

有机硅改性聚氨酯/环氧树脂胶粘剂的性能研究

曾柳惠¹, 曹有名^{1*}, 何伟光²

(1. 广东工业大学材料与能源学院, 广东 广州 510000; 2. 东莞合时宝新材料有限公司, 广东 东莞 523000)

摘要: 为改善聚氨酯/环氧树脂胶粘剂的耐水性、耐热性及力学性能, 以 γ -氨丙基三乙氧基硅烷作为有机硅组分对聚氨酯/环氧树脂胶粘剂进行改性, 形成有机硅与聚氨酯/环氧树脂的互穿网络结构, 最终制成性能优异的有机硅改性聚氨酯/环氧树脂胶粘剂。采用单一变量法, 探讨不同含量的有机硅对改性聚氨酯/环氧树脂胶粘剂的性能影响。结果表明, 有机硅的加入使得聚氨酯/环氧树脂胶粘剂的接触角增大, 吸水率减小, 力学强度增加, 总体热质量损失率下降, 其耐水性、耐热性以及力学性能均有所增强。当有机硅添加量达到10%时, 改性胶粘剂的综合性性能优异, 接触角达 $83 \pm 1.0^\circ$, 吸水率达0.32%, 断裂伸长率达11.25%, 拉伸强度达26.99 MPa, 冲击强度达 $34.50 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$, 拉伸剪切强度达22.28 MPa。因此, 制得的有机硅改性聚氨酯/环氧树脂胶粘剂具有重要的工业应用价值。

关键词: 胶粘剂; 有机硅; 环氧树脂; 聚氨酯; 互穿网络结构

中图分类号: TQ433.4

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2022)03-0438-04

引文格式: 曾柳惠, 曹有名, 何伟光. 有机硅改性聚氨酯/环氧树脂胶粘剂的性能研究[J]. 材料研究与应用, 2022, 16(3): 438-441.

ZENG Lihui, CAO Youming, HE Weiguang. Properties of Polyurethane/Epoxy Resin Adhesives Modified by Organosilicon [J]. Materials Research and Application, 2022, 16(3): 438-441.

聚氨酯(PU)胶粘剂中含有氨基(-NHCOO)或异氰酸酯基(-NCO)^[1-2], 其对木材、织物等多孔材料及金属、玻璃等都有良好的化学粘接力^[3]。而环氧树脂(EP)胶粘剂含有环氧基, 粘接强度及耐久性性能良好, 但存在脆性大及韧性和耐热性差等缺点^[4-5]。由于环氧树脂结构中含有羟基, 并且可与PU中-NCO基反应, 形成互穿网络结构聚合物(IPN), 除自身优点外同时拥有PU的优点, 显现出优异的力学性能^[6-8]。有机硅具有比较好的耐高温、抗热老化等性能, 将其引入PU/EP胶粘剂中能提高耐热性、韧性等性能^[9-11]。

本实验以环氧树脂(E-51)、液化改性二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)、聚丙二醇(PPG-2000)、 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)为主, 在一定的反应条件下先合成出以有机硅改性的异氰酸酯封端的PU预聚体, 再将PU预聚体接枝到E-51, 然后与T31固化剂和DMP-30按照一定比例搅拌均匀, 制得有机硅改性PU/EP胶粘剂。用红外光谱仪对有机硅改性PU/EP胶粘剂的结构进行分析, 并采用单

一变量法探究不同的KH-550含量对改性胶粘剂各项性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

液化改性二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI), 工业级, 上海翔康科技发展有限公司; 环氧树脂E-51, 工业级, 杭州市五会港胶粘剂有限公司; 聚丙二醇(PPG-2000), 工业级, 济南瑞信化工有限公司; 活性稀释剂660A、固化剂T31, 均为工业级, 常州泓发电子材料有限公司; γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)、2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚(DMP-30)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL), 均为分析纯, 阿拉丁试剂(上海)有限公司。

