

# 微相增韧低温工程用环氧树脂胶粘剂的研究

Study on Micro-phase Toughened Epoxy Resin Adhesives  
for Cryogenic Engineering Applications

潘皖江, 武松涛, 赵立中

(中国科学院 等离子体物理研究所, 合肥 230031)

PAN Wan-jiang, WU Song-tao, ZHAO Li-zhong

(Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Science, Hefei 230031, China)

**摘要:** 优化了自主开发的适用于低温工程的环氧树脂胶粘剂的配方组分和固化条件, 测试了其低温力学和真空性能, 分析了其动态热力曲线和断口表面形貌, 研究了该低温用环氧树脂胶粘剂的增韧机理, 证明在聚醚/聚氨酯类增韧剂增韧的环氧树脂-胺固化体系中, 能形成微相的两相结构, 对具有良好的低温性能起了关键作用。

**关键词:** 低温工程; 环氧树脂胶粘剂; 增韧

**中图分类号:** TQ323.5    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1001-4381(2006)Suppl-0132-04

**Abstract:** By optimizing compositions and curing conditions of the toughened epoxy resin adhesive, testing its mechanic properties, thermal performances and examining its surface fracture morphology, the toughening mechanism of the cryogenic epoxy resin adhesive has been investigated. The results show that the epoxy resin toughened by poly-ether/poly-urethane microspheres has a two-phase structure from which good cryogenic properties benefit.

**Key words:** cryogenic engineering; epoxy resin adhesives; toughening

低温胶粘剂的研究与发展和宇航工程及超导技术的发展密切相关。低温下, 尤其在液氮温度下, 常规高聚物的分子运动被完全冻结, 高聚物变脆, 尤其是那些高度交联的热固性树脂, 抗裂纹扩展的能力变得很差。另外, 由于胶粘剂在固化过程中产生的内应力以及胶粘剂与被粘物的热收缩率存在差异等原因, 在低温下胶粘剂体系的缺陷就会立即暴露出来, 产生应力集中, 导致裂纹扩展, 因而而引起粘结结构的破坏。对高聚物进行增韧改性是避免出现低温下粘结结构破坏的一个主要途径。

环氧树脂由于高粘结力、低热收缩率和高稳定性而普遍用于胶粘剂和复合材料中。国际上多采用具有良好性能的环氧树脂-固化剂体系作为大型内冷超导磁体的浇注材料。很多国家结合“大科学工程”投入了大量的人力和物力, 从事低温材料的研究<sup>[1]</sup>。英国 Rutherford 实验室、美国国家标准局、德国 Karlsruhe 研究中心等机构的研究人员在低温复合材料组元的选取和低温性能测试方面做了大量工作, 已经系统地研究了低温工程常用的几种环氧基材的物理和力学性质, 发现环氧基体的性能对温度有很强的依赖性。他们研制的一些浸渍用低温胶粘剂的低温截面抗拉强度高达 249MPa<sup>[2-4]</sup>, 在国际上处于领先地位。国内对

低温下树脂基增强复合材料的研究较少, 目前已经商品化的低温胶粘剂有上海树脂厂的 DW 系列产品, 但实际应用尚有局限。

对低温用的环氧树脂, 过去改进的主要思路是向环氧树脂分子中引入柔性基团, 这个思路至今仍为很多科研工作者所采用, 其弊端是导致玻璃化转变温度以及强度、模量同时降低。为了探索环氧树脂新的增韧途径, F. J. McGarry 用丁腈橡胶增韧环氧树脂, 获得了以环氧为连续相, 橡胶颗粒为分散相的特殊结构, 使力学性能得到改善<sup>[5]</sup>, 但丁二烯结构单元中有不饱双键存在, 在低温下仍显脆性。H. Dodiuk 也用了腈橡胶增韧环氧树脂, 发现温度在 -70℃ 时剪切强度就明显下降<sup>[6]</sup>。在这种橡胶微相增韧体系中, 橡胶类增韧剂与环氧树脂形成互穿网络(IPN)<sup>[7]</sup>, 增韧机理与 IPN 微相结构密切相关, 但是当体系温度进一步降低到液氮温度(4.2K)时, 这些微相将发生什么物理化学变化以及是否还能增韧, 有待进一步研究。

