

环氧树脂耐候性能的研究

赵立杰¹, 刘军², 汪建新¹

(1. 齐齐哈尔大学 化学与化学工程学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161000;
2. 中央储备粮 齐齐哈尔直属库, 黑龙江 齐齐哈尔 161000)

摘要:以光稳定剂 GW-682、抗氧剂 KY-1010、紫外线吸收剂 UV-531 等抗老化助剂为主, 对环氧树脂浇铸体的耐老化性能进行研究, 研究其对环氧树脂老化行为的影响, 并利用 DSC 和红外光谱分析手段研究了不同配比的抗老化助剂对环氧树脂浇铸体老化过程的影响, 并测定了光老化过程中环氧树脂稳定剂体系物理机械性能, 确定了最佳的光稳定剂、抗氧剂、紫外线吸收剂配比。

关键词:环氧树脂; 耐候性; 光稳定剂; 抗氧剂

中图分类号: O633.13

文献标识码: A

文章编号: 1007-984X(2010)03-0054-03

环氧树脂是三大热固性树脂应用最广泛的品种, 随着环氧树脂合成技术的改进和生产量的提高, 环氧树脂的应用范围迅速由室内扩展到户外, 大量应用于景观道的铺制、地坪涂料、桥梁、建筑的复合材料加固等方面。但普通环氧树脂(分子结构中含有苯环)的耐候性较差, 户外使用后力学性能下降较快。为了解决耐候性, 研究者从环氧树脂及固化剂结构入手, 开发出耐候性较强、耐热性较高的脂环族环氧, 脂环族固化剂, 但这些耐光、耐温树脂成本较高, 应用受到限制。通过添加光稳定剂和抗氧剂等抗老化助剂来提高普通环氧树脂的耐候性, 扩大应用范围, 具有较高的经济和实用意义^[1,2]。

光稳定剂中主要品种有二苯酮、苯并三唑、受阻胺(HALS)等品种^[1], 抗氧剂常用的受阻酚类和亚磷酸酯类^[3-5]。本文通过对常用抗老化助剂的不同配合使用, 研究其对环氧树脂抗老化性能的影响, 以期找到一个提高环氧树脂耐候性能的途径和方法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: 二乙烯三胺, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 丁基缩水甘油醚 7X-8501, 工业级, 上海巨兴化工有限公司; JN 脂肪胺改性固化剂, 自制; 双酚 A 型环氧树脂 DYD - 128, 大连齐化化工有限公司; 紫外线吸收剂 UV-531、UV327, 抗氧剂 KY-1010, 光稳定剂 GW-628, 北京加成助剂研究所。

仪器: 示差扫描量热仪(DSC) DSC-204F1, 德国 Netzsch 公司; 加速老化耐候试验机 QUV, 美国 Q-LABCorporation; 红外光谱仪 FT-IR 型, 美国 PE 公司; 万能试验机 CSS-2200 型, 承德试验机厂; 胶粘剂拉伸剪切试验机 NLW-20 型, 山东济南兰光机电技术发展中心。

1.2 抗老化助剂对环氧树脂固化物力学性能影响

1.2.1 环氧树脂浇铸样体性能测试方法

实验按 GB/T 2568-1995 测定环氧树脂浇铸体拉伸性能和按 GB/T 2570-1995 测定环氧树脂浇铸体弯曲性能。选用 JN 固化剂(自制)为 B 组分, 选用 DYD - 128 环氧树脂为 A 组分, 以 1:3 的比例进行环氧树脂固化体系配制。在 DYD - 128 环氧树脂与固化剂体系中再加入紫外线吸收剂、抗氧化剂、光稳定剂等抗老化助剂, 研究其对环氧树脂固化体系耐侯性能的影响。

1.2.2 耐候性能实验

将制得的各种试样固定在加速老化耐候试验机的测试板上, 进行耐候老化实验。实验条件标准: ASTM

G154 CYCLE1。

1.3 环氧树脂固化物的玻璃化温度 (T_g) 的测定 (DSC 分析)

