

胶 粘 剂

上海橡胶工业制品研究所主编

第 一 輯

高
分
子
译
丛

上海市科学技术编译馆

前 言

胶粘剂是一門新兴的、边缘性的专门科学。有关它的理論探討，只是近年来才漸漸引起重視。它既涉及表面的粘合現象，又牽涉到复杂的反应机理。

胶粘剂在工业上和科学研究上的用途很广。在金属加工方面，常利用結構型胶粘剂的高强粘合力来代替铆接或焊接，使飞行工具和船只的部件結構更趋坚牢和密封。有些表面性质相差很远的材料，能借胶粘剂而粘成一体，特別象含氟高聚物，本来是最难粘合的一族，但是通过胶粘剂与粘合技术的选择，也能和金属牢固地結合。再如，在制鞋工业上，由于使用胶粘剂，省却了縫鞣，从而使工艺大大簡化。在印刷工业中，使用胶粘剂能代替綫装。此外，在油漆、造紙、皮革、橡胶和塑料加工等部門，几乎都离不开胶粘剂的使用。

本輯內容着重于各类胶粘剂的介紹，拟作为今后繼續編譯的基础。限于水平，錯誤和不足之处，恐所难免，望讀者指正。

上海橡胶工业制品研究所

目 录

前言

1. 在金属粘合接头处胶粘剂的热破坏与其化学结构的关系	1
2. 橡胶胶粘剂	21
3. 丁腈橡胶胶粘剂	27
4. 氯丁橡胶胶粘剂	49
5. 胶乳胶粘剂	65
6. 以异氰酸酯为基础的胶粘剂	76
7. 间苯二酚树脂胶粘剂	86
8. 乙烯烷基醚压力敏感型胶粘剂	91
9. 以聚乙烯醇缩醛、酚醛树脂和有机硅化合物为基料的耐热胶粘剂	100
10. 有机硼硅聚合物用作耐热胶粘剂组份的可能性及其性能的研究	115
11. 胶合金属和非金属材料的胶粘剂	123
12. 织物与橡胶的粘合	139
13. 氟碳塑料与结构材料的粘合方法	151
14. 环氧树脂胶粘剂的应用	159
15. 用胶乳粘合的无纺织物	167
16. 胶粘结合的机械测试	173

在金属粘合接头处胶粘剂的热破坏 与其化学结构的关系

J. M. Black, R. F. Blomquist 等

在高温下,金属粘合的接头处必然要遭受化学破坏。这过程,决定于温度和被粘合金属的类型以及胶粘剂的化学结构,其结果是导致粘合强度的降低。

实验表明:用酚醛-环氧型胶粘剂粘合的不锈钢(以下简称钢)试件,其耐热性能差,但用以粘合铝试件时,则耐热性良好。有关胶粘剂的耐热性与金属表面结构关系的研究亦表明,胶粘剂的耐热性与其本身以及金属粘附表面二者的化学结构有关。例如,酚醛型和酚醛-环氧型胶粘剂,在550°F 經 200 小时作用后,对铝试件粘合处的热破坏,沒有明显增加,但对钢试件的情况则相反。在同一条件下,純环氧树脂胶粘剂对钢的粘合情况亦相同。酚醛-丁腈橡胶型胶粘剂和硅树脂胶粘剂,用于钢的粘合时比用于铝时具有較好的耐热性能。

上述情况表明,在胶粘系統中某种树脂具有特殊的化学基团,这些基团对于給定的金属试件表面的结构呈特殊作用,因而在高温下比其他树脂具有更好的性能。

实验有关事项

这里着重研究高温下胶粘剂聚合物的结构及与金属表面的热破坏关系,试图进一步阐明耐热胶粘剂的结构及与温度和粘合一种基准的金属类型(例如不锈钢)之間的相互关系。

所用的金属材料是选用厚 0.064 吋的 2043-T3 铝合金和厚 0.020 吋的 301 型 1/2 硬质钢等两种材料,以各种胶粘剂粘合。每个试件由相同的两个金属片搭接而成(规格为 1 吋 × 3.5 吋),搭接长度 0.5

