一种活性环氧增韧固化剂性能分析

杨 洋 陈 功

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院，北京 100083)

摘 要：以壬基酚和甲醛所形成的二聚体为原料，合成了一种新型结构的环氧固化剂双(2-羟基-3-胺乙基胺甲基-5-壬基苯基)甲烷(BA)，利用红外光谱(IR)、核磁共振谱(^{1}HNMR)表征了产物结构.通过差示扫描量热(DSC)研究了该固化剂的反应活性，确定固化剂最佳质量分数为43.19%.固化树脂动态力学分析(DMA)表明，由于BA分子结构中存在正壬基，固化后会发生β-松弛，能够提高树脂韧性.力学性能测试发现BA固化树脂的冲击强度比普通芳香胺固化树脂提高了36.91%，证明BA具有高活性和增韧双重效果.

关 键 词：固化剂；环氧树脂；活性；增韧

中图分类号：TB 3

文献标识码：A **文 章 编 号**：1001-5965(2007)01-0119-04

Analysis of the properties for epoxy curing agents with reactivity and toughening

Yang Yang Chen Gong

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: A type of novel epoxy curing agent, Bis(2-hydroxy-3-amidoethylaminemethyl-5-nonylphenyl) methane(BA) was synthesized from dimer which was obtained from nonylphenyl and formaldehyde. The structure of this curing agent was attributed by IR and ^{1}HNMR. The reactivity of the curing agent was investigated by using the differential scanning calorimetry(DSC), and the optimum content of BA used in curing process was definited at 43.19% in weight. From the results of dynamic mechanical analysis(DMA), the β-relaxation contributed by the nonyl of BA was confirmed, which increased the toughness of the cured resins. The results of mechanical performance test demonstrates that the impact strength of the resins cured by BA was 36.91% higher than that of the resins cured by normal aromatic amine. In conclusion, BA is a elasticizer and active curing agent for epoxy resins.

Key words: curing agents; epoxy resins; reactivity; toughening

热固型环氧树脂应用广泛.科学技术的发展对环氧树脂使用性能提出了更高的要求，尤其是环氧树脂中温(60～80℃)或室温固化剂备受关注.该类固化剂不仅使用方便，而且固化温度低，树脂固化后收缩热应力和固化残余应力大幅度降低，树脂力学性能得以提高[1].目前，此类固化剂以脂肪胺或低分子量聚酰胺为主，也有部分芳香胺固化剂.前者树脂固化后机械强度较低，后者虽可以提高环氧树脂的力学性能，但固化温度比前者高出40～60℃[1].Moon[2]以酚、醛和胺为原料，合成了新型固化剂，可以在－10～100℃温度范围内固化环氧树脂.程秀莲[3]将苯酚、甲醛和乙二胺，通过不对称缩合，得到改性T31固化剂，可在室温(25℃)固化环氧树脂.上述2种固化剂活性高，但固化后树脂韧性较低.

脂肪胺和低分子量聚酰胺类固化剂具有柔性直链分子结构，可以提高树脂韧性，但抗压、抗弯强度比芳香胺固化树脂低；而芳香胺固化剂具有刚性分子结构，固化树脂抗压、抗弯强度较高，但韧性较低.因此研究既具有中温室温固化性能，又

收稿日期：2006-01-19

作者简介：杨 洋(1981－)，男，云南昆明人，硕士生，chengong@buaa.edu.cn.

能够提高环氧树脂韧性的新型固化剂，具有重要意义.本文结合脂肪胺与芳香胺结构特点，设计并合成了新型固化剂双(2-羟基-3-胺乙基胺甲基-5-壬基苯基)甲烷(BA)，期望同时具有中温固化和增韧性能.

