**Research of Materials Science**
Volume 6, 2017, PP. 1-7

# Research of Epoxy Adhesive Modified by Polyurethane

***Tao Yang [1], Guanghong Fan [2#], Mingwei Ren [3]***

1. Advanced Manufacture Technology Center China Academy of Machinery Science &Technology, Beijing

***Abstract***

This paper studied the experimental synthesis of polyurethane modified epoxy resin cured at room temperature. Through infrared spectrum detection means, it could accurately grasp the degree of reaction; and it could make the use of universal testing machine to test the mechanical properties of adhesives. The tensile shear strength of the adhesive system was improved by adding nano filler. The results show that when the curing agent content is 50 phr, the curing time is 60 mins at room temperature and the tensile shear strength can reach 10.31 MPa. When 1% nano filler silica is added, the tensile shear strength reaches 14.10 MPa. Its toughness is better than the toughness of epoxy resin.

***Keywords: Isocyanate; Toughening; Epoxy Resin; Nano Filler***

# 聚氨酯改性环氧树脂胶粘剂的研究 *

杨涛 [1]，范广宏 [2]，任明伟 [3]

1.机械科学研究总院先进制造技术研究中心，北京 10000

**摘　要：**本文研究实验合成聚氨酯改性环氧树脂在室温条件下固化情况。通过红外光谱图的检测手段，准确把握反应进行的程度；利用万能试验机测试胶粘剂的力学性能。通过添加纳米填料提高胶粘剂体系的拉伸剪切强度。实验结果显示当固化剂含量 50phr 时，其室温下固化时间为 60mins，拉伸剪切强度可达到 10.31MPa。当添加 1%纳米填料二氧化硅时，其拉伸剪切强度达到 14.10MPa。其韧性明显比环氧树脂韧性好。

**关键词：**异氰酸酯基；增韧；环氧树脂；纳米填料

## 引言

受汽车行业对减重以及提高燃油效率的追求，大量轻质高强的复合材料代替金属材料在汽车上进行大量应用[1]。针对复合材料之间的黏结，传统的铆接、点焊等连接方式不能满足需要。而胶粘剂具有可以让金属与非金属材料有效的连接，避免了铆接、点焊等连接方式带来的应力集中问题[2]的优点。并且福特公司 2007 年所做的研究报告称，复合材料作为零部件可使部件种类减为原来的 8%，加工费用相对钢材降低 60%，黏结费用相对焊接减少 25%~40%[3]。因此选用胶粘剂对减少汽车的成本有重要作用。胶粘剂不仅可以起到密封、黏结等作用，更重要的是可以提高白车身的静刚度和模态[4]。胶粘剂以增韧环氧技术为基础，用以提高车身刚度和耐久性、增加车身结构吸能容量，以改善汽车安全性的车身用胶[5]。环氧树脂胶粘剂因其黏结力强、材料机械强度高、耐化学药品性强、绝缘性能好等特点，被广泛运用于航空、电子、建筑、机械等部门[6][7]。但由于环氧树脂脆性大、柔韧性差、剥离强度低。因此，本文针对上述问题开展对环氧树脂胶粘剂进行增韧改性，以求获得既具有强度又有韧性的胶粘剂。大量的研究表明，聚氨酯是环氧树脂胶粘剂理想的增韧剂，其混溶性好，而且改性方式多样[8]。聚氨酯分子中有氨基甲酸酯基（-NH-COO-）具有高度的极性与活

*基金资助：国家重点研发计划，课题编号 2016YFD0700603，零部件轻量化与密封副耐磨防腐技术；江苏省重点研发计划，项目编号 BE2015007，碳纤维车身成形全流程关键技术及智能装备开发；机械科学研究总院技术发展基金，项目编号，211525Q9，车用复合材料胶接连接技术研究。

泼性，尤其具备高弹性、高黏接性能的优点[9]，常作为环氧树脂胶粘剂的改性增韧材料，可以使两者优势互补，得到一种既具有一定柔韧性又具有很好黏结强度的理想的胶粘剂。加入纳米填料[10]对提高聚氨酯改性环氧树脂胶粘剂的拉伸剪切强度有一定影响，其断裂伸长率在一定范围内也随之提高。

# 1 实验部分

## 1.1 实验原料

二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI-50），烟台万华；聚丙二醇（PPG），济宁恒泰化工有限公司；二月桂酸二丁锡基（DBTDL），上海阿拉丁生化科技股份有限公司；环氧树脂（E-51），济宁佰一化工有限公司；不锈钢（45#），柳州钢铁有限公司；固化剂 FS-2B ，滁州惠盛电子材料有限公司；固化剂 3132，深圳市郎搏万先进材料有限公司；偶联剂 KBH-403，滁州惠盛电子材料有限公司；稀释剂 RX-669，常州市润翔化工有限公司；丙酮，分析纯，北京化工厂；纳米填料 R974，疏水性气相二氧化硅，德国德固赛；聚氨酯改性环氧树脂 3401,株洲世林聚合物有限公司。

