

大体积环氧树脂的固化制备与性能研究

左 联 杨进超 杜广报 蔡溪南 杨奔奔

(西北核技术研究所,西安 710024)

摘 要 采用双酚 A 型 E-51 环氧树脂与三乙烯四胺固化剂进行固化反应,研究了大体积环氧树脂固化反应的温升变化规律及性能。结果表明:固化反应温度越高,环氧树脂胶液的固化时间越短且胶液黏度会随着固化反应温度的升高而降低;固化反应温度为 49.2℃ 时,环氧树脂胶液黏度最低,为 194mPa·s,流动性最好。大体积环氧树脂最佳实验配方为环氧树脂 120kg、邻苯二甲酸二丁酯 14.4kg、丙酮 9.6kg、三乙烯四胺 4.98kg、2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚(DMP-30) 0.24kg。

关键词 环氧树脂,固化反应,黏度,促进剂

Study on cure preparation and property of bulk epoxy resin

Zuo Lian Yang Jinchao Du Guangbao Cai Xi'nan Yang Benben

(Northwest Institute of Nuclear Technology,Xi'an 710024)

Abstract Using bisphenol A epoxy resin and triethylene tetramine curing agent,the temperature rise and other properties of epoxy resin in curing reaction were studied.The results showed that the higher the curing temperature,the curing time of solution was shorter,and the viscosity decreased.At the temperature of 49.2℃,the viscosity value was the lowest of 194mPa·s and the fluidity was the best.The optimum experimental formula for large volume epoxy resin were 120kg of epoxy resin,14.4kg of dibutyl phthalate,9.6kg of acetone,4.98kg of triethylene tetramine,and 0.24kg of 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl)phenol(DMP-30).

Key words epoxy resin,curing reaction,viscosity,accelerator

在众多树脂基体材料中,环氧树脂是用量最多的热固性树脂材料之一,它可赋予复合材料优异的物理性能和化学性能。环氧树脂具有粘接性能强、耐溶剂性良好、电绝缘性优良、力学性能优异等特点,广泛应用于航空航天、船舶、土木建筑及机械制造等领域^[1-3]。

目前对环氧树脂的研究与应用主要采用小剂量、小体积的方式,而有关大体积、质量超过百公斤级的环氧树脂固化反应研究与应用的报道较少。本研究以常用的双酚 A 型 E-51 环氧树脂和脂肪胺为固化体系,在常温下制备了体积不同的环氧树脂固化体,并对固化剂掺量进行了优化,研究了固化剂、稀释剂和促进剂对环氧树脂固化反应的影响,确定了适合大体积固化的环氧树脂配方。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

双酚 A 型 E-51(牌号 WSR618)环氧树脂,环氧

值 0.51~0.54,黏度 10000~16000mPa·s(25℃),工业级,南通星辰合成材料有限公司;丙酮,分析纯,天津永晨精细化工有限公司;二甲苯,工业级,济南奥晖化工有限公司;邻苯二甲酸二丁酯(简称二丁酯),分析纯,天津致远化学试剂有限公司;乙二胺和三乙烯四胺,分析纯,天津北联精细化学品开发有限公司;2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚(DMP-30),昆山绿循化工。

微机液压压力试验机(WEY-3000 型),上海华龙测试仪器厂;数字式粘度计(DV-79 型),上海安德仪器设备有限公司;无纸记录仪(RX6008C-B-S 型),杭州美控自动化技术有限公司;热电偶(Pt-100 型,温度 -200~450℃),上海钰莱仪器仪表有限公司。

1.2 制备过程

在搅拌釜中加入双酚 A 型 E-51 环氧树脂、稀释剂丙酮和二丁酯,搅拌约 3min,然后加入固化剂乙二胺或者三乙烯四胺以及促进剂 DMP-30,搅拌

5min,充分搅拌后将所得环氧树脂胶液倒入容器静置反应,得到大体积环氧树脂胶液样品。

1.3 性能测试

采用微机液压压力试验机测试样品的抗压强度;采用数字式粘度计测试样品的温度和黏度。固化时间通过压痕法测定^[4],时间间隔为 1min,当探针不能穿透样品表面时即视为固化。实时观察样品的固化时间,待固化完全后脱模。

2 结果与讨论

2.1 固化剂对环氧树脂固化反应的影响

环氧树脂是指分子中含有 2 个或 2 个以上具有反应活性环氧基的树脂材料,呈线性结构,未与固化剂形成三维网状结构之前,其无法交联固化发挥粘接作用^[5-6]。胺类固化剂是环氧树脂固化反应中常用的常温固化剂,本研究选取乙二胺和三乙烯四胺作为固化剂进行实验,通过实验筛选出适宜的固化剂和实验配比。表 1 为 2 种固化剂对环氧树脂固化反应的影响。

