

# 环氧树脂建筑结构胶粘剂的增韧机理

刘宇星 张炜

赵世琦

北京金岛奇士材料科技有限公司

清华大学高分子研究所

**摘要** 简述了环氧树脂建筑结构胶增韧的必要性；环氧树脂增韧与传统的增柔之间的区别，环氧树脂增韧的结构特征；综述了环氧树脂增韧的历史及现状，并对不同弹性体增韧方法的特点进行了评述；通过具体实例论述了胶粘剂本体韧性的提高与粘接强度的提高的对应关系，举例介绍了在建筑结构胶中广泛使用的典型环氧树脂/胺类固化剂体系的增韧方法，并简要说明了使用原位分相型增韧技术时的注意事项。

**关键词** 环氧树脂；建筑结构胶；增韧；原位分相

## 一、建筑结构胶增韧的必要性

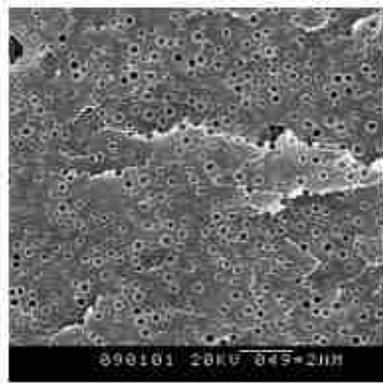
许多双酚 A 型环氧树脂/胺类固化剂组成的配方体系可以在室温条件下固化，因而被广泛用做建筑结构胶粘剂的基料。但是目前的建筑工程对建筑结构胶粘剂提出了越来越高的性能要求，不仅希望结构胶具有更高的粘接强度（拉伸剪切强度、正拉强度），更好的耐低温、耐疲劳性能，而且不能使结构胶的耐热性、抗压强度等下降过多。通常双酚 A 型环氧树脂固化物质地硬脆，耐开裂和冲击性能较差，如果仅在环氧树脂、固化剂种类、配比方面进行调配是难于满足以上要求的。采用环氧树脂增韧技术，将环氧树脂均相固化物转变为具有多相结构的环氧树脂合金，是当前制备高性能建筑结构胶粘剂的极为有力的技术手段，受到了广泛的重视。

## 二、环氧树脂的增韧

提到增加韧性，往往令人想到向树脂中加邻苯二甲酸二丁酯或邻苯二甲酸二辛酯等非活性的增塑剂，它们与树脂间没有任何化学键相连接，存在于树脂交联网络中，在分子链段相互运动之中起某种“润滑”作用，因而使树脂固化物柔化，而且增塑剂有可能会随时间慢慢迁移到树脂固化物的表面。此外，使用一些具有柔性分子链的固化剂如长链脂肪族胺类、柔性环氧树脂如聚丙二醇二缩水甘油醚等，它们能够通过反应连接到交联网络之中，从而增加交联网链的柔性，这一类物质不会象二丁酯、二辛酯那样有迁移析出到固化物表面的可能。这些物质都是使材料整体的分子结构柔性化，而且柔化后的树脂仍然是均相体系，胶粘剂增加了柔性粘接强度虽有了某种程度的提高，但耐热性例如热变形温度 HDT 或玻璃化转变温度  $T_g$  往往下降几十度，所以也就大大降低了高温下的性能。

环氧树脂增韧不同于增塑和增柔，不是将材料整体柔性化，而是将环氧树脂固化物从均相材料变成非均相的多相多组分体系。典型的环氧树脂多相结构是“海岛结构”，见下图 2-1：

从图中可以看到，经过增韧后环氧树脂固化物断面中分布着微米级的第二相颗粒，“海岛结构”是增韧环氧树脂固化物的结构基础。由于第二相的存在，固化物宏观上通常表现为不透明。



