

透明环氧树脂建筑胶粘剂室温固化剂的研制

汪建新, 马立群, 王雅珍, 娄春华

(齐齐哈尔大学化学化工学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

摘要¹: 本文通过对己二胺进行改性反应, 研制了一种透明环氧树脂室温固化剂, 用于透明环氧树脂固化体系, 使固化物具有透明度高, 室温固化, 柔韧性和粘接性均好的特性。可用于建筑装修装饰、铭牌商标、立体水晶化装饰等方面。

关键词: 环氧树脂; 胶粘剂; 己二胺; 室温固化

中图分类号: O623.738

文献标识码: A

文章编号: 1007-984X(2007)06-0013-03

环氧树脂是一种重要的高分子合成树脂材料, 以环氧树脂为主剂的胶粘剂对各种金属和大部分非金属材料都具有良好的粘接性能, 其固化产物具有优良的物理机械性能、胶接强度高、收缩率低、耐化学药品及电绝缘性能良好的优点, 被广泛用于电子电器、光学仪器、汽车、飞机、船舶、土木建筑和国防尖端技术等工业领域。随着建筑工程材料和装饰应用的发展, 对环氧树脂胶粘剂的透明性和柔韧性的要求有了较大提高。环氧树脂固化物有脆性大, 耐冲击性能差的缺点, 因此, 在实际应用时需对环氧树脂固化剂进行改性, 以改善环氧树脂固化物性能, 增加其柔韧性。

环氧树脂固化剂的改性主要是对脂肪族多元胺进行改性, 例如进行羟烷基化、酮亚胺化、氰乙基化以及和丙烯酸酯加成反应等。这可以减低其毒性和对皮肤的刺激性, 不易与空气中的 CO₂反应, 延长反应活化期, 使环氧树脂固化物具有优良的物化性能¹¹。

本文通过己二胺进行羟烷基化、氰乙基化改性, 获得一种能够在室温固化, 具有韧性的透明环氧树脂固化剂, 与环氧树脂配合成为透明环氧树脂胶粘剂, 可广泛用于建筑装修装饰、彩色步道砖的铺筑、名牌商标、立体水晶装饰等¹²⁻⁵¹。

1 实验部分

1.1 药品与仪器

双酚 A 型环氧树脂 DYD-128 工业品 大连齐化化工有限公司; 己二胺 分析纯 国药集团化学试剂有限公司; 丙烯腈 化学纯 国药集团化学试剂有限公司; 环氧稀释剂 TX-8501 工业品 上海巨兴化工有限公司; 低分子量环氧树脂 自制。

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; 万能试验机 CSS-2200 型 承德试验机厂; 冲击试验机 JJ-20 型 长春智能仪器设备研究所; 旋转粘度计 NDJ-1 上海精科。

1.2 实验方法

取定量己二胺放入四口瓶中, 放入水浴中加热搅拌, 通氮气。按比例滴加低分子量环氧树脂, 控制反应温度在 70~80℃¹³, 滴加完毕后, 继续恒温反应 0.5h, 按比例滴加丙烯腈, 控制滴加速率, 使反应温度控制在 60~70℃, 滴加完毕后恒温 1~2h, 测定胺值¹⁴。其技术指标为:

外观: 无色或淡黄色黏稠液体;

黏度: (25℃, mPa·s): 1000~2000;

胺值: (mg KOH/g): 470~550。

1.3 测试方法

剪切试片(胶粘剂): 砂纸打磨后化学氧化处理;

剪切强度(胶粘剂): GB/T 7124-1986;

浇铸体拉伸、压缩、弯曲、冲击性能测试: GB/T 2568~2571-1995。

1.4 胶粘剂的配制和固化

剪切强度测定: 准确称取环氧树脂和固化剂, 比例在 3~3.5: 1, 充分搅拌均匀。将配制好的胶液均匀涂于剪切试件表面, 复合, 加一定压力, 室温固化。

浇铸体性能测试: 准确称取环氧树脂和固化剂, 比例在 3~3.5: 1, 充分搅拌均匀, 放置一段时间消除气泡, 倒入涂有脱模剂的试片模具中, 室温固化。

2 结果与讨论

2.1 基体树脂的选择

用于建筑装修装饰、彩色步道砖的铺筑、名牌商标、立体水晶装饰等用途的环氧树脂除要求具有环氧树脂的一般特性外, 还要求具有色浅透明, 粘度小。可选用 DYD-128 或 E-51, 考虑各种因素后, 选用 DYD-128 环氧树脂为胶粘剂的主剂, 其外观为无色透明粘稠液体, 环氧值为 0.54 当量/100g, 粘度为 12100mPa·s (25℃)。

2.2 固化剂改性反应条件的确定

2.2.1 反应温度

己二胺改性反应分为两步, 第一步与低分子量环氧树脂进行烷基化反应, 第二步与丙烯腈进行氰乙基化反应。这两步反应均为放热反应, 氰乙基化反应放热较为剧烈。反应温度应考虑到以下因素: (1) 胺类化合物易氧化变色, 为获得无色或色泽好的产品, 反应温度不宜过高。(2) 反应温度必须高于己二胺的熔点。(3) 反应温度过高会使反应物丙烯腈蒸汽压大, 气体易泄漏, 污染环境。因此, 第一步反应温度控制在 70~75℃, 第二步反应控制在 60~65℃。