吋。

這些試樣之所以要預先就准备好，是為了避免若粘合後而再切割所引起的粘合的失效。試件的抗張強度必須相同，故考慮鋁厚 0.064 吋，鋼厚 0.020 吋（鋁厚約為鋼厚的三倍）。鋼的屈服強度為 125,000 磅/吋²，而鋁為 44,000 磅/吋²，約等於鋼的 1/3。

共使用了 56 種共聚物和混合物，作為兩種金屬間的膠粘劑。所以選擇這些材料是由于需要他們的化學特性而不是需要他們已知的膠粘劑性質，其中大部分從未當作膠粘劑使用過。這裡不想通過這些實驗找出最适宜的配方，亦沒有對每種樹脂測定其最宜粘合條件。

這些樹脂狀材料，可以溶液、懸浮液狀態或熱熔法使用於金屬表面（按適合的情況決定）。對使用溶劑的膠液，粘合前須將試件放於 200°F 烘箱內干燥 30 分鐘，使之揮發。

聚合物的百分組成是根據廠商的資料組成的。為了保持它們固有的耐熱性能，所以應用時不需加固化劑和催化劑，因而有些材料必然是熱塑性的。在所有情況下，粘合試件於熱狀態下從加压机中取出並可先冷卻再經處理。

實 驗 過 程

粘合用金屬表面的處理 鋁試件表面用丁酮擦拭後，浸於 150°F 的 10 克濃硫酸、1 克重鉻酸鈉和 30 克水的混合液中，5 分鐘後取出，用水沖洗後再用蒸餾水洗淨，然後在空氣中晾干。

鋼試件表面的製備 用丁酮擦拭後，浸於溫度達 150°F 的 100 克濃鹽酸、4 克雙氧水（30%）、20 克福馬林（40%）和 90 克水的混合液中，歷時 10 分鐘取出，用水沖洗，然後浸於製備鋁表面的溶液中。

上述金屬表面的處理技術，在以前的工作中已被証實為最適用於需要耐熱性能好的鋁和鋼等材料的粘合。

曝露與測試條件 對每種膠粘劑及混合劑各制取 25 個搭接剪切試件，搭接長度為 0.5 吋，初次粘合後取其中 5 個試片於 80°F 下測試，其餘均曝露在高溫箱內加熱，然後取出，令其在測試開始前冷至室溫。

上述5个試片在450、500、550和600°F等温度下再曝露100小时后再进行試驗，試片要平放和小心填平，防止胶粘剂因受热而产生塑性流动，导致試件粘合处的不完善。

許多热塑性聚合物，由于不适用于高温，毋需测定高温下的粘合强度。若聚合物具有理想的耐热性能和胶粘性能，則可加入作为热塑性材料的改性剂或固化剂，以抑制其热塑性。胶粘处相对的耐热性能，由試件于80°F下曝露后测定的剪切强度表示。

搭接剪切試片以每分钟每0.5平方吋600磅的引張速率拉伸，直到粘合处拉断为止。加热时，电热炉温度誤差控制在 $\pm 3^\circ\text{F}$ 以内。

粘合强度試驗 有关金属試件进行曝露試驗的方法已述于前，为便于参考，对各种不同組分的胶粘剂系統，均按組分別討論于下：

甲基丙烯酸甲酯和氯乙基乙烯醚共聚物(組1)(化学結構式見第10頁示意图1)。

該共聚物由95%甲基丙烯酸甲酯和5%氯乙基乙烯醚(C-1)构成，在450和500°F下經100小时曝露后，它的粘合强度比未曝露前有所提高，表明了共聚物能自行交联。

經450和500°F曝露后，虽然鋼試件的粘合破坏比率沒有相应增大，鋁試件的胶接强度，仍要比鋼試件高得多。

上述两試件，在500°F經100小时曝露后，約有一半胶接面积受破坏，但强度与450°F时一样，沒有降低，在550°F下完全破坏，这与聚合物在此温度下直接釋放出氯并使之与金属表面起化学反应一事有关。商业上通用的氯丁胶粘剂，在相同温度下亦有类似的結果。这表明了可以更稳定的基团取代含氯基团，使共聚物性能得到显著改善。

聚丙烯酰胺(組2)(結構式見示意图2)

