

# 低放热、低粘度、高韧性改性脂环胺环氧固化剂的性能研究

段华军<sup>1</sup> 王 钧<sup>1</sup> 杨小利<sup>1</sup> 王 翔<sup>1</sup> 黄茂喜<sup>2</sup>

(1. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430074; 2. 武汉森茂精细化工有限公司, 武汉 430223)

**【摘要】**通过对改性脂环胺固化剂 WZH-155 的固化、物理机械性能研究, 表明该类固化剂具有低放热、低粘度、高韧性和室温固化环氧树脂的特点, 适合于玻璃钢手糊成型工艺及其他大型工程的户外施工。

**【关键词】**环氧树脂; 固化剂; 低放热; 低粘度; 高韧性

## 1 前言

环氧树脂固化剂按固化温度可分为室温固化型、中温固化型、高温固化型与潜伏性固化型。室温固化剂中最常用的是各种多元胺及其改性多元胺, 胺类固化剂反应活性高, 固化速度快, 不需采用任何加热措施, 即可使环氧树脂在常温条件下迅速凝胶、固化; 由于在固化过程中固化反应会产生大量的热量, 这种反应特点决定了它们在工程应用上不可避免的一些缺点: 如适用期短, 施工厚度较大时容易引起爆聚, 一次配料量不能太多等。虽然各种改性胺(如 591、593、低分子量聚酰胺等)对其缺点有所改进, 但其效果有限, 还是不能很好的满足工程应用的要求。笔者针对环氧树脂室温固化剂存在活性高、操作期短的缺点, 通过在胺分子上引入拉电子的钝化官能团的改性方法, 合成了一类新型环氧树脂室温固化剂, 该类固化剂具有低放热、低粘度及高韧性的特点, 在作为固化剂的同时还可以起到很好的稀释和增韧作用。本文测试了该类固化剂固化普通双酚 A 型环氧树脂的固化放热性能、粘度特性、弯曲强度、冲击韧性及其他力学性能。

## 2 实验部分

### 2.1 主要原材料

CYD-128 环氧树脂: 岳阳石化环氧树脂厂; 改性脂环胺固化剂 WZH-155: 武汉森茂精细化工有限公司; 乙二胺: 北京益利精细化学品有限公司; 玻璃纤维方格布, 0.4mm 厚: 珠海玻璃纤维厂。

### 2.2 测试项目

#### 2.2.1 固化放热性能

对比测试了普通胺类固化剂与改性脂环胺固化剂 WZH-155，固化 CYD-128 环氧树脂凝胶时间与固化放热曲线。

设备：Pyris 1 DSC，美国 PerkinElmer 公司；测试温度范围：50℃~150℃；升温速率：5℃/min。

### 2.2.2 粘度

测试了固化剂的粘度及胶液粘度随时间的变化。

设备：NDJ-8 型数显式粘度计：上海精密科学仪器有限公司，温度：室温 33℃

### 2.2.3 冲击韧性

测试了树脂浇铸体的冲击强度，并对冲击后试样的横断面进行了形貌分析。

设备：CHARPY X CJ-40 型冲击试验机，承德实验仪器厂；

### 2.2.4 浇铸体及玻璃钢板材的力学性能

测试了树脂浇铸体及玻璃钢板材的各项力学性能。测试方法：参照相应国家标准进行。

设备：RGT-30 型微机控制电子万能材料试验机，深圳瑞格尔有限公司；CS101-3EBN 型烘箱：重庆永恒实验仪器厂。

## 3 结果分析与讨论

### 3.1 乙二胺与改性脂环胺固化剂 WZH-155 的凝胶时间和固化放热性能对比

#### 1、凝胶时间

在室温为 33℃ 条件下，将计算量的两种固化剂分别加入 150 克 CYD-128 环氧树脂中，测得凝胶时间与固化状况分别为：

乙二胺 15min，在固化过程中发生爆聚，爆聚后的情况见图 1；

WZH-155' 改性脂环胺固化剂 40min，固化产物完好，见图 2。



图 1 乙二胺固化 CYD-128 环氧树脂



图 2 WZH-155 固化 CYD-128 环氧树脂

试验结果表明, 改性脂环胺固化剂 WZH-155 与环氧树脂的混合料凝胶时间长, 有足够长的操作时间, 固化产物不易发生爆聚和开裂。

## 2、固化放热曲线

普通胺类固化剂与改性脂环胺固化剂 WZH-155 固化 CYD-128 环氧树脂的固化放热曲线如图 3、4 所示:

