

DEVELOPMENT OF THE LOW-ODOR AND NON-FLAMMABLE SGA AND ITS APPLICATIONS

低气味，非易燃 SGA 的开发和应用

Yang Lan^{1)*}, **Kazuya FUKUZEN**¹⁾, **Hiroshi SUTO**²⁾, **Kimihiko YODA**²⁾,
Masayuki KOBAYASHI³⁾, **Kosuke HARAGA**³⁾

¹ Denka Chemicals Shanghai Co., Ltd. , China (yanglan@denka.com.cn), ² Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisya , Electronic Materials Institute , Japan, ³ Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisya , Tapes & Adhesives Department Electronic Materials Division Electronic Materials Business Unit , Japan

杨澜^{1)*}, **福善和也**¹⁾, **须藤洋**²⁾, **依田公彦**²⁾, **小林正之**³⁾, **原贺康介**³⁾

1 电气化学工业（上海）贸易有限公司，中国(yanglan@denka.com.cn)，2 电气化学工业株式会社，电子材料研究所，日本，3 电气化学工业株式会社，电子材料事业部，Tape/胶粘剂部，日本



Abstract: Nowadays, especially concern about the odor produced in the operations of adhesion is increasing by enhancement of environmental awareness. The second generation acrylic adhesive (SGA) is used abundantly as an assembly method replaced with welding or a bolt and nuts at the assembly of the metal construction. However, an odor may become a trouble of adhesion although adhesion performance is good.

Although the main raw material of many SGA(s) is a MMA monomer, the odor of MMA is very strong and it is a key factor of an adhesive odor. While lowering the odor of an adhesive by excluding a MMA monomer from formation of an adhesive, it is indispensable to improvement in property of an adhesive.

We considered special monomers selection installation from many low odor acrylic monomers, and developed the low-odor SGA with high adhesion property which does not contain a MMA monomer. These low-odor SGA are non-flammable liquids and not classified as “CLASS 3-FLAMMABLE LIQUIDS (UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods)”. Furthermore, it is characterized by the tolerance level of the wide mixing ratio and a capability of oily surface adhesion. They also have a unique feature that curing conditions can be identified by “Color Change” of adhesives. The adhesives are applied for an assembly of metal housings, reinforcement bonding of elevator panels and production of honeycomb sandwich panels. We make it the fundamental concept to supply a new assembly method to a customer by the low-odor SGA.

Keywords; SGA, Low-odor, Non-flammable, Structural adhesive, Elevator, Honeycomb

摘要:最近,随着环境意识的提高,用户对粘接工序中产生气味的问题的认识也越来越高。第二代丙烯酸类胶粘剂(SGA)作为替代焊接或螺栓进行组装的方法在金属结构件中得到广泛的应用,粘接性能虽然良好,但在实际使用中其气味问题也有可能成为问题焦点。

多数的SGA的主要原料是甲基丙烯酸甲酯(MMA)单体。MMA的气味非常强烈。如果从胶粘剂成份中除去MMA单体的话可以降低胶粘剂的气味,但同时也会降低粘接性能。

因此我们从很多低气味丙烯酸类单体中选择,导入了一种特殊单体,开发出**不含MMA**,同时具有良好粘接特性的低气味SGA。这种低气味SGA是非易燃液体,不属于「第3类易燃液体(联合国关于危险货物运输的建议书)」范围。

另外,这种胶粘剂具有范围很大的混合比允许范围和油面粘接性能等优良特性,同时具有的非常独特的性能是硬化状态可以根据胶粘剂的颜色进行识别。这类胶粘剂已经在金属柜体的组装,电梯面板的加强筋粘接,以及铝蜂窝复合材料等的生产中得到具体的应用。我们的既定理念就是要将使用低气味SGA的新组合法提供给顾客以得到具体的应用。

关键词:SGA,低气味,非危险品,结构件用胶粘剂,电梯,蜂窝

1. 前言

于70年代开发出的第二代丙烯酸类胶粘剂SGA,因其油面粘接性能,范围大的混合比,室温短时间硬化等良好的工艺性能,剪切,剥离,冲击等高粘接强度以及优秀的抗老化耐久性等多项优点在结构件粘接中得到广泛应用¹⁻²⁾。但是,因为SGA的主成分是MMA,存在着强烈的气味和按照消防法规定为危险品第1石油类等问题。

