文章编号:1674-2869(2024)06-0606-06

改性2-甲基戊二胺固化剂的制备及其性能研究

侯森森[1],徐章燕[1],胡红兵[*2,3,4],闫志国[*1],余响林[1],梁 恩[1],李留兵[5],李永汪[5],彭世琼[1],唐霞霞[1]

1. 武汉工程大学化工与制药学院,湖北 武汉 430205;
2. 武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430205;
3. 广州市金永固新材料有限公司,广东 广州 510700;
4. 广州麦科凌电力装备有限公司,广东 广州 510900;
5. 武汉东昌仓贮技术有限公司,湖北 武汉 430073

摘 要:为了改进环氧树脂固化速度以及固化后的物理性能,用环氧树脂NPEL-128(EP128)对固化剂2-甲基戊二胺(DYTEK-A)改性,并加入苯甲醇(BA)稀释,通过改变用量得到不同改性固化剂。改性固化剂与环氧树脂混合固化后的材料最大硬度为82 HD、最大拉伸强度为30.77 MPa、最大断裂伸长率为89.60%,运用Gelprof 518树脂行为分析仪对固化过程进行评价分析,改性后的固化剂活性增加,固化速率提升。综合性能较好的改性固化剂合成条件为m(EP128):m(DYTEK-A):m(BA)=9:32:59,反应温度50 ℃,反应时间50 min。这些研究结果有助于深入了解固化剂对环氧树脂固化的影响,并为工业过程中固化剂改性提供了理论依据。

关键词:固化剂改性;环氧树脂;力学性能;热固化行为

中图分类号:TQ323.5 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202306024

Preparation of modified 2-methylpentanediamine curing agent and its performance

***HOU Sensen*[1], *XU Zhangyan*[1], *HU Hongbing*[*2,3,4], *YAN Zhiguo*[*1], *YU Xianglin*[1], *LIANG En*[1], *LI Liubing*[5], *LI Yongwang*[5], *PENG Shiqiong*[1], *TANG Xiaxia*[1]**

1. School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;
2. School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;
3. Canton Kingyork New Materials Company, Guangzhou 510700, China;
4. Guangzhou Mpc Power International Co., Ltd, Guangzhou 510900, China;
5. Wuhan Dongchang Storage Tech Co., Ltd. Wuhan 430073, China

Abstract: To improve the curing speed and physical properties of curing agents, the curing agent 2-methylpentanediamine (DYTEK-A) was madify using resin epoxy NPEL-128 (EP128) and diluted with benzyl alcohol (BA). Different modified curing agents were obtained by varying the amounts used. After mixing the modified curing agents with epoxy resin and curing, the material achieved a maximum hardness of 82 HD, a maximum tensile strength of 30.77 MPa, and a maximum elongation at break of 89.60%. The curing process was evaluated and analyzed using a Gelprof 518 resin behavior analyzer. The activity of the modified curing agent increased, and the curing rate was enhanced. The optimal synthesis conditions for the modified

收稿日期:2023-06-26

基金项目:国家自然科学基金(22272124);武汉工程大学研究生教育创新基金(CX2023014)

作者简介:侯森森,硕士研究生。Email:hhhh6753@163.com

***通信作者**:闫志国,博士,教授。Email:samanyan@163.com;胡红兵,博士研究生。Email:hu@kingyork.cn

引文格式:侯森森,徐章燕,胡红兵,等. 改性2-甲基戊二胺固化剂的制备及其性能研究[J]. 武汉工程大学学报,2024,46(6):606-611.

curing agent were m(EP128)∶m(DYTEK-A)∶m(BA) = 9∶32∶59, reaction temperature of 50 ℃, and reaction time of 50 minutes. These research results help to deepen the understanding of the influence of the curing of epoxy resin on curing agents and provide a theoretical basis for the modification of curing agents in industrial processes.

