

环氧树脂低温快速固化剂的合成及性能研究

聂锡铭¹ 安运成² 王兆增^{2*} 崔英¹ 常燕²

(1. 北方材料科学与工程研究院产业园, 济南 250031; 2. 北方材料科学与工程研究院风电公司, 济南 250031)

摘要 以苯酚、多聚甲醛、二乙烯三胺、硫脲为单体,以 DMP-30 为促进剂,合成了环氧树脂低温快速固化剂。分析了反应温度、反应时间以及各材料用量对环氧树脂固化剂性能的影响,并进一步考察了固化剂与环氧树脂最佳用量比。在 $(110 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下反应 2.5 h,苯酚、多聚甲醛、二乙烯三胺、硫脲之比为 1:1.25:1.3:1.1,且 DMP-30 促进剂加入量为 5%,以 30% 的用量与环氧树脂混合均匀后,在 -5°C 时 20 min 即可快速固化。

关键词 固化剂合成 快速固化 用量比 性能

环氧树脂(EP)是一类重要的高分子化合物,具有优良的力学、电气和耐热性能,其固化剂品种繁多。常温和加热固化剂能够满足大部分场合的使用要求,但在低温快速固化领域,现在市场上多为脂肪胺和硫脲的合成产物或低分子硫醇化合物,它们在快速修补及冬季作业场合有着很大优势,但也存在着一些缺点,用脂肪胺和硫脲合成的固化剂固化的 EP 脆性大,力学性能差,粘结强度低,耐温性差。低分子硫醇化合物臭味大,耐温性差,只适合于快速堵漏和临时性应急之用。随着我国科学技术的快速发展,EP 年使用量已达到近百万吨,而与之配套的固化剂也不断地随之开发和利用。特别是 EP 低温快速固化剂,其应用范围越来越广,在汽车维修、机械加工、建筑、水利工程、桥梁建设等行业都有十分重要的作用,可大大节约时间,提高施工进度,达到快速施工、粘结、修补的目的。

笔者选择苯酚、多聚甲醛、二乙烯三胺、硫脲进行缩合反应,以 DMP-30 为促进剂,研制出一种高活性、性能优良、低温下快速固化的 EP 固化剂,图 1 示出固化剂的制备反应式。详细讨论了低温快速固化剂原材料配比、合成温度、合成时间以及 DMP-30 加入量对 EP 固化体系初凝时间、固化时间和力学性能的影响。

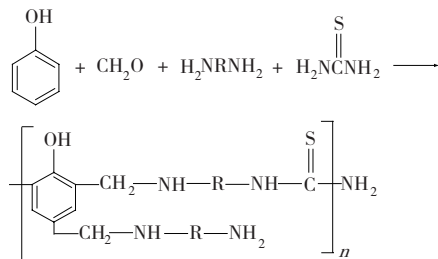


图 1 EP 固化剂的制备反应式

在寒冷环境下,作为常用的脂肪胺类固化剂,在固

化 EP 的过程中,其活性基团处于被“冻结”状态,EP 固化不完全,固化物发软、强度偏低、耐化学药品性差。基于低分子活性脂肪胺类固化剂在常温下可以快速固化 EP 的机理,要使低分子脂肪胺在较低的温度下也能够保持很高的活性,需在脂肪胺中引入较多的能够同 EP 发生反应的基团。我们通过在研制的固化剂分子结构中引入酚醛骨架和脂环链,提高了固化物的耐热性和韧性;引入了较多的酚羟基, $-\text{CS}$ 基、 $-\text{NH}$ 基等低温活性基团,提高了固化剂的低温反应活性;在固化剂中加入 DMP-30,使固化剂的活性进一步提高,特别适合环境气温低的场合使用,能在 -5°C 环境下快速固化 EP。

在研究中,笔者还利用多聚甲醛代替 37% 的甲醛溶液,大大减少了废水排放造成的环境污染。

1 实验部分

1.1 原材料

苯酚:工业品,北京燕山石化公司;

多聚甲醛:工业品,上海太平洋化工公司;

二乙烯三胺:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

硫脲:工业品,上海鑫达精细化工有限公司;

DMP-30 促进剂:工业品,江苏江阴市顾山电子化工材料厂;

E-51 环氧树脂:工业品,无锡石油化工总厂;

活性稀释剂 501:工业品,无锡石油化工总厂。

1.2 仪器、设备

旋转粘度计:NDJ-8S 型,上海天平仪器厂;

万能试验机:WES-20 型,长春试验机厂;

增力电动搅拌机:JB50-D 型,上海标本模型厂;

* 通讯作者

收稿日期:2011-04-08

电加热套:HDM-2000C型,上海索域试验设备有限公司。

1.3 性能测试

EP的粘度按GB/T 12007.4-1989测试;

拉伸剪切强度按GB 7124-2008测试;

