

(7)

21-23

透明柔韧性环氧树脂室温固化剂的合成与性能

刘景民 王洛礼 公瑞煜

(湖北省化学研究所 武汉 430074)

TQ323.5-04

通过己二胺胺基上的部分活泼氢与改性剂反应，同时在主分子链上引入内增塑（侧链）基团，可赋予环氧树脂固化物透明性、柔韧性和室温固化等特性。浇铸在印刷品表面可使其有极好的透明度、优美的层次感和立体感。

关键词：己二胺 环氧树脂 室温固化 浇铸 透明性 柔韧 (古朴感),

1 前 言

透明柔韧性和室温固化环氧树脂固化物滴铸在印刷品表面上可使其有极好的透明度，优美的层次感和立体感，在汽车等运输工具及电冰箱等高档电器的商标标志和纪念章等装饰品上有十分广阔的应用领域。设计柔性环氧树脂结构就是对环氧树脂、固化剂和增塑剂三种组分进行选择。如果这三种组分的柔韧性大，那么所得材料的柔顺性也就会随之提高。

柔韧性环氧树脂固化剂的合成主要是对脂肪族多元胺进行改性，如多元胺的羟烷基化、酮亚胺化、氰乙基化及与丙烯酸酯类加成等。这样可以降低其毒性和对皮肤的刺激性，不易与空气中的 CO_2 反应，活化期较长，环氧树脂固化物性能优良。

本实验根据分子设计原理对己二胺进行改性，延长己二胺分子中脂肪族链段，同时在主分子链上引入内增塑（侧链）基团，改性己二胺与环氧树脂 E-44 反应可赋予环氧树脂固化物透明性、柔韧性和室温固化等特性。

2 实验部分

2.1 原料规格

环氧树脂 E-44，工业品，湖南岳阳石化；

己二胺，AR，沈阳市试剂三厂；

活性稀释剂、改性剂及助剂等均为工业

品。

2.2 固化剂的合成

将计量的己二胺加入装有搅拌器、氮气导管、回流冷凝器的四口烧瓶中，然后滴加改性剂，滴加速度以控制反应体系内 60~70 °C 为宜。滴加完毕后，在 60~70 °C 反应 2.0 h，即得固化剂。

2.3 分析与表征

用上海天平仪器厂产 NDJ-1 型旋转粘度计测定粘度；用营口市仪器厂邵尔氏橡塑硬度计测定硬度。

3 结果与讨论

环氧树脂 E-44 粘度较大，流平性差，加入活性稀释剂可以调节其粘度。己二胺作为柔韧性环氧树脂固化剂基本能满足要求，但直接使用也有许多缺点：(1) 常温为固体，使用不便；(2) 固化时放热量大，施工时限短；(3) 有吸潮性，不利于低温高湿下操作，并且会吸收空气中的 CO_2 ，使制品不透明；(4) 与环氧树脂的混溶性欠佳，易引起制品表面缩孔、泛白等弊端。所以在使用前需对己二胺进行改性才能达到预期的目的。

3.1 反应温度

反应温度应高于反应物的熔点（己二胺熔点 40.8 °C），使反应体系保持液态均相反应；但反应温度过高，胺类化合物易氧化使颜色变深。实验表明，反应温度控制在 60~70

℃为宜。由于己二胺的改性反应为放热反应，为使反应均匀进行，应采用滴加的方式，通过控制滴加速度来调节反应体系温度保持在60~70℃，滴加时间约为1.0 h。

3.2 反应时间

反应物滴加完毕后，要继续搅拌反应以使完全。由图1知，反应2.0 h后，胺值基本保持不变，这时反应已基本完成。

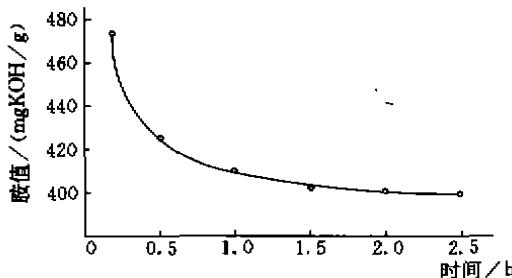


图1 胺值与反应时间的关系

3.3 改性剂用量对固化速度及制品性能的影响

表1 改性剂用量对固化速度及制品性能的影响

编号	$n(\text{改性剂}) : n(\text{己二胺})$	固化时间/h	制品性能
1	1.0 : 1.0	6	透明、无色、表面起皱、较硬
2	1.5 : 1.0	12	透明、无色、柔韧
3	2.0 : 1.0	48	透明、无色、较软

由表1知，改性剂与己二胺摩尔比为1.5:1.0时制品综合性能较好。

3.4 活性稀释剂对环氧树脂粘度的影响

活性稀释剂对环氧树脂E-44的粘度影响非常明显（见图2）。在实际生产过程中，可以根据工艺要求，通过加入适量活性稀释剂的方法来调节粘度。粘度太大，流平性差；粘度太小，胶液会流出印刷品标志样品外。