Keywords: curing agent modification; epoxy resin; mechanical properties; thermosetting behavior

环氧树脂(epoxy, EP)是具有高强度、高刚性和良好耐化学腐蚀性等优良性能的聚合物材料。EP分子链上含有2个或2个以上的环氧基，属于热固性树脂。在EP与固化剂混合时，这些化合物通过开环聚合反应形成交联结构，这种交联结构能够赋予EP独特的性能，包括高强度、高刚性、优异的抗化学腐蚀性能、较好的耐热性等，EP最初被用于航空航天和军事应用，现在广泛应用于涂料、复合材料、电子化学品等领域[1-3]。其中双酚A型EP的产量最大，应用最为广泛。

EP固化剂的种类较多，不同的固化剂对EP固化后的性能有显著的影响，同种固化剂与EP的不同配比、固化温度等也影响其固化后的性能。固化剂按照使用温度分为高温型、中温型、室温型和低温型，其中室温型固化剂因其成本低、操作方便等优点而应用广泛[4]。固化剂按结构类型可分为多元胺类、有机酸酐、聚酚、离子聚合物等[5-6]。胺类可在室温下固化且具有高反应性，但是低分子胺类固化剂具有毒性、易挥发以及韧性和强度较差等缺点，故此研究人员对其进行了改性研究，改性方式包括曼尼希改性、迈克尔加成等[7]。

为改善传统EP产品的柔韧性，Zhang等[8]利用环氧大豆油与胺类固化剂进行反应得到一种新型固化剂，由于固化剂中引入的脂肪链增加了固化剂的分子量，固化后产品的韧性得到明显提高。Zhang等[1]将异佛尔酮二胺(isophorondiamine, IPDA)和低分子量聚酰胺650混合得到复合固化剂，并通过改变二者的比例，研究其对EP固化的影响，当IPDA的用量增加，EP固化时间减小，固化物的强度增加。徐建宝[9]用EP对小分子胺邻二胺甲基环戊烷与聚醚胺D230改性，得到的改性固化剂性能优异，固化产品的硬度、拉伸强度、断裂伸长率和耐水性等性能都得到了一定提升。李林晶等[10]将三乙烯四胺与具有3个环氧基团的三羟甲基丙烷三缩水甘油醚进行反应得到加成产物，之后用EP进行接枝反应，最后用苯基缩水甘油醚进行处理，得到的改性固化剂与EP混合固化后，漆膜硬度、抗冲击力均达到1级。Kocaman等[11]用丙烯酸酯化大豆油进行改性双酚A二缩水甘油醚型EP的固化剂，得到的固化剂与EP混合固化后有更强的拉伸强度和弹性。Li等[12]选用4-羟苯基二烷基硫盐阳离子固化剂快速热固化EP，活化链段传播机制在聚合早期占主导，活化单体传播机制在聚合后期占主导；当固化剂用量或固化温度增加，固化时间减少。Wang等[13]合成了一种含磷酸盐的咪唑液作为EP的热潜伏固化剂，可以赋予EP优异的固化性能、储存性能和阻燃性能。Slobodinyuk等[14]开发出一种具有记忆效应的环氧聚氨酯低聚物固化剂，由异佛尔酮二异氰酸酯合成的样品性能较为优异。He等[15]通过在醚类固化剂上引入亲水链段，其可以很好地乳化EP凝胶，从而提高固化产品的机械强度。Sahoo等[16]将双酚A与环氧大豆油(epoxidized soybean oil, ESO)以不同比例混合，观察到随着ESO含量的增加，固化产品的断裂伸长率大大增加。倪维良等[17]对三乙烯四胺进行曼尼希改性，确定最佳合成摩尔比为n(三乙烯四胺)∶n(苯酚)∶n(甲醛)=1.5∶1∶1，改性后的固化剂具有更加优异的机械性能。尚明屹[18]用苯基缩水甘油醚对双氰胺进行改性，得到的改性固化剂反应活性更高，与EP的相溶性更好，且具有较高的黏结强度。鲍杰等[19]用线性端环氧基硅氧烷和二乙烯三胺反应合成一种端氨基超支化硅氧烷固化剂，该固化剂与环树脂混合固化后冲击强度明显提高。杨玉伟等[20]用丙烯酸酯类和聚醚胺为原料采用迈克尔加成合成一种韧性固化剂，改性后的固化物断裂伸长率提升了近10倍。