1 实验部分

1.1 主要原料及实验仪器

对壬基酚，中国医药公司；乙二胺、固体甲醛，北京益利精细化学品有限公司；甲醛溶液，北京旭东化工厂；环氧树脂E51，北京万和公司；间苯二甲胺(*m*-XDA)，长沙化工研究所；核磁共振谱(^{1}HNMR)，AL-300型，日本；红外光谱(IR)，NEXUS-470型，德国；DSC-SP型差示扫描量热仪和DMA-Ⅴ型动态力学分析仪，美国流变科学公司.

1.2 固化剂合成

固化剂BA合成路线如图1所示.将7.50 g中间体双(1-羟基-4-壬基-苯基)甲烷(BP，按Nifantev[4]方法合成)和0.70 g乙二胺加入到100 mL多聚甲醛的甲苯溶液中，升温至60℃，搅拌溶解；升温回流20 h，减压除去溶剂，乙酸乙酯溶解并以饱和食盐水洗至中性，经无水硫酸钠干燥，除去溶剂，得到淡黄色粘稠液体2.40 g，产率25.5%，^{1}HNMR，IR表征.

为了与BA对比分析，本文还合成了固化剂NA[5]，合成路线如图2所示.将对壬基酚、甲醛和乙二胺在甲苯溶液中回流，精制后可得产物NA.

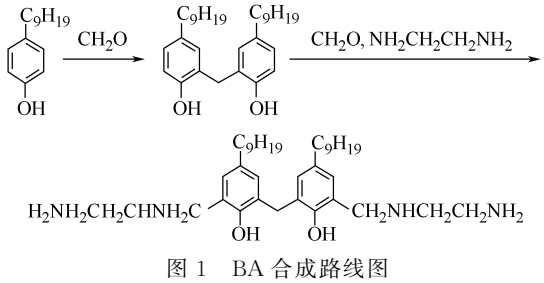


图1 BA合成路线图

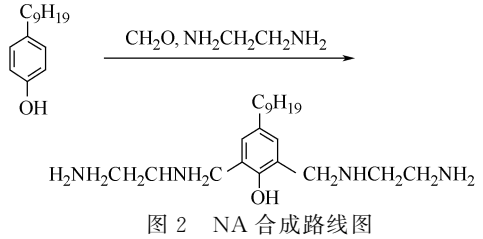


图2 NA合成路线图

1.3 树脂固化与性能测试

固化剂胺值测定：盐酸滴定法[6].

树脂凝胶时间测定：平板小刀法[6].

树脂固化：取适量固化剂溶于二氯乙烷，与环氧树脂胶液混合均匀，低温减压下溶剂挥发，在60℃固化10 h，再升温至120℃固化4 h.

差示扫描量热(DSC)：氮气保护，升温速率10℃/min.

动态力学分析(DMA)：氮气保护，升温速率5℃/min，频率1 Hz.

力学性能测试：按照GB/2567-2571标准测试.

2 结果与讨论

2.1 BA的结构表征

IR：如图3所示，3 426 cm^{-1}为羟基伸缩振动吸收峰；3 261 cm^{-1}为胺基N—H伸缩振动吸收峰，3 100 cm^{-1}为苯环C—H伸缩振动吸收峰，2 957 cm^{-1}，2 870 cm^{-1}为甲基和亚甲基的特征峰；1 643 cm^{-1}为胺基N—H弯曲振动峰，1 593 cm^{-1}为苯环骨架C═C伸缩振动吸收峰，1 364 cm^{-1}处有仲胺基弯曲振动峰；874 cm^{-1}的吸收峰为苯环上孤立氢的特征峰.

