

# 半互穿网络法增韧环氧树脂胶粘剂的研究

张 玲 韦亚兵 李 军

(南京工业大学材料学院高分子系, 江苏 南京 210009)

**摘要:**利用半互穿聚合物网络法(Semi-IPN)对环氧树脂胶粘剂的合成及改性作了研究。结果表明:改性胶粘剂的剪切强度达 47.8 MPa,增幅为 44.8%,且环氧树脂(丙烯酸丁酯 Semi-IPN 体系)的抗湿热老化性能较好,胶粘剂的力学性能没有发生很大变化。这种现象可能与增韧剂聚丙烯酸丁酯和环氧树脂之间的相容性有关。

**关键词:**半互穿聚合物网络;环氧树脂胶粘剂;丙烯酸丁酯;力学性能

中图分类号:TQ433.437

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)12-0032-03

## Study on toughening epoxy adhesive by Semi-IPN

ZHANG Ling, WEI Ya-bing, LI Jun

(Department of Polymer Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** The adhesive consisted of epoxy resin and nBA was prepared by Semi-IPN method, and the best compounding of modified epoxy resin adhesive was studied. The results indicated that the maximum shear strength of the adhesive was 47.8 MPa and the increment was 44.8%. The humidity-heat resistance of Semi-IPN system was good and the mechanical properties of adhesive would not change much. These phenomena were explained by the compatibility of nBA with epoxy resin.

**Key words:** Semi-IPN; epoxy resin adhesive; nBA; mechanical property

环氧树脂胶粘剂之所以获得广泛应用,主要在于环氧树脂本身具有粘附性能好、内聚强度高、收缩率低、耐高低温和耐化学品性能好、掺和性能好等特点,但其最大弱点是固化后质脆、耐冲击性较差、容易开裂,即韧性不足。近年来国内外报道了大量有关环氧树脂的增韧改性研究<sup>[1-6]</sup>。笔者在采用全互穿聚合物网络法(Full-IPN)研究环氧树脂胶粘剂增韧改性<sup>[7]</sup>的基础上,又开展了利用丙烯酸丁酯以半互穿聚合物网络法(Semi-IPN)增韧胶粘剂的研究工作,基本探明了 IPN 网络形成之后各种反应条件对胶粘剂力学性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

环氧树脂 E-51,工业品,吴江学联树脂厂;丙烯酸丁酯(nBA),化学纯,南京化学试剂厂;三乙醇胺,化学纯,上海试剂四分厂;偶氮二异丁腈(AIBN),化学纯,南京化学试剂厂;二甲基丙烯酸一缩二乙二醇

酯,化学纯,苏州安利化工厂。

### 1.2 Semi-IPN 网络聚合物的合成

#### 1.2.1 预聚合与预固化

称取一定量的环氧树脂于 100 mL 三颈瓶中,由水浴加热升温至 90℃左右,恒温,不断搅拌。待状态稳定后放入一定比例的三乙醇胺、丙烯酸丁酯、AIBN。当反应至反应液颜色变成乳白色,黏度增大到一定程度时,停止反应。

#### 1.2.2 后固化与后聚合

将试条涂上预聚合产物后搭接好,搭接面积为 25 mm×8 mm。再置于 90℃下恒温 24 h,然后缓慢升温至 120℃,恒温放置 12 h 后取出。测试性能前放置于室温环境下 24 h。

### 1.3 性能测试

剪切强度按照 GB 7124-86 标准。

湿热老化试验按照 GJB 150.9-86 标准,在 60℃、相对湿度为 95%的湿热老化箱中放置 120 h 后,在室温下测试其剪切强度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应条件对胶粘剂力学性能的影响

#### 2.1.1 引发剂浓度对胶粘剂强度的影响

引发剂浓度的变化对于胶粘剂力学强度的影响,如图1所示。

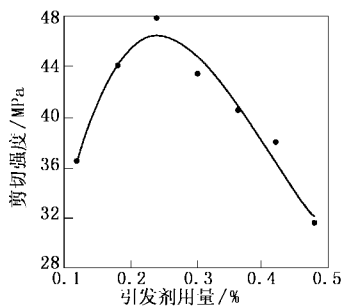


图1 引发剂与胶粘剂力学强度的关系

从图1可见,当Semi-IPN体系的引发剂用量在0.24% (相对于丙烯酸丁酯的质量)时,胶粘剂剪切强度达到最大值47.8 MPa,而低于或者高于0.24%时,胶粘剂的剪切强度就比较低。原因是对于Semi-IPN体系,引发剂浓度为一适当值时,丙烯酸丁酯经过预聚合形成聚合物链缠绕在环氧树脂预固化所形成的网络上,聚丙烯酸丁酯链具有较大的活动空间,对环氧树脂大分子网络的活动影响较小,可以与环氧树脂网络共同承担外力的冲击,增加了环氧树脂的韧性。而引发剂太多或太少时,预聚合后的聚丙烯酸丁酯链不能很好地缠绕在环氧树脂大分子网络上,无法更好地增韧环氧树脂。