“海岛结构”的微观形态



一般固化物的微观形态

图 2-1 增韧前后固化物的微观形态对比

### 三、弹性体增韧技术

环氧树脂增韧的研究始于二十世纪六十年代，McGarry 等人<sup>[1]</sup>用端羧基液体丁腈橡胶（CTBN）来改性环氧树脂取得了很好的增韧效果。在此之后 CTBN 改性环氧体系的增韧研究蓬勃展开<sup>[2][3]</sup>，类似的液体聚合物（齐聚物）也不断被发现。除橡胶弹性体增韧环氧树脂之外，近年来，在环氧树脂增韧领域还有不少研究热点。例如热塑性聚合物增韧环氧树脂<sup>[4][5]</sup>，如聚砜(PSF)、聚醚砜(PES)、聚醚酮(PEK)、聚苯醚(PPO)等；液晶聚合物增韧环氧树脂<sup>[6][7][8][9]</sup>；无机刚性粒子及无机纳米粒子增韧环氧树脂<sup>[10][11][12][13]</sup>，等等；它们各有各的优缺点。目前橡胶弹性体增韧在环氧树脂的实际应用当中仍然占据主流地位。环氧树脂增韧技术在高性能结构胶粘剂、复合材料的制造中已应用了数十年。近年来随着对建筑结构胶性能要求的提高以及高性能低成本环氧树脂增韧剂的出现，在民用产品中也逐渐流行开来。

弹性体增韧环氧树脂目前主要有原位分相型弹性体增韧和预制弹性体微球增韧两类，合理使用这两种增韧方法都能在环氧树脂固化物中生成“海岛结构”，从而起到良好的增韧效果。

原位分相型弹性体增韧剂的典型代表是端羧基液体丁腈橡胶(CTBN)，其分相原理示意图参见图 3-1。这类增韧剂增韧环氧树脂的关键是两者的溶解度参数要匹配，即要求在未固化时，增韧剂能和环氧树脂混溶，固化后又能析出橡胶微粒，产生微观相分离，形成“海岛结构”而强韧化，溶解度参数相差太大或太小，都难以达到好的增韧效果。除 CTBN 外，还有不少种类的液体聚合物被用于原位分相增韧环氧树脂，例如带有活性基团的聚氨酯类、聚丙烯酸酯类、聚硅氧烷类、聚丁二烯类液体聚合物等。

预制弹性体微球增韧是将已经做好的弹性体微球预先分散到环氧树脂之中，树脂固化后自然形成具有“海岛结构”的环氧树脂固化物。

预制弹性体微球增韧适应性好，但存在分散难，流动性差，影响填料加入量及价格等问题。原位分相型弹性体增韧要求增韧材料在固化之前与树脂体系完全互溶，在固化反应进行到一定程度时能自动地生长出微米尺寸的弹性橡胶球，均匀分布在固化物中，形成具有“海岛结构”的环氧树脂合金，此法的优缺点与预

制弹性体微球增韧正好相反。

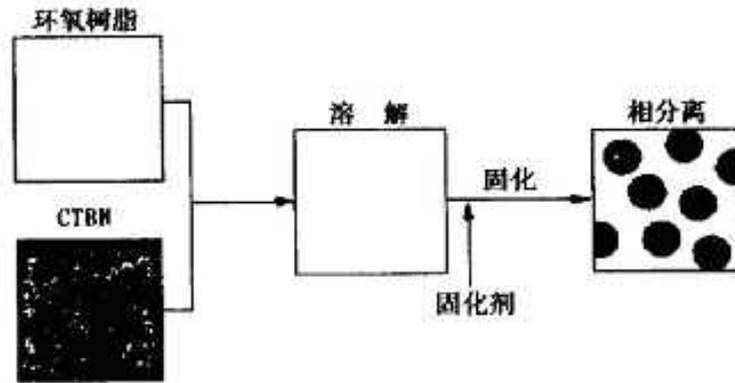


图 3-1 CTBN 增韧环氧树脂分相示意图

在国内，中科院化学所开发出一系列微凝胶增韧环氧树脂产品<sup>[14]</sup>，北京化工研究院所属北京市北化研新技术公司也开发出羧基丁腈弹性纳米粒子和丁苯吡弹性纳米粒子产品，均属于预制弹性体微球增韧<sup>[15]</sup>。原位分相型弹性体增韧剂除众所周知的由中国石油兰州石化公司等单位生产的 CTBN，HTBN、无规丁腈等之外，近年来，又有清华大学高分子研究所研制出的多种低成本的新型奇士增韧剂，并已在诸多领域里得到推广和使用<sup>[16][17]</sup>。

