

[19] 中华人民共和国专利局

(51) Int.Cl.⁴

C09J 5/00

C09J 5/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[11] CN 87 1 07301 A

CN 87 1 07301 A

[43] 公开日 1988 年 6 月 15 日

[21] 申请号 87 1 07301

[22] 申请日 87.11.12

[30] 优先权

[32] 86.11.12 [33] US [31] 929,532

[71] 申请人 联合工艺公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 福斯特·P·林姆 罗斯科·A·派克

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 杨厚昌

[54] 发明名称 关于无定形水合金属氧化物底胶用于
有机胶粘剂胶接接头的预处理方法

[57] 摘要

一种粘接物品的方法,此法在涂无定形水合金属氧化物底胶和胶粘剂之前,进行短时间腐蚀预处理,形成抗裂纹扩展的接缝。此法可粘接多层物品,其中至少一种是金属。将该金属物品的表面暴露在低于约 50℃ 的腐蚀性环境。然后将一层含有 $M_x(OR)_y$ 的物质涂在该预处理表面上,其中 x 是 1, y 是 3 或 4, M 是任何可形成稳定烷氧化物的金属, R 是有机基团。随后将有涂层的金属物品暴露在约 25℃ 至 125℃ 和湿气中。用聚合胶粘剂将该金属物品与另一物品粘接。

001 1 07301 A / 02 26

1、一种将多层物品粘接一起的方法，其中至少一种被粘物是金属，具体过程是将聚合物胶粘剂置于不同的被粘物之间并与之接触，然后向上述被粘物施加压力，并辅以可任意采用的加热程序，其中的改进包括：

a) 施用胶粘剂前将至少一个金属被粘物的表面在低于约 50°C 的温度下暴露于腐蚀环境，以便对该表面进行预处理，

b) 施用胶粘剂前向上述预处理过的表面涂一层含有 $\text{M}_x(\text{OR})_y$ 的物质，其中：

(1) X 是 1；

(2) Y 是 3 或 4；

(3) M 是任何可形成稳定烷氧化物的金属；

(4) R 是一有机基团；

c) 与粘合剂接触前，将其上涂有 $\text{M}_x(\text{OR})_y$ 层的金属被粘物暴露于潮气和约 $25 - 125^{\circ}\text{C}$ 的温度下；

结果得到抗裂纹扩展的接头。

2、权利要求 1 所述的粘接方法，其中金属被粘物选自包括铝、钛、钢、镁、铁、镍和它们的合金的一组金属。

3、权利要求 1 所述的粘接方法，其中至少一种被粘物是纤维增强的聚合物复合材料。

4、权利要求 1 所述的粘接方法，其中 M 选自包括钛、锆、硅和铝的一组金属。

5、权利要求 1 所述的粘接方法，其中 M 选自包括钛和铝的一组金属。

6、权利要求1所述的粘接方法，其中所述金属被粘物表面是暴露于氧化酸。

7、权利要求1所述的粘接方法，其中所述金属被粘物表面在约20—约35℃下暴露于一腐蚀环境约少于15分钟。

关于无定形水合金属氧化物底胶 用于有机胶粘剂胶接接头的预处理方法

本发明所属领域是关于胶粘剂胶接接头的方法。

重量轻和生产成本低的优点导致了胶粘剂粘接结构在航空和航天工业中获得日益增长的应用。为了能行之有效地取代诸如金属接合一类的连接方式,这些胶粘剂粘接应能保持传统接合体系的一般强度。在许多应用中,这种接头要置于各种各样的环境和机械应力之下。例如,这些胶接接头被长时期的暴露于潮湿环境,而这种环境会导致粘接强度的下降。强度的下降起因于胶粘剂内部的裂纹扩展和其它形变,而潮湿环境使它们更加恶化。正是由于存在这样的缺陷,人们进行了广泛的研究和改进工作,为改善潮湿条件下胶接接头性能确定方法和寻找材料。例如,已知在铝和钛的粘接中表面处理是很重要的。因此,在粘接前将被粘物净化并进行化学预处理,以产生一种能与胶粘剂结合并能改进粘接强度使之满足应用需要的表面,具有根本的重要性。已经开发了许多用于铝的处理方法,用以改善粘接性。这些方法包括在70°C进行15分钟酸侵蚀(FPL),用硫酸(SA)、铬酸(CAA)、Pasa-JellTM处理剂(Research and Chemical Corp, Glendale, California的产品)和磷酸(PAA)进行阳极氧化处理。这些预处理一般利用腐蚀条件、阳极氧化装置或对环境有害的化学物质,如铬,因此特别是现场应用条件下这些办法可能是有害的或很麻烦的。从粘接强度和耐久性考虑,目前一般认为上述最后一种表面处理方法(PAA)是最有效的。电子扫描透射显微镜的深度表面分析表明,PAA处理产生了微小的氧化突起物,其长度和大小都比其

它表面处理的要大些。相信是这些须晶使得经 PAA 处理的被粘物制成的接头强度获得提高。因此，由于胶粘剂的须晶增强产生的锚定作用似乎在提高粘接性方面发挥了作用。相信也有这样的可能性，根据聚合物/金属的不同组合，相互间的化学反应起着主要的作用。尽管上述表面预处理提供了许多优点，但仍然需要一种有助于发展轻质航天类金属结构的新技术。

