复合材料学报 第17卷 第2期 5月 2000年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol 17 No. 2 May 2000

文章编号: 1000-3851(2000)02-0008-04

一种中温固化环氧树脂的研究

焦 剑, 蓝立文, 宁荣昌
(西北工业大学 化工系, 西安 710072)

摘 要: 利用苯胺-甲醛与双氰胺反应得到了一种改性产物。相对于双氰胺, 它在环氧树脂和某种低沸点溶剂中有良好的溶解性。在促进剂作用下, 可以在125℃左右固化环氧树脂, 固化后的浇铸体有良好的力学性能和耐湿热性。用该树脂体系可湿法制作复合材料预浸布, 其玻璃布复合材料在力学性能和耐湿热性能上可达到国外同类产品的水平。

关键词: 改性双氰胺; 中温固化; 溶解性; 复合材料; 耐湿热性
中图分类号: TB332; TQ 323.5 **文献标识码**: A

STUDY ON MODERATE TEMPERATURE CURING EPOXY RESIN

JIAO Jian, LAN Li-wen, NING Rong-chang
(Chemical Engineering Department of Northwest Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract: A new curing agent was synthesized by the reaction of phenylamine-formaldehyde and dicyanodiamide. It had better solubility in epoxy resin and in a kind of low boiling point than dicyanodiamide, and it could cure epoxy resin under about 125℃ with accelerator. The cured resin had good mechanical properties and moisture resistance. With this resin curing system, a pre-impregnating was obtained and the glass clothing composite had good mechanical properties and moisture resistance as the same product of abroad.

Key words: modified dicyanodiamide; moderate temperature curing; solubility; composite; moisture resistance

环氧树脂是复合材料重要的基体树脂之一, 赋予复合材料良好的力学性能和工艺性能, 在航空上的应用颇为广泛。作为复合材料基体的环氧树脂固化体系, 应具有一定的潜伏性, 即在室温时有一定的储存期, 而在较高温度如中温(125℃±5℃)时能快速固化。双氰胺是一种最为常用的潜伏性固化剂[1], 但它固化温度较高, 在环氧树脂和一些低沸点溶剂中的溶解性不好, 不利于湿法成型复合材料。国内外的资料中对它的溶解性和固化性能已作了大量的研究, 通过对双氰胺的改性和在固化体系中加入固化促进剂的方法可以解决上述的问题[2, 3, 4, 5]。本文采用了一种苯胺甲醛改性的双氰胺, 它可以溶解于丙酮和酒精的混合溶剂中, 并且在丙烯酸钝化咪唑的促进作用下, 可以在125℃固化环氧树脂。本文利用差动热分析(DSC)和凝胶特性的测试, 对它的固化反应进行了研究, 制定了合理的固化工艺, 测试了用该固化体系制作的浇铸体和复合材料性能, 并对它们的耐湿热性进行了研究。

1 实验部分

1.1 原材料

环氧树脂CYD-128, 双酚A型, 环氧值0.51; 玻璃纤维, 80支纱, E玻璃纤维, KH-550处理; 改性双氰胺, 土红色粉末, 熔程130~140℃, 自制; 促进剂, 甲基丙烯酸钝化2-乙基-4-甲基咪唑(EMI-2,4), 棕红色粘稠液体, 自制。

1.2 试样的制备

树脂体系的制备 按表1的配方称量各组份, 将环氧树脂、固化剂、促进剂混合均匀, 用于凝胶特性和DSC的分析。

浇铸体的制备 将配方的各组份混合均匀, 加热搅拌至溶解成透明状, 倒入准备好的玻璃模具中,

收稿日期: 1998-08-03; 收修改稿日期: 1998-11-30
作者介绍: 焦剑(1970), 女, 硕士, 讲师, 研究方向为树脂基复合材料。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

在烘箱中按固化工艺固化, 切割成所需尺寸的试样。

表 1　树脂体系的配方

Table 1　Formula of resin on study

配方	环氧树脂	固化剂	促进剂
配方 A	100	7	1
配方 B	100	9	1
配方 C	100	11	1

复合材料的制备　将固化剂溶于丙酮和酒精的混合溶剂中, 加入环氧树脂和促进剂, 混合均匀成透明的树脂溶液, 在缠绕机上制成单向预浸料。将预浸料在室温晾置 2～3 天, 使溶剂挥发, 按 0°方向铺层, 按一定工艺压制成单向复合材料, 压制压力为 10kgf/cm^2, 然后切割成所需试样。