实验条件：在氮气保护下，以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加热到 200°C ，降温到室温，消除热历史。以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率下记录其由室温至 200°C 的放热曲线，测定玻璃化温度。

表 1 加入各种抗老化助剂的配比

原料	A1	A2	A3	B1	B2	B3	C1	C2	C3	D1	D2	D3
DYD-128/%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
UV-531/%	0.2	0.5	1.0	0.2	0.5	1.0	0.5	0.5	0.5			
KY-1010/%	0.5	0.5	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
GW-628/%							0.3	0.5	0.7	0.5	0.5	0.5
UV327										0.2	0.5	1.0

2 结果与讨论

2.1 抗老化助剂加入对环氧树脂固化物力学性能的影响

由表 2 中数据可以看出，环氧树脂固化产物经过强紫外线辐照后，其力学性能明显下降。因为太阳光中的紫外线辐射能直接传递给化学键中的电子，因此发生断裂的就并不总是弱键，强键也可能断裂或被活化，因此，紫外光能量足够切断许多高聚物的化学键导致环氧树脂固化物将会发生取向度的下降，同时材料的网状结构遭到破坏致使其力学性能的下降，严重影响了使用性能。3 种抗老化剂的加入，可以明显地提高环氧树脂的耐候性能，使环氧树脂力学性能大幅下降。

表 2 抗老化剂对环氧树脂力学性能的影响

试样类型	拉伸强度			弯曲强度		
	最大力/N	抗拉强度/MPa	断裂伸长率/%	最大力/N	屈服强度/MPa	屈服力/N
空白样	728.83	18.84	3.87	75.67	5.62	9.83
空白样 (加速老化 8 h)	684.83	17.29	3.18	67.83	3.75	5.00
加入抗老化剂 (加速老化 8 h)	708.83	17.57	9.95	72.83	4.91	7.17

2.2 最佳抗老化助剂配比的确定

通过对紫外线吸收剂、抗氧化剂、光稳定剂等抗老化助剂在环氧树脂固化物中不同配比对固化物在加速老化后力学性能的影响进行研究，发现紫外线吸收剂 UV531 比 UV327 更具有与抗氧剂 KY1010、光稳定剂 GW628 的协同作用，可以提高环氧树脂的耐候性能（见表 3）。

表 3 抗老化助剂最佳配比 (加速老化试验 120 h)

力学性能	C1	C2	C3	D1	D2	D3
拉伸强度/MPa	15.23	17.18	17.43	14.32	15.28	15.39
弯曲强度/N (最大力)	65.47	69.62	70.31	55.73	62.48	59.36

2.3 抗老化助剂对环氧树脂固化过程的影响

由图 1 可见，环氧基团在红外光谱图上有一弱的吸收峰 (916.92 cm^{-1} 处)，发生固化交联反应后，随着反应的进行，环氧基团的浓度逐渐减小，它的吸收峰也会随之减小。由图 1 中 3 条曲线可以看出，环氧基团吸收峰逐渐减小，说明抗老化助剂的加入对环氧树脂的固化进程没有影响。图 1 中曲线 B 为空白样，C 为老化试验前试样，D 为老化试验 8 h 试样。

2.4 抗老化助剂对环氧树脂玻璃化温度的影响

通过 DSC 进行玻璃化温度的测定发现，紫外线吸收剂、抗氧化剂、光稳定剂等抗老化助剂的加入，使得环氧树脂固化物的玻璃化温度降低，见图 2。低分子量物质加入后使环氧树脂分子链间作用力降低，加速老化试验的进行，也使得环氧树脂固化物的玻璃化温度降低。图 2 中曲线 B 为空白样，C 为未老化试样，

