

环氧树脂潜伏型固化剂研究进展

吕锬,冯玉军,殷鸿尧*

(四川大学高分子研究所/高分子材料工程国家重点实验室,四川 成都 610065)

摘要: 环氧树脂是一种重要的热固性树脂,其具有优异的力学性能、电绝缘性、附着力、耐热性、耐腐蚀性和极低的固化收缩率,被广泛应用于航空航天、汽车、电子和建筑等领域。固化剂在环氧树脂材料中起着关键作用,不仅决定环氧树脂固化行为,还直接影响最终产品的性能。传统的双组分环氧树脂体系活性固化剂,在常温下易与环氧树脂发生反应,因此需将二者分开存放,导致储存和使用不便。相比之下,单组份环氧树脂体系中的潜伏型固化剂具有优异的储存稳定性,这不仅拓宽了环氧树脂的应用领域,而且还具备使用便捷、绿色环保、易于批量生产等优势,近年来受到广泛关注。环氧树脂固化机理依赖于环氧基与固化剂的反应,降低固化速率的关键在于显著降低固化剂的活性,这也是延长单组分环氧树脂保质期的有效方法之一。目前,潜伏性的固化剂的研究主要集中于降低显在型固化剂在常温下的固化活性方面,以实现低温潜伏、高温固化的目标。因此,对双氰胺、脂肪族多胺类、芳香族多胺类和咪唑类潜伏型固化剂的最新研究进展进行了总结和归纳,重点分析了物理改性和化学改性的方法,指出了单组份环氧树脂体系亟待解决的问题,同时对其未来的发展方向进行了展望。

关键词: 环氧树脂;潜伏型固化剂;单组份体系;化学改性;物理改性;多胺;咪唑;储存稳定性

中图分类号: TQ630

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2025)01-0136-12

引文格式: 吕锬,冯玉军,殷鸿尧. 环氧树脂潜伏型固化剂研究进展[J]. 材料研究与应用,2025,19(1):136-147.

LV Kun,FENG Yujun,YIN Hongyao. Progress in Latent Curing Agent for Epoxy Resin[J]. Materials Research and Application,2025,19(1):136-147.

0 引言

环氧树脂是一种带有不少于两个环氧基团,且能在固化剂的作用下形成三维交联网络的高分子预聚物。环氧树脂种类繁多,根据分子结构中环氧基相连的基团的不同,可以将其分为缩水甘油醚型环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂、脂环族环氧化合物和线性脂肪族环氧化合物^[1]。未固化的环氧树脂基本没有使用价值,其必须与固化剂配合使用生成三维交联网络结构,成为具有使用价值的热固性树脂材料。固化的环氧树脂具有各种优良的性能,例如:羟基、醚键和环氧基的存在,使其具有优异的粘结性和耐腐蚀性;固化反应不会产生小分子副产物,使其具有低的固化收缩率(1%—2%),以及高的稳定性、电绝缘性、机械强度和易加工性^[2-4]。

固化剂在环氧树脂的应用中占据不可或缺的位置,起到决定性的作用^[5-7]。根据固化剂与环氧树脂混合物在室温常态下的储存稳定性,可以将固化剂分为显在型固化剂和潜伏型固化剂。显在型固

剂,在常温下可使环氧预聚物固化,因此固化剂与环氧预聚物在贮存时不能接触,使用时再均匀混合,该固化体系又被称为双组分体系。显在型固化剂种类繁多,如脂肪族多胺、脂环族多胺、低分子聚酰胺及改性芳胺等。潜伏型固化剂是指加入到环氧树脂中并与其组成的单组分体系,该体系在室温下具有一定的贮存稳定性,在加热、光照、湿气、加压等条件下能迅速进行固化反应的固化剂^[8]。与目前普遍采用的双组分环氧树脂体系相比,由潜伏型固化剂与环氧树脂混合配制而成的单组分环氧树脂固化体系,具有生产操作工艺简单、环境污染小、产品质量高,以及适合现代大规模工业化生产等优点^[9]。