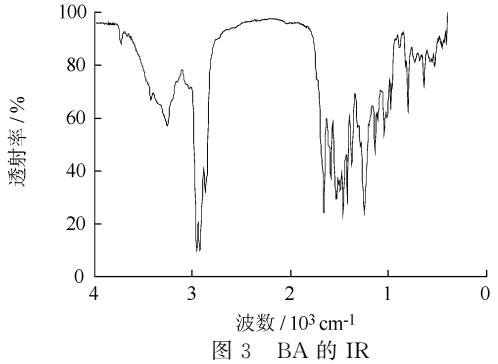


图3 BA的IR

^{1}HNMR($CDCl_3$)：δ 0.253～1.622 (38H，—C_8H_{17})，δ 1.965(8H，N—CH_2—CH_2—N)，δ 2.051 (4H，Ar—CH_2—C)，δ 3.768 (4H，Ar—CH_2—N)，δ 3.952 (2H，Ar—CH_2—Ar)，δ 4.356(6H，—NH_2，—NH—)，δ 6.012～6.205 (4H，ArH)，δ 8.131 (2H，—OH).

2.2 BA的固化反应特性

1) 固化剂用量.

BA胺值为552 mgKOH/g.选取胺基氢与环氧基团当量比为1∶1，1.5∶1，3∶1和6∶1的BA/E51混合物，其中BA质量分数分别为33.63%，43.19%，60.31%和75.23%，测定其固化DSC曲线，结果如图4所示，放热量及峰值温度见表1.

根据实验结果，BA质量分数为43.19%，即胺基氢与环氧基团当量比为1.5∶1时，固化放热

温度最高,放热量最大.此时,BA 的质量分数较为适宜.

2) 固化反应速率.

由 Flory 凝胶化理论[7]可知,固化反应凝胶时间 t_g 与反应温度 T 具有如下函数关系:

$$\ln t_g = C + E_a/RT \quad (1)$$

式中,C 为常数;E_a 为反应的活化能;R 为气体常数.BA 质量分数不同时,作 $\ln t_g$ 和 T^{-1} 的关系图见图 5.

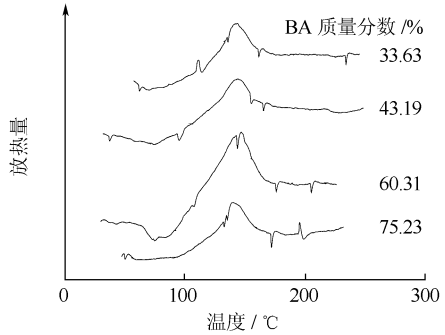


图 4　E51/BA 混合物的 DSC 曲线

表 1　BA 放热峰值温度

BA 质量分数/%	峰值温度/℃	放热量/(J·g^{-1})
33.63	139.5	78.5
43.19	146.9	172.0
60.31	144.1	119.9
75.23	143.7	111.9

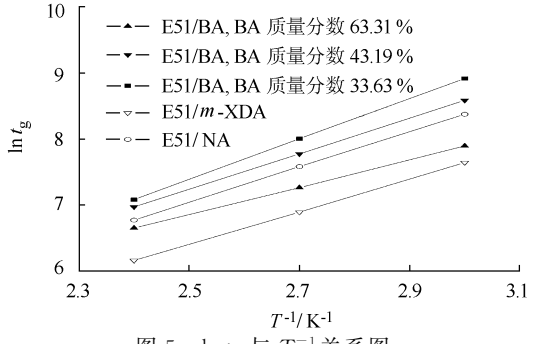


图 5　$\ln t_g$ 与 T^{-1} 关系图

实验中还选择了常用中温芳香胺固化剂 *m*-XDA 和 NA 作对比.其中 *m*-XDA 质量分数为 17.4%,是该体系固化剂的最佳质量分数[8],NA 质量分数为 31.69%,此时胺基氢与环氧基团当量比为 1.5∶1.由表 2 可见体系的表观活化能.

