

# Preparation and Properties of Low-temperature Epoxy Curing Adhesive

Mengjian Yang

Shanghai Xibo Chemical Co., Ltd., Shanghai, 201101, China

## Abstract

This paper aims to explore the preparation process and performance optimization of low-temperature epoxy curing adhesive. By introducing the special structure of thiol curing agent and silicone rubber hardening agent, the stability, damp-heat resistance and toughness of the low-temperature epoxy curing adhesive have been significantly improved. This paper discusses the influence of thiol curing agent of different structures on the performance of low temperature epoxy curing adhesive, while the addition of silicone rubber toughening agent significantly improves the stripping strength, toughness and impact resistance of low temperature epoxy curing adhesive. This paper comprehensively evaluates the performance of low-temperature epoxy curing adhesive through experimental methods of preparation process optimization, performance testing and microstructure analysis. The results showed that the low-temperature epoxy curing adhesive with excellent performance can be prepared by reasonably controlling the addition amount of thiol curing agent and silicone rubber toughening agent.

## Keywords

low temperature curing; thiol curing agent; stripping strength

# 低温环氧固化胶的制备与性能研究

杨蒙健

上海西博化学有限公司, 中国 · 上海 201101

## 摘要

论文旨在探索低温环氧固化胶的制备工艺及其性能优化。通过引入特殊结构的硫醇固化剂和有机硅橡胶增韧剂, 低温环氧固化胶的稳定性、耐湿热性和韧性得到了显著提升。论文详细讨论了不同结构的硫醇固化剂对低温环氧固化胶的性能影响, 而有机硅橡胶增韧剂的加入则显著提高了低温环氧固化胶的剥离强度、韧性和耐冲击性能。论文通过制备工艺优化、性能测试和微观结构分析等实验方法, 对低温环氧固化胶的性能进行了全面评估。结果显示, 通过合理控制硫醇固化剂和有机硅橡胶增韧剂的添加量, 可以制备出性能优异的低温环氧固化胶。

## 关键词

低温固化; 硫醇固化剂; 剥离强度

## 1 引言

低温环氧固化胶作为一种重要的工程材料, 在航空航天、船舶制造、电子封装等领域具有广泛的应用。特别是在极端环境下, 如高温、高湿等条件下, 其稳定性、耐湿热性和韧性就显得尤为重要。因此, 如何通过合理的制备工艺和添加剂的引入来提升低温环氧固化胶的性能, 已成为当前研究的热点<sup>[1]</sup>。已有研究显示, 硫醇固化剂能够有效促进环氧树脂的固化反应, 而有机硅橡胶增韧剂则因其独特的硅氧键结构和优异的弹性, 能够显著提高环氧树脂的韧性和耐冲击性能<sup>[2]</sup>。然而, 关于硫醇固化剂和有机硅橡胶增韧剂在低温环氧固化胶中的协同作用及其优化机制, 尚缺乏深入的研究<sup>[3]</sup>。

因此, 论文旨在解决以下关键问题:

①如何选择合适的硫醇固化剂, 以提高低温环氧固化胶的稳定性和耐湿热性?

②有机硅橡胶增韧剂的加入如何影响低温环氧固化胶的韧性、耐冲击性和剥离强度?

论文首先通过对比实验, 筛选出性能优异的硫醇固化剂和有机硅橡胶增韧剂。其次通过调整添加剂的含量, 制备出不同性能的低温环氧固化胶样品。最后通过力学性能测试、热性能测试、耐湿热性能测试等方法, 全面评估样品的性能。

## 2 实验部分

### 2.1 材料与方法

#### 2.1.1 主要原料

环氧树脂、硫醇固化剂、有机硅橡胶增韧剂等。

【作者简介】杨蒙健(1982-), 男, 中国四川泸州人, 本科, 工程师, 从事新材料研究。

2.1.2 低温环氧电子胶的制备

首先，将环氧树脂和有机硅橡胶增韧剂按照一定比例预混合。这一步骤通常在低速搅拌下进行，以确保两种材料均匀混合。其次，在预混合的材料中加入硫醇固化剂等其他原料。由于硫醇固化剂与环氧树脂的反应是放热反应，因此这一步骤需要在控制温度下进行，以防止局部过热。最后，将脱泡后的物料灌装到适当的容器中，从而制备出具有优良韧性、优异耐湿热性的低温环氧固化胶。