本工作采用活性聚醚/聚氨酯类增韧剂增韧环氧-固化剂体系, 获得了具有良好低温力学性能和气密性能的新型胶粘剂<sup>[8]</sup>, 已用于制备盛装液氮的杜瓦瓶和在国家“九五”重大科学工程项目——“EAST 超导托卡马克核聚变装置”中得到应用。本工作主要研究

这种新型环氧树脂胶粘剂体系的组成、性能和结构的关系,以及增韧机理。

## 1 材料与实验

### 1.1 胶粘剂体系

以分子量适宜的双酚 A 系列环氧树脂为基体,加入不同量的增韧剂和固化剂,使用了具有柔性基团的偶联剂 KH 560,组成了六组配方,进行实验研究。配方组成如表 1 所示。

表 1 低温胶粘剂配方

Table 1 The composition of cryogenic adhesives

Resin system	Epoxy resin	Toughener	Hardener	Coupling agent
A	R	H0	B	KH-560
L	R	H	B	KH-560
E	R	H0	G	KH-560
C	R	H0	B	—
F	R	—	B	KH-560
P	R	—	G	KH-560

Note: R-DGEBA epoxy resin; H<sub>0</sub>-toughener mass 20%; H-toughener mass 15%; B-multiple amine hardener; G-aliphatic amine hardener

### 1.2 试样的制作和测试

采用 LY-12 铝合金片作为粘结基材,试件尺寸(长×宽×厚)为 82.5 mm×20 mm×2 mm,试件在粘接前需清洗和打磨,搭接部分尺寸为 15mm,根据国标 GB 2790-81 的方法用单向拉伸剪切试验来评价胶粘

剂的粘结性能<sup>[9]</sup>。室温及低温测试是在中国科学院理化所的低温力学测试装置上完成的。试件被安装在具有对中装置的低温拉伸容器内,低温测试时,整个试件被泡在液氮或液氮致冷剂中,材料机 WD-10A 的加载拉伸速率 2mm/min。60℃ 以上温度的拉剪测试是在北京有色金属研究院的高温测量装置上完成的。表 2 列出了单向拉伸剪切试验等的测定结果。

### 1.3 固化反应特征温度的测定

通过中科院化学所工程塑料国家实验室的 PERKIN-ELMER 7 系列热分析仪(DDSC),测定了固化反应温度曲线,并列出了曲线的特征温度见表 3。

### 1.4 真空性能

在大型低温工程应用中,对聚合物体系的真空性能,特别是对氮气的渗漏性有极高的要求。在所研究的配方中,A 型配方对一些小型低温装置的密封已有许多成功的经验,并在商业液氮杜瓦系列颈口密封中得到考核。为了进一步研究其浇铸体的真空密封性,选用了 A 型浇铸体板材,厚度为 4mm,直径为 16mm,在经过室温至液氮温区多次冷热冲击后,用 ZSL-23 氮质谱检漏仪进行检漏,测得漏率低于  $10^{-13}$  Pa·m<sup>3</sup>/s,此值已为该氮质谱检漏仪的测量极限。

### 1.5 低温胶粘剂体系的动态热力分析

树脂的动态热机械曲线法是研究聚合物热—力学性能常用的方法之一。通过测量纯树脂三点弯曲试样动态模量随温度的变化曲线来表征树脂的力学状态,实验是在中国科学院化学所工程塑料中心进行的。动态机械性质分析仪 Perkin Elmer 的型号是 DMA 7e。

