

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.06.002

# 胺类促进剂对环氧树脂/酸酐固化体系的影响

刘琳<sup>1,2</sup>, 张晓逆<sup>2</sup>

(1. 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 201804; 2. 同济大学材料科学与工程学院, 上海 201804)

**摘要:**以液体四氢甲基苯酐为固化剂,选用了多种胺类促进剂(包括脂肪类乙醇胺、脂环胺、脂肪胺、季胺盐、脲类)对双酚A缩水甘油醚类环氧树脂固化体系进行研究。从固化促进剂的相容性、凝胶时间、玻璃化转化温度、可使用时间等方面确定最佳配方。研究表明,脂环胺(*N,N*-二甲环己胺)、脂肪胺[三(二甲氨基丙基)胺]、季胺盐(2,2-二甲基丙酸季胺盐)可以促进双酚A缩水甘油醚类环氧树脂/液体四氢甲基苯酐固化体系的固化,并能使该体系的固化温度从160℃降低到100~120℃,力学性能达到玻璃钢缠绕和灌封浇注料的要求。

**关键词:**液体环氧树脂; 甲基四氢苯酐; 胺类促进剂; 力学性能

**中图分类号:** TQ323      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1001-3539(2012)06-0010-04

## Effect of Amine Catalyst Work on Epoxy / Anhydride Curing System

Liu Lin<sup>1,2</sup>, Zhang Xiaoni<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials, Ministry of Education, Shanghai 201804, China; 2. School of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China)

**Abstract:** Adopting liquid methyltetrahydro phthalic anhydride as curing agent, multiply amine catalyst (including aliphatic ethanol amine, cycloaliphatic amine, aliphatic amine, quaternary ammonium salt, urea) were used to study diglycidyl ether bisphenol-A epoxy resin system. The best formula was confirmed from the aspects of amine catalyst compatibility, gel time,  $T_g$ , pot life etc. The results showed that cycloaliphatic amine (*N,N*-dimethylcyclohexylamine), aliphatic amine (*N*'-dimethylpropane-1,3-diamine), quaternary ammonium salt (2,2-dimethyl-Propanoic acid ammonium salt) could accelerate the curing system by decreasing the curing temperature from 160℃ to 100-120℃ and satisfied the mechanical properties request of FRP wind and casting / encapsulation.

**Keywords:** liquid epoxy resin; methyltetrahydro phthalic anhydride; amine catalyst; mechanical property

环氧树脂具有优良的物理力学性能、电绝缘性能、耐化学药品性能和粘结性能,可以作为涂料、浇铸料、模压料、胶粘剂、层压材料以直接或间接使用的形式用于从日常生活用品到高新技术领域的国民经济的各个方面<sup>[1-5]</sup>。

酸酐类固化剂与其它种类的固化剂相比有许多优点,在操作性上挥发性小,毒性低,对皮肤的刺激性小;酸酐类固化剂的反应较慢,收缩率较小;有着较高的热变形温度,耐热性能优良,固化物色泽浅;力学、电性能优良。但是酸酐类固化剂固化环氧树脂所需的固化温度相对较高(>160℃),固化周期比较长(>7 h),为节约能源缩短生产周期,需要向体系中添加固化促进剂。通常加入促进剂后,可以降低固化温度,常用作玻璃钢缠绕和灌封料<sup>[6]</sup>。

胺是一类亲核型固化促进剂,该类促进剂能同时对环氧树脂和酸酐起双重作用。胺类促进剂包

括脂肪类乙醇胺、脂环胺、脂肪胺、季胺盐、脲类等,它们的反应活性不尽相同。有的比较活泼,可在室温固化环氧树脂,而且速度比较快;有的惰性比较大,经加热可固化环氧树脂,得到的固化物性能较好<sup>[7-8]</sup>。

笔者选择液体双酚A缩水甘油醚类环氧树脂,并以液体四氢甲基苯酐(MeTHPA)为固化剂,旨在选择合适的胺类固化促进剂,以得到玻璃钢缠绕和灌封浇注料用固化温度在100~120℃的最佳配方体系。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