1.3　性能的测试

凝胶特性用平板小刀法测试不同温度下的凝胶时间; DSC 分析在上海天平仪器厂生产 CDR-1 型差动热分析仪上进行, 以不同的升温速率做出热分析曲线; 玻璃化温度(T_g)用 DSC 方法测试; 吸水率为将试样(25mm ×30mm ×1mm)放于沸水中, 至吸水饱和时的吸水率; 力学性能按相应的国标测试; 吸水后的各项性能为将试样在沸水中煮 48h 后, 按上述有关标准测试得到的性能。

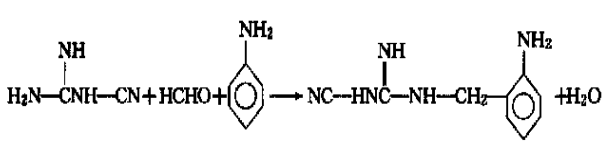
1.4　预浸料粘性的测定

将 25mm ×75mm 试样去掉脱模纸后贴到玻璃板上, 用橡皮辊辊压使贴合密实后, 再贴第二层, 然后将试样垂直放置 30min, 观察粘贴情况。

2　结果与讨论

2.1　溶解性

本文中采用了苯胺甲醛改性双氰胺, 其可能的反应式为:



由此可见, 由于在双氰胺上引入了其它的基团, 破坏了双氰胺的强结晶性, 使之熔点降低, 同时甲醛和苯胺的反应产物在丙酮中有一定的溶解性, 这会使改性后的双氰胺的溶解性变好。这种改性双氰胺在丙酮-酒精的溶解度可达 30%, 与环氧树脂和促进剂混合后呈透明液体, 在室温放半年以上无析出。

2.2　固化反应

为了研究改性双氰胺对环氧树脂的反应性能, 对这种体系进行了凝胶特性的测试和 DSC 分析。虽然改性双氰胺的反应活性由于胺基的引入而有所提高, 但在单独作为固化剂时, 固化环氧树脂的速度仍相当缓慢, 而且要求有较高的温度, 因而选用了甲基丙烯酸钝化的 EMI-2, 4 作为促进剂, 使所配制的环氧固化体系在室温下能够具有一定的储存期。

2.2.1　凝胶特性

本文中对上述三种配方在不同温度下的凝胶时间进行了测试, 相对应的凝胶时间-温度的关系曲线见图 1 所示。从图 1 可见, 随着改性双氰胺的用量的增大, 在所测试的温度范围内凝胶时间逐渐缩短, 这说明过多固化剂的加入, 会使体系的反应活性增大, 使之在室温时的储存期变短。

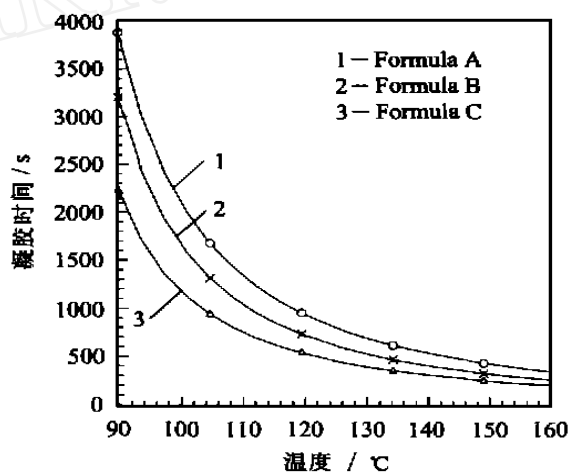


图 1　各配方的凝胶时间-温度关系曲线

Fig. 1　Relation of gel time-temperature to formula A, B and C

这三种配方在较低的温度(90～100℃)时都有较长的凝胶时间, 而在 100～125℃时凝胶时间变化相当快, 随着温度的进一步升高, 凝胶时间变化的趋势减缓。这说明该体系在室温时有一定的储存期, 在高温时则可迅速固化。

在测试过程中, 我们发现, 改性后的双氰胺并不是一开始就完全溶解于环氧树脂中, 而是随着固化时间的延长逐步溶解的, 可以说是边反应边溶解。因而我们认为它并不是一开始就完全参与了固化反应的, 而是随着反应的进行, 固化剂在环氧树脂中溶解扩散而逐步进行的。较多的固化剂就势必会使凝胶时间缩短。而且随着温度的升高, 固化剂在环氧树脂

