

脂肪族多胺室温固化丙烯酸改性环氧树脂研究

李明田^{1,2}, 杨瑞嵩^{1,2}, 崔学军^{1,2}

(1. 四川理工学院材料与化学工程学院, 四川 自贡 643000; 2. 材料腐蚀与防护四川省重点实验室, 四川 自贡 643000)

摘要:以乙二胺(EDA)、己二胺(HDA)、二乙烯三胺(DETA)和异佛尔酮二胺(IPDA)等四种脂肪族多胺室温固化剂对丙烯酸改性环氧树脂(AC-E44)进行了固化研究。实验研究表明:在相同的固化条件下,四种固化产物的综合性能都是随着固化剂用量增大而先增加后降低的,即存在着最佳固化量:EDA 为 8%,HDA 为 14%,DETA 为 10%,IPDA 为 22%。采用 DSC 技术研究固化产物的热稳定性。

关键词:脂肪族多胺;丙烯酸改性环氧树脂;固化;热稳定性

中图分类号:TQ323.5

文献标志码:A

引言

环氧树脂及其改性树脂具有优异的粘接性能、耐磨性能、机械性能、电绝缘性能、化学稳定性能、耐高低温性能以及收缩率低、易加工成型和成本低廉等优点,在胶粘剂、电子仪表、航天航空、涂料、电子电气绝缘材料以及先进的复合材料等领域得到了广泛的应用^[1-4]。但环氧树脂几乎没有单独的使用价值,只有和固化剂反应生成三维网状结构的不溶不熔聚合物才有应用价值。因此固化剂在环氧树脂的应用中具有不可缺少的,甚至在某种程度上起着决定性的作用。

用于环氧树脂固化的固化剂种类繁多,性能各异,应用范围广。脂肪族多胺类固化剂具有空间构象多,柔顺性好的优点,更为重要的是它们能够用于室温固化环氧树脂,克服了土木建筑中使用的涂料和粘接剂等需要加热的困难,具有重要的应用价值^[3,6-9]。目前关于脂肪族多胺固化剂的结构与固化产物性能的报道较少^[6-8]。本文选择 4 种常见的脂肪族多胺用于丙烯酸改性环氧树脂 AC-E44 的固化,研究固化剂含量对固化产物性能的影响,为固化剂的选择提供基础理论依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

乙二胺,己二胺和二乙烯三胺均为分析纯,异佛尔酮二胺(胺值为 $659 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$,粘度:18 MPa·s)为工业纯;丙烯酸改性环氧树脂 AC-E44 实验室自制:以丙烯酸为改性单体,以对苯二酚为阻聚剂,N,N-二甲基苯胺作催化剂对环氧树脂 E-44 进行改性,反应温度为 $90 \text{ }^\circ\text{C}$,时间 4 h,环氧值:0.58,粘度 $1205.4 \text{ MPa} \cdot \text{S}/25 \text{ }^\circ\text{C}$),淡黄色透明液体。

HR-150A 手动洛氏硬度计(莱州恒仪仪器有限公司),XJJ-5 简支梁冲击试验机:承德市金建检测仪器有限公司,DL-1000B 台式电子拉力试验机:沧州力特仪器设备有限公司,Netzsch STA 409 差示扫描量热仪:德国耐驰。

1.2 改性环氧树脂的固化

先称取一定量的丙烯酸改性环氧树脂 AC-E44 置于 250 mL 的烧杯中,水浴加热至液体状,然后加入一定量的固化剂,搅拌,均匀后,注入试件模具中进行固化。固化剂为组合固化剂时,先按一定的比例称取好各个固化剂,混合均匀后,再倒入盛有 AC-E44

收稿日期:2012-12-30

基金项目:四川省教育厅项目(10ZB103);材料腐蚀与防护重点实验室开放基金(2010CL08)

作者简介:李明田(1979-),男,安徽淮北人,副教授,博士,主要从事新型功能材料方面的研究,(E-mail)limt63646616@yahoo.com.cn

的烧杯中。先室温固化 2 h, 然后再将模具放入真空干燥箱内, 加热至 90 °C, 恒温固化 30 min, 冷却至室温, 取出脱模。

1.3 样品试件的制备

按 GB/T1040-2006 标准制备拉伸样品试件形状如图 1 所示。

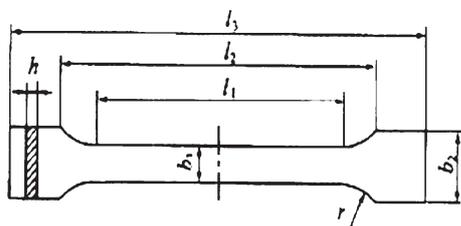


图 1 拉伸样品试件形状

冲击试验的试件在拉伸试件上截取, 尺寸见表 1。

表 1 冲击试件尺寸 (mm)