液体双酚A缩水甘油醚类环氧树脂: DER331,

联系人: 刘琳,副教授,工学博士。主要从事功能高分子的合成和改性等方面的研究

收稿日期: 2012-03-28

环氧值当量 182 ~ 192, 平均分子量 $\approx$ 380, 陶氏化学公司;

MeTHPA: 烟台广顺化学制品有限公司;

胺类促进剂: 2-[2-(二甲氨基)乙基]甲氨基乙醇、*N,N*-二甲环己胺、2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚、三乙烯二胺、三(二甲氨基丙基)胺、1,3,5-三(二甲氨基丙基)六氢三嗪、3-(二甲氨基)丙基脒、苄基三乙基氯化铵、2-乙基己酸与 2,4,8-三[(二甲氨基)甲基]苯酚的混合物、2,2-二甲基丙酸季胺盐, 美国空气化工产品公司。

按以上胺类促进剂的顺序得到的固化体系试样分别记为 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup>, 4<sup>#</sup>, 5<sup>#</sup>, 6<sup>#</sup>, 7<sup>#</sup>, 8<sup>#</sup>, 9<sup>#</sup>, 10<sup>#</sup>。

## 1.2 仪器及设备

CP 旋转黏度计: RVDV-II+Pro 型, 德国 Brookfield 公司;

凝胶时间测定仪: GT-2 型, 临安丰源电子有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Q2000 型, TA 仪器有限公司;

傅立叶变换红外光谱(FT-IR)仪: IS 10 型, 美国 Thermo Fisher Scientific Inc 公司;

电子拉力试验机: DXLL-5000 型; 海德杰仪器设备有限公司。

## 1.3 性能测试

### (1) 相容性测试

以 100 份 DER331 作为基准, MeTHPA 按照酸酐当量计算为 80 份, 促进剂用量为 DER331 质量的 1%~3%, 将酸酐和固化促进剂充分混合, 静置 1 d, 当观察到无分层且无浑浊时判定为相容。

### (2) 可使用时间测试

环氧混合料在 40℃ 料温下, 黏度的变化值达到起始黏度的 2 倍所对应的时间定为“可使用时间”。工业上环氧树脂浇注料“可使用时间”一般要达到 4 h 以上。

### (3) 玻璃化转变温度( $T_g$ )

在高纯氮气保护下取 10 mg 左右的混合物放置于 DSC 的测试铝坩锅内, 于 40℃ 开始以 10℃ / min 升温至 250℃, 充分固化, 降温至 20℃, 再以 10℃ / min 升温至 160℃, 通过二次固化法得到固化体系的  $T_g$ 。

### (4) 热板凝胶时间测试

热板法测试环氧混合料在 80℃ 下固化凝胶时间, 以表征中温固化过程的固化时间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 相容性

由于酸酐和固化促进剂的作用均为固化树脂, 所以相容性试验只需在酸酐和促进剂之间进行即可。其中 4<sup>#</sup>、8<sup>#</sup> 所用促进剂为固体, 其它是液体。相容性试验表明, 4<sup>#</sup> 所用促进剂不溶于甲基四氢苯酐中, 静置 1 d, 仍然是液固分相, 相容性差, 其余 9 个均通过相容性试验。

### 2.2 $T_g$

高聚物发生玻璃化转变时, 许多物理性能都将发生急剧的变化, 特别是力学性能。在转变温度区间前后的几摄氏度范围内, 模量将改变三到四个数量级, 使材料从坚硬的固体, 突然变成柔软的弹性体, 完全改变了材料的使用性能。因此在设计合成具有所需性能的材料之前, 预测  $T_g$  具有重要意义。

表 1 给出了各促进剂对固化体系 DSC 参数的影响。 $T_p$  为峰顶固化温度,  $T_0$  为外推起始反应温度,  $\Delta H$  为焓变。从表 1 可知, 9<sup>#</sup> 试样的  $T_g$  只有 61℃, 不能满足通用浇注材料的要求( $T_g$  为 100℃), 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup>, 3<sup>#</sup>, 5<sup>#</sup>, 6<sup>#</sup>, 8<sup>#</sup>, 10<sup>#</sup> 试样能满足使用要求。