## 1.2 实验制备

### 1.2.1 聚氨酯改性环氧树脂的预聚体合成

将二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI-50）倒入四口烧瓶中，在氮气保护下升温到 70℃后，按配比[n（-NCO）：n（-OH）=2.1:1]加入干燥脱水的聚丙二醇（PPG），加入适量的二月桂酸二丁锡反应,每隔 0.5h 用红外光谱测试，测试得出 3h 后端异氰酸酯基聚氨酯反应完全；然后按照[n（-NCO）：n（-OH）=1:1]加入环氧树脂（E-51），加入适量的二月桂酸二丁锡反应，每隔 0.5h 用红外光谱测试，测试得出 2h 完全。

### 1.2.2 胶粘剂的制备

A 组分的制备：将称量好的聚氨酯改性环氧树脂倒入干燥的烧杯中，按照比例依次加入偶联剂、稀释剂，二氧化硅纳米填料，在超声波下充分搅拌均匀，最后放到干燥箱里抽真空除气泡。

B 组分的制备：将固化剂 FS-2B 与固化剂 3132 按照一定比例倒入干燥烧杯，充分混合均匀，最后抽真空除气泡。

使用时，将 A 组分和 B 组分混合起来，涂在粘接的部件上。固化时间：25℃，1h。

## 1.3 实验设备

傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)，Nicolet NEXUS 670，美国 Thermo Nicolet 公司；万能试验机，CTM-100GD，协强仪器制造（上海）有限公司；真空干燥箱，DZF-6050，北京中科环试仪器有限公司；电热鼓风干燥箱，JSQ1201，湖南津市市石油化工仪器有限公司；超声波清洗器，SG3300H，上海冠特超声仪器。

## 1.4 测试或者表征

剪切强度：按照 GB/T 7124-2008 标准测定；

红外光谱测试：对聚氨酯改性环氧树脂反应过程进行表征；

# 2 结果与讨论

## 2.1 反应产物的结构表征

MDI-50 与 PPG 刚开始反应（0.5h 时）和 MDI-50 与 PPG 反应完全时其红外光谱图如图 1 所示：

由图 1 知：MDI-50 与 PPG 开始反应可知：在 3480cm-1 处出现的吸收峰为-OH 基；在 2270cm-1 处出现明显的吸收峰为-NCO 基；在 1730cm-1 出现了酯基的吸收峰，在 3280cm-1 处开始-NH 的吸收峰出现，这说明 MDI-50 的反应活性大，刚开始实验没多，就有-NH 的生成。

由图 1：MDI-50 与 PPG 反应结束图中，在 3480cm-1 处-OH 基基本消失，-NH 基和羰基吸收峰变成强峰，-NCO 基的吸收峰稍微减弱。这说明 MDI-50 与 PPG 反应完全了。对上述两个谱图进行对比发现，反应前后其他的峰值未发生变化，表明未发生其他反应。

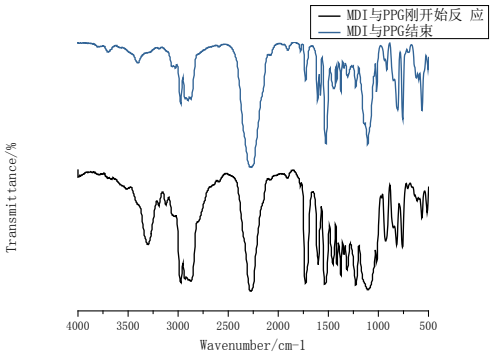



**图 1 红外光谱图**

环氧树脂仲羟基与异氰酸酯基开始反应（0.5h 时）和反应结束的红外光谱图如图 3：

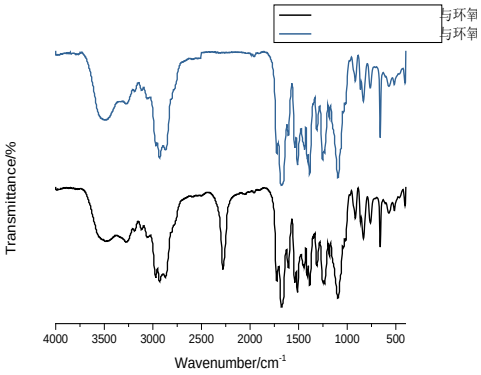



**图 2：红外光谱图**

图 2：聚氨酯改性后的环氧树脂，-NCO 基的吸收峰基本上没有了，而环氧树脂添加量有多余，在图谱中在 3480cm-1 处-OH 基吸收峰还是存在，说明此反应已完全完成，而且在 920cm-1 处代表环氧基团的特殊吸收峰还存在，未发生变化。说明环氧基团未参加反应，此次对环氧树脂的改性实验是圆满成功的。