环氧树脂潜伏型固化剂的研究,一般是通过物理和化学的手段,对普通低温和高温固化剂的固化活性加以改进,最终使固化剂/环氧体系在贮存时具有较高的贮存稳定性,使用时可以通过外界条件将固化剂的反应活性释放出来,达到使环氧树脂固化的目的。环氧树脂潜伏型固化剂的研究经过多年的发展,已经取得了非常不错的进展,极大地拓展了环

收稿日期:2024-04-01

基金项目:国家自然科学基金资助项目(U1762218;U23B2085)

作者简介:吕锬,硕士,研究方向为环氧树脂及其应用。E-mail:kunlv0917@163.com。

通信作者:殷鸿尧,博士,副研究员,研究方向为智能软物质材料及油气开采用高分子材料。E-mail:hyyin@scu.edu.cn。

氧树脂的应用范围,且已经逐步实现规模化的生产与应用。本文将对以双氰胺、脂肪族多胺、芳香族多胺和咪唑为基础的环氧树脂潜伏型固化剂的研究进展进行介绍,旨在为其发展提供理论支撑。

1 潜伏型固化剂的研究进展

1.1 双氰胺

双氰胺又称二氰二胺或氰基胍(DICY),是常用的环氧树脂潜伏型固化剂,多应用于粉末涂料、胶粘剂等领域。双氰胺与环氧树脂形成的单组份体系具有非常好的储存稳定性,在常温下可稳定储存超过半年。双氰胺的固化过程比较复杂,在相应的固化温度下其首先分解为氰基胺,随后氰基胺与环氧树脂发生反应而固化,该反应需在高温(160—180 °C)下才能发生,一旦降低温度反应就会停止。DICY的固化机理如图1所示^[10]。

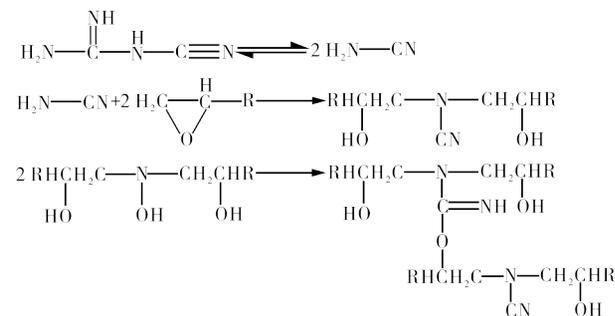


图1 双氰胺与环氧树脂的固化机理^[10]

Figure 1 Curing mechanism of epoxy resin with dicyandiamide

双氰胺本身具有很好的储存稳定性,可直接用于环氧树脂单组份体系,但其超高的固化起始温度限制了应用范围。为了扩大其应用范围,满足生产生活所要求,双氰胺类固化剂的研究重心偏向于解决超高固化温度。降低DICY/环氧体系固化起始温度和凝胶时间的策略大致分为:对DICY进行化学改性,在分子中引入特定的官能团来提高其反应活性,如氨基;外加促进剂,以降低固化温度和凝胶时间,如咪唑、叔胺和N-芳基-N',N'-二甲基脒等^[11]。

Feng等^[12]采用苯胍对DICY进行化学改性,得到了一种新型固化剂LB-A(见图2)。结果表明:LB-A的结构中增加了两个仲胺基和一个亚胺基,这使得其具有比DICY更高的反应活性。相比纯DICY/环氧树脂体系,添加LB-A的体系固化温度下降明显,当LB-A质量分数为30%时体系固化峰值温度下降了约50 °C(见图3)^[8],同时固化物还获得了更优异的抗压强度和剪切粘接强度。尚明

屹^[12]采用苯基缩水甘油醚对双氰胺进行改性,合成了一种新型的液化潜伏型环氧树脂固化剂,将其与环氧树脂E-51、固化促进剂EMI以质量比30:100:0.5混合后发现,固化物的DSC曲线放热峰的峰顶温度降低到149.2 °C,粘接强度提高到8.01 MPa。

