



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112708384 A

(43) 申请公布日 2021.04.27

(21) 申请号 202110205737.7

(22) 申请日 2021.02.24

(71) 申请人 汕头市骏码凯撒有限公司

地址 515000 广东省汕头市龙湖区万吉工
业区万吉北街6号A座

(72) 发明人 周博轩 胡松 冯兆丰 许喜銮
宋伟佳

(74) 专利代理机构 汕头市潮睿专利事务有限公
司 44230

代理人 林天普 朱明华

(51) Int. Cl.

C09J 163/02 (2006.01)

C09J 11/04 (2006.01)

C09J 11/08 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种柔性增韧组合物、增韧型环氧树脂胶黏剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种柔性增韧组合物,按重量计含有环氧树脂A 50-70份、固化剂A 20-35份、二元醇5-15份、固化促进剂A 0.2-0.8份、偶联剂0.1-0.5份和无机纳米粒子10-20份;一种增韧型环氧树脂胶黏剂,按重量计含有:所述柔性增韧组合物5-20份,环氧树脂B 35-58份,固化剂B 25-45份,固化促进剂B 0.2-0.6份。本发明还提供上述柔性增韧组合物、增韧型环氧树脂胶黏剂的制备方法。本发明的柔性增韧组合物在明显改善环氧树脂胶黏剂韧性的同时,对材料的耐高温性能以及对金属基底的粘结性能无明显不良影响。

1. 一种柔性增韧组合物,其特征在于按重量计含有环氧树脂A 50-70份、固化剂A 20-35份、二元醇5-15份、固化促进剂A 0.2-0.8份、偶联剂0.1-0.5份和无机纳米粒子10-20份。

2. 根据权利要求1所述的柔性增韧组合物,其特征是:所述环氧树脂A是双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、脂环类环氧树脂和杂化类环氧树脂中的一种或其中多种的组合。

3. 根据权利要求1所述的柔性增韧组合物,其特征是:所述固化剂A是甲基四氢苯二甲酸酐、甲基六氢苯二甲酸酐和甲基纳迪克酸酐中的一种或其中多种的组合。

4. 根据权利要求1所述的柔性增韧组合物,其特征是:所述固化促进剂A是三苯基乙基溴化磷、三苯基甲基溴化磷、四丁基溴化铵和2-乙基-4-甲基咪唑中的一种或其中多种的组合;

所述偶联剂是 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷、3-氨丙基三乙氧基硅烷或 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

5. 根据权利要求1所述的柔性增韧组合物,其特征是:所述二元醇是乙二醇、丙二醇、丁二醇和异丁二醇中的一种或其中多种的组合。

6. 根据权利要求1所述的柔性增韧组合物,其特征是:所述无机纳米粒子为氧化铝、氢氧化铝、氧化硅和氧化锌中的一种或其中多种的组合,其粒径为10-80nm。

7. 权利要求1所述得柔性增韧组合物的制备方法,其特征在于包括下列步骤:

(1) 按重量比例配备下述原料:环氧树脂A50-70份、固化剂A20-35份、二元醇5-15份、固化促进剂A0.2-0.8份、偶联剂0.1-0.5份和无机纳米粒子10-20份;

(2) 将步骤(1)中配备的各原料加入到干燥的反应容器中,搅拌至混合均匀,得到混合物料;然后将混合物料置于烘箱中进行反应,反应条件为100-120℃下预反应1-2小时,再在150-160℃下反应2-4小时,反应结束后经冷却并粉碎,得到粉末状的柔性增韧组合物。

8. 一种增韧型环氧树脂胶黏剂,其特征在于按重量计含有:权利要求1-6任一项所述的柔性增韧组合物5-20份,环氧树脂B 35-58份,固化剂B 25-45份,固化促进剂B 0.2-0.6份。

9. 根据权利要求8所述的增韧型环氧树脂胶黏剂,其特征是:所述环氧树脂B是双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、脂环类环氧树脂和杂化类环氧树脂中的一种或其中多种的组合;

所述固化剂B是甲基四氢苯二甲酸酐、甲基六氢苯二甲酸酐、甲基纳迪克酸酐、二氨基二苯基甲烷和二氨基二苯砜中的一种或其中多种的组合;