## 2.2 固化剂含量对胶粘剂固化时间和剪切强度的影响

改性固化剂参与聚氨酯改性环氧树脂固化反应，其固化量存在最佳值。固化剂含量少，其固化时间慢；固化剂含量过多，多余的固化剂将使环氧基封端，阻止环氧基进一步消耗，因此使得固化剂的反应效率降低，其固化时间慢。因此固化剂含量的最佳值，因此固化剂含量存在最佳值。理论计算固化剂的最佳值为 50phr。在最佳值附近做 9 组实验，验证理论最佳值的正确性。如图 3 显示拉伸剪切强度随固化剂含量变化的曲线图可知，随着固化剂含量的增加，其拉伸剪切强度是先增加后减少。在固化剂含量是 50 份 phr，其拉伸剪切强度达到了最大值为 10.31MPa。随着固化剂含量的增加，其拉伸剪切强度随之下降 。因此可以得出固化量的理论值跟实际值想符合。

拉伸剪切强度的变化趋势原因是：在固化剂含量未达到最佳值时，固化剂含量的增加加速聚氨酯改性环氧树脂的环氧基开环聚合的速率，当环氧基开环聚合的速率达到最大值即固化剂加入量最佳值时，环氧基直接开环交联形成的固化物其强度最高。固化剂加入量超过最佳值时，多加入的固化剂阻碍环氧的消耗，使环氧基封端，未能提高其固化速率，多加入反而降低其拉伸剪切强度。

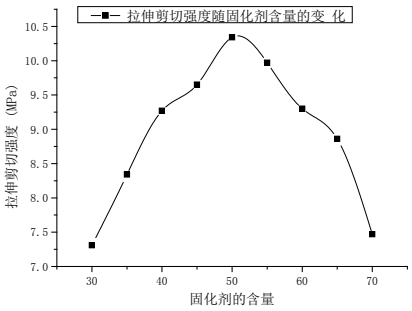



图 3 固化剂含量对聚氨酯改性环氧树脂固化物拉伸剪切性能的影响

聚氨酯改性环氧树脂在室温时其固化时间也随固化剂含量的变化，出现相应的趋势。如图：

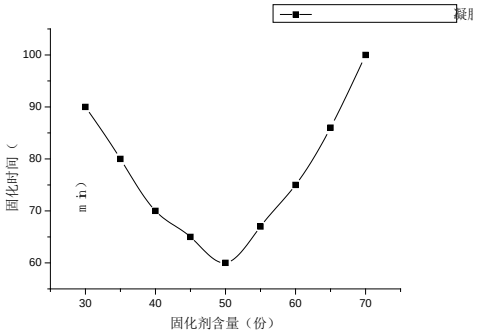



图 4 凝胶时间随固化剂含量变化的趋势

从图 4 可以看出随着固化剂含量的增加，其固化时间开始是一直在减少，当固化剂含量是 50phr，其固化时间达到最小值 60 分钟。随着固化剂含量的增加，其固化时间开始增大。说明过多的固化剂开始将环氧基封端，阻止其消耗，固化剂反应效率低。因此当固化剂含量达到 50phr，是其最佳值。其拉伸剪切强度也达到最大值 10.31MPa。

## 2.3 温度对改性环氧树脂拉伸剪切强度的影响

按照 GB/T 7124-2008 标准对聚氨酯改性环氧树脂固化物，进行拉伸剪切的强度测试，提高固化温度对其强度的影响见表 2。

表 1 升高固化温度对环氧树脂固化物的拉伸剪切的影响

| 温度 | 拉伸剪切强度（MPa） | 断裂伸长率（%） |
|---|---|---|
| 25 ℃ | 10.31 | 7.01 |
| 35 ℃ | 11.6 | 6.67 |

由表 1 可知，当固化温度为 35℃时，环氧树脂固化物的拉伸剪切强度都比 25℃的拉伸剪切强度高，其断裂伸长率也相应提高。由此可知适当提高温度有利于聚氨酯改性环氧树脂的拉伸剪切强度和断裂伸长率的提高，而且其固化时间也相应减少。提高固化温度，一方面使改性固化剂的活性增加，另一方面使聚氨酯胶粘剂的黏度减小，分子之间相互碰撞频率增加，从而使其反应速度增加，固化时间减少。升高固化温度，使其分子的运动增加，固化体系受热由原来的不均匀变为均匀，使环氧树脂固化物交联密度均一，从而使环氧树脂固化物性能提高。

