

复合固化剂协同增韧技术助力 超低温结构胶性能突破

Breakthrough in Performance of Ultra-low Temperature Structural Adhesives Enabled by Synergistic Toughening of Composite Curing Agent and CTBN

供稿|罗林杰, 王亚飞, 张凯 / LUO Linjie, WANG Yafei, ZHANG Kai

内容导读

随着新能源、航空航天、电子封装、医疗设备、极地及深海工程等前沿领域的快速发展,市场对能够在极寒条件下保持优异性能的结构胶需求日益迫切。传统结构胶在低温环境下容易发生脱胶或失效,严重影响设备的安全与寿命。本研究基于双酚 A 型环氧树脂,创新性地引入复合固化剂(聚醚胺 D-230 与二乙烯三胺)与端羧基液体丁腈橡胶(CTBN)增韧体系,同时辅以交联剂和增塑剂等复合改性成分,系统探究了不同配方对结构胶在超低温环境下力学性能的影响。实验结果表明,当交联剂与增塑剂的质量分别为 12 和 18 g,两种固化剂的质量分别为 45 和 15 g 时,所制备的结构胶在液氮温度(-196.6°C)下的剪切强度仍可达 5.54 MPa,表现出卓越的耐低温粘接性能。该研究不仅成功开发出一款适用于极端低温环境的双组分环氧结构胶,也为今后高性能粘接材料的设计与应用提供了重要的技术支撑和实践参考。

结构胶是一类通过表面黏附和内聚作用实现材料连接的物质,广泛应用于工业制造、电子封装、航空航天、医疗、建筑等领域^[1]。与螺栓、铆接等传统机械连接或焊接相比,粘接技术具有以下优势。

(1) 轻量化:可减少结构质量,适用于航空航天等对质量敏感的场景;

(2) 应力分布均匀:避免局部应力集中,延长疲劳寿命;

(3) 异质材料连接:可实现金属-塑料、陶瓷-复合材料等不同材质的结

合;

(4) 密封与防腐:胶层可隔绝水分、腐蚀性气体等环境介质。

但许多结构胶在低温环境下,尤其是冷冻和接近冰点的环境中,常面临严重的脱胶和失效问题^[2]。近年来,低温脱胶问题已成为工业生产者和研究者的关注焦点,这是因为其直接影响众多产品的性能和使用寿命,冷冻食品包装、冷藏物流以及部分高海拔和寒冷地区的应用场景,均对粘接技术的低温

稳定性提出要求。胡小龙等^[3]以聚醚胺和间苯二甲胺为混合固化剂,直接将脂肪聚醚链段(无需附加化学反应)引入双官能度环氧(双酚 A)和四官能度环氧(AG-80)树脂体系,不但可显著改善胶粘剂在超低温下的粘接强度,还可提高其室温粘接强度;刘文松^[4]通过改变增韧剂类型,分别采用物理共混改性和活性反应改性的方法,设计并制备了 2 种耐低温环氧树脂体系,研究了其增韧特性及机理;王娜等^[5]针对纸与膜在低温环境下的粘接脱胶失效问题,通过对比分析不同类型胶粘剂的性能指标,筛选出更适合低温环境的胶粘剂,探索改善低温粘接性能的方法;李秉海^[6]阐述了液体橡胶、核壳橡胶(CSR)和纳米橡胶这 3 种增韧环氧树脂常用的橡胶增韧剂的研究进展,并对环氧树脂增韧技术的未来发展方向进行了展望。