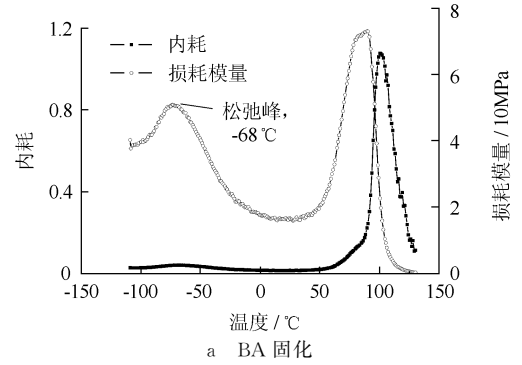
表 2　固化反应活化能

固化剂	质量分数/%	活化能/(kJ·mol^{-1})
BA	60.31	17.17
	43.19	22.29
	33.63	25.34
m-XDA	17.40	21.50
NA	31.69	22.16

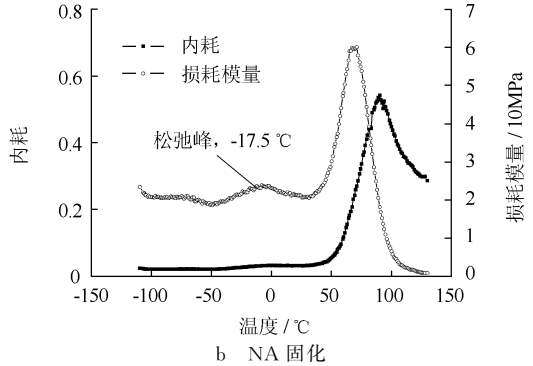
实验结果证明,当 BA 在体系中质量分数为 43.19%时,表观活化能与 *m*-XDA 和 NA 都相近;在该条件下,3 种固化剂活性相当,而 BA 固化反应速率比 *m*-XDA 和 NA 低,则是由于常数因子 C 不同所致.当 BA 质量分数进一步增加时,可以进一步提高反应速率,但固化后树脂中会有多余的胺基存在,会增加树脂吸水性,使固化后树脂的机械性能降低.因此,固化剂用量不宜过多.

2.3　固化后树脂的韧性

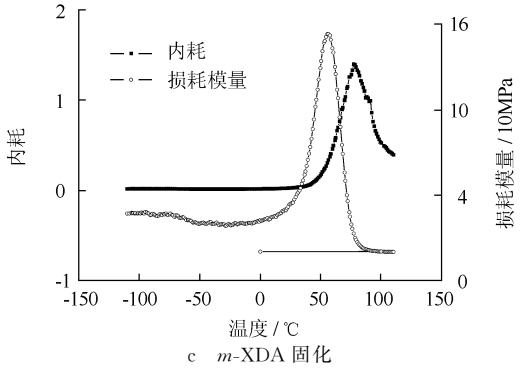
图 6 为 BA 固化环氧树脂、NA 固化环氧树脂和 *m*-XDA 的 DMA 图谱.3 种固化剂质量分数分别为 43.19%,31.69%和 17.4%.



a　BA 固化



b　NA 固化



c　*m*-XDA 固化

图 6　固化树脂 DMA 图谱

图 6 可见,BA 固化树脂在－68℃时,损耗模量有一明显的次级松弛峰(β-松弛),内耗曲线松

弛峰同样可以看到,这就证明 BA 固化的树脂存在次级松弛. NA 固化树脂在 -17.5℃也有该松弛峰,但强度比前者明显降低,而 *m*-XDA 固化树脂则没有该峰. 可见固化剂含有壬基的当量越高,次级松弛程度也越高. 这种次级松弛是由碳数较长壬基局部链段的曲柄运动产生的,它使得 BA 和 NA 固化树脂的韧性提高[9-10].

表 3 所示为 3 种固化树脂的各项力学强度. 由表 3 可知,BA 固化树脂与 *m*-XDA 相比,其冲击强度增加 0.55 kJ·m^{-2},提高了 36.91%;拉伸强度减少 5.44 MPa,压缩强度减少 4.93 MPa,弯曲强度减少 10.13 MPa,这 3 项强度减少量都在 10%以内,可见 BA 分子中的柔性基团对树脂机械性能的影响有限. 这是由于壬基作为固化树脂分子的侧基,不参与分子主链的成键与交联. 其作用只是使玻璃态分子产生次级松弛,以吸收外界的瞬间冲击能量,从而提高了树脂韧性,对其它力学性能影响不大.

