

KH-550 对环氧树脂胶黏剂粘接性能的影响

李坤远 杨汝平 丁仁兴 李杰

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 采用红外光谱表征了 KH-550 的结构。用不同浓度的 KH-550 乙醇溶液处理铝表面,并用环氧胶黏剂粘接铝与铝的界面,测定其剪切强度。采用扫描电镜研究了 KH-550 预处理前后的铝与环氧胶黏剂体系的界面结合特征,并利用反射红外(RA-IR)对氨基硅烷偶联剂的作用机理进行了分析。试验研究表明,KH-550 溶液涂覆后可明显改善铝与胶黏剂粘接界面的结合强度,环氧胶黏剂粘接强度可提高 2~3 MPa。

关键词 环氧胶黏剂,偶联剂,KH-550,粘接强度

Influence of KH-550 on Mechanical Properties of Epoxy Resin Adhesive

Li Kunyuan Yang Ruping Ding Renxing Li Jie

(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract Fourier transform infrared spectroscopy was used to characterize the structure of the KH-550. The bonding strength between Al and the adhesive was studied by the pretreatment with different concentration coupling agents. The interface bonding of Al/epoxy resin adhesive system was studied using SEM and RA-IR. It was found that coupling agent had very strong hydrolysis ability and was able to increase the bonding strength 2 to 3 MPa.

Key words Epoxy resin adhesive, Coupling agent, KH-550, Bonding strength

0 引言

有机硅烷偶联剂可改善胶黏剂的粘接强度。硅烷偶联剂分子两端带有活性基团,一端烷氧基通常可水解成极性的硅羟基,吸附于铝表面形成化学键;另一端的胺基或环氧基等可参与胶黏剂反应。文献[1-4]对硅烷偶联剂的水解进行了深入的研究,认为用硅烷偶联剂稀溶液处理金属,能够达到很好的附着和防腐效果。国内外许多研究都表明,硅烷偶联剂可有效提高环氧树脂胶黏剂的粘接性能^[5-9]。本文主要研究了 KH-550 用量对 DW-3 环氧胶黏剂粘接性能的影响。

1 实验

1.1 材料

环氧树脂 DW-3,固化剂 590 树脂,上海市合成树脂研究所;

硅烷偶联剂 KH-550,辽宁盖州偶联剂厂;

铝试片:LD10,规格:70 mm×20 mm×3 mm。

1.2 性能测试

FTS-3000 型红外光谱仪,BIO-RAD 公司;

Spectrum GX 傅里叶变换红外光谱仪,PerkinElmer 公司。

拉剪强度测试:GB/T7124—1986,MTS-SANS CMT5000 系列微机控制电子万能试验机。

扫描电镜:Zeiss EVO60 SEM 扫描电镜。

1.3 试样制备

KH-550 试剂溶液的浓度范围根据已有的研究^[8-9]选定为 0.5%~10% (质量分数)的无水乙醇溶液^[10]。经硫酸阳极化的 LD10 铝剪切试片粘接面依次用汽油、丙酮、酒精各清洗一遍晾干,粘接面涂覆 KH-550 溶液,室温放置 2 h。按配方配制环氧 DW-3 胶,搅拌均匀后涂于铝剪切试片的待搭接表面,晾置到适当黏度后,搭接两片铝剪切试片并加压,加温固化后获得 DW-3 胶黏剂拉剪试片。

2 结果及讨论

2.1 KH-550 用量对 DW-3 胶黏剂拉剪强度的影响

KH-550 是一种硅烷类偶联剂,分子中的乙氧基易被空气中的水分或基材表面吸附的水分解生成硅羟基,然后通过氢键与基材吸附;-NH₂ 能与环氧集团反应^[11]。

图 1 是 KH-550 溶液浓度对 DW-3 胶黏剂剪切强度的影响曲线。

收稿日期:2012-11-05

作者简介:李坤远,1985 年出生,工程师,主要从事结构复合材料方面的研究工作。E-mail:snow3278@sina.com.cn

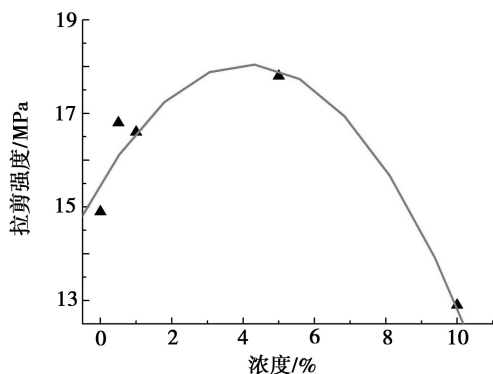


图1 KH-550 溶液浓度对铝-铝拉剪强度的影响曲线

Fig. 1 Effect of coupling agents concentration on the bonding strength between Al couple

