

双酚 A 型酚醛树脂改性双氰胺固化环氧树脂行为的研究

唐因¹, 杨又华¹, 邓静伟¹, 周建萍², 刘志雷², 刘光明²

(1. 国网江西省电力科学研究院, 南昌 330096; 2. 南昌航空大学, 南昌 330063)

摘要: **目的** 得到一种低温快速固化的潜伏性双氰胺固化剂。**方法** 利用红外光谱对合成的新型双酚 A 型酚醛树脂改性双氰胺潜伏性固化剂的结构进行表征, 研究双氰胺和酚醛不同配比对固化漆膜性能的影响, 采用示差扫描量热 (DSC) 分析研究改性后固化剂的活性、用量及固化温度。**结果** 双氰胺和酚醛较好的摩尔比为 0.6 : 1, 改性固化剂的最佳用量为 30% (相对环氧树脂的质量分数), 改性后的恒温固化温度为 127 ℃。**结论** 该配方合成的双酚 A 型酚醛树脂改性双氰胺固化剂具有最好的综合性能。

关键词: 酚醛; 双氰胺; 潜伏固化剂; 改性

中图分类号: TQ630.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)06-0144-05

Research on the Behavior of Dicyandiamide Modified by Bisphenol-A Type Phenolic Aldehyde Curing Epoxy Resin

TANG Nan¹, YANG You-hua¹, DENG Jing-wei¹, ZHOU Jian-ping², LIU Zhi-lei², LIU Guang-ming²

(1. State Grid Jiangxi Electric Power Research Institute, Nanchang 330096, China;

2. Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

ABSTRACT: **Objective** To obtain a latent, low-temperature and fast curing dicyandiamide agent. **Methods** A new latent curing agent of dicyandiamide modified by bisphenol A type phenolic aldehyde resin was synthesized and the structure was characterized by FTIR spectra. The impact of dicyandiamide dosage on product performance was investigated. The activity of the modified curing agent, the dosage and the curing temperature were studied with differential scanning calorimetry (DSC). **Results** The results showed that the suitable molar ratio of dicyandiamide and phenolic aldehyde was 0.6 : 1, the optimal dosage of the modified curing agent was 30% (relative to the epoxy resin mass fraction), and the constant curing temperature after modification was 127 ℃. **Conclusions** The resulting curing agent of bisphenol A phenolic resin modified dicyandiamide exhibited the best comprehensive performances.

KEY WORDS: phenolic aldehyde; dicyandiamide; latent curing agent; modification

利用双氰胺作为环氧树脂潜伏性固化剂制备的漆膜具有优良的物理机械性能和耐热性^[1-4], 但其存

收稿日期: 2014-06-14; 修订日期: 2014-08-25

Received : 2014-06-14; Revised : 2014-08-25

基金项目: 国家电网公司科技项目(521820130014)

Fund: Supported by State Grid Practical Project(521820130014)

作者简介: 唐因(1965—), 女, 高工, 主要研究方向为电力行业金属材料、高性能涂料。

Biography: TANG Nan(1965—), Female, Senior engineer, Majored in metal materials for electric system and high performance coating.

在固化温度高、与环氧树脂相容性差的缺点,使用范围大大受到限制。通常采用促进剂对双氰胺改性,以降低其固化温度^[5-10],但促进剂在降低固化温度的同时也会破坏贮存稳定性,而且漆膜的耐水性能也会受到一定的影响。有文献报道^[11],以双酚 A 和双酚 A 单缩水甘油的反应产物与咪唑类固化物组成的固化剂,具有潜伏性和低温快速固化性,其固化物具有韧性好、耐高温和耐湿等优点。

酚醛树脂是一种潜伏性环氧树脂固化剂^[12],其固化物耐水性能好,但存在脆性高、抗冲击性能及耐光老化性能差等缺点。本文开展酚醛树脂改性双氰胺潜伏性固化剂的研究,在线性酚醛树脂中引入双氰胺结构,结合酚醛树脂和双氰胺二者的优点,提高其固化物性能。