EP凝胶时间按GB/T 12007.7-1989测试。

1.4 试验步骤

(1)称取苯酚、多聚甲醛、二乙烯三胺、硫脲,一次性投入装有回流器的1000 mL四口烧瓶中。

(2)用加热套加热,待温度升至60℃时,开动搅拌。继续加热,使温度升至预期的温度,保持温度不变,待反应进行到一定程度后真空脱水,脱水完成后,停止加热。

(3)反应终止,降温至40℃,过滤出料,倒入500 mL磨口瓶中。

(4)按一定比例将DMP-30加入上述合成物中搅匀,制得EP低温快速固化剂。

(5)将固化剂按一定比例与E-51和活性稀释剂501在-5℃混合均匀,观察粘度变化及固化情况。

2 结果与讨论

在不同条件下合成系列EP低温快速固化剂,它们与EP混合后,在不同条件下,进行初凝时间和完全固化时间测试,并对固化EP进行粘结强度测试。

2.1 反应温度和反应时间对固化剂性能的影响

反应温度的高低直接影响到缩合胺的反应程度、粘度和性能,温度太高,反应剧烈,缩合胺分子链迅速扩张,易导致凝胶。温度太低,分子链增长慢,反应时间长,粘度较小,反应不完全。

实验表明,反应温度控制在 (110 ± 2) ℃,反应时间为2.5 h较为适宜。

反应温度和反应时间对低温快速固化剂性能的影响见表1。

表1 反应温度和反应时间对低温快速固化剂性能的影响

序号	反应温度/℃ × 时间/h	粘度 (20℃)/ mPa·s	初凝时间 (-5℃)/ min	完全固化 时间/h	剪切强度 (24 h后) /MPa
1	$(90 \pm 2) \times 2$	4800	60	13.0	15.2
2	$(90 \pm 2) \times 3$	5200	42	7.5	16.5
3	$(110 \pm 2) \times 2.5$	8700	22	5.0	17.4
4	$(110 \pm 2) \times 3.5$	15300	20	5.0	16.9
5	$(120 \pm 2) \times 2$	19500	15	6.0	16.3
6	$(130 \pm 2) \times 1.5$	凝胶			

由表1可以看出,反应时间相同时,随着反应温度的提高,合成产物的粘度逐渐增大,初凝时间和完全固化时间缩短,剪切强度增大;反应温度一致

时,随着时间的延长,合成产物粘度增大,初凝时间和固化时间有所缩短,剪切强度增大;反应温度低、反应时间短时,合成物的粘度低,易于与EP混合均匀,但游离单体浓度高,刺激性气味大;反应温度高、反应时间长时,粘度大、刺激性气味小,但在粘度超过10 Pa·s时,低温下与EP难于混合,不便于使用。反应温度太低,不利于反应的进行,而在过高的温度下反应,又极易凝胶。

2.2 材料对比对固化剂性能的影响

材料用量的多少直接影响到反应进行的程度、粘度的高低、分子量的大小、缩合物活性基团的多少。在合成低温快速固化剂时,多聚甲醛与苯酚之间的物质的量之比大于1时,可使固化剂分子链中带有较多活性基团;两者用量比大于1.5时,则形成较大体型结构的缩合物,在这种情况下,由于位阻效应,反而不利于EP的固化。为保证反应既能够充分进行,同时尽量减少多余的没参加反应的单体,脂肪胺与多聚甲醛的物质的量之比尽量大于1,硫脲的用量不得超过低分子脂肪胺的用量。

表2 材料对比对低温快速固化剂性能的影响

序号	材料配比	粘度 (20℃)/ mPa·s	初凝时间 (-5℃)/ min	完全固 化时间 /h	剪切强度 (24 h)/ MPa
1	1:1.1:1.2:1.0	4750	52	8.5	14.4
2	1:1.15:1.25:1.1	6200	38	7.0	15.5
3	1:1.2:1.3:1.05	7750	28	6.5	16.6
4	1:1.25:1.3:1.1	8350	20	6.0	17.3
5	1:1.3:1.4:1.2	15500	18	5.0	15.2
6	1:1.4:1.5:1.2	凝胶			

备注:材料配比顺序为苯酚:多聚甲醛:二乙烯三胺:硫脲

由表2可知,多聚甲醛加入量增大,初凝时间缩短,完全固化时间缩短;脂肪胺加入量增大,初凝时间短,完全固化时间也相应缩短;多聚甲醛和脂肪胺加入量超过一定的范围时,在合成过程中会出现粘度急剧增大、甚至胶凝现象。硫脲的加入显著提高了固化剂的固化速度,但硫脲加入量过多,固化物脆性大,力学性能低,附着力差。当苯酚:多聚甲醛:二乙烯三胺:硫脲的物质的量的比为1:1.25:1.3:1.1时,合成的固化剂粘度适中,EP固化时间短,剪切强度高。

2.3 促进剂加入量对固化EP性能的影响

表3列出DMP-30促进剂加入量对固化EP性能的影响。由表3可以看出,在没有加入DMP-30时,初凝速度和完全固化时间较长,随着DMP-30加入量的增大,初凝时间和固化时间缩短,剪切强度提高。当DMP-30添加量达到一定量后,随着其加

