

利用点击化学原理提高 GAP 黏合剂体系强度

吴思远, 史方兵, 胡昌通, 赵 扬
(北京奔驰汽车有限公司, 北京 102600)

摘要: 研究了一种能够作为涂料的 GAP/BPS 黏合剂体系, 利用点击化学原理制备出步骤更简单、力学性能更好的材料。以 GAP 为黏合剂, BPS 为固化剂, 制备出不同固化参数 R' 值为 0.05~0.21 的胶片, 研究了不同 R' 值对胶片硬度、断裂强度及断裂延伸率、交联密度等性能的影响。

关键词: 涂料; 交联网络结构; 力学性能; 浇注工艺

中图分类号: TQ639 文献标志码: B 文章编号: 1007-9548(2025)04-0028-04

Improve the Strength of GAP Adhesive System by Using Click

WU Si-yuan, SHI Fang-bing, HU Chang-tong, ZHAO Yang
(Beijing Benz Automotive Co., Ltd., Beijing 102600, China)

Abstract: The article studied a GAP/BPS adhesive system that can be used as a coating, and prepared materials with simpler steps and better mechanical properties using the principle of click chemistry. Using GAP as the adhesive and BPS as the curing agent, films with different curing parameters R' values ranging from 0.05 to 0.21 were prepared. The effects of different R' values on the hardness, fracture strength, elongation at break, crosslinking density and other properties of the films were studied.

Key words: coatings; cross linked network structure; mechanical properties; pouring technology

0 引言

涂料具有增强、防腐、美观等功能, 应用方向众多。本文以聚叠氮缩水甘油醚 (GAP) 为涂料的黏合剂主体, 利用点击化学原理, 改变固化参数, 研究 GAP 黏合剂胶片强度的增强规律。GAP 的叠氮基空间位阻较大, 主链携带的原子数量较少, 导致其固化后力学性能较差^[1]。目前已报道的 GAP 黏合剂胶片拉伸强度普遍不足 2 MPa。目前常用来固化 GAP 的方法主要有两种: 异氰酸酯固化和炔基固化。GAP 为端羟基聚醚, 用来固化 GAP 常见的二异氰酸酯有 IPDI、TDI、MDI、HMDI 等, 也有研究人员利用多异氰酸酯 N-100 与二异氰酸酯共同固化 GAP, 能明显改善交联网络^[2-3]。但是纯聚氨酯在制备过程中容易受到环境中水分的影响, 会生成副产物, 产物结构中约有 95% 的氨基甲酸

酯基和 5% 的脲基^[4-5]。

赵昱等^[6]研究了增塑比、固化体系及交联剂等对 GAP 黏合剂胶片力学性能的影响, 结果表明, 增塑比由 0.6 增至 1.6, GAP 黏合剂胶片的拉伸强度由 0.22 MPa 降至 0.06 MPa。吴书宝等^[7]对 GAP 与二异氰酸酯 TDI 和 IPDI、缩二脲多异氰酸酯 (N-100) 三种固化剂的固化动力学、固化终点等进行了表征。马松等^[8]利用二月桂酸二丁基锡 (T-12) 和三苯基铋 (TPB) 两种催化剂, 制备了 GAP/TDI 黏合剂胶片, GAP/TDI 体系黏合剂胶片在固化系数为 1.6 时的拉伸强度为 1.6 MPa, 断裂延伸率为 1 041%。

KOLB H C 等^[9]在 2001 年提出了“点击化学”这一概念, 即在铜为催化剂且反应条件易达到的前提下, 炔基与叠氮基团快速、精准、高效的一类加成反应。2008 年 MANZARA A P 和 KEICHER T 等^[10-11]发现了一种无催化剂的点击化学体系, GAP 与 BPS 在 65 °C 下固化 4 d 就能够形成黏合剂胶片。