系丙烯酸酰胺(PAA-1)聚合而成，它的活性胺基表明了热曝露下沒有产生交联，因而耐热性能很差。鋁和鋼在450°F或更高的温度下，經100小时曝露后的胶接强度很低，接头处几乎完全炭化，尽管它們在常温下的强度都很高(尤其是鋼)。这些都表明了乙烯系聚合物的胺基是不耐热的易于破坏的基团。

丙烯腈和丙烯酸酰胺共聚物(組3)(結構式見示意图3)

共聚物(C-2)是由 25% 丙烯酸胺和 75% 丙烯腈組成,它在常温下的强度要比上述聚丙烯酰胺低得多,且不耐热,接头处全部炭化。这表明腈基无助于耐热性能的提高,反降低粘合性能。

丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸胺共聚物(組 4)(結構式見示意图 4)

它是由 95% 丙烯酸乙酯和 5% 甲基丙烯酸胺(C-3)組成,該数据进一步表明,共聚物鏈上的胺基热稳定性差,与組 1 具有相同結構的氨基乙烯醚相比时,它的胺基呈現了較低的耐热性能和交联的趋向,这表明丙烯酸乙酯組分有助于鋁的热稳定性,但經不同温度曝露后粘合强度有所降低。

聚丙烯酸乙酯(組 5)(結構式見示意图 5)

聚合物(PEA-1)对鋁具有相当高的耐热性,其乙酯基团的交联趋向很小。在較高温度下,由于胶粘剂炭化比率較大,所以对鋼的粘合强度較低。

丙烯酸乙酯和順丁烯二(酸)酐共聚物(組 6)(結構式見示意图 6)

它(C-4)是由 95% 丙烯酸乙酯和 5% 順丁烯二(酸)酐組成,对鋁和鋼具有相似的粘合效果。对鋁而言,在 600°F 时,耐热性能比用組 5 聚丙烯酸乙酯粘合为低。

丙烯酸乙酯和丙烯醛共聚物(組 7)(結構式見示意图 7)

它(C-5)是由 97.5% 丙烯酸乙酯和 2.5% 丙烯醛組成,金属試件在 450°F 曝露后粘合强度增加,这証明,醛基的存在有助于树脂的交联。但在 550°F 曝露后,两种試件粘合处有明显破坏。

丙烯酸乙酯和丙烯腈共聚物(組 8)(結構式見图 8)

它(C-6)是由 95% 丙烯酸乙酯和 5% 丙烯腈組成。在高温下,很少进一步交联。在 500°F 时,粘合处变色情况大大增加,粘合强度并无改变。但在 550°F 和粘合处完全变色的情况下,强度显著降低。性能很象其他含高量丙烯酸乙酯的共聚物。

丙烯酸乙酯和丙烯腈共聚物(組 9)(結構式同組 8)

它是由 75% 丙烯酸乙酯和 25% 丙烯腈(C-7)組成,共聚物在常温下对鋁和鋼的粘合强度显著地高于組 8 单体比为 95:5 共聚物的强度,这表明丙烯腈組分有良好的交联能力。在 500°F 經 100 小时曝露后,金属

粘合处显著破坏。在 600°F 时,对铝的粘合强度,要比组 8 低得多,这表明丙烯酸酯含量在增加,而耐热性在降低。

丙烯酸乙酯和丙烯酸腈共聚物(组 10)(结构式同组 8)

它(C-8)是由 50% 丙烯酸乙酯和 50% 丙烯酸腈组成,对铝(尤其是钢)在常温下粘合强度特别高,这说明与组 8 和组 9 的单体比为 95:5 或 75:25 的共聚物具有较大的交联度。在 450°F 时耐热性能低,证明和组 9 的 75:25 共聚物一样,增加丙烯酸腈含量会降低耐热性。

丙烯酸乙酯和丙烯酸腈共聚物(组 11)(结构式同组 8)

它(C-9)是由 15% 丙烯酸乙酯和 85% 丙烯酸腈组成,常温下的粘合强度(尤其对铝的粘合)要比组 10 单体比为 50:50 的共聚物低得多,在 450°F 下,对铝和钢都不耐热。这进一步证明,丙烯酸腈基团降低了耐热性能。

聚丙烯腈(组 12)(结构式见示意图 9)

它(PAN-1)对两种试件均没有粘附性能。

丙烯酸腈和丁二烯共聚物(组 13)(结构式见示意图 10)