表 3 环氧树脂力学性能

固化剂	冲击强度/(kJ·m^{-2})	拉伸强度/MPa	压缩强度/MPa	弯曲强度/MPa
BA	2.04	40.12	132.43	110.67
m-XDA	1.49	45.56	137.36	120.80
NA	1.86	42.34	130.66	108.68

BA 固化树脂与 NA 相比,除拉伸强度外各项性能都有所提高,而冲击强度增加了 0.18 kJ·m^{-2},提高程度最大. 原因是当 BA 和 NA 分别与环氧树脂等当量反应时,BA 所含壬基为 NA 的 2 倍,使得固化后树脂次级松弛更加显著,韧性也更高. 由此可以进一步证明壬基的次级松弛对树脂韧性提高是显著的.

3 结 论

1) 通过^{1}HNMR 和 IR 表征证明合成了新型活性环氧树脂固化剂 BA;

2) 根据 BA 质量分数不同时固化反应放热量和表观活化能,确定了固化剂最佳质量分数为 43.19%;

3) DMA 测试证明,BA 固化后树脂分子存在次级松弛,与 *m*-XDA,NA 固化树脂力学性能对比,由于固化剂分子 BA 本身结构的特点,分子中存在碳数较长的壬基,树脂固化后存在次级松弛效应,使得树脂韧性大大提高. 说明所合成的固化剂是一种具有增韧作用的新型中室温环氧树脂固化剂.

参考文献(References)

[1] Frigione M E, Mascia L. Ollgomeric and polymeric modifiers for toughness of epoxy resins[J]. Eur Polym J, 1995, 31(11):1021-1029

[2] Moon. Epoxy curing agent of phenol aldehyde reacted with polyamine:US,WO 00/08082[P]. 2000-02-17

[3] 程秀莲. T31 固化剂制备新工艺[J]. 粘接, 2003, 24(6):28-30
Cheng XiuLian. New technology of preparation T31 curing agent[J]. Zhanjie,2003,24(6):28-30(in Chinese)

[4] Nifantev E E. Cyclophosphites from oilgomethylenephenols [J]. Russion Journal of General Chemistry,2002,72(6):903-908

[5] 杨洋. 新型环氧固化剂的研究[D]. 北京:北京航空航天大学材料科学与工程学院,2006
Yang Yang. Study on novel curing agents for epoxy resins [D]. Beijing: School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics,2006(in Chinese)

[6] 叶朝阳. 苯并噁嗪中间体/蛭石插层纳米复合物热固化行为的研究[J]. 高分子学报,2004,4(2):208-212
Ye Zhaoyang. Study on curing behavior of polybenzoxaine/vermiculite nanocomposite[J]. Acta Polmer Sinica,2004,4(2):208-212(in Chinese)

[7] 徐卫兵. Avrami 法研究环氧树脂/蒙脱土/咪唑纳米复合材料的固化动力学[J]. 功能高分子学报,2001,14(3):66-70
Xu Weibing. Study on cure kinetics of epoxy resin/montmorillonite/imidazole nanocomposite by avrami equation[J]. Journal of Fuction Polymers,2001,14(3):66-70(in Chinese)

[8] 王德生. 间苯二胺固化环氧树脂凝胶现象研究[J]. 西安交通大学学报,2000,34(5):1-4
Wang Desheng. Gel phenomena of epoxy cured with metaphenylene diamine[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2000,34(5):1-4(in Chinese)

[9] Heux L, Halary J L. Dynamic mechanical and 13CNMR investigations of molecular motions involved in β relaxation of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines[J]. Polymer,1997,38:1767-1778

[10] Bershtein V A, Peschanskaya N N. The sub-Tg relaxation in pure and antiplasticized model epoxy networks as studied by high resolution creep rate spectroscopy[J]. Polymer,1999, 40: 6687-6698

(责任编辑:文丽芳)