所述固化促进剂B是三苯基乙基溴化磷、三苯基甲基溴化磷、四丁基溴化铵、2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚、2-乙基-4-甲基咪唑和1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑中的一种或其中多种的组合。

10. 权利要求8所述的增韧型环氧树脂胶黏剂的制备方法,其特征在于包括下列步骤:

(1') 按重量比例配备下述原料:权利要求1-6任一项所述的柔性增韧组合物5-20份,环氧树脂B 35-58份,固化剂B 25-45份,固化促进剂B 0.2-0.6份;

(2') 步骤(1')中配备的柔性增韧组合物、环氧树脂B与固化剂B加入到干燥的反应容器中,在50-100℃下搅拌20-40min,使其混合均匀,得到第二混合物料;

(3') 将第二混合物料的温度降至室温,加入固化促进剂B继续搅拌10-30min,得到增韧型环氧树脂胶黏剂。

一种柔性增韧组合物、增韧型环氧树脂胶黏剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及环氧树脂材料领域,具体涉及一种柔性增韧组合物、增韧型环氧树脂胶黏剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 环氧树脂模量高、机械强度高、耐化学腐蚀、电气绝缘性能优良,对多种材料具有优异的粘结性,目前已被广泛应用于胶黏剂、电子电气、土木建筑、航空航天、交通运输等多项工业领域。然而单纯的环氧树脂由于固化后交联密度高,内应力大,导致其质地较脆,冲击韧性、耐疲劳性、耐热冲击性能不佳,限制了其在许多方面的应用。因此,对环氧树脂类材料进行增韧改性一直以来都是人们关注和研究的热点课题。

[0003] 目前环氧树脂增韧的方法层出不穷,主要有橡胶弹性体改性、热塑性树脂改性、核壳弹性粒子改性、聚合物互穿网络增韧、无机纳米粒子改性、化学结构改性等。这些方法虽然能有效地提高环氧树脂的韧性,但却会对材料的其他性能造成不良影响。许多弹性体和热塑性树脂增韧剂与环氧树脂的相容性较差,难以混合均匀,有时需要引入其他溶剂,而且还会影响制品的强度、模量及耐热性等。无机纳米粒子虽然不会降低材料的耐热性,但其分散困难,添加量过多会造成体系粘度增加,且增韧幅度有限。另外,一些高性能的添加剂合成方法复杂、成本较高,也限制了其推广应用。因此,在不影响环氧树脂材料其他性能的基础上,开发新的增韧剂,探索新的环氧树脂增韧方法具有重要意义。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是提供一种柔性增韧组合物、增韧型环氧树脂胶黏剂及其制备方法,此柔性增韧组合物在明显改善环氧树脂胶黏剂韧性的同时,对材料的耐高温性能以及对金属基底的粘结性能无明显不良影响。采用的技术方案如下:

一种柔性增韧组合物,其特征在于按重量计含有环氧树脂A 50-70份、固化剂A 20-35份、二元醇5-15份、固化促进剂A 0.2-0.8份、偶联剂0.1-0.5份和无机纳米粒子10-20份。

[0005] 一种增韧型环氧树脂胶黏剂,其特征在于按重量计含有:所述柔性增韧组合物5-20份,环氧树脂B 35-58份,固化剂B 25-45份,固化促进剂B 0.2-0.6份。

[0006] 优选上述环氧树脂A是双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、脂环类环氧树脂和杂化类环氧树脂中的一种或其中多种的组合。环氧树脂A通常采用粘度低、易于操作的类型。

[0007] 优选上述固化剂A是甲基四氢苯二甲酸酐、甲基六氢苯二甲酸酐和甲基纳迪克酸酐中的一种或其中多种的组合。

[0008] 优选上述固化促进剂A是三苯基乙基溴化磷、三苯基甲基溴化磷、四丁基溴化铵和2-乙基-4-甲基咪唑中的一种或其中多种的组合。

[0009] 优选上述偶联剂是 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷、3-氨丙基三乙氧基硅烷