表 1 乙二胺和三乙烯四胺对环氧树脂固化反应的影响

样品编号	E-51/g	丙酮/g	乙二胺/g	三乙烯四胺/g	固化状态
B1	100	10	5.5		28h
B2	100	10	5.8	—	20h
B3	100	10	6.1	—	发泡
B4	100	10	—	7	2.5d
B5	100	10	—	8	1.5d
B6	100	10	—	9	24h
B7	100	10	—	10	发泡

从表 1 可知:当乙二胺掺量为 5.8g 时,样品 B2 固化状态较好,其固化反应时间为 20h;而当乙二胺掺量为 6.1g 时,样品 B3 固化反应中出现发泡现象,由此可知乙二胺的掺量范围较窄,不易控制。因三乙烯四胺中含有的活泼 H 数量比乙二胺少,其反应活性比乙二胺低,所以三乙烯四胺的掺量可控范围大且环氧树脂固化状态较好。因此,选取三乙烯四胺作为环氧树脂固化剂,其适宜掺量为环氧树脂质量的 7%~9%。

2.2 稀释剂对环氧树脂固化反应的影响

在环氧树脂胶液中添加一定的稀释剂,可以减少固化剂与环氧树脂的接触面积,延缓固化反应,防止温升增加过快。选取丙酮和二甲苯作为稀释剂进行对比实验,2 种稀释剂对环氧树脂固化反应的影响见表 2。从表 2 可以看出,二甲苯掺量为 15~50g 时,样品 A5—A8 固化反应过程中存在爆聚和分层

发泡现象。与二甲苯相比,丙酮掺量为 10~16g 时,样品 A1—A4 固化状态较好,尤其是当丙酮掺量为环氧树脂质量的 10%时,所需丙酮的用量最少,样品固化反应时间最短。由于丙酮有一定的毒性和较强的刺激性,因此选用二丁酯作为稀释剂取代部分丙酮。此外,二丁酯还可以作为增韧剂,使环氧树脂的脆性得到一定程度的改善。由表还可以看出,在固化反应过程中,当二丁酯与丙酮质量比为 2:3 时,样品固化反应时间最短,为 5h。

表 2 丙酮和二甲苯对环氧树脂固化反应的影响

样品 编号	E-51/ g	二甲苯/ g	丙酮/ g	二丁酯/ g	乙二胺/ g	固化 状态
A1	100	—	10	—	5.8	20h
A2	100	—	12	—	5.8	1d
A3	100	—	14	—	5.8	1.5d
A4	100	—	16	—	5.8	2d
A5	100	15	—	—	5.8	爆聚
A6	100	20	—	—	5.8	爆聚
A7	100	40	—	—	5.8	上下分层
A8	100	50	—	—	5.8	轻微发泡
A9	100	—	7	3	5.8	12h
A10	100	—	6	4	5.8	5h

2.3 促进剂对环氧树脂固化反应的影响

为加速脂肪胺与环氧基团的固化反应,常加入一定的促进剂,DMP-30 作为含苯酚类促进剂,可以有效地促进脂肪胺与环氧基团的固化反应。实验过程中加入适量 DMP-30,减少三乙烯四胺的掺量,可以有效控制反应的进行。表 3 为促进剂 DMP-30 对环氧树脂固化反应的影响。

表 3 促进剂 DMP-30 对环氧树脂固化反应的影响

样品 编号	E-51/ g	二丁酯/ g	丙酮/ g	三乙烯 四胺/g	DMP-30/ g	固化反应 温度/℃	固化时 间/h
D1	500	30	20	22.5	5.00	82	8
D2	500	30	20	22.5	3.75	65	15
D3	500	30	20	22.5	2.50	48	28

促进剂掺量越大,环氧树脂胶液的固化反应时间越短。原因在于促进剂的含量决定了交联活性,从而影响了固化反应的起始温度和反应进度。由表 3 可知:DMP-30 掺量不同时,样品均可以完全固化。综合考虑固化反应温度和固化反应时间,可知样品 D2 的原料配比适宜,即 DMP-30 掺量为 3.75g 时(DMP-30 掺量占环氧树脂质量 0.75%),样品固化时间为 15h,固化反应温度为 65℃。

2.4 大体积环氧树脂固化反应研究

不同体积、不同形状以及散热方式和散热速度不同的环氧树脂在固化反应过程中,其固化反应温升和固化度都会受到一定程度的影响。分别选取 0.5kg、2.5kg、12.5kg、60kg 和 120kg 环氧树脂进行试配,大体积环氧树脂固化反应实验配方见表 4。样品 E1—E4 为一次搅拌后放入容器中固化;样品 E5—E10 分 3 次搅拌,最后倒入 50cm×50cm×50cm 的钢槽,在钢槽中心位置插入温度传感器,并用无纸记录仪连续监测固化反应温度。大体积环氧树脂样品 E1—E10 的固化反应温升曲线图如图 1 所示。