表 1 不同促进剂在固化体系 DSC 参数的影响

| 项目                             | 试样编号           |                |                |                |                |                |                |                |                 |  |
|--------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|--|
|                                | 1 <sup>#</sup> | 2 <sup>#</sup> | 3 <sup>#</sup> | 5 <sup>#</sup> | 6 <sup>#</sup> | 7 <sup>#</sup> | 8 <sup>#</sup> | 9 <sup>#</sup> | 10 <sup>#</sup> |  |
| $T_0$ / °C                     | 127            | 130            | 123            | 129            | 120            | 139            | 121            | 131            | 131             |  |
| $T_p$ / °C                     | 159            | 154            | 153            | 154            | 155            | 167            | 159            | 161            | 173             |  |
| $\Delta H$ / J·g <sup>-1</sup> | 341            | 308            | 310            | 351            | 350            | 321            | 366            | 218            | 361             |  |
| $T_g$ / °C                     | 110            | 117            | 105            | 120            | 122            | 100            | 120            | 61             | 121             |  |

### 2.3 固化促进剂用量的确定

固化促进剂用量为树脂质量的 1%, 2%, 3%, 选取 2<sup>#</sup>, 5<sup>#</sup> 和 6<sup>#</sup> 试样考察固化体系的可使用时间。表 2 给出了固化促进剂用量对固化体系  $T_g$  和可使用时间的影响。

表 2 固化促进剂用量对固化体系  $T_g$  和可使用时间的影响

| 项目          | 促进剂质量分数 / % | 试样编号           |                |                |
|-------------|-------------|----------------|----------------|----------------|
|             |             | 2 <sup>#</sup> | 5 <sup>#</sup> | 6 <sup>#</sup> |
| $T_g$ / °C  | 1           | 117            | 120            | 122            |
|             | 2           | 118            | 120            | 122            |
|             | 3           | 122            | 123            | 123            |
| 可使用时间 / min | 1           | 420            | 360            | 110            |
|             | 2           | 280            | 140            | 40             |
|             | 3           | 185            | 40             | 20             |

由表 2 可以看出, 促进剂用量对体系的  $T_g$  影响不大。但对可使用时间的影响十分明显, 促进剂质量分数为 2% 和 3% 时会大大缩短可使用时间。为满足可使用时间大于 4 h 的工艺条件, 后续试验采用促进剂用量为树脂质量的 1%。

## 2.4 可使用时间的确定

图1是7种固化促进剂用量为树脂质量的1%时的固化体系黏度-可使用时间的变化曲线。

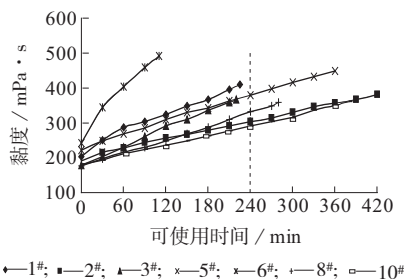


图1 各促进剂下环氧树脂固化体系的黏度-可使用时间变化曲线

根据工艺的需求,可使用时间必须大于4 h,因而2<sup>#</sup>,5<sup>#</sup>,8<sup>#</sup>,10<sup>#</sup>试样满足要求。

## 2.5 热板凝胶试验

将混合物按照配比于80℃的热板上进行测试,用拉丝法测试凝胶时间。表3为环氧树脂/酸酐/促进剂固化体系在80℃下的凝胶时间。

表3 环氧树脂/酸酐/促进剂固化体系在80℃下的凝胶时间

| 试样编号     | 2 <sup>#</sup> | 5 <sup>#</sup> | 8 <sup>#</sup> | 10 <sup>#</sup> |
|----------|----------------|----------------|----------------|-----------------|
| 凝胶时间/min | 126.6          | 139.9          | 135            | 205.6           |

