

3.8 环氧树脂通过逐步聚合反应的固化

环氧树脂的固化剂，大致分为两类：

(1) 反应型固化剂

可与EP分子进行**加成**，并通过**逐步聚合**反应的历程使它交联成体型网状结构。

特征：**一般都含有活泼氢原子**，在反应过程中伴有氢原子的转移。如多元伯胺、多元羧酸、多元硫醇和多元酚等。

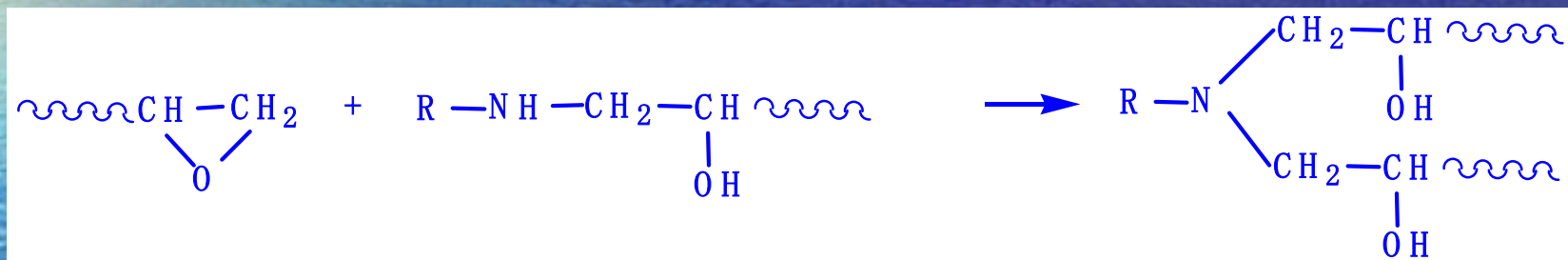
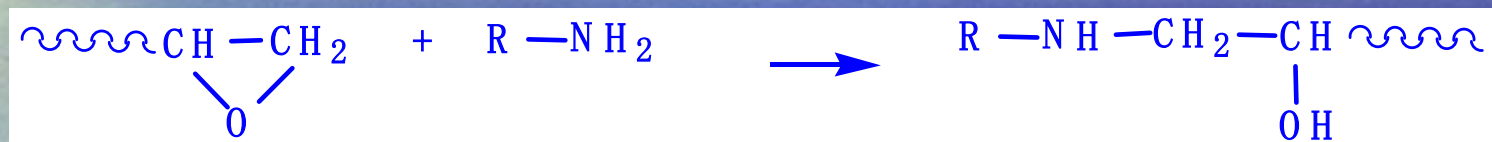
(2) 催化型固化剂

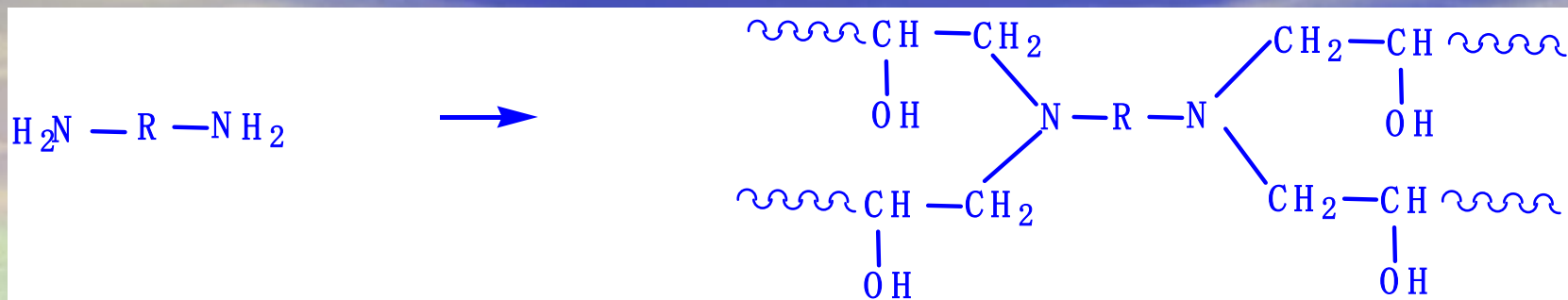
可引发树脂中的环氧基按**阳离子或阴离子聚合**的历程进行固化反应。

如叔胺、咪唑、三氟化硼络合物等。

3.8.1 脂肪族多元胺

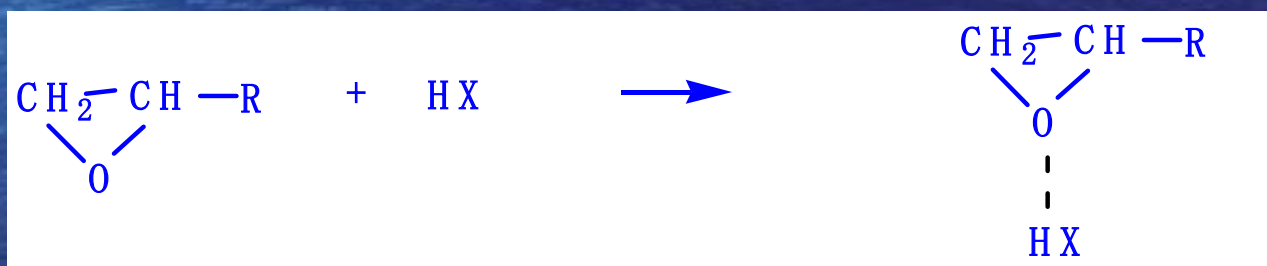
1、反应机理



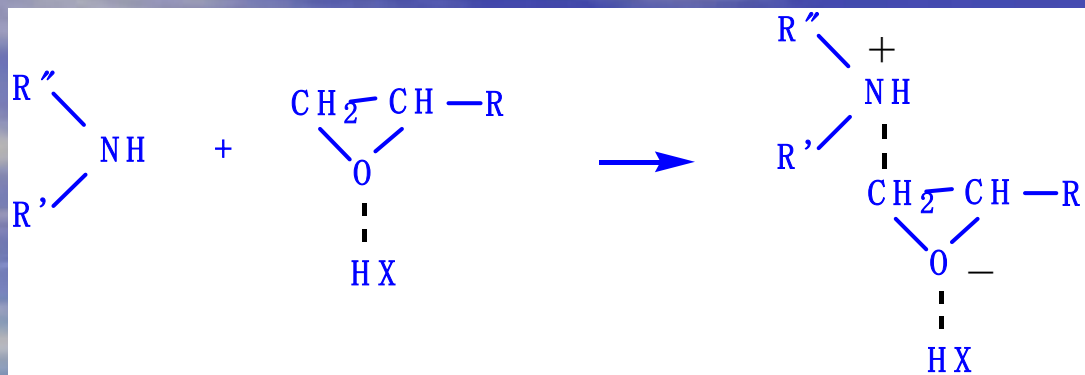


催化剂（或促进剂）：质子给予体

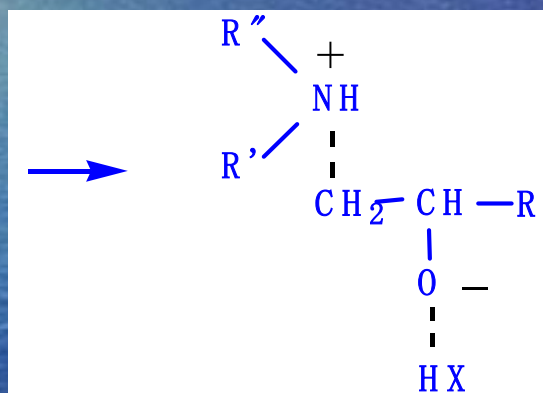
促进顺序：酸 $\geq$ 酚 $\geq$ 水 $>$ 醇（催化效应近似正比于酸度）



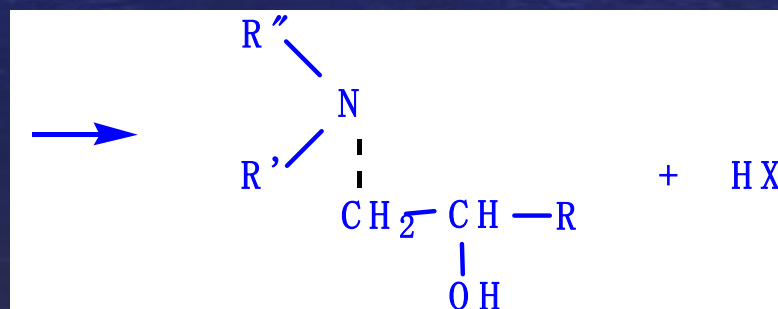
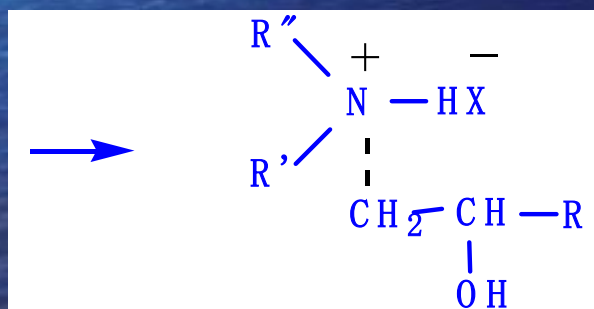
如被酸促进（先形成氢键）