长度 l	宽度 b	厚度 h
80 ± 2	10 ± 0.5	4 ± 0.2

1.4 样品试件的性能测试

固化产物样品试件的拉伸性能按 GB/T1040-2006 标准方法测试, 拉伸速度为 5 mm/min, 冲击性能按 GB/T1043-1993 的简支梁冲击试验的标准方法测定, 硬度按 GB/T9342-1988 的塑料洛氏硬度的标准方法测定; 固化产物的热稳定性在 N_2 气氛下以 Al_2O_3 作为参比, 用 Netzsch STA 409 热分析仪进行测定; 测定量程从室温到 500 °C, 加热速率为 10 °C/min。

2 结果与讨论

2.1 丙烯酸改性环氧树脂的固化

选取的室温脂肪族多胺固化剂分别为乙二胺 (EDA)、己二胺 (HDA)、二乙烯三胺 (DETA) 和异佛尔酮二胺 (IPDA), 对丙烯酸改性环氧树脂 AC-E44 进行固化。在固化的过程中要注意搅拌的速度, 搅拌速度不能过快, 但也不能不搅拌, 过快则会引起很多气泡的产生, 甚至发生膨胀; 过慢则可能使反应不完全, 留下一部分药品, 有残留物, 得到的产品性能不完全。

四种脂肪族多胺固化剂都是可以对环氧树脂进行室温固化, 固化速率都较快, 并放出大量的热。固化产物分别在浓盐酸, 高浓度氢氧化钠溶液, 氯化钠溶液和苯溶液中浸泡 72 h。实验证明: 4 种固化剂的固化产物在苯溶液中都会变软乃至溶解, 而在酸碱盐溶液中的样品基本没有变化, 而且随着固化剂分子量的增加, 其固化产物性能也越大。

2.2 乙二胺的影响

乙二胺 (EDA) 为无色液体, 粘度低, 有刺激臭味, 能够对 AC-E44 进行快速的室温固化。固定固化条件, 改变固化剂用量, 研究 EDA 对 AC-E44 固化物性能的影响, 实验结果见表 2。

从表 2 中可以看出, 随着 EDA 含量的增加, 固化产物的抗拉强度、冲击强度和断裂伸长率都是先增加到一定程度后, 再下降, 即存在着最佳的 EDA 含量 8%。而洛氏硬度是随着 EDA 含量的增加而一直在增加的。这是因为 EDA 的胺基与环氧基发生反应交联聚合物, 使其力学性能增加, 当交联反应进行完全时再增加 EDA 用量时, 不会增加交联度, 反而因为游离 EDA 的增加降低了相应的力学性能。

表 2 EDA 用量对固化物性能的影响

EDA 含量 /%	抗拉强度 /kPa	断裂伸长率 /%	冲击强度 /kJ·m ⁻²	硬度 /M
6	42	4.1	0.9	80
7	45	4.5	1.1	86
8	50	4.8	1.3	91
9	47	4.6	1.3	93

注: EDA 含量即固化剂用量占丙烯酸改性环氧树脂质量的比例 (下同)

2.3 己二胺的影响

己二胺 (HDA) 为无色片状晶体, 有氨臭性气味, 能常温固化环氧树脂。固化时, 放热量较大。改变固化剂的用量, 固定固化条件, 研究 HAD 含量对 AC-E44 固化产物的影响, 实验结果见表 3。

表 3 HDA 对固化产物性能的影响

HDA 含量 /%	抗拉强度 /kPa	断裂伸长率 /%	冲击强度 /kJ·m ⁻²	硬度 /M
12	48	4.8	1.0	88
13	50	5.1	1.2	90
14	55	5.4	1.3	92
15	51	5.1	1.3	92

从表 3 中可以看出, 随着 HAD 含量的增加, AC-E44 固化物性能变化趋势与 EDA 基本一致, 但其莫氏硬度变化不大, 而且还可以看出 HAD 固化产物的性能基本上都优于 EDA 固化产物的性能。

2.4 二乙烯三胺的影响

二乙烯三胺 (DETA) 为无色液体, 挥发性较小, 但有较大的毒性, 固化时放出大量的热, 对固化物的性能有一定的影响。表 4 所列举的是 DETA 用量对 AC-E44 固化物性能的影响。

