

# 飞机座舱透明件柔性连接用胶粘剂

北京航空材料研究所 李钊

本文介绍了一种胶粘剂, 主要成分是用 CTBN 增韧的环氧丙烯酸酯, 用于胶接飞机座舱有机玻璃与涤纶带或锦纶带的柔性连接件。

该胶粘剂的优良特性, 如不易使有机玻璃产生银纹, 对工人的皮肤不产生致敏反应, 贮存期长等, 文章作了介绍和讨论。

## An Adhesive Used for Flexible Bonding of Acrylic Plastics in Aircraft Cabin

Li Zhao

(Beijing Institute of Aeronautical Materials)

A brief description of an adhesive composed of epoxy acrylate toughed with CTBN is introduced. It is used for bonding of the acrylic plastics with nylon or dacron tripe served as flexible edge attachments in aircraft cabin.

The superior characteristics of this adhesive, such as less effect on acrylic plastics to appear grazing, less allergic reaction to the skin of workers and longer storage life, etc, are presented and discussed.

### 一、前 言

飞机座舱柔性连接用胶粘剂, 过去一直沿用苏联的 B31-Φ9 胶。该胶的韧性和耐久性差, 曾造成几起空中飞盖事故。用丙烯酸酯代替 B31-Φ9 胶后, 胶接强度和老化性能有所提高, 但易引起有机玻璃表面产生银纹; 对接触者的皮肤、咽喉等会产生严重的积蓄性致敏。

本胶粘剂 (称 SYT-2) 主要成分是端羧基丁腈 (CTBN) 增韧的丙烯酸酯。它克服了上述两种胶的缺点, 具有独特的良好性能, 已装机试用, 情况良好。

用 CTBN 和环氧加成反应, 国内外早已研究, 均以苯乙烯作稀释剂。本胶粘剂的合成不采用苯乙烯作稀释剂, 而是对所用的烯类单体先经预反应, 以获得较好的性能。本文叙述了 SYT-2 胶粘剂的配制和性能。

### 二、胶粘剂的配制

按比例称量环氧树脂、CTBN 和催化剂加入三口瓶中进行加热反应, 温度低于 100℃, 随后加入甲基丙烯酸, 待反应完毕, 再加入烯类单体, 进行共聚合预反应。反应约需 4~5 小时, 待达到一定稠度后, 终止反应, 冷却, 备用。

胶粘剂在使用之前还必须加入催化剂和促进剂, 用量见表 1。

### 三、胶粘剂性能

用 SYT-2 胶粘剂的有机玻璃与涤纶带胶接试样在不

同条件下处理, 未发生过胶接破坏和胶粘剂内聚破坏, 详见表 2。

胶接试样见图 1 和图 2。

测试用夹头见图 3。

胶接强度计算见下式:

$$A = P / B$$

式中 A——胶接强度, kN/cm;

P——破坏负荷, kN;

B——试样宽度, cm。

疲劳试样的尺寸为 30mm × 120mm × 10mm, 胶接强度按 2.75kN/cm 计算, K=0.5, R=0.1, 30 次/分, 详见表 3。

变异系数为 0.0314 时, 对应的 n 值不大于 5, 表明 γ (置信度) 为 95%。

为了检查胶粘剂在应力条件下对有机玻璃表面抗银纹的影响, 将有机玻璃置于纯弯仪上, 胶粘剂涂在试样表面, 试样在受到弯曲应力的同时受到胶粘剂侵蚀, 产生应力—溶剂银纹, 胶粘剂对试样腐蚀愈大, 产生银纹需要的

表 1 胶粘剂、催化剂和促进剂用量

序号	材 料	规 格	用量
1	胶粘剂	粘度 < 100s	100
2	异丙苯过氧化氢溶液(CHP)	A·R; CHP 在无阻聚剂 MMA 中, 配比为 2:1	5
3	5%环烷酸钴溶液	钴含量为 8%; 溶于无阻聚剂 MMA 中, 配比为 5:95	1.72~2

