不同的是:步骤一中所处理的表面为碳钢采用喷砂处理;铝合金采用 HB/Z197-1991 结构胶接铝合金磷酸阳极化工艺规范处理;树脂基复合材料用 200 目砂纸打磨。其它与具体实施方式二十一相同。

[0040] 具体实施方式二十三:本实施方式与具体实施方式二十一或二十二不同的是:步骤四中所处理的模压硫化过程中的平板硫化机压力为 3.0MPa~5.0MPa、硫化温度为 145°C~155°C、硫化时间为 30min~50min。其它与具体实施方式二十一或二十二相同。

[0041] 具体实施方式二十四:本实施方式与具体实施方式二十一或二十三之一不同的是:步骤四中所处理的模压硫化过程中的平板硫化机压力为 4.0MPa、硫化温度为 150°C、硫化时间为 40min。其它与具体实施方式二十一或二十三之一相同。

[0042] 具体实施方式二十五:本实施方式与具体实施方式二十一至二十四之一不同的是:步骤四中所处理的真空加压硫化过程是这样进行的:将步骤三中所处理的待胶接试件放入模具中,再将模具放入真空热压罐中,接着把模具的真空度抽至 0.065MPa~0.075MPa,然后给待热压件施加 0.30MPa~0.35MPa 的压力、同时使热压罐内的温度升至 145°C~155°C 并保持 30min~50min,完成真空加压硫化。其它与具体实施方式二十一至二十四之一相同。

[0043] 具体实施方式二十六:本实施方式与具体实施方式二十一至二十五之一不同的是:步骤四中所处理的真空加压硫化过程中模具的真空度为 0.070MPa、然后给待热压件施加 0.32MPa 的压力、同时使热压罐内的温度升至 150°C 并保持 40min。其它与具体实施方式二十一至二十五之一相同。

[0044] 具体实施方式二十七:本实施方式与具体实施方式二十一至二十六之一不同的是:步骤二中底涂剂的刷涂厚度为 4 μ m~7 μ m。其它与具体实施方式二十一至二十六之一相同。

[0045] 具体实施方式二十八:本实施方式与具体实施方式二十一至二十七之一不同的是:步骤二中底涂剂的刷涂厚度为 5 μ m。其它与具体实施方式二十一至二十七之一相同。

[0046] 具体实施方式二十九:本实施方式与具体实施方式二十一至二十八之一不同的是:步骤二中底涂剂在室温下晾置 35min~55min。其它与具体实施方式二十一至二十八之一相同。

[0047] 具体实施方式三十:本实施方式与具体实施方式二十一至二十九之一不同的是:

步骤二中底涂剂在室温下晾置 45min。其它与具体实施方式二十一至二十九之一相同。

[0048] 具体实施方式三十一：本实施方式与具体实施方式二十一至三十之一不同的是：步骤二中底涂剂在 75℃～85℃烘箱中烘 11min～14min。其它与具体实施方式二十一至三十之一相同。

[0049] 具体实施方式三十二：本实施方式与具体实施方式二十一至三十一之一不同的是：步骤二中底涂剂在 80℃烘箱中烘 13min。其它与具体实施方式二十一至三十一之一相同。

[0050] 具体实施方式三十三：本实施方式与具体实施方式二十一至三十二之一不同的是：步骤二中所述的底涂剂为按质量百分比由 8%～13% 的间苯二酚甲醛树脂、0.8%～1.8% 的 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷和 85.2%～91.2% 的无水乙醇组成的均匀溶液。其它与具体实施方式二十一至三十二之一相同。

[0051] 具体实施方式三十四：本实施方式与具体实施方式二十一至三十三之一不同的是：步骤二中所述的底涂剂为按质量百分比由 10% 的间苯二酚甲醛树脂、1.5% 的 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷和 88.5% 的无水乙醇组成的均匀溶液。其它与具体实施方式二十一至三十三之一相同。

