

无溶剂建筑结构胶的制备与性能

樊庆春¹ 黄茂喜² 贺曼罗³ 蒋伟⁴

1.武汉工程大学绿色化工过程省部共建教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074

2.武汉森茂精细化工有限公司, 湖北 武汉

3.中科院大连化学物理研究所, 辽宁 大连

4.北京国业科技有限公司 北京

摘要: 环氧树脂存在粘度高、固化物质脆、冲击性能差等缺点, 限制了它的应用, 以活性增韧剂 CYH-277 对环氧树脂进行稀释、增韧, 制备了无溶剂建筑结构胶粘剂。对活性增韧剂的结构进行了表征, 考察了 CYH-277 对环氧树脂粘度的影响, 研究了固化物的热性能, 并用扫描电子显微镜 (SEM) 表征其形态结构, 测试了制备的无溶剂建筑结构胶粘剂的力学性能, 结果表明: CYH-277 能够有效降低环氧树脂的粘度, 调整施工性能, 可以有效改善环氧树脂胶粘剂的综合性能。

关键词: 环氧树脂; 活性增韧剂; 活性稀释剂; 建筑结构胶粘剂

大量建筑物由于结构老化或者地质灾害导致坍塌隐患, 向建筑结构胶提出了更高的要求, 环氧树脂由于具有优异的粘接性能、机械性能、耐化学介质性能、绝缘性能和灵活的施工性能, 在建筑加固领域得到广泛应用并呈现良好的发展前景^[1, 2]。环氧树脂由于粘度高、固化物较脆、易于开裂, 其应用领域受到了限制^[1-4]。为了改善环氧树脂的韧性, 一般采用液体聚硫橡胶、尼龙、反应性丁腈橡胶等弹性体进行改性^[3-9], 但胶液的粘度较大、长时间存放易分层、流动性较差, 不利于施工和应用; 采用小分子增塑剂进行改性往往导致热性能和力学性能下降。本研究采用活性增韧稀释剂 CYH-277 制备了无溶剂建筑结构胶, 测试了其性能。

1. 实验部分

1.1 主要原材料

环氧树脂: 巴陵石化公司; CYH-277 (反应型环氧增韧剂): 武汉森茂精细化工有限公司; 改性胺固化剂: 市购; 助剂。

1.2 结构表征

使用付立叶红外光谱仪 (Nicolet Impact 420 型, 美国) 对 CYH-277 进行结构表征。

样品经液氮冷冻并立即折断, 真空干燥, 并在截面上镀金后由扫描电镜 (SEM, S-570, Hitachi, Japan) 观察, 拍照。

1.3 样品制备

将环氧树脂与一定量 CYH-277 充分混合, 加入配合量的固化剂, 充分混合, 置入模具中, 室温固化 7 天后进行各项性能测试。

将环氧树脂、CYH-277、填料、助剂按照一定比例混合, 充分研磨得到无溶剂建筑结构胶甲组分, 待用。将无溶剂建筑结构胶甲组分与固化剂按照一定比例混合制样, 充分固化后根据相关标准进行测试。

1.4 性能测试

动态力学热分析(DMTA)在动态力学热分析仪(DMTA-错误! 未找到引用源。 , Rheometric Scientific Co., USA)上进行。测试频率为 1 Hz, 温度范围为-50~280 °C, 液氮冷却降温, 升温速率为 5 °C/min。