由表3看出,在80℃下,2<sup>#</sup>,5<sup>#</sup>,8<sup>#</sup>试样的凝胶时间较短,而10<sup>#</sup>试样凝胶时间过长。因此在以下的研究中将温度提高至100℃和120℃进行固化物力学性能研究。

## 2.6 固化温度对环氧树脂固化物力学性能的影响

表4、表5分别为各固化促进剂对100℃和120℃固化2 h后的环氧树脂固化体系的力学性能的影响。

表4 固化促进剂对100℃固化2 h后的环氧树脂固化体系的力学性能的影响

| 项目                     | 试样编号           |                |                |                 |
|------------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|
|                        | 2 <sup>#</sup> | 5 <sup>#</sup> | 8 <sup>#</sup> | 10 <sup>#</sup> |
| 拉伸强度/MPa               | 1 603.2        | 1 487.3        | 942.2          | 984.7           |
| 拉伸弹性模量/GPa             | 45.0           | 34.7           | 44.0           | 23.8            |
| 断裂伸长率/%                | 10.6           | 4.7            | 7.8            | 3.8             |
| 弯曲强度/MPa               | 61.3           | 98.0           | 83.6           | 79.0            |
| 弯曲弹性模量/MPa             | 2 202.9        | 3 412.5        | 2 591.3        | 2 791.7         |
| 冲击强度/J·m <sup>-2</sup> | 6.6            | 8.9            | 6.1            | 5.2             |

表5 固化促进剂对120℃固化2 h后的环氧树脂固化体系的力学性能的影响

| 项目                     | 试样编号           |                |                |                 |
|------------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|
|                        | 2 <sup>#</sup> | 5 <sup>#</sup> | 8 <sup>#</sup> | 10 <sup>#</sup> |
| 拉伸强度/MPa               | 2 613.7        | 2 367.0        | 614.8          | 2 120.0         |
| 拉伸弹性模量/GPa             | 64.0           | 50.4           | 17.5           | 50.4            |
| 断裂伸长率/%                | 10.0           | 9.3            | 3.1            | 6.1             |
| 弯曲强度/MPa               | 89.5           | 89.5           | 81.3           | 95.9            |
| 弯曲弹性模量/MPa             | 2 592.5        | 2 693.7        | 2 555.1        | 2 800.9         |
| 冲击强度/J·m <sup>-2</sup> | 27.9           | 62.4           | 3.5            | 11.3            |

由表4、表5可以看出,120℃固化2 h后固化体系的力学性能要优于100℃固化后的试样,在相同的固化时间内固化温度的提高有助于力学性能的提高。100℃和120℃的条件下,8<sup>#</sup>试样的拉伸强度不能满足浇注料的要求;100℃条件下,10<sup>#</sup>试样的拉伸强度不能满足浇注料的要求。120℃的条件下,2<sup>#</sup>,5<sup>#</sup>,10<sup>#</sup>试样的力学性能满足浇注料的要求。

表6是2<sup>#</sup>,5<sup>#</sup>,10<sup>#</sup>试样用于玻璃钢缠绕和灌封料时的性能。

表6 2<sup>#</sup>,5<sup>#</sup>,10<sup>#</sup>试样用于玻璃钢缠绕和灌封料的性能

| 项目                     | 工艺及参数要求   | 2 <sup>#</sup>          | 5 <sup>#</sup> | 10 <sup>#</sup> |
|------------------------|-----------|-------------------------|----------------|-----------------|
| 混合黏度/mPa·s (25℃)       | 200~2 000 | 389 (435) <sup>1)</sup> | 423            | 356             |
| 可使用时间/h                | 4~10+     | 7 (7)                   | 6              | 6               |
| T <sub>g</sub> /℃      | ≥100      | 117 (117)               | 120            | 121             |
| 拉伸强度/MPa               | ≥200      | 2 613 (1 603)           | 2 367          | 2 120           |
| 拉伸弹性模量/GPa             | ≥10       | 64.0 (45.0)             | 50.4           | 50.4            |
| 断裂伸长率/%                | ≥5        | 10.0 (10.6)             | 9.3            | 6.1             |
| 弯曲强度/MPa               | ≥50       | 89.5 (61.3)             | 89.5           | 95.9            |
| 弯曲弹性模量/MPa             | ≥1 000    | 2 593 (2 203)           | 2 694          | 2 801           |
| 冲击强度/J·m <sup>-2</sup> | ≥5        | 27.9 (6.6)              | 62.4           | 11.3            |