1 实验

1.1 原料

二氰二胺:分析纯,天津市大茂化学试剂厂;多聚甲醛:化学纯,国药集团化学试剂厂;2,2-二(4-羟基苯)丙烷(双酚 A):化学纯,国药集团化学试剂有限责任公司;环氧树脂 E-51:工业品,蓝星化工有限公司;溶剂 A:分析纯,阿拉丁。

1.2 酚醛改性双氰胺固化剂的制备

将等摩尔比的双氰胺、多聚甲醛置于装有温度计、冷凝管的反应器中,加入 8 mL 水和 3 mL 溶剂 A,在 80 ℃ 下搅拌溶解,用 0.1 mol/L NaOH 溶液调节 pH 值至 8,保温 30 min 后,根据 GB/T 14074.16—93 要求取样滴定甲醛含量,以确定反应程度,达到标准后停止。继续加入一定比例的双酚 A 和多聚甲醛,在 80 ℃ 下反应 2 h,减压蒸馏得到产物。

1.3 表征及测试

通过 KBr 压片制样,采用 Nioolet560 FTIR 光谱仪(美国 Nioolet 公司)测试红外光谱。通过 SDTQ600 DSC 仪(美国 ThemroElemental 公司)测试样品的热重曲线,升温速率分别为 5, 10, 15 ℃/min,温度范围为 30 ~ 300 ℃,气氛为高纯 N₂。

涂料制备按照国家标准 GB/T 1727—92 进行;漆膜柔韧性按 GB/T 1731—1993,利用 QTX 型漆膜柔韧性测定器进行测试;漆膜耐冲击性能按 GB/T 1732—

1993,利用 QCJ 型漆膜冲击器进行测试;耐酸碱性按 GB/T 9274—88 进行测定。

凝胶率测试方法为:将固化剂和 E-51 环氧树脂按一定配比混合均匀,130 ℃ 下固化 3 h。剥下固化好的漆膜,称取质量后,在丙酮中浸泡 48 h。取出后滤去丙酮溶液,烘干至恒重,则凝胶率 $G = m_1/m_0 \times 100\%$ (m_0 和 m_1 分别为涂料浸泡前后的质量)。

2 结果与讨论

2.1 固化剂红外表征

图 1 为双氰胺和酚醛改性双氰胺固化剂的红外光谱。

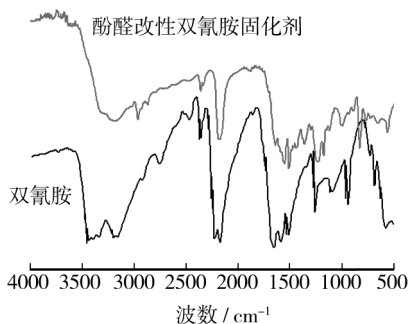


图 1 FTIR 图谱

Fig. 1 FTIR spectra

从图 1 可知,固化剂在 3205 cm⁻¹ 附近有强的吸收峰,可能是由于固化剂中—NH, —OH 以及苯环上—OH 的伸缩振动,并且附近没出现双峰,判断固化剂中不存在—NH₂。结合 1357 cm⁻¹ 处有—OH 的面内剪式变形振动,对比双氰胺红外图谱此处并无吸收峰,表示分子中存在—OH。在 2175 cm⁻¹ 处存在双氰胺中氰基(—C≡N)的吸收峰,表明氰基未发生反应。在 1222 cm⁻¹ 附近出现 C—N 伸缩峰,在 1638 ~ 1471 cm⁻¹ 之间存在伯胺和仲胺 N—H 剪式振动引起的吸收峰,829 cm⁻¹ 附近的吸收峰为 N—H 的面外弯曲振动。从红外图谱可以看出,双氰胺与多聚甲醛、双酚 A 的反应符合反应方程式中的结构。