对比2种体系可以发现,Semi-IPN型改性环氧树脂胶粘剂的力学性能高于Full-IPN型改性环氧树脂胶粘剂的力学性能。这是因为Full-IPN体系是2个网络互相贯穿,网络之间空间较小,彼此之间相互限制了分子链的活动性,因此Full-IPN体系对环氧树脂韧性的提高增幅较小。而Semi-IPN体系中,聚丙烯酸丁酯没有形成网络,仅仅是聚丙烯酸丁酯链缠绕在环氧树脂大分子网络上,彼此分子链之

间相互限制较小,分子链活动性较高,可以较好地承担外力的冲击,因此Semi-IPN体系能够大幅度提高环氧树脂的力学性能,取得高于Full-IPN体系改性环氧树脂的力学强度。

#### 2.1.2 交联剂对胶粘剂力学强度的影响

Full-IPN改性环氧树脂胶粘剂力学强度与交联剂用量的关系,见表1。作为比较,未加交联剂的环氧树脂胶粘剂和Semi-IPN改性环氧树脂胶粘剂的剪切强度分别为33.0和47.8 MPa。

表1 交联剂与Full-IPN改性环氧树脂胶粘剂力学强度的关系

交联剂用量/%	剪切强度/MPa
1.2	40.22
1.8	41.90
2.4	42.42
3.0	43.02
3.6	43.50
4.2	40.60
4.8	38.70

可以看出Semi-IPN改性环氧树脂胶粘剂的力学强度高于Full-IPN改性环氧树脂胶粘剂。主要原因可能是Semi-IPN体系中,聚丙烯酸丁酯没有形成网络,仅仅是聚丙烯酸丁酯链缠绕在环氧树脂大分子网络上,彼此分子链之间相互限制较小,分子链活动性较高,可以较好地承担外力的冲击。而Full-IPN体系是2个网络互相贯穿,网络之间空间较小,彼此之间相互限制了分子链的活动性,因此该体系对环氧树脂韧性的提高增幅较小。所以Semi-IPN体系能够大幅度提高环氧树脂的力学性能,取得高于Full-IPN体系改性环氧树脂的力学强度。

#### 2.1.3 丙烯酸丁酯含量对胶粘剂力学强度的影响

从图2可见,当丙烯酸丁酯含量为环氧树脂质量的10%时,Semi-IPN型改性环氧树脂胶粘剂剪切强度达到了最大值,为47.8 MPa,增幅达44.8%。

(上接第31页)

蓄热材料能与固态支撑材料很好地结合,可被应用于蓄热和热能回收系统中。

### 参考文献

- [1] Sarit A, Kaygusuz K. [J]. Solar Energy, 2001, 71(6): 365 - 376.  
 [2] Dimaano M N R, Takayuki Watanabe. [J]. Applied Thermal Engineer-

ing, 2002, 22: 365 - 377.

- [3] Hideo Inaba, Kenji Sato. [J]. International Journal of Heat Mass Transfer, 1997, 40(13): 3189 - 3200.  
 [4] 姜勇, 丁恩勇, 黎国康. [J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(3): 173 - 175.  
 [5] 徐伟亮. [J]. 科学通报, 1999, 15(4): 288 - 291.  
 [6] 陈传福, 刁复, 潘增福, 等. [J]. 中国空间科学技术, 1995, (5): 31 - 36. ■