固化剂的种类及其改性方法很多，本研究选用2-甲基戊二胺(2-methylpentanediamine, DYTEK-A)作为环氧树脂NPEL-128(EP128)的固化剂，并用EP128对DYTEK-A进行改性。由于改性后的固化剂的黏度较大，可加入高沸点溶剂稀释，溶剂选择苯甲醇(benzyl alcohol, BA)，BA具有低毒环保、能促进EP与胺类固化剂的反应、可提高EP的强度等优点。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

环氧树脂NPEL-128(EP128，南亚塑胶昆山有限公司，中国江苏)；DYTEK-A(佛山翁开尔贸易

有限公司,中国广东);BA(湖北科林博伦新材料有限公司,中国湖北);二氯甲烷(dichloromethane,DCM,西陇科学股份有限公司,中国广东);石油醚(petroleum ether,PE,沸程60~90 ℃,湖北弗顿科学技术有限公司,中国湖北)。

集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S型,巩义市予华仪器有限责任公司);三用紫外分析仪(ZF-1,上海驰唐实业有限公司);树脂反应行为分析仪(Gelprof 518,武汉九迪复合材料有限公司);邵氏硬度计(LX-D,乐清市爱德堡仪器有限公司);拉力试验机(TCS-2000,台湾高铁检测仪器公司)。

1.2 DYTEK-A改性固化剂的合成

固化剂、EP、苯甲醇的理论用量通过公式计算:

$$E = \frac{M_1}{n} \tag{1}$$

式(1)中:M_1为EP的分子量,n为每个EP分子的环氧基团的个数,E为环氧当量。

$$A = \frac{M_2}{n} \tag{2}$$

式(2)中:M_2为有机胺的分子量,n为每个有机胺分子的活性氢原子个数,A为活性氢当量。

$$A = \frac{\sum_{k=1}^{n} W_k\%}{\frac{W_1\%}{A_1} + \frac{W_2\%}{A_2} + \cdots + \frac{W_n\%}{A_n} - \frac{W_E\%}{E}} \tag{3}$$

式(3)中:$W_1\%+W_2\%+\cdots+W_n\%+W_E\%=1$,$W_1\%$,$W_2\%\cdots W_n\%$,$W_E\%$分别为用量占比;$A$为固化剂的活性氢当量;$E$为EP128的环氧当量。

通过式(1)-式(3)计算,EP128的环氧当量为186,三者的经验质量比为m(EP128):m(DYTEK-A):m(BA)=9:32:59(D4)。经计算得到改性固化剂中各用量质量比如表1所示,保持DYTEK-A质量不变,改变EP128与BA质量比例,研究其性能差异。EP128与DYTEK-A过程中EP128的环氧基团断裂与DYTEK-A的胺基反应,反应式如图1所示。

实验步骤为:分别称取试剂,将DYTEK-A固化剂添加到装有恒压漏斗、温度计的三口烧瓶(250 mL)中,氮气保护,水浴保证体系温度不超过30 ℃,在中速搅拌下将一半BA滴加到三口烧瓶中反应;将EP128与另一半BA于烧杯中混合搅拌均匀,然后将EP128与BA混合液滴入三口烧瓶中,水浴保证体系温度不超过30 ℃;滴加完成后将温度升至50 ℃,直至反应完全。

为确定混合体系中EP128是否反应完全,反应温度稳定在50 ℃后开始计时,每10 min取样

表1 固化剂改性配方

Tab. 1 Formula of modified curing agent

序号	原料质量		
	m(EP128)/g	m(DYTEK-A)/g	m(BA)/g
D1	0	32	68
D2	3	32	68
D3	6	32	64
D4	9	32	59
D5	12	32	55

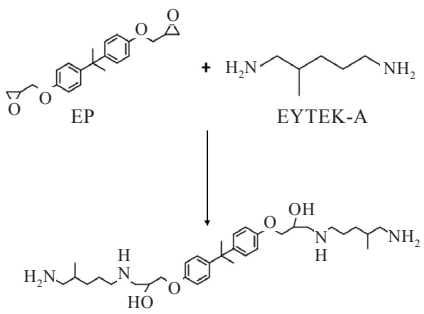

图1 DYTEK-A固化剂改性时与EP128反应式

Fig. 1 Reaction of DYTEK-A curing agent with EP128 during modification

1次,样品中加入DCM进行稀释,进行薄层层析,并在紫外分析仪下分析点板,使用展开液的比例为m(PE):m(DCM)=1:5。当点板结果出现明显分层,则证明混合体系中EP128反应完全。DYTEK-A固化剂改性反应时间如表2所示。