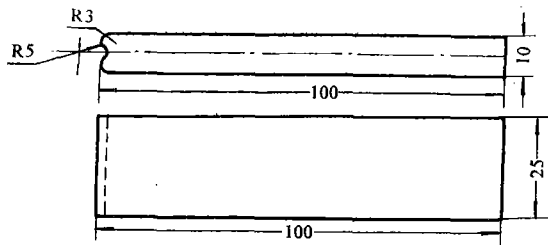


图1 有机玻璃试样

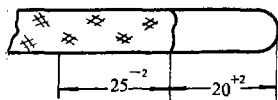
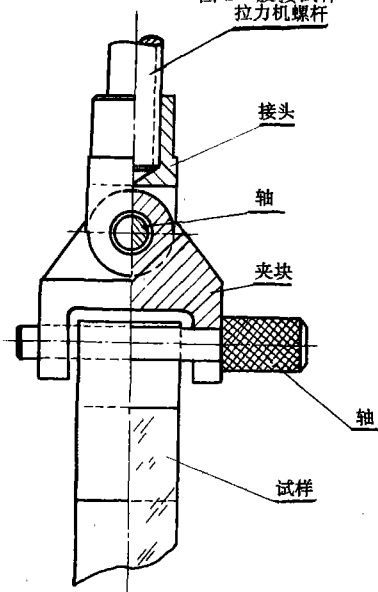
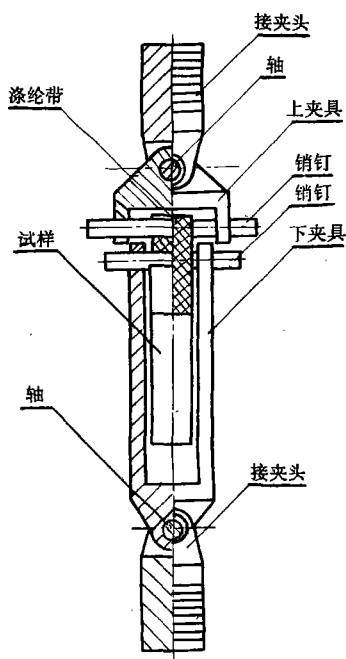


图2 胶接试样  
拉力机螺杆



a. 单销钉夹具  
(改进前)



b. 双销钉夹具(改进后)  
图3 试样试验用夹具

表2 经不同条件处理后的胶接强度

序号	性能	处 理 条 件	胶接强度 kN / cm	破坏形式
1	常温 胶接 强度	23±5℃；夹头移动速度为 10mm/min； 用单销钉夹具(图3a)测定 用双销钉夹具(图3b)测定	>2.8 3.34~3.40	有机玻璃断 带子断
2	耐介 质性 能	浸于以下介质 76h, (温度 14 ~18℃): 于蒸馏水中 于汽油中 于煤油中	2.44~3.17 / 2.72 2.47~3.17 / 2.82 >2.55	有机玻璃断 有机玻璃断 有机玻璃断
3	湿热 老化	试样经 60℃, R.H>90% 处理以下时间(h)后: 335 480 674	>2.55 >2.79 >2.56	有机玻璃断 有机玻璃断 有机玻璃断
4	高低 温交 变	试样于 80℃ 处理 30min 取 出, 室温放置 10min, 再放在 -55℃ 处理 30min, 然后取出 在室温放置 10min, 如此循环 为一周 (共 25 周)	>2.6	有机玻璃断 或带子断
5	单面 受热	60℃ / 31℃ × 30min 80℃ / 31℃ × 30min	>2.75 >2.65	有机玻璃断 或带子断
6	贮存 性能	胶粘剂在下列条件贮存, 然后 评定其胶接强度: 5~15℃ 存放 8 个月 -15~-8℃ 存放 8 个月 -15~-8℃ 存放 18 个月	>2.75 >2.85 3.38	有机玻璃断 有机玻璃断 带子断(用双 销钉夹具测)
7	户外 曝晒	试样制作成: 120mm × 250mm × 10mm; 测性能之前再切成 25mm × 25mm × 10mm 试样未曝晒 在海 口市 曝晒 曝晒 1 年 曝晒 2 年 曝晒 3 年 曝晒 4 年 曝晒试样和测试试样尺寸相同 在吉 林市 曝晒 试样未曝晒 曝晒 1 年 曝晒 2 年	(1) 单销钉 夹具测 (2) 双销钉 夹具测 >2.44 3.25 >2.47 3.25 >2.34 >2.47 >2.38  >2.73 >2.63 >2.50	(1)均为有机 玻璃断 (有单销钉夹 具测) (2)均为带子 断 (用双销钉夹 具测)

