

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.03.016

环氧粘合剂粘接聚四氟乙烯板 / 不锈钢的耐温性研究 *

南辉¹, 贺晔红¹, 王鸿灵², 刘亮², 阎逢元²

(1. 沈阳黎明航空发动机(集团)有限公司, 沈阳 110043; 2. 中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000)

摘要: 考察了经表面化学活化的3种纯聚四氟乙烯(PTFE)板和1种聚苯酯填充PTFE板在室温和高温下的拉伸性能,用两类环氧粘合剂DG-3S和JF205-1对这4种PTFE板与不锈钢进行了粘接,研究了室温和高温下这两种粘合剂的粘接效果。结果表明,4种活化PTFE板经高温老化后的拉伸性能变化不明显;室温下两种环氧粘合剂对4种PTFE板与不锈钢的粘接性能均良好,但DG-3S粘合剂不适合高温下对PTFE板/不锈钢的粘接,经耐热改性的JF205-1粘合剂在300℃下的粘接性能则较好;JF205-1粘接聚苯酯填充PTFE板/不锈钢的实际粘接性能较好且具有较高的耐磨性能和抗蠕变性,在满足实际粘接要求的情况下可应用于制造发动机零部件。

关键词: 聚四氟乙烯; 粘接; 环氧粘合剂; 耐温性

中图分类号: TQ325.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)03-0074-04

Temperature Resistance of Bonding between PTFE Board and Stainless Steel by Using Epoxy Adhesives

Nan Hui¹, He Yehong¹, Wang Hongling², Liu Liang², Yan Fengyuan²

(1. Shenyang Liming Aero-Engine Group Corporation, Shenyang 110043, China; 2. Lanzhou Institute of Physical Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

Abstract: Tensile properties of three kinds of polytetrafluoroethylene (PTFE) board and one kind of polyphenyl ester filling PTFE board which were treated by surface chemical activation at room temperature and high temperature were investigated. The four PTFE boards were bonded to stainless steel by using two kinds of epoxy adhesive including DG-3S and JF205-1, then the bonding effects of the two kinds of adhesive at room temperature and high temperature were studied. The results show that the tensile strengths of the four kinds of activated PTFE boards changes slightly after high temperature treating. The bonding properties of the two epoxy adhesives to the four kinds of PTFE boards and stainless steel at room temperature are all good but DG-3S adhesive can't be used for bonding PTFE and stainless steel at high temperature, while the bonding property of JF205-1 adhesive treated by heat resistance modification at 300℃ is better. The polyphenyl ester filling PTFE board/stainless steel bonded by JF205-1 adhesive has better practical bonding property, higher performance of wear resistance and creep resistance, it can be applied for preparing the engine parts under the conditions of meeting the requirements of practical bonding.

Keywords: PTFE; adhesive; epoxy adhesive; temperature resistance

聚四氟乙烯(PTFE)是一种综合性能优良的工程塑料,因其在耐高低温性、不粘性、自润滑性、电绝缘性、耐老化性、抗辐射性等方面的优异性能而享有“塑料王”的美称^[1],广泛应用于化工、机械、电子、电气、航空、航天和汽车等众多行业。但其极低的表面活性导致了PTFE制品几乎无法粘接^[2],严重限制了它的应用,实践中通常采用表面活化处理来实现PTFE制品的粘接。常用的表面活化处理方法可分为化学法和物理法^[3],化学法主要指碱金属-芳香烃稠环化合物或醚类溶液,如钠-萘四氢呋喃络合溶液即为常见的活化处理液;物理法有辐照法、熔融法和低温等离子体法^[4]。通过考察发现,化学法中的钠-萘四氢呋喃络合溶液法的活化效果最

好,主要体现在两方面:①表面活性高,活化后表面形成了大量的羰基、羧基及碳碳双键等高活性基团^[5-7];②活化深度大,形成的高活性的土黄色或褐色层可达几十微米厚度,这对实际的粘接及后续的使用十分有利。此外,活化前用表面粗糙化手段如砂纸打磨、轻微喷砂等处理PTFE制品表面可以有效提高实际的活化表面积,从而得到粘接性能很好的PTFE活化表面。

活化后的PTFE制品表面可用环氧、酚醛等粘

* 国家自然科学基金资助项目(50823008),西部博士资助项目和甘肃省自然科学基金资助项目(0803RJZA016)