从表 4 中可以看出, DETA 的加入, 增加了固化物的强度。固化物的硬度随着固化剂的含量的增加而升高, 但是抗拉强度、断裂伸长率及冲击强度增加到一定

表 4 DETA 用量对固化产物性能的影响

DETA 含量 /%	抗拉强度 /kPa	断裂伸长率 /%	冲击强度 /kJ·m ⁻²	硬度 /M
6	59	5.2	1.2	90
8	67	5.9	1.3	98
10	78	6.2	1.7	103
12	72	5.6	1.5	104

程度后,会开始下降。这是由于在 DETA 中含有仲胺,仲胺中有着大量的活泼氢,与环氧树脂交联开始形成三维网络大分子结构,而后交联度下降,则性能开始降低。实验结果与 EDA、HAD 固化产物的性能相似。

2.5 异佛尔酮二胺的影响

异佛尔酮二胺(IPDA)为无色或淡黄色透明液体,粘度较低,略有氨气味道。IPDA 固化环氧树脂类似于聚醚二胺,其固化产物产品具有优良的耐药品性能,以不同含量的 IPDA 进行 AC - E44 固化研究,实验结果见表 5。

表 5 IPDA 用量对固化产物性能的影响

IPDA 含量 /%	抗拉强度 /kPa	断裂伸长率 /%	冲击强度 /kJ·m ⁻²	硬度 /M
20	74	4.9	1.8	103
22	77	5.1	1.6	107
24	75	5.2	1.8	108

从表 5 中可以看出,随着 IPDA 含量的增加,固化产物的性能除了硬度有较大的变化之外,其余的性能变化均不大。这是因为交联反应发生完全后,由于其特殊的空间结构,使得过量 IPDA 在固化产物中起着粘结作用,而表现出相近的力学性能。

从以上实验结果可以看出,四种固化剂固化 AC - E44 的固化产物的综合性能,是随着脂肪族多胺链长的增加而增大的。

2.6 热分析

热分析技术广泛应用于物质的各类转变与反应,例如玻璃化转变与结晶、熔融、脱水、热氧化等方面,提供了物质的性质与温度之间关系全面而有用的信息。图 2 ~ 图 6 为各固化剂固化 AC - E44 产物的 DSC 图谱。