2.2 双氰胺的用量对产物性能的影响

用双氰胺和酚醛在不同摩尔比条件下合成的固化剂与 E-51 按凝胶率测试的最佳用量制备漆膜,固化体系及漆膜性能见表 1。

表 1 四种固化体系条件下制备的漆膜性能

Tab.1 Properties of the curing film prepared under four kinds of curing systems

固化体系	n (双氰胺): n (酚醛)	固化剂占 E-51 的质量百分比/%	冲击性能 /($\text{kg} \cdot \text{cm}$)	柔韧性 /mm	漆膜吸水 率/%	耐酸性	耐碱性
体系 1	0.2 : 1	55	40	6	1.31	24 天不起泡	24 天不起泡
体系 2	0.4 : 1	35	45	4	1.66	21 天起泡	24 天不起泡
体系 3	0.6 : 1	30	≥ 50	2	1.85	18 天起泡	20 天起泡
体系 4	0.8 : 1	25	≥ 50	2	1.86	14 天起泡	16 天起泡

由表 1 可知,随着固化剂中双氰胺比例的增加,漆膜耐冲击性能增强,柔韧性提高,但耐水性和耐酸碱性下降。这是由于双氰胺作为环氧树脂潜伏性固化剂制备的漆膜具有柔韧性好的特点,但其耐水性较差,而酚醛树脂固化环氧树脂的漆膜具有良好的耐腐蚀性,但存在脆性高、抗冲击性能差等缺点。体系 1 漆膜冲击性能和柔韧性都较差,但其耐腐蚀性最好。体系 3 漆膜耐冲击性能达到 $50 \text{ kg} \cdot \text{cm}$,柔韧性达到 2 mm ,吸水率虽然较体系 2 漆膜更大,但基本符合要求。

2.3 改性后固化剂固化活性

酚醛改性双氰胺作为固化剂,由于固化剂分子与环氧树脂的相容性好,故可提高反应活性。本实验通过 DSC 曲线来分析固化剂的反应活性,图 2 为四种固化体系在 $10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速度下的 DSC 曲线。从图 2 测得各固化体系反应峰起始温度和峰顶温度以分析各组固化剂的固化活性,结果见表 2。

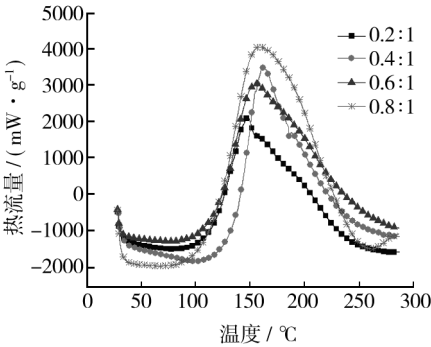


图 2 四种固化剂体系的 DSC 曲线

Fig.2 DSC spectra of the four curing systems

一般情况下,固化剂的反应活性越高,固化反应起始温度越低,且固化过程中反应速度越快,越容易出现放热峰值,也就是固化放热过程中的峰顶温度最低^[13]。由图 2、表 2 可知,体系 1 的放热峰值最低,因

表 2 4 种固化体系反应峰起始温度和峰顶温度

Tab.2 The starting and peak temperatures of the four kinds of curing systems

固化体系	起始温度/ $^{\circ}\text{C}$	峰顶温度/ $^{\circ}\text{C}$
体系 1	84	147
体系 2	96	162
体系 3	84	155
体系 4	84	160

此反应活性最高,其次为体系 3,体系 2 峰顶温度为 $162 \text{ }^{\circ}\text{C}$,反应活性最低。结合表 1 性能测试结果,体系 3 不仅反应活性较高,且漆膜性能较好,因此以下均采用体系 3 进行相关固化性能测试。

2.4 不同固化剂含量的 DSC 分析

固化剂的含量对环氧树脂固化体系的固化影响主要表现为:当固化剂用量少时,环氧基反应效率低,交联固化反应不彻底,导致反应的热效应小;当固化剂含量高时,交联密度低,产物分子量降低,过量的固化剂会吸收反应热,导致固化反应总放热量减少^[14-15]。环氧树脂固化交联会产生大量的热,固化反应越完全,则反应所放出的热量越多。