联系人:南辉,工程师,主要从事航空非金属材料的研究

收稿日期:2012-12-10

合剂与金属、陶瓷等材料实现粘接。与普通材料的粘接不同的是,这种粘接严重依赖于 PTFE 表面活性的大小,特别是这种表面活性在高温下的保持程度对 PTFE 粘接的实际应用具有极其重要的影响。

笔者的研究涉及一种在某型航空发动机上首次使用的 PTFE / 不锈钢复合滑动支架部件,该部件由环氧粘合剂将经过钠-萘四氢呋喃络合溶液活化的 PTFE 板与不锈钢零件粘接制成,其常处在温度高达 200℃ 的工作环境中,因此开展环氧粘合剂粘接 PTFE 板 / 不锈钢的耐温性研究十分必要。为此,选择了由中国科学院兰州化学物理研究所、上海塑料研究所和武汉市工程塑料有限责任公司提供的 3 种纯 PTFE 板,其均经过钠-萘络合溶液活化处理;另外,纯 PTFE 存在冷流和不耐磨两大缺点,而经聚苯酯填充改性的 PTFE 抗蠕变性可提高 1 倍,耐磨性则可提高约 400 倍^[8-9],故还选择了中国科学院兰州化学物理研究所研制的钠-萘络合溶液活化处理聚苯酯填充 PTFE 复合材料板。笔者主要考察了两类环氧粘合剂对这 3 种纯 PTFE 板及聚苯酯填充 PTFE 板与某不锈钢(0Cr17Ni4Cu3Nb)粘接后的耐温性,以确定这种粘接在高温下的实际效果,为 PTFE 板与不锈钢在高温下的粘接提供典型值和极限值等方面的数据参考。

1 试验部分

1.1 主要原材料

1[#] PTFE 板: 上海塑料研究所;

2[#] PTFE 板: 武汉市工程塑料有限责任公司;

3[#] PTFE 板、4[#] 聚苯酯填充 PTFE 板、JF205-1 环氧粘合剂: 中国科学院兰州化学物理研究所;

DG-3S 环氧粘合剂: 中昊晨光化工研究院。

1.2 主要仪器及设备

热失重 (TG) 分析仪: TG209F1 型,德国 Netzsch 公司;

电子拉力机: 5569 型,美国 Instron 公司;

电热鼓风干燥箱: 沈阳长城设备厂。

1.3 试样制备

参照环氧粘合剂说明书,使用 JF205-1 和 DG-3S 环氧粘合剂将上述 4 种 PTFE 板与不锈钢进行粘接,然后进行固化,分别采用 25℃ / 48 h, 60℃ / 3 h 及 60℃ / 4 h 等 3 种固化工序,粘接面积为 12.7 mm × 25.4 mm。

1.4 性能测试与表征

采用 TG 表征了 F205-1 和 DG-3S 环氧粘合剂

的耐热性能;

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试,拉伸速率 100 mm/min ;

试样粘接后的剪切强度按 ASTM D1002-2005 测试,拉伸速率 15 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 两种环氧粘合剂的耐热性能

两种环氧粘合剂的 TG 曲线如图 1 所示。相应的 TG 分析数据如表 1 所示。

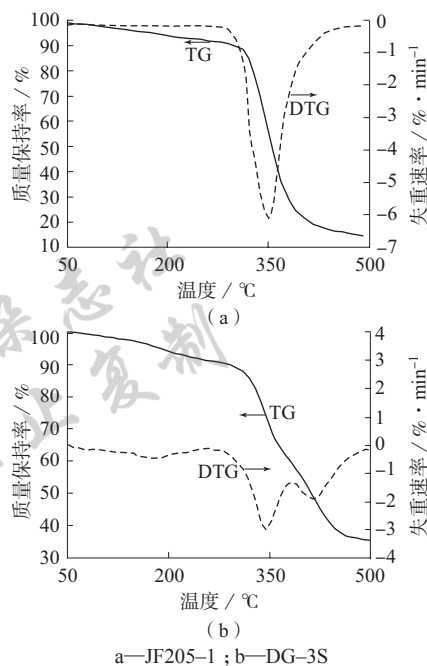


图 1 两种环氧粘合剂的 TG 曲线

表 1 两种环氧粘合剂的 TG 分析数据

粘合剂	T_{onset}	T_{peak}	T_{end}	T_{onset} 到 T_{end} 时的 质量损失率 / %
JF205-1	326.6	358.4	386.2	70
DG-3S	318.5	333.2	389.1	39.41