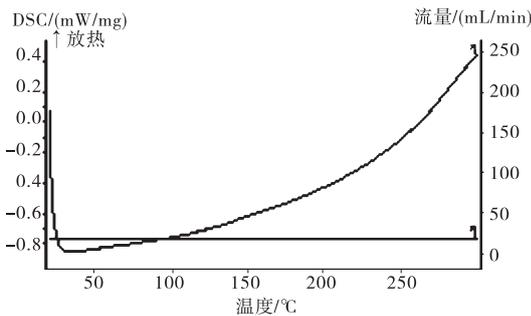


图 2 AC - E44 的 DSC 图

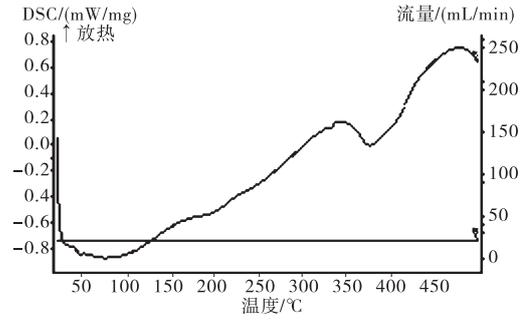


图 3 含 8% EDA 固化产物的 DSC 图

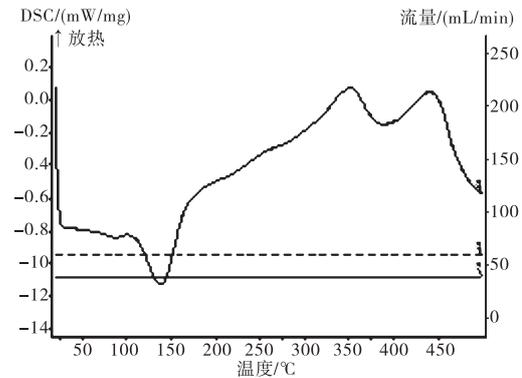


图 4 含 14% HDA 固化产物的 DSC 图

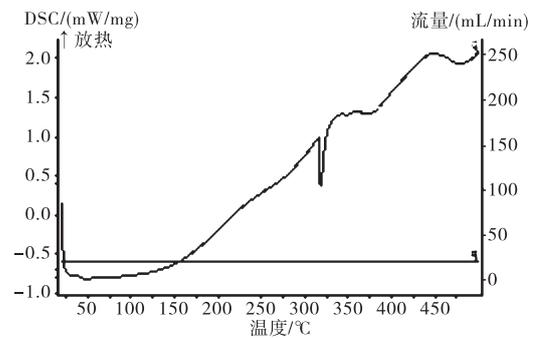


图 5 含 12% DETA 固化产物的 DSC 图

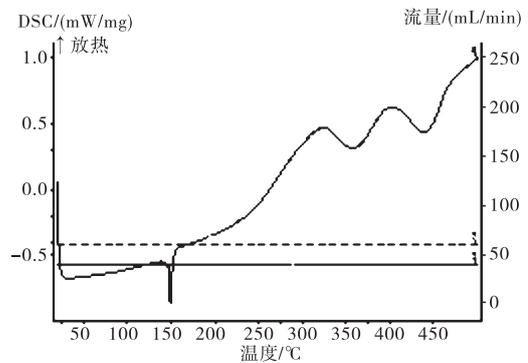


图 6 含 22% IPDA 固化产物的 DSC 图

从图 2 到图 6 中可以看出,四种固化产物 DSC 曲线都与 AC - E44 的不同,说明丙烯酸改性环氧树脂和固化

剂都发生了反应,得到了固化物,而且固化后产物的热稳定性能均比固化前有较大的提高。在 DSC 曲线中都有吸热峰,说明固化时都有热量的放出。峰值的位置和宽度因固化剂的不同而不同,说明固化产物的性能存在着差异。

3 结束语

采用乙二胺、己二胺、二乙烯三胺和异佛尔酮二胺等四种脂肪族多胺作为丙烯酸改性环氧树脂的固化剂,固化产物的综合性能随着脂肪族多胺链长的增加而增大,固化产物的 DSC 曲线表明,固化剂都与 AC-E44 发生了固化作用,固化产物性能大幅度提高。

参考文献:

- [1] 李新跃,彭庆法,邓建国,等.玻璃钢缠绕气瓶用环氧树脂固化动力学研究[J].四川理工学院学报:自然科学版,2011,24(2):221-223.
- [2] 黄勇,陈晓峰,刘俊红.热固性酚醛树脂固化环氧树脂反应动力学研究[J].四川理工学院学报:自然科学版,2009,22(5):73-75.
- [3] 谭家顶,程珏,郭晶,等.几种胺类固化剂对环氧树脂固化行为及固化物性能的影响[J].化工学报,2011,62(6):1723-1729.
- [4] 柴红梅,汪鹏,王雷,等.固化剂含量对 RTM 用环氧树脂体系固化性能的影响[J].玻璃钢/复合材料,2009(6):48-50.
- [5] 魏丹,夏正斌,谢德龙,等.新型紫外线固化环氧树脂/丙烯酸酯改性水性聚氨酯的合成与性能[J].化工学报,2012,63(4):1264-1273.
- [6] 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.
- [7] 陈连喜,张惠玲,雷家珩.环氧树脂潜伏性固化剂研究进展[J].化工新型材料,2004,32(7):29-32.
- [8] Ryosuke Matsuzaki, Akira Todoroki. Wireless flexible capacitive sensor based on ultra-flexible epoxy resin for strain measurement of automobile tires[J]. Sensors and Actuators, 2007(140):32-42.
- [9] 张鹏,黄图平.桐油改性脂肪胺环氧树脂固化剂的合成与性能[J].四川理工学院学报:自然科学版,1997,8(3):30-33.

Investigation on Modified Acrylic Epoxy Resin Cured by Aliphatic Polyamine at Room Temperature

LI Ming-tian^{1,2}, YANG Rui-song^{1,2}, CUI Xue-jun^{1,2}

- (1. School of Material and Chemical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China;
2. Key Laboratory of Material Corrosion and Protection of Sichuan Colleges and Universities, Zigong 643000, China)

Abstract: The modified acrylic epoxy resin was cured by ethylenediamine (EDA), hexanediamine (HDA), diethylenetriamine (DETA) and isophorone diamine (IPDA) as curing agent at room temperature. The experimental results indicated that the comprehensive properties of the four curing products first increased and then decreased varying with the amount of curing agent increasing. The optimal contents are EDA 8%, HDA 14%, DETA 10% and IPDA 22%, respectively. The thermostabilities of cured products were characterized by DSC.

Key words: aliphatic polyamine; modified acrylic epoxy resin; curing; thermostabilities