表 2 低温树脂拉伸测试结果

Table 2 Tensile test results of cryogenic resins

Resin system	Tensile strength/MPa					Glass transition temperature $T_g$ /K	The coefficient of thermal expansion/ $K^{-1}$
	4.2K	77K	300K	333K	373K		
A	19.76	19.49	20.45	18.96	10.53	120.2	$3.88 \times 10^{-5}$
L	16.30	17.29	17.03	18.68	13.94	117.0	—
E	15.72	15.56	17.84	16.45	13.45	113.0	$4.65 \times 10^{-5}$
C	—	14.58	12.39	15.54	12.25	—	—
F	—	17.56	15.34	19.65	10.48	99.2	—
p	9.08	17.59	19.05	20.11	9.35	95.9	—

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 环氧树脂配方

本研究所用的低温胶粘剂体系是以结构增韧为思路,设计的一种在低温下具有良好力学性能和真空性能的胶粘剂体系。研究中发现,几乎所有的双酚 A 系列环氧树脂,只要其粘度能满足工艺要求,都可以采用

合理的组分配置,生成增韧体系。

选择的增韧剂与环氧树脂要有相近的溶解度参数,并在反应中能逐渐产生相分离。聚醚/聚酯类增韧剂用于环氧-胺固化体系是一种新的探索。试验证明,这种以环氧-胺固化剂体系为连续相,增韧剂为分散相的新型增韧体系是成功的。从表 2 可见,增韧剂的含量对基体的力学性质、玻璃化温度等均有明显影

响,当增韧剂含量增加至 20% 时,低温力学性能和玻璃化温度升高。

固化剂的选择要有足够的链长,使在低温下保持一定的韧性外,并要有足够的刚度,而单一的固化剂是很难满足这个要求的,因此选择了一种刚柔并济的复合固化剂体系。当使用复合固化剂时玻璃化温度增加,而选用单一固化剂时,玻璃化温度下降。

关于偶联剂的作用,在体系中使用具有柔性链的偶联剂,能提高界面的键合能力,并使微相颗粒分散均匀。对此,文献[8]已有详细论述。

## 2.2 力学性能

由表 2 可见,在 4.2~373K 范围内,表现出 A, L, E 低温胶粘剂体系的单向拉伸剪切强度对温度不敏感。这从一个侧面反映出增韧的环氧胶粘剂体系具有自动抵御和补偿温度应力所引起的内部损伤。

玻璃温度  $T_g$  在大型低温工程中十分重要,足够高的  $T_g$  值可以保证在真空加热除气时胶粘剂和结构件的安全运行。本研究的胶粘剂体系,  $T_g$  随固化温度的升高、增韧剂含量的增加而增加。

配方 A 与其它配方相比,表现出在各个温区其单向拉伸剪切强度和  $T_g$  都最高,而配方 L 的次之,这表明增韧剂含量具有明显的影响。当使用单一固化剂时,力学性能和  $T_g$  都有所下降。如果又不使用增韧剂,4.2K 时的情况就差得很多。

## 2.3 固化温度

总的来说, A, L, E 都是相当活泼的胶粘剂体系,都可以常温固化。而不含增韧剂的 F 配方,则不可常温固化。从表 3 可见,通过 DSC (differential scanning calorimetry) 对反应温度的测量结果,可确定固化温度为 160°C, 固化时间 1~2h。在此条件下能保证体系在低粘度状态下各组分的充分迁移,并形成微相结构。此外,固化反应温度也可以根据实际需要选择。

表 3 树脂的 DSC 温度曲线的特征温度

Table 3 The characteristic temperature of resins by DSC

Resin system	Curing temperature					
	A	L	E	C	F	P
Onset temperature/°C	56.3	56.2	57.5	—	—	54.0
Complete temperature/°C	157.8	159.0	147.5	—	—	144.3
Peak temperature/°C	109.6	107.7	105.6	—	—	105.6

## 2.4 动态热力分析

图 1 给出了 A 和 L 两个配方的动态热力图谱,该

图是样品在周期性变化的外力作用下形变随温度的变化曲线,给出了热转变温度和损耗模量。曲线 1 表示 A 配方(增韧剂含量 20%, 固化温度 160°C), 曲线 2 表示 A 配方(增韧剂含量 20%, 固化温度 100°C), 曲线 3 表示 L 配方(增韧剂含量 15%, 固化温度 160°C), 曲线 4 表示 L 配方(增韧剂含量 15%, 固化温度 100°C)。

