

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.03.020

促进剂对环氧树脂固化性能影响研究^{*}

王传秀,高荣杰,林慧,程聪鹏,赵艳会

(中国海洋大学材料科学与工程研究院,山东青岛 266100)

摘要:研究了促进剂 2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚(DMP-30)用量对环氧树脂 E-44(6101)/低分子-650-聚酰胺(PA)固化体系力学性能的影响,并采用非等温法研究了 E-44/PA/DMP-30 体系的固化反应动力学。结果表明, DMP-30 的最佳用量为 E-44 质量的 10%,此时 E-44/PA/DMP-30 固化体系的剪切和压缩强度分别为 16.2 和 83.3 MPa; E-44/PA/DMP-30 体系的表观活化能为 55.28 kJ/mol,反应级数为 0.899。少量促进剂的加入,降低了 E-44/PA 体系的反应温度,缩短了固化时间,提高了体系的力学性能。

关键词:环氧树脂; 2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚; 力学性能; 动力学; 非等温法

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)03-0090-04

Influence of Accelerator on the Curing Properties of Epoxy System

Wang Chuanxiu, Gao Rongjie, Lin Hui, Cheng Congpeng, Zhao Yanhui

(Institute of Material Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Effects of 2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)phenol (DMP-30) content on mechanical properties of epoxy resin E-44 (6101)/low molecular-650- polyamide(PA) curing system were studied, and curing reaction kinetics of E-44/PA/DMP-30 system was studied by non-isothermal method. The results show that when content of DMP-30 is 10% of E-44 mass, shear strength and compression strength of E-44/PA/DMP-30 curing system are highest and their values are 16.2 and 83.3 MPa respectively. Apparent activation energy of E-44/PA/DMP-30 system is 52.88 kJ/mol and reactionary order is 0.889. Therefore, as a small amount of DMP-30 is added into the system, it reduces the reaction temperature and shortens curing time, which is helpful to increase the mechanical properties of the system.

Keywords: epoxy resin; 2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)phenol; mechanical property; kinetics; non-isothermal method

环氧树脂(EP)由于其优异的性能特点和应用特点而成为热固性树脂基复合材料中最重要的基体之一^[1]。低分子聚酰胺(PA)是其主要固化剂之一(占EP固化剂总质量的30%以上),低分子PA固化剂几乎无毒、无挥发性,在固化EP时又是一种增韧剂,可有效改善EP的脆性。E-44/PA固化体系的力学性能均衡,其压缩性和粘接性能优异,因而已广泛用作工业胶粘剂。E-44/PA体系的固化时间及固化温度较高,而促进剂对EP的固化性能有重要的影响^[2-7]。当前文献报道主要集中于EP的增韧改性^[8-9]及固化动力学^[10-11]等方面,对固化促进剂的研究相对较少。促进剂的加入可起到降低反应温度的作用,其分解产物能够催化固化反应的进行,使EP在中温下即可迅速固化,促进剂往往也参加固化反应,并能赋予固化产物以特殊性能^[12]。由于各自分子结构及催化活性的差异,不同种类的固化促进剂对EP固化的促进效果及固化物性能存在很大影

响;2,3,4-三(二甲氨基甲基)苯酚(DMP-30)是最具有代表性的一种促进剂,它的优点在于高温反应活性较大,常温下混合料黏度上升速度相对较慢,该促进剂价格和毒性较低^[13]。

1 实验部分

1.1 主要原材料

E-44(6101)、低分子-650-PA:镇江丹宝树脂有限公司;

DMP-30:阿拉丁(上海)试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

DZ-系列电热真空干燥箱:天津市泰斯特仪器有限公司;

^{*} 国家科技重大专项(水下生产设施腐蚀与防护性能测试技术研究)(2011ZX05027-004-06)

联系人:高荣杰,博士,硕士生导师,主要研究方向为深海用参比电极

收稿日期:2013-01-02

电子万能试验机:GSS-44010型,长春试验机研究所;

综合热分析仪:HCT-1型,北京恒久科学仪器厂。

1.3 试样制备

(1) E-44/PA/DMP-30混合物制备。固定E-44:PA质量比为100:65,称取4份,然后分别加入DMP-30,其用量分别为E-44质量的5%,10%,15%,20%,机械搅拌混合均匀后,真空脱气。