[0052] 具体实施方式三十五：本实施方式的热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂的制备方法按以下步骤进行：一、按照质量份数比称取 80 份橡胶弹性体、76 份酚醛树脂、56 份补强剂、3 份硫化剂、3 份硅烷偶联剂；二、将橡胶弹性体加到辊温为 20℃ 的双辊混炼机上混炼并薄通 2 遍，然后按顺序加入补强剂、硫化剂和硅烷偶联剂，并继续混炼并薄通 3 遍，最后加入酚醛树脂混炼均匀后出料，得到胶料；三、将经步骤二得到的胶料在 70℃ 的烘箱中预热 30min，然后加入到辊温为 70℃ 的胶膜压延机上压延成厚度为 0.07mm 的胶膜，即得到热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂；其中步骤一中所述的橡胶弹性体由天然橡胶 1# 烟片胶与粘度 60mp. s 的氯化橡胶按质量比为 9:1 组成；步骤一中所述的酚醛树脂由甲阶酚醛树脂和硼酚醛树脂按质量比 3:1 组成，而且甲阶酚醛树脂是采用浓度为 37%（质量）甲醛、苯酚和氢氧化钾按摩尔比 1.8:1:0.1，在 65±2℃ 条件下经 2.5 小时缩合反应后，用浓度为 36%（质量）的盐酸中和反应溶液至中性，然后减压脱水，得到常温下粘稠状的液态树脂；步骤一中所述的橡胶补强剂为炭黑；步骤一中所述的橡胶硫化剂由过氧化二异丙苯和硫磺按质量比为 2:1 组成；步骤一中所述的硅烷偶联剂为 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷。

[0053] 上述的热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂的粘接方法按以下步骤进行：一、将待粘接的金属或树脂基复合材料材料进行表面处理，碳钢采用喷砂处理，铝合金采用 HB/Z197—1991 结构胶接铝合金磷酸阳极化工艺规范处理，碳纤维增强环氧树脂复合材料和聚酰亚胺复合材料用 200 目砂纸打磨；二、在金属或复合材料表面刷涂厚度为 7 μ m 的底涂剂，并在 80℃ 烘箱中烘 15min；三、将上述的热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂铺贴在经步骤二处理的金属或复合材料上，再将橡胶贴合在热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂之上，组成待胶接试件；四、将步骤三中所所述的待胶接试件放在平板硫化机上模压硫化，其中平板硫化机压力为 4.0MPa、硫化温度为 150℃、硫化时间为 40min，即得胶接试件；其中步骤二中所述的底涂剂为按质量百分比由 10% 的间苯二酚甲醛树脂、1% 的 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷和 89% 的无水乙醇组成的均匀溶液。

[0054] 本实施方式制备的甲阶酚醛树脂的其红外谱图如图 1 所示，其在 1024 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,说明得到的甲阶酚醛树脂具有高羟甲基的特点;用碘量法测定该树脂的羟甲基质量分数为 31.2%;

采用由 100 份天然橡胶 1 号烟片胶、2.5 份的硬质酸、5 份氧化锌、2 份防老剂、2 份古马隆树脂、65 份 N330 炭黑、2 份升华硫、1 份促进剂 M 和 1.2 份促进剂 CZ 混炼而成的天然橡胶生胶片(该天然橡胶生胶片硫化后的拉伸强度为 15MPa ~ 20MPa,伸长率为 350% ~ 400%)、碳钢、铝合金和树脂基复合材料做为试验材料,按 GB/T12830-2008 硫化橡胶或热塑性橡胶与刚性板剪切模量和粘合强度的测定(四板剪切法)和 GB/T15254-1994 硫化橡胶与金属粘接 180° 剥离试验(剥离强度)进行检测,实验结果如表 1 所示。

[0055] 表 1 热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂的力学性能

粘接材料	测试项目		备注
	剪切强度 (MPa)	180° 剥离强度 (kN/m)	
天然橡胶生胶片/碳钢	6.3	6.6	橡胶内聚力破坏
天然橡胶生胶片/铝合金	6.0	6.8	
天然橡胶生胶片/碳环氧复合材料	6.1	6.5	
天然橡胶生胶片/聚酰亚胺复合材料	6.2	6.7	

从表 1 可以看出,本实施方式制备的热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂将天然橡胶与金属或复合材料的热硫化粘接后具有较高的剪切强度和剥离强度,且试件的破坏形式均为理想的橡胶内聚力破坏,由此说明热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂与相适应的底涂剂配合使用可实现天然橡胶与金属或树脂基复合材料的可靠粘接。

[0056] 经本实施方式制备的热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂的固化产物的热重曲线如图 2 所示,从图 2 可以看出,胶黏剂固化产物的明显热失重温度在 350℃ 以上,二者说明了该胶黏剂具有较好的耐热性。

[0057] 用本实施方式制备的热硫化粘接用无溶剂型膜状胶黏剂,按 GB/T7124-2008 胶粘剂拉伸剪切强度的测定方法(刚性材料对刚性材料),将 45 号钢胶接后测试胶接试件的剪切强度与温度的变化情况,胶接试件的剪切强度与温度的关系曲线如图 3 所示,从图 3 可以看出,胶接试件在 -60℃ ~ 100℃ 的温度范围内,剪切强度无明显变化,当温度 $\geq 100^\circ\text{C}$ 时,剪切强度明显降低,胶接试件的工作温度达到了 100℃。