为克服传统环氧胶在低温环境下容易脱胶和失效的不足,本研究提出一种复合固化剂协同端羧基液体丁腈橡胶(CTBN)增韧体系的超低温环氧结构胶:以三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)为交联剂,其为多功能丙烯酸酯单体,分子中含有 3 个丙烯酸酯基团,反应活性高,可显著增强交联密度,提高固化物的刚性;以丙烯酸异辛酯(2-EHA)为增塑剂,其同样为丙烯酸酯单体,但均聚物玻璃化转变温度(T_g)较低,与其他丙烯酸酯单体复合使用时,可显著降低共聚物的 T_g ,提升柔韧性,改善耐低温性和抗冲击性;二乙烯三胺作为一种常见的环氧树脂固化剂,可为固化物提供较高的交联密度,固化后硬度较高,但其添加量会严重影响胶粘剂的固化速度和胶层的硬度与韧性:在一定范围内,添加量越大固化时间越短,但超出范围后若继续增加添加量,会导致固化时间延长且胶层韧性下降;若添加量过少,则会导致环氧树脂交联不完全,固化物强度不足;聚醚胺 D-230 的引入能有效提高胶粘剂的韧性、强度和耐剥离性。根据上述情况,本文提出相应的配方优化方案,探究了固化剂和复合改性剂比例对耐低温粘接性能的影响,最终制备出一款双组分、耐低温性能优异的结构胶。可充分满足低温下的粘接需求,也为后续相关领域的应用与改进提供新的思路与方法。

实验

试剂

本实验所用主要原材料如下:双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA,工业级,常州千寻新材料有限公司);聚醚胺 D-230(工业级,江门市众信新材料有限公司);二乙烯三胺(工业级,江门市众信新材料有限公司);端羧基液体丁腈橡胶(CTBN,工业级,上海安诺芳胺化学品有限公司);偶联剂铝酸脂(PN-827,工业级,南京品宁偶联剂有限公司);交联剂 TMPTA(工业级,南通庄园化工有限公司);增塑剂 2-EHA(工业级,南通庄园化工有限公司);消泡剂采用以聚合物和有机硅的溶液 BYK-A530(工业级,深圳市顺羿科技有限公司);引发剂过氧化二碳酸二(2-苯基乙氧基)酯(BPPD,工业级,特斯科化工(湖北)有限公司)。

仪器

本实验使用的主要仪器包括 NDJ-8S 单圆筒旋转式黏度计、便携式接触角仪、电热恒温鼓风干燥箱、低温试验箱、万能力学试验机。

测试表征

> 常规性能

黏度测试依据 GB/T 24148.4—2009 中第 7 项,实验温度为 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$;凝胶时间测试依据 GB/T 15022.2—2017 第 4.9 项,实验温度为 $(120 \pm 2)^\circ\text{C}$;表面干燥时间测试依据 GB/T 1981.2—2009 第 6.4.1 项,实验温度为 $(150 \pm 2)^\circ\text{C}$ 。

> 润湿角

依据 ASTM D8597-24,采用便携式接触角仪进行测试,实验条件为温度 $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$ 、湿度 $\geq 50\%$ 。

> 力学性能

剪切强度依据 GB/T 7124—2008,采用万能试验机进行测定,粘接试样如图 1 所示;低温剪切强度测试条件:将试样在液氮中浸泡 15~30 min,然后在液氮环境下进行测试,拉伸速度为 5 mm/min,实验示意如图 2 所示。

压缩强度依据 GB/T 2567—2021,采用万能试验机进行测定,样品为 80 mm×10 mm×4 mm 的长方体浇铸体;低温压缩强度测试条件:将试样在液氮中

浸泡 15~30 min, 然后在液氮环境下进行测试, 压缩速度为 5 mm/min (与剪切强度测试方法一致, 仅需更换夹具)。

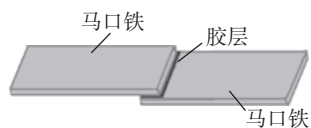


图1 粘接试样

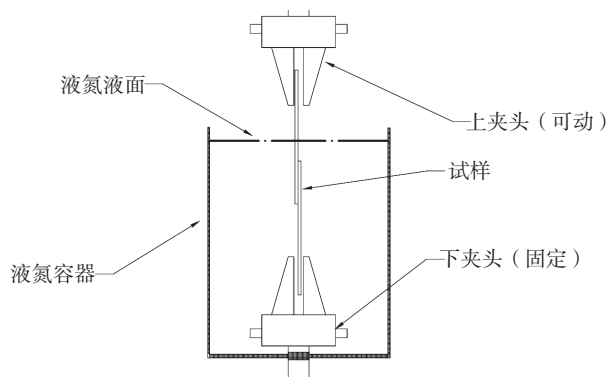


图2 低温下粘接片测试示意

实验操作

复合固化剂协同 CTBN 增韧体系的超低温环氧结构胶制备流程如下:

