

研究简报

用反射吸收红外光谱法对改性 环氧胶粘剂界面的研究*

金士九 顾菊瑛

(中国科学院化学研究所)

液体端羧基丁腈(CTBN)是环氧树脂的一种优良增韧剂。McGarry等^[1-3]发现其增韧效果与橡胶在环氧体系固化时分相出来的粒子的直径和橡胶粒子与树脂的相互作用有关。余云照等^[4]发现CTBN改性环氧胶粘剂因固化剂不同其胶接强度有很大差异,并提出只有当羧基在环氧凝胶前几乎全部与环氧反应才能显示出它的增韧作用。我们认为这里胶接界面问题不可忽略。红外反射吸收光谱法是新近发展起来的一种特殊红外技术^[5-7],它以较高的灵敏度测出金属表面的吸附物或 0.05μ 以下的薄膜的结构并能得到它们对金属表面取向的资料^[7]。所以用反射吸收红外光谱来研究胶粘剂与被粘金属的界面相互作用将能反映胶接强度诸问题的本质^[8,9,10]。

实 验 部 分

1. 试样 双酚A环氧树脂(E-51),环氧值0.52;液体端羧基丁腈橡胶(CTBN),丙烯腈含量26%,羧值0.07;间苯二胺(m-PDA),化学纯;2-乙基4-甲基咪唑(EMI_{2,4}),实验试剂。被粘物LY12CZ铝合金经化学氧化。

2. 反射吸收红外光谱(RAS)测定 树脂状样品用CHCl₃配制成0.1%左右的溶液并涂于铝箔表面,待溶剂挥发后测定(膜厚估计 $<0.1\mu$)。胶接件样品把被粘铝箔从胶接件上剥离下来进行测定。测定方法:把待测件放入金属表面测定装置,用岛津IR-430红外光谱仪绘制谱图,使用平行偏振光,入射角为70°,光在样品上反射三次,纵坐标扩展,5000—330厘米⁻¹扫描时间为32分。

结 果 和 讨 论

1. 胶接强度不同的原因在于界面问题

用CTBN增韧的双酚A环氧(E-51)体系分别用EMI_{2,4}和用m-PDA固化,胶接铝合金的抗剪强度有极大差别(表),它们的破坏类型不同,前者是内聚破坏,后者是界面破坏。反映胶粘剂内聚强度的浇铸料短樑剪切强度二者之间并无显著差异。4#配方CTBN在胶中分相与否胶接强度都差,显然橡胶分相粒子大小对胶接强度的影响更属次要。4#胶

* 本刊于1980年7月16日收到。

表 CTBN 增韧 E-51 体系的性能

配 方 编 号	1	2	3	4	
配方成份 E-51 (重量份)	100	100	100	100	
CTBN	—	—	20	20	
m-PDA	—	14	—	14	
EMI _{2,4}	5—9	—	5—9	—	
固 化 条 件	150(°C)2(小时)	150(°C)2(小时)	150(°C)2(小时)	150(°C)2(小时)	室温 20 (小时) 150(°C)2(小时)
固化后橡胶与树脂的状态	—	—	分 相	分 相	不分相
铝合金胶接件室温抗剪强度 (公斤/厘米 ²)	—	—	222	<10	<10
浇铸料短梁剪切室温强度 (公斤/厘米 ²)	98	201	110	122	—
浇铸料室温水接触角*	59°	56°	57°	—	60°
胶接件剥离开后胶粘剂 层的室温水接触角	—	—	56°	—	74—79°

* 浇铸料固化后用砂纸磨去最外层,并再经过机械抛光后测定。

的胶接界面层上水的接触角却比其它的都大。所以固化剂不同造成 CTBN 增韧环氧胶粘剂胶接强度上明显差异的原因可能在于它们的界面层结构不同。

2. 胶接界面的红外光谱分析

从图 1 表明 CTBN 和 E-51 的主要特征吸收峰并不重叠,透射和反射吸收的谱带位置相同。

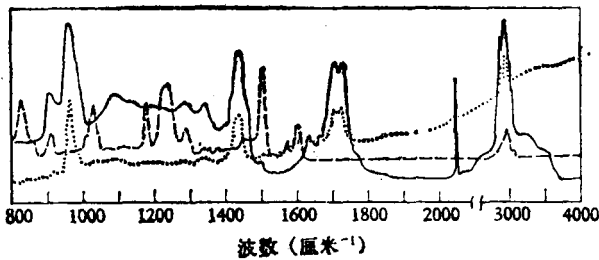


图 1 CTBN 和 E-51 的红外谱图

——E-51 涂于 NaCl 的透射光谱; ——CTBN 涂于 NaCl 的透射光谱; CTBN 的 RAS 图

3[#] 配方胶涂在铝箔上固化前和在氩气保护下固化后的谱图见图 2,固化前的 1036 厘米⁻¹的吸收峰固化后移至 1045 厘米⁻¹,而胶粘剂固化前后的透射光谱并没有移动。1036 厘米⁻¹是属于 E-51 的 (O—CH₂) 的伸缩振动,这说明 3[#] 配方胶与被粘物铝合金在界面上主要是 E-51 与被粘物的相互作用。

按同样方法比较固化前后的 4[#] 胶的 RAS 图,可发现不存在上述峰的移动,而 CTBN 的 1730 厘米⁻¹附近的吸收带固化后明显增高(图 3),由于固化有氩气保护,因而氧化造成的可能不大,很可能是胶体系中 CTBN 在固化过程中向被粘物表面富集。