1.2 试验仪器

电子万能试验机, 美国Instron公司; 数显摆锤冲击性能试验机, 广州普洋仪器仪表有限公司; FT-

收稿日期: 2021-05-18

作者简介: 曾柳惠(1996-), 女, 广东梅州人, 硕士研究生, 主要从事聚氨酯胶粘剂方面的研究, E-mail: zllshr@163.com。

通信作者: 曹有名, 博士, 教授, 主要从事于阻燃高分子材料及高分子材料高性能化方面研究, E-mail: youmingcao@sina.com.cn。

IR 红外光谱仪,美国 Thermo Fisher Scientific 公司;接触角测量仪,承德金和仪器制造有限公司;热重分析仪,美国 TA 公司。

1.3 有机硅改性 PU/EP 胶粘剂的制备

首先在装有聚四氟搅拌桨、恒压漏斗、蛇形冷凝管及氮气管道的四口烧瓶中,加入适量的 PPG-2000 (已真空脱水)及不同含量的 KH-550,在氮气环境及温度为 75 °C 条件下,在恒压漏斗中缓慢滴加液化 MDI,反应 3 h,合成含硅—NCO 封端的 PU 预聚体。然后持续通入氮气,将温度升至 80 °C,按照顺序依次添加 E-51, DBTDL 和 660A,反应 2 h,制得含硅 PU/EP 胶粘剂 A 组分。以 T31 固化剂和 DMP-30 为 B 组分,按照一定的比例将两者搅拌均匀,最终制得有机硅改性 PU/EP 胶粘剂。

1.4 测定或表征

结构表征,采用 FT-IR 傅里叶红外光谱仪对 PU 预聚体和有机硅改性 PU/EP 接枝体系进行表征。热失重分析,测试条件为常温至 800 °C,升温速率 20 °C·min⁻¹,氮气气氛。冲击、拉伸表征,根据 GB/T 2567-2008 树脂浇铸体性能试验方法对样条进行冲击和拉伸。拉伸剪切强度表征,据 GB/T 7124-2008 胶粘剂拉伸剪切强度的测定(刚性材料对刚性材料)的标准对粘合的刚性样板进行拉伸。吸水率测试,根据 GB/T 1034-1998 塑料吸水性试验方法的标准对样条进行浸泡、称重。接触角测试,采用 JC2000D1 型接触角测量仪测量。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱测试及分析

PU 预聚体和有机硅改性 PU/EP 的红外光谱图如图 1 所示。从图 1 可见:有机硅改性 PU/EP 在 3328 cm⁻¹ 处的吸收峰代表—NCO 与—OH 反应得到的 N—H 键,在 2965 和 2871 cm⁻¹ 处的吸收峰代表聚合物中含有一—CH₃ 和—CH₂, 3057 cm⁻¹ 处的吸收峰代表改性聚合物中含有苯环;—C=O 键特征峰存在于 1732 cm⁻¹ 处,1106 cm⁻¹ 处呈现的伸缩振动峰是 C—O—C 和 Si—O—Si 且两者吸收峰相互重叠, Si—O—Si 的特征峰同时也出现在 1074 和 1033 cm⁻¹ 处,1260 cm⁻¹ 处的 Si—CH₃ 键吸收峰以及前面出现的 Si—O—Si 键均表明聚合物已经引入了有机硅。从图 1 还可知:PU 预聚体在 2270 cm⁻¹ 出现了一—NCO 峰,表明 PU 预聚体中含有一—NCO;而在有机硅改性 PU/EP 红外谱图中—NCO 峰消失,且 917 和 825 cm⁻¹ 出现了环氧基吸收峰,这足以证明环氧树脂、聚氨酯及有机硅发生了反应。

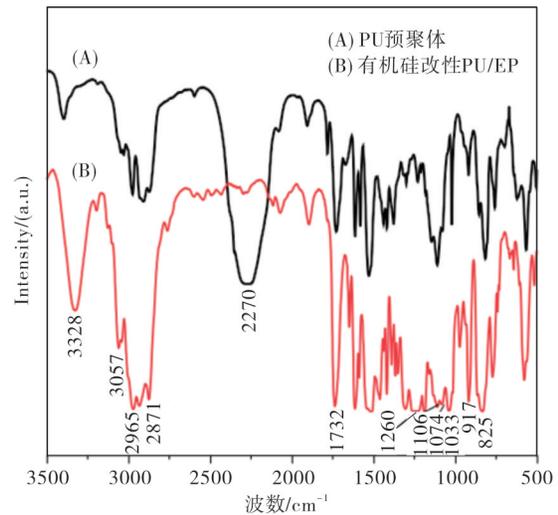


图 1 PU 预聚体和有机硅改性 PU/EP 的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of PU prepolymer and PU/EP modified by organosilicon

