



环氧树脂胶粘剂力学性能检测

前言

EP（环氧树脂）是指含有两个或两个以上环氧基，并以脂肪族、脂环族或芳香族等有机化合物为骨架的，通过环氧基团反应形成热固性产物的一类高分子低聚物或化合物。EP 在固化反应过程中收缩率较低，其固化物具有良好的粘接性、化学稳定性、电绝缘性和加工性，故自 EP 问世以来，其作为胶粘剂、涂料和复合材料等基体树脂，已广泛应用于建筑、机械、电子电器和航空航天等领域中。然而，未改性 EP 脆性大、柔韧性差等缺点极大限制了其应用范围[1-2]。EP 本身为热塑性树脂，只有与固化剂反应后形成三维网状交联结构时才具有使用价值，即 EP 的应用价值是通过固化剂得以实现的。

低分子 PA（聚酰胺）是 EP 的主要固化剂之一（占 EP 固化剂总量的30%以上）[3]，是由亚油酸（或桐油酸）二聚体与脂肪族多胺（如乙二胺等）缩合而成的一种琥珀色黏稠状树脂；低分子 PA 固化剂几乎无毒、无挥发性，在固化 EP 时又是一种增韧剂，可有效改善 EP 的脆性；EP/低分子 PA 固化物的力学性能、电性能均衡，其耐冲击性和粘接性能优异，因而已广泛用作工业胶粘剂[4]。

芳香胺类固化剂也是 EP 最重要的固化剂之一。EP/芳香胺类固化产物具有热变形温度高、力学性能优、介电性能佳和耐腐蚀性强等特点，但芳香胺熔点较高，室温多呈固态或晶态，故必须加热熔融后才能与 EP 配合使用，即其室温使用性欠佳、操作工艺性较差。因此，芳香胺类固化剂的低熔点化是该研究领域的重点之一。陈红宇等[5]采用物理共混法，制得了 m-PDA（间苯二胺）/DDM（4，4'-二氨基二苯基甲烷）/MOCA（3，3'-二氯-4，4'-二氨基二苯基甲烷）三元共混低共熔点固化剂。将 m-PDA/DDM 共混物用3，4-环氧环己基羧酸酯改性，制成的固化剂外观呈深棕色透明状、黏度（25℃）为10~15Pa·s 且密度为1136kg/m³（25℃）[6]。

随着胶粘剂应用领域的不断拓展，人们既要求胶粘剂具有较高的剪切强度，又要求其固化体系具有较高压缩强度[7]。因此，本研究采用破坏结晶条件法制得液体 m-PDA，从而显著改善了 m-PDA 的室温操作性；然后将其与 PA 共混制得一种新型液体固化剂（一方面，利用 PA 的韧性和极性来实现胶粘剂体系对铝合

中心以化工行业技术需求和科技进步为导向，以资源整合、技术共享为基础，分析测试、技术咨询为载体，致力于搭建产研结合的桥梁。以“专心、专业、专注”为宗旨，致力于实现研究和应用的对接，从而推动化工行业的发展。

科标化工分析检测中心致力于推动化工产业发展，欢迎各行同仁前来洽谈、合作。



金良好的粘接性能；另一方面，m-PDA 的引入可显著提高固化体系的粘接性能和压缩性能），并将其用于 EP 体系的固化。通过考察不同配比的混合胺对 EP 固化物性能的影响（兼顾剪切强度和压缩强度），从中优选出综合性能良好的固化剂配方和胶粘剂配方。

1 试验部分

1.1 试验原料

聚酰胺（PA），工业级（胺值330~360），宜春远大化工公司；环氧树脂（EP），工业级（牌号 E-54，环氧值0.51~0.57），大连齐化化工公司；间苯二胺（m-PDA），分析纯（熔点62℃），天津市福晨化学试剂厂。2.0mm 厚 LY-12 铝合金，优羿特金属材料公司。