因此，在这一技术领域人们一直在探讨能够提供重量轻、结构坚固的胶粘剂粘接金属接头的新方法。

本发明涉及一种粘接物品的方法，它在涂布无定形水合金属氧化物底胶之前采用了短时间腐蚀预处理步骤，还涉及一种胶粘剂，它导致接头抗裂纹扩展。这种方法包括将数种物品粘接在一起，其中至少有一种是金属。金属制品表面在低于大约 50°C 的温度下暴露于腐蚀性环境。然后将一层含有 $\text{M}_x(\text{OR})_y$ 的底胶涂到预处理过的金属表面，在式 $\text{M}_x(\text{OR})_y$ 中 x 是 1， y 是 3 或 4， M 是任何能形成稳定烷氧化物的金属， R 是有机基团。接着将涂敷过的金属制品暴露于潮气及约 25°C —约 125°C 的温度下。用聚合物胶粘剂将该金属制品粘接到另一物品上。

这些金属表面预处理过程当与无定形金属氧化物底胶相结合用于胶粘剂粘接接头时，可以降低对技术更复杂且对环境有害的预处理操作的要求，同时还可提供抗裂纹扩展的粘接。这种体系对于那些现场修理的场合尤其具有吸引力。因此，本发明通过提供有关胶粘剂粘接新技术，使航天工业取得了显著进步。通过本说明书和权利要求书以及附图（用于说明本发明的实施例），本发明的其它特点和长处也将是显而易见的。

图 1 用于说明被粘物铝胶接接头的裂纹扩展情况，该铝试样于 25°C 用 FPL 侵蚀 5 分钟进行表面处理，并涂有不同厚度的无定形水合金属氧化物底胶。

图 2 用于说明分别采用有机底胶和无定形水合金属氧化物底胶，并在室温进行 5 分钟 FPL 表面处理所制成的 2024 铝试样胶接接头在裂纹扩展方面的差别。

图 3 用于说明分别采用有机底胶和无定形水合金属氧化物底胶，并在室温进行 5 分钟 FPL 表面处理所制成的 6061 铝试样胶接接头在裂纹扩展方面的差别。

图 4 用于说明分别采用有机底胶和无定形水合金属氧化物底胶，并在室温下进行 10 分钟 Pasa-Jell 101 表面处理所制成的 2024 铝试样胶接接头和采用两种环氧胶粘剂的胶接接头之间在裂纹扩展方面的差别。

图 5 用于说明分别采用有机底胶与无定形水合金属氧化物底胶，并进行 10 分钟 Pasa-Jell 107 表面处理所制成的钛试样胶接接头之间在裂纹扩展方面的差别。

实施本发明的最好模式

将金属制品表面暴露于足以净化该表面（即将该表面氧化，除去所有旧的氧化皮，并在该金属上形成新鲜的氧化表面）的腐蚀性环境进行预处理。也就是说，预处理应该达到这样的程度，使得涂布无定形水合金属氧化物底胶后，该金属制品可以通过有机胶粘剂与另一物品相粘接，并且制成的接头具有抗裂纹形成和扩展的性能（即抗脱粘性）。腐蚀性环境即可以是水溶液也可以是凝胶（即粘稠的糊剂）。腐蚀性组合物即可以是酸性的也可以是碱性的。然而，最好是氧化酸

体系，因为这可以更迅速的净化金属表面。如果将适用的普通腐蚀剂列出一示范性清单的话，将包括硝酸、磷酸、铬酸、硫酸、盐酸及它们之间的各种组合。此外，还可包括促进剂、缓冲剂等添加剂。表面暴露可在室温（如 25°C ）也可在提高的温度（如高至 50°C ）下进行。但不能超过 50°C ，否则难以控制表面反应量。温度最好低于约 50°C ，因为在这一适中温度下，腐蚀性化学物质更容易控制，危害性也小一些，而且不易损害被粘物品。特别是现场应用时，在这种情况下一般不易控制操作过程和条件，此时采用约 25°C —约 30°C 的温度更理想。在这样的低温下仍能获得有效的预处理结果是令人惊异的。

暴露时间在室温下最少可以从约 5 分钟到约 15 分钟，以至 20 分钟。并没有发现延长时间可以改善粘接性能，相反只能使前面指出的问题更加恶化。特别是在现场操作的场合，总是希望程序简单一些。暴露时间作为温度的函数，随温度而变化，因为据信这样的预处理是一种化学反应过程。因此，在较高温度下（如高至 $45-50^{\circ}\text{C}$ ），暴露时间甚至可以少于 5 分钟（如 2 分钟）。时间长短最终将根据金属制品、腐蚀剂组成（如 PH，化学物质种类），随温度改变而变化。相信上述时间和温度少于或低于没有后续涂布无定形水合金属氧化物步骤的传统预处理方法。据信这是因为在这种情况下只是将物品表面的氧化层剥离（即除氧）并不像传统方法那样生出新的稠密氧化层。

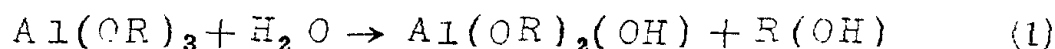
金属制品经预处理后，可用任何粘接方法来实施本发明，本发明提供一种涂有无定形水合金属氧化物的金属制品，它可采用顺序号为 774, 256 的本案共同未决申请中及下文中所述的胶粘剂与另一物品相粘接。如果要粘接的是多层金属制品，则最好对每种金属制品都上底胶。通过溶剂流延、蘸涂或喷涂工艺在金属制品表面涂装一层烷氧