用万能电子拉力机(CMT-6503, 深圳新三思试验设备公司)根据相关标准测试胶粘剂的性能, 三次平行测量结果的平均值作为最终数据。

2. 结果与讨论

2.1 CYH-277 的红外光谱

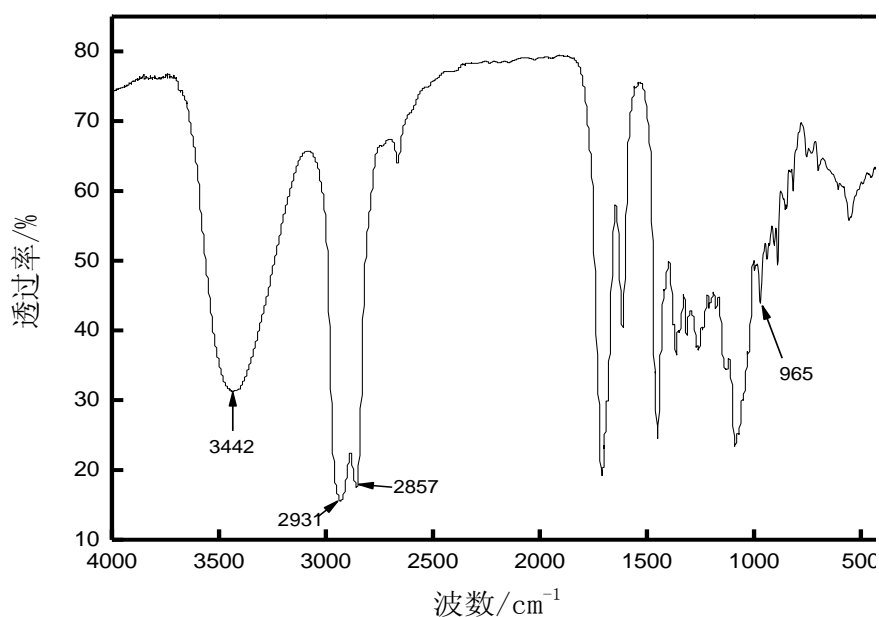


图 1 CYH-277 红外光谱图

图 1 是活性增韧剂 CYH-277 的红外吸收光谱。对谱图进行分析, 2931 cm^{-1} , 2857 cm^{-1} (—CH₂—伸展峰), 是己环结构的特征峰; 965 cm^{-1} 是环氧基的吸收峰; 3442 cm^{-1} 是羟基的吸收峰, 说明分子链中含有羟基、环氧基等活性基团。因而具有很好的增韧性能和反应活性, 可大幅度地提高环氧树脂固化物的耐冲击、抗开裂以及粘结强度等物理机械性能。

2.2 CYH-277 的质量指标

表 1 CYH-277 的质量指标如下:

密度 (20°C, g/cm^3)	粘度 (25°C, $\text{mPa}\cdot\text{s}$)	挥发份 (% , pbw)	外观
0.985	60±20	≤0.5	无明显机械杂质