## 2.4 添加纳米填料对聚氨酯改性环氧树脂剪切强度的影响

聚氨酯改性环氧树脂胶粘剂的拉伸剪切强度可以通过加入纳米填料进行改性，提高纳米填料含量有利于聚氨酯改性环氧树脂胶粘剂的拉伸剪切强度的提高。同时，在一定范围内其断裂伸长率也随之提高。纳米填

料 R974 疏水性气相二氧化硅添加量对聚氨酯改性环氧树脂固化物拉伸剪切强度的影响见表 2

表 2 填料对拉伸剪切强度的影响

| 填料 | 最大载荷(N) | 拉伸剪切强度(MPa) | 断裂伸长率（%） |
|---|---|---|---|
| 0.00% | 3857.14 | 10.30 | 5.01 |
| 0.50% | 4046.18 | 11.00 | 5.03 |
| 1.00% | 5264.66 | 14.10 | 5.78 |
| 1.50% | 4660.89 | 12.50 | 5.44 |
| 2.00% | 4275.13 | 11.50 | 4.55 |

根据图中数据显示：纳米填料的加入量占总量 2%以内时，聚氨酯改性环氧树脂胶粘剂拉伸剪切强度都高于未添加纳米填料的体系胶粘剂。当纳米填料的加入量为 1%时，其拉伸剪切强度比未添加体系提高了 36.89%，当纳米填料的加入量为 2%时，其拉伸剪切强度比未添加体系提高了 11.65%。这是因为纳米填料的加入使聚氨酯改性环氧树脂体系在固化过程中放热峰降低，收缩率减少，从而使得胶接接头胶层的缺陷减少，提高粘结强度。而且纳米填料本身具备良好的机械性能，胶粘剂体系加入纳米填料，可以承担较大的载荷，但是一旦超过极限时，就会出现裂纹，纳米填料可以阻止裂纹的扩展，时其断裂伸长率增加。但是纳米填料的加入量存在极限值，过多的加入，使胶粘剂体系粘度增加，纳米填料混合不均匀，出现团聚的可能性增加，使得胶粘剂体系固化后拉伸剪切强度下降。因此当纳米填料的添加量为 1%时，其拉伸剪切强度达到最大值为 14.10MPa。

## 2.5 聚氨酯改性环氧树脂的韧性

根据图 5 所示：红线代表环氧树脂（E-51）胶粘剂在室温下其拉伸剪切强度随时间变化趋势，其最大拉伸剪切强度为 12.90MPa;黑线代表添加 1%纳米填料二氧化硅聚氨酯改性氧树脂体系胶粘剂在室温下其拉伸剪切强度随时间变化趋势，其最大拉伸剪切强度为 14.10MPa；蓝线代表聚氨酯改性氧树脂胶粘剂在室温下其拉伸剪切强度随时间变化趋势，其最大拉伸剪切强度为 10.31MPa。根据图 5 可知：环氧树脂（E-51）胶粘剂初始时有一个较大的载荷，而聚氨酯改性环氧树脂胶粘剂其初始时，载荷较小或者基本为零。环氧树脂（E-51）胶粘剂其拉伸剪切强度随时间增加而快速升高，聚氨酯改性环氧树脂胶粘剂其拉伸剪切强度从初始时有一个较短的平台，其拉伸剪切强度基本不变变化，这就说明了聚氨酯改性环氧树脂使环氧树脂韧性得到提高，但其拉伸剪切强度降低。在聚氨酯改性环氧树脂体系中添加 1%纳米填料使其拉伸剪切强度比原来环氧树脂（E-51）胶粘剂拉伸剪切强度提高了 9.30%。

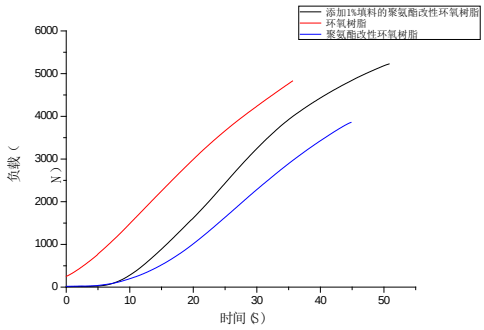



图 5 环氧树脂胶粘剂随时间变化趋势

# 3 结论

随着大量高性能复合材料开发以及节能减排的需求，应用于汽车部分的复合材料数量不断增加，应用范围涉及汽车的车身内、外饰件以及部分半结构件和结构件[11]。本实验制备的聚氨酯改性环氧树脂胶粘剂能在室温条件下固化，对汽车轻量化有一定帮助。