#### 四、断裂韧性—衡量材料韧性的关键指标

断裂韧性表示材料中的裂纹在张开型受力情况下抵抗扩展的能力。断裂韧性  $K_{IC}$  为临界应力强度因子，单位为  $\text{Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ，通常采用三点弯曲法测定，测试方法参考 ASTM-E-399 和国标 GB-4161-84；断裂韧性  $G_{IC}$  是临界裂纹扩展力，或称断裂能，物理意义为裂纹尖端单位裂纹宽度上所能承受的最大张力，它的单位是牛顿/米(N/m) 或焦耳/平方米 ( $\text{J}/\text{m}^2$ )，可以采用平行边开槽的双悬臂梁试件进行测定。断裂韧性和拉伸强度、弯曲强度一样是材料的本性。材料的断裂韧性 ( $G_{IC}$ 、 $K_{IC}$ ) 高表示存在于材料中的裂纹需要有更大的张开力作用才会向前扩展。冲击韧性描述的也是材料的韧性，反映的是材料在受到外力快速作用而破坏时的耗能情况。我们知道，通常任何材料破坏都是从应力集中的裂纹失稳扩展开始的，当裂纹发展到贯穿整个截面之际也就是材料断裂之时。显然，要想提高应力集中的裂纹尖端的起始扩展力，必须提高材料抗开裂的能力。

对于应用于建筑领域的环氧树脂结构胶粘剂来说，当它们能够把被粘物很好地浸润，粘附强度很高，被粘物的强度也很高时粘接破坏就以本体破坏即胶粘剂层破坏的形式出现。胶粘剂层的破坏过程同样也是一个裂纹的产生、扩展的过程，所以当胶粘剂抵抗裂纹扩展能力提高时，胶粘剂粘接强度也就有了随之提高的可能性。这就是建筑结构胶一旦采用了适宜的增韧技术马上会有立竿见影效果的原因。表 4-1 和表 4-2 分别给出了双酚 A 型环氧树脂 E-51/105 缩胺和 E-51/810 固化剂两个体系，增韧前后胶粘剂固化物自身性能的变化及粘接强度的变化，被粘物为合金铝试片，试样尺寸和试验条件按航标 HB5164 进行。

表 4-1 E-51/105 缩胺固化体系增韧前后的性能

E-51 环氧树脂/pbw	100	100	100
105 缩胺/pbw	30	33	37
增韧剂 QS-BE/pbw	0	20	47
固化物自身性能(固化条件为: 30°C/1 天+100°C/2 小时)			
缺口冲击强度 KJ/m <sup>2</sup>	1.6	/	2.3
弯曲强度 MPa	119	/	111
拉伸模量 MPa	3200	/	2200
断裂韧性 G <sub>IC</sub> J/m <sup>2</sup>	160	/	1700
热变形温度 HDT °C	101	/	94
铝合金试片粘接强度			
剪切强度 MPa	11	15	19
弯曲剪切强度 <sup>[18]</sup> KN/m	23	/	34

表 4-2 E-51/810 固化体系增韧前后的性能

E-51 环氧树脂/pbw	100	100	100	100
810 固化剂/pbw	30	32.3	34.5	40
增韧剂 QS-BE/pbw	0	15	30	65
固化物自身性能(固化条件为: 30°C/1 天+100°C/2 小时)				
缺口冲击强度 KJ/m <sup>2</sup>	1.6	/	/	1.9
弯曲强度 MPa	114	/	/	81
拉伸模量 MPa	3100	/	/	2200
断裂韧性 G <sub>IC</sub> J/m <sup>2</sup>	280	/	/	1100
热变形温度 HDT °C	83	/	/	82
铝合金试片粘接强度(固化条件为: 45°C/2 天)				
剪切强度 MPa	8	12	16	18
弯曲剪切强度 KN/m	12	/	/	35
铝合金试片粘接强度(固化条件为: 30°C/1 天+100°C/2 小时)				
剪切强度 MPa	11	/	/	18
弯曲剪切强度 KN/m	15	/	/	29

从以上两例明显看到胶粘剂本体韧性的提高与粘接强度的提高在这两个体系中有明显的对应关系。

## 五、环氧树脂结构胶增韧实例

在环氧树脂建筑结构胶中广泛使用各种聚酰胺、改性胺、T-31 等类型的胺类固化剂，下面列举了不同固化体系的增韧实例。

奇士增韧剂 QS-BE 是用于聚酰胺做固化剂或以聚酰胺为主固化剂、以少量其它改性胺（如 593）为辅助固化剂的韧性改性剂，亦可用于环氧/810 固化剂及环氧/105 缩胺等体系。下表 5-1 给出了奇士增韧剂 QS-BE 对 E-51/聚酰胺 300<sup>#</sup> 体系增韧前后粘接性能的变化。