组分 A 制备: 将 50 g 环氧树脂 DGEBA、20 g 端羧基液体丁腈橡胶 CTBN 和 30 g 复合改性剂 (交联剂 TMPTA 和增塑剂 2-EHA) 依次加入混合容器, 搅拌均匀后出料并静置, 得到组分 A;

组分 B 制备: 将 60 g 固化剂 (聚醚胺 D-230 和二乙烯三胺)、2 g 消泡剂 BYK-A530、2 g 偶联剂 PN-827 及 1.5 g 引发剂 BPPD 依次加入混合容器, 搅拌均匀, 出料后静置处理, 得到组分 B。

试样制备工艺如下: 将组分 A、组分 B 按 1:1 质量比混合, 搅拌 10 min, 得到复合固化剂协同 CTBN 增韧体系的超低温环氧结构胶。粘接片和压缩试样的固化工艺均为 $(120 \pm 2) ^\circ\text{C} \times 2 \text{ h}$ 。

结果与分析

为研究结构胶的粘接性能影响因素, 本文通过设计不同配比的复合改性剂和固化剂, 对调配的结构胶固化前的常规性能、固化后的力学性能及低温处理后的力学性能等进行测试与分析。

复合改性剂影响

固化剂聚醚胺 D-230 和二乙烯三胺分别为 30 g 时, 考察不同复合改性剂对比对结构胶粘接性能的影响, 复合改性剂配比如表 1 所示。

表1 复合改性剂配比 g

样品	TMPTA	2-EHA
A0B	6	24
A1B	9	21
A2B	12	18
A3B	15	15
A4B	21	9
A5B	24	6

常规性能测试

样品固化前的常规性能测试结果如表 2 所示。理论上, 随着交联剂 TMPTA 与增塑剂 2-EHA 质量比的增加, 样品的黏度应逐渐增加, 凝胶时间和表干时间应缩短; 但表 3 实测结果表明, 黏度虽有所增加, 凝胶时间和表干时间变化却不显著。这是因为样品整体固化速度主要由 B 组分固化剂决定, 复合改性剂的核心作用为改善柔韧性、减少收缩应力, 其比例变化对常规性能的影响多集中在黏度方面, 对后续复合固化剂的主要固化速率基本无影响。

表2 样品固化前的常规性能测试结果

样品	黏度/(mPa·s)	凝胶时间/min	表面干燥时间/h
A0B	475	3.4	≤ 2
A1B	480	3.4	≤ 2
A2B	491	3.4	≤ 2
A3B	519	3.4	≤ 2
A4B	532	3.4	≤ 2
A5B	549	3.4	≤ 2

从化学结构方面分析, TMPTA 是一种含有 3 个丙烯酸酯基团的三官能团丙烯酸酯, 具有较高的反应活性, 但其黏度较大, 常需借助稀释剂或活性单体来调节黏度; 而 2-EHA 是一种含有 1 个丙烯酸酯基团和长链烷基的单官能团丙烯酸酯, 反应活性较低, 但长烷基侧链使其具有较好的柔韧性和低 T_g , 可有效改善材料的耐低温性能, 同时在体系中作为稀释剂调节样品整体黏度。

➤ 润湿角测试

样品润湿角测试结果如表3所示。由表3可知,高黏度样品润湿角更大,与低极性基材的相容性较差,易因粘接面铺展困难产生界面缺陷;而添加低黏度的2-EHA可有效降低黏度和环氧胶的表面张力,在降黏的同时增强与低极性基材表面的亲和力,提升润湿效果。但2-EHA的含量到达一定程度后会导致结构胶交联密度下降,严重影响力学性能。