基金属化物（下文将予以介绍）也是比较理想的。然后在潮湿气氛下将涂有烷氧基金属化物的金属制品保持在约 25°C —约 300°C 。 25°C 以下反应速度一般太慢，而 300°C 以上则所要求的金属性能可能降低或者是氧化物表面结晶，同时伴随着机械强度的下降。尤其理想的是将涂有烷氧基金属化物的制品加热到约 25°C —约 125°C 的温度，因为较低的温度可以减小诸如铝基材机械性能劣化的危险，例如铝晶石喷砂处理引起的表面收缩张力。在现场修补的场合，当使用较低的转化温度时也可以采用无机底胶。

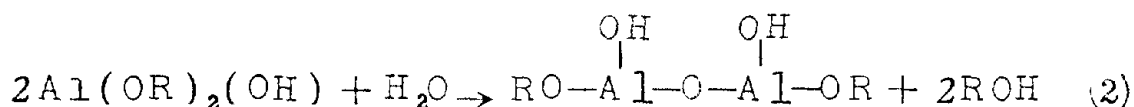
在本发明实施过程中可以采用任何能水解成无定形水合金属氧化物（如单羟基金属氧化物）的金属烷氧化物。具有 $\text{M}_x(\text{OR})_y$ 分子式的金属烷氧化物用于形成本发明公开的金属氧化物底胶是比较理想的， $\text{M}_x(\text{OR})_y$ 式中 x 是 1， y 是 3 或 4， y 由金属具体的价数决定。 y 不应该是 2，因为要形成单羟基金属氧化物金属价数一般必须至少为 3。 M 可以是任何能够形成稳定烷氧化物的金属，这些金属烷氧化物应能提纯。例如用蒸馏或结晶的方法，而同时不发生分解。由于 y 有如上定义，所以基本上所有金属都能满足这一要求。但最好从下列一组金属中选择，它们包括钛、锆、硅、铁、镍和铝。一般讲， R 可以是任何能在约 300°C 以下温度被蒸馏的有机基团。由于烷氧基（ (OR) 部分）并不结合到底胶中，所以对烷氧基而言，关键在于其所产生的醇应能够在不足以损害底胶或基材的较低温度下被挥发掉。 R 最好是 $\text{C}_1 - \text{C}_{10}$ 的烷烃基团。 R 是甲基、乙基、丙基和仲丁基则尤为理想，因为这些基团作为相应的醇在相对较低的温度即可挥发。此外，可以加入不同量的添加剂，如磷酸盐、硅酸盐或氧化镁等将烷氧化物改性，同时并不会对底胶的性质产生不利的影响。在本发明实施过程中也可

以使用上述金属烷氧化物的混合物。

上述金属烷氧化物当暴露于潮湿环境时，如大气中的潮气或金属基材表面上的水份，即可水解为无定形水合金属氧化物（底胶）。如下文将要介绍的，上述过程可加热进行也可不加热。举例来说，一个可能发生的反应是烷氧基铝转化为氧化铝的反应。烷氧基铝的起始水解反应可以根据实验表示如下：



这个反应进行很快，并进一步水解—聚合：



直至结合 n 个铝离子，即生成 $\text{Al}_n\text{O}_{n-1}(\text{OH})_{(n+2)-x}(\text{OR})_x$ 为简单起见假设为线型聚合。随着反应的进行，OR 基团的数量，即 x 相对于 n 减少到某一数值，比值视水解温度和潮气浓度而定。在正常使用条件下，由 x 表示的剩余 OR 基团系数小于 4 而 n 是 28 或大于 28。如此低含量的 OR 不会妨碍底胶的性能。相反，据信烷氧基铝水解成不含 OR 或 OH 基团的水合氧化物，即 $\text{ZrO}_2 \cdot 1.7\text{H}_2\text{O}$ 。

底胶层的厚度可以有效的在约 0.15m—约 1.0m 的范围变化，最好为约 0.3 m—约 1.0m。如超过约 1.0m 则涂层可能太厚，会引起应力增加并形成一弱边界层。若不足约 0.15 m，则底胶层不能提供一般所需程度的性能，如抗裂纹扩展性。此外，最好采用多层的方式将金属烷氧化物底胶涂装到金属表面，因为这有利于除去挥发性物质和溶剂，而采用单一厚涂层要除去它们就困难得多。

本发明粘接对象包括这样一些金属及其合金，它们能够获得显示出足够强度的氧化皮，即粘接皮，并足以保证氧化皮不会与基材脱粘。

粘合氧化表面可以自然产生，如氧化铝 (Al_2O_3)，有时则需要特殊的预处理以生成人造粘合氧化表面。例如金，在这种情况下自然产生的氧化物是非粘合性的或者根本就不形成氧化物。金属制品最好是选自下列这组金属，包括铝、钛、镍、铁、铜或它们的合金。合金是指这样的制品其中主要金属以大于50% (重量) 的量存在。此外，可以将涂有底胶的金属制品粘接到传统纤维增强的聚合物基复合材料上，如环氧、聚酰亚胺、聚酯、丙烯酸、氨基甲酸乙酯、纤维素、橡胶或酚醛树脂基复合材料。纤维的例子包括玻璃、氧化铝、碳化硅、石墨、酰胺和Kevlar纤维 (Dupont De Nemours, E. I, CO, Wilmington, Delaware)