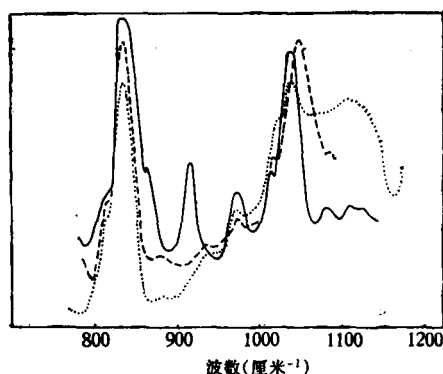


图2 3#胶固化前后的谱图变化

——固化前的RAS图；——150°C/2小时(Ar保护)固化后RAS图；……150°C/2小时固化后，胶粉末KBr压片的透射光谱

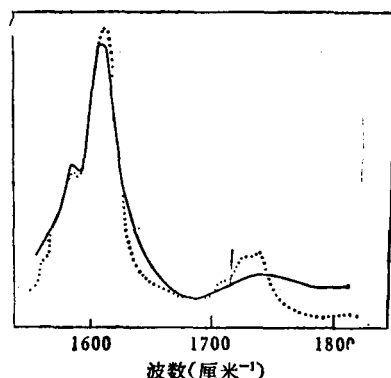


图3 4#胶固化前后的RAS谱图

——室温20小时后；……150°C/2小时固化后

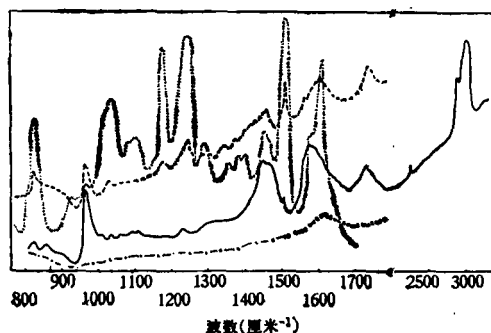


图4 4#胶接件的红外图谱

1. ---未胶接时铝箔的RAS图；2. ……4#胶150°C固化2小时后胶粉末KBr压片的透射光谱；3. ——4#胶接件室温20小时，150°C 4小时后的RAS图；4. ——4#胶接件150°C 4小时后RAS图

4#胶固化后被粘物铝箔极易剥离，对剥落的铝箔进行RAS测绘(图4)，结果表明残留在被粘物铝上的大部分是CTBN，同时也有少量的E-51环氧。4#胶是m-PDA作固化剂，在凝胶时，羧基80%未与环氧基发生反应^[1]，CTBN与交联的环氧相容性差，而被粘物铝及铝氧化膜又对CTBN有吸附作用甚至化学反应(氧化铝与羧基反应生成盐)，所以形成了CTBN富集的薄弱界面层，因此胶接强度极差。这种富集过程与分子扩散有关，4#胶接件直接在150°C固化，环氧树脂很快固化，分子扩散就不能很充分，界面层中E-51成份就较室温存放20小时再固化的多。如果以970厘米⁻¹或1040厘米⁻¹的峰高比来估算E-51与CTBN的比例，则此时CTBN/E-51也不会低于2/1，这说明界面层上CTBN成份也比原配方至少增加了十倍。

致谢：本工作得到张德和同志指导，杨玉崑、王丽娟、孙慕瑾、沈德言等同志的帮助，特此致谢！

参 考 文 献

- [1] McGarry, F. J., Sultan, J. N., Annu. Teh. Conf., SPI (Soc. Plast. Ind.) Reinf. Plast./Compos. Divy. Proc., 24th, 11-B-1-8(1969).

- [2] Sutan, J. N., McGarry, F. J., *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 29(1973).
- [3] Gillham, J. K., Glandt, C. A. "Chemistry and Properties of Crosslinked Polymer", Edited by Labana, S. S., 1977, p. 491.
- [4] 杨玉崑、廖增琨、余云照、卢风才编著“合成胶粘剂”, 科学出版社 (1980), 343 页。
- [5] Greenler, R. G., Rahn, R. R., Schwartz, J. P., *J. Catal.*, **23**, 42(1971).
- [6] Tompkins, H. G., *Appl. Spectrosc.*, **30**(4), 377(1976).
- [7] 末高治, 润滑, **21**(4), 272(1976).
- [8] Shibasaki, T., Suetaka, W., *Chem. Lett.*, No. 2, 113(1975).
- [9] Boerio, F. J., Chen, S. L., *Appl. Spectrosc.*, **33**(2), 121(1979).
- [10] Boerio, F. J., Schoenlein, L. H., Greivenkamp, J. E., *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 203(1978).

A STUDY OF INTERFACE OF MODIFIED EPOXY ADHESIVE BY THE REFLECTION-ABSORPTION INFRARED SPECTROSCOPY

Jin Shijiu Gu Juying

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The interface interaction between epoxy adhesive (E-51) modified with carboxyl-terminated liquied butadiene-acrylonitrile rubber (CTBN) and aluminum surface has been studied by reflection-absorption infrared spectroscopy. Our spectroscopic results indicated that significant difference in the shear strength of adhesive-aluminum joints formed by using imidazole (EWI_{2,4}) and *m*-phenylene diamine as curing agents can be attributed to their differences, in the interfacial structure. As it was shown from the reflection-absorption spectra, the aluminum film peeled from the latter adhesive joint, i.e. one cured with *m*-phenylene diamine, is comprised of CTBN as the main component at the interface.