表 3 SYT-2 胶粘剂的胶接试样疲劳性能

试样号	疲劳次数 Ni	$X = \lg Ni$	$X^2$	破坏形式
1-1	7419	3.87	14.9195	有机玻璃断
1-5	> 10000	4	16	未破坏
1-9	7552	3.878	15.039	有机玻璃断
2-6	6069	3.9797	14.417	有机玻璃断
2-7	> 10000	4	16	未破坏
2-9	> 10000	4	16	未破坏
总和		23.5	92.4	

子样平均值:  $\bar{X} = 3.9$ , 标准差  $S = 0.0123$ ;

变异系数  $S / \bar{X} = 0.0314$

应力就愈低。表 4 为三种胶粘剂对有机玻璃抗银纹性能影响的比较。

胶粘剂对有机玻璃强度影响的测定,是将胶粘剂涂在有机玻璃拉伸试样的工作面,固化后再测定其拉伸强度。测定结果表明,SYT-2 胶粘剂的影响远低于丙烯酸酯胶,详见表 5。

#### 四、问题讨论

##### 1. 加成、酯化反应和致敏问题

用催化剂在低温条件下能否使环氧开环并进行加成反应,我们从测反应前后酸值变化可知:酸值由反应前的  $446\text{mg} \cdot \text{KOH} / \text{g}$  变为反应后的  $10\text{mg} \cdot \text{KON} / \text{g}$ ;由红外光谱分析酯化反应后的环氧基特征峰 ( $920\text{cm}^{-1}$ ) 可见此基团消失而羟基吸收峰 ( $3500\text{cm}^{-1}$ ) 增强 (见图 4 和图 5),因而可认为:用催化剂在  $100^\circ\text{C}$  以下进行加成反应和酯化反应的工艺是有效的。

由于合成过程已使环氧完全开环,不存在环氧基与人体中氨基酸反应的问题,因而不引起接触者皮肤致敏现象。而丙烯酸酯胶中存在氧化丙烯,这种低分子物质会刺激皮肤、眼球,使其粘膜红肿、起泡。本胶粘剂无此结构。

##### 2. 增韧效果

胶粘剂加入 CTBN 后,其粘弹谱的力学阻尼峰增高,弹性模量降低 (见图 6),在谱带上还出现  $\beta$  峰,说明低温

表 4 三种不同胶粘剂引起有机玻璃应力开裂极限

胶 粘 剂	SYT-2	B31-Φ9	丙烯酸酯
性 能			
开裂极限 MPa	21~23	20.5	11.0~11.6

表 5 两种胶粘剂对有机玻璃强度影响的比较

试 样	有机玻璃 (未涂胶粘剂)	有机玻璃 (涂 SYT-2 胶)	有机玻璃 (涂丙烯酸酯胶)
未曝晒有机 玻璃拉伸强 度, MPa	72.8	62.5	44.4
曝晒 4 年有 机玻璃拉伸 强度, MPa	—	77.02	65.72