关鑫等^[12]将两种炔类交联剂端炔基聚乙二醇 400

收稿日期: 2024-1-31

作者简介: 吴思远 (1998—), 女, 硕士, 工程师, 主要从事车间内部质量控制及管理等工作。E-mail: wusy@bbac.com.cn。

和端炔基聚环氧乙烷-四氢呋喃共聚物加入 GAP 胶片,能有效地提高 GAP 胶片交联度、网络结构和 GAP 胶片力学性能。此外,LANDSEM E 等^[13]发现异氰酸酯和非异氰酸酯双体系固化后的力学性能更好。由于涂料在使用过程中难免会受到不同程度的应力,从而产生裂痕,VO T S 等^[14]发现 BPS 固化的 GAP 胶片具有自修复能力,这种自修复能力对于涂料来说可谓是锦上添花。

点击化学反应是一种快速、高效、精准的固化反应,叠氮基与炔基通过加成反应生成三唑环,本文利用 GAP 中的叠氮基与炔基化合物 BPS 进行反应,无需催化剂,用料更为简单,GAP/BPS 黏合剂是非异氰酸酯固化体系,无需考虑环境湿度对体系的影响,且反应速度快,有助于提高生产效率。胶片的力学性能不仅受黏合剂和固化剂自身结构的影响,固化参数对其影响也很大,本文通过改变固化参数 R' 值(BPS 中炔基—C≡C—与 GAP 中叠氮基—N₃ 的物质的量比),对 GAP/BPS 黏合剂的固化交联网络、力学等性能进行研究。

1 试验部分

1.1 试验原料

聚叠氮缩水甘油醚(GAP):分子量 3 656,羟值 31.08 mgKOH/g,含氮量 42%,洛阳黎明化工研究院,使用前需在 80 °C 真空干燥箱中脱水至水分除尽,通常需要除水 48 h;环氧树脂 E-51(EP):工业级,环氧值 0.51,无锡树脂厂;丁二酸二丙炔醇酯(BPS):工业级,河南黎明化工研究院;N,N-二甲基乙酰胺(DMAc):分析纯,上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 试验工艺

该体系无需消泡剂和催化剂等其他助剂,将 GAP 和 BPS 加入到聚四氟乙烯烧杯中充分搅拌后,置于均质机后在负压环境下保持 2 500 r/min 的转速 180 s 以去除气泡并混合均匀,随后倒入培养皿,在 40 °C 环境下固化 1 d,接着在 60 °C 环境下固化 3 d,制备出不同 R' 值的 GAP/BPS 黏合剂胶片。

不同 R' 值的 GAP/BPS 黏合剂胶片投料比,根据不同固化参数 R' 值计算得出,当 R' 值太大时,反应过于剧烈导致胶片固化后出现凹凸不平的现象,无法测试,因此 R' 取值为 0.05~0.21。

1.3 测试仪器

1)傅里叶变换红外光谱(FT-IR)测试:Nicolet 8700 FTIR 型红外光谱仪,美国 Thermo electron corporation 公司。

2)硬度测试:TH200A 邵 A 硬度计,北京时代仪器公司。

3)力学性能测试:WD-4005 电子万能测试机,日本 Shimadzu 公司。

4)交联密度测试:平衡溶胀法测试。

5)热失重(TG)测试:TG/DSC1 型热重分析仪,瑞士 Mettler-Toledo 公司。

6)扫描电镜测试:S-4800 场发射扫描电镜,日本 Hitachi 公司。

2 GAP/BPS 黏合剂体系研究结果与讨论

2.1 FTIR 表征

样品 1 734 cm⁻¹ 处出现单一的峰,是—C=O 的特征吸收峰,1 150 cm⁻¹ 处是—C—O—的特征吸收峰,672 cm⁻¹ 是≡C—H 的特征吸收峰,以上 3 个峰高随着 R' 值的增加而更明显,说明 BPS 的含量增多。2 098 cm⁻¹ 为 GAP 的—N₃ 基团和 BPS 中—C≡C—的重叠峰,1 278 cm⁻¹ 是—C—N₃ 的特征吸收峰。由于 GAP 中—N₃ 过量,因此无论 R' 为多少,2 098 cm⁻¹ 处仍有特征吸收峰。在 1 636 cm⁻¹、1 552 cm⁻¹ 处是三唑环中 N=N、C=N 骨架振动吸收峰,表明 GAP 与 BPS 发生 1,3-偶极环加成反应,不同 R' 值的 GAP/BPS 胶片被成功制备。