注:1)括号内为固化温度100℃时的数据。

由以上试验可以得出,脂环胺(*N,N*-二甲环己胺)、脂肪胺[三(二甲胺基丙基)胺]、季胺盐(2,2-二甲基丙酸季胺盐)可以促进双酚A缩水甘油醚类环氧树脂/液体四氢甲基苯酚固化体系的固化,并能使该体系的固化温度从160℃降低至100~120℃,力学性能达到玻璃钢缠绕和灌封料的要求。

## 3 结论

(1)多种胺类包括脂肪类乙醇胺、脂环类胺、脂肪胺、季胺盐、脒等对双酚A缩水甘油醚类环氧树脂/液体四氢甲基苯酚固化体系具有固化促进的作用,能较大程度地降低反应温度,缩短反应时间。

(2)通过固化促进剂用量对固化物T<sub>g</sub>和可使用时间的研究,表明DER331/MeTHPA/固化促进剂合适质量比为100/80/1。

(3)脂环胺(*N,N*-二甲环己胺)、脂肪胺[三(二甲胺基丙基)胺]、季胺盐(2,2-二甲基丙酸季胺盐)可以促进双酚A缩水甘油醚类环氧树脂/液体四氢甲基苯酚固化体系的固化,并能使该体系的固化温度从160℃降低到100~120℃,力学性能达到玻璃钢缠绕和灌封浇注料的要求。

## 参考文献

- [1] 张世平. 碳纤维/环氧树脂复合材料的应用开发新动向[J]. 玻璃钢, 2006(2): 23-28
- [2] 孙曼灵. 环氧树脂应用原理与技术[M]. 北京: 机械工业出版社,

- 2002.
- [3] Crane L W, Dynes P J, Kaelble D H. Analysis of curing kinetics in polymer composites[J]. Journal of Polymer Science, 1973, 11(8): 533-540.
- [4] 王承霞,徐泽晶,黄晓天,等. 环氧树脂固化剂的研究现状[J]. 河南建材, 2005(5): 42-43.
- [5] 化信. 3M 开发航空环氧复合材料[J]. 化工新型材料, 2005, 33(3): 70.
- [6] 丁建良,俞亚君. 酸酐类环氧固化剂的开发和应用[J]. 热固性树脂, 1998, 13(3): 32-38.
- [7] 陈平. 固化环氧树脂用促进剂[J]. 中国胶粘剂, 1991, 1(5): 24-25.
- [8] 杜邦中国集团有限公司. 环氧树脂涂料用脂肪族二胺加成物固化剂[J]. 粘接, 2000, 21(6): 14-16.

### 发展形势良好,塑料管道行业欲“乘风破浪”

得益于化工建材大发展,我国塑料管道行业正经历着高速发展。数据显示,2011年全国塑料管道产量超过800万t,其中广东省、浙江省、山东省占据产量的42%。业内人士分析指出,在宏观经济快速发展的拉动下,我国塑料管道行业的明天无疑将格外美好。

塑料管道行业的发展亮点颇多。特别是“十二五”期间,国家相关政策的大力支持将大大地提高塑料管道行业的深层次发展。

一方面,国家对水利建设的大力投入将极大提升对于管道行业的需求。“十二五”期间,国家将每年投入4000亿元用于水利建设,塑料管道行业作为水利建设的基础行业必将成为最大受益者。

另一方面,农村饮水安全系统建设与建材下乡也将极大地拉动塑料管材的需求。考虑到我国农村市场潜力巨大且尚待挖掘,塑料管道行业的发展空间更加宽广。从目前情况来看,塑料管道行业已经在农村市场中占有相当大的市场份额。