表 4 大体积环氧树脂固化反应实验配方

样品 编号	E-51/ kg	二丁酯/ kg	丙酮/ kg	三乙烯 四胺/kg	DMP-30/ kg	固化时 间/d
E1	0.5	—	0.075	0.040	—	2
E2	2.5	—	0.500	0.175	—	3
E3	12.5	—	3.125	0.875	—	4
E4	60	7.2	4.800	2.400	—	6
E5	120	14.4	9.600	6.000	—	6
E6	120	14.4	9.600	5.400	1.20	0.15
E7	120	14.4	9.600	5.400	0.60	0.25
E8	120	14.4	9.600	5.040	0.36	3
E9	120	14.4	9.600	4.980	0.24	7
E10	120	14.4	9.600	4.800	0.12	10

实验过程中随着环氧树脂胶体体积的不断增大,稀释剂、固化剂和促进剂的掺量相应也要调整,以防止环氧树脂固化过程中由于体积效应放出大量的热,产生爆聚、发泡和内应力变形等不利影响。结合表 4 和图 1 可以看出,固化反应温度越高,样品固化时间越短。这是因为固化反应温度越高,分子链的活动能力越强,分子碰撞几率越高,固化时间也就越短^[7]。但固化反应温度超过 80℃,样品容易发泡分层和爆聚,从而失去固化性能。大体积环氧树脂样品 E9 的固化时间相对较短为 7d,最高反应温度为 51.1℃,固化反应温度低,样品内部不易形成内应力,可以避免开裂。通过研究固化反应温度与固化反应时间的关系,最终确定大体积环氧树脂最佳实验配方:环氧树脂 120kg、二丁酯 14.4kg(占环氧树脂质量 12%),丙酮 9.6kg(占环氧树脂质量 8%),三乙烯四胺 4.98kg(占环氧树脂质量 4.15%),DMP-30 为 0.24kg(占环氧树脂质量 0.2%)。使用该配方制备的大体积环氧树脂固化性能较好,抗压强度达到 54MPa。

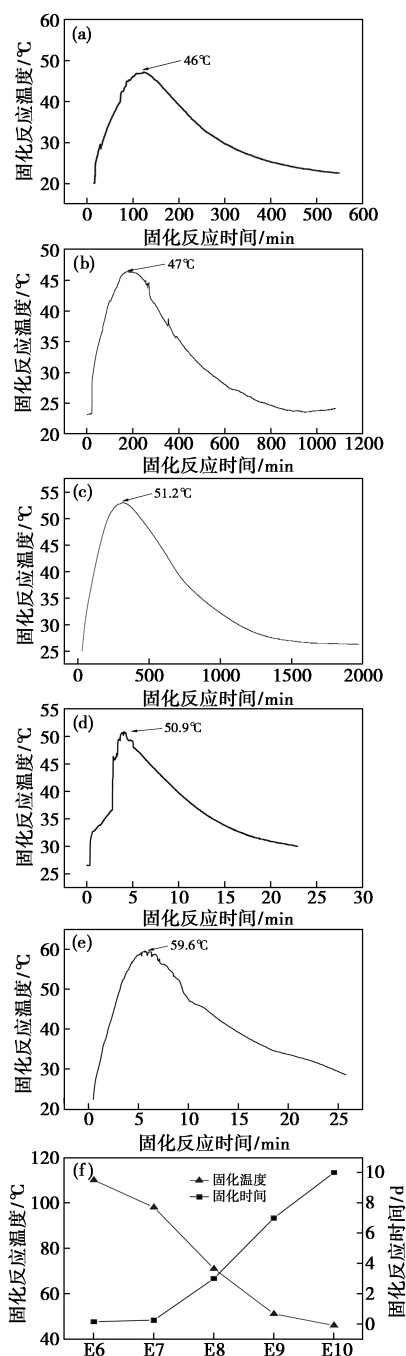


图 1 大体积环氧树脂样品 E1—E10 的固化反应温升曲线图

[(a)样品 E1;(b)样品 E2;(c)样品 E3;(d)样品 E4;
(e)样品 E5;(f)样品 E6—E10]

图 2 为大环氧树脂样品 E9 的固化反应温度与黏度曲线图。从图可知,随着固化反应温度的升高,样品黏度不断降低。这是因为环氧基团开环的速率大于固化交联的速率,环氧基团越少,样品流动性越强。超过最高固化反应温度时,随着固化反应温度的降低,样品黏度反而升高,这是由于固化交联的速率大于环氧基团开环的速率,此时交联固化体逐渐