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

中的溶解度增大, 从而使凝胶时间的变化呈现出先快后慢的趋势。

2.2.2　DSC 分析

本文对上述三个配方分别测试了它们的DSC曲线, 其结果见表 2。这三种配方都只有一个放热峰, 这说明本文所选用的固化剂和促进剂可以产生协同的效果。并且它们的峰值温度相差不大, 这可能与其固化是在固化剂溶于环氧树脂中后才开始进行有关。因而在连续升温的过程中, 固化剂用量与反应的放热峰温度关系不大。但较多的固化剂有可能使反应进行得更为完全, 使固化反应时的放热量增大, 并加快反应的进行。

表 2　DSC 分析　Table 2　Results of DSC

配方	T_i/℃	T_p/℃	T_f/℃	T_e/℃
配方A	96	145	190	123
配方B	95	146	195	124
配方C	93	148	198	125

T_i 为峰始温度, T_p 为峰顶温度, T_f 为峰终温度, T_e 为外推起始温度

本文对配方B 在不同升温速率(φ)进行了DSC分析[6], 做出了峰值温度(T)与升温速率的 T-φ图。将图外推到 φ= 0 时, 得到了本体系的凝胶温度(T_{gel})为 85℃, 固化温度(T_{cure})为 122℃, 后处理温度(T_{treat})为 165℃。综合上述的凝胶特性的结果, 我们发现在 100℃时已有较长的凝胶时间, 而在 125℃时的凝胶时间相当短, 因而本文中将固化工艺制定为: 100℃/2h+ 125℃/2h, 在上述工艺固化后, 再进行DSC 分析, 已不存在放热峰, 如图 2, 说明固化已进行完全。然后对试件切割, 在 140℃处理 2h, 以消除试样切割时造成的内应力。

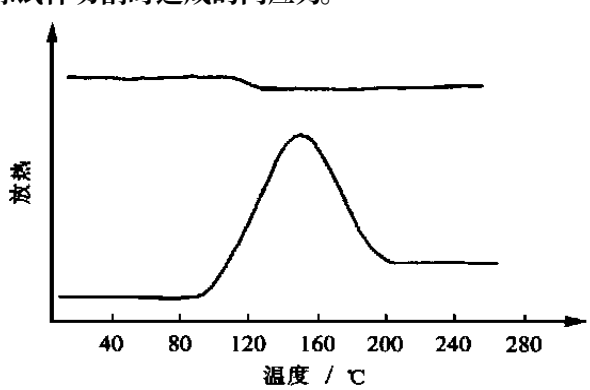


图 2　配方B 固化前后的DSC 分析

Fig. 2　DSC analysis to formula B before curing and after curing

2.3　贮存期

改性的双氰胺在结构中引入苯胺的胺基, 使它的反应活性提高, 相对于未改性的双氰胺固化体系, 室温时的储存期变差, 但仍有较好的贮存性。通过对预浸料的粘性的测试, 发现在室温贮存 10 天或在冰箱中贮存 3 个月仍有良好的粘性。

2.4　浇铸体的性能

在制作浇铸体时, 由于固化剂在环氧树脂中的溶解性较差, 需加热才能溶解, 因而在溶解的过程中体系发生了反应, 使粘度增加, 并且固化剂含量越多, 粘度增大得越快。因而配方C 制得的浇铸体的缺陷较多, 性能难以反映固化树脂本身的性能, 本文中不再列出, 而只列出了配方A 和配方B 在上述工艺下固化后的浇铸体性能, 结果见表 3。从表中数据可见, 配方B 的性能较好。较多的固化剂使固化产物的交联密度提高, 因而产物的力学性能, 耐热性能和耐水性能都会提高。

表 3　浇铸体的性能

Table 3　Properties of casting resin

项　目		配方A	配方B
弯曲强度 /MPa	室温	85.6	94.9
	水煮	66.7(77.9%)*	68.7(72.4%)*
冲击强度 /kJ·m^{-2}	室温	3.3	5.6
	水煮	5.8	13.3
HDT/℃	室温	98	116
	水煮	60	103
吸水率/%		6.11	4.10

* 括号内为强度保持率

水煮后, 水渗入到固化树脂的网络结构中, 使分子间的作用力减弱, 并且增大了链段运动的自由体积, 这会使固化产物的力学性能和耐热性降低。但对于冲击强度会由于水的增塑作用而有所提高。水煮后的弯曲强度保持率在 70% 以上, 仍能有一定的使用强度。

2.5　复合材料的性能

本文中分别测试了单向玻璃纤维复合材料和玻璃布复合材料的性能。

单向玻璃纤维复合材料在 0°方向上的性能值列于表 4 中。从测试结果我们发现, 在 80℃时, 单向复合材料的层间剪切强度维持 75% 以上, 在沸水中煮 48h 后可维持 60% 左右, 说明这一体系具有良好的耐湿热性。同时随着浇铸体热变形温度的提高, 其