注: T_{onset} , T_{end} 分别表示 TG 曲线上通过切线法得到的起始热分解温度和终止温度, T_{peak} 表示 DTG 曲线上热失重峰的峰值温度。

从图 1 和表 1 可以看出, JF205-1 环氧粘合剂的起始热分解温度和失重速率最大时的热分解温度均高于 DG-3S,说明 JF205-1 环氧粘合剂的耐热性能好于 DG-3S。这是因为 JF205-1 环氧粘合剂经过了耐热改性。热分解温度反映了材料的极限耐热性能,但通常情况下材料的正常使用温度低于热分解温度,因此对于粘合剂,其性能需通过粘接来体现,粘接后的试样必须具有一定的剪切强度。

2.2 PTFE 板的力学性能

对 4 种 PTFE 板的力学性能测试参考了黎明公司企业标准 QB/T 3625-1999(其规定 PTFE 板在室温和高温下的拉伸强度不低于 15 MPa,断裂伸

长率不低于 150%),重点考察了其在室温和高温下的拉伸强度和断裂伸长率,结果如表 2 所示。

表 2 室温及高温下 PTFE 板的拉伸性能

项 目	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
表面外观	土黄色	深土黄色	黑褐色	黑褐色
拉伸强度 / MPa	活化前 (室温)	31.5	21.0	33.6
	活化后 (室温)	31.3	21.2	33.6
	活化后 (高温)	29.7	22.6	33.2
断裂伸长率 / %	活化前 (室温)	377	375	389
	活化后 (室温)	374	374	387
	活化后 (高温)	354	359	385

注:高温表示在 150℃ 下放置 24 h 后测试。

由表 2 可以看出,表面活化处理后,室温下 1[#], 2[#], 3[#] PTFE 板的拉伸性能变化不大,经 150℃ / 24 h 高温处理后其拉伸性能变化亦不大,仍符合 QB/T 3625-1999 的要求。4[#] PTFE 板的拉伸强度未达到 QB/T 3625-1999 的要求,这是由于 PTFE 经聚苯酯填充改性后虽然其耐磨性、抗蠕变性和抗压性能得到显著提高,但拉伸性能会有一定损失。此外,4[#] PTFE 板活化板经 150℃ / 24 h 高温处理后其拉伸性能变化亦不明显,说明 150℃ / 24 h 高温处理对活化处理的 PTFE 板拉伸性能影响不大。

2.3 粘合剂粘接 PTFE 板 / 不锈钢的耐温性

(1) DG-3S 粘合剂的耐温性。

DG-3S 粘合剂粘接 PTFE 板 / 不锈钢在不同处理条件下的剪切强度如表 3 所示。

表 3 DG-3S 粘合剂粘接 PTFE 板 / 不锈钢在

处理条件	不同处理条件下的剪切强度 MPa							
	固化工艺 60℃ / 4 h				固化工艺 25℃ / 48 h			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
室温	1.90	1.84	1.85	> 1.81	1.71	1.80	1.82	> 1.72
150℃ / 24 h	- ¹⁾	-	-	-	1.24	1.32	1.36	1.20
200℃ / 3 h	-	-	-	-	-	-	-	-

注:1)“-”表示无粘接力。

由表 3 可以看出,室温及 25℃ / 48 h 固化工艺下 DG-3S 粘合剂粘接 PTFE 板 / 不锈钢的剪切强度略低于 60℃ / 4 h 固化工艺下的剪切强度,但变化不大。室温下 1[#], 2[#], 3[#], 4[#] PTFE 板与不锈钢粘接后的剪切强度相差不大,均符合使用要求。

室温下,在剪切强度测试中粘接层完全从 1[#], 2[#], 3[#] PTFE 板表面脱开,但粘接层在 4[#] PTFE 板断裂时仍未从其表面脱开,由于剪切强度是用断裂力除以粘接面积计算的,这说明 DG-3S 粘合剂在 4[#] PTFE 板上的实际粘接力大于断裂力。因此 DG-3S 粘合剂粘接 4[#] PTFE 板 / 不锈钢室温下的实际剪切强度大于表 3 中的计算值,其实际粘接性能较好。