3 实验结果与讨论

实验结果显示，所制备的低温环氧固化胶可以在较低温度下固化，固化后的材料具有较高的韧性和耐湿热性，且对多种基材均具有优秀粘附力和较高剥离强度。

3.1 环氧树脂的选择

低温环氧固化胶需要具有优良的高低温耐受性，还要有较低的粘度。论文考虑到环氧电子胶的卤素含量有限制，因此选择了 DIC 公司的低卤低粘 BPA/BPF 液态环氧树脂作为基础树脂，方便实验对比性能。实验结果显示，DIC 公司的 EXA-835LV 作为 BPA/BPF 混合型环氧树脂，其耐高温

性能较好，粘度较低，卤素较低，可以做到低粘度且有优良的高低温耐受性。

3.2 有机硅橡胶增韧剂含量对环氧电子胶力学性能的影响

论文使用的有机硅橡胶增韧剂表面经过环氧改性，这使得其能够与环氧树脂有优秀的相容性<sup>[4]</sup>。受益于有机硅橡胶增韧剂本身的低粘度特性，与环氧树脂混合后的体系粘度相对较低。此外，因其主链结构呈现树枝状结构，从而赋予了环氧电子胶出色的韧性。

使用有机硅橡胶增韧剂可以在保持环氧电子胶玻璃化温度的同时，明显提高其力学性能，从而得到耐热性好的强韧的环氧树脂固化产物<sup>[5]</sup>。而且经过表面改性的有机硅橡胶增韧剂可以在有机硅与环氧树脂界面产生桥接的效果，间接提升了力学性能。

使用有机硅橡胶增韧剂改性的环氧电子胶，相较于未使用有机硅橡胶增韧剂的体系，搭接剪切强度提高大约 1.2 倍，T 型剥离强度提高大约 3.3 倍，并且粘结层的破坏形态随着有机硅橡胶增韧剂的含量增加出现界面剥离向凝聚破坏转变，T 型剥离强度从 2N/cm 变为 6.6N/cm，如表 1 所示。

表 1 有机硅橡胶增韧剂含量对环氧电子胶力学性能的影响

| 单组分胶 | 有机硅橡胶增韧剂（10%）              | 环氧树脂                       |
|------|----------------------------|----------------------------|
| 剪切强度 | 铁：33.97MPa                 | 铁：27.06MPa                 |
|      | 3003 铝：21.91MPa            | 3003 铝：18.08MPa            |
|      | 不锈钢：30.28MPa               | 不锈钢：25.43MPa               |
|      | 铝：20.97MPa                 | 铝：16.99MPa                 |
| 剥离强度 | 铝：6.6N/cm                  | 铝：2.0N/cm                  |
|      | 铁：6.5N/cm                  | 铁：1.9N/cm                  |
| 摆锤冲击 | 36%/35%/37%                | 26%/20%/22%                |
| 弯曲强度 | 111.5/118.2/113.8/114.5MPa | 107.6/108.1/120.7/115.3MPa |
| 断裂挠度 | 1.12/1.21/1.132/1.221mm    | 0.925/0.934/0.948/1.067mm  |

3.3 有机硅橡胶增韧剂含量对环氧电子胶玻璃化温度的影响

实验结果显示，适量添加有机硅橡胶增韧剂可有效提高环氧电子胶的韧性，同时对其玻璃化温度产生显著影响。已有研究显示，有机硅橡胶增韧剂可以通过与环氧树脂分子链的相互作用，提高环氧电子胶韧性的同时略微提升玻璃化温度。然而，关于有机硅橡胶增韧剂对环氧树脂玻璃化温度的具体影响及机理，目前仍存在争议。