因此,我们在维持以往的SGA原有特性的同时,对低气味,不属于危险品的新SGA进行了重点开发。

以下是关于新开发的低气味/非危险品SGA(HARDLOC固得乐NS系列)的构成,各种特性,应用实例的介绍。

2. 低气味,非危险品SGA的开发

表1列举了常规SGA(本公司产品)和新开发的低气味/非危险品SGA的具有代表性的成分。

Tab.1 Comparison of typical compositions of conventional SGA and low-odor and non-flammable

Low-odor and Non-flammable SGA	Content	Conventional SGA (Our product)	Content
Phenoxyethyl methacrylate (Flash Point : 101C)	30-40%	Methyl methacrylate (Flash Point : 21C)	40-50%
Other acrylic monomers	20-40%	Other acrylic monomers	20-40%
Elastomers	15-20%	Elastomers	15-20%
Oxidant : Cumene hydroperoxide	3-5%	Oxidant : Cumene hydroperoxide	3-5%
Reductant : Metal complexes Vanadylacetylacetonate	0.5-2%	Reductant : Organic amines 2-Imidazolidinethione	0.5-2%

我们从众多的低气味丙烯酸类单体中选择最佳单体的闪点为101℃的苯氧基丙烯酸乙酯,用其替代了常规产品的气味,危险物成分的MMA。内容,闪点在61℃以上的话为非易燃液体,不属于第3类易燃液体(联合国关于危险货物运输的建议书)。

但是,不含有MMA的构成会导致胶粘剂的溢出部分发生表面硬化程度降低的问题。因

此，我们又将还原剂从原来的有机胺改为金属络合物体系从而解决了这个问题。

3. 低气味 / 非易燃品 SGA 的各种特性

3.1 粘接强度

表 2 列出了新开发的低气味，非危险品 SGA 的剪切强度，剥离强度，冲击强度。

Tab.2 Adhesion strengths of low-odor and non-flammable SGA (HARDLOC NS700S-20)

Item	Standard	Adherends	Strength	Failure mode
Tensile Shear Strength (MPa)	JIS K 6850	Mild Steel SPCC-SD 1.6 mm / 1.6 mm Degreased	20.7	Cohesive 100%
		Stainless Steel SUS 304 1.5 mm / 1.5 mm Wiped with paper	24.3	Cohesive 100%
		Aluminum A5052 2.0 mm / 2.0 mm Sand blasted	19.4	Cohesive 100%
		Galvanized steel SECC-P 1.6 mm / 1.6 mm Wiped with paper	21.1	Cohesive 100%
Peel Strength (kN/m) (Floating Roller Method)	ISO 4578 (JIS K 6854-4)	Mild Steel SPCC-SD 1.6 mm / 0.3 mm Oily surface	7.1	Cohesive 100%
Izod Impact Strength (kJ/m ²)	JIS K 6855	Steel SS400 Block/Block Sand blasted	16.5	Cohesive 100%

图 1 显示了对各种油的油面粘接性能。对于各种类型的油，其剪切强度达到和溶剂脱脂同等程度，各种场合的粘接破坏面也全部是内聚破坏，从中我们可以了解到其具有良好的油面粘接性能。图 2 显示的是油面粘接的剥离试验的内聚破坏的一个具体事例。

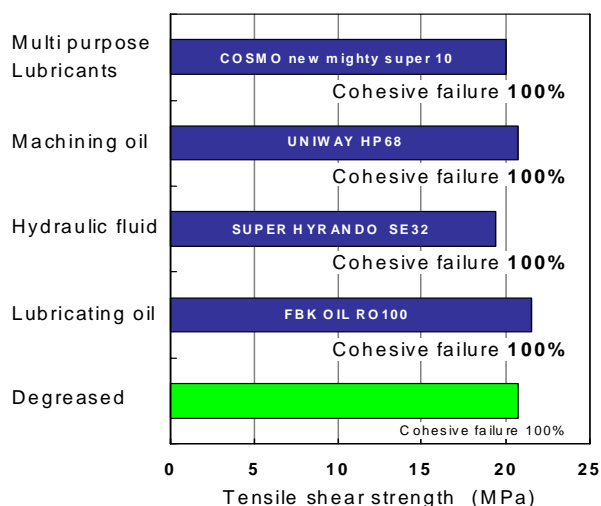


Fig.1 Adhesion abilities on various oily surface.HARDLOC NS700S-20, Mild Steel SPCC-SD1.6mm/1.6mm



Fig.2 Appearance of fracture mode on oily mild steel surface.Excellent cohesive fracture is seen over all areas.