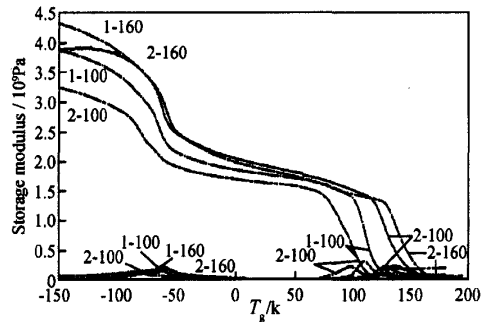


图 1 环氧树脂胶粘剂的动态热力图谱  
Fig. 1 Dynamic mechanical analysis curve of epoxy resin adhesives

由图 1 可见, A 和 L 两个配方均存在以树脂基体为连续相,以增韧剂为分散相的两个损耗模量峰,这表明,结构中存在两个不完全相容的体系。分散相的损耗峰是在低温区,树脂体系在受到冷冲击时,分散相的柔性消耗了温度带来的热应力,提高了树脂的低温性能。从图谱可见,当增韧剂含量降低和固化温度降低时,都会导致两相体系的相容性更好,  $T_g$  值下降。因而,在选择固化温度程序时,必须考虑能保证两相有适宜的分散度。

## 2.5 断口微观形貌

在中科院力学所扫描电镜上进行了断口表面形态观察,图 2-4 分别为 A 体系在室温, 77, 4.2K 下的断口形貌,图 5 为未增韧的 F 体系在 4.2 K 下的断口形貌。

从剪切断口表面形态可以看出经聚醚/聚氨酯型增韧剂增韧的环氧树脂固化体系形成了以环氧树脂基体为连续相和聚醚/聚氨酯型增韧剂为分散相的类似橡胶增韧的两相结构,材料的剪切破坏主要是由于分散相与基体相的剥离。从图 2-4 的断口形貌还可以看到许多弯曲的似河流线,这是两相界面在受力状态下的形变表现,它增加了断口的总表面积,当受到机械应力和温度应力的破坏时,消耗更多的能量,提高了材料的韧性和强度,并使材料的力学性能对温度不太敏感。当温度从室温到液氮温度变化时,断口的形貌发生了变化。一是基体中折裂状脆断线增加,尤其在

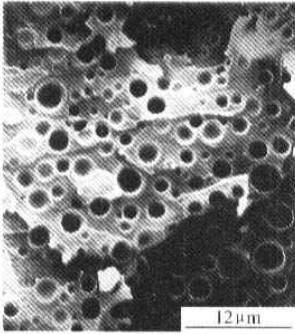


图2 增韧的A体系在室温下的断面形貌  
Fig.2 SEM from the fracture area of toughening  
A resin system at room temperature

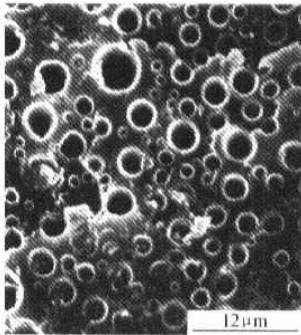


图3 增韧的A体系在77K下的断面形貌  
Fig.3 SEM from the fracture area of  
toughening A resin system at 77K

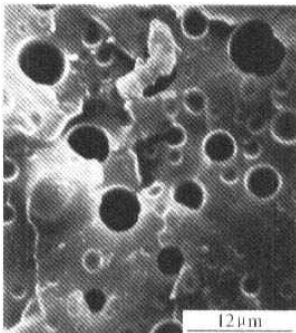


图4 增韧的A体系在4.2K下的断面形貌  
Fig.4 SEM from the fracture area of  
toughening A resin system at 4.2K