D 为老化试验 16 h 试样 , E 为老化试验 24 h 试样。

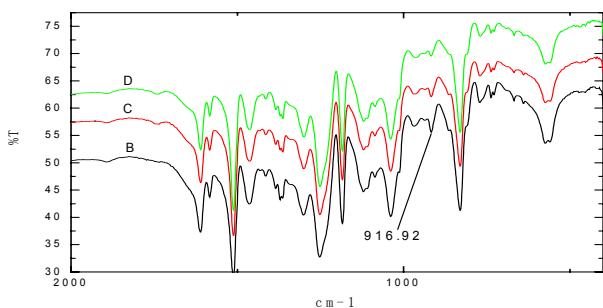


图 1 环氧树脂固化过程红外谱图

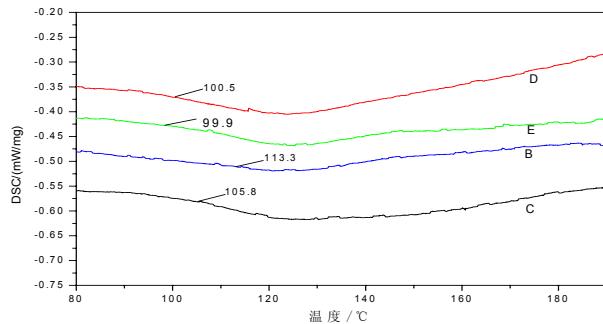


图 2 抗老化助剂对环氧树脂玻璃化温度的影响

3 结论

- (1) 通过对以 JN 固化剂、环氧树脂和抗老化助剂环氧固化体系耐候性能的研究，确定了抗老化助剂与环氧树脂的最佳配比：DYD-128 : 100 份；UV-531 : 0.5 份；KY-1010 : 1.0 份；GW-628 : 0.5 份。
- (2) 利用红外光谱对耐候环氧固化体系进行了分析研究，认为抗老化助剂的加入没有影响到环氧树脂的固化进程。
- (3) 利用 DSC 对耐候环氧固化物进行分析，认为抗老化助剂的加入，使得环氧树脂玻璃化温度降低，使用时应加以注意。

参考文献

- [1] 丁著明 , 刘丽湘 , 王玲. 高分子材料稳定剂的研究进展[J]. 化工文摘 , 2005 , 3 (5) : 49-53.
- [2] 丁著明 , 周淑静 , 刘丽湘. 耐候性环氧树脂的研究进展[D]. 天津 : 天津合成材料研究所 , 2005 : 92-95.
- [3] 张译朋. 受阻胺类光稳定剂的现状及发展趋势[J]. 精细石油化工 , 1998 , 15 (2) : 51-56.
- [4] 宁培森 , 郭振宇 , 丁著明. 紫外线吸收剂的研究进展[J]. 聚合物与助剂 , 2007 , 229 (1) : 4-12.
- [5] 李元庆 , 杨洋 , 付绍云. LED封装用透明环氧树脂的改性[J]. 合成树脂及塑料 , 2007 , 24 (3) : 13-16.

The study of epoxy resin weathering resistance to enhances

ZHAO Li-jie¹, LIU Jun², WANG Jian-xin¹

(1. Chemistry and Chemical Engineering College , Qiqihar University, Heilongjiang Qiqihar 161006 , China;
2. Qiqihar Straight Manage Storeroom , Center Repertory Grain , Heilongjiang Qiqihar 161000 , China)

Abstract : The weather resistance of epoxy resin was studied by using light stabilizer GW-682, antioxidant KY-1010 and ultraviolet ray absorbent UV-531 as anti-aging agent to bear the aged performance of the epoxy resin. The effect of anti-aging agent on epoxy resin aging behavior was researched. The effect of different proportion of anti-aging agent on aging process of epoxy resin was discussed using DSC and infrared spectroscopy. Physics mechanical property of the epoxy resin stabilizer system in the light aging process was determined. The best proportion of the light stabilizer, the antioxidant and the ultraviolet ray absorbent has been determined.

Key words: epoxy resin ; weather resistance ; optical stabilizer ; antioxidant