任何上述金属烷氧化物或其混合物都可以作为底胶用于任何上述金属制品，上述混合物的组成几乎无影响，只是采用含有部分烷氧基铝的烷氧化物作被粘物的底胶更理想些。例如，将烷氧基铝涂布到铝或钛制品可以提高诸如抗裂纹扩展之类的性能。

实施本发明时，任何适于粘接物品，尤其是适于金属制品的传统胶粘剂都可采用。例如，可以使用环氧、聚酰亚胺、丙烯酸或氨基甲酸乙酯胶粘剂，因为这些胶粘剂可以提供最理想的性能，如良好的强度。使用环氧、氨基甲酸乙酯或聚酰亚胺胶粘剂尤为理想，因为它们耐环境应力且强度高，所以它们经常被选用于航天工业方面的应用。

实 施 例 1

用标准FPL酸溶液处理2024铝合金被粘物，方法是将其于室温下在该酸溶液中浸泡5分钟。用甲苯将Stauffer Chemical Company, Fairfield, Connecticut出售的E-8385烷氧基铝稀释为1%的溶液，并用溶剂流延的方法 (刷涂) 将其涂布到处理

过的铝被粘物。涂布一至六层底胶。在室温下通过溶剂蒸发将该烷氧基铝转化为无定形铝，其后将 HySol (Pittsburg, California) 出售的 EA-9649 环氧胶粘剂有衬薄膜贴到有无定形铝涂层的铝被粘物上。在铝被粘物之间放置一挡片，以保证胶层厚度约为 0.127 毫米，然后在 177°C 施加 1.757 公斤/厘米² 的压力持续 120 分钟。按照 ASTM D-3762 方法进行楔型抗开裂试验，试验结果在下一个实施例之后将作为图 1 的一部分给以详细介绍。

实 施 例 2

用一市售有机底胶，American Cyanamid (Stamford, Connecticut) 出售的 BR-127TM 环氧，喷涂处理用与实施例 1 相同的方法制备的 2024 铝被粘物，接着在 121°C 将其固化。在另一组被粘物上涂四层 E-8385 烷氧基铝的 1% 甲苯溶液，并使之在室温下干燥 20 分钟。涂层完成后，用实施例 1 所述的 EA-9649TM 环氧有衬薄膜胶粘剂分别粘接两组被粘物。楔型抗开裂试验结果如图 2 所示。

实 施 例 3

将实施例 2 所述的有机和无机底胶涂到用与实施例 1 相同方法制备的 6061 铝被粘物上，并用 American Cyanamid (Stamford, Connecticut) 出售的 FM-300 环氧有衬薄膜胶粘剂将其粘接。楔型抗开裂试验结果如图 3 所示。

实 施 例 4

用 Semco Division of Products Research and Chemical Corporation, Glendale, California 出售的 Pasa-Jell 101 将 2024 铝合金被粘物在室温下处理 10 分钟。将

一组被粘物涂上市售有机底胶 (BR-127TM 环氧), 另一组涂四层 E-8385 烷氧基铝底胶。涂底胶后用 FM-300 和 EA-9649 有衬薄膜胶粘剂将两组被粘物分别粘接。楔型抗裂纹试验结果如图 4 所示。

实 施 例 5

将钛 6-4 合金用溶剂清洗, 并用 Pasa-Jell 107 酸处理 10 分钟。处理后将一组被粘物涂上 American Cyanamid (Stamford, Connecticut) 出售的 BR-161 有机底胶, 另一组涂上 Stauffer Chemical Company 出售的 E-8385 烷氧基铝。用 American Cyanamid 出售的 FM-330S 有衬薄膜胶粘剂将两组涂有底胶的被粘物分别粘接。楔型抗裂纹试验结果如图 5 所示。

这些用胶粘剂粘接的铝接头特别耐裂纹扩展。参考附图可以帮助更清楚的理解这一点。图 1 到图 5 详细介绍了关于各种楔型抗裂纹试验的数据, 上面介绍的这些试验采用了楔型抗裂纹试验方法 ASTM D3762。

图 1 表明了, 在 71°C 和 100% 相对湿度下 (R. H.), 以毫米表示的裂纹扩展 Y 与时间 (小时) X 的函数关系。这些曲线说明了随着无定形水合氧化铝底胶涂层数增加裂纹扩展的变化趋势。

图 2 表明了, 在 71°C 和 100% 相对湿度下, 以毫米表示的裂纹扩展 Y 与时间 (小时) X 的函数关系。涂有无定形水合氧化铝底胶的接头 (A) 相对于涂有一般有机树脂如 BR-127TM 环氧底胶的铝接头 (B) 显示出很大的改进效果。

图 3 表明了, 在 71°C 和 100% 相对湿度下, 以毫米表示的裂纹扩展 Y 与时间 (小时) X 的函数关系。无定形水合氧化铝底胶 (A) 较之一般的 BR-127 环氧底胶 (B) 有很大改进。

图 4 用于说明另一个楔型抗开裂试验，其中以毫米表示的裂纹扩展 Y 在 71°C 和 100% 相对湿度条件下作为时间（小时） X 的函数给出。无定形水合氧化铝底胶（A）+（B）较之采用 BR-127 环氧树脂底胶的对照试样（C）在抗裂纹扩展性能方面有很大的提高。