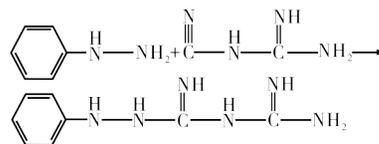


图2 LB-A的合成路线^[12]

Figure 2 Synthetic route of LB-A

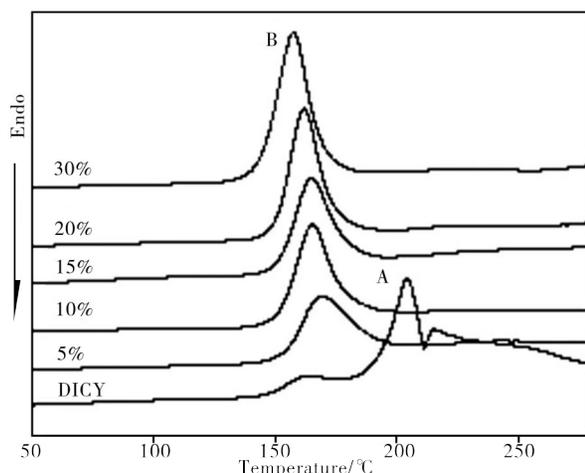


图3 添加不同含量LB-A的DICY/环氧树脂体系的DSC曲线^[8]

Figure 3 DSC curves of epoxy resin/DICY curing systems with different contents of LB-A

周鸿飞等^[14]分别将芳香族脒和脂肪族脒作为环氧树脂/双氰胺固化体系的固化促进剂进行研究并发现,脒作为固化促进剂,在降低环氧树脂固化体系固化温度的同时,还能进一步提高其耐热性能和拉伸剪切强度。Liu等^[15]将CDI与硝酸铜(II)反应产生了一种以硝酸盐为抗衡阴离子的CDI-Cu(II)配合物,并将其作为DICY/环氧体系的固化促进剂(见图4)。该配合物可使DICY/环氧体系在120 °C下快速凝胶化,凝胶时间仅为21 min,弥补了CDI单独使用时不具有长的储存稳定性的问题,在35 °C下固化体系的潜伏期超过61 d(见表1)。

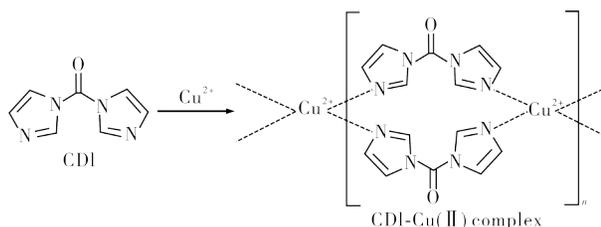


图4 CDI-Cu(II)复合物的可能结构^[15]