形成三分子过渡状态（慢）



三分子过渡状态使环氧基开环



质子转移（快）

2、常用固化剂

乙二胺



二乙烯三胺



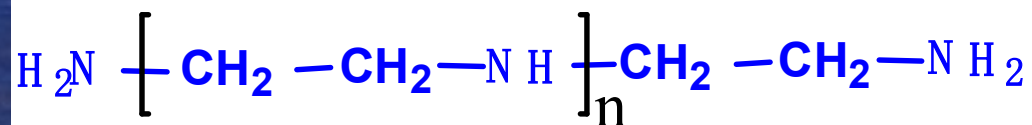
三乙烯四胺



四乙烯五胺



多乙烯多胺



试比较它们的活性、粘度、挥发性与固化物韧性的相对大小？

脂肪胺类固化剂的特点

- (1) 活性高，可室温固化。
- (2) 反应剧烈放热，适用期短；
- (3) 一般需后固化。室温固化7d左右，再经2h/80~100℃后固化，性能更好；
- (4) 固化物的热变形温度较低，一般为80~90℃；
- (5) 固化物脆性较大；
- (6) 挥发性和毒性较大。

课前回顾

- 1、海因环氧树脂的结构式与主要性能特点？
- 2、二氧化双环戊二烯基醚环氧树脂的特点？
- 3、TDE-85环氧树脂的结构式与性能特点？
- 4、脂肪族环氧树脂的特点及用途？
- 5、有机硅环氧树脂的特点？
- 6、环氧树脂的固化剂可分为哪两类，分别按什么反应历程进行固化？特点是什么？两类固化剂的代表有哪些？
- 7、脂肪族多元胺固化剂的催化剂有哪些？活性顺序是怎样的？
- 8、常用的脂肪族多元胺有哪些？多乙烯多胺的结构通式？它们的活性与挥发性相对大小顺序？
- 9、脂肪族多元胺类环氧固化剂的主要特点有哪些？

3、化学计量

胺的用量 (phr) = 胺当量 $\times$ 环氧值

胺当量 = 胺的相对分子量 $\div$ 胺中活泼氢的个数

phr意义：每100份树脂所需固化剂的质量份数。

例题：分别用二乙烯三胺和四乙烯五胺固化E-44环氧树脂，试计算固化剂的用量（phr值）。

若E-44用10%的丙酮或者669（环氧值为0.75）稀释后（质量比为100:10），又如何计算？

胺当量 (DETA) = $103/5=20.6$

胺当量 (TEPA) = $189/7=27$

(1) 未稀释, 环氧值=0.44

Phr (DETA) = $0.44 \times 20.6=9.1$

Phr (TEPA) = $0.44 \times 27=11.9$

(2) 用丙酮稀释,

环氧值= $0.44 \times 100/110=0.4$

Phr (DETA) = $0.4 \times 20.6=8.2$

Phr (TEPA) = $0.4 \times 27=10.8$

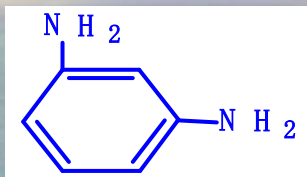
用669稀释,

环氧值= $0.44 \times 100/110 + 0.75 \times 10/110=0.468$

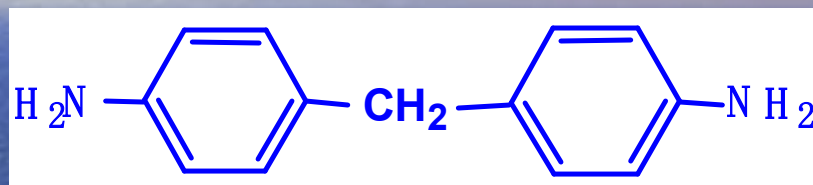
Phr (DETA) = $0.468 \times 20.6=9.6$

Phr (TEPA) = $0.468 \times 27=12.6$

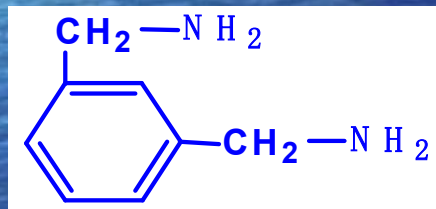
3.8.2 芳香族多元胺



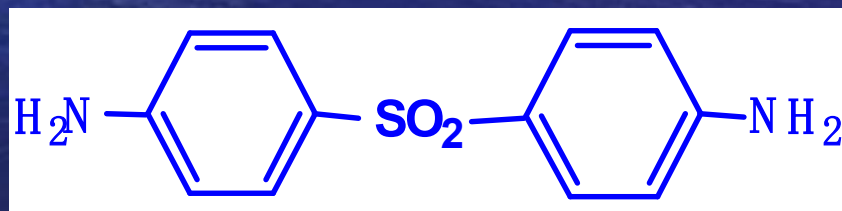
间苯二胺



4,4'二氨基二苯基甲烷 (DDM)



间苯二甲胺



4,4'二氨基二苯砒 (DDS)

芳族多元胺固化剂的特点

优点：固化物耐热性、耐化学性、机械强度均比脂肪族多元胺好。（分子中含一个或多个苯环）

缺点：（1）活性低，大多需加热后固化。

原因：与脂肪族多元胺相比，氮原子上电子云密度降低，使得碱性减弱，同时还有苯环的位阻效应；

（2）大多为固体，其熔点较高，工艺性较差。

芳香胺的液化

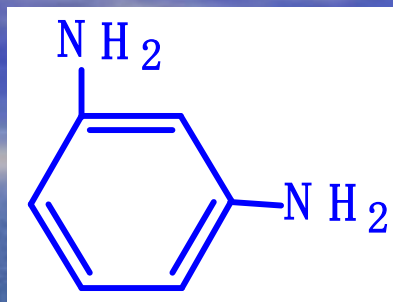
(1) 低共熔点混合法。

这是最简单的改性方法。将两种或两种以上不同熔点的芳香胺按一定比例加热混熔成低共熔点混合物或液体。通常将60~75%（质量分数）MPD与40~25%的DDM混合熔融，混合物在常温下为液体；

(2) 芳族多元胺与单缩水甘油醚反应生成液态加成物。

如590固化剂，MPD+苯基缩水甘油醚，反应得到棕黑色粘稠液体。

间苯二胺 (MPD)

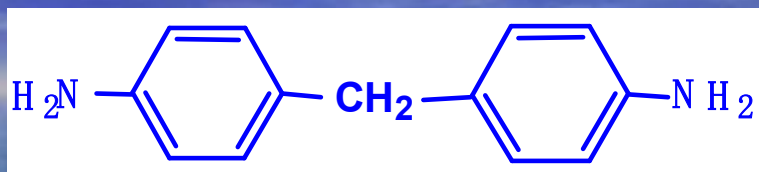


性态：无色或淡黄色结晶，熔点63℃，空气中放置容易氧化成黑色；

特点：

- (1) 适用期较脂肪族胺要长。2.5h/50g(50℃)；
- (2) 固化物耐热性较好。HDT可达150℃ (2h/80 °C +2h/150 °C)
- (3) 一般不直接使用，作为改性胺的原料。

二氨基二苯甲烷 (DDM)

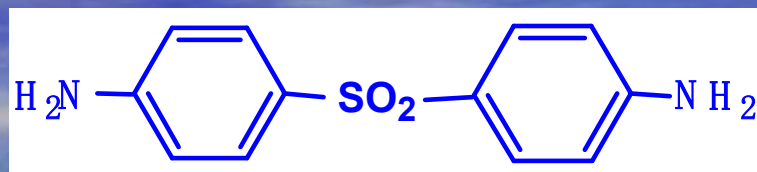


性态：白色结晶，熔点89 °C，在日光下长时间暴露也会变成黑色；

特点：

- (1) 反应活性比MPD 低；
- (2) 热稳定性好，固化物即使在高温下也保持良好的力学性能与电性能；
- (3) 主要用于浇铸、层压配方中。

二氨基二苯基砒 (DDS)

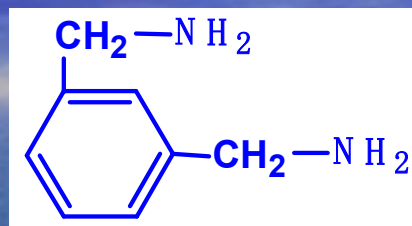


性态：浅黄色粉末，熔点178 °C，暴露于空气或见光会氧化变成淡红色；

特点：

- (1) **活性在芳香胺中最低。**（砒基的吸电子效应）
无促进剂，最终固化温度高达175~200 °C；
- (2) 固化物高耐热，**在所有胺类固化剂中HDT最高。**
如固化E型环氧的HDT可达**193 °C**；
- (3) 适用于耐热胶粘剂及耐热层压材料。

间苯二甲二胺 (mXDA)