它(C-10)是由 35% 丙烯酸腈和 65% 丁二烯组成。在 550°F 时,它显示了比丙烯酸腈与组 8 或 12 的丙烯酸乙酯或与组 3 的丙烯酰胺等任何其他共聚体,具有更显著的耐热性。经 $500\sim 550^{\circ}\text{F}$ 曝露后,共聚物也发生高度交联,粘合强度超过了常温下的强度。

交联大概是通过丁二烯中的不饱和基团而产生的,它与钢粘合时所呈的高耐热性也表明了这活性不饱和基团可能阻止钢的催化影响或与金属离子起反应,生成稳定的金属-有机复合物,从而减少逆催化影响。

丙烯酸腈与丁二烯共聚物(组 14)(结构式同组 13)

它是由 25% 丙烯酸腈与 75% 丁二烯(C-11)组成,丁二烯含量比组 13 稍多,经长时间加热,表明它比组 13 具有较大的交联度和耐热性。

在 600°F 经 100 小时曝露后,组 14 对钢的剪切强度超过 700 磅/吋²,在各种温度下,对钢的粘合强度比铝高。数据进一步表明了丁二烯的不饱和基团和钢组分之间可能形成高耐热的结合键。

聚乙烯醇(组 15)(结构式见示意图 11)

它(PVA-1)具有很小的粘合强度,在 450°F 或超过该温度时,即不

耐热。

酚醛树脂(組 16)(結構式見示意图 12)

甲阶可熔酚醛树脂在各种条件下(包括在 600°F 經 100 小时曝露后),均具有优良的耐热性,因为树脂中带有热稳定性良好的苯环結構。

为便于比較,用酚醛树脂粘合的鋁試件,經 600°F 曝露后其强度亦可列入以下具有高耐热性的聚合物中。这些聚合物包括聚酰胺 PA-1(組 22);聚酰胺 PA-2(組 23);胶粘剂 FPL-878(酚醛-环氧型树脂)(組 39);聚酰胺 PA-1-丙烯基縮水甘油醚(組 49);聚酰胺 PA-1 和二丙烯基三聚腈胺及其多聚体組成的胶粘剂(組 51)。

酚醛树脂对鋼的粘合强度很低。在 450°F 曝露后,从强度的降低和变色的情况来看,胶粘剂有明显的破坏,温度达 550°F 时就完全破坏。这些結果断定了酚醛树脂对鋼的粘合具有逆催化作用,所以对它呈現低的热稳定性。

三聚腈胺-甲醛树脂(組 17)(結構式見示意图 13)

树脂(M-1)对鋁具有中等粘合强度,对鋼則具有低的粘合强度。胶粘剂在 320°F 固化后很脆;在高温下曝露后变得更脆。作为耐热胶粘剂使用时,尤其是对鋼的粘合它的强度不高。虽然,此类胶粘剂老化强度很低(特別与鋼粘合使用时);但其粘合处在 550°F 下經 100 小时后仍不显著变质。

环氧树脂(結構式見示意图 14)

环氧树脂 E-1(組 18), E-2(組 19)和 E-3(組 20)均系双酚 A (2,2-二酚基丙烷)与 3-氯-1,2-环氧丙烷縮合而成的,是具有不同分子量和环氧当量的高分子化合物。对 E-1, E-2 和 E-3 的結構式而言, n 值分别为 2 和 9。用作胶粘剂时,不必添加固化剂。在 450°F 經 16 小时固化后,树脂就得到进一步縮合或聚合。从图 1 和 2 中可以看出,它对鋁和鋼的一系列粘合試驗結果。

热曝露前室温下的粘合强度鋁高于鋼。但高温下用 E-1 和 E-3 环氧树脂来粘合时,試件經 450°F 和 100 小时作用后,鋼的粘合强度要高于鋁。在所有情况下,經 500°F 曝露后,則鋼的粘合强度低于鋁。在 550°F 时,鋁的粘合强度降低得最多,在 600°F 經 100 小时曝露后,它和鋼一样,

几乎完全破坏。

E-1 环氧树脂分子量最低，羟值最小，环氧当量最高，它在粘合后再经热曝露后所得粘合强度最低。可以想象高环氧含量的树脂在加热时，环氧基团间终于产生高度的交联，因之脆性增加，粘合强度降低。

