

# 建筑结构胶粘剂基质的原位增韧

张炜

(北京金岛奇士材料科技有限公司)

赵世琦

(清华大学高分子研究所)

## 摘要

在不同的环氧树脂/胺类固化体系中使用原位分相的奇士增韧剂，都能够大幅度地提高多种固化物的粘接性能和本体的断裂韧性，奇士增韧剂已被成功地应用于制备高性能建筑结构胶粘剂。

双酚 A 型环氧树脂/胺类固化体系的许多组分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。

结构胶粘剂基料的增韧是制造高性能产品的关键技术之一。

环氧树脂的增韧可以通过多相聚合物技术实现。多相聚合物又有聚合物合金或高分子合金之称<sup>[1]</sup>。典型的环氧树脂合金多相结构是“海岛结构”。“海岛结构”中的连续相主要由环氧树脂/固化剂的固化物构成，分散相颗粒主要由增韧剂构成。

环氧树脂合金增韧技术与传统的增柔有本质的不同，增柔是将柔性分子链段引入环氧树脂/固化剂的交联网络之中，使之整体柔化，增柔后的固化物依然是均相的，突出表现是热变形温度（或玻璃化转变温度  $T_g$ ）显著下降。具有“海岛结构”的环氧树脂合金增韧则不然，增韧剂主要集中在分散相内，连续相依然是原有的环氧树脂/固化剂生成的固化物，基本没有发生变化，因而耐热性损失较小。分散的增韧剂颗粒，既能调动环氧树脂固化物固有的在应力作用下发生变形耗能的潜在能力，又能通过自身在固化物破坏过程中拉伸、撕裂、扯断过程而耗能，从而使环氧树脂固化物的断裂韧性  $G_{IC}$ （或  $K_{IC}$ ）得以大幅度提高<sup>[2]</sup>。环氧树脂增韧技术发展迅猛，增韧剂品种繁多<sup>[3]</sup>，有各种橡胶、热塑性树脂、热致性液晶聚合物、刚性粒子及具有核壳结构的微胶球等。

“海岛结构”中增韧的分散相可以是外加的已成型的粒子，如刚性颗粒，微胶球等构成，也可以通过原位分相就地生成，即增韧原材料事先与环氧树脂或固化剂相溶在一起是均相，在固化过程中，增韧剂从体系中离析出来形成了分散相颗粒。

原位分相增韧技术的重要特点就是增韧剂的针对性较强。不同的树脂/固化剂体系要使用特定的与之相匹配的增韧剂，否则性能可能会变差。

在建筑结构胶中通常使用多种填料，采用原位分相增韧技术应是比较适宜的，因为增韧剂事先溶入树脂或固化剂中，从总体上增加了胶液的总量，如果增韧剂粘度低就更好，不仅便于加工，有利于填料添加，还可以增加填料量，降低成本。

奇士增韧剂是具有端活性基团的不同分子结构的一系列液体聚合物，以适应不同的树脂/固化剂体系。低成本的奇士增韧剂已在双酚 A 型环氧树脂/酸酐体系的电工绝缘料中得到广泛的应用<sup>[4]</sup>。近年来，建筑结构胶粘剂的生产数量增长迅速，对品质的要求不断提高；一些应用成熟的环氧树脂/固化体系需要增韧，一些新的环氧固化剂需要合适的增韧剂与之相匹配，为此目的，清华科技园金岛奇士公司制作了多种新型增韧剂，通过实验筛选出几个不同环氧树脂/胺类固化体系适用的增韧剂，测试了材料增韧前后的本体性能和粘接性能。