表2 改性固化剂反应时间

Tab. 2 Reaction time of modified curing agents

序号[m(EP128):m(DYTEK-A):m(BA)]	反应时间/min
D1(0:32:68)	–
D2(3:32:68)	60
D3(6:32:64)	70
D4(9:32:59)	50
D5(12:32:55)	50

1.3 性能测试

傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy,FTIR)测试:分别取样D2、D3、D4固化剂进行测试。用改性后的固化剂与EP128进行混合固化,通过式(3)计算其理论用量质量比,如表3所示,其理论用量均接近2:1,且固化剂的微量改变对EP固化后的性能几乎无影响,为了便于实际运用,即令环氧树脂与固化剂用量质量比均为m(EP128):m(固化剂)=2:1,其相对误差满足工业允许误差(<5.0%)。

力学性能测试。将EP128分别与D1、D2、D3、D4、D5固化剂按照2:1质量比进行混合并搅拌均

表3　EP128与改性固化剂的理论用量与误差

Tab. 3　Theoretical dosage and error of EP128 with modified DYTEK-A

固化剂类型序号	活泼氢当量 / (g/mol)	理论用量 m(EP128)：m(改性固化剂)	相对误差 / %
D1(0:32:68)	90.62	2.05:1	2.5
D2(3:32:68)	91.97	2.02:1	1.0
D3(6:32:64)	93.35	1.99:1	0.5
D4(9:32:59)	94.78	1.96:1	2.0
D5(12:32:55)	96.25	1.93:1	3.5

匀，然后分别倒入模具中，使其分别在80 ℃下1 h和常温下24 h固化；然后用TCS-2000拉力试验机测试固化后的不同样品，拉伸速度为50 mm/min。同时用LX-D邵氏硬度计分别测量各个样品硬度。

将EP128与固化剂分别按照2:1质量比混合 搅拌均匀，静置5 min，倒入试管，控制试管内混合液 体高度为5 cm；控制Gelprof 518树脂反应行为分析仪的试验温度为80 ℃。

2　结果与讨论

2.1　改性固化剂FTIR测试

改性D2-D4固化剂样品的FT-IR光谱如图2所示，EP128中的环氧基团吸收峰在910 cm^{-1}左右[21-22]，其中均无环氧基团吸收峰，证明混合体系中EP128均已反应完全。

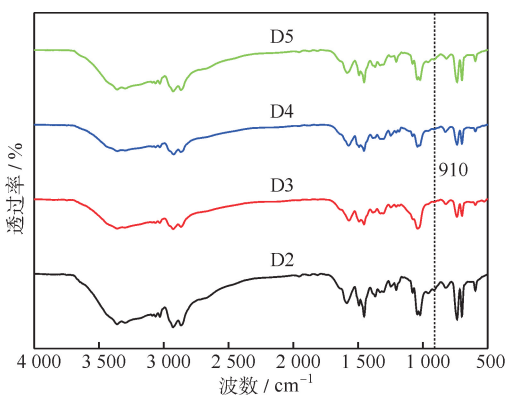

图2　不同改性固化剂的FTIR谱

Fig. 2　FT-IR spectra of modified curing agents

2.2　力学性能测试

力学性能测试结果如图3所示，在80 ℃下固化1 h的样品比25 ℃下24 h的硬度与拉伸强度较大。原因是在温度较低时，胺基与环氧基的反应活性小，胺基只能与小分子EP中的环氧基发生反应，与已加成胺基链的长链环氧基反应较难，固化后的材料平均分子量偏低，导致材料的机械性能较差。