另一方面，E-2 和 E-3 环氧树脂与 E-1 相比，则具有较低的环氧当量和较高的羟值。通过末端环氧基的作用和相互交联，能使聚合物的链增长。这说明了它之所以比 E-1 具有较高粘合强度的原因。

上述三种树脂在高温下具有相似的性能即在 500°F 经 100 小时后，对钢的粘合强度和在 550°F 经 100 小时后对铝的粘合强度都有显著降低。这说明树脂固有的化合键在试验温度下是不耐热的，聚合物最终要受到破坏。

四酚基乙烷环氧树脂(组 21)(结构式见示意图 15)

它(E-4)是由四酚基乙烷与环氧氯丙烷组成，与 E-1, E-2 和 E-3 不同，它有四个活性环氧基，故有高度的交联能力。其次，它是四取代乙烷衍生物，而双酚树脂是二取代丙烷衍生物。粘合结果表明它很脆，所以对金属粘合强度低。但它在 550 和 600°F 下对铝的粘合比任何双酚树脂好，显示了四取代乙烷基比二取代丙烷基更稳定。但它对钢的粘合是不好的，破坏温度和用双酚树脂粘合时相同。

环氧树脂键在粘合铜时的加速破坏，估计在上述两类环氧树脂的某些结构上都可能发生。

聚酰胺树脂(结构式见示意图 16)

聚酰胺树脂有 PA-1(组 22)，PA-2(组 23)和 PA-3(组 24)等牌号。对两种金属都具有优良的耐热性，PA-3 经 600°F 曝露后粘合强度不高。聚合物的真实结构尚不知道，但都是醇溶性的。实验结果确切表明，聚酰胺结构具有高耐热性，位于它开链上的 N-取代酰胺基团能提高耐热性。但游离的酰胺基结构(例如聚丙烯酰胺中的，组 2)是极不耐热的，所以需要深入研究树脂结构与其耐热特性之间的关系。

酚醛树脂和聚丙烯酰胺混合物(组 25)

它是以酚醛树脂(P-1)中 2 个羟基和聚丙烯酰胺(PAA-1)中的每个氨基作用。混合物经热曝露后，比组 16 单用酚醛时的粘合强度降低很

多,因此,采用此混合物是不适当的。混合物在 450°F 經 100 小时曝露后,炭化比率增高,很象組 2 的聚丙烯酰胺。

酚醛树脂和丙烯酸-丙烯酸胺共聚体的混合物(組 26)

它是以酚醛树脂上的 2 个羟基和丙烯酸胺共聚体 (C-2) 中的一个氨基作用的。無論对鋼或鋁的粘合,性能都比組 3 和 16 中分开使用的树脂低。这表明了混合物组分沒有产生交联。甚至是鋁的粘合,組 3 共聚物的不耐热性,对組 16 酚醛树脂,也有不良的影响。

酚醛树脂和丙烯酸乙酯-甲基丙烯酸胺共聚体的混合物(組 27)

它是以酚醛树脂上的一个活性羟基和共聚体 (C-3) 中的一个氨基作用的。混合物虽仅含 10% 酚醛树脂,但在 450 和 500°F 經 100 小时曝露后对鋁和鋼的粘合强度大大高于組 4 单用共聚体时对鋁和鋼的强度。在 500 和 600°F 下曝露时,它們的强度全部丧失。

酚醛树脂和丙烯酸乙酯-順丁烯二(酸)酐共聚体的混合物(組 28)

它是以酚醛的 2 个羟基和共聚体 (C-4) 中的每个酸酐基作用的。未經高温曝露的对金属的粘合强度大于組 6 中共聚体单用时的强度。但不耐热,即使是鋁試件也是一样。这表明形成稳定化学鍵的酸酐基和羟基并没有进行反应。

酚醛树脂和丙烯酸乙酯-丙烯酸共聚体的混合物(組 29)

酚醛和共聚体的等量混合物 (C-8) 可以任意配用量使用于配方中,因为酯基和腈基对酚醛不起反应。試驗表明在 450°F 时即不耐热,其耐热性能接近組 10 共聚体单用时的耐热性能。

酚醛树脂和丙烯酸-丁二烯共聚体的混合物(組 30 和 31)