2.2 力学性能分析

研究发现,GAP/BPS 胶片在固化 1 d 后即可测试,利用 GAP/BPS 黏合剂体系也可以提高生产效率,仅需 1 d 定型即可脱模等待固化。如表 1 所列,当 R' 值从 0.05 增加到 0.21 时,胶片的拉伸强度由 0.20 MPa 提高到 1.72 MPa,断裂延伸率由 196%降低到 41%。由于在三唑体系中构成交联点的基团为刚性的三唑环,随着 R' 值增大,GAP/BPS 胶片中固化剂含量增加,硬段含量和交联点密度增加,胶片的拉伸强度提高,但由于固化剂 BPS 为小分子,使得交联点间分子量偏小,分子链伸展受到限制,导致聚三唑体系的断裂延伸率较低。聚三唑体系形成时,GAP 分子结构中任何一个链节中的叠氮基团都可以与 BPS 中的端炔基反应,而 GAP 中能够提供的叠氮基团很多,因此交联点的位置具有不确定性,在调节 GAP/BPS 体系的力学性能方面具有较大的空间。

表 1 不同 R' 值 GAP/BPS 胶片的拉伸强度及断裂延伸率

R'	拉伸强度/MPa	断裂延伸率/%
0.05	0.20	196
0.08	0.49	81
0.11	0.63	63
0.13	0.82	51
0.16	1.11	47
0.19	1.35	43
0.21	1.72	41

2.3 交联密度分析

利用低场核磁共振法来得到黏合剂胶片的交联密度,其原理主要是利用橡胶弹性体中交联链上 H 质子弛豫时间的不同来计算交联密度。但是,聚三唑体系的交联点主要是由三唑环形成,三唑环结构上不存在与之直接相连的 H 质子,且与交联点三唑环相邻的分子链段上的 H 质子化学环境不同于聚氨酯体系,因此利用低场核磁共振法不适合于三唑体系交联密度的测试。为了更准确认识聚三唑体系的网络结构参数,本节采用平衡溶胀法来测量聚三唑体系的交联密度及其他参数。根据已有研究发现 N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)对聚三唑体系的溶胀性能最好,溶度参数为 2.71 MPa,因此本节选用 DMAc 为溶质进行溶胀试验,根据 Flory-Huggins 理论^[15]可以计算出交联网络间的表观分子量 M_c 以及交联密度 ν_e 。

表 2 为用于表征不同 R' 值 GAP/BPS 胶片的交联密度 ν_e 及交联网络间的表观分子量 M_c 的相关数据,随着 R' 值由 0.05 增大至 0.21,胶片的交联密度先由 $0.23 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ 增至 $1.62 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$,交联网络间的表观分子量由 2.16 kg/mol 降至 0.81 kg/mol。GAP 与 BPS 混合后,黏合剂体系中的交联网络逐渐形成,体系中化学键逐渐生成,随着 R' 值增加,体系中的交联位点增多,且随着反应的进行,体系中新生成的化学键的数目更多,交联网络更加完整,导致胶片拉伸强度更高,同时在受到外力作用时,链段的伸展受到限制,因此断裂延伸率降低。

表 2 不同 R' 值 GAP/BPS 胶片的交联密度 ν_e 及表观分子量 M_c

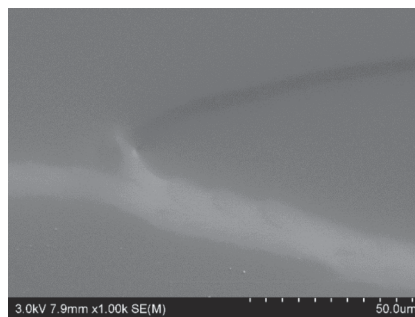
R'	q_v	$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$\nu_e/(\times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3})$	$M_c/(\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$
0.05	4.66	1.33	0.23	2.16
0.08	4.42	1.33	0.26	1.98
0.11	3.36	1.32	0.49	1.79
0.13	2.86	1.32	0.74	1.68
0.16	2.73	1.32	0.83	1.59
0.19	2.43	1.31	1.14	1.16
0.21	2.15	1.30	1.62	0.81