2.3 CYH-277 与环氧树脂的相容性

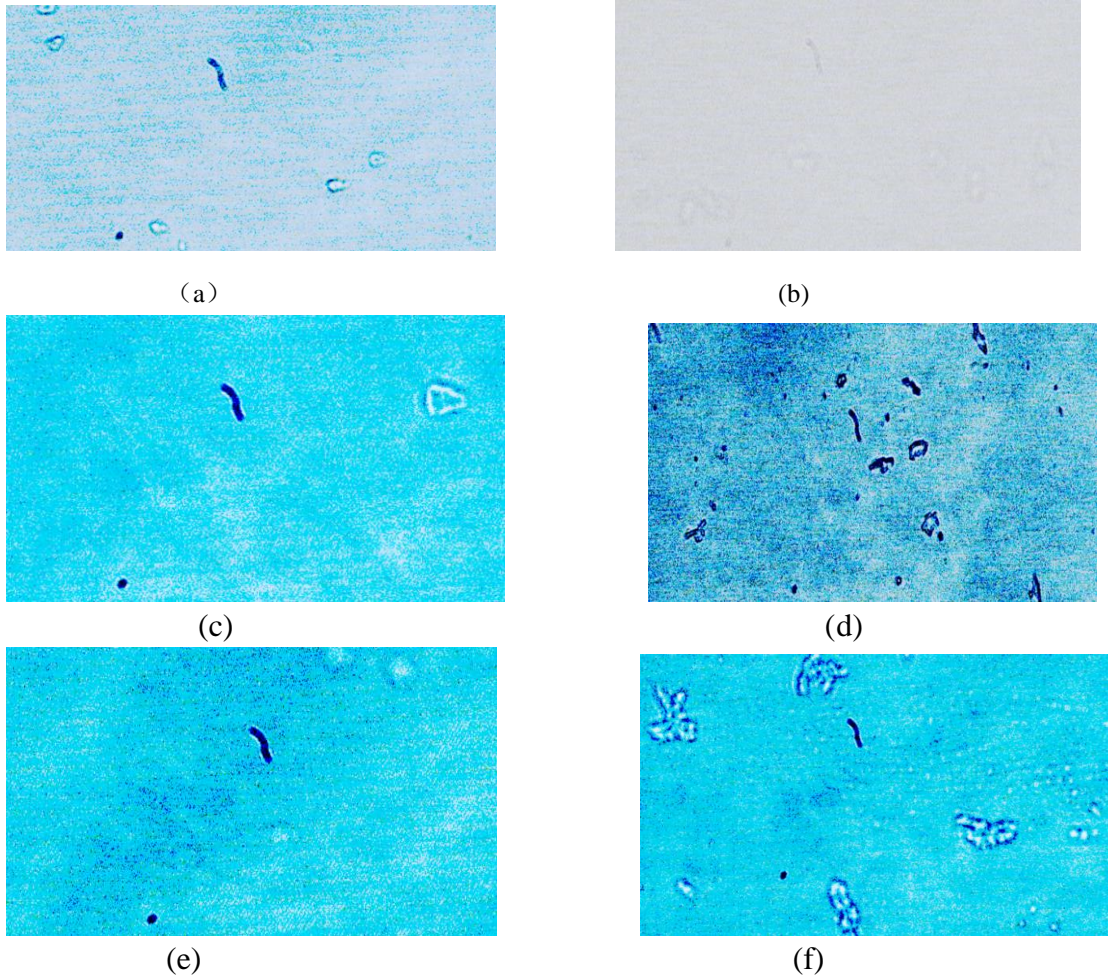


图 1 不同含量的 CYH-277/E-51 混合溶液显微镜照片 (a:10wt%, b:20wt%, c:40wt%, d:50wt%, e:60wt%, f:80wt%,)

从图 1 中可以看出增韧剂 CYH-277 与环氧树脂混合很均匀，没有看到明显的两相，相容性很好，而且混合物放置一年后未出现分层，根据我们的施工实践，CYH-277 还可以防止环氧树脂冬季结晶改善施工性能。另外，将 CYH-277 与常用溶剂进行混合，长时间放置未发现分离。

2.4 降粘性能

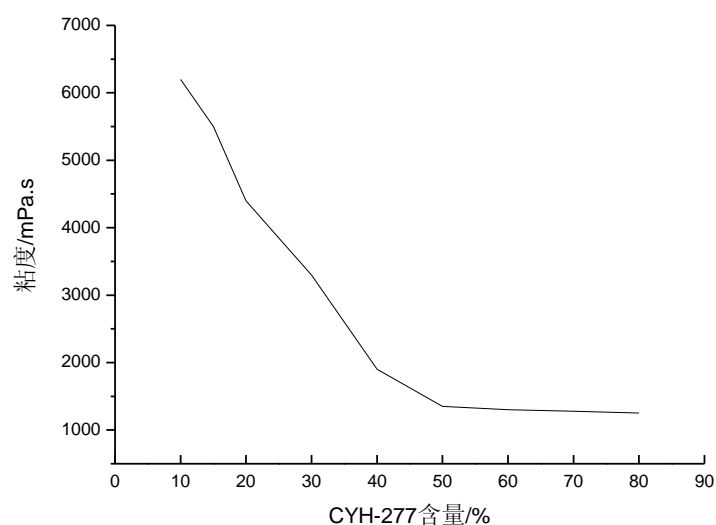
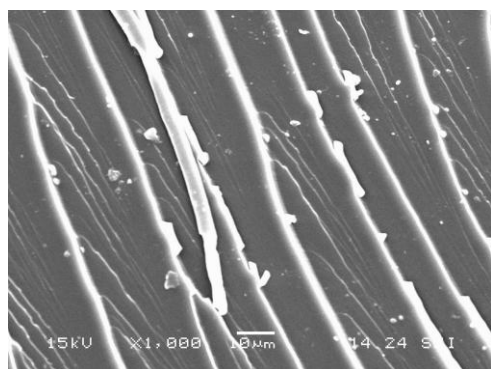


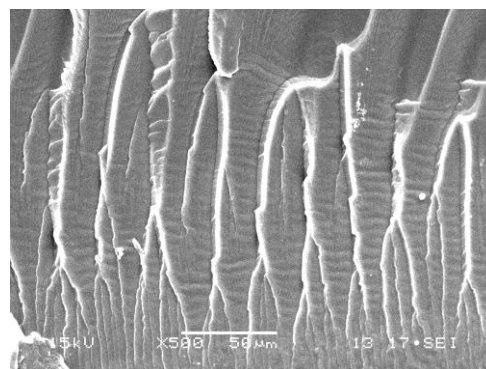
图2 增韧剂 CYH-277 的用量与混合液粘度的关系

由于增韧剂CYH-277粘度低，其与环氧树脂混合可以降低环氧树脂粘度，改善施工性能，利于减少溶剂用量。由图2可以看出，随着增韧剂用量的增加，粘度是逐渐减少的。当CYH-277的用量达到40%，体系粘度变化很小，趋于平缓。因此CYH-277对环氧树脂具有很好的降粘和稀释性能，在无溶剂胶粘剂和涂料中有潜在的应用前景。