(2) 剪切强度测试试样制备。分别将上述混合物涂到预热的不锈钢片上,尺寸为100 mm×25 mm×1 mm,搭接长度为50 mm(3组平行试样),并施加一定压力保持5 min。将上述试样在68℃/1 h,95℃/1 h,103℃/1 h的条件下固化,从而得到剪切强度测试试样。

(3) 压缩强度测试试样制备。分别将混合物浇注到预热好的内径为11 mm的模具中(3组平行试样)。待采用上述工艺固化好后,脱模,将表面打磨光滑。试样尺寸为 $\varnothing 11$ mm×18 mm。

1.4 性能测试与表征

剪切强度按GB/T 7124-2008测试,测试速率5 mm/min;

压缩强度按GB/T 1041-1992测试;测试速率5 mm/min;

取混合均匀的E-44/PA/DMP-30混合物(约10 mg)放在 Al_2O_3 坩埚中,同时取一空白坩埚作参比,用综合热分析仪在静止空气气氛下以一定的升温速率对混合物进行DTA扫描,扫描温度范围25~200℃。

2 结果与讨论

2.1 DMP-30对E-44/PA固化体系力学性能的影响

DMP-30用量对E-44/PA固化体系剪切强度及压缩强度的影响如图1所示。由图1可以看出,随DMP-30用量的增加,E-44/PA固化体系的剪切强度和压缩强度均呈现先升高后降低趋势。当DMP-30用量为E-44质量的10%时,固化体系的剪切强度和压缩强度均达到最大,分别为16.2和83.3 MPa。

2.2 E-44/PA/DMP-30体系固化动力学

通过力学性能测试可知,DMP-30的最佳用量为E-44质量的10%。分别取用量为0和E-44质量10%的DMP-30加入到E-44/PA体系中,然后

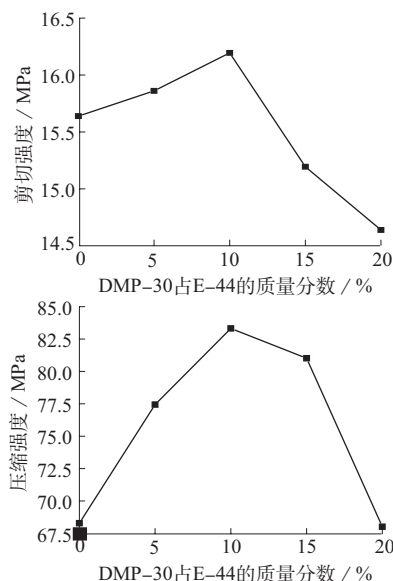


图1 DMP-30用量对E-44/PA固化体系剪切强度及压缩强度的影响

分别在15℃/min的升温速率下,进行DTA扫描,扫描结果如图2所示。

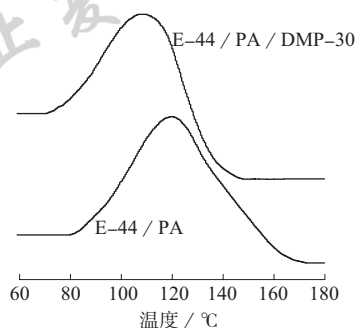
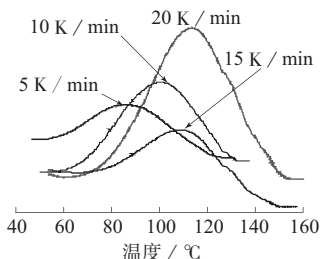


图2 E-44/PA/DMP-30和E-44/PA体系的DTA曲线

由图2可知,促进剂的加入明显降低了E-44/PA体系的反应温度^[15],反应温度由无促进剂时的82℃降低到72℃,峰顶温度则由120℃降低到105℃,反应结束温度由175℃降低到155℃。同时,加入促进剂后峰形变窄,说明固化时间缩短^[16]。这是因为加入促进剂后,放热效率明显增大,在一定程度上降低了体系的反应温度,缩短了固化时间。