图 5 将以毫米表示的裂纹扩展 Y 对时间（小时） X 作图，用以说明在 71°C 和 100% 相对湿度条件下的楔型抗裂纹试验。在大约 80 小时以后，无定形水合氧化铝底胶（A）的裂纹扩展明显低于采用 BR-161 底胶的对比试样（B）。

采用这些室温下短时间预处理和无机底胶对金属与金属的粘接或金属与复合物的粘接都有利。此外，也可将其用到制品上以帮助粘接包复层，例如塑料包装的微型电子装置，导线皮，蜂窝结构。尽管本发明主要按照烷氧基金属化合物进行了介绍，各种烷氧基金属化合物的混合物也可使用。

本预处理方法使得可以用最少的腐蚀性化学物质，最少的时间和最少的有害环境的化学物质（如铬）进行表面处理。此预处理方法与底胶共同使用时成本并不一定高，这一事实是令人惊异的。因此，这与一般所接受的 PAA 处理相比是简单的工艺，且与无定形水合金属氧化物共同使用可提供具有改进的抗裂纹扩展性能的接头。

底胶涂层提供了在潮湿环境中改善的抗裂纹扩展性能。采用此无机底胶制成的胶接接头所得的性能，如拉伸强度和 T 型剥离强度至少与传统有机底胶制成的胶接接头相当。这种无机底胶还可以用作比传统的 $5-10\mu$ 有机底胶层更薄的涂层。较厚的层随着不同组分的分凝有增加应力的倾向（即弱边界层）。由于其热稳定性高，此无机底胶同样也可与高温胶粘剂（如聚酰亚胺）配合使用或与低温胶粘剂

(如环氧体系)配合使用,不像有机底胶一般只适于特定的温度。此无机底胶另一个主要优点是,它可以用于经过各种表面处理的金属表面,且能提供同样高水平的抗裂纹扩展性能。相比之下,有机底胶却会随着所用表面预处理方法不同而产生不同的结果。此外,传统有机底胶用铬酸锆作为减蚀剂,而这些铬酸锆在其生产和使用中会造成毒性问题。本发明提供了一种用于胶粘剂粘接接头的无定形水合金属氧化物底胶,这种底胶导致抗裂纹扩展性能有了很大的提高。因而,通过提供有关胶粘剂粘接接头的新技术,本发明显著地促进了航天工业的发展。

本发明的预处理方法和无定形水合金属氧化物底胶相结合可提供一种简单的环境上安全的胶粘剂粘接物品的方法。本发明通过提供关于胶粘剂粘接接头的新技术,显著地促进了航天工业的发展。