经 150℃ / 24 h 高温处理后,25℃ / 48 h 固化

工艺下 DG-3S 粘合剂粘接 1[#], 2[#], 3[#], 4[#] PTFE 板 / 不锈钢的剪切强度与室温相比均有较明显的降低,大约降低 20% 以上,且在剪切强度测试过程中粘接层从不锈钢表面脱开, DG-3S 粘合剂颜色明显加深,这说明 DG-3S 胶粘剂经 150℃ / 24 h 高温处理后发生老化,脆性变大,对 PTFE 板的粘接力下降。另外,60℃ / 4 h 固化工工艺下 DG-3S 粘合剂对 PTFE 板没有粘接力,粘接层稍微受力就完全脱开,说明该固化工工艺已经不适合高温下 DG-3S 粘合剂的粘接。

经 200℃ / 3 h 高温处理后,两种固化工工艺下 DG-3S 粘合剂对所有 PTFE 板均没有粘接力,粘接层稍微受力就从不锈钢表面完全脱落,说明 DG-3S 粘合剂在 300℃ 下老化严重,对 PTFE 板已经完全失去粘接力。

由以上分析可以看出, DG-3S 粘合剂适合常温下对 PTFE 板 / 不锈钢的粘接,且室温慢速固化和高温快速固化工工艺在室温下均可行,但高温快速固化工工艺不适合 DG-3S 粘合剂在高温下的粘接。

(2) JF205-1 粘合剂的耐温性。

JF205-1 粘合剂粘接 PTFE 板 / 不锈钢在不同处理条件下的剪切强度如表 4 所示,其中固化工工艺均为 60℃ / 4 h。

表 4 JF205-1 粘合剂粘接 PTFE 板 / 不锈钢在

处理条件	不同处理条件下的剪切强度 MPa			
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
室温	1.97	1.98	1.65	> 1.65
150℃ / 24 h	1.62	1.69	1.50	> 1.63
200℃ / 3 h	1.58	1.63	1.39	> 1.61

由表 4 可以看出,室温下 JF205-1 粘合剂粘接 1[#], 2[#] PTFE 板 / 不锈钢的剪切强度几乎相同,而对 3[#] PTFE 板的粘接性能略低。经 150℃ / 24 h 处理后 JF205-1 粘合剂粘接 1[#], 2[#], 3[#] PTFE 板 / 不锈钢的剪切强度均下降,但与室温相比其下降幅度均小于 20%,其中 JF205-1 粘合剂粘接 3[#] PTFE 板 / 不锈钢的剪切强度下降幅度小于 10%,仍然满足使用要求。经 200℃ / 3 h 处理后 JF205-1 粘合剂粘接 1[#], 2[#] PTFE 板 / 不锈钢的剪切强度略有下降,而 JF205-1 粘合剂粘接 3[#] PTFE 板 / 不锈钢的剪切强度下降幅度略大,但也满足使用要求。

此外, JF205-1 粘合剂粘接 4[#] PTFE 板 / 不锈钢经 3 种温度条件处理后其剪切强度相近,并且粘接层在 4[#] PTFE 板断裂时仍未从其表面脱开,因此 JF205-1 粘合剂粘接 4[#] PTFE 板 / 不锈钢在室温和

高温下的实际剪切强度均大于表4中的计算值,其实际粘接性能较好,能够承受高达300℃的高温。

由以上分析可以看出,JF205-1粘合剂在高温下对PTFE板/不锈钢的粘接性能较好,且可采用高温快速固化工艺。另外,聚苯酯填充改性的PTFE板经JF205-1粘合剂粘合后,其与不锈钢间的实际粘接性能较好,由于聚苯酯填充改性的PTFE板的耐磨性能和抗蠕变性等均明显优于纯PTFE材料,而且其已成功用于制造某型发动机作动筒中的动密封零件,所以在粘接性能满足使用要求的情况下,可采用JF205-1环氧粘合剂粘接的聚苯酯填充改性PTFE板/不锈钢制造发动机零部件。

3 结论

(1) 表面活化处理及高温处理对采用的4种PTFE板拉伸性能影响不大。

(2) 室温下两种环氧粘合剂对4种PTFE板与不锈钢的粘接性能均良好,但DG-3S粘合剂不适合高温下对PTFE板/不锈钢的粘接,而JF205-1粘合剂在300℃下对PTFE板/不锈钢的粘接性能较好,可满足某型航空发动机预计最高使用温度的要求。

(3) JF205-1粘合剂粘接聚苯酯填充PTFE板/不锈钢的实际粘接性能较好,且由于聚苯酯填充PTFE板的耐磨性能和抗蠕变性等均明显优于纯PTFE,故在粘接性能满足使用要求的情况下,可用于制造发动机零部件。

参考文献

- [1] 钱知勉.塑料性能应用手册[M].上海:上海科学技术文献出版社,1988.
Qian Zhimian. Application handbook of plastic performances [M]. Shanghai:Shanghai Scientific and Technological Literature Publishing House,1988.
- [2] 切哥达耶夫 Д Д, 纳乌莫 3 К, 杜纳耶夫斯卡娅 И С. 氟塑料 [M]. 沈阳市新生化工研究生翻译组,译.北京:中国工业出版社,

1984:85-88.