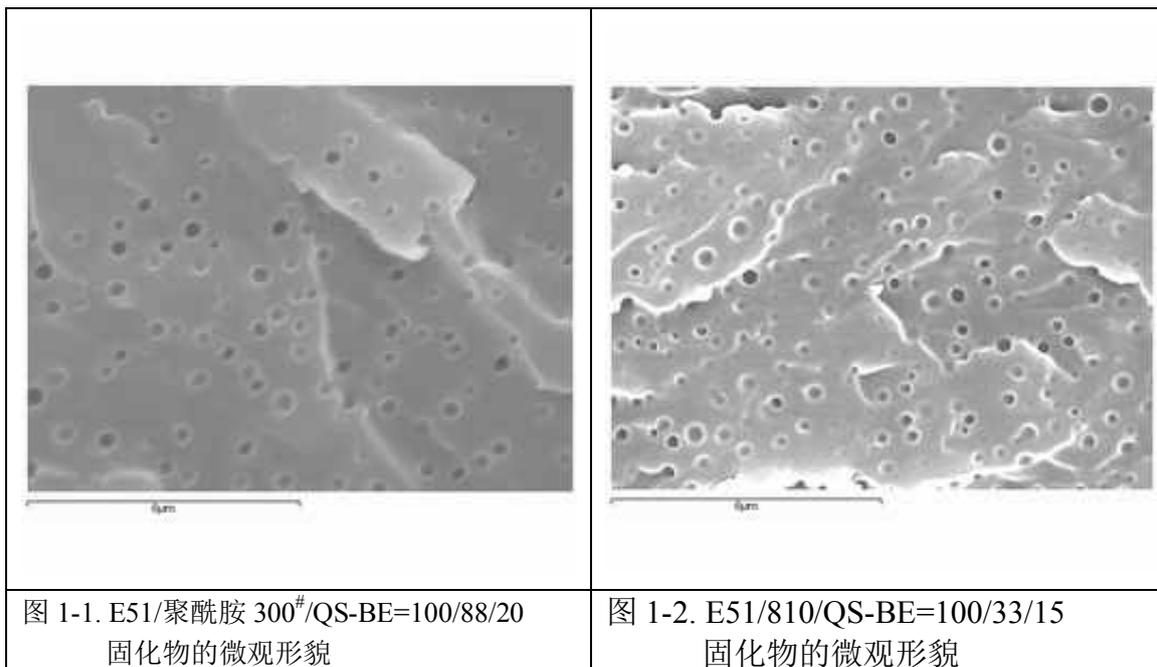
## 一、增韧剂的基本性能与适用体系

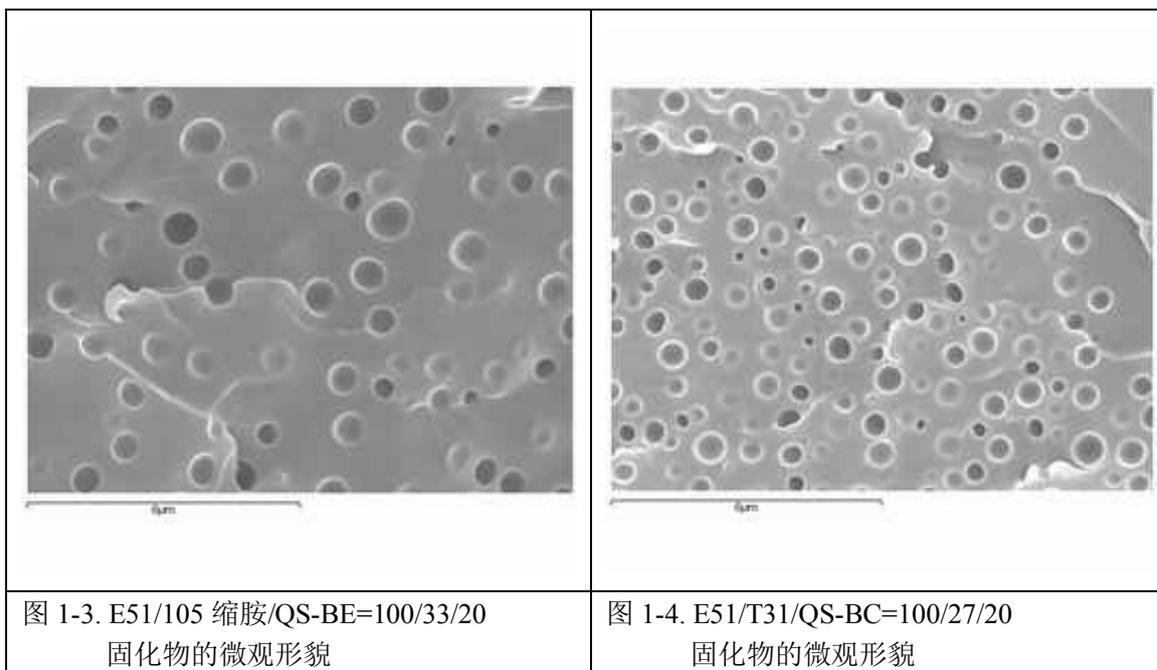
筛选的四种增韧剂的基本性能列于表 1-1，其中 QS-BE 和 QS-BC 两种增韧剂只能与环氧树脂预混，QS-EC 和 QS-EC(300D)可以与聚酰胺固化剂预混但不能与环氧树脂预混。