2.2 有机硅改性 PU/EP 胶粘剂耐水性能分析

胶粘剂的耐水性由液、固相之间的接触角及吸水率来表征,两者均是衡量胶粘剂耐水性的重要指标。表 1 为不同有机硅含量对 PU/EP 胶粘剂耐水性能的影响。由表 1 可知,随着有机硅含量不断增加至 20%,PU/EP 胶粘剂固化物的接触角越来越大(从 66±1.0° 逐渐增加到 96±1.5°),而吸水率则持续减小(从 0.4454% 逐渐降低为 0.2684%)。这是由于有机硅中的硅氧烷链段键能较高,容易在材料表面发生富集和迁移,从而使材料的耐水性能得到改善。另外,有机硅与 PU/EP 构成互穿网络结构,使得各组分相容性增加,这对增加材料的耐水性能也有所帮助。这些都说明随着有机硅含量的增大,PU/EP 胶粘剂固化物的耐水性能增强。

表 1 不同有机硅含量对胶粘剂耐水性能的影响

Table 1 Effect of different contents of organosilicone on water resistance of PU/EP

有机硅含量/%	接触角/(°)	吸水率/%
0	66±1.0	0.4454
5	73±1.5	0.3620
10	83±1.0	0.3199
15	90±1.0	0.3031
20	96±1.5	0.2684

2.3 有机硅改性 PU/EP 胶粘剂的力学性能分析

在保持其他条件不变的情况下,不同有机硅含量对 PU/EP 胶粘剂的力学性能的影响如图 2 所示。从图 2 可见:随着有机硅含量的不断增大,PU/EP

胶粘剂断裂伸长率的曲线呈持续上升的趋势,这是因为有机硅的硅氧烷链段属于柔性链段;此外,PU/EP胶粘剂固化物的拉伸强度、冲击强度和拉伸剪切强度均随着有机硅含量的增大呈现先增大后减小的趋势,当有机硅含量为10%时,PU/EP胶粘剂的拉伸强度、冲击强度和拉伸剪切强度最好。这是由于有机硅与PU/EP互穿网络聚合物形成嵌段结构,引

入了Si—O—Si韧性基团,在有机硅含量不断增加的情况下,环氧树脂的脆性得到改善且韧性增加。嵌段结构越紧密,分子链的链长越长,分子间作用力越大,拉伸强度、冲击强度和拉伸剪切强度增大。但是当有机硅含量过多时,PU/EP胶粘剂中的韧性基团增加过多,硬度下降,故拉伸强度、冲击强度和拉伸剪切强度下降。