Чегдаев Д Д, Наумова З К, Дунаевская И С. Fluoroplastics[M]. Beijing: China Industry Press,1984:85-88.

- [3] 徐保国,王建伟,王文浩.氟塑料表面粘接与应用[J].工程塑料应用,1998,25(3):9-11.
Xu Baoguo, Wang Jianwei, Wang Wenhao. Adhesion and application of fluoroplastics. Engineering Plastics Application[J]. 1998,25(3):9-11.
- [4] 王志超,寇开昌,赵清新,等.聚四氟乙烯表面改性的研究进展[J].中国胶粘剂,2009,18(9):47-51.
Wang Zhichao, Kou Kaichang, Zhao Qingxin, et al. Research progress of surface modification of PTFE[J]. China adhesives, 2009,18(9):47-51.
- [5] 董高峰,刘继东.聚四氟乙烯表面处理与粘接[J].工程塑料应用,2005,33(9):61-63.
Dong Gaofeng, Liu Jidong. Surface modification and adhesive of PTFE[J]. Engineering Plastics Application, 2005,33(9):61-63.
- [6] 顾军渭,张秋禹,谢超,等.聚四氟乙烯的表面改性及粘接性能研究[J].西安石油大学学报,2007,22(4):79-83.
Gu Junwei, Zang Qiuyu, Xie Chao, et al. Study on the surface modification and the adhesion performance of Polytetrafluoroethylene[J]. Journal of Xi'an Shiyu University 2007,22(4):79-83.
- [7] 董高峰.聚四氟乙烯工件常用粘接和焊接方法[J].有机氟工业,2005(4):34-36.
Dong Gaofeng. Common bonding and welding methods of PTFE workpiece[J]. Organo-Fluorine Industry,2005(4):34-36.
- [8] 贺晔红,杨坚,王鸿灵,等.聚苯酯填充聚四氟乙烯复合材料的力学及摩擦学性能研究[J].润滑与密封,2009,34(11):83-86.
He Yehong, Yang Jian, Wang Hongling, et al. Study on the mechanics and tribological behavior of POB filled PTFE composites[J]. Lubrication Engineering,2009,34(11):83-86.
- [9] 张在利,曾子敏,李嘉,等.耐高温低磨损聚苯酯改性聚四氟乙烯[J].化工新型材料,2002,30(8):1-5.
Zhang Zaili, Zeng Zimin, Li Jia, et al. High temperature resistant and low wear of PTFE modified with poly(phenyl p-hydroxybenzoate)[J]. New Chemical Materials,2002,30(8):1-5.

广州石化20万t/a聚丙烯装置建成中交

2013年3月3日下午,广州石化20万t/a聚丙烯装置建成中交,标志着该项目正式转入生产准备阶段。

20万t/a聚丙烯装置是广州石化在化工区的第一个重点建设项目,该项目总投资7.4亿元,由上海工程公司EPC总承包,中石化五建公司、中石化四建公司总施工。该装置建成投产后,广州石化的炼化一体化优势将更加明显,化工产品结构调整将更加灵活,聚烯烃塑料产品将朝品牌化、高附加值方向发展,可满足珠三角地区对高端塑料产品的需求。

20万t/a聚丙烯装置于2011年7月8日正式动工兴建,项目从建设到中交,仅历时19个月零25天,较目前国内同类聚丙烯装置最短21个月的建设工期又提前了1个多月。该项目的设备管道安装实行了无土化施工,安全管理采取了大面积硬隔离保护措施,工程质量监督管理推行“标准先行,样板引路”理念。

项目实施期间,未发生一起安全事故,工程焊接一次合格率98.32%。接受总部工程质量大检查,混凝土强度抽查100%合格,无损检测拍片抽查100%合格,复位抽查100%合格。(中国聚合物网)