论文制备了不同比例的有机硅橡胶增韧剂 / 环氧树脂复合材料，通过差热扫描量热仪（DSC）测定其玻璃化温度，实验结果显示，随着有机硅橡胶增韧剂含量的增加，环氧电子胶的玻璃化温度呈现出先升高后降低的趋势。这可能是由于有机硅橡胶增韧剂与环氧树脂分子链之间的相互作用，限制了分子链的位移，从而提高了玻璃化温度。然而，当增韧剂含量过高时，可能导致分子链之间的相互作用衰减，使得玻璃化温度降低。实验显示，适量添加有机硅橡胶增

剂可有效提高环氧树脂的韧性，并对其玻璃化温度产生显著影响。

3.4 有机硅橡胶增韧剂分散效果对环氧电子胶粘接性能的影响

有机硅橡胶增韧剂的增韧效果在很大程度上取决于其在环氧电子胶中的分散效果。良好的分散效果意味着增韧剂能够均匀地分布在基体中，形成均匀的网络结构，从而有效地传递应力，提高材料的韧性。相反，如果增韧剂的分散效果不佳，可能会导致材料内部存在应力集中点，使得材料的韧性无法得到有效提升。

为了研究有机硅橡胶增韧剂分散效果对环氧电子胶粘接性能的影响，论文进行了剥离强度、剪切强度、弯曲强度等方面的性能测试。

实验结果显示，当有机硅橡胶增韧剂在环氧电子胶中分散均匀时，样品的粘接性能得到了显著提升。具体来说，随着增韧剂分散效果的改善，环氧电子胶的粘接强度和剪切

强度均呈现出明显的增加趋势。这主要是因为均匀分散的增韧剂能够有效地缓解应力集中,提高材料的韧性,从而增强其与被粘材料之间的结合力。此外,论文还发现,增韧剂的分散效果对环氧电子胶的耐温性能和耐老化性能也有一定影响。当增韧剂分散均匀时,环氧电子胶的耐温范围和耐老化时间均得到了一定程度的提升。这可能是因为均匀分散的增韧剂能够增强材料的热稳定性和抗氧化性能,从而提高其在实际应用中的耐久性。

因此,有机硅橡胶增韧剂的分散效果对环氧电子胶的粘接性能具有显著影响。为了提高环氧电子胶的粘接性能,需要在制备过程中严格控制增韧剂的分散工艺,确保增韧剂能够均匀地分布在基体中,如图1所示。

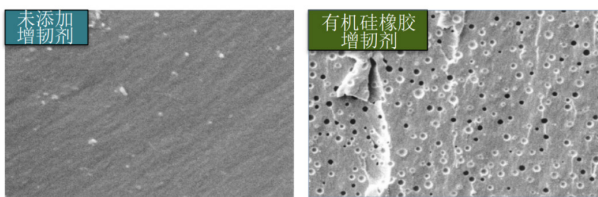


图1 有机硅橡胶增韧剂在环氧电子胶中充分分散效果

### 3.5 硫醇固化剂结构对环氧电子胶耐湿热性能的影响

硫醇固化剂作为环氧电子胶的重要组成部分,其结构特性对环氧电子胶的耐湿热性能具有显著影响。在众多的硫醇固化剂中,二级硫醇固化剂和不含酯键的硫醇固化剂表现出更优越的耐湿热性能。

二级硫醇固化剂相较于一级硫醇固化剂,二级硫醇固化剂在巯基旁多了一个甲基,这一微小的变化却能带来显著的性能提升。在湿热环境下,二级硫醇固化剂能更好地维持其化学稳定性,抵抗水分和热量的攻击。此外,二级硫醇固化剂与环氧树脂的反应活性适中,既保证了固化反应的完全性,又避免了过快的反应速率导致的结构缺陷。因此,使用二级硫醇固化剂的环氧电子胶在耐湿热性能方面表现更为出色。