性态：无色至黄色透明液体，凝固点12℃；

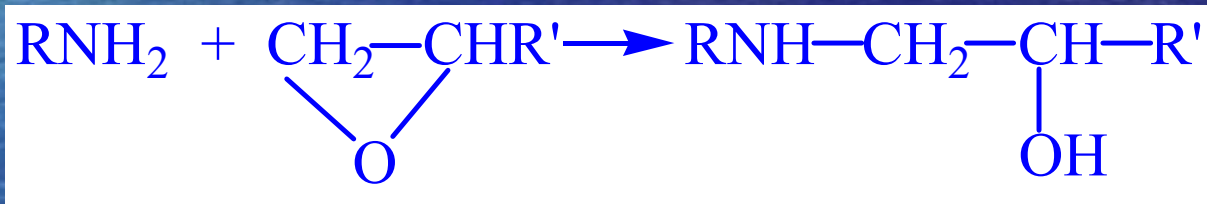
特点：

- (1) **活性在芳香族胺中最高。**（苯环侧链上有脂肪族伯胺氢原子，活性同脂肪族多元胺，**室温固化**）
- (2) 固化物耐热性介于脂肪族胺与芳香族胺之间；
- (3) 蒸汽压低，毒性较大。
- (4) 易吸收空气中的CO₂形成氨基甲酸盐，固化时受热分解产生CO₂，使制品起泡而影响性能。

改性多元胺的制备方法

(1) 环氧化合物加成多胺

由单或双环氧化合物与过量多元胺反应制得。
反应式如下：



由于加成物的分子量变大，沸点与粘度增加，因此挥发性和毒性减弱；同时改善了原有脂肪胺固化物的脆性。（代表产品，593固化剂：DETA+660）

(2) 迈克尔加成多元胺

由丙烯腈与多元胺进行加成反应制得。

胺的活泼氢对 α 、 β 不饱和键能迅速起加成反应，该反应称为**迈克尔反应 (Michael reaction)**，特别是丙烯腈的加成反应生成腈乙基化物在降低反应活性，改善与EP的相容性方面特别有效。

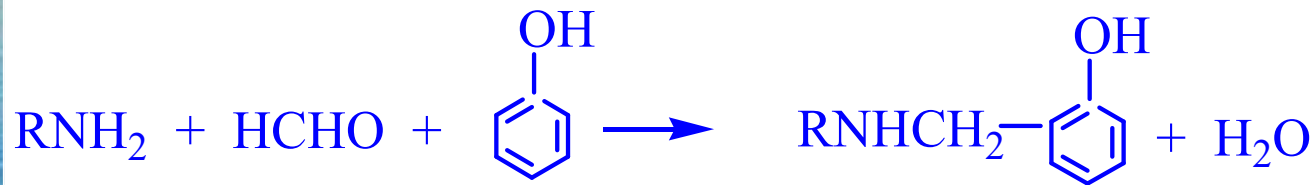
典型反应如下：



(3) 曼尼斯加成多元胺

由多元胺和甲醛、苯酚的缩合反应制得。

曼尼斯反应 (Mannich reaction) 为多元胺、甲醛、苯酚的三分子缩合反应。典型反应如下：



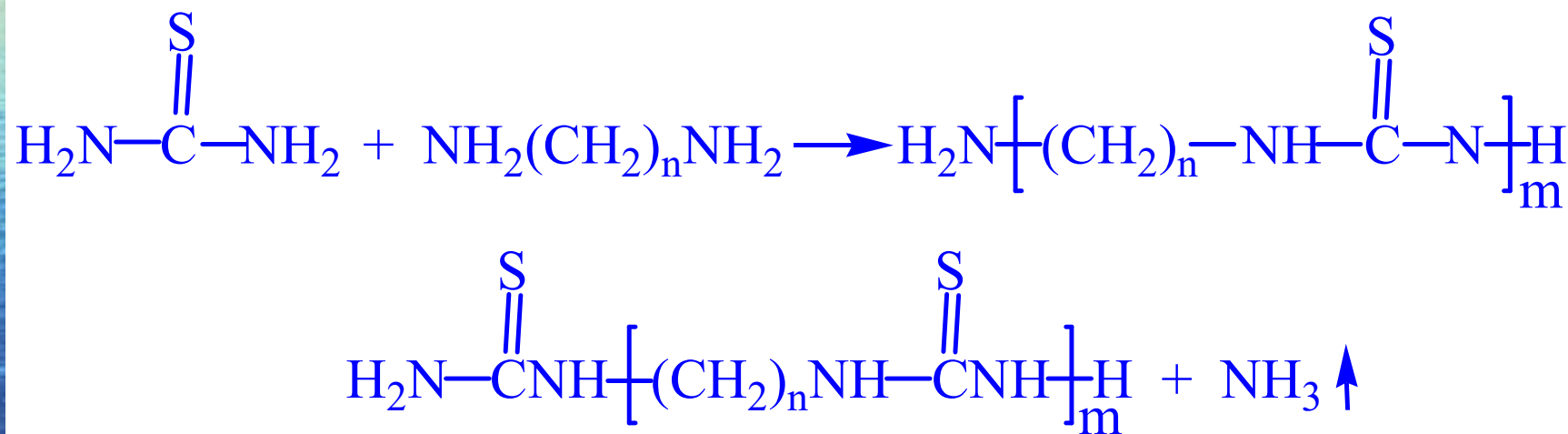
特点：产物能在低温、潮湿、水下施工固化EP。

典型产品：T-31，最简单是由二乙烯三胺+甲醛+苯酚适宜在土木工程中应用，用于混凝土石料、钢材、瓷砖等材料之间的粘接、嵌缝，建筑物、桥梁、隧道、公路的快速修复与加固。