它是以酚醛树脂为基础和丁腈橡胶并用的。前已报道在 450°F 时,对鋁的粘合具有很高的耐热性。現在是以等重的酚醛树脂和 Buna-N 丁腈橡胶 (C-10 和 C-11) 并用,系酚醛的一个羟基和橡胶的不饱和双鍵作用。

試驗(組 13 和 14)表明共聚体单用时在 550°F 經 100 小时曝露后对金属具有高的粘合强度。若增加丁二烯含量,則性能更好。当酚醛和橡胶并用时,粘合强度降低,炭化比率增加,所以降低了耐热性。粘合鋼时降低得特别明显,这表明了酚醛树脂对耐热性能的影响(組 16)。

粘鋼時使用丁二烯含量較高的 C-11 比 C-10 性能优越，這再次顯示了橡膠中不飽和碳-碳鍵與提高耐熱性有關。試驗也表明了，在羥基和不飽和碳-碳鍵間沒有明顯的交聯。

酚醛樹脂和酚醛-丁腈橡膠粘劑的混合物酚醛-丁腈橡膠粘劑 A-1 (組 32)，含有 Buna-N 丁腈橡膠和少量的酚醛樹脂，對兩種金屬具有良好的粘結強度，直至 550°F 時，性能略有降低，但在接頭裂口處炭化比率顯著增大。

在組 33、34 和 35 中，將不同用量的酚醛樹脂，加到 A-1 粘劑中，目的是希望與鋼粘結的耐熱性不致因酚醛量的加大而驟然降低，但這種傾向在 550°F 100 小時後尚可忽略。使用 Buna-N 丁腈橡膠對酚醛來說具

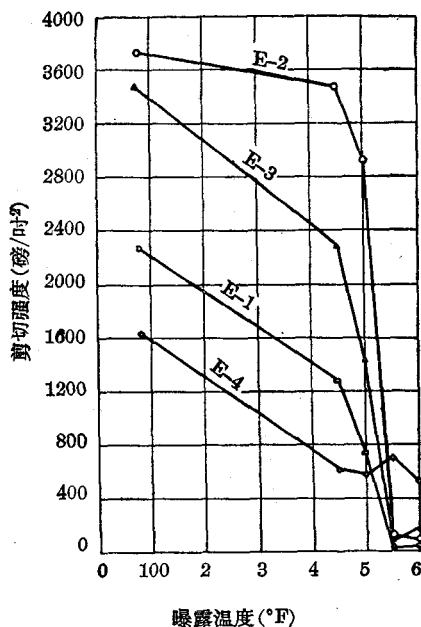


圖 1 用各種環氧樹脂粘結鋁試件時的剪切強度
(試件在 80°F 下曝露 100 小時)

有更多的保护作用,經 550°F 曝露后强度不变。二者并用比組 16 酚醛树脂单用好,提高了对鋼粘合时的耐热性。

另外,商业上供金属粘合用的胶粘剂 A-2, 系一种特有的 Buna-N 丁腈橡胶与酚醛树脂組成,当温度高至 600°F 时,仍有很高的强度和耐热性能(組 36)。在强度上它比实驗室其他胶粘剂的室温和热曝露后有很大提高。这进一步表明了丁腈橡胶对酚醛組分的破坏来說,有阻化剂作用。