表 1-1 几种奇士增韧剂的基本性能

| 增韧剂名称   | QS-BE                                               | QS-BC        | QS-EC                                                           | QS-EC(300D)           |
|---------|-----------------------------------------------------|--------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------|
| 外观      | 淡黄透明液体                                              | 淡黄透明液体       | 黄色透明液体                                                          | 黄色透明液体                |
| 粘度(25℃) | 2000~3000                                           | 250~350      | 1000~2000                                                       | 1000~2000             |
| 环氧值     | 0.20~0.25                                           | 0.14~0.16    | /                                                               | /                     |
| 活泼 H 当量 | /                                                   | /            | 约 400                                                           | 约 450                 |
| 适用体系    | E51/810 固化剂<br>E51/105 缩胺<br>E51/聚酰胺<br>E51/聚酰胺+改性胺 | E51/T-31 固化剂 | E51/300 <sup>#</sup> 、650 <sup>#</sup> 、651 <sup>#</sup> 等聚酰胺体系 | E51/聚酰胺 300D          |
| 注意事项    | 只能与环氧树脂预混                                           | 只能与环氧树脂预混    | 只能与聚酰胺固化剂预混                                                     | 专用于聚酰胺 300D 固化剂并可与之预混 |

加有奇士增韧剂的环氧树脂固化物微观形貌均呈“海岛结构”。图 1-1~图 1-4 中的球形颗粒是增韧剂在树脂固化过程中原位分相自动生成的颗粒，其尺寸约在 0.3~1 微米左右。实验中所用的 810 固化剂、105 缩胺和 T-31 固化剂为长沙化工研究所提供，300<sup>#</sup>聚酰胺产自天津延安化工厂。





## 二、奇士增韧剂 QS-BE 的增韧作用

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。

表 2-1、2-2、2-3 列出了不同体系增韧前后的粘接强度，被粘物为合金铝，试样尺寸和试验条件按航标 HB5164 进行。

表 2-1 E51/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°C/2d；铝合金试片 70×2×20，搭接长度：15，室温测试

表 2-2 E51/105 缩胺增韧前后粘接性能

|                       |        |        |        |
|-----------------------|--------|--------|--------|
| E51 树脂                | 100pbw | 100pbw | 100pbw |
| 105 缩胺                | 30pbw  | 33pbw  | 37pbw  |
| QS-BE 增韧剂             | 0pbw   | 20pbw  | 47pbw  |
| <sup>a</sup> 剪切强度 MPa | 11.3   | 12.0   | 13.5   |
| <sup>b</sup> 剪切强度 MPa | 10.8   | 15.3   | 19.2   |

\*注：<sup>a</sup> 剪切强度试样固化条件为 45°C/2d；<sup>b</sup> 剪切强度试样固化条件为 20°C/2d+100°C/2hr；二者均为铝合金试片 70×2×20，搭接长度：15，室温测试

表 2-3 E51/810 固化剂增韧前后的粘接性能

|           |        |         |         |         |
|-----------|--------|---------|---------|---------|
| E51 树脂    | 100pbw | 100pbw  | 100pbw  | 100pbw  |
| 810 固化剂   | 30pbw  | 32.3pbw | 34.5pbw | 40pbw   |
| QS-BE 增韧剂 | 0pbw   | 15pbw   | 30pbw   | 66.6pbw |
| 剪切强度 Mpa  | 7.9    | 12.2    | 16.3    | 18.1    |

\*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

### 三、奇士增韧剂 QS-BC 的增韧作用

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；用来制作玻纤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 3-1。

表 3-1 E51/T-31 固化体系增韧前后的粘接性能

|              |        |        |        |
|--------------|--------|--------|--------|
| E51 树脂       | 100pbw | 100pbw | 100pbw |
| T-31 聚酰胺     | 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

### 四、奇士增韧剂 QS-EC 的增韧作用

增韧剂若能与份数较小的固化剂预混，可以更方便调整胶粘剂两组分的比例，QS-EC 增韧剂可以满足这个要求。QS-EC 增韧剂可以与聚酰胺 300<sup>#</sup>，651<sup>#</sup>，650<sup>#</sup>等固化剂预混，增韧前后的剪切强度列于表 4-1 中。

表 4-1 增韧剂 QS-EC 对 E-51/300<sup>#</sup>聚酰胺体系粘接性能的影响

|                      |        |        |
|----------------------|--------|--------|
| E51 树脂               | 100pbw | 100pbw |
| 300 <sup>#</sup> 聚酰胺 | 80pbw  | 75pbw  |
| QS-EC 增韧剂            | 0pbw   | 15pbw  |
| 剪切强度 Mpa             | 13.4   | 16.3   |