2.4 热失重分析

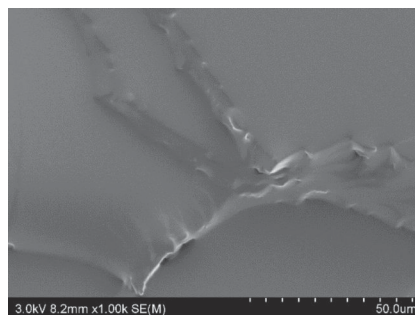
样品主要分为 3 部分失重区域,分别位于 200~250 °C 和 250~500 °C。失重的第一阶段为 GAP 的分解,在 240~250 °C 开始于 $-N_3$ 基团的断裂以及分子氮的释放;失重的第二阶段为三唑环的骨架分解。两次起始分解温度及分解速率最大时的温度随着 R' 值增大变化不大。当温度到达 600 °C 时,胶片的残炭率由 48% 降至 33%。

2.5 表面形貌分析

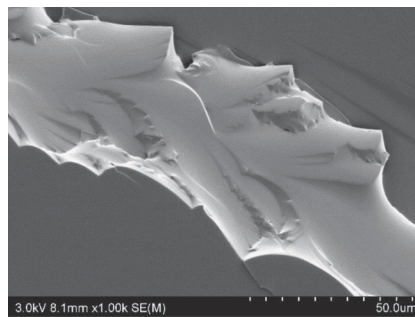
图 1 为不同 R' 值 GAP/BPS 胶片拉伸断面的 SEM 照片。随着 R' 值的增加,拉伸断裂后的裂纹越来越多且更加明显。断面内裂纹数量随着 R' 值的增大而增多,破裂面表面积增大,从而通过新表面的产生耗散大量能量,提高了胶片的拉伸强度。基质中没有任何气孔,说明通过用 BPS 固化 GAP,可以制成无缺陷的胶片,且没有产生挥发性气体的副反应。



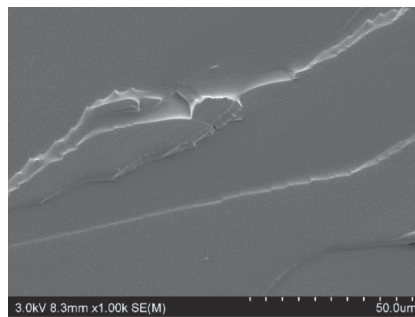
a. $R' = 0.05$, 放大 1 000 倍



b. $R' = 0.11$, 放大 1 000 倍



c. $R' = 0.16$, 放大 1 000 倍



d. $R' = 0.21$, 放大 1 000 倍

图 1 不同 R' 值 GAP/BPS 胶片拉伸断面的 SEM 图像

3 结语

本文制备了不同 R' 值的 GAP/BPS 黏合剂胶片,并对其不同性能进行测试表征及分析。

GAP/BPS 胶片随着 R' 值由 0.05 增至 0.21 时,胶片的拉伸强度由 0.20 MPa 提高到 1.72 MPa,断裂延伸率由 196%降低到 41%;交联密度由 $0.23 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ 增至 $1.62 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$,交联网络间的表观分子量由 2.16 kg/mol 降至 0.81 kg/mol。通过 SEM 照片观察到,随着 R' 值的增加,拉伸断裂后的褶皱越来越多且更加明显。为了获得力学性能较高的胶片,选取 R' 值为 0.21 的胶片作为该体系固化参数进行下一步与 EP 互穿的试验,此时胶片的拉伸强度为 10.73 MPa,断裂延伸率达到 95%。

利用多官能度固化剂 BPS 有效地提升了 GAP 黏合剂体系的力学性能,得到拉伸强度分别为 14.37 MPa 和 10.73 MPa,断裂延伸率分别为 182%和 95%的 GAP 黏合剂胶片。

参考文献:

- [1] STACER R G, HUSBAND D M. Molecular structure of the ideal solid propellant binder [J]. Propellants,Explosives,Pyrotechnics,1991,16(4):167-176.
- [2] KUBOTA N, YANO Y, MIYATA K, et al.Energetic solid fuels for ducted rockets(II)[J].Propellants,Explosives,Pyrotechnics,1991,16:287-292.
- [3] 庞爱民,张汝文.GAP 推进剂力学性能初步研究[J].固体火箭技术,1995,18(2):31-34.
- [4] DESILETS S, VILLENEUVE S, LAVIOLETTE M, et al. ^{13}C -NMR spectroscopy study of polyurethane obtained from azide hydroxyl-terminated polymer cured with isophorone diisocyanate (IPDI)[J].1997,35(14):2991-2998.
- [5] 张在娟,罗运军,李国平.变温红外光谱法研究 GAP 与三种异氰酸酯的反应动力学[J].含能材料,2014,22(3):382-385.
- [6] 赵昱,张晓宏,张伟,等.GAP 黏合剂胶片力学性能的影响因素[J].火炸药学报,2016,39(1):79-83.
- [7] 吴书宝,姚维尚,李国平,等.聚叠氮缩水甘油醚/固化剂固化体系的固化行为研究[C].全国高分子学术论文报告会论文集,2017.
- [8] MA S, LI Y, LI G, et al.Research on the mechanical properties and curing networks of energetic GAP/TDI binders[J]. Central European Journal of Energetic Materials,2017,14(3):708-725.
- [9] KOLB H C, FINN M, SHARPLESS K B.Click chemistry:diverse chemical function from a few good reactions[J].Angewandte Chemie International Edition,2001,40(11):2004-2021.
- [10] MANZARA A P.Azido polymers having improved burn rate: AU713392[P].1999-12-02.
- [11] KEICHER T, KUGLSTATTER W, EISELE S, et al.Iso-cyanate-free curing of glycidyl azide polymer (gap) with bis-propargyl-succinate(II)[J].Propellants,Explosives,Pyrotechnics,2010,34(3):210-217.
- [12] 关鑫,李建民.采用叠氮基炔基点击化学方法提高 GAP 推进剂力学性能研究[C].中国化学会第五届全国化学推进剂学术会议论文集,2011.
- [13] LANDSEM E, JENSEN T L, KRISTENSEN T E, et al.Iso-cyanate-free and dual curing of smokeless composite rocket propellants[J]. Propellants,Explosives,Pyrotechnics,2013,38(1):75-86.
- [14] VO T S, VO T T B C.Preparation and characterization of bis-propargyl-succinate, and its application in preliminary healing ability of crosslinked polyurethane using "Azide-Alkyne" click[J].Journal of Engineering Science & Technology Review,2020,13(4):110-116.
- [15] FLORY P J, REHNER J.Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. Swelling[J].Journal of Chemical Physics,1943,11(11):512-520. ◆
- [1] 宋轶涵,徐大伟,刘斌,等.钢铁低表面处理防腐蚀涂料的研究进展[J].涂料工业,2023,53(11):78-88.
- [2] 彭欣.低表面处理防腐蚀涂料研究现状及发展趋势[J].山东化工,2015,44(11):49-51.
- [3] 陈松培,霍晟,李洁.超耐涂料在船舶涂装中的运用[J].船舶,2018,29(S1):192-196.
- [4] 杨锋.钢结构半封闭空间喷砂用设备[J].电镀与涂饰,2021,40(12):969-973.
- [5] 杨锋.压缩钢结构涂装工期的方法[J].电镀与涂饰,2018,37(22):1055-1059. ◆

(上接第 27 页)

- [1] 宋轶涵,徐大伟,刘斌,等.钢铁低表面处理防腐蚀涂料的研究进展[J].涂料工业,2023,53(11):78-88.
- [2] 彭欣.低表面处理防腐蚀涂料研究现状及发展趋势[J].山东化工,2015,44(11):49-51.
- [3] 陈松培,霍晟,李洁.超耐涂料在船舶涂装中的运用[J].船舶,2018,29(S1):192-196.
- [4] 杨锋.钢结构半封闭空间喷砂用设备[J].电镀与涂饰,2021,