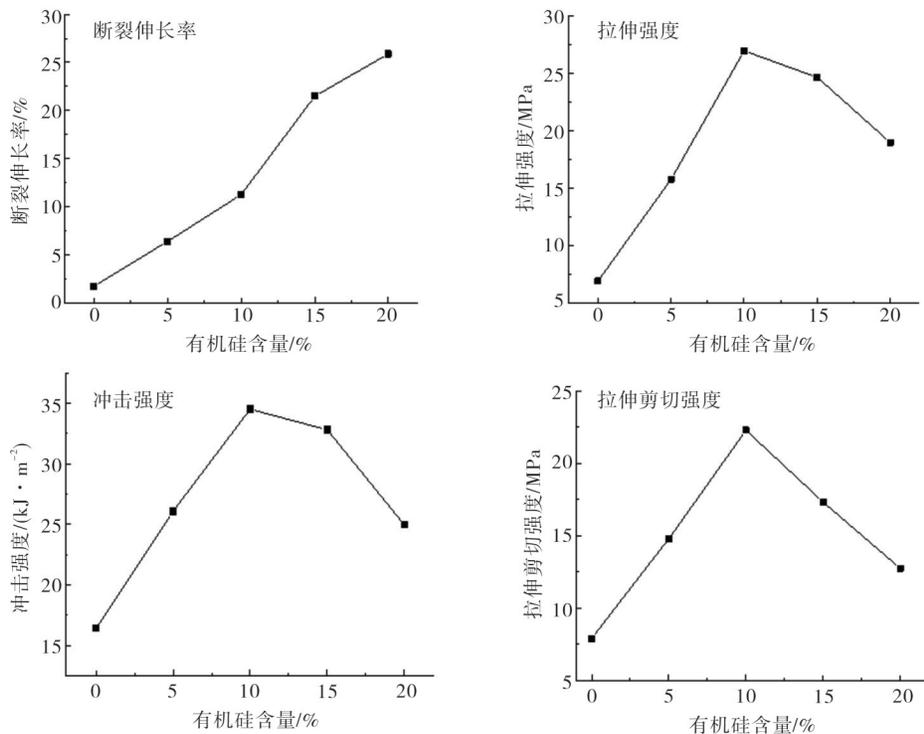


图2 有机硅改性PU/EP的力学性能

Fig. 2 Mechanical properties of PU / EP modified by organosilicone:

当有机硅含量达到10%时,能够得到综合力学性能较好的有机硅改性PU/EP胶粘剂,继续添加有机硅后改性PU/EP胶粘剂的部分力学性能开始变差,因此需要将有机硅含量控制在10%左右。在保持其他条件不变,有机硅含量为10%时,PU/EP胶粘剂固化物的断裂伸长率达11.25%,拉伸强度达26.99 MPa,冲击强度达34.50 kJ·m⁻²,拉伸剪切强度达22.28 MPa。

2.4 有机硅改性PU/EP胶粘剂热失重分析

图3为PU/EP和有机硅改性PU/EP的热失重分析曲线。从图3可见:有机硅的加入,使得PU/EP胶粘剂固化物的耐热性得到改善;当失重率为50%时,PU/EP胶粘剂固化物的温度为410.63℃,而有机硅改性PU/EP胶粘剂固化物的温度为414.85℃,这比前者温度要高;PU/EP胶粘剂的总体热质量损失率为88.23%,而有机硅改性PU/EP胶粘剂的总体热质量损失率80.60%。这些数据都足以证明有

机硅改性PU/EP胶粘剂的耐热性得到提高,这是因为有机硅的加入引入了键能较高的Si—O键,且

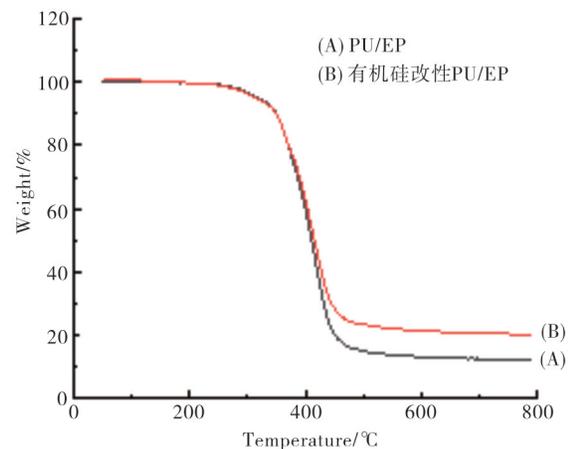


图3 PU/EP和有机硅改性PU/EP的热失重分析曲线

Fig. 3 Thermogravimetric analysis curves of PU/EP with and without being modified by organosilicone

PU/EP互穿网络结构使整体结构更加紧密,这些都会提高胶粘剂的耐热性。

3 结语

(1)以环氧树脂、液化改性二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、聚丙二醇和 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷为原料,制备含硅聚氨酯预聚体接枝环氧树脂,解决了聚氨酯预聚体难储存和环氧树脂脆性大的问题。