2.3 表观活化能及反应级数

为了深入了解E-44/PA/DMP-30体系的固化性能,采用非等温法测试了该体系的DTA曲线,得出体系的反应温度,并求出体系反应的表观活化能及反应级数。分别在5,10,15及20 K/min的升温速率(β)下测得该体系的DTA曲线,如图3所示。从图3可以看出,随 β 增加,由于热滞后效应,放热峰均向高温方向移动,峰形变窄,固化时间缩短。

图3 不同 β 下E-44/PA/DMP-30体系的DTA曲线

采用 n 级模型、Kissinger方程求解反应表观活化能是目前使用最广泛的一种方法,它最显著的优点是对反应机理没有依赖性。反映E-44/PA/DMP-30体系固化反应难易程度的表观活化能 ΔEa 和反应级数 n 可由Kissinger^[17]和Crane^[18]方程求出,分别如式(1)和式(2)所示。

$$d[\ln(\beta/T_m^2)]/d(1/T_m) = -\Delta Ea/R \quad (1)$$

$$d(\ln\beta)/d(1/T_m) = -(\Delta Ea/nR + 2T_m) \quad (2)$$

式中: T_m ——峰顶温度, K;

R ——气体常数, 8.314 J/(mol·K)。

当 $\Delta Ea/nR \gg 2T_m$ 时,式(2)可简化为式(3)。

$$d(\ln\beta)/d(1/T_m) = -\Delta Ea/nR \quad (3)$$

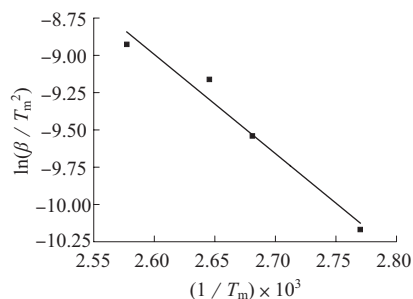
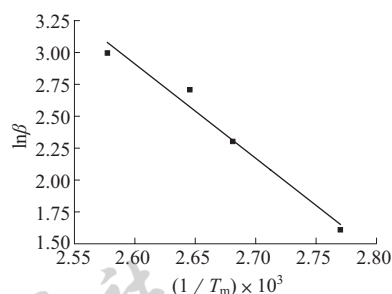
根据图3,可得出DTA曲线的 T_m 及相关数据,如表1所示。

表1 DTA曲线的 T_m 及相关数据

$\beta/(K \cdot \min^{-1})$	T_m/K	$\ln(\beta/T_m^2)$	$\ln\beta$	$(1/T_m) \times 10^3$
5	363	-10.18	1.61	2.75
10	373	-9.54	2.30	2.68
15	383	-9.19	2.71	2.61
20	388	-8.93	3.00	2.58

根据表1不同升温速率下相应的 T_m ,以 $\ln(\beta/T_m^2)$ 对 $(1/T_m) \times 10^3$ 作线性回归,如图4所示。由图4的直线的斜率求出E-44/PA/DMP-30体系 ΔEa ,其值为55.28 kJ/mol,而E-44/PA体系的 ΔEa 为52.5 kJ/mol^[19]。这说明E-44/PA/DMP-30体系的 ΔEa 近似于E-44/PA体系。以 $\ln\beta$ 对 $(1/T_m) \times 10^3$ 作线性回归,如图5所示。由图5的直线斜率求出 n 为0.899,近似于一级反应。体系中涉及多种物质的反应比较复杂, ΔEa 及 n 反映的是总反应之和。

E-44/PA/DMP-30体系中的反应不仅涉及E-44与PA之间的反应,还有E-44与DMP-30之间的互相反应,同时还有PA与E-44反应的产物与DMP-30之间的反应^[20]。E-44与PA之间的反应为环氧基与胺基之间的开环反应,首先是伯胺上的活泼氢与环氧基反应,本身生成仲胺,再进一步与环氧基反应生成叔胺,叔胺可以催化环氧基按阴离子

图4 $\ln(\beta/T_m^2)$ 对 $(1/T_m) \times 10^3$ 曲线图5 $\ln\beta$ 对 $(1/T_m) \times 10^3$ 曲线