增多,样品流动性下降。由图2可知:大体积环氧树脂样品E9的最高固化反应温度($T_{\max}$)为51.1℃,黏度小于310mPa·s;在固化反应时间为5.3h、固化反应温度为49.2℃条件下,样品黏度最低,为194mPa·s。

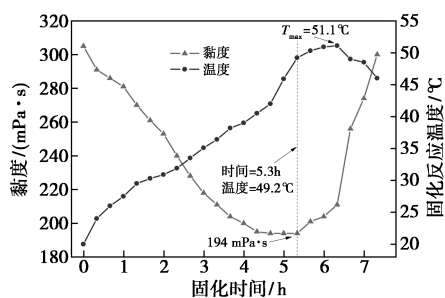


图2 大环氧树脂样品E9的固化反应温度与黏度曲线图

3 结论

(1)三乙烯四胺固化反应活性比乙二胺低,其掺量范围更宽,固化反应更易控制;丙酮的稀释效果优于二甲苯,二丁酯可替代部分丙酮,且二丁酯与丙酮的最佳掺量比为2:3;DMP-30可促进三乙烯四胺与环氧树脂的固化反应,当环氧树脂用量为500g, DMP-30掺量为3.75g,即掺量为环氧树脂质量0.75%时,环氧树脂固化效果最佳。

(2)固化反应温度越高,环氧树脂的固化时间越短且黏度随着固化反应温度的升高而降低;固化温度为49.2℃,环氧树脂黏度最低,为194mPa·s,流动性最好。

(3)通过研究固化反应温度与固化反应时间的关系,确定大体积环氧树脂最佳实验配方:环氧树脂120kg、二丁酯14.4kg(占环氧树脂质量12%),丙酮9.6kg(占环氧树脂质量8%),三乙烯四胺4.98kg(占环氧树脂质量4.15%),DMP-30为0.24kg(占环氧树脂质量0.2%)。

参考文献

- [1] 陈平,刘胜平,王德中.环氧树脂及其应用[M].北京:化学工业出版社,2011.
- [2] 陈平,刘胜平.环氧树脂[M].北京:化学工业出版社,1999.
- [3] 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.
- [4] Ham Y R, Kim S H, Shin Y J, et al. A comparison of some imidazoles in the curing of epoxy resin[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2010, 16(4): 556-559.
- [5] Clayton May. Epoxy resins: chemistry and technology (2nd edition)[M]. New York: Routledge, 1988: 1288.
- [6] 胡玉明.环氧固化剂及添加剂[M].北京:化学工业出版社,2011.
- [7] 张宝华,叶俊丹,陈斌,等.固化温度对环氧树脂固化物性能的影响[J].塑料工业,2009,37(9):64-66.
- [8] 田云峰,李珍,王洋,等.石蜡/不同粒径膨胀石墨复合相变储热材料的制备和性能[J].材料研究学报,2015,29(4):262-268.
- [9] 陆威,吴永卫.纳米铝粉/石蜡/膨胀石墨复合相变材料的制备及性能研究[J].热能动力工程,2017,32(2):101-105.
- [10] 徐杰成,王家俊.氧化铝填充LLDPE复合材料的导热性能研究[J].浙江理工大学学报,2008,25(5):512-515.
- [11] Vinod V S, Varghese S, Kuriakose B. Aluminum powder filled nitrile rubber composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 91(5): 3156-3161.
- [12] 周文英,丁小卫.导热高分子材料[M].北京:国防工业出版社,2014.
- [13] Tian Y, Zhen L I, Yang W, et al. Preparation and performance of a phase change heat storage composite of paraffin/different particle sized expanded graphite[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2015, 29(4): 262-268.
- [14] Ahmet Sari K. Thermal energy storage system using some fatty acids as latent heat energy storage materials[J]. Energy Sources, 2001, 23(3): 275-285.
- [15] Karaipekli A, Sari A. Preparation, thermal properties and thermal reliability of eutectic mixtures of fatty acids/expanded vermiculite as novel form-stable composites for energy storage[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2010, 16(5): 767-773.
- [16] 王继芬.含无机纳米颗粒复合相变储能材料的制备及热性能研究[D].上海:华东理工大学,2011.
- [17] 胡芑,于晶晶,王向往.棕榈酸/膨胀石墨复合相变材料的制备及性能研究[J].工程热物理学报,2017,38(3):464-469.
- [18] 郑文娟.石蜡/铜纳米粒子复合相变材料储热性能的研究[D].青岛:青岛科技大学,2012.

收稿日期:2018-04-16

修稿日期:2019-05-12

收稿日期:2018-03-29

修稿日期:2019-06-18