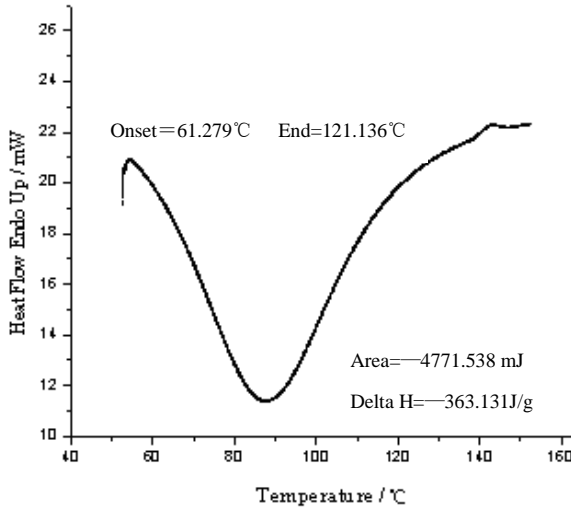


图 3 二乙烯三胺固化环氧树脂的 DSC 曲线

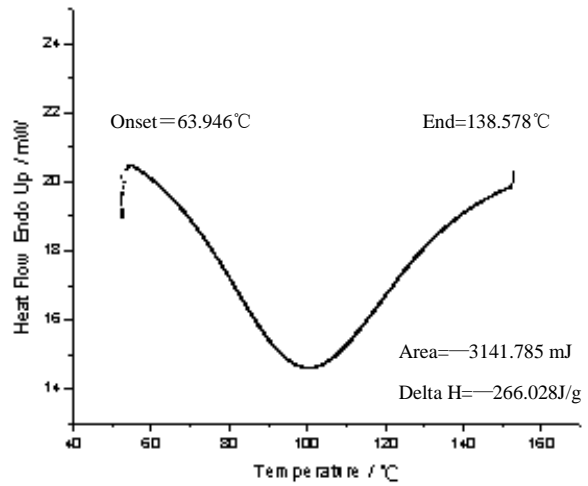


图 4 WZH-155 固化环氧树脂的 DSC 曲线

由图 3 和图 4 可知, 普通胺类固化环氧放热峰较尖锐, 说明大量的热在短时间内释放出来, 放热集中, 放热总量 (Area) 大, 达 4771.538 mJ, 热焓 ( $\Delta H$ ) 高达 363.131 J/g; 而改性脂环胺固化剂 WZH-155 固化环氧放热峰较宽。其放热总量小, 仅为 3141.785 mJ, 热焓也低, 比普通胺放热减少了 27%, 因此, 改性脂环胺固化剂 WZH-155 的活性要低得多, 固化温和, 适用期长, 不易产生暴聚和开裂。