或 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

[0010] 优选上述二元醇为含有2个羟基单元的有机小分子二元醇,可以是乙二醇、丙二醇、丁二醇和异丁二醇中的一种或其中多种的组合。

[0011] 优选上述无机纳米粒子为氧化铝、氢氧化铝、氧化硅和氧化锌中的一种或其中多种的组合,其粒径为10-80nm。

[0012] 优选上述环氧树脂B是双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、脂环类环氧树脂和杂化类环氧树脂中的一种或其中多种的组合。环氧树脂B通常采用粘度低、易于操作的类型。

[0013] 上述固化剂B可采用酸酐类或芳香多胺类固化剂,优选上述固化剂B是甲基四氢苯二甲酸酐、甲基六氢苯二甲酸酐、甲基纳迪克酸酐、二氨基二苯基甲烷和二氨基二苯砜中的一种或其中多种的组合。

[0014] 优选上述固化促进剂B是三苯基乙基溴化磷、三苯基甲基溴化磷、四丁基溴化铵、2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚、2-乙基-4-甲基咪唑和1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑中的一种或其中多种的组合。

[0015] 本发明还提供上述柔性增韧组合物的制备方法,其特征在于包括下列步骤:

(1)按重量比例配备下述原料:环氧树脂A50-70份、固化剂A20-35份、二元醇5-15份、固化促进剂A0.2-0.8份、偶联剂0.1-0.5份和无机纳米粒子10-20份;

(2)将步骤(1)中配备的各原料加入到干燥的反应容器中,搅拌至混合均匀(通常搅拌20-40min),得到混合物料;然后将混合物料置于烘箱中进行反应,反应条件为100-120℃下预反应1-2小时,再在150-160℃下反应2-4小时,反应结束后经冷却并粉碎,得到粉末状的柔性增韧组合物。

[0016] 本发明还提供上述增韧型环氧树脂胶黏剂的制备方法,其特征在于包括下列步骤:

(1')按重量比例配备下述原料:所述柔性增韧组合物5-20份,环氧树脂B 35-58份,固化剂B 25-45份,固化促进剂B 0.2-0.6份;

(2')步骤(1')中配备的柔性增韧组合物、环氧树脂B与固化剂B加入到干燥的反应容器中,在50-100℃下搅拌20-40min,使其混合均匀,得到第二混合物料;

(3')将第二混合物料的温度降至室温,加入固化促进剂B继续搅拌10-30min,得到增韧型环氧树脂胶黏剂。

[0017] 上述柔性增韧组合物中环氧树脂A和固化剂A的使用量根据经验系数0.4-0.6进行配置,以此来控制柔性环氧预聚物的反应程度和交联密度,所得柔性环氧预聚物加热可以熔融流动,因此能够很容易地均匀分散在后续的树脂体系中。

[0018] 无机纳米粒子的添加量控制在10-20份。无机纳米粒子添加量过低对提高材料的耐热性效果不明显;添加量过高则会造成纳米粒子团聚,分散不均,体系粘度升高,而且会影响聚合反应,对材料性能产生不良影响。

[0019] 本发明通过降低环氧树脂体系的经验系数,并在体系中引入二元醇,经反应可以得到支化和交联程度可控的柔性增韧组分(柔性环氧预聚物)。降低经验系数可以将环氧树脂A的交联度控制在较低的水平,二元醇与环氧树脂A反应主要使高分子链增长扩展,最终形成具有一定交联和支化程度的端羟基预聚物。通过控制经验系数和二元醇的添加量,可以得到可溶可熔的柔性环氧预聚物。此柔性环氧预聚物在环氧树脂的基础上改性而来,因

而与环氧树脂B、固化剂B和固化促进剂B组成的环氧体系有优良的相容性。另外在柔性环氧预聚物中引入无机纳米粒子作为锚点,可以有效地抑制高温下高分子链的运动,因而此柔性环氧预聚物(即柔性增韧组分)作为增韧剂在明显改善环氧树脂材料韧性的同时,对环氧树脂材料的模量、机械强度、耐高温性能以及对金属基底的粘结性能无明显不良影响。此外,本发明的制备工艺简便,原料来源广泛,具有普遍的适用性。

具体实施方式

[0020] 实施例1

本实施例中,柔性增韧组合物的制备方法包括下列步骤:

(1)按重量比例配备下述原料:环氧树脂A 67份(均为双酚A型环氧树脂)、固化剂A 24份(均为甲基六氢苯二甲酸酐)、二元醇8份(均为乙二醇)、固化促进剂A 0.5份(均为三苯基乙基溴化磷)、偶联剂0.15份(均为 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷)和无机纳米粒子12份(均为粒径20nm的氧化铝粉);

(2)将步骤(1)中配备的各原料加入到干燥的反应容器中,搅拌至混合均匀(搅拌30min),得到混合物料;然后将混合物料置于烘箱中进行反应,反应条件为120℃下预反应2小时,再在150℃下反应3小时,反应结束后经冷却并粉碎,得到粉末状的柔性增韧组合物。

[0021] 本实施例中,增韧型环氧树脂胶黏剂的制备方法包括下列步骤:

(1')按重量比例配备下述原料:所述柔性增韧组合物8份,环氧树脂B 51份(均为双酚A型环氧树脂),固化剂B 40份(均为甲基四氢苯二甲酸酐),固化促进剂B 0.4份(均为三苯基乙基溴化磷);

(2')步骤(1')中配备的柔性增韧组合物、环氧树脂B与固化剂B加入到干燥的反应容器中,在50℃下搅拌30min,使其混合均匀,得到第二混合物料;

(3')将第二混合物料的温度降至室温,加入固化促进剂B继续搅拌20min,得到增韧型环氧树脂胶黏剂。

[0022] 实施例2

本实施例中,柔性增韧组合物的制备方法包括下列步骤:

(1)按重量比例配备下述原料:环氧树脂A 59份(其中双酚A型环氧树脂41份,3,4-环氧环己基甲基3,4-环氧环己基甲酸酯18份)、固化剂A 30份(其中甲基六氢苯二甲酸酐与甲基四氢苯二甲酸酐各15份)、二元醇8份(均为1,4丁二醇)、固化促进剂A 0.4份(均为四丁基溴化铵)、偶联剂0.2份(均为3-氨丙基三乙氧基硅烷)和无机纳米粒子15份(均为粒径50nm的二氧化硅粉);

(2)将步骤(1)中配备的各原料加入到干燥的反应容器中,搅拌至混合均匀(搅拌20min),得到混合物料;然后将混合物料置于烘箱中进行反应,反应条件为100℃下预反应2小时,再在160℃下反应2小时,反应结束后经冷却并粉碎,得到粉末状的柔性增韧组合物。

[0023] 本实施例中,增韧型环氧树脂胶黏剂的制备方法包括下列步骤:

(1')按重量比例配备下述原料:所述柔性增韧组合物12份,环氧树脂B 51份(均为双酚F型环氧树脂),固化剂B 41份(其中甲基六氢苯二甲酸酐21份,甲基纳迪克酸酐20份),固化促进剂B 0.5份(均为三苯基乙基溴化磷);

(2')步骤(1')中配备的柔性增韧组合物、环氧树脂B与固化剂B加入到干燥的反应

容器中,在70℃下搅拌30min,使其混合均匀,得到第二混合物料;

(3')将第二混合物料的温度降至室温,加入固化促进剂B继续搅拌20min,得到增韧型环氧树脂胶黏剂。

[0024] 实施例3

本实施例中,柔性增韧组合物的制备方法包括下列步骤:

(1)按重量比例配备下述原料:环氧树脂A 56份(其中双酚A型环氧树脂与双酚S型环氧树脂各28份)、固化剂A 31份(其中甲基四氢苯二甲酸酐20份,甲基纳迪克酸酐11份)、二元醇12份(均为1,3丙二醇)、固化促进剂A 0.6份(均为三苯基乙基溴化磷)、偶联剂0.25份(均为 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷)和无机纳米粒子18份(其中粒径20nm的氧化铝粉和粒径50nm的氧化锌粉各9份);

(2)将步骤(1)中配备的各原料加入到干燥的反应容器中,搅拌至混合均匀(搅拌20min),得到混合物料;然后将混合物料置于烘箱中进行反应,反应条件为120℃下预反应2小时,再在150℃下反应4小时,反应结束后经冷却并粉碎,得到粉末状的柔性增韧组合物。

[0025] 本实施例中,增韧型环氧树脂胶黏剂的制备方法包括下列步骤:

(1')按重量比例配备下述原料:所述柔性增韧组合物16份,环氧树脂B 56份(其中双酚A型环氧树脂41份,3,4-环氧环己基甲基3,4-环氧环己基甲酸酯15份),固化剂B 34份(均为二氨基二苯砜),固化促进剂B 0.2份(均为2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚);

(2')步骤(1')中配备的柔性增韧组合物、环氧树脂B与固化剂B加入到干燥的反应容器中,在100℃下搅拌40min,使其混合均匀,得到第二混合物料;

(3')将第二混合物料的温度降至室温,加入固化促进剂B继续搅拌15min,得到增韧型环氧树脂胶黏剂。

[0026] 对比例1

本对比例中,柔性增韧组合物的制备方法包括下列步骤:

(1)按重量比例配备下述原料:双酚A型环氧树脂67份,甲基六氢苯二甲酸酐24份,乙二醇8份,三苯基乙基溴化磷0.5份, γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷0.15份,粒径20nm的氧化铝粉30份;

(2)将步骤(1)中配备的各原料加入到干燥的反应容器中,搅拌至混合均匀(搅拌30min),得到混合物料;然后将混合物料置于烘箱中进行反应,反应条件为120℃下预反应2小时,再在150℃下反应2小时,反应结束后经冷却并粉碎,得到粉末状的柔性增韧组合物。

[0027] 增韧型环氧树脂胶黏剂的制备方法包括下列步骤:

(1')按重量比例配备下述原料:所述柔性增韧组合物8份,双酚A型环氧树脂51份,甲基四氢苯二甲酸酐40份,三苯基乙基溴化磷0.4份。

[0028] (2')步骤(1')中配备的柔性增韧组合物、环氧树脂B与固化剂B加入到干燥的反应容器中,在90℃下搅拌40min,使其混合均匀,得到第二混合物料;

(3')将第二混合物料的温度降至室温,加入固化促进剂B继续搅拌20min,得到增韧型环氧树脂胶黏剂。

[0029] 对比例2

本对比例中,环氧树脂胶黏剂的制备方法包括下列步骤:

(1)按重量计,配备下述原料:粒径20nm的氧化铝粉10份, γ -缩水甘油醚氧丙基三

甲氧基硅烷0.1份,双酚A型环氧树脂51份,甲基四氢苯二甲酸酐40份,三苯基乙基溴化磷0.4份;

(2)取步骤(1)配备的各原料加入干燥的反应容器中,搅拌20min使其混合均匀,即得到环氧树脂胶黏剂。

[0030] 对比例3

本对比例中,环氧树脂胶黏剂的制备方法包括下列步骤:

(1)按重量计,配备下述原料:粒径50nm的氧化硅粉10份,增韧剂聚酯多元醇10份, γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷0.1份,双酚A型环氧树脂51份,甲基四氢苯二甲酸酐40份,三苯基乙基溴化磷0.4份;

(2)取步骤(1)配备的各原料加入干燥的反应容器中,搅拌20min使其混合均匀,即得到环氧树脂胶黏剂。

[0031] 对上述各实施例和对比例的环氧树脂胶黏剂进行测试,测试结果如表1所示。

[0032] 冲击韧性根据《GBT1843-2008塑料悬臂梁冲击强度的测定》进行测试。

[0033] 玻璃化转变温度(T_g)根据《GB/T 19466.2-2004 塑料 差示扫描量热法(DSC)》进行测试,升温速率为20°C/min。

[0034] 剥离强度是将2mm*2mm的硅芯片使用本材料贴于铜基底,固化后使用万能力学试验机测试破坏推力。

[0035] 表1

项目 \ 样品	实施例1	实施例2	实施例3	对比例1	对比例2	对比例3
冲击韧性 (J/cm^2)	15.2	21.6	24	14.6	8.9	11
T_g (°C)	124	127	125	115	124	109
剥离强度 (MPa)	41	37	45	36	38	29

从表1可以看出,本发明的含柔性增韧组合物的增韧型环氧树脂胶黏剂,相比普通的环氧树脂增韧体系,增韧效果明显;对材料的耐高温性能以及对金属基底的粘结性能无明显不良影响。