1.2 试验仪器

WQF-310型红外光谱仪，北京第二光学仪器厂；SANSMT5105型万能试验机，美特斯工业系统（中国）有限公司深圳分公司。

1.3 试验制备

1.3.1 液体 m-PDA 的制备[8]

将固体 m-PDA 置于玻璃（或搪瓷）仪器中，然后将其置于普通鼓风恒温干燥箱中，115~120℃使 m-PDA 熔化；待熔体温度达到115℃时保温5min，取出并自然冷却至室温即可（由此法制得的液体 m-PDA 稳定性良好，其在15~30℃储存180d 后仍呈液体且流动性良好）。

1.3.2 EP/固化剂浇铸体的制备[9]

按配方将一定量的 EP 和固化剂组分室温搅拌均匀，然后浇入模具中，抽真空排除体系中全部气泡；随后按照“80℃/2h→100℃/2h”充分固化，脱模后即得浇铸体试样。

1.4 测试与表征

中心以化工行业技术需求和科技进步为导向，以资源整合、技术共享为基础，分析测试、技术咨询为载体，致力于搭建产研结合的桥梁。以“专心、专业、专注”为宗旨，致力于实现研究和应用的对接，从而推动化工行业的发展。

科标化工分析检测中心致力于推动化工产业发展，欢迎各行同仁前来洽谈、合作。

(1) 凝胶时间 (tgel): 采用平板抽丝法进行测定。

(2) 结构特征: 采用红外光谱 (FT-IR) 法进行表征 (以丙酮为溶剂, 将 EP/固化剂初混液涂在 KBr 片上; 固化后采用 KBr 压片法制样, 并原位跟踪固化过程中主要官能团的变化情况)。

(3) 压缩强度: 按照 ASTM D695—2010 标准进行测定 (室温测试, 加载速率为 1.3mm/min)。

(4) 剪切强度: 按照 ASTM D1002—2010 标准进行测定 (铝合金单搭接试样, 胶接前铝合金表面用硫酸-重铬酸钾腐蚀剂处理; 室温测试, 拉伸速率为 1.3mm/min)。

2 结果与讨论

2.1 体系 B 固化前后的 FT-IR 表征与分析

体系 B (见表 2) 固化前后的 FT-IR 曲线如图 1 所示。由图 1 可知: 固化后 916 cm^{-1} 处环氧基的特征吸收峰明显减弱 (几乎完全消失), 说明固化体系中环氧基已基本完全参与了反应; 固化后 1032 cm^{-1} 处 C-N 的特征吸收峰明显增强, 这是 -NH- 与环氧基反应所致。固化前体系中存在游离伯胺 (m-PDA) 的特征吸收峰 (3446 cm^{-1}) 和酰胺中 -NH- 的氢键缔合峰 (3356 cm^{-1}), 固化后体系在 3410 cm^{-1} 处出现了较强的吸收峰, 这是反应生成的 -OH 与体系中 -N- 缔合成氢键所致 [10-11]。综上所述, 产物的预期结构被成功合成。

图 1 体系 B 固化前后的 FT-IR 曲线

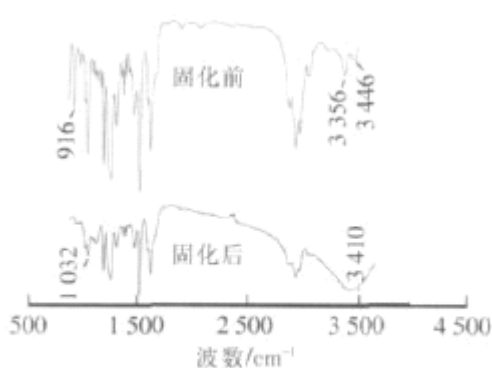


图 1 体系 B 固化前后的 FT-IR 曲线
Fig.1 FT-IR curves of system B before and after curing

中心以化工行业技术需求和科技进步为导向, 以资源整合、技术共享为基础, 分析测试、技术咨询为载体, 致力于搭建产研结合的桥梁。以“专心、专业、专注”为宗旨, 致力于实现研究和应用的对接, 从而推动化工行业的发展。