表3 样品润湿角测试结果 (°)

A0B	A1B	A2B	A3B	A4B	A5B
41.5	43.6	47.3	48.2	48.5	49

➤ 对力学性能的影响

对样品固化后常温和低温下的力学性能分别进行测试,每种样品测试3次,取平均值,其结果如表4所示,其力学性能测试对比结果如图3所示。

由图3可知,常温下随着TMPTA含量的增加,样品的剪切强度和压缩强度逐渐提升,这是因为TMPTA的官能度为3,交联密度高,其所制样品

表4 样品固化后常温下的力学性能测试结果

样品	常温下			低温下		
	剪切强度/MPa	断裂伸长率/%	压缩强度/MPa	剪切强度/MPa	断裂伸长率/%	压缩强度/MPa
A0B	4.14	1.36	19.8	3.93	1.33	18.2
A1B	4.34	1.21	20.5	4.12	1.19	19.7
A2B	5.23	1.12	25.6	5.13	1.11	24.7
A3B	5.34	1.08	26.1	4.56	1.01	23.3
A4B	5.56	0.93	27.4	4.12	0.88	22.6
A5B	5.71	0.91	27.9	3.23	0.78	21.6

具有高硬度和高强度的特点。在低温环境下,随着TMPTA含量的增加,剪切强度和压缩强度呈现先增大后减小的趋势,这是因为TMPTA的收缩率较高(通常>10%),低温条件下韧性不足,具有硬而脆的特点,过高的交联密度导致内应力积聚加剧,易引发开裂;而添加低收缩率的单体2-EHA可通过自由基聚合形成柔性聚合物链,以此作为内增塑剂,有效调节共聚物的低温柔韧性和粘附性;TMPTA/2-EHA体系中2-EHA的含量越高,结构胶的润湿角越小,对基底的润湿效果越好,材料的柔