还有活动基团。同时其拉伸强度、伸长率、破坏功和胶接强度都获得提高 (见表 6)。

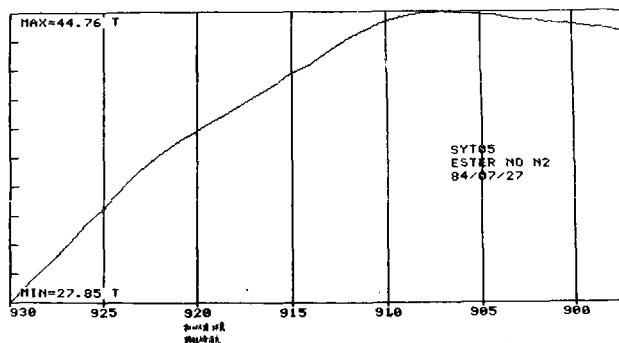


图 4 酯化反应后环氧基特征峰消失

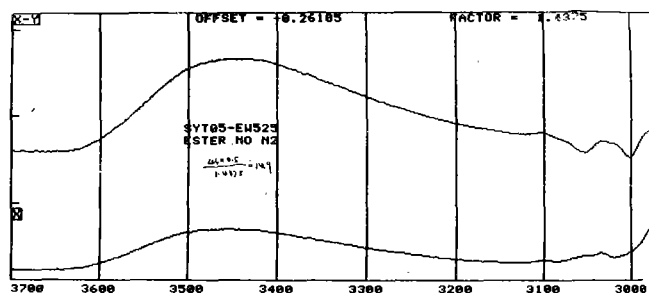


图 5 加成和酯化前后羟基谱带差示谱图

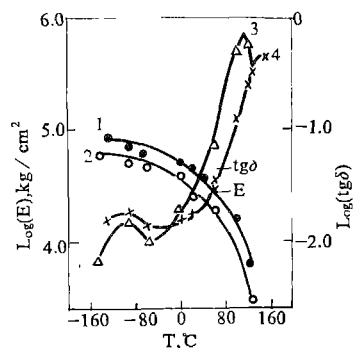


图 6 加入 CTBN 前后胶粘剂弹性模量和力学阻尼变化

1.4——表明体系未加入 CTBN;  
2.3——表明体系加入 CTBN

表 6 CTBN 增韧效应

序号	性 能	未加入 CTBN 的 胶粘剂	加入 CTBN 的胶粘剂	
			催化加成	高温氮气 保护加成
1	拉伸强度, MPa	39.9	57.9	69.6
2	伸长率, %	1.8	5.6	5
3	动态模量, MPa			
	30℃	44.56		33.32
	60℃	35.78		20.23
4	破坏功, kJ	22.25	172.50	125.00
5	胶接强度, kN/cm	3.200		3.280
6	玻璃化温度, °C	135		115

用 CTBN 增韧的丙烯酸酯组成嵌段高聚物,用电镜扫

描,发现胶粘剂固化后在连续相中存在着均匀分散相(见图7、8、9),其粒子尺寸为 $3000\text{\AA}$ 和 $400\text{\AA}$ ,这是由于在凝胶开始至固化之前出现热力学平衡的微观结构的相分离,粒子对裂纹有阻裂作用,同时粒子与连续相界面连接力强,所以破坏应力高,这是CTBN增韧作用的结果。

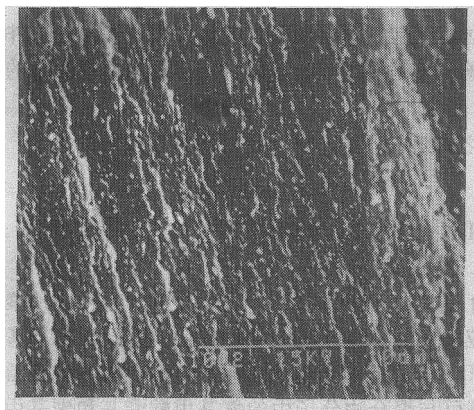


图7 CTBN增韧的胶粘剂固化后断口扫描电镜照片( $\times 5000$ )

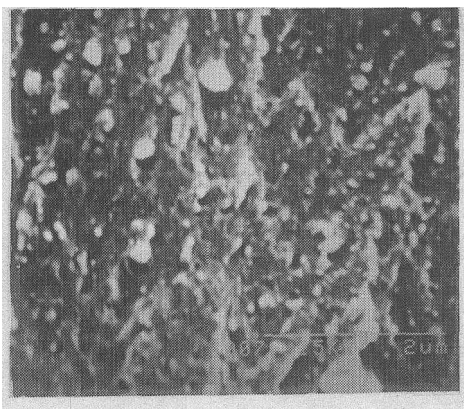


图8 CTBN增韧的胶粘剂固化后断口扫描电镜照片( $\times 20000$ )