科标化工分析检测中心致力于推动化工产业发展, 欢迎各行同仁前来洽谈、合作。

2.2 固化体系的凝胶分析

热固性树脂在形成体型结构的过程中会出现凝胶现象。通常采用平板抽丝法可得到不同体系在不同温度时的凝胶时间（见表1）。根据 Flory 凝胶化理论[12]，树脂体系在固化过程中达到凝胶点时的化学转化率是一定的，与反应发生的温度和试验条件无关。因此，可通过式（1）来推算固化反应的表观活化能（ E_a ）。

表1 不同固化剂/EP 体系的凝胶时间

$$\ln t_{gel} = C + (E_a/RT) \quad (1)$$

式中： T 为固化反应温度(K)； R 为理想气体常数 $8.3145 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ； C 为常数； t_{gel} 为凝胶时间(s)； E_a 为表观活化能(J/mol)。

由式(1)可知：以 $\ln t_{gel}$ 对 $1/T$ 作图，可得到如图 2 所示的拟合直线；将该拟合直线的斜率代入式(1)，可计算出固化反应的 E_a (见表 1)。

表 1 不同固化剂/EP 体系的凝胶时间

Tab.1 Gelation time of different curing agents/EP systems s

固化体系	温度/°C								E_a /(kJ·mol ⁻¹)
	70	80	90	92	100	110	120	130	
PA 体系	22.0	13.5	7.0	4.0					59.11
m-PDA 体系					47.0	32.0	21.0	13.5	42.15
混合体系 B			9.5	6.5	4.5	3.5			49.39

2.3 固化剂及其组成对固化体系性能的影响

高聚物分子结构中链的刚性越大，其内聚能越高，并且其压缩性能越好；作为胶粘剂使用时，要求其基体树脂的内聚能和韧性俱佳。

中心以化工行业技术需求和科技进步为导向，以资源整合、技术共享为基础，分析测试、技术咨询为载体，致力于搭建产研结合的桥梁。以“专心、专业、专注”为宗旨，致力于实现研究和应用的对接，从而推动化工行业的发展。

科标化工分析检测中心致力于推动化工产业发展，欢迎各行同仁前来洽谈、合作。

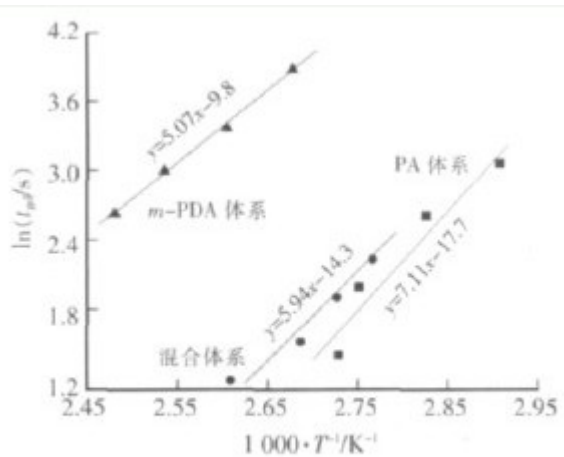


图 2 $\ln t_{gel}-1/T$ 的拟合直线

Fig.2 Fitting beeline of $\ln t_{gel}$ vs. $1/T$

2.3.1 低分子 PA 含量对 EP 固化体系性能的影响

由于低 M_r （相对分子质量）型 PA 既是 EP 的固化剂，又是 EP 的增韧改性剂，故两者配比如不同体系、不同用途而定。在其他条件保持不变的前提下， $m(EP) : m(PA)$ 比例对 EP 固化体系力学性能的影响如图3所示。

图3 $m(EP) : m(PA)$ 配比对固化体系力学性能的影响

中心以化工行业技术需求和科技进步为导向，以资源整合、技术共享为基础，分析测试、技术咨询为载体，致力于搭建产研结合的桥梁。以“专心、专业、专注”为宗旨，致力于实现研究和应用的对接，从而推动化工行业的发展。