从图1可见, KH-550 溶液的浓度在5%时剪切强度最大, 浓度过大拉剪强度下降。5%浓度 KH-550 涂覆情况铝拉剪试片的剪切强度为 17.8 MPa, 相对表面不涂覆 KH-550 的铝拉剪试片强度提高了 19.5%, 说明铝与环氧胶黏剂粘接界面用 KH-550 溶液处理对剪切强度有较大影响。

对比拉剪试样中表面不涂覆 KH-550 与涂覆 5% 浓度 KH-550 的铝拉剪试片断裂破坏面进行宏观形貌观察, 见图 2。



(a) 无 KH-550 处理试片



(b) 5% 浓度 KH-550 乙醇溶液处理试片

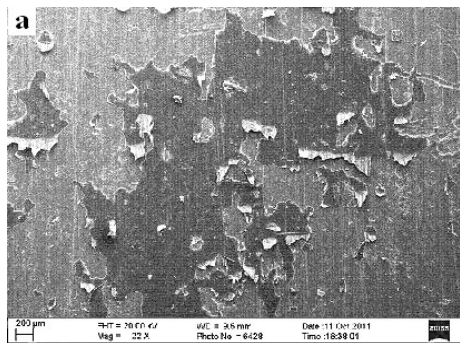
图2 拉伸剪切断面照片

Fig. 2 Pictures for fracture after experiment

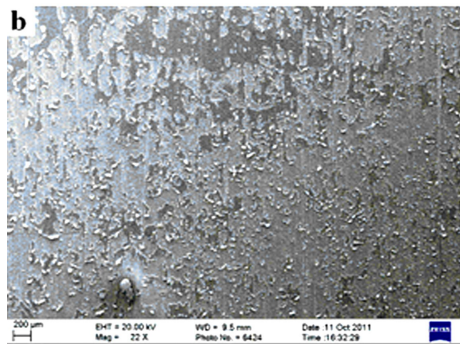
图2中, 可明显观察出对接试片的破坏形貌一面为裸露的金属表面, 另一面为胶黏剂层; 大部分断裂发生在铝与胶黏剂的界面之间属于黏附破坏。而用 KH-550 处理过后的试片断裂大都发生在胶黏剂层,

属于胶黏剂的内聚破坏。

为了确定断裂位置胶黏剂的破坏情况, 对两种状态试片断裂处做了微观分析, 见图 3。



(a) 无 KH-550 处理试片



(b) 5% 浓度 KH-550 乙醇溶液处理试片

图3 拉伸剪切断面扫描电镜照片

Fig. 3 Fracture morphology of tensile shear sample

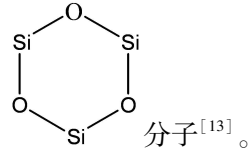
图3(a)可见有大面积未破坏的胶黏剂粘接在铝表面以及较大区域裸露的无胶黏剂残留的金属表面, 说明此种破坏发生在胶黏剂与金属界面部位。图3(b)可见胶黏剂与金属粘接良好, 粘接两侧的铝表面均匀分散着断裂的胶黏剂残留物, 破坏发生在胶黏剂本体。破坏处的微观形貌观察与宏观观察结果一致。对比两种情况的破坏形貌, 表面涂覆 KH-550 后胶黏剂与铝界面间的粘接强度大于胶黏剂本体的强度, 因此断裂发生在胶黏剂层; 而未用 KH-550 处理的试片胶黏剂与铝的界面粘接强度小于胶黏剂本身强度, 从而破坏多发生在界面处。因此, KH-550 涂覆提高了环氧胶黏剂与铝界面间的粘接强度。

2.2 红外及反射红外光谱分析

KH-550 溶液的透射红外光谱如图 4 所示。为了进一步研究其作用机理, 采用反射红外分析了 KH-550 处理后的铝片表面的 RA-IR, 见图 5。

图 5 为铝片浸入 5% 的 KH-550 乙醇溶液中 5 min 后, 自然干 24 h 的膜的 RA-IR 红外光谱图。对比纯 KH-550 溶液的透射红外光谱图, 图 5 中 2 972、2 882、1 072、949 cm^{-1} 处 Si-O-CH₃ 基团特征吸收位置被图 4 中 3 370、949 cm^{-1} 的缔合羟基峰取代, 表明