图 3 为剪切强度的分布和偏差。从其结果可以得知，粘接强度显示出清晰的正态分布，差异系数 (C.V.= σ/μ) 为非常小的 0.033。这是因为所有的试验片的破坏面均为完整的内聚破坏的缘故。

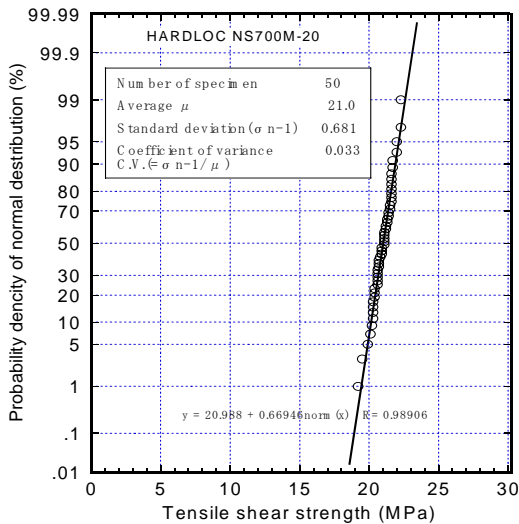


Fig.3 Distribution and variance of tensile shear strength. (HARDLOC NS700M-20)

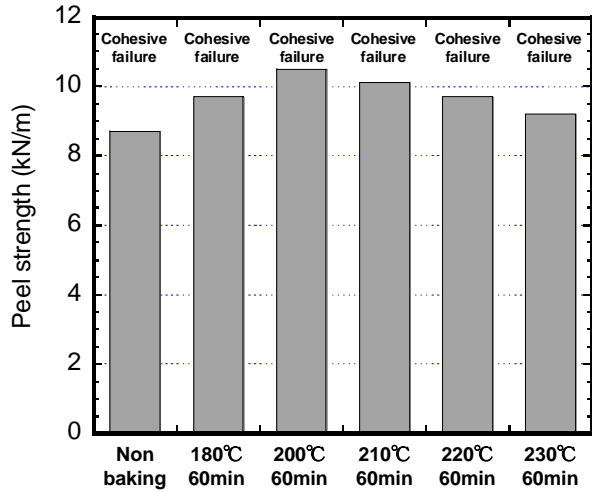


Fig.4 Heat resistance property on peel strength of mild steel. (Heat proof type HARDLOC NS)

图 4 显示了模拟高温烤漆的高温耐热试验结果。从结果中我们可以得知，即使烘烤 230℃ 1 小时也没有发现强度下降或者胶粘剂的变色，很明显加热后也全部是内聚破坏。

3.2 粘接工艺性能

图 5 中对新开发的低气味 / 非危险品 SGA 和以往的 SGA 的配比, 剪切强度的关系进行了比较。从结果中可以得知, 低气味 / 非易燃品 SGA 的配比允许范围非常大。

新开发的低气味 / 非危险品 SGA 的一个很大的特点是, 根据反应的状态颜色发生变化的过程。图 6 显示了根据反应状态的颜色变化。这种颜色的变化是由金属络合物体系还原剂的变化引起的。根据颜色的变化, 确认混合状态, 判断粘接工序允许时间, 确认硬化程度就来得很方便。

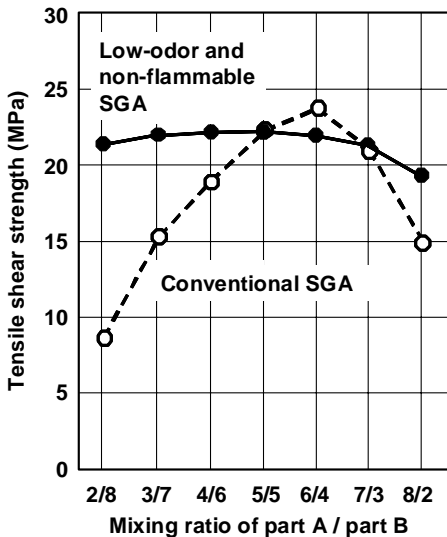


Fig.5. Relationship of mixing ratio and tensile shear strength.