2.5 扫描电子显微镜（SEM）分析



(a) 纯环氧树脂涂层的断面形态



(b) CYH-277 改性环氧树脂的断面形态

图3 样品断面的形态

从上图 a 图中可以很清楚地看出，空白环氧树脂呈典型的脆性断裂形貌。引入 CYH-277 链段后，体系运动能力逐渐提高，由开始的河床图样笔直的线条，在侧面逐渐形成许多细小的裂纹，吸收了大量的冲击能量，阻止了裂纹的发展，也就是由原来的面断裂向点分子间断裂转变，从微观上说明了 CYH-277 的增韧效果。

2.6 动态力学性能

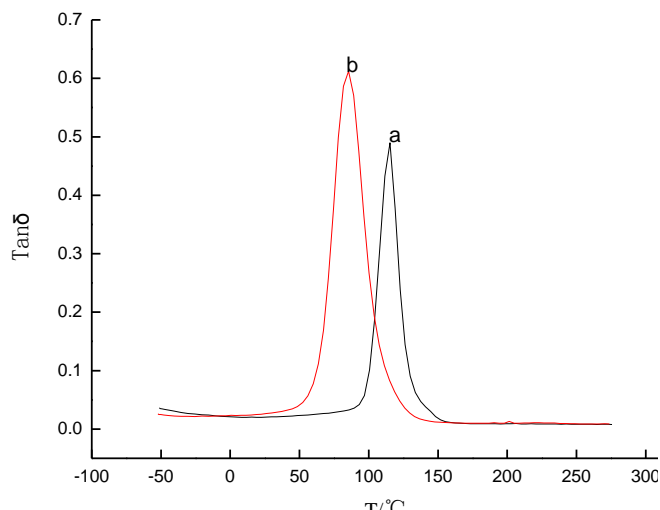


图 4 增韧剂 CYH-277 对固化物动态力学损耗的影响

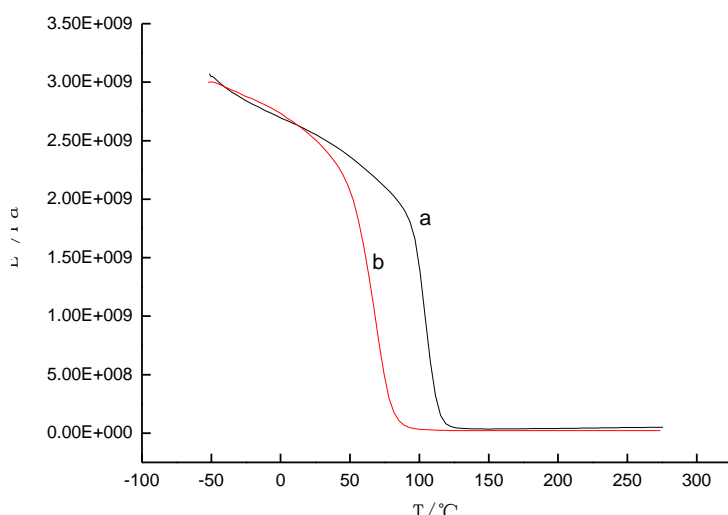


图 5 增韧剂 CYH-277 对固化物储能模量的影响

动态力学分析是研究聚合物结构-分子运动-性能的有效手段，反映有关聚合物的玻璃化转变、结晶、相分离等结构信息，由于其动态特性，根据动态力学分析得到的 T_g 高于由 DSC 得到的 T_g [10]。