2.2.2 滴加物料时间

由于两步反应均为放热反应, 为控制反应温度, 实验加料方式采用滴加方式。第一步烷基化反应放热不大, 在水浴反应下, 控制温度在规定范围内, 加料速率为 4~6ml/min; 第二步氰乙基化反应, 反应放热量大, 滴加速率需控制在 2~3ml/min。

2.2.3 反应时间

反应物料滴加完成后需要继续恒温搅拌反应一定时间, 胺值稳定后, 反应基本结束, 反应时间在 1~1.5h, 胺值与反应时间的关系见表 1。

表 1 胺值与反应时间的关系

| 反应时间 h(室温固化) | 0.5 | 1.0 | 1.5 | 2.0 |
|--------------|--------|--------|--------|--------|
| 胺值 mgKOH/g | 624.24 | 554.45 | 513.26 | 512.98 |

2.2.4 反应物配比的确定

对己二胺进行烷基化和氰乙基化改性, 可以在分子中增加脂肪族分子链段, 在分子链上引入侧链基团, 使得己二胺的蒸汽压和毒性显著降低, 同时可以使环氧树脂固化产物具有透明性高、柔韧性好和室温固化的特点。由实验得知, 己二胺进行烷基化和氰乙基化改性时, 改性比过低, 不足以降低己二胺对人体的刺激性和毒性; 而改性比过高时, 固化物的物理性能下降, 室温固化能力丧失或固化时间较长, 失去了实际应用的价值。实验认为己二胺与丙烯腈配比在 1: 0.8~1.4 范围内较好。不同配比对固化物性能的影响见表 2。

在不同改性比固化剂中 5# 固化剂性能是比较好的, 但是该固化剂放置一段时间后会有一定量晶体析出, 不便于使用。因此, 较佳的改性比是 4# 固化剂。

2.3 改性固化剂与环氧树脂配比的确定

改性固化剂与环氧树脂的配比是通过测定不同配比下固化物的剪切强度来确定的，通过实验确定最佳配比为，改性固化剂：环氧树脂 DYD-128 = 1: 3.5，具体参数见表 3。

表 2 己二胺不同改性比对固化物性能的影响

| 序号 | 1 # | 2 # | 3 # | 4 # | 5 # |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 改性比 | 1: 1.7 | 1: 1.5 | 1: 1.4 | 1: 1.3 | 1: 1.1 |
| 胺值 | 408.64 | 436.04 | 456.09 | 484.56 | 511.66 |
| 固化时间 h (室温) | 65 | 50 | 28 | 26 | 24 |
| 剪切强度 MPa | 2.78 | 8.38 | 11.56 | 13.89 | 12.76 |
| 拉伸强度 MPa | 16.49 | 18.32 | 16.78 | 23.40 | 23.15 |
| 弯曲强度 MPa | 0.65 | 0.73 | 0.81 | 0.76 | 0.81 |
| 抗压强度 MPa | 12.25 | 16.46 | 73.32 | 76.99 | 74.32 |
| 冲击强度 KJ/m ² | | 0.32 | 0.59 | 0.66 | 0.45 |

表 3 改性固化剂的不同配比对环氧树脂固化物剪切强度的影响 (室温 25℃ 固化)

| 改性固化剂：环氧树脂 | 1: 2.5 | 1: 3.0 | 1: 3.5 | 1: 4.0 |
|----------------|--------|--------|--------|--------|
| 剪切强度 (MPa) 24h | 6.76 | 10.70 | 13.45 | 11.32 |
| 剪切强度 (MPa) 48h | 7.89 | 11.96 | 14.85 | 12.53 |

3 结论

通过以上实验结果可知，将己二胺进行烷基化和氯乙基化改性可以获得性能良好透明液体固化剂，与环氧树脂 DYD-128 配合可得到室温固化、透明度高、具有柔韧性固化物，此固化剂可有效地改进环氧树脂的脆性，增加固化物的强度，降低了固化体系的成本，使环氧树脂透明固化体系广泛地建筑装饰、彩色透明步道砖的铺筑，各种铭牌商标、立体水晶化装饰等场合，进一步推广了环氧树脂在建筑和民用商品上的应用范围。

参考文献

- [1] 王德忠.环氧树脂生产与应用[M].化学工业出版社, 2001: 212–222
- [2] 谢文峰.透明弹性环氧胶粘剂的研制[J].化学与粘合 1998, (4) 4: 217–219
- [3] 龚云金.改性己二胺制备 TG301 环氧树脂室温固化剂[J].中国胶粘剂.1995, (4) 1: 35–38
- [4] 付刚, 匡弘等 J-153 室温固化低粘度灌注结构胶粘剂[J].中国胶粘剂.1999, (8) 2: 24–26
- [5] 孙明明, 张斌等 J-200-1D 室温固化环氧树脂胶粘剂的研制[J].粘接 2005, (26) 2: 4–6
- [6] 孙曼灵, 郑高峰.胺类环氧固化剂胺值测定方法的探讨[J].热固性树脂.2006, (21) 2: 30–32

The study on transparency curing agent for epoxy resins building adhesive curing at room temperature

WANG Jian-xin, MA Li-qun, WANG Ya-zhen, LOU Chun-hua
(Chemistry and Chemical Engineering College of Qiqihar University, Qiqihar, 161006.)

Abstract: A curing agent for transparent epoxy resins was prepared through modifying hexanediamine curing at room temperature. The epoxy system containing this curing agent could have advantage of transparency high toughness and curing at room temperature which could be applied to some fields such as build fitting up decoration, trade mark panel and the decorating of stereo-crystulizing and so on.

Key words: Epoxy resins; Adhesive; Hexanediamine; Curing at room temperature