表 5-1 E-51/聚酰胺 300<sup>#</sup>增韧前后粘接性能

E51 树脂	100pbw	100pbw	100pbw
300 <sup>#</sup> 聚酰胺	80pbw	88pbw	100pbw
QS-BE 增韧剂	0pbw	20pbw	56pbw
剪切强度 Mpa	11.3	14.5	21.2

\*注：固化条件为 45℃/2d；铝合金试片 70×2×20，搭接长度：15，室温测试

湖北大学胡高等<sup>[19]</sup>使用奇士增韧剂 QS-1 对 E-51/聚酰胺 651<sup>#</sup>进行增韧，未增韧配方(CYD-128/聚酰胺 651<sup>#</sup>/轻质 CaCO<sub>3</sub>/DMP-30/KH-550=100/50/50/2/1) 剪切强度为 18.2Mpa，增韧配方(CYD-128/增韧剂 QS-1/聚酰胺 651<sup>#</sup>/轻质 CaCO<sub>3</sub>/DMP-30/KH-550=85/15/45/50/2/1) 剪切强度提高到 25Mpa。

北京航空材料研究院陶树宇等<sup>[20]</sup>使用 QS 增韧剂对特种钢结构环氧树脂胶粘剂(基础配方体系为双酚 A 型环氧树脂/自制固化剂/硅灰石填料)进行改性，测试了不同用量 QS 增韧剂对胶粘剂性能的影响，见表 5-2。

表 5-2 QS 增韧剂用量的变化对胶粘剂的性能的影响

QS 增韧剂用量(份)	5	10	18	25	30
胶粘剂的剥离强度(KN/m)	2.4	2.9	3.95	4.15	4.23
胶粘剂的剪切强度(MPa)	16.8	28.3	29.4	27.1	23.7

从表 5-2 的数据结果可以看出，在所研究的用量范围内，随着增韧剂用量的增加，胶粘剂的剥离强度逐渐增大，而胶粘剂的剪切强度则随增韧剂用量的增加表现出先升高而后逐渐下降的趋势。

环氧树脂/T-31 固化体系固化速度快，产品脆性大，制成胶粘剂，粘接强度不高，用来制作纤维增强复合材料容易开裂。QS-BC 增韧剂是这一体系的专用增韧剂，能与环氧树脂预混，降低粘度，并使固化反应平缓，延长操作时间，加入 QS-BC 增韧剂，能提高剪切强度 40%~60%，见表 5-3。

表 5-3 E51/T-31 固化体系增韧前后的粘接性能

E51 树脂	100pbw	100pbw	100pbw
T-31 固化剂	25pbw	27pbw	29pbw
QS-BC 增韧剂	0pbw	20pbw	50pbw
20℃下凝胶时间(2g)	70min	/	220min
剪切强度 Mpa	10.0	14.4	16

\*注：固化条件为 45℃/2d；铝合金试片 70×2×20，搭接长度：15，室温测试

## 六、原位分相型增韧技术使用时的注意事项

采用原位分相型增韧技术时，由于分散第二相能否形成，分散相颗粒多少、粒径大小受多种条件影响，而分相情况往往与增韧效果有直接联系，在具体应用时有两点应引起特别注意：第一，原位分相型增韧剂不具有普遍适用性。某种增

韧剂可能只适用于某类特定的体系，即增韧剂使用具有针对性。如果不匹配的话可能出现两种情况，一种是不分相，断裂韧性增加有限，耐热性大幅下降，增韧剂只起了增塑剂的作用；另一种情形是分相过度，以至于增韧剂和固化物分层，不仅不能增韧，材料性能反而变差。由于实际用于建筑结构胶粘剂的环氧树脂固化体系种类繁多，如用原位分相型弹性体增韧剂一定先做实验或找生产厂家咨询。第二，增韧剂使用有最佳的用量范围，并不是越多越好，适合的用量应根据需要通过实验确定。

我们相信通过增韧剂研制单位和胶粘剂制造单位的共同努力，必将会研制出更多的高品质环氧树脂建筑结构胶粘剂。

参考文献（略）