图 4 表明了增韧剂 CYH-277 对固化物动态力学损耗的影响，a 样品为纯环氧树脂，b 样品添加了 20% CYH-277，由图可以看出，所有样品具有一个明显的动态力学损耗峰，表明其具有良好的相容性。加入 CYH-277 后，动态力学损耗峰向低温移动，这是由于交联密度减小导致玻璃化温度降低所致，由于 CYH-277 分子运动能力强，损耗峰峰值增大，预示着受到冲击时能够吸收更大的能量提高冲击强度。损耗峰的峰温（ $\tan \delta$ 达到峰值时的温度）即为聚合物的玻璃化温度。玻璃化温度对动态力学损耗峰的高度和面积有极大影响，动态力学损耗峰的高度和形态反应聚合物软段基体的相容性、规整度、分子运动，损耗峰的峰温反应聚合物的微观相分离程度 [11]。

图 5 表明了增韧剂 CYH-277 对固化物动态力学损耗的影响，a 样品为纯环氧树脂，b 样品添加了 20% CYH-277，由图可以看出，所有样品显示一个较强的松弛，表明其具有良好的相容性，这与其它增韧剂的效果是不同的，储能模量的急剧下降意味着发生了玻璃化转变。

2.7 力学性能

表 2 粘钢灌注胶的粘接性能

	项目名称	技术指标 (A 级)	检测结果	单项评定	试验方法标准
胶体性能	抗拉强度 MPa	≥ 30	52.4	A 级	GB/T 2568
	受拉弹性模量 MPa	$\geq 3.0 \times 10^3$	3.1×10^3	A 级	
	伸长率 %	≥ 1.3	2.0	A 级	
胶体性能	抗弯强度 Mpa	≥ 45	72.7	A 级	GB/T 2570
	抗压强度 MPa	≥ 65	84.7	A 级	GB/T 2569
粘接强度	钢-钢拉伸抗剪强度 Mpa	≥ 15	19.8	A 级	GB/T 7124
	钢-钢不均匀扯离强度 Mpa	≥ 16	17.8	A 级	GJB 94-1986
	钢-钢粘接抗拉强度 Mpa	≥ 33	34.9	A 级	GB/T 6329
	与混凝土的正拉粘接强度 Mpa	≥ 2.5	4.5	A 级	GB50367-2006 附录 F
	不挥发物含量 %	≥ 99	99.5	A 级	GB/T 2793

表 3 粘钢胶的粘接性能

	项目名称	技术指标 (A 级)	检测结果	单项评定	试验方法标准
胶体性能	抗拉强度 MPa	≥ 30	50.7	A 级	GB/T 2568
	受拉弹性模量 MPa	$\geq 3.0 \times 10^3$	3.5×10^3	A 级	
	伸长率 %	≥ 1.3	1.8	A 级	
胶体性能	抗弯强度 Mpa	≥ 45	78.7	A 级	GB/T 2570
	抗压强度 MPa	≥ 65	86.1	A 级	GB/T 2569
粘接强度	钢-钢拉伸抗剪强度 Mpa	≥ 15	19.7	A 级	GB/T 7124
	钢-钢不均匀扯离强度 Mpa	≥ 16	16.8	A 级	GJB 94-1986
	钢-钢粘接抗拉强度 Mpa	≥ 33	35.2	A 级	GB/T 6329
	与混凝土的正拉粘接强度 Mpa	≥ 2.5	4.2	A 级	GB50367-2006 附录 F
	不挥发物含量 %	≥ 99	99.3	A 级	GB/T 2793

表 4 锚固胶的粘接性能

项目名称	技术指标 (A 级)	检测结果	单项评定	试验方法标准
劈裂抗拉强度 MPa	≥ 8.5	9.4	A 级	GB50367-2006 附录 G
钢-钢 (钢套筒法) 拉伸抗剪强度标准值 MPa	≥ 16	23.8	A 级	GB50367-2006 附录 J

表 5 纤维胶的粘接性能

	项目名称	技术指标 (A级)	检测结果	单项评定	试验方法标准
胶体性能	抗拉强度 MPa	≥ 40	43.1	A级	GB/T 2568
	受拉弹性模量 MPa	≥ 2500	2531.9	A级	
伸长率 %	≥ 1.5	2.2	A级		
胶体性能	抗弯强度 Mpa	≥ 50	66.4	A级	GB/T 2570
	抗压强度 MPa	≥ 70	94.7	A级	GB/T 2569
粘接强度	钢-钢拉伸抗剪强度标准值 Mpa	≥ 14	17.2	A级	GB/T 7124
	不均匀扯离强度 Mpa	≥ 20	23.4	A级	GJB 94-1986
	混凝土的正拉粘接强度 Mpa	≥ 2.5	5.8	A级	GB50367-2006 附录 F
	不挥发物含量 %	≥ 99	99.5	A级	GB/T 2793