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

湿热强度保持率有所提高。

表 4　单向纤维复合材料 0 方向的性能

Table 4　Properties of unidirectional composites in 0 °direction

项　目		配方 A	配方 B
层间剪切/MPa	室温	77.2	79.3
	水煮后*	52.1(67.5%)*	49.3(62.3%)
	80℃	58.8(76.11%)	64.1(80.82%)
	水煮后 80℃	34.5(44.4%)	39.3(49.6%)
弯曲强度/MPa	室温	1251	1298
	水煮后	856(68.4%)	829(63.7%)
拉伸强度/MPa	室温	948	875
	水煮后	692(73.0%)	757(86.6%)
拉伸模量/GPa		41.3	41.0

* 水煮后性能为在沸水中煮 48h 后立即测试值, 括号内为相对于室温干态的强度保持率。

复合材料的性能除受基体的影响外, 还受到纤维以及界面的影响。水的渗入不仅使界面受到破坏, 而且会使玻璃纤维的强度也有所下降, 这都会使复合材料水煮后的性能下降。

表 5 为脲促进双氰胺固化环氧树脂(1#)与本体系(2#)玻璃布复合材料的性能。双氰胺在丙酮、酒精等溶剂中的溶解性极差, 因而 1# 采用了热熔浸胶法, 改性双氰胺可以溶于丙酮和酒精的混合溶剂中, 因而 2# 采用湿法成型预浸料, 生产工艺较为简便。这两种体系的弯曲强度、层间剪切强度、拉伸强度在室温和水煮后相差不多, 仅是 80℃时的热强度略低一些。总体而言, 两者的性能基本相当。

表 5　1# 与 2# 玻璃布复合材料的性能比较*

Table 5　Properties comparison of 1# and 2# glass cloth reinforced composites

项　目		1#	2#
弯曲强度/MPa	室温	652	625
	80℃	485(74.5%)	323(51.7%)
	水煮后	397(60.9%)	413(66.1%)
弯曲模量/GPa	室温	22.1	21.7
	80℃	20.5(92.8%)	18.6(85.7%)
	水煮后	19.0(86.0%)	19.1(88.0%)
拉伸强度/MPa	室温	18.6	20.7
层间剪切强度/MPa	室温	55.8	50.4
	80℃	35.2(63.1%)	30.7(60.9%)
	水煮后	32.9(59.0%)	43.8(86.9%)

* 此处数据由北京 621 所提供。增强材料为法国进口斜纹玻璃布, 1# 树脂组成为, 混合环氧(E = 0.41) : dicy : 取代脲 = 100 : 4.4 : 4.4; 2# 树脂组成为, 混合环氧(E = 0.41) : 改性双氰胺 : 促进剂 = 100 : 7.3 : 0.81。两种复合材料采用相同的固化工艺。水煮性能为在沸水中水煮 48h 后的立即测试值。括号内为强度保持率。

3　结　论

(1) 通过苯胺-甲醛改性的双氰胺在环氧树脂和酒精与丙酮的混合溶剂中有良好的溶解性, 可以通过湿法制备预浸料。

(2) 在促进剂的作用下, 改性双氰胺可以在 125℃左右固化环氧树脂, 可以满足中温固化的需要。由于改性双氰胺固化环氧是在溶解的过程中进行的, 因而固化剂的量对固化反应的起始温度影响不大。

(3) 固化后的浇铸体有较好的综合性能。

(4) 该体系制备的复合材料有良好的室温性能和湿热性能, 可以满足使用的要求。

参　考　文　献

[1] 杨宝武. 环氧树脂固化剂[J]. 粘接, 1993, 14(4): 13～17, 10.

[2] Guthner Tomas, Hammer Benedikt. Curing of epoxy resins with dicyandiamide and urones[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 50(8): 1453～1459.

[3] Lin Y G, Santerean H, Pascault J P. Mechanism of reaction and properties relationships for dicyandiamide cured epoxy resins[J]. *Journal Polymer Science, Polymer Chemical Edition*, 1986, 24(10): 2171～2185.

[4] Bernard R L, Robert E S. The dicyandiamide cure of SP-25 epoxy resin accelerated by monuron. ADA 129667[R]. Army Materials and Research Center. Watertown, Massachusetts. 1983, 1～15.

[5] 焦剑, 蓝立文. 环氧树脂潜伏性固化剂的发展[J]. 粘接, 1997, 18(12): 5～10.

[6] 高家武, 周福珍, 刘士昕, 等. 高分子材料热分析曲线集[M]. 北京: 科学出版社, 1990. 43～45.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net