应该清楚本发明并不仅仅局限于这里给出和介绍的实施例,在下列权利要求所限定的本发明新颖概念的基本精神和范围内还可进行各种改变和改进。

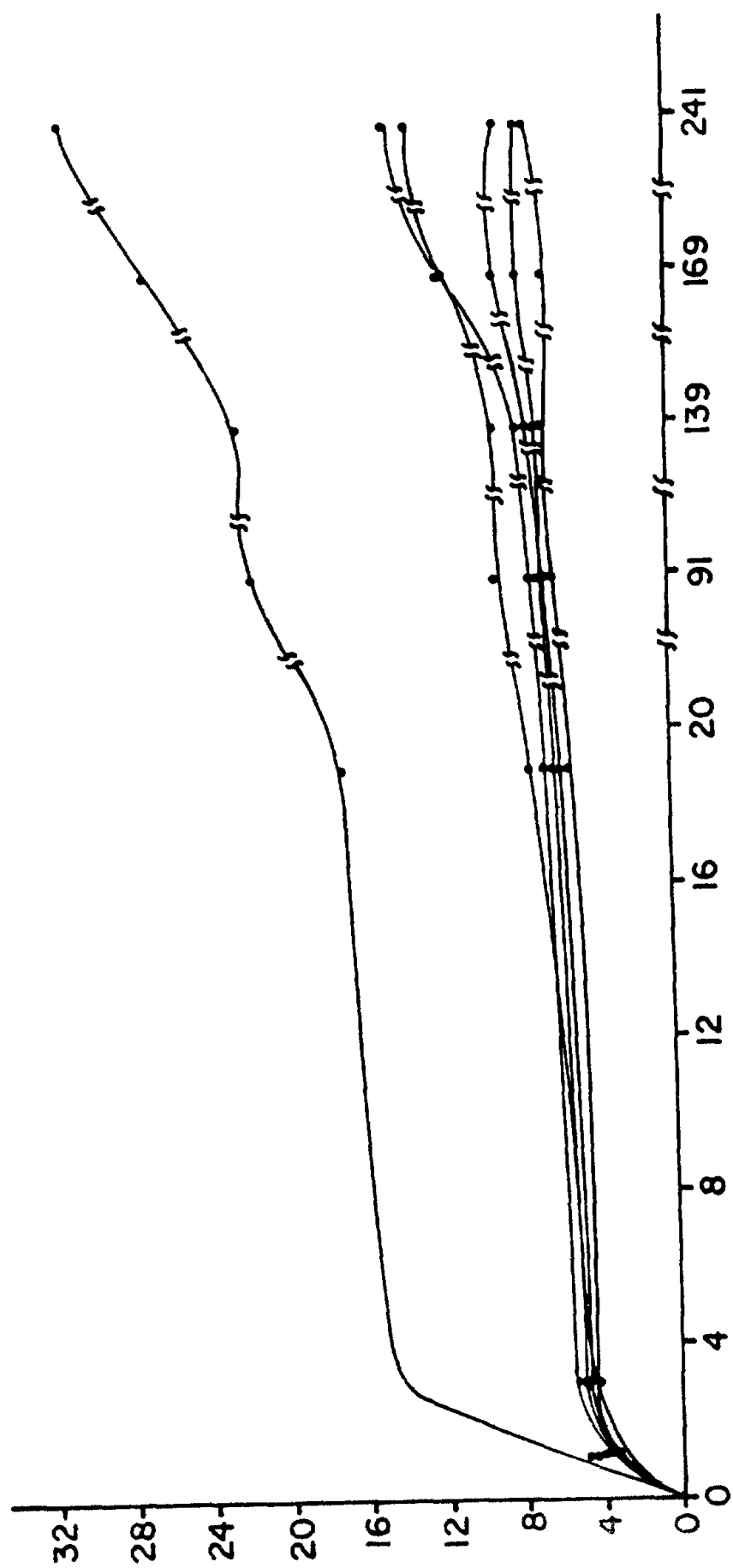


图 1