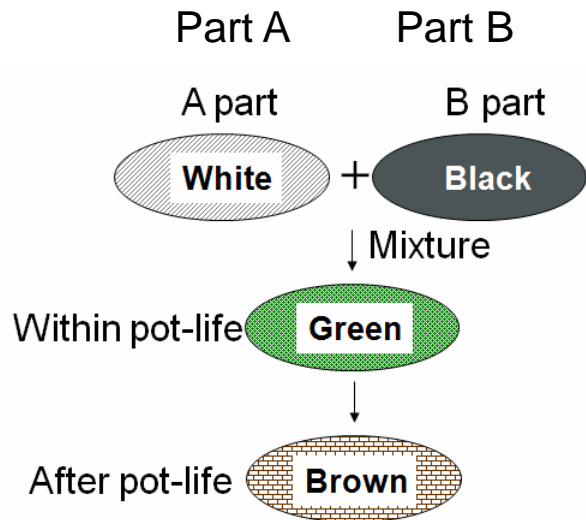


Fig.6 Color change depending on the polymerization time in low-odor and non-flammable SGA.

3.3 其他

图 7 对新开发的低气味 / 非危险品 SGA 和以往的 SGA 的保存期限进行了比较。因为没有使用 MMA，所以保存稳定性得到很大的改善。

	2 months	6 months	1 year
Storage at room temperature	Conventional SGA		Low-odor and non-flammable SGA
Storage in refrigerator	Low-odor and non-flammable SGA		
			Conventional SGA

Fig.7 Comparison of shelf life

4. 低气味/非危险品 SGA 的应用实例

4.1 电梯外观结构面板的加强筋粘接

图 8 (a)显示的是电梯的轿箱面板的加强筋粘接的实例。面板为钢板，最后要进行烤漆处理。图 8 (b) 为 220℃粉体涂装处理。即使如同图 8(c)的方法加外力，我们也可以看到粉体涂装后的加强筋即使受外力变形，粘接部也一点都没有被破坏。粘接是在粘接面上付着有油的情况下进行的。

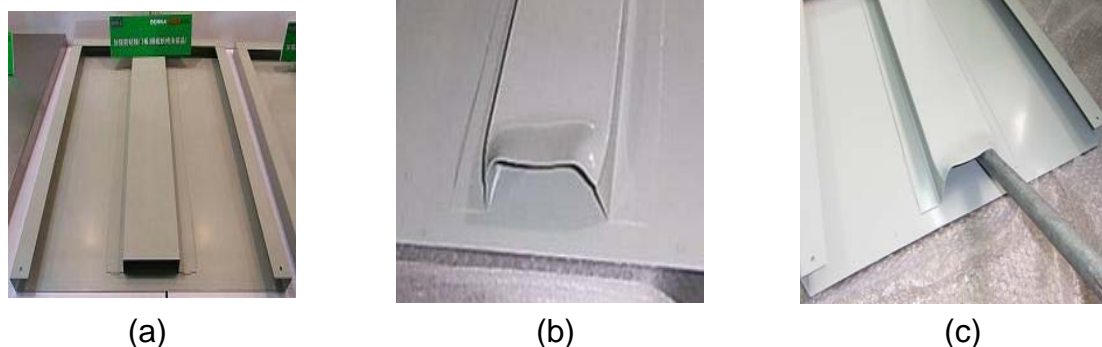


Fig.8 (a) A example of reinforcement bonding in elevator wall panels(Made of steel plate.Baking finish)(b) After destruction test. (c) Method of destruction test.