## 3.2 固化剂的粘度及胶液的粘度变化特性

在室温为 29°C 时, 对改性脂环胺固化剂 WZH-155 及改性胺与 CYD-128 环氧树脂树脂体系的粘度进行了测试。

测试结果表明, 改性脂环胺固化剂 WZH-155 的粘度为 29 mPa·s, 约为低分子量聚酰胺固化剂的 1/3。

图 5 是 CYD-128 环氧树脂中加入 45% (wt) 改性脂环胺固化剂 WZH-155 后粘度随时间的变化曲线。

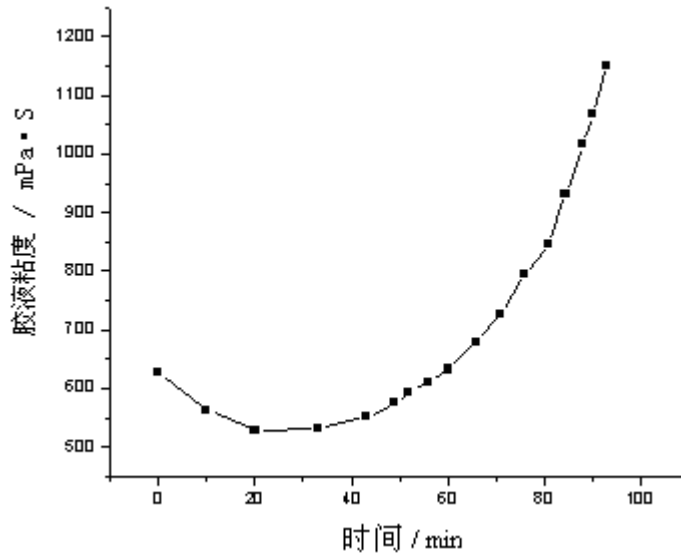


图 5 环氧树脂中加入改性脂环胺固化剂 WZH-155 后粘度随时间变化曲线

由图可以看出, CYD-128 环氧树脂中加入 45% 改性脂环胺固化剂 WZH-155 后粘度先变小后逐渐增大。胶液初始粘度只有 626 mPa · S, 约 20min 后, 达到最小值 528 mPa · S, 直到 90 min 后, 其粘度达到 1067 mPa · S。由此可见, 在温度为 29℃ 条件下, 在 1h 的时间中树脂粘度均在 630mPa · S 以下, 说明树脂可操作时间大于 1h。

### 3.3 改性胺固化普通环氧树脂的冲击韧性

从表 1 可知, 改性脂环胺固化剂 WZH-155 固化 CYD-128 环氧树脂的冲击强度高达 23KJ/m<sup>2</sup> 以上, 是乙二胺固化环氧树脂冲击强度的两倍。

图 6 与图 7 是两种固化剂固化普通环氧树脂冲击试样的断面形貌图。



图 6 改性脂环胺固化剂 WZH-155 固化 CYD-128 环氧树脂



图 7 乙二胺固化 CYD-128 环氧树脂试样冲击后的断面形貌

从图 6 与图 7 可以看出, 改性脂环胺固化剂 WZH-155 固化 CYD-128 环氧树脂试样冲击后

的断面凹凸不平，属于韧性断裂。而乙二胺固化环氧树脂的冲击断面光滑，明显属于脆性断裂。因此，改性脂环胺固化剂 WZH-155 的韧性好，可以起到增韧的效果。

### 3.4 树脂浇铸体与玻璃钢板材的力学性能对比

改性脂环胺固化剂 WZH-155 固化 CYD-128 环氧树脂浇铸体与用其糊制玻璃钢板材(玻璃布含量 53% wt) 的力学性能测试结果见表 1 和表 2。

表 1 改性脂环胺固化剂 WZH-155 固化 CYD-128 环氧树脂浇铸体的力学性能

测试项目	测试结果
拉伸剪切强度 (钢—钢) / MPa	18.6
拉伸强度 / MPa	71.48
拉伸弹性模量 / GPa	2.90
断裂伸长率 / %	4.36
弯曲强度 / MPa	88.44
弯曲弹性模量 / GPa	3.02
压缩强度 / MPa	103.40
冲击韧性 / KJ/m <sup>2</sup>	23.08

表 2 WZH-155 固化剂固化 CYD-128 环氧树脂手糊玻璃钢板材的部分力学性能

测试项目	测试结果
拉伸强度 / MPa	273.42
拉伸弹性模量 / GPa	15.21
断裂伸长率 / %	1.87
弯曲强度 / MPa	298.98
弯曲弹性模量 / GPa	11.30

从表 1 可知，改性脂环胺固化剂 WZH-155 固化 CYD-128 环氧树脂浇铸体的强度、模量都较高，断裂伸长率和冲击韧性也很好，可见其综合力学性能较优秀。

从表 2 可看出，改性脂环胺固化剂 WZH-155 固化 CYD-128 环氧树脂手糊玻璃钢板材的主要力学性能相当高，已经超出环氧树脂玻璃钢手糊工艺的性能要求。

## 4 结论

1、改性脂环胺固化剂 WZH-155 的凝胶时间长，固化放热缓慢，热焓低，不易产生爆聚

和开裂现象，适于一次配料量大的户外作业和施工。

2、改性脂环胺固化剂 WZH-155 的粘度低，其固化产物的冲击强度高，韧性好，因此，它可以起到稀释和增韧的双重作用，可以部分取代混合料中的稀释剂和增韧剂组分。

3、改性脂环胺固化剂 WZH-155 固化普通环氧树脂的综合力学性能优秀，手糊玻璃钢板材的主要力学性能大大高于普通胺类固化剂固化的环氧树脂玻璃钢，适合玻璃钢手糊及其他成型工艺。

#### **【参考文献】**

- [1] 王德中. 环氧树脂生产与应用. 北京：化学工业出版社，2001. 6
- [2] 欧阳国恩, 欧国荣. 复合材料试验技术. 武汉：武汉工业大学出版社，1993. 3
- [3] 肖卫东, 何培新. 环氧树脂胺类固化剂的改性. 胶体与聚合物, 2001, 19 (2)