(2)添加不同含量的有机硅,对聚氨酯/环氧树脂胶粘剂进行改性,使得胶粘剂的耐水性、耐热性以及各项力学性能得到改善。

(3)保持其他条件不变,当有机硅含量达到10%时,有机硅改性聚氨酯/环氧树脂胶粘剂的断裂伸长率是11.25%,拉伸强度高达26.99 MPa,冲击强度最高达34.50 kJ·m⁻²,拉伸剪切强度是22.28 MPa。

(4)通过热失重曲线分析,有机硅改性聚氨酯/环氧树脂胶粘剂在失重率为50%时的温度比未经有机硅改性的PU/EP胶粘剂要高,而总体热质量损失率则前者比后者低。

参考文献:

[1]王永峰,周正权,刘贺,等.多元醇种类和用量对聚酯型聚氨酯泡沫的影响[J].合成材料老化与应用,2019,48(2):

43-46.

[2]张斌,孙明明,张绪刚,等.室温固化无溶剂双组份聚氨酯结构胶的研究[J].湖南大学学报(自然科学版),2007(11):61-64.

[3]蔡小燕,杜郢,任筱芳.无溶剂双组份聚氨酯胶粘剂的研究进展[J].粘接,2012,33(3):81-83.

[4]刘雪莲,王毅,陈中华,等.可低温快速固化双组分环氧树脂胶粘剂的制备[J].中国胶粘剂,2016,25(10):27-31.

[5]李会录,李涛,祁向花,等.聚氨酯增韧改性环氧树脂的制备及性能表征[J].高分子材料科学与工程,2020,36(7):15-22.

[6]张忠厚,谭延方,韩琳,等.无溶剂型双组分聚氨酯接枝环氧树脂胶粘剂的制备及性能[J].中国胶粘剂,2019,28(5):12-17.

[7]HUANG Zhiyi, LU Shaorong, YANG Zhiyou, et al. Studies on the properties of epoxy resins modified with novel liquid crystalline polyurethane [J]. Advanced Materials Research, 2010, 150-151:727-731.

[8]LIN Jing, WU Xu, ZHENG Cheng, et al. A novolac epoxy resin modified polyurethane acylates polymer grafted network with enhanced thermal and mechanical properties[J]. Journal of Polymer Research, 2014, 21(6): 1-10.

[9]姜伟峰,赵士贵,戚云霞,等.有机硅-聚氨酯共聚物的研究进展[J].山东化工,2006(1):15-18.

[10]林新冠,周冰,王成骏.有机硅改性环氧树脂性能研究[J].广州化工,2019,47(18):46-48.

[11]宋子强,张栾,管蓉.有机硅改性环氧树脂的热氧化性能研究[J].粘接,2017,38(4):55-60.

Properties of Polyurethane/Epoxy Resin Adhesives Modified by Organosilicon

ZENG Liuhui¹, CAO Youming^{1*}, HE Weiguang²

(1. School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Dongguan Heshibao New Material Co., Ltd., Dongguan 523000, China)

Abstract: In order to improve the water resistance, heat resistance and mechanical properties of polyurethane/epoxy resin (PU/EP) adhesives, γ -Aminopropyl triethoxysilane was used as silicone component to modify PU/EP adhesives to form the interpenetrating network structure of silicone and PU/EP. Finally, organosilicon modified PU/EP adhesives with excellent performance were prepared in this study. The influence of different contents of silicone on the properties of modified PU/EP adhesive was discussed. The results showed that the addition of silicone increased the contact angle of PU/EP adhesive and reduced the water absorption. Besides, the mechanical strength of PU/EP adhesive increased and the overall thermal mass loss rate decreased. At the same time, its water resistance, heat resistance and mechanical properties were enhanced. Further analysis showed that when the addition of silicone reached 10%, the comprehensive properties of the modified adhesive were most excellent, with contact angle of 83±1.0°, water absorption of 0.32%, elongation at break of 11.25%, tensile strength of 26.99 MPa, impact strength of 34.50 kJ·m⁻² and tensile shear strength of 22.28 MPa. Thus, organosilicon modified PU/EP adhesives prepared in this study have great potentials for industrial applications.

Keywords: adhesive; organosilicon; epoxy resin; polyurethane; interpenetrating network structure

(学术编辑:孙文)