图 3 为体系 3 固化剂与 E-51 环氧树脂按 25%, 30%, 35% (占 E-51 的质量百分比),在同一升温速率 ($\beta = 10 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) 下所发生的固化反应的 DSC 曲线。

由图 3 可知,不同含量的固化剂在固化过程中起始放热温度 t_i 基本相同,最大放热温度 t_p 、最终放热温度 t_f 及放热的峰面积有较大区别,放热的峰面积越大表示固化越完全。由 DSC 曲线可知,当固化剂用量为 30% 时,放热峰面积最大,固化最为完全。当固化剂用量为 35% 时,固化剂用量过高,由于固化剂会吸热,反而影响了固化速度。当固化剂用量为 25% 时,放热峰面积明显小于 30% 时的放热峰面积,所以

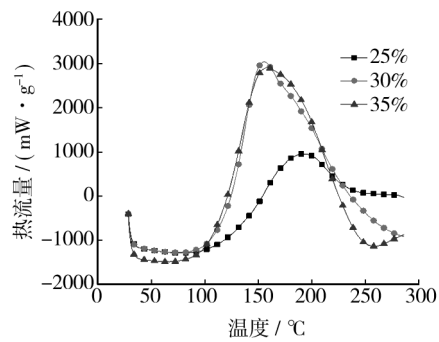


图 3 改性双氰胺固化剂用量不同时的 DSC 曲线

Fig.3 DSC curves of the system with different molar ratios between modified dicyandiamide curing agent and epoxy resin

固化剂相对于环氧树脂的最佳使用量为 30%, 后续试验中选用此体系比例。

2.5 固化温度优化

固化工艺的优化涉及到固化温度的高低、固化时间长短以及固化剂的用量多少, 固化工艺对固化物性能有很大的影响。而固化工艺的优化可以通过固化过程中的放热情况来确定, 反过来指导固化工艺, 从而确定最佳方案。

图 4 为体系 3 在不同升温速率下的 DSC 曲线, 其放热起始温度记为 t_i , 放热最高温度为 t_p , 放热终止温度为 t_f , 通过 t_i , t_p 和 t_f 可以推算出该体系在恒温下的凝胶温度 t_{gel} 、固化温度 t_{cure} 和后处理温度 t_{ter} [16]。

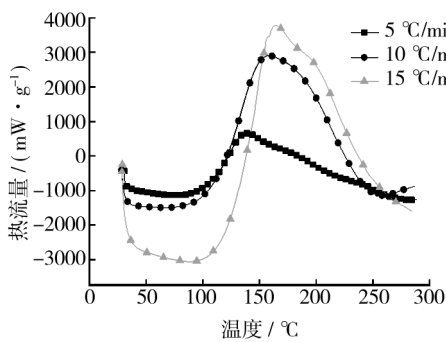


图 4 不同升温速度下改性双氰胺固化环氧的 DSC 曲线

Fig.4 DSC curves of modified dicyandiamide curing epoxy resin under different heating rates

由图 4 和表 3 可知, 在不同升温速率下, 改性双氰胺固化环氧树脂过程中放热峰的最高温度随升温速率(β)的增加而升高, 说明反应速率随反应温度升高而加快, 反应时间缩短。升温速率从 5 °C/min 升高到 15 °C/min 时, 其放热起始温度也从 80 °C 升高到了 89 °C, 说明升温速率快, 固化反应具有滞后效应。

表 3 不同升温速率下固化环氧的 DSC 曲线热效应值

Tab.3 Values of DSC for curing epoxy resin under different heating rates

$\beta/(\text{°C} \cdot \text{min}^{-1})$	$t_i/\text{°C}$	$t_p/\text{°C}$	$t_f/\text{°C}$
5	80	138	250
10	81	158	258
15	89	164	275