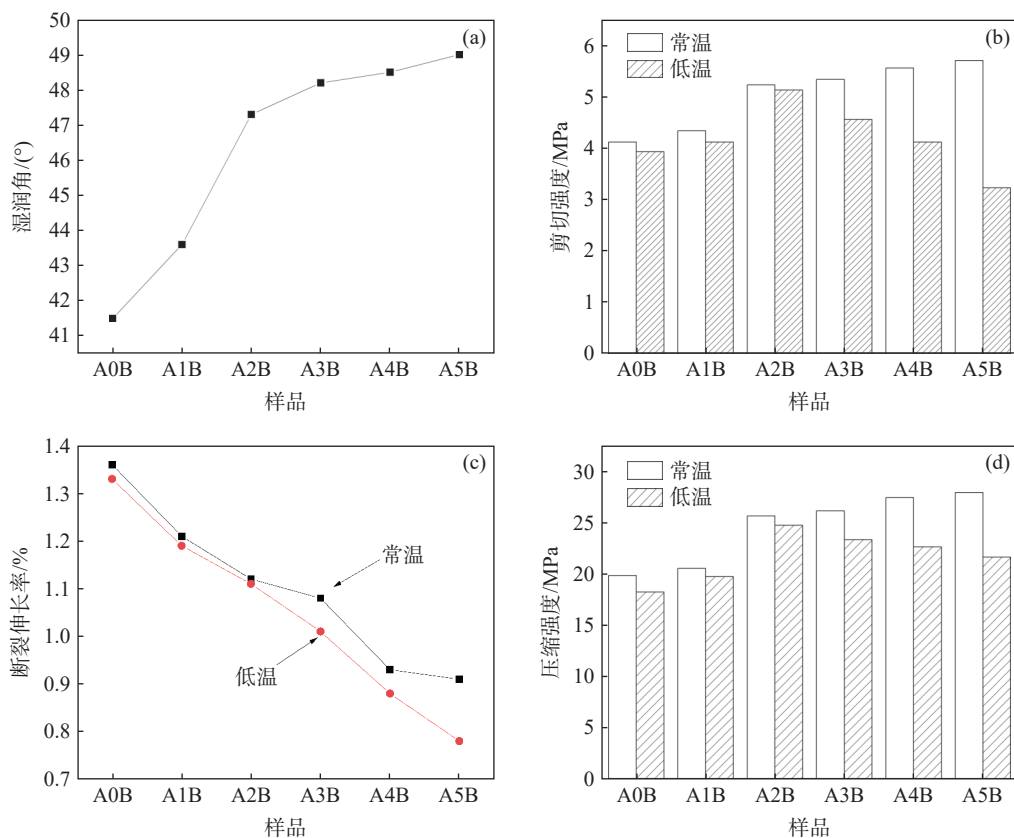


图3 样品力学性能测试对比结果: (a) 润湿角; (b) 剪切强度; (c) 断裂伸长率; (d) 压缩强度

韧性更佳,但随着 TMPTA 的减少,刚性支撑变弱,剪切强度和压缩强度度呈现先增大加后减小的趋势。

考虑配方的力学性能和使用环境,选择综合性能较为优异的 A2B 进行后续实验,此时交联剂 TMPTA 与增塑剂 2-EHA 的添加比例为 12:18。对综合性能较优的 A2B 进行低温下的性能测试,测得其在-196.6℃时的剪切强度为 5.13 MPa,强度保留率为 98%。

固化剂的影响

复合改性剂中交联剂 TMPTA 与增塑剂 2-EHA 分别取 12 和 18 g,考察固化剂中不同 D-230 和二乙烯三胺配比下对结构胶性能的影响,D-230 和二乙烯三胺配比如表 5 所示。

表 5 固化剂配比 g

样品	D-230	二乙烯三胺
A2B0	55	5
A2B1	50	10
A2B2	45	15
A2B3	40	20
A2B4	30	30
A2B5	20	40

常规性能测试

样品固化前的常规性能测试结果如表 6 所示。由表 6 可知,随着聚醚胺 D-230 与二乙烯三胺质量比的降低,凝胶时间逐渐缩短,与理论规律基本一致,这是因为高活性固化剂二乙烯三胺的加入会缩短凝胶时间。为平衡 T_g 和抗冲击性,调节固化速度与韧性,需确定最合适的混合比例。

从化学结构方面分析,聚醚胺 D-230 分子仅含 2 个胺基,固化速度较慢,固化过程中放热较平缓,产物的柔韧性较好;而二乙烯三胺含 3 个胺基,具有较高的反应活性,对环氧树脂固化过程中放热剧

表 6 A2BY 样品固化前的常规性能测试结果

样品	黏度/(mPa·s)	凝胶时间/min	表面干燥时间/h
A2B0	508	3.9	≤2
A2B1	499	3.7	≤2
A2B2	495	3.5	≤2
A2B3	491	3.3	≤2
A2B4	489	3.3	≤2
A2B5	483	3.2	≤2

烈,应力难以及时释放,易导致产物开裂。

润湿角测试

样品润湿角测试结果如表 7 所示。由表 7 可知,混合后样品的黏度变化不显著,因此润湿角的变化也较小。这是因为固化剂体系在整体配方中占比较小,且 2 种固化剂的黏度相差也较小,对整体黏度影响有限。由此可见,复合固化剂比例改变带来的界面问题可忽略不计,便于直接研究其对结构胶粘接性能的影响。

表 7 A2BY 样品润湿角测试结果 (°)

A2B0	A2B1	A2B2	A2B3	A2B4	A2B5
47.5	47.6	47.3	47.2	47.3	47

对力学性能的影响

对样品固化后常温 and 低温下的力学性能分别进行测试,每种样品测试 3 次,取平均值,其结果如表 8 所示,其力学性能测试对比结果如图 4 所示。

表 8 样品固化后的力学性能测试结果

样品	常温下			低温下		
	剪切强度/MPa	断裂伸长率/%	压缩强度/MPa	剪切强度/MPa	断裂伸长率/%	压缩强度/MPa
A2B0	4.56	1.41	24.4	3.95	1.23	23.2
A2B1	4.67	1.32	25.7	4.31	1.18	24.1
A2B2	5.67	1.27	28.3	5.54	1.13	27.7
A2B3	5.45	1.21	26.1	4.82	1.08	25.1
A2B4	5.23	1.12	25.6	4.73	0.94	23.5
A2B5	5.11	1.04	24.1	4.51	0.81	22.2