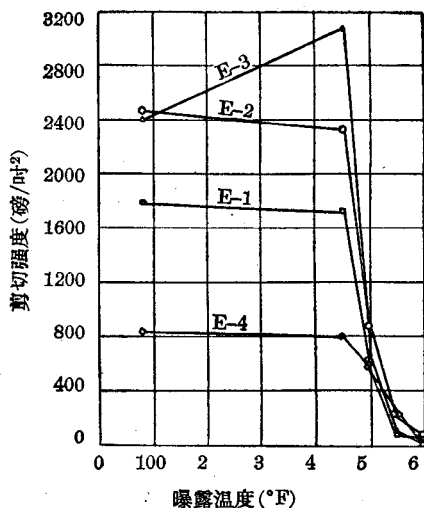
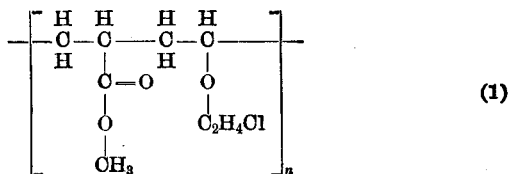
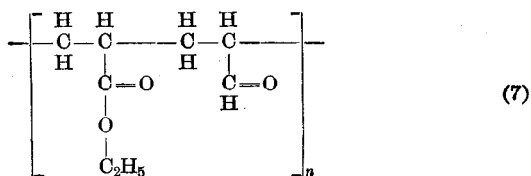
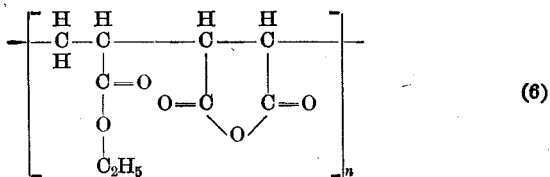
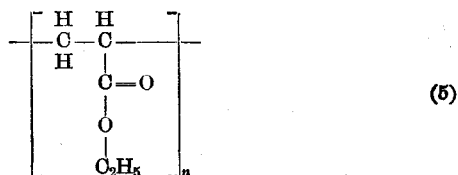
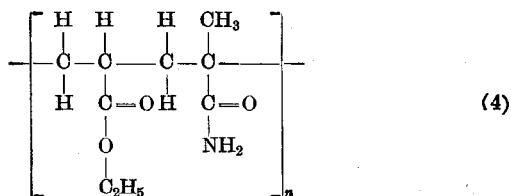
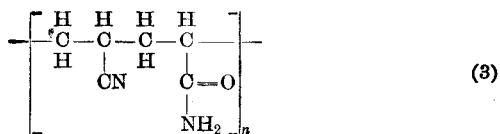
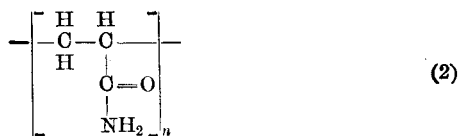
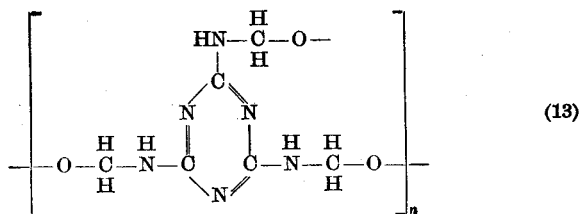
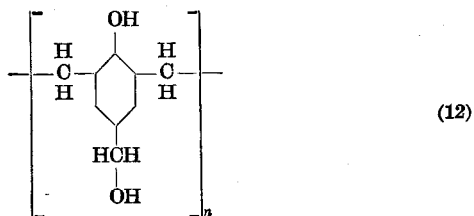
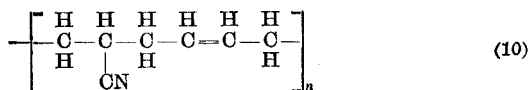
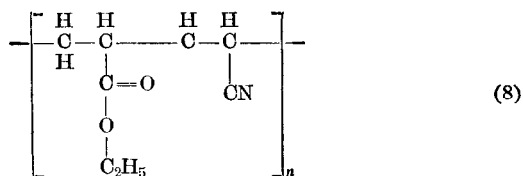


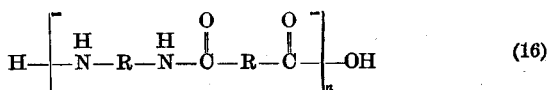
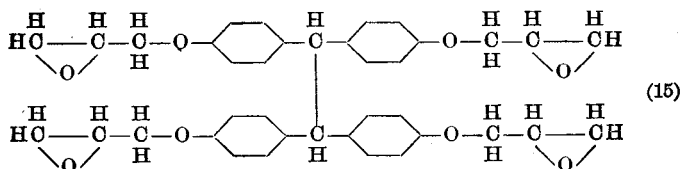
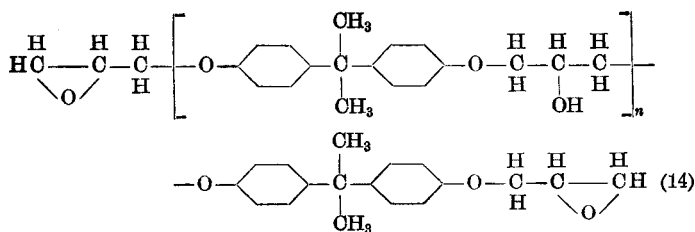
图 2 用各种环氧树脂粘合鋁試件时的剪切强度
(試件在室温下曝露 100 小时)