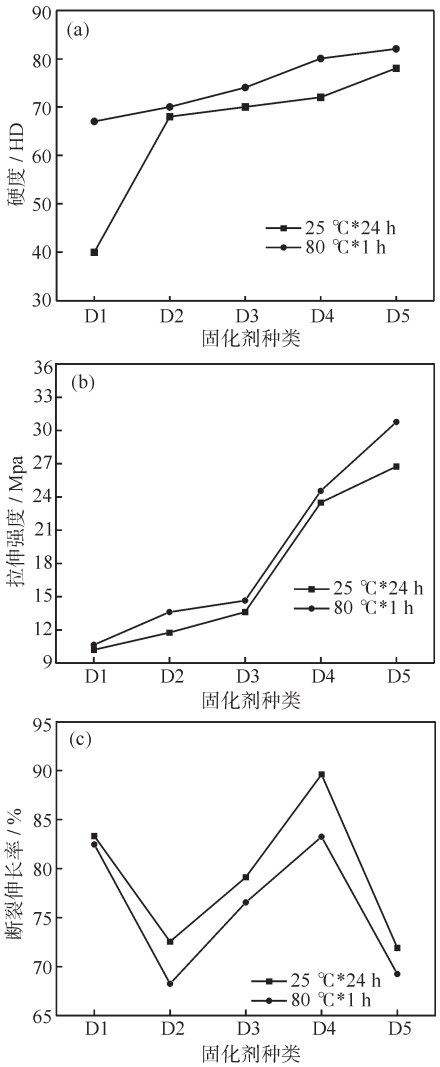

图3　改性固化剂对EP：EP硬度(a)，拉伸强度(b)，断裂伸长率(c)的影响

Fig. 3　The effect of modified curing agents : on the hardness(a), the tensile strength(b), the fracture elongation(c) of epoxy resin

随着改性固化剂中EP128的用量增加，EP128固化后的硬度和拉伸强度越大，当改性固化剂中EP128用量占比为12时，EP128在25 ℃下24 h时固化得到的硬度和拉伸强度分别为78 HD和26.75 MPa，EP128在80 ℃下1 h固化得到的硬度和拉伸强度分别为82 HD和30.77 MPa；断裂伸长率随着改性固化剂中EP128用量增加而先增后减，常温下固化得到的断裂伸长率较高，D4样品在25 ℃和80 ℃得到的断裂伸长率分别为89.60%和83.25%。随着改性固化剂中EP128用量增加，参与改性反应的环氧基数量增加，改性固化剂的分子量增加，当改性固化剂与EP128环氧树脂发生固化反应，高分子量改性固化剂使材料的机械性能得到提升。

2.3 Gelprof 518树脂反应行为分析仪测试

通过Gelprof 518树脂反应行为分析仪测试不同化合物体系固化样品的热固化行为。可以观察到试管内混合体系固化后含有大量气泡，原因是混合体系在80 ℃下迅速固化，其中气体未及时排出。

Gelprof 518树脂反应行为分析仪测试结果如图4所示。微分dA/dt表示EP与固化剂交联反应速率，A为已交联环氧树脂的浓度，t为时间。EP128与固化剂混合体系在80 ℃下，混合体系温度逐渐升高，EP128与改性后DYTEK-A固化剂在受热后迅速反应，两者反应又释放出大量热量，混合体系温度迅速升高，加快反应的进行，温度升至180 ℃左右后，混合体系温度开始逐渐下降。在加温条件下，交联反应迅速进行，在极短的时间内就可以固化。

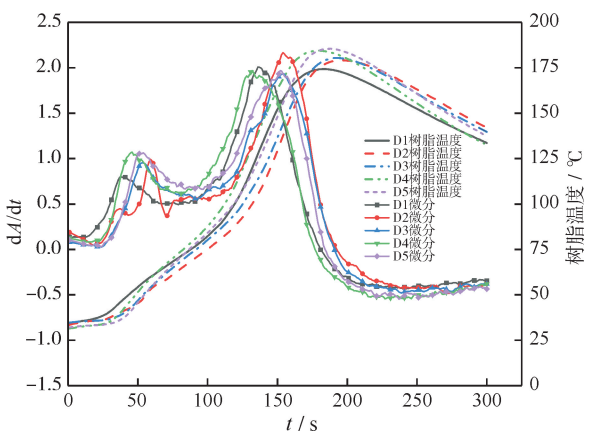

图4 *Gelprof 518*树脂反应行为分析仪测试不同化合物体系固化样品的热固化行为

Fig. 4 The thermosetting behavior of different compound systems in cured samples tested by the *Gelprof 518* resin reaction behavior analyzer