(4) 硫脲-多元胺缩合物

由多元胺和硫脲反应制得，为低温固化剂。

硫脲和脂肪族多元胺在加热到100℃以上，进行缩合反应放出氨气，生成缩合物：

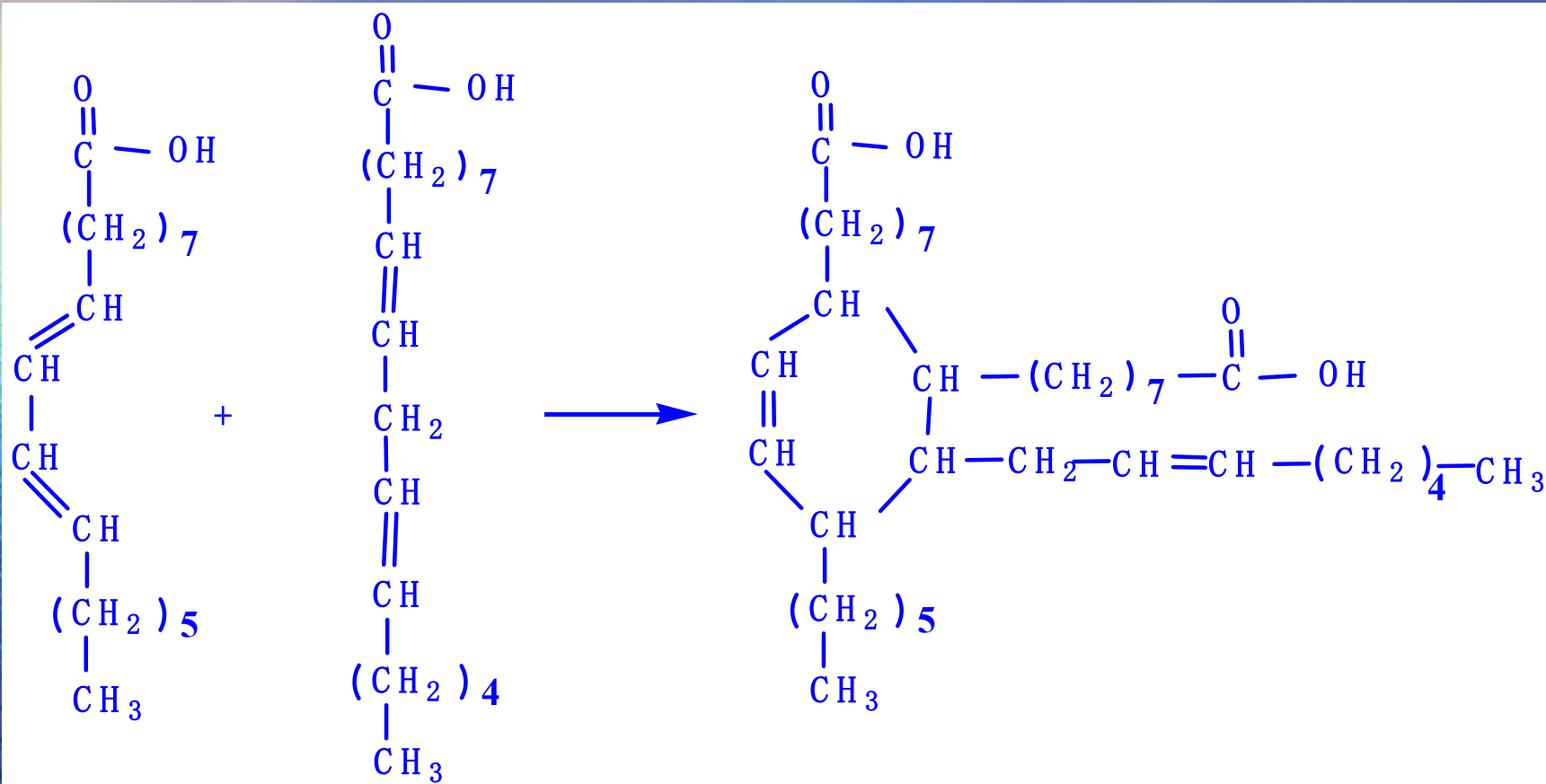


特点：能在极低的温度下（0℃以下）固化EP。

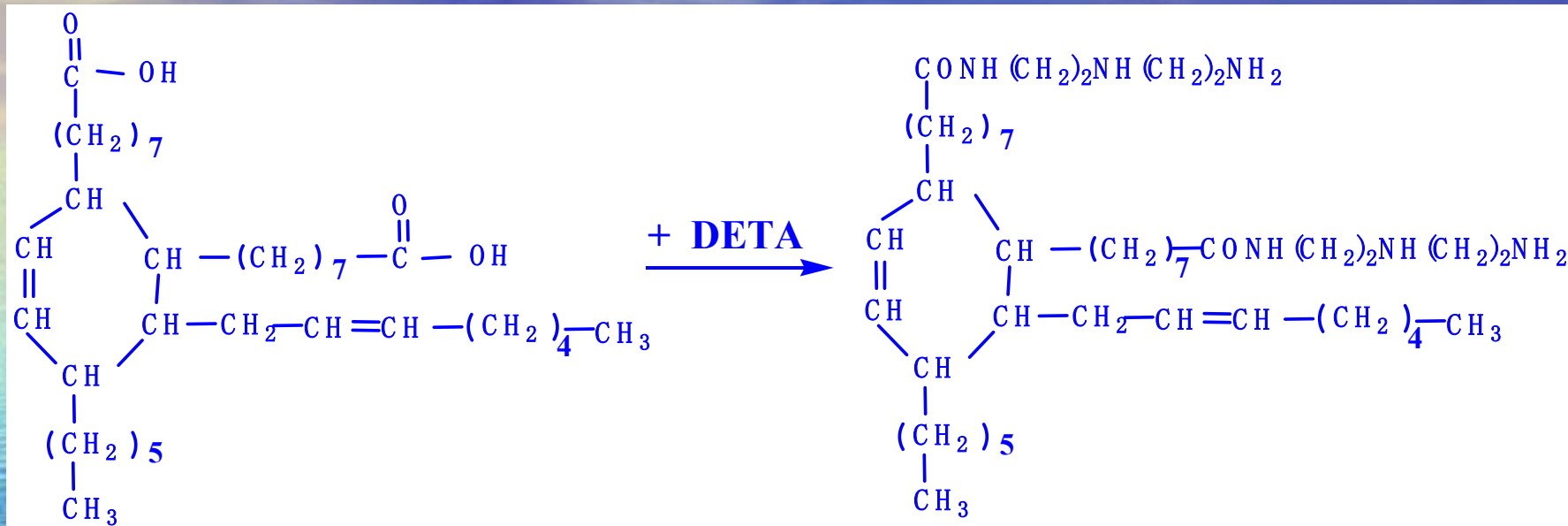
课前回顾

- 1、芳香胺类固化剂的主要优点与缺点？
- 2、芳香胺的液化方法有哪些？
- 3、芳香胺活性低的原因？
- 4、DDM的结构式与特点？
- 5、DDS的结构式与特点？
- 6、mXDA 的结构式与特点？
- 7、能降低胺类固化剂活性的改性方法有哪些，反应原理是怎样的？
- 8、能提高胺类固化剂活性的改性方法有哪些，反应原理？
- 9、590、593与T-31固化剂的合成原理？

3.8.3 聚酰胺



9,11-亚油酸与9,12-亚油酸二聚反应



然后与2分子DETA进行酰胺化反应

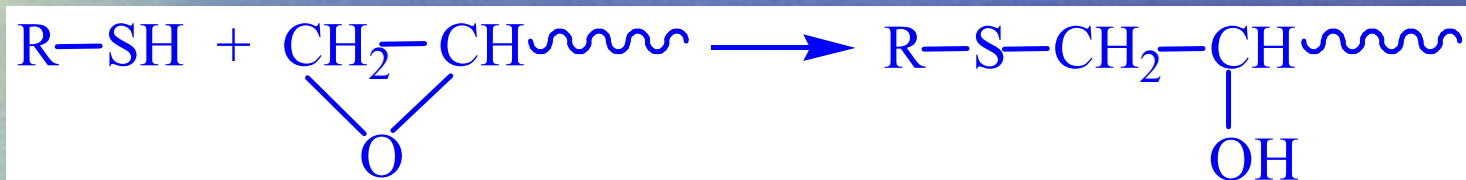
聚酰胺固化剂的特点

- (1) 挥发性和毒性很小;
- (2) 与EP相容性良好;
- (3) 化学计量要求不严, 用量可在40~100phr间变化;
- (4) 对固化物有很好的增韧效果;
- (5) 放热效应低, 适用期较长。

缺点:

固化物的耐热性较低, HDT为60°C左右。

3.8.4 多元硫醇



类似羟基，**巯基基团（-SH）**也可与环氧基反应，生成含仲羟基和硫醚键的产物。

聚硫醇化合物（如液体聚硫橡胶）就是典型的多元硫醇，在**单独使用时活性很低**，在室温下反应极其缓慢，**几乎不能进行**；在有适当催化剂作用下，固化反应以**数倍**多元胺的速度进行，这个特点**在低温固化时更明显**。

DMP-30用量对多元硫醇/EP 凝胶时间的影响

DMP-30用量 (phr)	凝胶时间
0	1000 h
0.25	12 h
1.0	1.2 h
2.0	30 min
3.0	15 min
10.0	1 min

3.8.5 酸酐类固化剂

多元酸：也可固化EP，但反应速度很慢，由于不能生成高交联度高产物，因此不能作为固化剂之用。

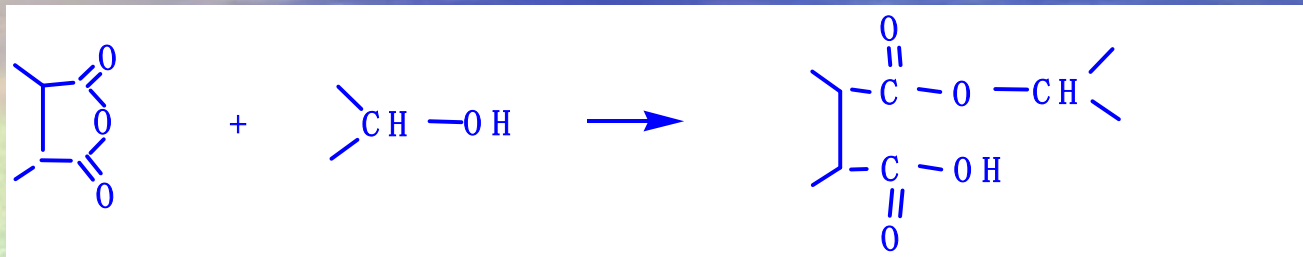
多元羧酸酐特点：

- (1) 低挥发性、毒性小，对皮肤基本没有刺激性；
- (2) 固化反应缓慢，放热量小，适用期长；
- (3) 固化产物收缩率低、耐热性高；
- (4) 固化产物的机械强度高、电性能优良。