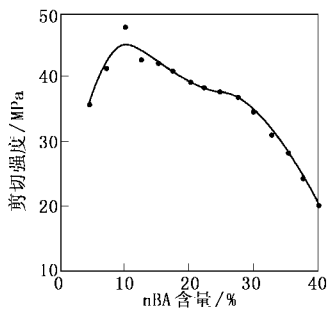


图 2 丙烯酸丁酯含量与胶粘剂力学强度的关系

对比 2 种 IPN 体系可以看出,当丙烯酸丁酯含量为某一值时,Full-IPN 型与 Semi-IPN 型改性环氧树脂胶粘剂剪切强度都达到了最大值,说明 IPN 体系中两者都处于完全连续状态,能够很好地承受和传递外力的冲击,取得较好的增韧效果。当丙烯酸丁酯含量相同时,Semi-IPN 型改性环氧树脂胶粘剂的剪切强度一般都高于 Full-IPN 型改性环氧树脂胶粘剂的剪切强度。原因如前所述,Semi-IPN 体系的分子链活性要高于 Full-IPN 体系的分子链活性,能够有效地分散外力的冲击,提高了环氧树脂的韧性。当丙烯酸丁酯含量过高或过低时,IPN 改性环氧树脂胶粘剂的力学强度低于环氧树脂胶粘剂力学强度。这可能是预聚合及预固化的过程中,环氧树脂与聚丙烯酸丁酯均处于不完全连续状态,不能很好地承受和传递外力的冲击,造成体系整体力学强度的降低。

## 2.2 胶粘剂的湿热老化性能

笔者还对 Semi-IPN 方法合成的胶粘剂进行了湿热老化试验,结果如表 2 所示。

从表 2 可以得出结论:经过湿热老化试验后,Semi-IPN 体系的胶粘剂剪切强度有所下降。降低幅度最小的是改性环氧树脂胶粘剂 2,仅为 1.58%,说明环氧树脂与丙烯酸丁酯利用互穿聚合物网络方法可以提高环氧树脂胶粘剂的耐湿热老化性能,二

者共同发挥力学协同作用。

表 2 改性环氧树脂胶粘剂湿热老化实验

	三乙醇胺用量 / %	丙烯酸丁酯用量 / %	引发剂 AIBN 用量 / %	湿热实 验前强 度 / MPa	湿热实 验后强 度 / MPa	降低幅 度 / %
环氧树脂胶粘剂	15	0	0	33.00	31.25	5.3
改性胶粘剂 1	15	5	0.24	36	34.49	4.2
改性胶粘剂 2	15	35	0.24	28.55	28.10	1.58

注:用量均指相对于环氧树脂的质量分数。

当丙烯酸丁酯含量相同时,Full-IPN 改性环氧树脂胶粘剂力学强度的降低幅度要低于 Semi-IPN 改性环氧树脂胶粘剂力学强度的降低幅度。原因可能是 Full-IPN 体系中环氧树脂与丙烯酸丁酯的相容性要好于 Semi-IPN 体系中环氧树脂与丙烯酸丁酯的相容性,在湿热条件下,前者网络结构不易被破坏,而后者网络结构容易被破坏,故前者能够更好地发挥环氧树脂与丙烯酸丁酯的力学协同作用。

## 3 结语

在 Semi-IPN 体系中,用聚丙烯酸丁酯作增韧改性剂,可提高环氧树脂胶粘剂的力学性能。不同反应条件对此胶的粘结强度都能产生一定影响。湿热老化试验说明环氧树脂与丙烯酸丁酯利用 Semi-IPN 方法可使二者共同发挥协同作用,改善体系的相容性,从而提高胶粘剂的抗湿热老化性能。

## 参考文献

- [1] Bucknall C B, Partridge I K. [J]. Polym Eng Sci, 1986, 26(1): 54-62.
- [2] Bucknall C B, Gilbert A H. [J]. Polymer, 1989, 30(2): 213-217.
- [3] 王惠民, 益小苏. [J]. 材料科学与工程, 1990, (3): 16-18.
- [4] 李玉伟, 王静媛, 栗宜明, 等. [J]. 中国塑料, 1990, 4(4): 26-31.
- [5] 王静媛, 李玉伟, 宋海清, 等. [J]. 高等学校化学学报, 1991, 12(7): 987-990.
- [6] 谭生, 张东华. [J]. 高分子学报, 1997, (1): 43-48.
- [7] 韦亚兵, 张玲, 李军. [J]. 中国胶粘剂, 2002, (1): 6-8. ■

## 2003 年《现代化工》增刊征订启事

经有关方面审查并批准,《现代化工》编辑部已于 2003 年 7 月 30 日出版 1 期增刊。该期增刊共精选论文 75 篇,其中“专论与评述”栏目 2 篇,“技术进展”26 篇,“科研与开发”35 篇,“工艺与设备”8 篇和“知识介绍”4 篇,总页码 254 页。售价 40 元/本(含邮费),欲购请从速。《现代化工》订户 5 折优惠。

电话:总机 010-64444090/4095/4015,分机 837~842 传真:010-64437104

E-mail: mci@cheminfo.gov.cn

汇款请寄:北京安外小关街 53 号《现代化工》编辑部(100029)

开户行:农行亚运村支行营业室

户名:北京中化信达信息技术有限责任公司

帐号:230101040001610

请注明:现代化工 2003 增刊