科标化工分析检测中心致力于推动化工产业发展，欢迎各行同仁前来洽谈、合作。

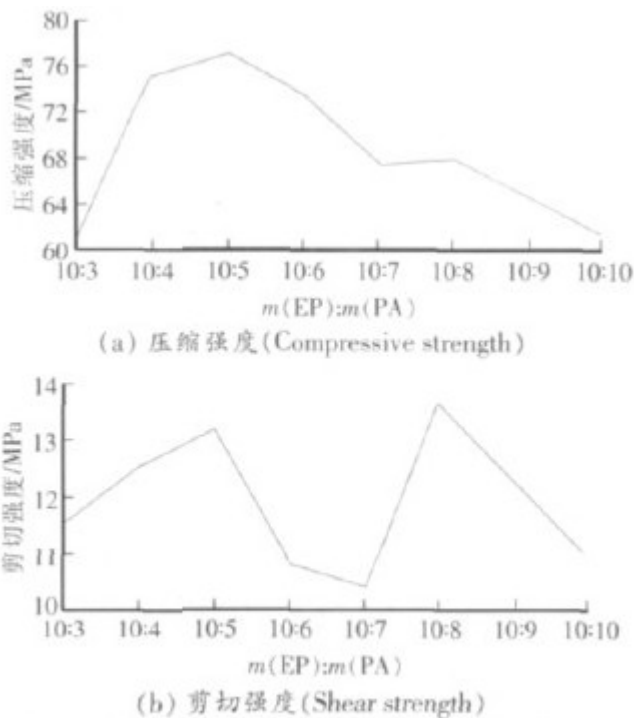


图3 $m(\text{EP}):m(\text{PA})$ 配比对固化体系力学性能的影响
Fig.3 Effect of mass ratios of $m(\text{EP}):m(\text{PA})$ on mechanics properties of curing systems

由图3 (a) 可知：EP 固化体系的压缩强度随 PA 比例增加基本上呈先升后降态势；当 $m(\text{EP}) : m(\text{PA}) = 10 : 5$ 时，压缩强度相对最高。这是由于固化剂含量过少时，浇铸体的压缩强度因体系交联程度相对较小而较低；随着固化剂含量的不断增加，浇铸体的压缩强度因体系固化程度提高而上升；过量的 PA 在固化体系中会起到增塑剂的作用，致使浇铸体的压缩强度明显下降。

由图3 (b) 可知：EP 固化体系的剪切强度随 PA 比例增加呈先升后降再升再降态势；当 PA 达到最佳比例时，剪切强度相对较高。这是由于当 PA 比例低于最佳配比时，体系固化程度随 PA 含量增加而提高，而胶粘剂内聚强度随固化程度提高而增大，故铝合金单搭接试样的破坏形式由内聚破坏转变为界面破坏（体系的剪切强度呈上升态势），并且在 PA 达到最佳比例时呈混合破坏形式。当 PA 比例略高于最佳比例时，随着 PA 比例的继续增加，胶粘剂内聚强度虽无明显降低，但过量的 PA 还未达到明显的增韧效果，故胶接接头的剪切强度有所下降，其破坏形式又基本转变成界面破坏形式；当 PA 比例增至一定程度时，过量的 PA 作为体系的增韧改性剂，其增韧效果变得越来越明显，并且其较强的极性又明显增强了固化体系与铝合金试件的浸润中心以化工行业技术需求和科技进步为导向，以资源整合、技术共享为基础，分析测试、技术咨询为载体，致力于搭建产研结合的桥梁。以“专心、专业、专注”为宗旨，致力于实现研究和应用的对接，从而推动化工行业的发展。

科标化工分析检测中心致力于推动化工产业发展，欢迎各行同仁前来洽谈、合作。



性，故胶接接头的剪切强度明显提高，其破坏形式又转变为混合破坏形式；当 PA 比例过高时，固化体系中残留的大量游离 PA 具有增塑剂的作用，故体系内聚强度急剧下降，胶接接头的剪切强度又明显降低。