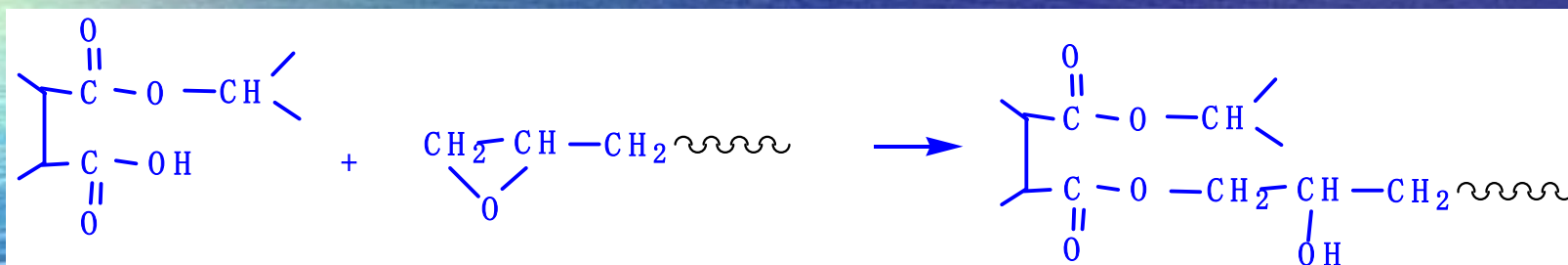
缺点：需加热固化，固化周期较长。

作为EP常用固化剂，其**重要性仅次于多元胺类固化剂。**

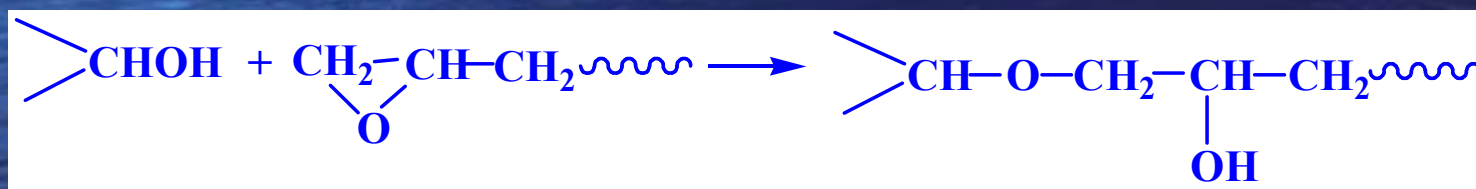
1、反应机理



生成含酯链的羧酸

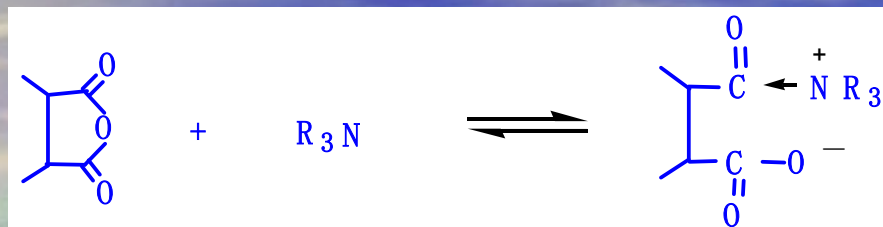


生成带羟基的二酯

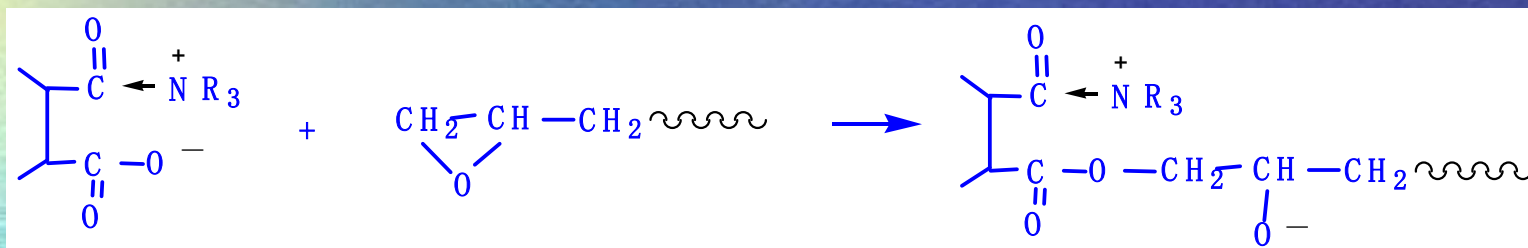


环氧基与新生成或已存在羟基发生醚化反应

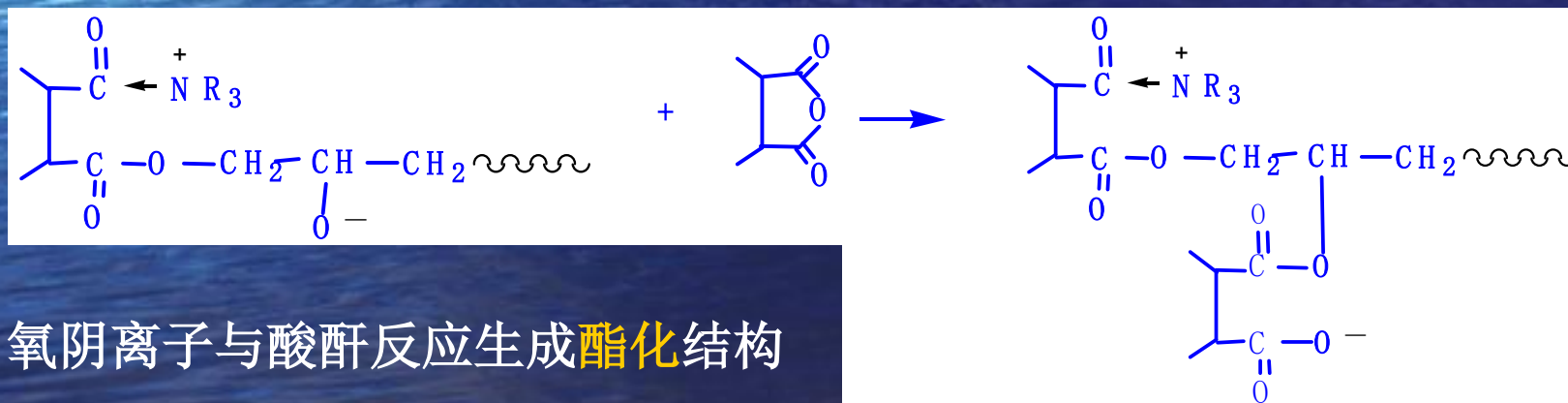
可被路易斯碱（如叔胺）促进



生成羧酸盐阴离子

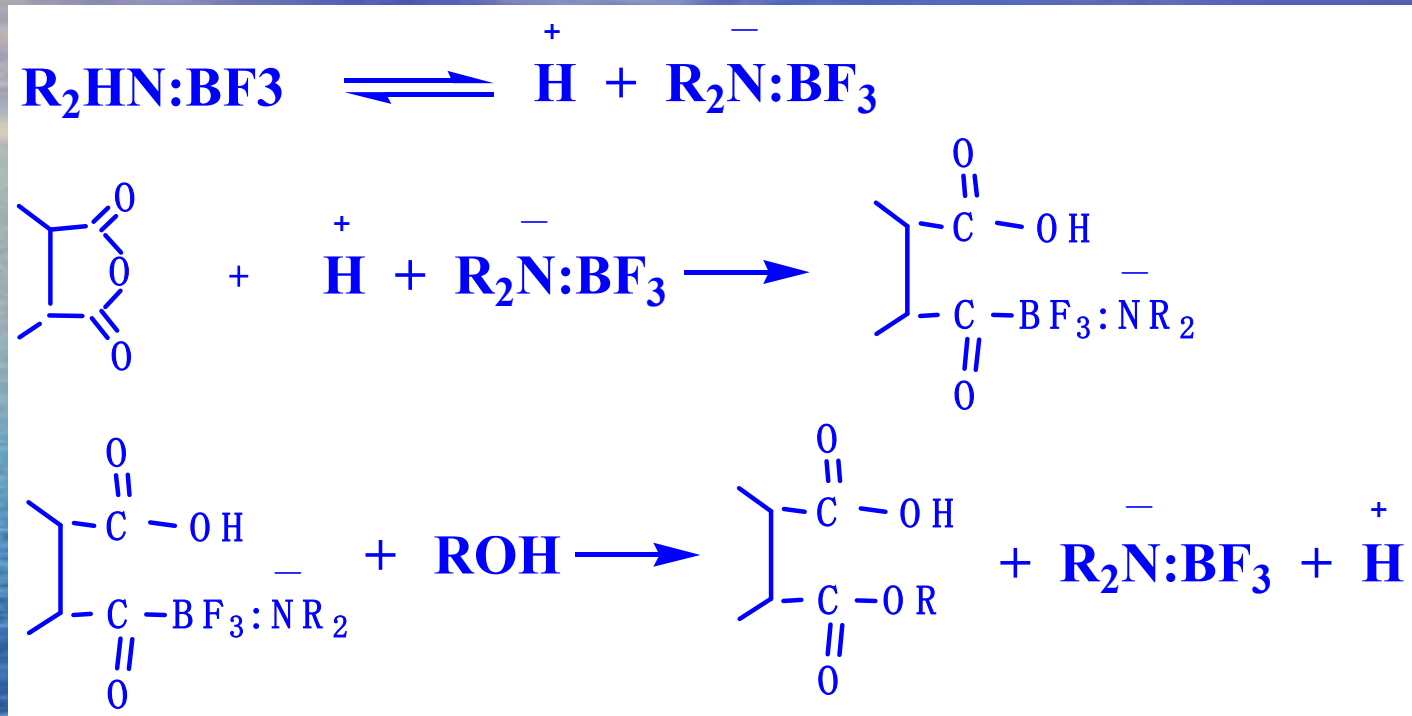


生成氧阴离子



氧阴离子与酸酐反应生成酯化结构

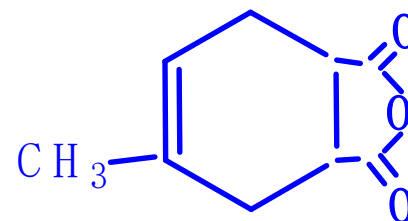
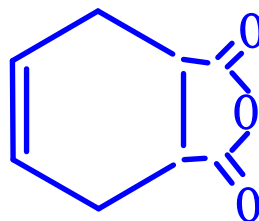
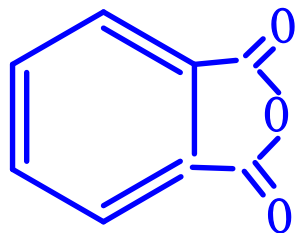
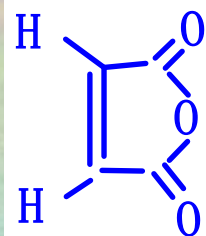
也可被路易斯酸（如三氟化硼）促进



生成酯化结构

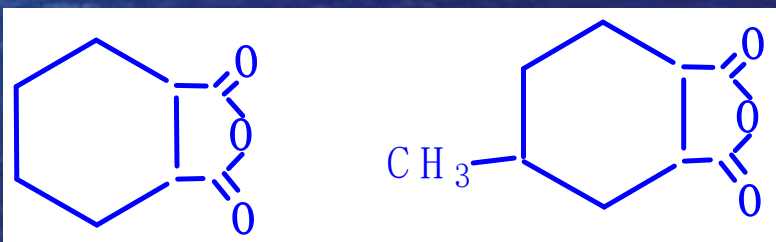
催化剂直接影响两个竞争反应，即酯化反应与醚化反应。故有无催化剂，酸酐固化EP的性能有差异，添加催化剂的性能要好。