另外,不含酯键的硫醇固化剂也展现出优越的耐湿热性能。酯键是一种易于水解的化学键,在湿热环境下容易断裂,导致材料性能下降。相比之下,不含酯键的硫醇固化剂具有更高的化学稳定性,能够在湿热环境中保持其结构完整性和性能稳定性。因此,使用不含酯键的硫醇固化剂的环氧电子胶,在耐湿热性能方面同样表现出色。

### 3.6 硫醇固化剂含量对环氧电子胶耐湿热性能的影响

实验结果显示,随着硫醇固化剂含量的增加,环氧电子胶的耐湿热性能呈现出一个最大值。在硫醇固化剂含量较低时,固化反应不完全,导致胶层内部存在缺陷,耐湿热性能较差;随着硫醇固化剂含量的增加,固化反应更加完全,胶层结构更加致密,耐湿热性能得到提升;然而,当硫醇固化剂含量过高时,过多的固化剂会导致胶层脆性增加,耐湿热性能反而下降。因此,存在一个最佳的硫醇固化剂添加量,

使得环氧电子胶的耐湿热性能达到最优。

### 3.7 硫醇结构对环氧电子胶稳定性的影响

硫醇作为环氧电子胶的重要固化剂,其结构特性对最终形成的环氧电子胶的稳定性有着决定性的影响。在众多硫醇固化剂中,二级硫醇固化剂相较于一级硫醇固化剂,能够赋予环氧电子胶更高的稳定性。

稳定性是评价环氧电子胶性能的重要指标之一,其反映了材料在不同环境条件下保持其原始性能的能力。硫醇固化剂作为环氧电子胶的交联剂,通过与环氧树脂发生反应,形成三维网络结构,从而赋予材料良好的机械性能和化学稳定性。在这一过程中,硫醇的结构特性起到了关键作用。

二级硫醇固化剂相较于一级硫醇固化剂,其结构中巯基旁的甲基,导致了硫醇分子间的空间位阻增大。这种空间位阻的增大,使得硫醇分子在固化过程中更加难以移动,从而减少了固化过程中的缺陷和应力集中。因此,使用二级硫醇固化剂的环氧电子胶在固化后具有更加均匀和稳定的结构,呈现出更高的稳定性。

此外,二级硫醇固化剂的反应活性适中,既保证了固化反应的完全性,又避免了过快的反应速率导致的结构缺陷。这种适中的反应活性使得固化过程更加可控,有利于形成更加稳定和均匀的网络结构。相比之下,一级硫醇固化剂的反应活性较高,容易导致固化速率过快,使得固化过程难以控制,从而增加了材料的不稳定性。

在高温环境下,二级硫醇固化剂能够更好地保持其化学结构的稳定性,从而赋予环氧电子胶更高的热稳定性。这一特性使得使用二级硫醇固化剂的环氧电子胶在高温工作环境下能够保持其性能稳定,延长了材料的使用寿命。

因此,相较于一级硫醇固化剂,二级硫醇固化剂通过其独特的结构特性,能够赋予环氧电子胶更高的稳定性。这种稳定性的提升不仅体现在材料的机械性能上,还体现在材料的化学稳定性和热稳定性上。

## 4 结语

论文针对低温环氧固化胶的制备工艺及其性能优化进行了深入探索。通过引入特殊结构的硫醇固化剂和有机硅橡胶增韧剂,论文成功提高了低温环氧固化胶的稳定性、耐湿热性和韧性。实验结果显示,硫醇固化剂与环氧树脂之间的化学反应更加完全,形成的三维网络结构更加紧密,显著提升了低温环氧固化胶的性能。同时,有机硅橡胶增韧剂的加入,有效改善了低温环氧固化胶的脆性,显著提高了其剥离强度、韧性和耐冲击性能。这些发现为低温环氧固化胶的进一步优化和应用提供了坚实的理论基础和实践指导。

### 参考文献

- [1] 垣内弘.新エポキシ樹脂[M].昭晃堂,1985.
- [2] 张玉龙.环氧胶粘剂[M].北京:化学工业出版社,2017.
- [3] 胡玉明.环氧固化剂及添加剂[M].北京:化学工业出版社,2011.