Figure 4 Possible structure of CDI-Cu(II) complex

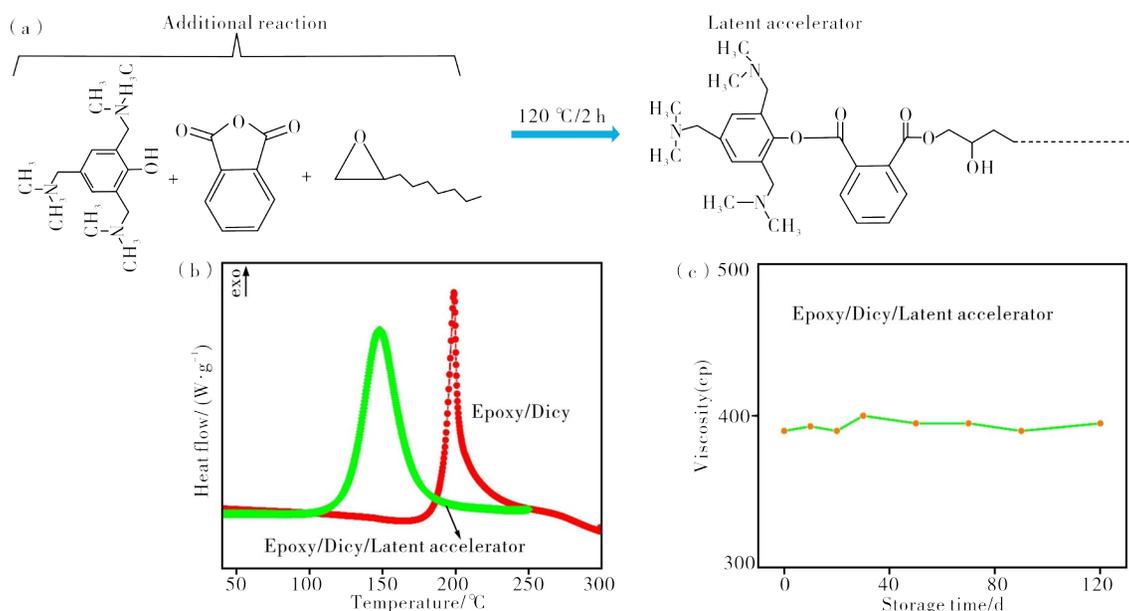
表1 不同CDI-Cu(II)配合物的DGEBA/DICY固化体系的储存稳定性和凝胶时间^[15]

Table 1 The storage stability and the gelation time of the DGEBA/DICY curing systems with various CDI-Cu (II) complexes

促进剂	储存时间(黏度达到10倍)/d	凝胶时间(120 °C)/min
苯脲	56	34
CDI	<1	8
咪唑	3	25
[Cu(CDI) ₂](NO ₃) ₂	61	21
[Cu(CDI) ₂]SO ₄	29	25
[Cu(CDI) ₂]Cl ₂	21	25
[Cu(CDI) ₂]Br ₂	71	15
[Cu(CDI) ₂]PA	23	15
[Cu(CDI) ₂](AcO) ₂	39	>60

Hesabi等^[16-17]对4种具有不同分子结构和取代基的叔胺促进剂2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚、二甲氨基乙醇、(二甲氨基甲基)苯酚和1-甲基咪唑的促进效果进行对比并发现,叔胺的促进作用主要取决于叔胺取代基的位阻效应、分子结构中氮原子的数量和电子云密度。其中,空间位阻效应和氮原子的数量对促进效果的影响最大。基于此结论,他们又将邻苯二甲酸酐、DGEBA与上述3种叔胺加成反

应合成的一系列长链叔胺作为DICY/环氧体系的固化促进剂,并通过非等温差示扫描量热法对促进效果进行了表征(见图5)。结果表明,2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚具有最好的促进效果,可将体系的固化峰值温度从199 °C降低到148 °C,并且3种长链叔胺促进剂对体系的储存稳定性影响均较小,在60 °C下的潜伏期都超过120 d。



(a)—潜伏型固化促进剂合成路线;(b)—具有固化促进剂的环氧树脂/双氰胺体系的DSC热谱图;(c)—具有固化促进剂的环氧树脂/双氰胺体系在环境温度下储存期间的粘度变化。

(a)—synthetic route of latent accelerator;(b)—DSC thermograms of epoxy/dicy systems with Latent accelerator;(c)—viscosity change during storage at the ambient temperature measured.