主要品种



活性顺序：顺酐 > 苯酐 > 四氢苯酐 > 甲基四氢苯酐

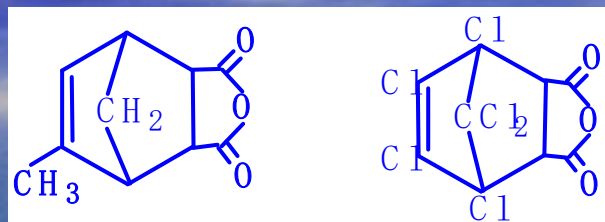
MA > PA > THPA > MeTHPA



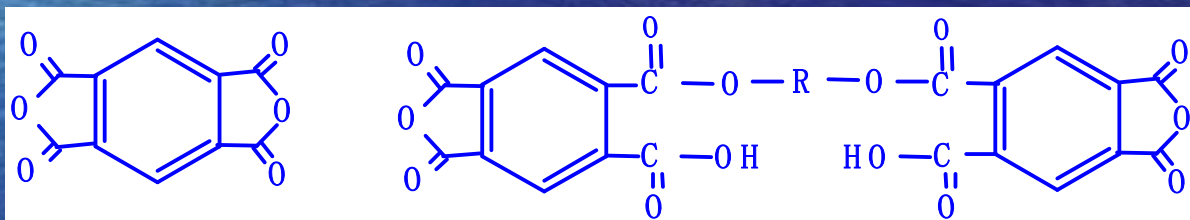
HHPA > MeHHPA

酸酐分子结构中若有负电性取代基，则反应活性增强。

甲基纳迪克酸酐



六氯内次甲基邻苯二甲酸酐：氯桥酸酐（CA）

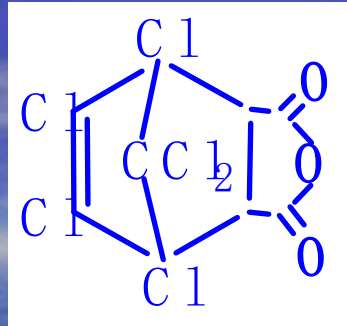


均苯四甲酸二酐
熔点：286°C

与二元醇反应生成
酸性酯酐

课前回顾

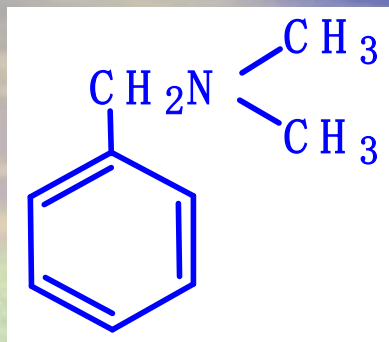
- 1、聚酰胺固化剂的合成原理与性能特点？
- 2、多元硫醇固化剂有何特点？
- 3、酸酐类固化剂固化EP的主要特点？
- 4、酸酐固化EP的反应机理（有无促进剂的区别）？
- 5、常用酸酐类固化剂有哪些，性状与活性如何？
- 6、影响酸酐类固化剂活性的因素？
- 7、均苯四甲酸二酐的性状与使用方法？



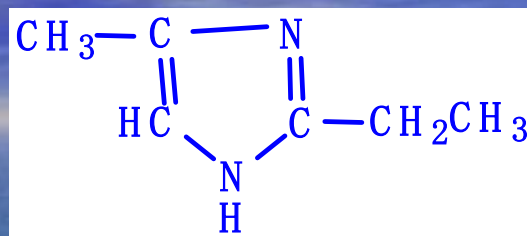
氯茵酸酐（HET）又称氯桥酸酐（CA），全称：六氯内次甲基四氢邻苯二甲酸酐。分子量370.9，白色晶粉末，熔点231~235 °C。溶于丙酮、苯，微溶于正己烷、四氯化碳。在水中水解为氯桥酸。

用作环氧树脂的固化剂，参考用量**100~110phr**。固化条件：100 °C / 2h+160°C / 4h或120°C / 2h+180°C / 2h或100°C / 1h+160 °C / 4h+200 °C / 1h。固化物具有优良的**阻燃性**、电性能和机械性能。热变形温度**181°C**。