結構式示意图









在高温下,用胶粘剂粘合金属,不可避免地要遭受化学破坏。这里将继续讨论几种 FPL 耐热胶粘剂的性能与金属表面结构的关系。

酚醛树脂与环氧树脂的混合物——环氧树脂(E-2 和 E-4)能通过它的羟基及环氧基与酚醛树脂(P-1)的羟基和羟甲基进行反应。在组 37 和 38 中,调整两种树脂的用量比例,使酚醛树脂的一个羟基*和环氧树脂的一个羟基以及酚醛树脂的两个羟基和环氧树脂的一个环氧基反应。

酚醛树脂(P-1)和环氧树脂(E-4)并用(组 37)对铝的粘合比单用环氧树脂时强度要高得多,接头处炭化比率较小,温度即使达 600°F,强度仍然良好,但对钢的粘合在 500°F 下强度就很低。

环氧树脂(E-2)和酚醛树脂(P-1)并用(组 38)时,铝试件在 500 和 600°F 下经 100 小时后的粘合强度比单用环氧树脂(组 19)有显著提高(结果可与组 37 比较)。对钢的粘合经 500°F 曝露后,强度虽有很大降低,但仍高于以环氧树脂(E-4)与酚醛树脂并用(组 37)或单用酚醛树脂(组 16)经 550°F 曝露后的强度。

* 原文可能是将羟甲基误为羟基——校者注

FPL-878 为粘合铝的特殊配制的耐热胶粘剂(組 39),由 12 份酚醛树脂(P-1)和 2 份环氧树脂(E-3)組成。在 550 和 600°F 下經 100 小时曝露后粘合强度大大高于单用(E-3)树脂时的强度(組 20),但在同温度下对粘合鋼的强度不高。所得結果和組 37 及 38 相同。

在提高铝試件在 500~600°F 时的耐热性时,发现环氧树脂与酚醛树脂并用时在树脂間形成的交联鍵比环氧树脂单用时自相交联具有更大的耐热性。这是因为环氧基与羧基間的結合鍵較环氧基团之間相互反应形成的鍵更耐热。对鋼的粘合不耐热,再次表明了鋼具有热破坏催化作用。

酚醛树脂和聚酰胺树脂的混合物(組 40 和 41)

酚醛树脂(P-1)和聚酰胺树脂(PA-1)并用(組 40)时,酚醛树脂的羧基和聚酰胺树脂的胺基中的氢作用,与酚醛树脂粘合的結果(組 22)相比,显示了聚酰胺树脂对铝和鋼的粘合具有非常高超的耐热性。它与酚醛树脂并用时,强度虽較低,但粘合处的炭化比率小。故对铝仍具有高的耐热性。

酚醛树脂和聚酰胺树脂的并用体系对鋼粘合的結果,与組 16 单用酚醛树脂一样不耐热。配方中用过量的酚醛树脂与組 41 有同样效果。各种聚酰胺树脂与酚醛树脂并用时,效果显著不同。其作用有如在組 32 和 36 丙烯腈-丁二烯共聚体胶粘剂 A-1 和 A-2 中一样,酚醛树脂对鋼的粘合具有保护作用。

进一步的聚合

在热曝露时聚酰胺能进一步聚合由羧基与伯胺或仲胺基的反应生成 N-取代酰胺类,但并不降低其耐热性能。通过酚醛树脂的羧基与聚酰胺树脂的伯胺或仲胺基的反应生成叔-取代氮类,估計交联后它的耐热性能較具有酰胺鍵的为低。

环氧树脂和聚丙烯酰胺树脂的混合物(組 42)

环氧树脂(E-2)和聚丙烯酰胺树脂(PAA-1)并用,系环氧基和酰胺基的交联反应,由一个环氧基与一个胺基中的氢作用,試件在热曝露后的胶粘强度比单用聚丙烯酰胺(組 2)要高,但比組 19 中用环氧树脂时有明显降低,在配方中使用多量环氧树脂时仍不能明显地增加聚酰胺的强度,