图5 未增韧的F体系在4.2K下的断面形貌  
Fig.5 SEM from the fracture area of  
non-toughening A resin system at 4.2K

大量快速断裂区直线裂纹表明在液氮温度是纯脆性断裂。

## 2.6 增韧机理

关于分散相颗粒的增韧机理已有诸多的见解<sup>[5~7,9]</sup>,作者认为本胶粘剂体系的增韧机理在于:在聚醚/聚氨酯类增韧剂增韧的环氧-胺固化体系中形成了微相结构的颗粒(尺寸在 $1\sim 4\mu\text{m}$ )。由于基体相和颗粒相两相间弹性模量的差异,当体系在低温下受到应力作用时,力沿两相界面迂回、传递,吸收了能量,界面处基体的变形和颗粒的脆裂消耗了更多的能量,分散了应力集中,阻止了裂纹的扩展,改善了体系受力状态和降低了力学性能对温度的敏感性。由于偶联剂的参与,两相界面有良好的键合,从而提高了低温下的韧性,也改善了因温度升高时分散相软化使得力学性能下降的状况。

## 3 结论

(1)经聚醚/聚氨酯型增韧的低温胶粘剂形成了以环氧基体相为连续相和增韧剂为分散相的两相结构,两相刚柔并济,解决了环氧树脂力学性能对温度的敏感问题。

(2)偶联剂的引入改善了两相界面的键合,提高了低温下树脂的韧性,并改善了温度升高分散相软化引起的力学性能下降的状态。

(3)增韧剂形成的分散相终止了树脂内部裂纹的扩展,提高了树脂的耐低温性能,也正是得益于体系中各种组分的合理搭配,兼顾了低温和较高温区的需要,形成了尺寸适宜的微分散相颗粒与强化了界面的键合力,从而对温度的影响不敏感,并使之成为具有良好真空性能的增韧环氧低温胶粘剂体系。

4.2K时镜面特征更明显。这表示随温度降低,基体的韧性下降;二是分散性颗粒的完整性下降,出现较多有缺损的颗粒,这表明分散相已随温度下降逐渐变硬、变脆,这都是体系由韧性向脆性转变的征兆。图5显示没有增韧的树脂体系在液氮温度拉剪断面表面形貌,

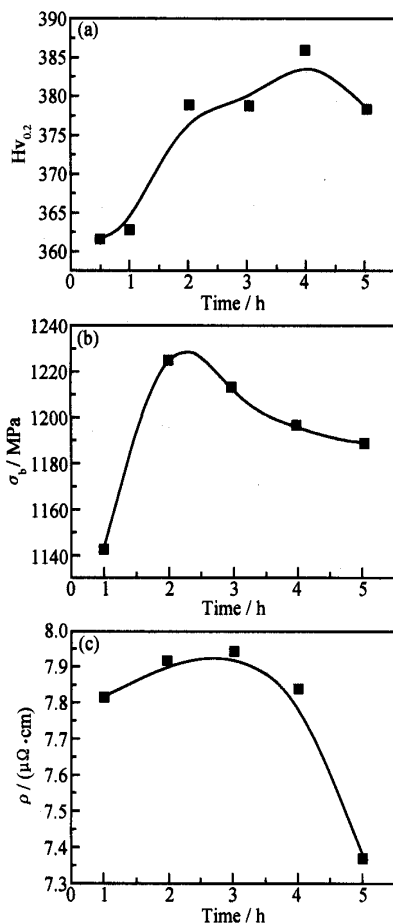


图3 复合材料经不同时间时效的性能

(a)显微硬度;(b)抗拉强度;(c)电阻率

Fig.3 Performance of composites aging at different time

(a)microhardness;(b) tensile strength;(c) resistivity

优异性能的复合材料。

(2)BeCu/Cu 合金复合材料经 300℃/2h 时效后, 硬度 Hv 可达 380, 抗拉强度可达 1224MPa, 电阻率达

\*\*\*\*\*

(上接第 135 页)