综合考虑，选择 $m(\text{EP}) : m(\text{PA}) = 10 : 5$ 时较适宜，此时固化体系的剪切强度和压缩强度俱佳。

2.3.2 PA/m-PDA 对比对 EP 固化体系性能的影响

作为一种线性低聚物类固化剂，低 M_r 型 PA 可赋予 EP 较好的韧性和粘接性能；而 m-PDA 固化 EP 产物则具有优异的力学性能，但由于引入了刚性较大的苯环结构，故 EP 体系脆性增大。为充分发挥 PA 和 m-PDA 两者的协同效应，使改性 EP 体系的压缩性能和剪切性能达到最优，在其他条件保持不变的前提下，考察了固化剂中 m-PDA/PA 对比对 EP 固化体系力学性能的影响，结果如表2所示。

表2 m-PDA/PA 对比对固化体系力学性能的影响

表 2 m-PDA/PA 对比对固化体系力学性能的影响
Tab.2 Effect of m-PDA/PA proportions on mechanics properties of curing systems

固化体系	$m(m\text{-PDA}) : m(\text{PA})$	压缩强度/MPa	剪切强度/MPa
A	41.18:100	106.24	7.58
B	31.03:100	94.34	17.68
C	23.08:100	89.79	12.62
D	16.67:100	85.80	13.62
E	11.39:100	82.99	14.14

由表2可知：随着固化剂中 m-PDA 比例的不断增大，固化物的压缩强度明显增大（这是由于体系交联密度增加和刚性基团引入所致），但剪切强度呈先降后升再降态势；当 $m(m\text{-PDA}) : m(\text{PA}) = 31.03 : 100$ 时，固化体系（即体系 B）的剪切强度相对最高。这是由于 EP 本身是一种脆性物质，刚性基团的引入和交联密度的增加会使其脆性进一步增大，故体系的剪切强度明显降低，其破坏方式呈彻底的界面破坏形式；随着固化剂中 PA 比例的进一步增加，其柔性低分子链的引入使固化体系的韧性得到有效提高，并且分子链上适量的极性基团引入能有效增强胶粘剂与铝合金基材之间的相互作用力，故胶接接头的剪切强度明显提高。综合

中心以化工行业技术需求和科技进步为导向，以资源整合、技术共享为基础，分析测试、技术咨询为载体，致力于搭建产研结合的桥梁。以“专心、专业、专注”为宗旨，致力于实现研究和应用的对接，从而推动化工行业的发展。

科标化工分析检测中心致力于推动化工产业发展，欢迎各行同仁前来洽谈、合作。



考虑，选择体系 B 较适宜，此时固化物的刚性和韧性俱佳。

3 结语

(1) 当 $m(\text{EP}) : m(\text{低 Mr 型 PA}) = 10 : 5$ 时，EP 固化体系的剪切强度和压缩强度俱佳。

(2) m-PDA 固化剂的引入能明显提高 EP 固化体系的力学性能，但过多的 m-PDA 会导致 EP 固化体系脆性急增，故胶接接头的剪切强度不升反降。

(3) 当固化剂中 $m(\text{m-PDA}) : m(\text{PA}) = 31.03 : 100$ 时，EP 固化体系的剪切强度 (17.68MPa) 和压缩强度 (94.34MPa) 相对较高。

(4) m-PDA/PA 复合固化剂能有效降低 EP 固化体系的表观活化能 (49.39kJ/mol)，并且其表观活化能介于 EP/纯 PA 固化体系 (59.11kJ/mol) 和 EP/纯 m-PDA 固化体系 (42.15kJ/mol) 之间。

<http://www.epoxy-c.com> 13915284081

中心以化工行业技术需求和科技进步为导向，以资源整合、技术共享为基础，分析测试、技术咨询为载体，致力于搭建产研结合的桥梁。以“专心、专业、专注”为宗旨，致力于实现研究和应用的对接，从而推动化工行业的发展。

科标化工分析检测中心致力于推动化工产业发展，欢迎各行同仁前来洽谈、合作。