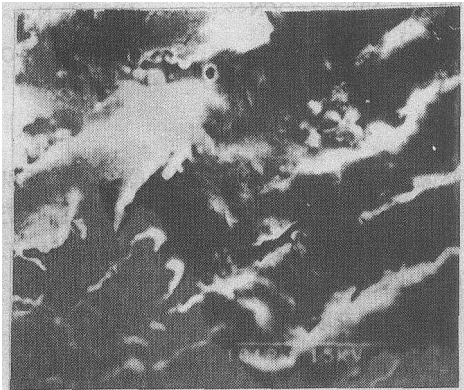


图9 未加入CTBN的胶粘剂固化后断口扫描电镜照片( $\times 10000$ )

飞机座舱承受着动力载荷和增压作用,某歼击机座舱盖实际承压为 $0.38\text{kN/cm}$ ,考虑安全系数,设计要求胶接强度为 $0.98\text{kN/cm}$ ,该机座舱有机玻璃的最高温度为 $43^\circ\text{C}$ ,另一型号歼击机为 $74.2^\circ\text{C}$ ,而本胶粘剂单面受热最高温度为 $80^\circ\text{C}$ 时的胶接强度大于 $2.65\text{kN/cm}$ ,说明本胶

粘剂可用于相应型号的飞机座舱。

### 3.关于银纹问题

本胶粘剂不易引起有机玻璃产生银纹,对有机玻璃强度的影响也小于丙烯酸酯胶。胶粘剂涂在有机玻璃表面其烯类单体与改性的丙烯酸酯以共聚合状态进入表面,没有(或只有少量)渗透能力强的小分子,对有机玻璃表面侵蚀作用小,但仍有低聚物存在。当有机玻璃内部存在内应力时,这种低聚物扩散和渗透亦能促使有机玻璃产生应力—溶剂银纹,但它导致表面开裂所需要的应力,要比丙烯酸酯胶高出 $0.7\sim 1$ 倍。

## 五、结束语

SYT-2胶粘剂的主要成分是用CTBN增韧的丙烯酸酯,其胶接试样经受了耐介质、高低温交变、单面受热、疲劳、湿热老化、户外曝晒等试验,均未出现粘附破坏,其胶接强度与丙烯酸酯胶相当。本胶粘剂在低温( $-15\sim +5^\circ\text{C}$ )贮存 $8\sim 18$ 个月性能无变化,对接触者未发现皮肤致敏现象,不易引起有机玻璃产生银纹。

本胶粘剂使用方便,胶接工艺简单,已装机数架,先装机的一架已飞行 $500$ 多小时,性能良好。

本课题参加人员还有:梁钧,杨凤英,沈玫,李永明,霍佑芬,厉蕾,林志成,付为刚,张菊珍。

\* \* \* \* \*

## 新闻出版署将举办 全国期刊展览

为了检阅我国期刊出版事业的成就,加强对期刊出版工作的导向,扩大期刊的宣传,促进期刊的繁荣,经中共中央宣传部同意,新闻出版署将于今年9月在北京举办全国期刊展览。这是我国举办的第一次期刊展览活动,是期刊工作者汇报成绩,相互切磋的一次盛会,对于进一步繁荣我国期刊出版事业有重要的意义。对展品的具体要求是:

1.全国取得国内统一刊号公开发行的各类期刊。在压缩整顿中已撤销、停办的期刊不得参展,已决定合并的期刊应以改刊后的新刊物参展。

2.送展期刊要求是1990年出版的(年鉴除外)。每种期刊送 $2\sim 3$ 期,每期2本。

3.送展期刊要经过认真选取。必须符合期刊管理规定,内容要遵守宣传纪律,没有政治性、知识性错误,选择比较优秀的。装帧设计和印制质量也应有较高水平。

展馆将辟专门场地供部分期刊设专柜销售或征订。展览期间还将举办多种有关期刊编辑、出版、发行、经营等方面的研讨、经验介绍等活动,并由观众分类评选“我喜爱的期刊”,由专家评选“期刊整体设计奖”和“期刊印刷质量奖”。

《材料工程》作为材料科学与工程应用领域有影响的重要刊物应邀参展。