Gelprof 518树脂反应行为分析仪测得使用不同固化剂的峰值温度、凝胶时间和固化时间如图5所示。不同改性DYTEK-A固化剂对EP128在固化过程中峰值温度的影响较小，改性后的固化剂与EP128混合固化产生的热量更多；使用改性后固化剂的EP128凝胶时间比未改性固化剂短，EP128的固化速率加快，说明固化剂改性后反应活性增强。其原因主要有两个：①改性后的固化剂自身的分子量增大，和EP的聚合可快速形成高聚物而固化；②经过改性后，固化剂中的胺基受到吸电子基羟基的作用，固化剂碱性减弱，比未改性的固化剂更易和EP的环氧基发生反应，因而可以促进EP与固化剂的交联反应。

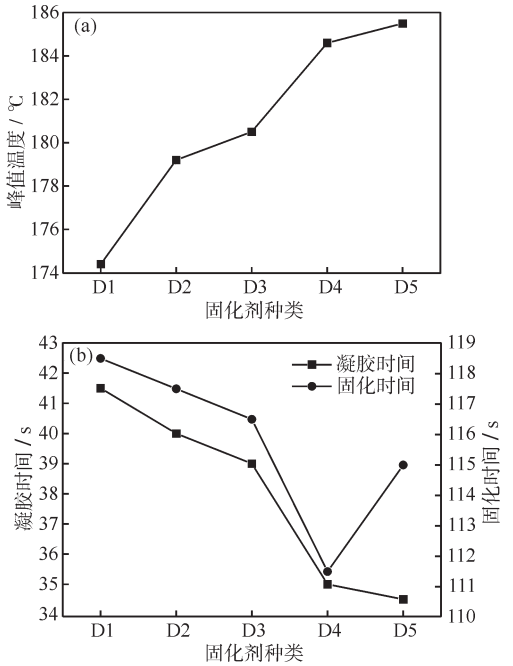

图5 不同固化剂与EP混合固化行为：(a)不同固化剂与EP128混合固化的峰值温度，(b)不同固化剂与EP128混合固化的凝胶时间和固化时间

Fig. 5 Curing behavior of different curing agents with EP: (a) peak temperature, (b) gelation time curing time

3 结论与展望

本文研究了用EP128对DYTEK-A固化剂进行改性，然后将其与EP128按1∶2质量比混合分别在80 ℃下固化1 h和25 ℃下固化24 h。通过调整改性固化剂中DYTEK-A固化剂、EP128和BA的比例进行对比：

(1)用EP128对DYTEK-A固化剂改性时，当增加EP128比例时，混合体系固化后硬度和拉伸强度均增加，断裂伸长率先增加后减小。

(2)当改性固化剂的质量比为m(EP128)∶m(DYTEK-A)∶m(BA)=12∶32∶55时，其固化后硬度和拉伸强度最大，分别为82 HD和30.77 MPa，当改性固化剂的质量比为m(EP128)∶m(DYTEK-A)∶m(BA)=9∶32∶59时，断裂伸长率最大为89.6%。

(3)EP128与固化剂混合体系在80 ℃下，改性固化剂质量为m(EP128)∶m(DYTEK-A)∶m(BA)=9∶32∶59时，固化剂反应活性最强。

用EP128改性DYTEK-A固化剂后，其与EP128混合在常温下固化时间依旧较长，在后续工作中可以对固化剂进行改性得到常温下EP快速固化的固化剂。

EP固化剂种类繁多，但是资源有限，需要加强

新型固化剂的开发。生物质具有取材方便、环保、便于保存和利用等优点，从生物质中开发潜伏性固化剂对EP的可持续发展具有重要意义。

参考文献

[1] ZHANG X F, ZHAO T H, CAO T, et al. Study on the compounding of a new type of trimer epoxy resin curing agent[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139: e52368.