由图 4 可知,常温与低温条件下,固化后结构胶样品的剪切强度均随着二乙烯三胺含量的增加先增大后减小,并在 A2B2 样品中达到最大值。剪切强度反映拉力作用下胶层作用力的强弱,主要与分子间相互作用力及胶层缺陷相关^[7]。二乙烯三胺为较短链、较高反应活性的胺类固化剂,聚醚胺 D-230 为较长链、较低反应活性的聚醚胺类固化剂。样品固化后,碳链越短,胶层交联点越密集,分子间相互作用力越强,剪切强度越高;但二乙烯三胺含量过高时,交联密度过大,链段的活动能力下降,拉力的传递效果减弱,胶层易产生应力集中点,导致样品变脆、裂纹扩展,使得剪切强度大幅降低。随着聚醚胺 D-230 含量的增加,较长链的添

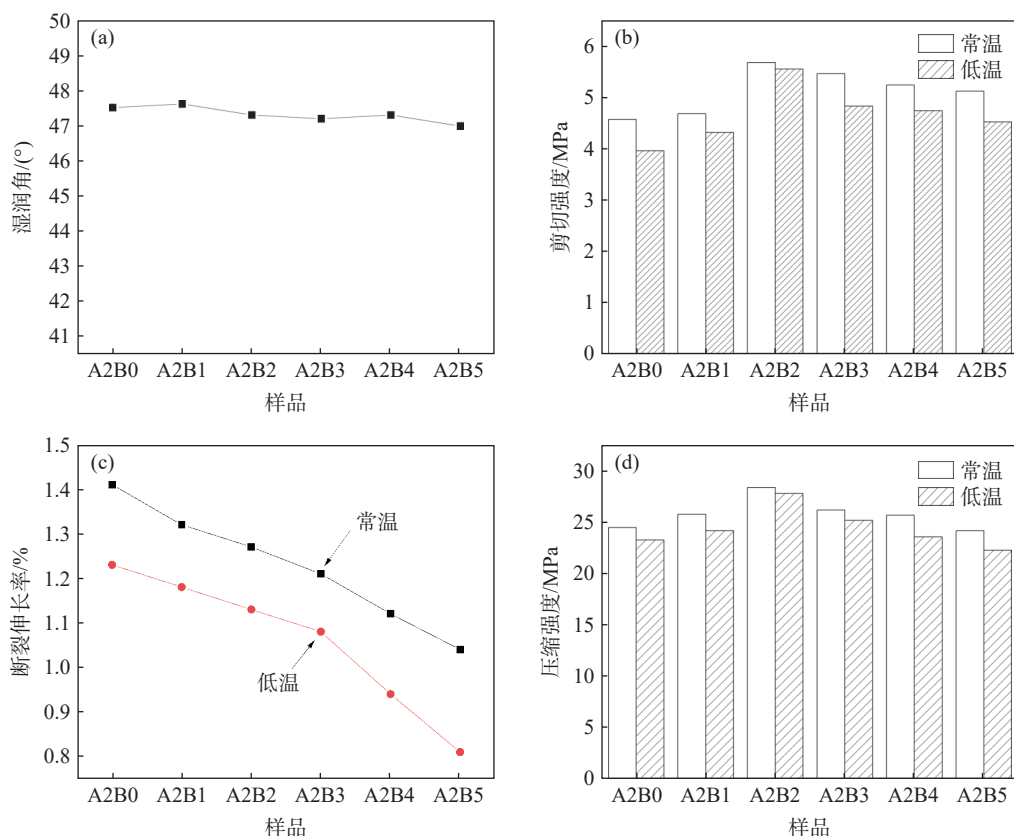


图4 样品力学性能测试对比结果: (a) 润湿角; (b) 剪切强度; (c) 断裂伸长率; (d) 压缩强度

加会降低胶层交联密度, 减弱链段滑移现象, 增强链段之间的相互作用力, 从而提升剪切强度; 但其含量过高时, 胶层的交联密度过小, 分子间作用力减弱, 同样会导致剪切强度下降。因此, 聚醚胺 D-230 与二乙烯三胺的比例存在一个刚性和韧性平衡的点, 此时剪切强度可达到最大值^[8]。