3.5 双组分配比的确定

环氧树脂与固化剂配比恰当时才能固化完全，否则制品表面发粘（见表2）。

由表2知，两组分配比为2:1时，固化速

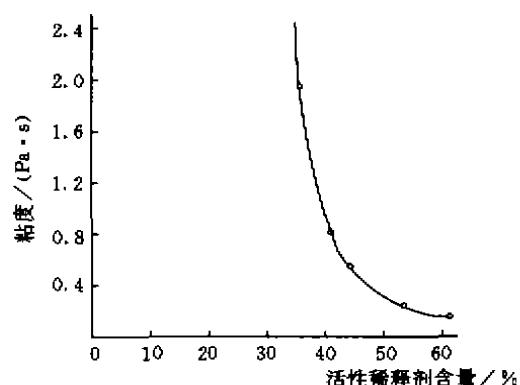


图2 环氧树脂粘度与活性稀释剂含量的关系

表2 环氧树脂与固化剂比例的确定

编号	$m(\text{环氧树脂}) : m(\text{固化剂})$	制 品 性 能
1	1.0 : 1.0	48h 后固化不完全，表面发粘
2	1.5 : 1.0	12h 后未完全固化，表面发粘
3	2.0 : 1.0	12h 后完全固化，无色透明
4	2.5 : 1.0	12h 后固化不完全，表面发粘
5	3.0 : 1.0	48h 后不固化

度适宜，产品性能较好。

3.6 温度对固化时间和粘度的影响

温度升高，可以加快固化反应速度，缩短固化时间。但温度太高时粘度变小，胶液会流出标志样品。一般在20~30℃，12 h 固化为宜（见图3）。

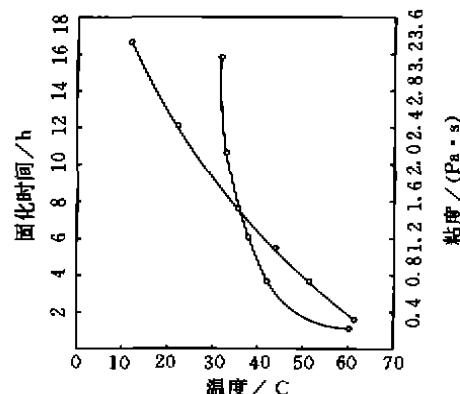


图3 固化时间和粘度与温度的关系

3.7 增塑剂对制品硬度的影响

由于印刷品标志牌种类繁多,不同的制品对其硬度有不同要求,可以通过加入适量增塑剂进行调节(见图4)。

由图4知,制品硬度随增塑剂的加入量增加而变小,但当增塑剂含量 $\geq 25\%$ 时,制品透明性变差,有浑浊现象,甚至制品完全不透明。一般增塑剂加入量控制在20%内为宜。

3.8 常规性能检测

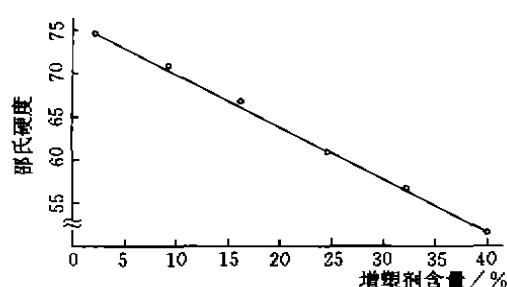


图4 增塑剂含量与邵氏硬度的关系

表3 常规性能

胶 液			制 品		
外 观	粘度/(Pa·s)	25℃ 固化时间/h	外 观	硬 度	粘接性*
无色或淡黄色透明液体,无可见机械杂质	0.2~10.0	12	无色或淡黄色透明固体,无气泡,不粘手,屈挠不断裂	≤ 100	胶与印刷品之间不自动脱落,外观无形变
* a. 60℃热水浸泡 24 h b. -20℃放置 1 周			c. pH=12~14 碱液浸泡 24 h d. pH=1 盐酸液浸泡 24 h		

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CURING AGENT FOR EPOXY RESINS WITH TRANSPARENCY TOUGHNESS AND CURING AT ROOM TEMPERATURE

Liu Jingmin, Wang Luoli, Gong Ruiyu

(Hubei Research Institute of Chemistry, Wuhan, 430074)

Abstract

Partial active hydrogens of 1, 6 - Hexanediamine molecular reacted with modifying agents. At the same time, the internal plasticizing groups were linked to the main molecular chains. The epoxy system containing this curing agent could have advantages of transparency, high toughness and curing at room temperature. When it was poured on the surface of printing materials, they had good transparency, beautiful luster and three-dimensional effect.

Keywords: 1, 6-Hexanediamine Epoxy resin Room temperature curing Pouring Transparency Toughness

(收稿日期: 1998-12-02)

(修稿日期: 1999-03-15)