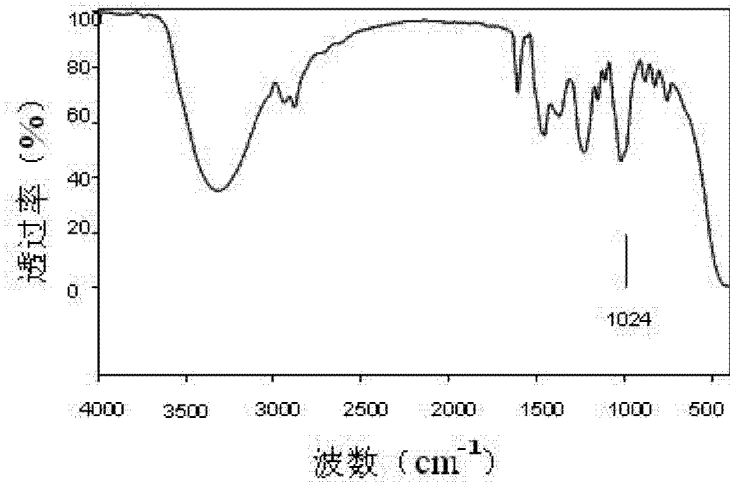


图 1

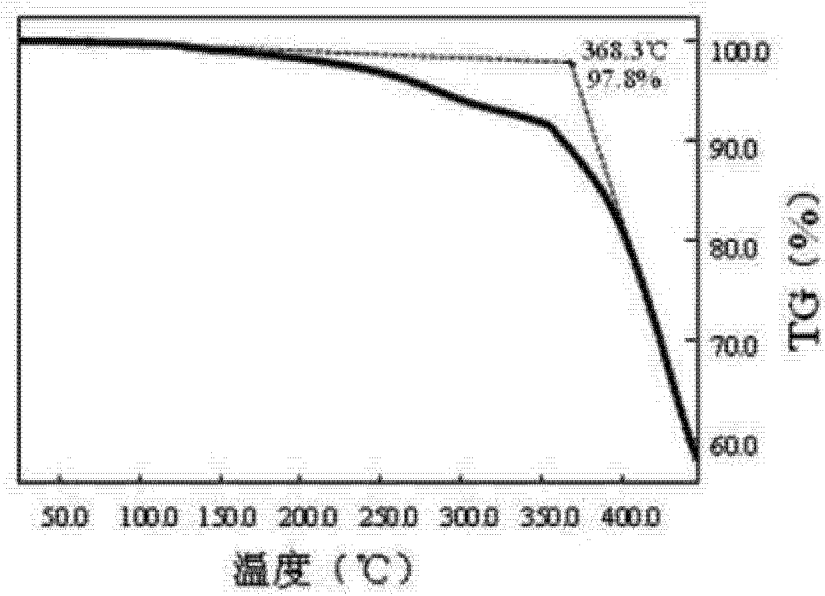


图 2

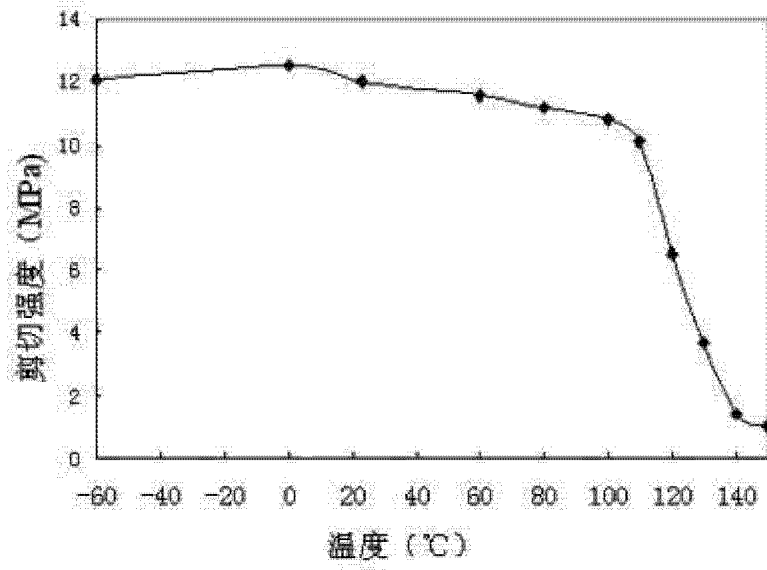


图 3