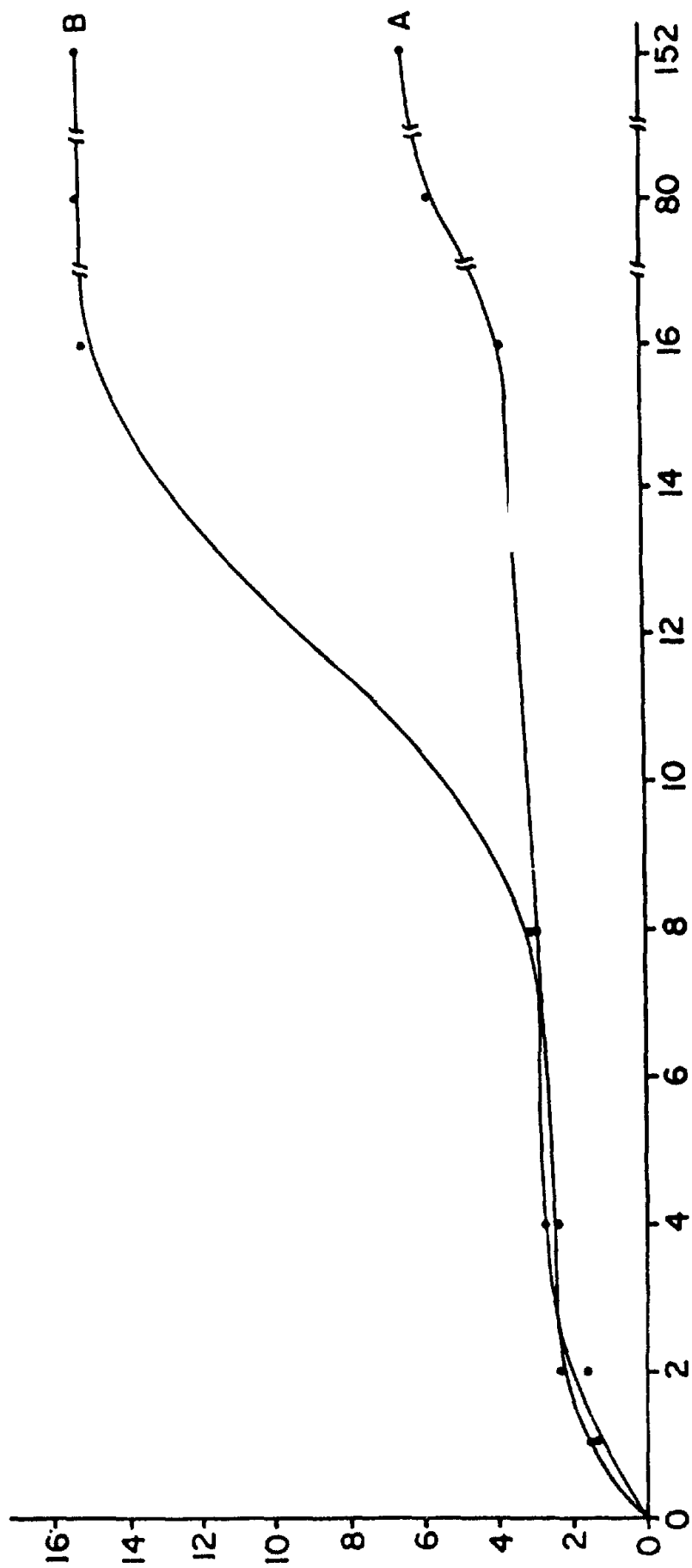


图 2

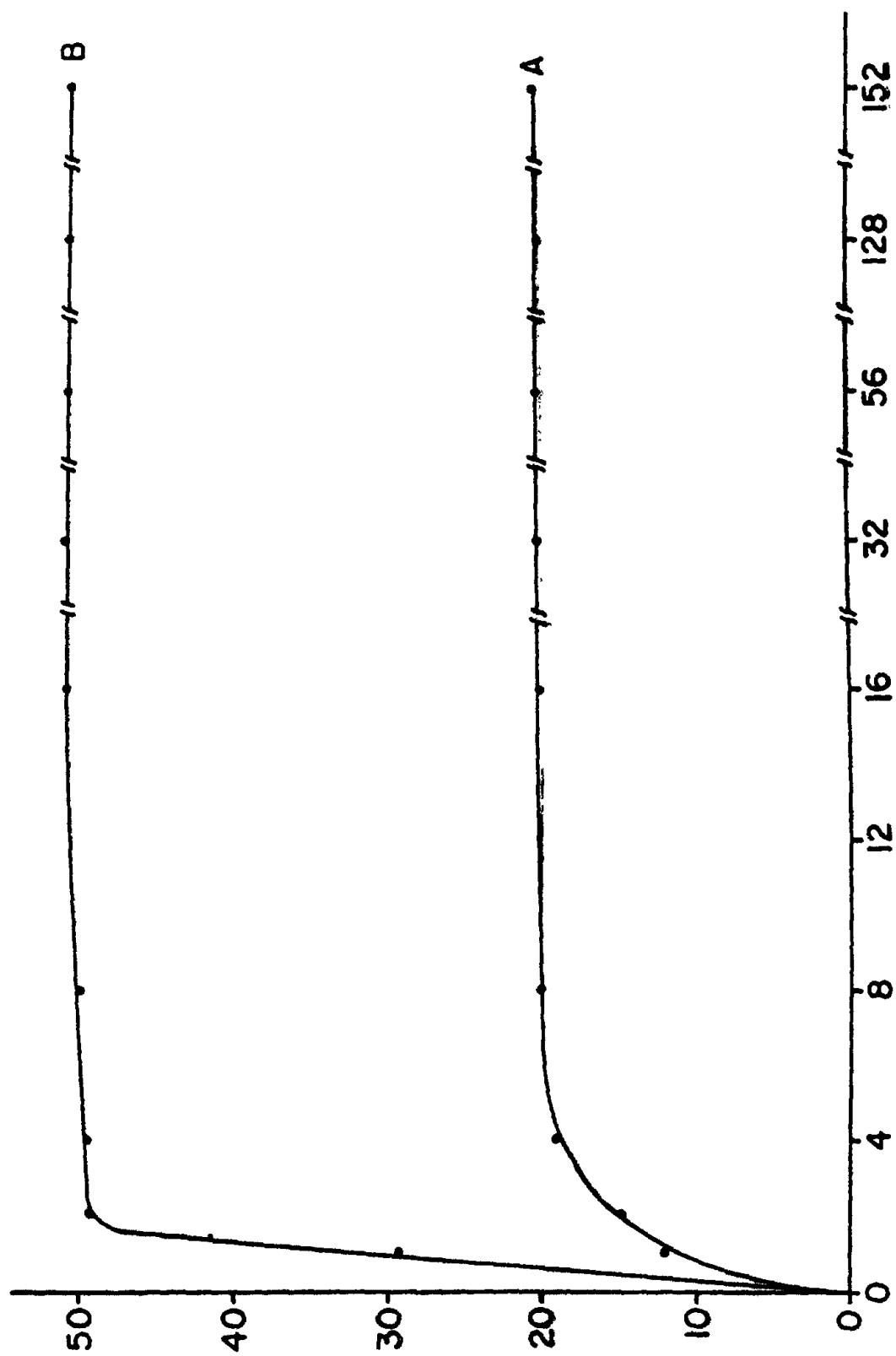
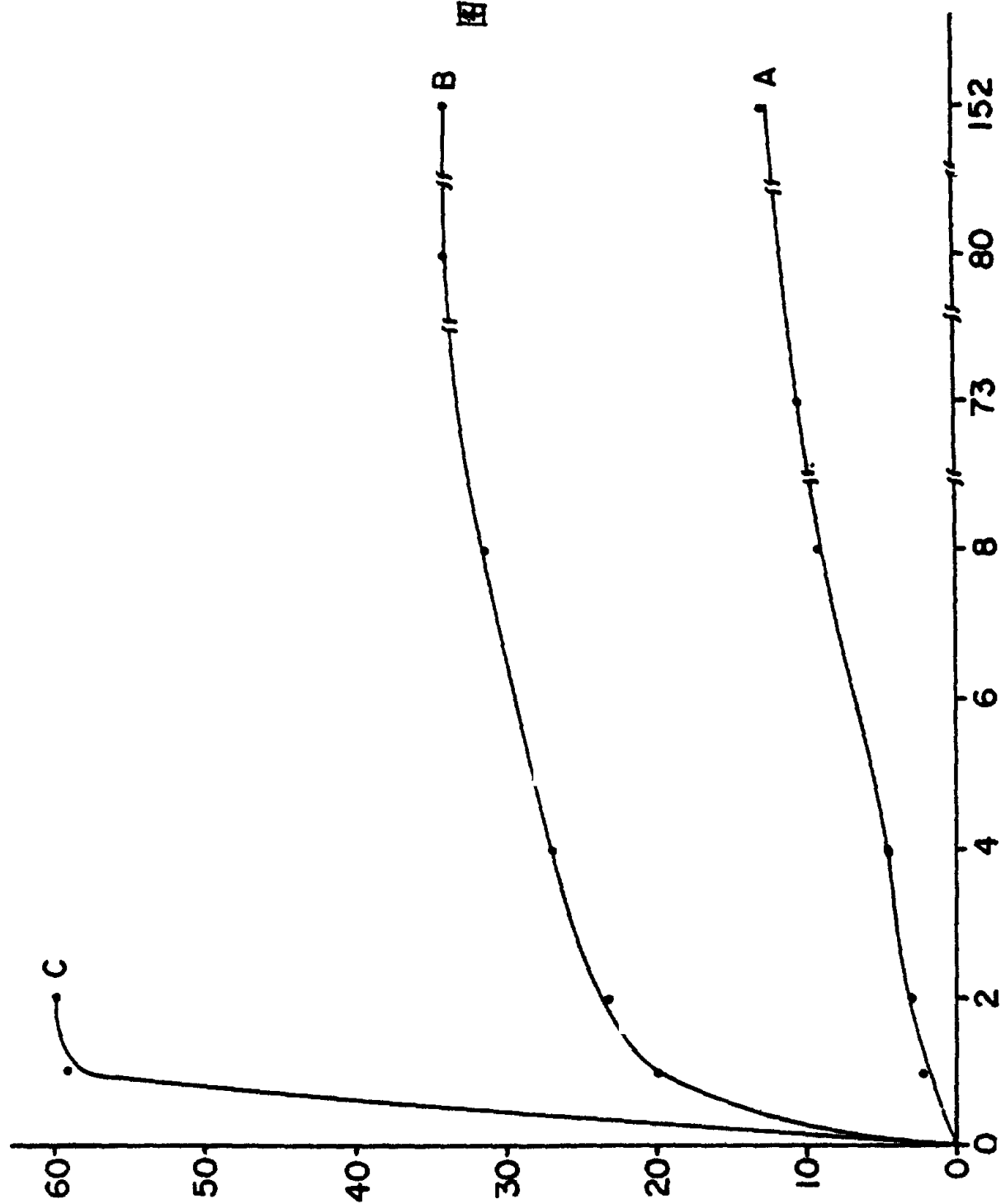