入量的增加,固化物脆性增大,剪切强度急剧下降。由实验结果可以看出,DMP-30 质量份数为 5% 时,EP 性能最好。

表 3 DMP-30 促进剂加入量对固化 EP 性能的影响

序号	用量 / %	初凝时间 (-5℃) / min	完全固化 时间 / h	剪切强度 (24 h) / MPa
1	0	85	18	13.8
2	1.0	55	11	16.7
3	2.0	40	7.5	16.6
4	3.0	32	6.5	17.0
5	4.0	27	6.0	17.2
6	5.0	20	5.0	17.8
7	7.5	15	3.0	15.6
8	9.0	14	3.0	14.5

3 结论

(1) 在 EP 低温快速固化剂中引入较多的酚羟基、-CS 基、-NH 基等低温活性基团,可大大提高固化剂的低温反应活性。

(2) EP 低温快速固化剂最佳合成条件为: 反应

温度(110±2)℃,反应时间 2.5 h。

(3) EP 低温快速固化剂最佳合成配比为: 苯酚: 多聚甲醛: 二乙烯三胺: 硫脲=1:1.25:1.3:1.1。

(4) 促进剂 DMP-30 用量为 5% 时,低温固化 EP 的性能最好。

参考文献

- [1] 杨玉崑,廖增琨,余云照,等.合成胶粘剂[M].北京:科学出版社,1983.
- [2] 胡玉明,吴良义.固化剂[M].北京:化学工业出版社,2004.
- [3] 山下晋三(日),金子东助(日).交联剂手册[M].北京:化学工业出版社,1993.
- [4] 王德中.环氧树脂生产与应用[M].北京:化学工业出版社,2001.
- [5] 林青松,刘松.曼尼希型改性二乙烯三胺环氧树脂固化剂的研究[J].大连理工大学学报,1999,39(6):746-750.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF EPOXY RESIN RAPID CURING AGENT AT LOW TEMPERATURE

Nie Ximing¹, Wang Zhaozeng², An Yuncheng², Cui Ying¹, Chang Yan²

(1. North of Materials Science and Engineering Research Institute Industrial Park, Jinan 250031, China ;

2. North of Materials Science and Engineering Research Institute Wind Power Company, Jian 250031, China)

ABSTRACT With phenol, paraformaldehyde, diethylenetriamine, thiourea as monomer, and DMP-30 as promoting agents, the epoxy resin rapid curing agent at low temperature was synthesised. The effects of reaction temperature, reaction time, as well as the dosage of various material on the properties of the epoxy resin rapid curing agent was analysed. The optimal ratio of epoxy resin and curing agent was investigated in detail. The experiment results showed that when the reaction time was 2.5 h under 110℃±2℃, and the ratio of paraformaldehyde, diethylenetriamine, thiourea was 1:1.25:1.3:1, and DMP-30 accelerant addition amount was 5%, and the amount of curing agent was 30%, the epoxy resin could cure in 20 min at -5℃.

KEYWORDS curing agent synthesis, fast curing, dosage, performance

迪拜启用塑料人工礁保护海岸线

EcoPlastic 公司的合作伙伴 Ecosol 迪拜的 Eco Plastic Industries 公司已开发出一种创新的方法,利用再生塑料制成的人工礁石来保护迪拜的海岸线免遭侵蚀和潮汐冲刷。

这种人工礁将被放置在阿拉伯湾沿岸以取代被冲刷掉的珊瑚礁,且将严格遵守有关海洋保护的环境、健康和安全(EHS)准则。将在水下安装摄像头进行监控,确保人工礁正常发挥作用。(中色网)

全球塑料管材市场将达到 315 亿米

据 Freedonia 研究报告,2015 年前全球塑料管材市场将以年均 5.8% 的速度快速增长,到 2015 年全球管材市场将达到 315 亿 m。这个增速略慢于 2005~2010 年间的增速,主要是受到全球最大的管材市场——中国需求增速下降的影响。在经历了 2000~2010 年期间快速增长之后,中国管材市场的增速开始有所放缓,预计 2011~2015 年期间的年均增速为全球平均水平。而北美、东欧和西欧地区的需求将加速,这些地区已经从全球金融危机的阴影中复苏。(中化网)

功能性连续碳化硅自由薄膜可量产

厦门大学材料学院突破了具有光电特性的连续碳化硅(SiC)自由薄膜关键技术,制备出多种组分 PCS 先驱体,掌握了连续 SiC 自由薄膜不熔化交联预处理与高温裂解烧结的工艺。目前,该技术已申报 6 项国家发明专利,并形成了连续 SiC 自由薄膜材料小批量生产能力。

据介绍,该项目的主要创新点为:将熔融纺膜与先驱体转化法相结合,制备出新型功能性连续 SiC 自由薄膜(厚度 8~100 μm、宽度 20 mm、连续长度>100 m);从原料的合成阶段引入异质元素改性,制备出了耐超高温、低电阻率及高频发光特性的连续 SiC(Al)自由薄膜,以及适合太阳能电池窗口材料的 P 型光伏薄膜。

新型连续 SiC 自由薄膜是理想的新型宽禁带半导体材料,在微机电系统(MEMS)、光电集成器件、蓝光发光器件、光伏器件、高温紫外光敏器件及高温压力传感器等高新技术领域应用前景广阔。(工塑)