（1）实验合成的聚氨酯改性环氧树脂胶粘剂，其拉伸剪切强度随固化剂的含量不同而改变。拉伸剪切

强度与固化时间都在固化剂含量 50phr 值，达到最佳。因此聚氨酯改性环氧树脂胶粘剂在固化剂含量 50phr 时，其粘结强度较高，固化时间快。

（2）提高固化温度，有利于聚氨酯改性环氧树脂胶粘剂其拉伸剪切强度和断裂伸长率的提高。当添加 1%纳米填料二氧化硅时，其拉伸剪切强度达到 14.10MPa。

（3）聚氨酯改性环氧树脂胶粘剂其韧性与原来环氧树脂胶粘剂有明显的提高，有利于其在汽车行业上的应用。

## 参考文献：


[1] 周玉敬,杨涛,范广宏.聚合物基复合材料在汽车工业中的应用[J].材料科学,2016,6(6),315-321.

[2] 刘钢, 张芬芬, 王辉. 汽车用胶粘剂技术综述[J]. 石化技术, 2015, 22(8):39-39.

[3] 张林文. 树脂基复合材料在汽车工业中的应用进展[J]. 新材料产业, 2007(9):27-33.

[4] 郭跃宁, 闫会杰. 结构胶在汽车白车身上的应用[J]. 山东化工, 2015, 44(12):73-75.

[5] Abdollahi H, Salimi A, Barikani M. Synthesis and architecture study of a reactive polybutadiene polyamine as a toughening agent for epoxy resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(40).

[6] 张玉龙, 唐磊. 环氧胶粘剂[M]. 化学工业出版社, 2010.

[7] 陈平, 刘胜平, 王德中. 环氧树脂及其应用[M]. 化学工业出版社, 2014.

[8] 王月菊, 刘杰, 杨建军,等. 聚氨酯改性环氧树脂胶粘剂的研究与应用进展[J]. 化学与黏合, 2008, 30(5):54-57.

[9] 刘益军. 聚氨酯树脂及其应用[M]. 化学工业出版社, 2012.

[10]郝胜强, 谭业发, 谭华,等. 室温快速固化高性能环氧树脂胶粘剂研究[J]. 机械制造与自动化, 2012, 41(3):30-33.

[11]Lou C, Zhang X, Wang Y, et al. Toughening epoxy resin with blocked isocyanate containing soft chain[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(4).


## REFERENCES


[1] Yujing Zhou, Tao Yang, Guanghong Fan. Applications of Polymer Composites on Automotives[J]. Material Sciences, 2016, 6(6), 315-321.

[2] Liu Gang , Zhang Fenfen, Wang Hui. Structural adhesive technologies applied in automobile[J]. Petrochemical technology, 2015, 22(8):39-39.

[3] linwen Zhang .Application of Resin Matrix Composites in Automobile Industry[J]. New material industry, 2007(9):27-33.

[4] Guo Yuening, Yan Huijie. Structural Adhesive in the Zar Body Application[J], Shandong Chemical industry, 2015, 44(12):73-75.

[5] Abdollahi H, Salimi A, Barikani M. Synthesis and architecture study of a reactive polybutadiene polyamine as a toughening agent for epoxy resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133(40).

[6] Yulong Zhang, Lei Tang. Epoxy adhesive[M]. Chemical Industry Press, 2010.

[7] Ping Chen, Shengping Liu, Dezhong Wang. Epoxy resin and its application[M], 2014.

[8] Yueju Wang, Jie Liu, Jianjun Yang, et al. Progress in Research and Application of Epoxy Adhesive Modified by Polyurethane[J]. Chemistry and Adhesion, 2008, 30(5):54-57.

[9] Yijun Liu. Polyurethane resin and its application[M]. Chemical Industry Press, 2012.

[10] Shengqiang Hao, Yefa Tan, Hua Tan, et al. Study of High Property Epoxy Adhesive with Fast Curing at Room Temperature[J]. Machinery manufacturing and automation, 2012, 41(3):30-33.

[11] Lou C, Zhang X, Wang Y, et al. Toughening epoxy resin with blocked isocyanate containing soft chain[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(4).

**【作者简介】**



[1] 杨涛（1990-），男，汉族，河南人，机械科学研究总院研究生，从事复合材料研究，Email:1105571253@qq.com，电话：13717639921。