放热的峰面积随着升温速率的增加而增大, 表示固化更加完全。

为了消除升温速率对树脂固化体系的影响, 采用外推法求出升温速率 $\beta=0$ 时的反应温度, 外推曲线见图 5。考虑到试验中固化条件的因素, 通过 DSC 获得的固化反应放热起始温度 t_i 、放热最高温度 t_p 和放热终止温度 t_f 只能为优化固化工艺提供固化温度范围, 而不能直接作为固化工艺。实际固化过程包括三个阶段: 由放热起始温度 t_i 缓慢升温到放热最高温度 t_p ; 在 t_p 温度下恒温固化一段时间; 最后在 t_f 温度下, 树脂完全固化。根据这三个阶段, t_i , t_p 和 t_f 分别对应于固化过程中的凝胶温度 t_{gel} 、固化温度 t_{cure} 和后处理温度 t_{ter} , 并通过对 t_i , t_p 和 t_f 的测定为优化固化温度提供一参考范围, 从而快速优化固化工艺。

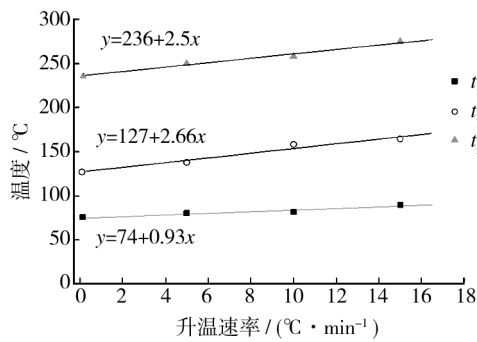


图 5 改性双氰胺固化剂/E-51 固化体系温度与升温速率的关系

Fig.5 Relationship between temperature and heating rate for modified dicyandiamide curing agent and E-51 resin

通过外推计算, 由图 5 可知, 改性后固化剂恒温下 ($\beta=0$) 的三个温度 $t_i=74$ °C, $t_p=127$ °C, $t_f=236$ °C, 即 $t_{gel}=74$ °C, $t_{cure}=127$ °C 和 $t_{ter}=236$ °C。改性后固化剂在恒温下的固化温度为 127 °C, 比双氰胺的固化温度低 53 °C (双氰胺固化 E-51 环氧树脂的固化温度为 180 °C), 这可能是因为固化剂中含有的羟甲基使其活性增加, 从而使得固化反应温度显著降低。

3 结论

1) 改性后的双氰胺反应活性增加,当双氰胺和双酚 A 摩尔比为 0.6 : 1,改性固化剂用量为 30% 时,制备的漆膜综合性能较好。

2) 改性后的双氰胺固化剂固化环氧树脂 E-51 的凝胶温度 t_{gel} 为 74 °C,固化温度 t_{cure} 为 127 °C,后处理温度 t_{ter} 为 236 °C。改性后固化剂在恒温下的固化温度显著下降,较双氰胺的固化温度低 53 °C。