分子中 Si—O—CH₃ 被硅醇 Si—OH 基团取代,说明 KH550 易水解吸收了空气中的水分子形成了硅醇^[12]。金属界面膜上有硅烷偶联剂的存在说明 KH-550 向铝底材发生了迁移。1 568 cm⁻¹ 处为氨基 HN₂ 的变形振动峰。1 000 ~ 1 100 cm⁻¹ 是线性聚硅氧烷 Si—O—Si 键的对称伸缩振动峰,图 5 中 Si—O 的吸收峰位移到 1 143 cm⁻¹ 处,可能是由于硅烷分子在水解的同时自身发生聚合反应生成环状



用丙酮擦洗测试的铝试片表面,重新获得 RA-IR 图与图 5 无变化,间接表明 KH-550 与铝之间发生了键合作用。

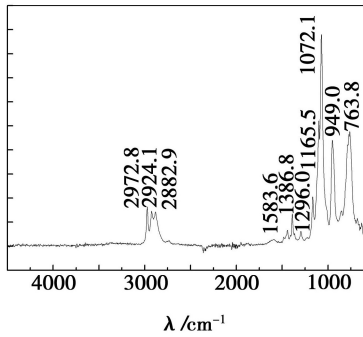


图 4 KH-550 红外光谱

Fig. 4 FT-IR spectrum of KH-550

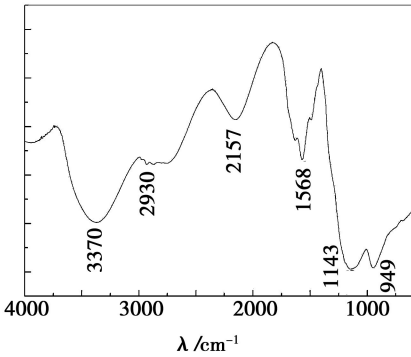


图 5 铝底材界面层的反射红外光谱

Fig. 5 RA-IR spectrum of Al/KH-550

分析不同浓度的 KH-550 溶液造成环氧胶黏剂拉剪强度变化的原因是偶联剂 KH-550 加入量较少时,不能有效偶联胶黏剂和金属,即反应不够充分,因

而拉剪强度达不到最高值;加入量过多, KH-550 聚集在金属表面的低聚物分子增多,缩小了胶黏剂与金属的有效粘接面积。同时由于水分子的残留及偶联剂自身的聚合等也会产生内应力,造成拉剪强度下降。

3 结论

用 5% 的 KH-550 乙醇溶液对铝表面进行预处理后环氧胶黏剂铝-铝试片的拉剪强度可提高 19.5%; KH-550 溶液涂覆后与铝底材是以化学键结合,而非简单的物理吸附;可明显改善铝与胶黏剂粘接界面的结合强度。

参考文献

- [1] Van Ooij W J, Child J. Protecting metals with silane coupling agents[J]. Chemtech. 1988(28):26-38
- [2] 徐溢,徐铭熙,王楠,等. 金属表面硅烷试剂防腐涂层性能测试[J]. 应用化学, 2000,17(3):331-333
- [3] 徐溢,王楠,张小凤,等. 直接作用金属表面新型防护涂层的硅烷偶联剂水解效果分析[J]. 腐蚀与防护, 2000,21(4):157-159
- [4] 徐溢,唐守渊,滕毅,等. 金属表面处理用硅烷试剂的水解与缩聚[J]. 重庆大学学报, 2002,25(10):72-74
- [5] 李赫亮,刘敬福,李智超. KH-550 对环氧胶黏剂机械性能的影响[J]. 表面技术, 2002,31(6):53-55
- [6] 张明宗,管从胜,王威强. 有机硅烷偶联剂在金属表面预处理中的应用[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001,13(2):96-100
- [7] 徐溢,唐守渊,陈立军,等. 反射吸收红外光谱法研究铝表面硅烷试剂膜的结构与性能[J]. 分析化学研究简报, 2002,30(4):464-466
- [8] 谢国先,邱大健,李朝阳,等. 氨基硅烷偶联剂对环氧涂层附着力的影响[J]. 材料防护, 2008,41(3):22-24
- [9] 谢国先,邱大健,李朝阳,等. 硅烷偶联剂在环氧涂料中的应用[J]. 涂装与电镀, 2007(8):19-21
- [10] 王雪明,李爱菊,李国丽,等. 硅烷偶联剂在防腐涂层金属预处理中的应用研究[J]. 材料科学与工程学报, 2005,23(1):146-150
- [11] 李广宇,李子东,吉利,等. 环氧胶黏剂与应用技术[M]. 北京:化学工业出版社,2007
- [12] 孟令芝,龚淑玲,何永斌. 有机波谱分析[M]. 武汉:武汉大学出版
- [13] 许立宁,张颖怀,路民旭,等. 氧化预处理提高钢硅烷处理效果的机理分析[J]. 材料工程,2009(1):32-36

(编辑 任涛)