图 9 是钢板的面板和不锈钢镜面板之间整个面都粘接的结构件。表面没有因胶粘剂的硬化收缩而产生变形。

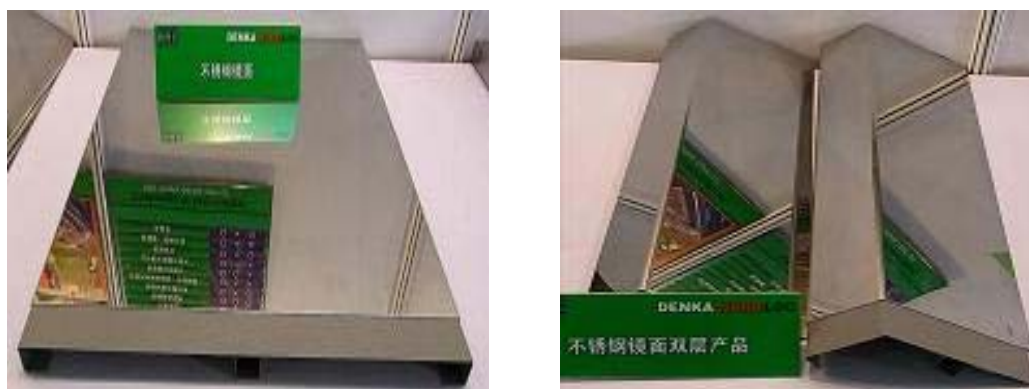


Fig.9A example of no distortion bonding of mirror finished surface stainless steel part and mild steel part.

4.2 列车站可动式安全门的组装

图 10³⁾ 显示的是铁道站点可动式安全门。可动门是骨架的两面粘接面板的结构。这样的粘接时粘接面也付着有油。



Fig.10 Appearance of movable safety fence in train station.

4.3 蜂窝结构件的组装

图 11 为蜂窝结构的电梯地板。铝蜂窝，铝型材的两面用铝合金面板进行粘接。用于蜂窝的胶粘剂必须要有充分的粘接可使时间和室温短时间硬化性能，形成良好的胶瘤，蜂窝剥离高强度等。新开发的低气味 / 非危险品 SGA 无需加热工序即可容易达到高达 30-80N·mm/mm 的滚筒剥离扭距。



Fig.11 Floor in elevator of honeycomb

4.4 气压清洗式施胶设备的开发

SGA 粘接工艺中有一个问题是，静态混合管内胶粘剂的固化。针对这个问题，我们开发出了图 12 的静态混合管用气压自动清洗，施胶设备。施胶结束后，到达预先设定时间时，压力空气会将静态混合管内的胶粘剂挤出，持续不断流动的高压空气也会保持附着在管壁，混胶芯的微量厌氧性胶粘剂防止其固化。使用这种施胶设备的话可以持续工作而不用更换静态混合管。

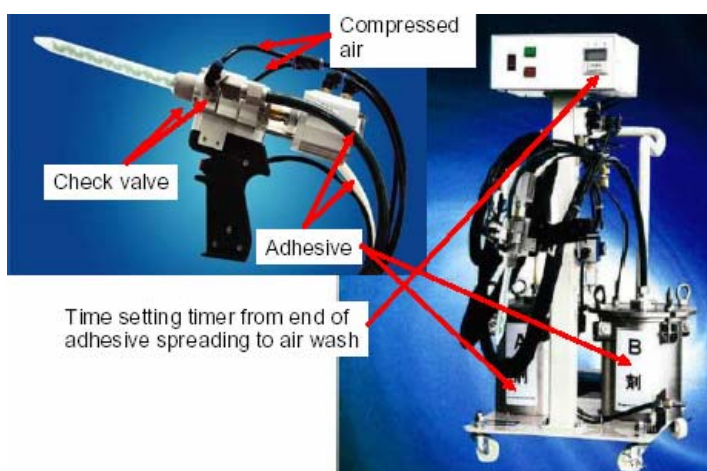


Fig.12 Applicator to which static mixer is automatically cleaned by air.

参考文献

- 1) K.Haraga, K.Taguchi, K.Yoda: *Int. J. of Adhesion & Adhesives*, N0.23, P.371-376 (2003)
- 2) 原贺康介: 粘接的技术(日本粘接学会), Vol.23 (1) 69-74 (2003)
- 3) 原贺康介, 上山幸嗣, 青木福次郎, 眼嵜裕司: 三菱电机技报, Vol.83, No.8, P.19-23 (2009)