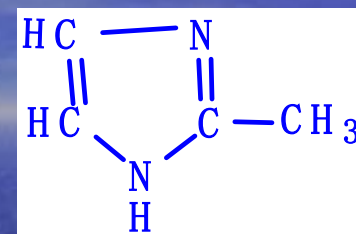
常用的促进剂品种



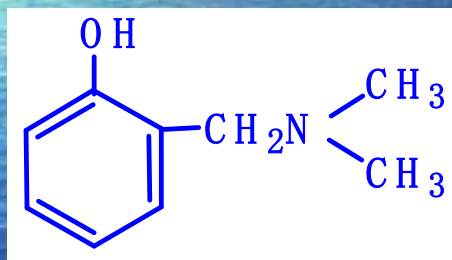
苄基二甲胺



2-乙基-4-甲基咪唑

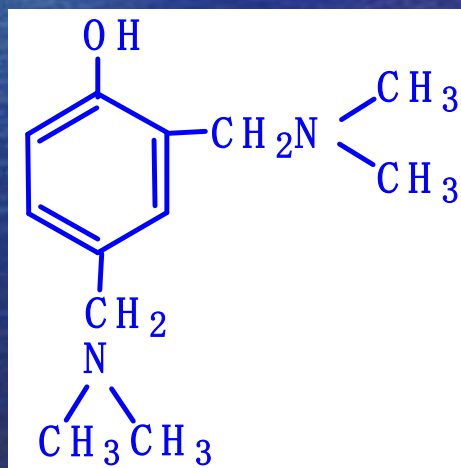


2-甲基咪唑

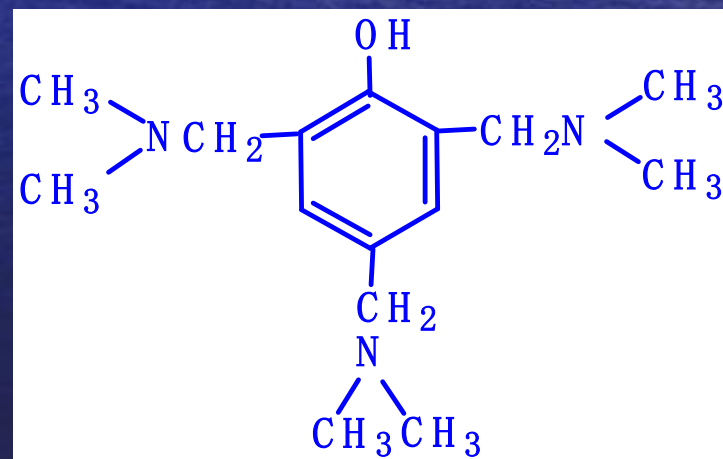


DMP-10

二甲胺基甲酚



DMP-20



DMP-30

化学计量

酸酐的用量 (phr) = 酸酐当量 $\times$ 环氧值 $\times C$

酸酐当量 = 酸酐的相对分子量 $\div$ 酸酐个数

一般酸酐: $C = 0.85$

含卤素酸酐: $C = 0.60$

叔胺促进: $C = 1.0$

例题：用甲基四氢邻苯二甲酸酐（分子量为166）作为固化剂固化环氧树脂：

（1）E-51环氧中添加10%的TDE-85环氧树脂（E-51与TDE-85的质量比为10：1），用叔胺DMP-30作催化剂；（TDE-85的环氧值为0.85）

（2）E-51环氧中添加20%的TDE-85环氧树脂（E-51与TDE-85的质量比为5：1），不加任何催化剂。

计算上述二种树脂体系所需固化剂的phr值（结果保留一位小数）。

$$\text{酸酐当量} = 166/1 = 166$$

$$(1) \text{ 环氧值} = 0.51 \times 10/11 + 0.85 \times 1/11 = 0.54$$

$$\text{phr} = 166 \times 0.54 \times 1 = 89.6$$

$$(2) \text{ 环氧值} = 0.51 \times 5/6 + 0.85 \times 1/6 = 0.57$$

$$\text{phr} = 166 \times 0.57 \times 0.85 = 80.4$$

3.9 环氧树脂通过离子型聚合反应的固化

催化性固化剂：仅仅起固化反应的催化作用，该类物质主要是引发树脂分子中环氧基的开环聚合反应，从而交联成体型结构的高聚物，本身并不参与到交联网络中去。

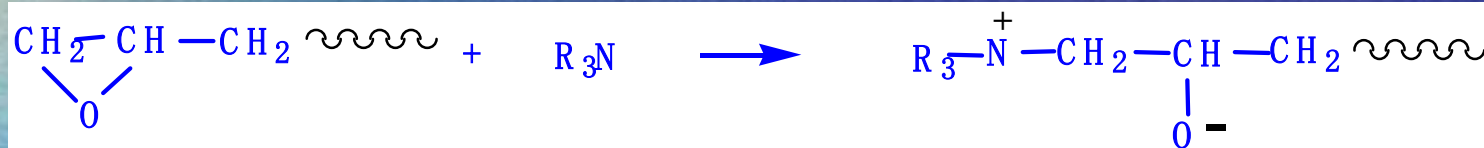
该类固化剂用量主要凭经验，由实验来决定。

该类固化剂可使树脂分子按阴离子型聚合反应历程（用路易斯碱）或按阳离子聚合物反应（用路易斯酸）进行固化。

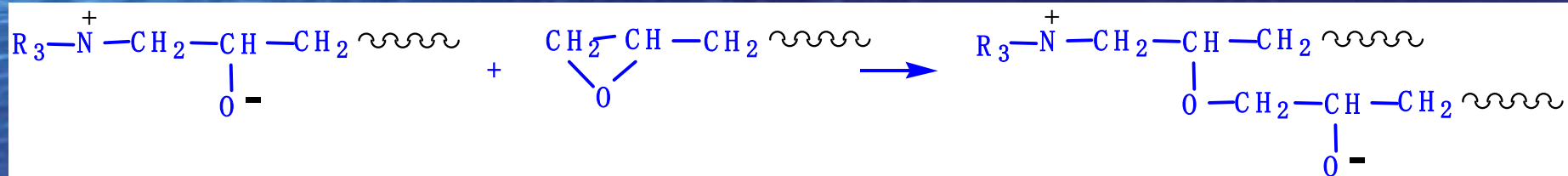
3.9.1 阴离子型固化剂

一般都是路易士碱类化合物

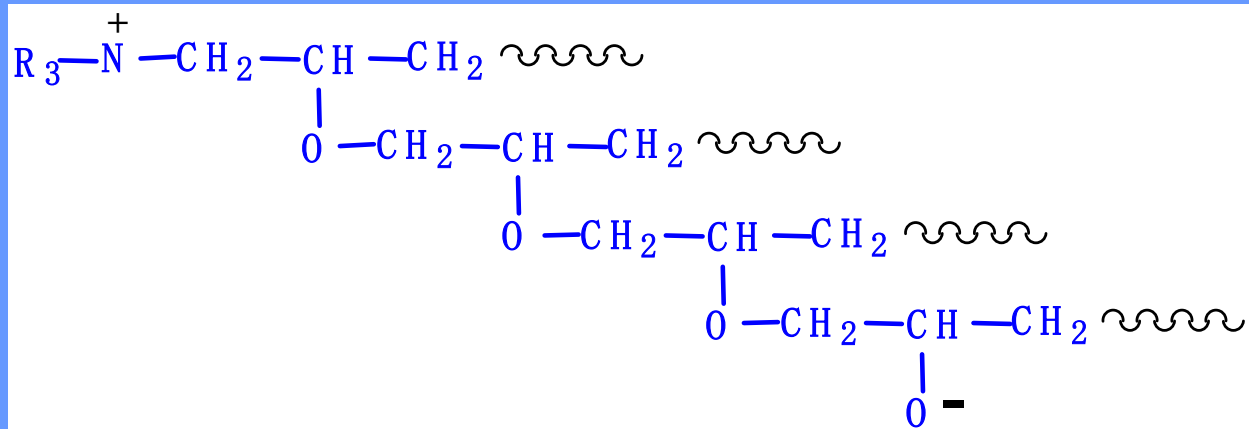
1、反应机理



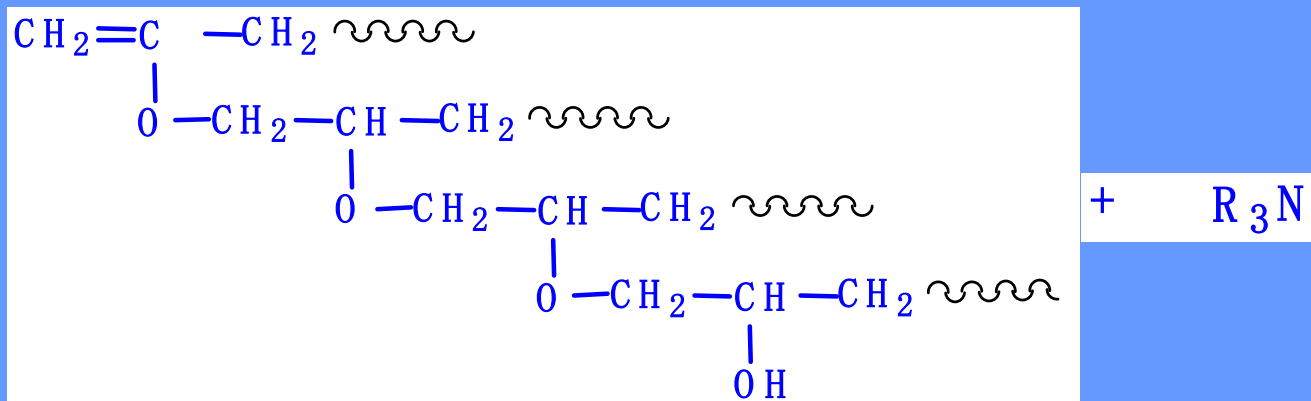
叔胺引发环氧基开环，形成氧阴离子活性中心。



氧阴离子再与另一树脂分子中的环氧基反应，使分子链增长。