逐步聚合的历程开环均聚,但是在伯胺和仲胺存在的条件下其反应一般难以实现,因此难以保证达到最大的交联密度。DMP-30属于亲核型的促进剂,对胺类固化的E-44起到单独的催化作用。

穆中国等^[21]通过连续微波固化EP/DMP-30体系,得出EP预聚物与DMP-30通过阴离子催化聚合反应生成聚醚交联网络,在反应过程中会放出大量的热量,并且温度越高,两者的反应越剧烈。在加热(100℃左右)条件下迅速分解产生叔胺,发生催化效应^[22]。同时羟基的加入,有利于产生氢键,促进了环氧基与胺基之间的反应^[23]。因此,适量DMP-30的加入可以降低反应温度,缩短固化时间,提高固化物的交联密度。

当DMP-30过量时,其与一部分E-44发生反应,部分PA处于游离状态,从而进一步降低了固化物的交联密度。DMP-30的加入,虽然使体系的反应变得复杂,但促进剂与E-44的生成物分解后具有催化作用,同时,羟基有利于环氧基与胺基的反应,因此 ΔEa 并没有太大改变。

3 结论

(1) 确定了DMP-30的最佳用量为E-44质量的10%,此时E-44/PA/DMP-30固化体系的剪切强度及压缩强度分别为16.19和83.32 MPa。

(2) E-44/PA/DMP-30体系的表观活化能为55.28 kJ/mol,反应级数为0.899。少量DMP-30的加入,能降低体系的反应温度,同时缩短固化时间。