图 3



4

4

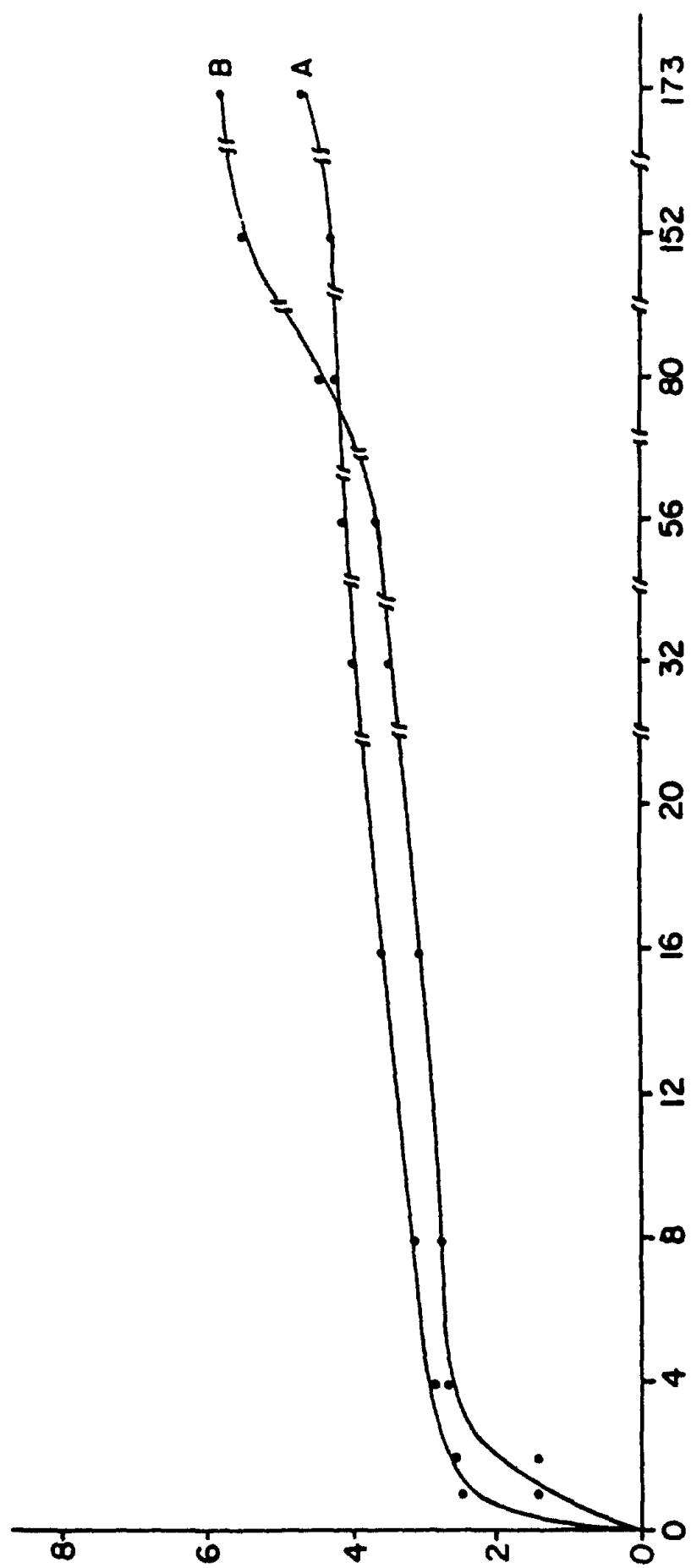


图 5