[2] DA SILVA L R R, AVELINO F, DIOGENES O B F, et al. Development of BPA-free anticorrosive epoxy coatings from agroindustrial waste [J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 139: 105449.

[3] MASHOUF ROUDSARI G, MOHANTY A K, MISRA M. Green approaches to engineer tough biobased epoxies: a review [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5: 9528−9541.

[4] 于平，张国亮，张连红，等. 室温快固化环氧树脂固化剂研究进展[J]. 当代化工，2012，41(2)：173−176.

[5] TSENG F P, CHANG F C, LIN S F, et al. Preparation and epoxy curing of novel dicyclopentadiene-derived Mannich amines [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 71: 2129−2139.

[6] WAN J T, FAN H, LI B G, et al. Synthesis and nonisothermal reaction of a novel acrylonitrile-capped poly(propyleneimine) dendrimer with epoxy resin [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2010, 103(2): 685−692.

[7] XU Y L, DAYO A Q, WANG J, et al. Mechanical and thermal properties of a room temperature curing epoxy resin and related hemp fibers reinforced composites using a novel in-situ generated curing agent [J]. Materials Chemistry and Physics, 2018, 203: 293−301.

[8] ZHANG H, YANG L T, LI Y T, et al. Preparation and properties of soybean oil-based curing agents for epoxy resin [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(17): 44754.

[9] 徐建宝. 改性环氧树脂固化剂的制备与性能研究[D]. 广州：华南理工大学，2016.

[10] 李林晶，吴之传，方兴龙. PEG改性环氧树脂固化剂的合成与性能研究[J]. 化工新型材料，2015，43(1)：187−189，207.

[11] KOCAMAN S, AHMETLI G. A study of coating properties of biobased modified epoxy resin with different hardeners[J]. Progress in Organic Coatings, 2016, 97: 53−64.

[12] LI B X, CHEN J C, WANG H Y, et al. Kinetics of fast-curing epoxy resin cationic thermopolymerization: propagated by ACE and AM mechanism [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2022, 147: 11899−11907.

[13] WANG W, CHEN G, WU S L, et al. Solvent-free synthesis of phosphate-containing imidazole fluid for flame retardant one-component epoxy resin with long pot life, low curing temperature and fast curing rate [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 140: e53509.

[14] SLOBODINYUK D, SLOBODINYUK A, STRELNIKOV V, et al. Simple and efficient synthesis of oligoetherdiamines: hardeners of epoxyurethane oligomers for obtaining coatings with shape memory effect[J]. Polymers, 2023, 15: 2450.

[15] HE L, LIU L, CAO C, et al. Improved curing performances of epoxy resin by a structure-controllable self-emulsifying curing agent[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2021: 1929003.

[16] SAHOO S K, MOHANTY S, NAYAK S K. Synthesis and characterization of bio-based epoxy blends from renewable resource based epoxidized soybean oil as reactive diluent[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2014, 33(1): 137−152.

[17] 倪维良，王林同，柳云骐，等. 曼尼希改性三乙烯四胺固化剂的合成及性能研究[J]. 涂料工业，2011，41(5)：18−21.

[18] 尚明屹. 苯基缩水甘油醚改性双氰胺环氧树脂固化剂的合成和性能研究[J]. 广东化工，2022，49(12)：17−19.

[19] 鲍杰，杨维维，管永华，等. 端氨基超支化硅氧烷改性环氧固化剂研究[J]. 热固性树脂，2023，38(3)：15−21.

[20] 杨玉伟，余红伟，李曦，等. 改性聚醚胺固化剂的制备及其表征[J]. 弹性体，2022，32(4)：23−29.

[21] BARKOULA N M, KARABELA M, ZAFEIROPOULOS N E, et al. Fast curing versus conventional resins-degradation due to hygrothermal and UV exposure [J]. Express Polymer Letters, 2020, 14(5): 401−415.

[22] QIAO H, LIANG Y, XU G L, et al. Preparation of a novel phosphorus-nitrogen containing novolac curing agent for epoxy resin and flame-retardancy of its cured epoxy resin [J]. Designed Monomers and Polymers, 2019, 22(1): 171−179.

本文编辑：张　瑞