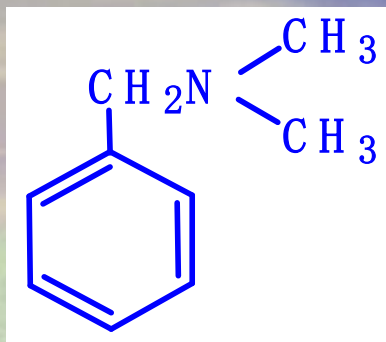


继续进行下去，使许多树脂分子交联在一起形成体型高聚物。

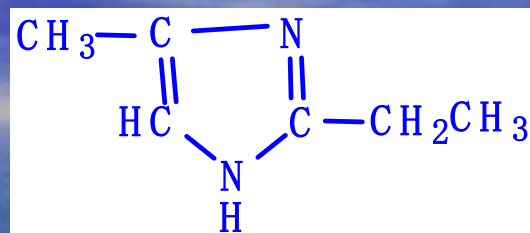


链终止可能是由于叔胺的端基消除，并形成双键端基。

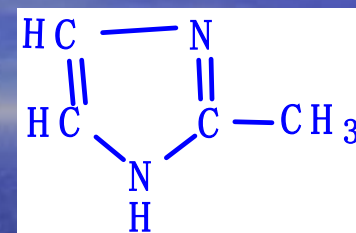
2、常用阴离子型固化剂



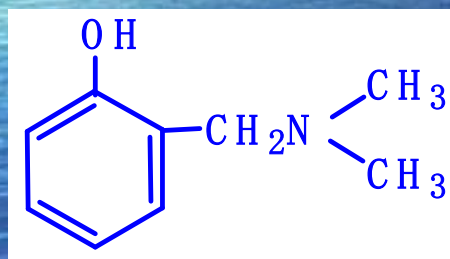
苄基二甲胺



2-乙基-4-甲基咪唑

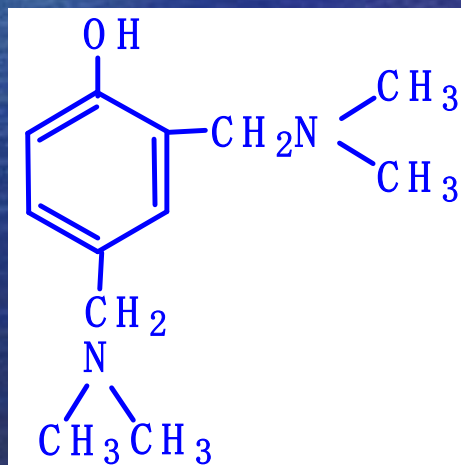


2-甲基咪唑

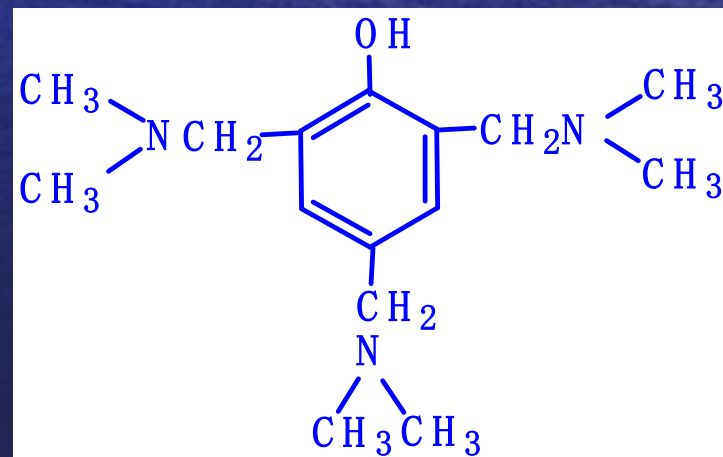


DMP-10

二甲胺基甲酚



DMP-20



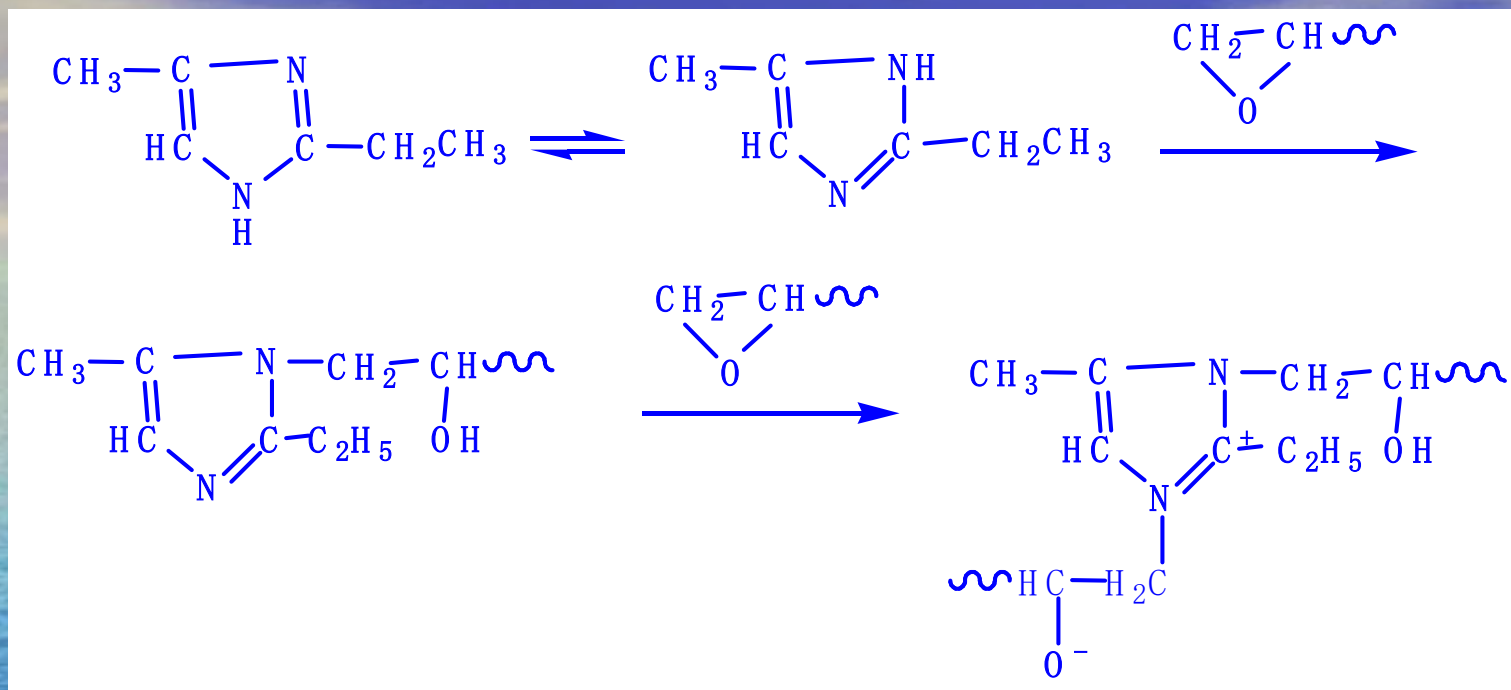
DMP-30

(1) 叔胺类固化剂

多用DMP-10与DMP-30,特别是**DMP-30**,因酚羟基能够显著加速树脂的固化速率。固化E型环氧的用量为**5-10phr**,放热量很大,适用期短(0.5-1h),可使**EP快速固化(24h/25°C)**。

(2) 咪唑类固化剂

多用液态的2-乙基-4-甲基咪唑。固化E型环氧的用量为**3-4phr**,适用期较长(8-10h),特点是能在中温下**固化,获得较高的热变形温度**,达到与芳香胺固化产物相当的耐热水平(160 °C)。

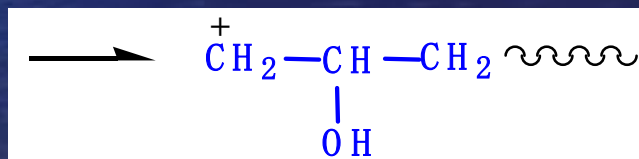
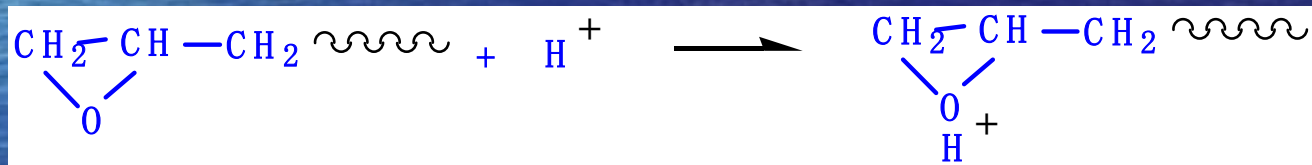


交联反应可通过仲胺基上的活泼氢和叔胺的催化作用引发作用，较其他的催化型固化剂有较快的固化速度和较高的固化程度。

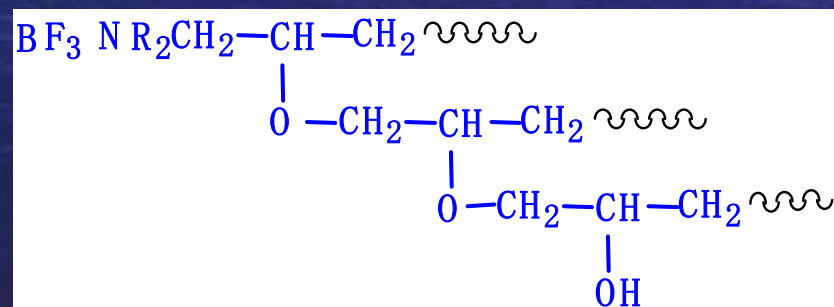
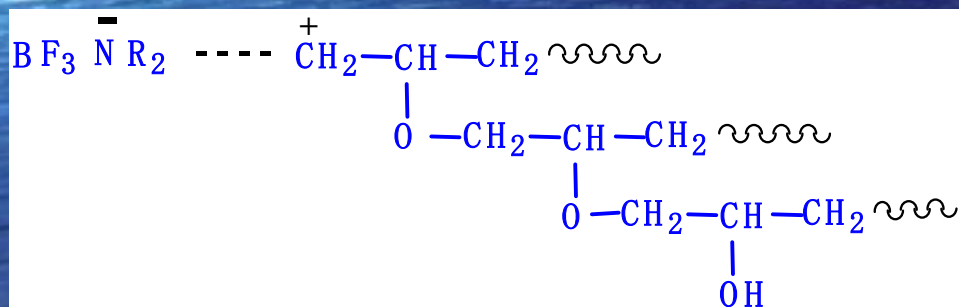
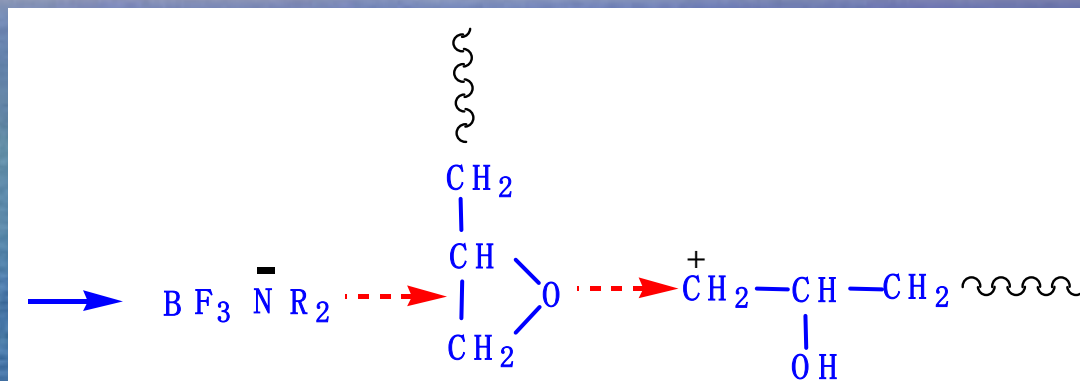
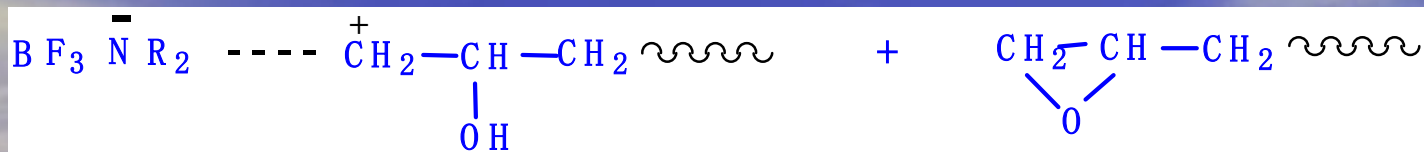
3.9.2 阳离子型固化剂

一般都是路易斯酸类化合物

1、反应机理



阳离子活性中心



键终止反应可能在于离子对的复合

常用阳离子型固化剂

路易斯酸：如 BF_3 、 SnCl_4 、 AlCl_3 等，为电子受体物质；

使用最多的是 **BF_3** ，它是一种有腐蚀性的气体，反应活性非常高，能使EP在室温下数十秒内固化，故不能单独作为固化剂；

常用其与胺类或醚类的络合物，工业上最常用的是**三氟化硼-乙胺络合物**，又称 **$\text{BF}_3:400$** 。为熔点 87°C 的结晶物质，在室温下稳定，离解温度约 90°C ，在高温下离解后，活性增大。