由此可见,塑料管道行业正享受着政策的春风,行业景气度空前高涨。事实上,越来越多的企业已经进入整个领域。数据显示,较大规模的塑料管道生产企业超3000家,生产能力超1500万t/a,产能1万t/a以上企业达300家,有20多家年产能超过10万t/a。

对此,有关专家指出,塑料管道行业的新时代已经开启。面对激烈的市场竞争,国内塑料管道行业必须加强技术研发与规模扩大,不断提高自身的竞争实力,从而牢牢掌握市场的主导权。(中聚网)

### 科莱恩在国际橡塑展推出生物可降解色母粒

在天津市刚建成一座颜料生产厂的科莱恩国际有限公司在本届中国国际橡塑展上展出了一系列提高工艺效率和完善产品性能的色母粒产品,同时还面向中国市场推出了其生态友好色母粒产品线。

新厂座落于天津渤海化学工业园区内,由科莱恩和天津渤海化工集团股份有限公司合资兴建,总投资额达1.2亿元人民币。该厂配备了16条生产线,且仓库、实验室和办公室一应俱全,总占地面积13000m<sup>2</sup>。

除在展会上展出了用于塑料复合材料的低卤素颜料和一系列化学起泡剂外,科莱恩还面向中国市场首次推出了一系列可堆肥色母粒品牌。其Renol可堆肥色母粒和CESA

可堆肥添加剂色母粒都通过了专业认证,是传统颜料和添加剂的生态友好型替代产品(中聚网)

### 吉林石化提高ABS聚合转化率

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)作为一种高性能通用塑料,广泛应用于电子电气、汽车、建筑等领域。近年来,随着我国国民经济的高速增长,ABS树脂的生产和消费也呈飞速发展态势。在工业生产上,转化率的高低表明原料有效利用程度的大小,并直接影响产品成本、生产装置的利用效率、废水废气处理成本以及对环境的污染程度。在稳定生产的前提下,如何将聚合转化率控制在最佳范围内,成为提高装置生产能力、提高产量和降低生产成本的关键因素之一。

2012年5月8日,吉林石化提高通用ABS接枝聚合转化率技术在合成树脂厂工业化应用成功。结果表明,ABS聚合转化率提高1%以上,年可直接创造效益超过千万元。

吉林石化现有18万t/a ABS装置,采用乳液接枝一本体苯乙烯-丙烯腈塑料(SAN)掺混技术,近几年ABS接枝聚合转化率平均值均低于97%。2012年5月3日~5日,吉林石化科技人员依托小试试验结果,在合成树脂厂18万t/a的ABS生产装置上进行了提高ABS接枝聚合转化率的试验,使转化率达到98%以上。2012年5月8日,验证试验再次获得成功,产品性能及粉料力学性能不变。

在生产过程中,未转化的物料须进行环保处理后再排放,不仅增加处理费用,还浪费了大量原料。提高ABS接枝聚合转化率,有利于提高装置的利用效率,转化率每提高1%,现有装置每年就可以直接创产值近7000万元,利润超过1000万元,节能减排和环保效果也十分显著。同时,提高ABS接枝聚合转化率是吉林石化ABS生产技术的一大进步。合成树脂厂正在进行40万t/a ABS产能扩建,转化率的提高,将进一步完善吉化20万t/a的ABS成套技术工艺包,提高自有技术水平。(中聚网)

### 齐鲁两项新型聚乙烯新产品填补国内空白

面对当前国内塑料市场价格急剧下滑,给企业带来的效益影响,齐鲁石化塑料厂及时跟踪市场调研,根据市场需求开发生产出中空专用料、耐高温管材专用料两项新型聚乙烯新产品,该产品成为聚乙烯产品中的拳头产品,其价格高于一般专用料产品,替代了国外进口产品,两项专用料新产品填补了国内空白,投放市场后深受用户欢迎,为企业创造了良好的盈利空间。(色母粒网)