考虑配方的力学性能和使用环境, 选择综合性能较为优异的 A2B2 进行后续实验, 此时聚醚胺 D-230 与二乙烯三胺的添加量分别为 45 和 15 g。对

综合性能较优的 A2B2 进行-196.6 °C 下保持 96 h 的耐低温实验, 测得其剪切强度为 5.54 MPa, 强度保留率为 97.7%。

最优结构胶制备

上述研究表明, 通过调整复合固化剂组分能够显著提高其断裂伸长率; 增塑剂可改善结构胶低温下的力学性能。基于此, 通过调整复合改性剂和固化剂用量, 最终调配一款复合固化剂协同 CTBN 增韧体系的超低温环氧结构胶, 配方如表 9 所示。

表 9 复合固化剂协同 CTBN 增韧体系的超低温环氧结构胶配方

DGEBA	CTBN	TMPTA	2-EHA	D-230	二乙烯三胺	BYK-A530	PN-827	BPPD
50	20	12	18	45	15	2	2	1.5

结束语

(1) 通过调节高刚性、高交联密度单体 (如 TMPTA) 与高柔性、低收缩率单体 (如 2-EHA) 的配比, 可有效改善结构胶在低温下对材料表面的粘附性, 平衡胶层的强度和韧性, 使其达到综合性能

最优的状态;

(2) 短链、高活性固化剂的添加可显著提升结构胶胶层的剪切强度, 但含量过高会因交联密度与刚性过大导致材料脆化; 长链、柔性固化剂的添加可有效改善交联密度过大引发的脆性, 提升韧性,

使结构胶在常温和低温环境下均能表现出更优的粘接力与耐低温性能。

(3) 当复合改性剂中复合交联剂 TMPTA 与增塑剂 2-EHA 的质量分别为 12 和 18 g, 固化剂中聚醚胺 D-230 与二乙烯三胺的质量分别为 45 和 15 g 时, 所制备的结构胶具有优异的耐低温力学性能。

参考文献

- [1] 邵康宸. 高性能环氧树脂胶黏剂的制备及应用研究进展. 化学工程师, 2022, 36(1): 50
- [2] 李寅生. 酚酞基聚芳醚砜/环氧树脂基耐低温复合材料的制备与性能研究 [学位论文]. 长春: 吉林大学, 2024
- [3] 胡小龙, 黄鹏程. 聚醚胺对环氧树脂高低温粘接性能的影响. 粘接, 2004, 25(4): 20
- [4] 刘文松. 耐低温环氧树脂的增韧特性及机理研究 [学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2019
- [5] 王娜, 徐健炜, 王波, 等. 低温环境下不同胶粘剂对纸膜粘接的影响及性能比较. 粘接, 2025, 52(1): 35
- [6] 李秉海. 橡胶增韧环氧树脂的研究进展. 石油化工, 2023, 52(4): 584
- [7] 王胜男. 改性环氧树脂胶中低温粘接性能研究 [学位论文]. 郑州: 郑州大学, 2017
- [8] 王嵘, 郝春功, 陈振坤, 等. 混合型固化剂对环氧树脂室温和低温力学性能的影响. 复合材料学报, 2008, 25(4): 7

作者简介: 罗林杰 (1997—), 男, 湖北省武汉人, 技术工程师, 2019年毕业于中国地质大学(武汉)应用化学专业。主要研究方向: 树脂基复合材料。通信地址: 湖北省黄冈市黄州区火车站开发区化工园; E-mail: 1469173609@qq.com。