参考文献

- [1] 杨小华,夏建陵,黄坤,等. 油脂/松香基聚酰胺固化剂的合成和性能研究[J]. 热固性树脂,2010,25(6):6-10.
Yang Xiaohua, Xia Jianling, Huang Kun, et al. Synthesis and properties of oil/rosin based polyamide curing agents[J]. Thermosetting Resin,2010,25(6):6-10.
- [2] 苏祖君,曾金芳,王华强. 酸酐固化环氧树脂用促进剂评述[J]. 热固性树脂,2004,19(5):35-37.
Su Zujun, ZengJinfang, Wang Huaqiang. Review on accelerators used for curing reaction of epoxy resin/acid anhydride[J]. Thermosetting Resin,2004,19(5):35-37.
- [3] 赵伟超,宁荣昌,杨云仙. 风电叶片用环氧树脂固化体系动力学研究[J]. 中国胶粘剂,2010,19(1):17-20.
Zhao Weichao, Ning Rongchang, Yang Yunxian. Study on curing system kinetics of epoxy resin used for wind power blades[J]. China Adhesives,2010,19(1):17-20.
- [4] Navabpour P, Nesbitt A, Mann T, et al. Comparison of the curing kinetics of a DGEBA/acid anhydride epoxy resin system using differential scanning calorimetry and a microwave-heated calorimeter[J]. Journal of Applied Polymer Science,2007,104(3):2054-2063.
- [5] Zelenina O S, Shibryaeva L S, Dalinkevich A A. Kinetics thermal curing of epoxide composition by measurement of DSC[J]. Journal of the Balkan Tribological Association,2009,15(4):537-545.
- [6] 张佐光,李玉彬,吴燕,等. 含共引发剂的环氧树脂电子束固化特性[J]. 高分子学报,2006(2):284-288.
Zhang Zuoguang, Li Yubin, Wu Yan, et al. Electron-beam curing characterization of epoxy resin systems containing co-initiator[J]. Acta polymerica sinica,2006(2):284-288.
- [7] 左新浪,夏志东,雷永平,等. 促进剂在导电胶中的作用研究机理[J]. 中国胶粘剂,2009,18(12):10-12.
Zuo Xinlang, Xia Zhidong, Lei Yongping, et al. Study on the effect of accelerant in isotropy conductive adhesive[J]. China Adhesives,2009,18(12):10-12.
- [8] Francis B, Thomas S, Thomas S P, et al. Diglycidyl ether of bisphenol A epoxy resin polyether sulfone/polyether sulfone ether mechanical properties[J]. Colloid and Polymer Science,2006,285(1):83-93.
- [9] Zhang Daohong, Chen Yukun, Jia Demin. Toughness and reinforcement of diglycidyl ether of bisphenol-A by hyperbranched poly(trimellitic anhydride-butanediol glycol) ester epoxy resin[J]. Polymer Composites,2009,30(7):918-925.
- [10] Dai Zhen, Li Yanfang, Yang Shuguang, et al. Kinetics and thermal properties of epoxy resins based on bisphenolfluorene structure[J]. Journal of European Polymer,2009,45(7):1941-1948.
- [11] Karkanis P I, Partridge I K. Cure modeling and monitoring of epoxy/amine resin systems cure kinetics modeling[J]. Journal of Applied Polymer Science,2000,77(7):1419-1431.
- [12] 王雅珍,娄春华,马立群. 环氧树脂中温固化促进剂的研制[J]. 中国胶粘剂,2005,15(11):13-15.
Wang Yazhen, Lou Chunhua, Ma Liqun. Study on accelerators for moderate temperature curing of epoxy resin[J]. China Adhesives,2005,15(11):13-15.
- [13] 毕春华,甘常林,赵世琦. 环氧树脂固化促进剂作用特性研究[J]. 热固性树脂,1996,11(2):34-37.
Bi Chunhua, Gan Changlin, Zhao Shiqi. Study on utilization characteristics of accelerating agents for curing of epoxy resin[J]. Thermosetting Resin,1996,11(2):34-37.
- [14] 马天信,张多太. DMP-30 对高温固化环氧树脂体系的促进作用[J]. 粘接,1999,20(4):16-17.
Ma Tianxin, Zhang Duotai. The acceleration of DMP-30 on epoxy system curing at elevated temperature[J]. Adhesion,1999,20(4):16-17.
- [15] Chow W S, Grishchuk S, Burkhart T, et al. Gelling and curing behaviors of benzoxazine/epoxy formulations containing 4,4-thiodiphenol accelerator[J]. Thermochimica Acta,2012,543:172-177.
- [16] 林益军,朱祖钊,全春生,等. 固化促进剂对环氧树脂固化物性能的影响[J]. 热固性树脂,2011,26(4):22-25.
Lin Yijun, Zhu Zuzhao, Quan Chunsheng, et al. Effect of curing promoter on the properties of epoxy resin[J]. Thermosetting Resin,2011,26(4):22-25.
- [17] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Anal Chem,1957,29(11):1702.
- [18] Crane L W, Dynes P J, Kaelble D H. Analysis of curing kinetics in polymer composites[J]. Polym Lett Ed,1973,11(8):533.
- [19] 李春娥,王政,文闻,等. 环氧树脂-聚酰胺-玻璃微珠体系的固化[J]. 复合材料学报,2000,17(4):11-14.
Li Chune, Wang Zheng, Wen Wen, et al. Curing behavior of epoxy-polyamide-glass microball system[J]. Acta Materiae Compositae Sinica,2000,17(4):11-14.
- [20] 殷雄飞,石伟,易娜. 环氧树脂固化促进剂的研究[J]. 中国胶粘剂,2011,20(10):49-53.
Yin Xiongfei, Shi Wei, Yi Na. Study on curing accelerant for epoxy resin[J]. China Adhesives,2011,20(10):49-53.
- [21] 穆中国,王源升,罗一丁. 环氧/DMP30 体系的连续微波固化研究[J]. 武汉理工大学学报,2010,32(7):108-110.
Mu Zhongguo, Wang Yuansheng, Luo Yiding. Research on continuous microwave curing on epoxy/DMP30 system[J]. Journal of Wuhan University of Technology,2010,32(7):108-110.
- [22] 陈平. 固化环氧树脂用促进剂[J]. 中国胶粘剂,1992,1(5):24-25.
Chen Pin. Accelerator used for curing epoxy resin[J]. China Adhesives,1992,1(5):24-25.
- [23] 孙传明. 空心玻璃微珠填充环氧树脂复合材料的制备及性能研究[D]. 青岛:中国海洋大学,2010.
Sun Chuanming. Study of the properties and preparation of hollow glass bead filled epoxy resin composites material[D]. Qingdao:Ocean University of China,2010.