\*注：固化条件为 25℃/2d+80℃/2hr；铝合金试片 70×2×20，搭接长度：15，室温测试

增韧剂 QS-EC(300D)是与南京林科院研制的聚酰胺 300D 相匹配的增韧剂，增韧作用列于表 4-2。

表 4-2 增韧剂 QS-EC(300D)对粘接性能的影响

|                |         |        |
|----------------|---------|--------|
| E51 环氧树脂       | 100pbw  | 100pbw |
| 聚酰胺 300D 固化剂   | 66.6pbw | 60pbw  |
| QS-EC(300D)增韧剂 | /       | 20pbw  |
| 剪切强度 Mpa       | 9.2     | 16.2   |

\*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

## 五、奇士增韧剂 QS-CC 的增韧作用

北京装甲兵工程学院孙磊等<sup>[5]</sup>使用奇士增韧剂 QS-CC 对混合环氧/105 缩胺和混合环氧/810 (长沙化工研究所制)两个体系增韧, 粘接强度有了明显增加, 见表 5-1 和表 5-2。

**表 5-1 混合环氧树脂/810 体系增韧前后粘接强度**

|           |         |         |
|-----------|---------|---------|
| E51 环氧树脂  | 50pbw   | 50pbw   |
| E44 环氧树脂  | 50pbw   | 50pbw   |
| 810 固化剂   | 33.3pbw | 33.3pbw |
| QS-CC 增韧剂 | /       | 30pbw   |
| 剪切强度 MPa  | 24.4    | 30.9    |

\*注: 固化条件为 50°C/1~2hr+70~80°C/2hr

**表 5-2 混合环氧树脂/105 缩胺体系增韧前后粘接强度**

|           |         |         |         |         |         |
|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|
| E51 环氧树脂  | 50pbw   | 50pbw   | 50pbw   | 50pbw   | 50pbw   |
| E44 环氧树脂  | 50pbw   | 50pbw   | 50pbw   | 50pbw   | 50pbw   |
| 105 缩胺    | 33.3pbw | 33.3pbw | 33.3pbw | 33.3pbw | 33.3pbw |
| QS-CC 增韧剂 | /       | 10pbw   | 20pbw   | 30pbw   | 40pbw   |
| 剪切强度 MPa  | 24.1    | 29.8    | 29.2    | 30.8    | 30.0    |

\*注: 固化条件为 50°C/1hr+80°C/1hr

## 六、胶粘剂基质的韧性

胶粘剂增韧后粘接强度提高的根本原因在于胶粘剂基质自身韧性的提高, 表 6-1 给出两种胶粘剂基质增韧前后的性能变化。

**表 6-1 几种胶粘剂基料增韧前后的性能**

| 体系                     | E51/105 缩胺体系      |                   | E51/810 体系         |                    |
|------------------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| 环氧树脂 E51               | 100pbw            | 100 pbw           | 100 pbw            | 100 pbw            |
| 固化剂                    | 105 缩胺<br>/30 pbw | 105 缩胺<br>/37 pbw | 810 固化剂<br>/30 pbw | 810 固化剂<br>/40 pbw |
| 增韧剂 QS-BE              | /                 | 47 pbw            | /                  | 65 pbw             |
| 缺口冲击 KJ/m <sup>2</sup> | 1.6               | 2.3               | 1.6                | 1.9                |
| 弯曲强度 MPa               | 119               | 111               | 114                | 81                 |
| 拉伸模量 MPa               | 3200              | 2200              | 3100               | 2200               |
| 断裂韧性 J/m <sup>2</sup>  | 160               | 1700              | 280                | 1100               |
| 固化物外观                  | 透明                | 不透明               | 透明                 | 不透明                |
| 热变形温度 °C               | 101               | 94                | 83                 | 82                 |

\*注: 以上各配方固化条件均为 30°C/1d+100°C/2hr

由上表可见, 增韧后基质热变形温度降低较少, 断裂韧性( $G_{IC}$ )有数倍的增加, 冲击强度也有大幅度增加。当用其作胶粘剂时, 由于基质可以承受更大的应力集

中，粘接强度自然就会增加。

环氧树脂合金技术不仅能提高固化物韧性，也会提高其耐疲劳性能<sup>[6]</sup>。采用这一技术不仅能制造高品质建筑胶粘剂，也能制造高性能复合材料、耐开裂的涂层材料和耐冷热冲击密封材料。

**参考文献（略）：**