表 6 建筑结构胶的粘接性能

项目名称	检测状态	基材类型	技术指标 (A级)	检测结果	单项评定
拉剪强度 Mpa	标准状态 168h	钢-钢	≥ 15.0	19.59	合格
拉剪强度降低率 %	湿热老化 2160h	钢-钢	≥ 16 不大于 10	23.8 增长 25.1	合格

注:

标准状态: 温度 $23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, 相对湿度在 45%~55%之间;

湿热老化条件: 1、温度应保持 $50^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$; 2、相对湿度应保持在 95%~100%之间; 3、恒温恒湿时间: 自箱内温、湿度达到规定值算起, 应为 60d 或 90d。

上述各表为按照一定配比制备的建筑结构胶的性能, 从表中可以看出, 使用 CYH-277 能够大幅度改善建筑结构胶的综合性能, 所有样品都能够达到 A 级品的技术标准, 尤其是不挥发物含量和湿热老化后拉剪强度降低率, 这也是行业普遍关注和较为棘手的技术问题。

3. 结论

- (1) CYH-277 环氧树脂具有较强的活性稀释能力;
- (2) CYH-277 分子结构中具有活性基团, 可以环氧树脂进行反应性增韧;
- (3) 动态力学性能表明 CYH-277 和环氧树脂具有良好的相容性;
- (4) CYH-277 能够大幅度改善建筑结构胶的综合性能, 达到 A 级品的技术标准, 而且成本较低, 还可以防止环氧树脂冬季结晶, 改善施工性能。

参考文献

- [1] 孙曼灵. 环氧树脂应用原理与技术. 北京: 机械工业出版社, 2002, 435-450.
- [2] 李桂林. 环氧树脂与环氧涂料. 北京: 化学工业出版社, 2003, 1-5.
- [3] 张淑萍. 环氧树脂改性聚氨酯耐热性能的研究[J]. 中国胶粘剂 2006, 15(12): 6-9.

- [4] 苏航 魏伯荣 宫大军 宋美华 甄桂清.橡胶增韧环氧树脂的研究[J].中国胶粘剂, 2007, 16(11): 4-7.
- [5] 陈晓媛 芦艾 王港 余雪江.聚苯硫醚 / 聚砜反应性共混物的增韧机理研究[J].工程塑料应用, 2007, 35(10): 9-12.
- [6] 赵立英 马会茹 刘培 官建国.室温固化端脂肪氨基聚醚 / 环氧树脂胶粘剂性能的研究[J].中国胶粘剂, 2007, 16(9): 15-17.
- [7] 杜茂平 魏伯荣 宫大军 刘彦君.聚硅氧烷增韧环氧树脂研究新进展[J].有机硅材料, 2008, 22(1): 46-48.
- [8] 韩丽华 邹志伟 杨月耀.纳米粒子增韧环氧树脂的研究[J].纤维复合材料, 2007, 24(3): 9-10.
- [9] 刘业强 黄新东.聚酯增韧环氧树脂灌封胶的研究[J].绝缘材料, 2007, 40(2): 21-22,25.
- [10] D. J. Hourston, and F. U. Schafer, Polymer, 37, 3521(1996).
- [11] K. C. Frisch, D. Klempner, H. X. Xiao, E. Cassidy, and H. L. Frisch, Polym. Eng. Sci., 25, 758(1985).

Preparation and Properties of Solvent-Free Structure Adhesives for Buildings

Fan Qingchun¹ Huang Maoxi² Jiang Wei³ He Manluo⁴

1.Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China

2.Wuhan SenMao Fine Chemicals Company, Wuhan 430223, China

3.Beijing Dongyang Engineering Company

4.Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences

Abstract: Solvent-free structure adhesives were prepared with CYH-277 as reactive toughening agent. Structure of CYH-277 was characterized by FT-TR. Mechanical properties of adhesives were tested. Experimental results shows that CYH-277 can improve properties of adhesives .

Key words: epoxy resin ; reactive toughening agent ; reactive diluent ; structure adhesives

作者简介: 樊庆春, 男, 1974 年出生, 博士, 研究领域为工程胶粘剂、高性能涂料、聚合物的动态力学性能、聚合物凝聚态结构调控, 发表论文数篇, 电话: 13147144652 , 电子邮箱: fanwangle@163.com