

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl.⁴



[12]发明专利申请公开说明书

C08L 63/00

C09J 3/16

// (C08L 63/00,

C18K 5:18)

[11] CN 85 1 01895 A

CN 85 1 01895 A

[43] 公开日 1986年9月3日

[21]申请号 85 1 01895

[22]申请日 85. 4. 1

[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 吉林省长春市斯大林大街109号

[72]发明人 韩孝族 郭凤春 王莲芝 蔡延斌
张庆余

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所

代理人 王之华 曹桂珍

[54]发明名称 一种丁腈羟改性环氧树脂

[57]摘要

一种丁腈羟改性环氧树脂。在100份双酚A型环氧树脂中,加入10-40份的丁腈羟-甲苯二异氰酸酯预聚物,再加5-15份间苯二胺与对,对'-二氨基二苯基甲烷5:2重量比的混合物,在80-130℃下固化1-4天,粘接金属时剪切强度和粘接冲击强度都较好,而丁腈羟成本较常用的丁腈羧增韧剂低很多。

242/8602508/12

北京市期刊登记证第1405号

权 利 要 求 书

1. 一种丁腈羟改性环氧树脂，其特征在于在 100 份的双酚 A 型环氧树脂中加入 10~40 份的端异氰酸酯基预聚物和 5~15 份的芳胺固化剂，在 80℃—130℃ 下固化 1—4 天。

2 按照权利要求 1 所述的丁腈羟改性环氧树脂，其特征在于所用的：端异氰酸酯基预聚物是由分子量为 2000—5000、丙烯腈含量为 10~30% 的丁腈羟与甲苯二异氰酸酯反应制得的，这种预聚物的游离异氰酸酯基含量为 3—8%。

3 按照权利要求 1 所述的丁腈羟改性环氧树脂，其特征在于所用的芳胺固化剂是间苯二胺与对，对' 一二氨基二苯甲烷按重量比 5：2 混合的混合物。

4 按照权利要求 1 所述的丁腈羟改性环氧树脂，其特征在于最佳配比为：双酚 A 型环氧树脂 100 份：端异氰酸酯基预聚物 30 份；芳胺固化剂 8 份，最佳固化条件为：120℃、24 小时。

一种丁腈羟改性环氧树脂

本发明属于环氧树脂改性。

一般环氧树脂固化后脆性大，为了提高韧性，改善粘接性能，加入增韧剂，常用的增韧剂是端羧基丁二烯-丙烯腈共聚物（简称丁腈羧），但丁腈羧价格高。本发明则使用价格低的端羟基丁二烯-丙烯腈共聚物（简称丁腈羟）代替丁腈羧改性环氧树脂。在国外，丁腈羟售价比丁腈羧低一倍。在我国，两者差价更大。在我们之前，有人在脂环族环氧树脂和酚醛环氧树脂中，直接加入8%左右的丁腈羟和芳香胺，配成50-60%甲乙酮溶液，涂到石墨纤维上，固化物抗张强度有所提高（U.S. 3,926,903; U.S. 3,926,904）。还有人把丁腈羟和丁腈羧混合，与多异氰酸酯反应制成端异氰酸酯基子聚合物，再加入少量环氧树脂，用三乙烯二胺固化，得到抗张强度240 kg/cm²，伸长率200%的弹性体（日本特许公开，56,98,245（1981）），这实际上是用环氧树脂固化端异氰酸酯基丁腈橡胶。

本发明目的在于用比较廉价的丁腈羟改善环氧树脂的韧性。本发明要点是用丁腈羟和甲苯二异氰酸酯反应，制成端异氰酸酯基子聚合物（游离异氰酸酯基含量3-8%），加入到双酚A型环氧树脂中，再加入芳胺固化剂，加热固化，得到性能优异的环氧树脂固化物。粘接碳钢时，剪切强度高达340 kg/cm²，粘接冲击强度比不加子聚时提高3倍，不低于丁腈羧增韧环氧树脂水平，但丁腈羟成本低很多，有应用价值。

本发明所用的丁腈羟分子量2000-5000，丙烯腈含量10-30%，所用的芳胺固化剂是甲苯二胺与对，对一二氨基二

苯基甲烷混合物。固化温度 $80 - 130^{\circ}\text{C}$ 。固化时间 $1 - 4$ 天。

本发明所提供的丁腈羟增韧环氧树脂的一个实施例如下：将 100 克丁腈羟（分子量 2800 ，丙烯腈含量 15% ）放入 250 毫升三口瓶中，在 $90 - 100^{\circ}\text{C}$ 下真空脱气，冷却后加入 $10 - 30$ 克的甲苯二异氰酸酯，在 80°C ，氮气保护下反应 2 小时，制得游离异氰酸酯基含量为 $3 - 8\%$ 的予聚物。将这种予聚物 $10 - 40$ 份（最佳 30 份）加入到 100 份双酚A环氧树脂中，再加入 $5 - 15$ 份（最佳 8 份）固化剂，这种固化剂是由 $5 : 2$ 重量比的对苯二胺与对，对'一二氨基二苯基甲烷组成的。利用伯胺既可和环氧基反应，又易和异氰酸酯基反应的特点来固化。固化温度为 120°C ，固化时间 24 小时。粘接碳钢，不锈钢、黄铜、紫铜时，剪切强度分别为 334 、 333 、 296 、 $246\text{Kg}/\text{cm}^2$ ；碳钢之间粘接，粘接冲击强度为 $43\text{Kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$ 。使用相同丙烯腈含量的丁腈羧改性环氧树脂时，加 30 份丁腈羧，用三乙醇胺， $2 - 乙基 - 4$ 甲基咪唑固化时，和上述材料粘接时剪切强度分别为 280 、 299 、 268 、 $256\text{Kg}/\text{cm}^2$ 。不加任何液体丁腈橡胶，用上述混合胺固化环氧树脂，粘接碳钢时剪切强度为 $214\text{Kg}/\text{cm}^2$ ，粘接冲击强度为 $1.0\text{Kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$ 。可以看出丁腈羟对环氧树脂的粘接性能有明显改进。本发明的改性环氧树脂粘接件，在 100°C 老化烘箱中放置 15 天剪切强度保持不变；在 100°C $30\#$ 机油中浸泡 15 天，剪切强度仍保持不变。