参考文献

- [1] 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.
SUN Man-ling. Epoxy Resin Application Principle and Technology[M]. Beijing:China Machine Press,2002.
- [2] GUTHNER T, HAMMER E. Curing of Epoxy Resins with Dicyandiamide and Urones[J]. Journal of Applied Polymer Science,1993,50:1453—1459.
- [3] 谢瑞广,丘哲明. 中温固化环氧树脂体系的现状与发展[J]. 化学与粘合,2003(5):249—252.
XIE Rui-guang, QIU Zhe-ming. The Present Situation and Progress of Moderate Temperature Curing Epoxy Resin[J]. Chemistry and Adhesion,2003(5):249—252.
- [4] 周建萍,赵海芳,刘志雷. 潜伏性环氧固化剂的制备及其水性环氧涂料的性能研究[J]. 表面技术,2012,41(2):105—108.
ZHOU Jian-ping, ZHAO Hai-fang, LIU Zhi-lei. Preparation of Latent Curing Agent and the Performance of Its Water-based Epoxy Coating[J]. Surface Technology, 2012, 41(2):105—108.
- [5] 亢雅君,殷立新. 环氧树脂中温固化促进剂评述[J]. 热固性树脂,1995(2):47—50.
HANG Ya-jun, YIN Li-xin. Review on Accelerators for Moderate Temperature Curing of Epoxy Resin[J]. Thermosetting Resin,1995(2):47—50.
- [6] 焦剑,蓝立文,谢淑芳. 一种潜伏性中温固化胶粘剂的研究[J]. 化学与粘合,1999(2):64—68.
JIAO Jian, LAN Li-wen, XIE Shu-fang. The Study of a Latent Moderate-temperature Curing Adhesive[J]. Chemistry and Adhesion,1999(2):64—68.
- [7] 金志红. 改性双氰胺的制备及凝胶试验[J]. 广东化工,1996(1):21.
JIN Zhi-hong. Preparation and Gel Experiments of Modified Dicyandiamide[J]. Guangdong Chemical Industry, 1996(1):21.
- [8] 焦剑,蓝立文. 金属配合物促进双氰胺固化环氧树脂研究[J]. 材料工程,1999(10):27—30.
JIAO Jian, LAN Li-wen. Study on Effect of Metal-complex Accelerant to Dieyanodiamide Curing Epoxy Resin[J]. Materials Engineering,1999(10):27—30.
- [9] 谷晓昱,张军营. 用 FT-IR 研究双氰胺固化环氧树脂的反应机理[J]. 高分子材料科学与工程,2006,22(5):182—184.
GU Xiao-yu, ZHANG Jun-ying. Study on the Curing Mechanism of Epoxy/DICY System by FT-IR[J]. Polymer Materials Science and Engineering,2006,22(5):182—184.
- [10] 黄圣梅,梁红波,熊磊. 改性双氰胺衍生物环氧固化剂的制备及性能研究[J]. 中国胶粘剂,2009,18(12):5—9.
HUANG Sheng-mei, LIANG Hong-bo, XIONG Lei. Study on Preparation and Properties of Modified Dicyandiamide Rami-fication as Curing Agent of Epoxy Resin[J]. China Adhe-sives,2009,18(12):5—9.
- [11] 陈平,费敏明. 双氰胺-环氧树脂体系固化反应及固化物结构的研究[J]. 化学与粘合,1989(3):148—151.
CHEN Ping, FEI Min-ming. Study on Curing Reaction and Curing Structure of Dicyandiamide-Epoxy Resin System[J]. Chemistry and Adhesion,1989(3):148—151.
- [12] 张天才,张凯,王永凤,等. 聚醚胺/酚醛胺-环氧树脂体系的固化动力学研究[J]. 表面技术,2013,42(1):50—52.
ZHANG Tian-cai, ZHANG Kai, WANG Yong-feng, et al. Study on the Curing Kinetics of the Polyether Amine /Phe-nolic Amine with Epoxy Resin[J]. Surface Technology, 2013,42(1):50—52.
- [13] 廖国胜. 芳香胺类固化剂与环氧树脂的固化行为研究[J]. 塑料工业,2010,38(10):67—69,80.
LIAO Guo-sheng. Study on the Curing Behavior of Aromatic Amine Curing Agents with Epoxy Resin[J]. China Plastic Industry,2010,38(10):67—69,80.
- [14] MATENESS Bruce A. Minnesota Mining and Manufacturing Company:US,4777084[P]. 1988-10-11.
- [15] 周继亮,涂伟萍. 水性环氧树脂涂料适用期的研讨[J]. 中国涂料,2008,5(2):23—25.
ZHOU Ji-liang, TU Wei-ping. Study on the Pot Life of Wa-ter-borne Epoxy Resin Coatings[J]. China Coatings,2008,5(2):23—25.
- [16] 张竞,黄培. 环氧树脂固化动力学研究进展[J]. 材料导报,2007,9(12):58—61.
ZHANG Jing, HUANG Pei. Research Advances in Epoxy Resin Curing Kinetics[J]. Materials Review,2007,9(12):58—61.