参考文献

[1] SHIMATOTO S. Japanese design of a test coil for the large coil task[J]. Proc. of the 8th Symposium on Engineering Problems of Fusion Research, 1997, 3: 1174-1178.  
 [2] EVANS D, MORGAN J T. Aspects of the bonding and insulation of a large superconducting solenoid[J]. Cryogenics, 1988, 28:281-1288.  
 [3] HARTWING G. Extreme properties of fiber composites and their cryogenic applications[J]. Physical Metallurgy & Materials Science, 1997, 10( 3),283-289.  
 [4] UENO S, NISHIJIMA S, et al. Fracture toughness of epoxy filled with nano-scale silica at cryogenic temperature[J]. Proceeding of ICEC16/ICMC, 1996, 2055-2060.  
 [5] MCGARRY F J, ROSNER R B. Epoxy-rubber interaction, Polymeric Materials Science and Engineering[J]. Proceedings of the

7.9μΩ·cm。

(3)为高强高导材料的制备,提出了一条新的途径。

参考文献

[1] PAN Qi-han. Beryllium-copper alloy, a high elastic material[J]. Automobile Technology & Materia,2003,(12):8-12.  
 [2] GAO Jun-sheng. The structure and properties of berylliumcopper alloy under different cooling conditions[J]. Journal of Kunming Technology Colleg, 1993, 18(2):33-38.  
 [3] PAN Qi-han. The application of beryllium copper alloy in automobile industry[J]. Automobile Technology & Material, 2003, (6):8-9,14.  
 [4] GUO Jing-yang. Recent situation of beryllium copper industry [M]. Shanghai; Shanghai Metals(Nonferrous Fascicule), 1989, (3): 47-52.  
 [5] LIU Ji-wen, WANG Zi-yuan. Study on properties of the new high electric Be-Ni-Cu alloy[J]. Metal Heat Treatment, 1996, (1): 39-41.  
 [6] HE Zhao-ji. The mechanics properties of metals[M]. Beijing; Metallurgy Industry Press, 1982. 202-204.  
 [7] QI Run-zhou. The effect of heat treatment on the Cu-Ni-Be alloy's properties[J]. Metal Heat Treatment, 1993, (3):30-33.  
 [8] LIU Guo-xun. The principle of metals [M]. Beijing; Metallurgy Industry Press,1979.  
 [9] Metal compile group. Metal[M]. Shanghai; Shanghai People Press,1976.  
 [10] XIE Chun-sheng, ZHOU Tian-le. Microstructures and properties CuNiBeCrZr alloy[J]. Metal Heat Treatment, 2003, 28(2): 20-23.  
 [11] TIAN Shi, LI Xiu-chen, LIU Zheng-tang. The physical properties of metals [M]. Beijing; Aviation Industry Press,1993.

作者简介:樊友煜(1980-),男,硕士研究生,从事贵金属材料方面研究,联系地址:云南昆明 昆明贵金属研究所(650221)。

ACS Division of Polymeric Materials Science and Engineering, 1990, 63: 782-789.

[6] DODIUK H, et al. Room Temperature Curing Epoxy Adhesives for Elevated Temperature Service [J]. Journal of Adhesives, 1990, 31:203-221.  
 [7] PRATYAY BASAK, SUNKARA V, MANORAMA. PEO-PU/PAN semi-interpenetrating polymer networks for SPEs; influence of physical properties on the electrical characteristics, Solid State Ionics, 2004,167( 1-2); 113-121.  
 [8] 赵立中. 偶联剂对低温用环氧胶粘剂体系的力学性能及断面形态的影响[J]. 复合材料界面科学, 1997, 72-77.  
 [9] SHIJIU JIN, et al. Toughening of epoxy resin with microspheres [J]. J Mater Sci Technol, 1996,12.

作者简介:潘皖江(1967-),男,博士研究生,高级工程师,主要从事低温绝缘材料研究工作,联系地址:中国科学院等离子物理研究所(230031)。