图5 含有固化促进剂长链叔胺的DICY/环氧树脂体系的合成图及DSC图^[16-17]

Figure 5 Synthesis diagram and DSC curves of DICY/epoxy resin curing system containing curing accelerator long-chain tertiary amine

无论是添加固化促进剂,还是在双氰胺的分子中引入具有较高固化反应活性的氨基,都是在不过分降低双氰胺/环氧体系的储存稳定性的情况下降低体系的固化温度。通过外加促进剂,双氰胺的固

化温度最低可以达到120 °C,但适用期的缩短也是一个不容忽视的问题。实现双氰胺长适用期和低固化温度之间的统一,是双氰胺类固化剂未来发展的关键。

1.2 改性脂肪族多胺

脂肪族胺类固化剂多为液体,与环氧树脂的相容性好,形成的固化物具有良好的韧性、粘接性和优良的耐碱性等。但是,由于胺类固化剂中氨基的高反应活性,使其与环氧树脂的反应速度过快而不具有潜伏特性。因此,胺类固化剂多应用于环氧树脂的室温固化。为使环氧树脂固化体系具有潜伏性,需要通过对脂肪族胺类的结构进行设计,以降低或屏蔽其氨基的反应活性。常用的改性策略包括:多胺与羰基化合物反应,形成酮亚胺;使用惰性材料包裹,形成微胶囊。

1.2.1 酮亚胺类

脂肪族多胺的氨基与酮类化合物的羰基,通过亲核反应脱水生成酮亚胺,失去活泼氢的酮亚胺的活性大大降低,从而提高了贮存稳定性(见图6)。酮亚胺与环氧树脂混合而形成单组份体系,在常温常压和干燥的环境下体系黏度长时间不会发生变化,具有长的潜伏期。固化时,该体系中的酮亚胺在水的作用下分解为脂肪胺和酮,其中脂肪胺与环氧树脂反应而固化,而酮部分挥发,未挥发的则作为增塑剂留在固化物中。

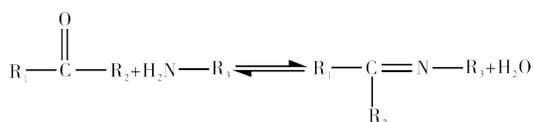


图6 酮亚胺的合成路线^[18]

Figure 6 Synthetic route of ketimine

由于生成酮亚胺的反应为可逆反应,因此固化剂中常常会存在部分胺,从而降低其贮存稳定性。为避免此类问题,工业上制备酮亚胺时通常都是采

用超高的酮胺比,以减少固化剂中胺的残留,但这也带来高成本和环保等问题。所以,需要对反应参数精准控制以获得最优效果。吴志胤^[18]通过共沸法制备了一系列基于间苯二甲胺(MXDA)的酮亚胺,所用的酮为甲基异丁基甲酮(MIBK)、2,4-二甲基-3-戊酮(DIPK)、2-戊酮(MIPK)和丙酮(ACE),结果发现通过甲基异丁基酮合成的酮亚胺兼具优异的储存稳定性和固化反应活性。韩维辰等^[19]采用正交实验进一步对影响甲基异丁基酮二亚胺的合成因素进行了探索,发现合成酮亚胺的合适反应条件为酮胺摩尔比5:1、反应温度170℃、反应时间4h。

酮亚胺的水解反应速度,即酮亚胺的反应活性,是酮亚胺固化环氧树脂过程中重要的指标。酮亚胺的反应活性越低,固化体系的储存稳定性就越好,固化的时间就越长;相反,酮亚胺的反应活性越高,固化体系的储存稳定性越差,而遇水固化的时间就相应更短。由于三价铁离子具有很强的极性,其对羟基、羧基、环氧基等含氧基团具有配位亲和力。基于此,Li等^[20]制备了氧化石墨烯-三价铁(GO-Fe)和氧化石墨烯-磷酸二氢铁(GO-Fe-P)纳米复合材料,并将其作为环氧/酮亚胺体系的固化添加剂。结果发现,含有1%(质量分数)固化添加剂的固化体系,在室温下于空气中暴露24h后,固化反应时间明显缩短,并且60天内的储存稳定性变化不大。究其机理(见图7)发现,被三价铁离子功能化的氧化石墨烯,既可以吸收空气中的水分以促进酮亚胺的分解,又能与环氧树脂和固化剂形成化学键,提高体系的固化反应活性,而添加剂的加入不会影响体系的储存稳定性。

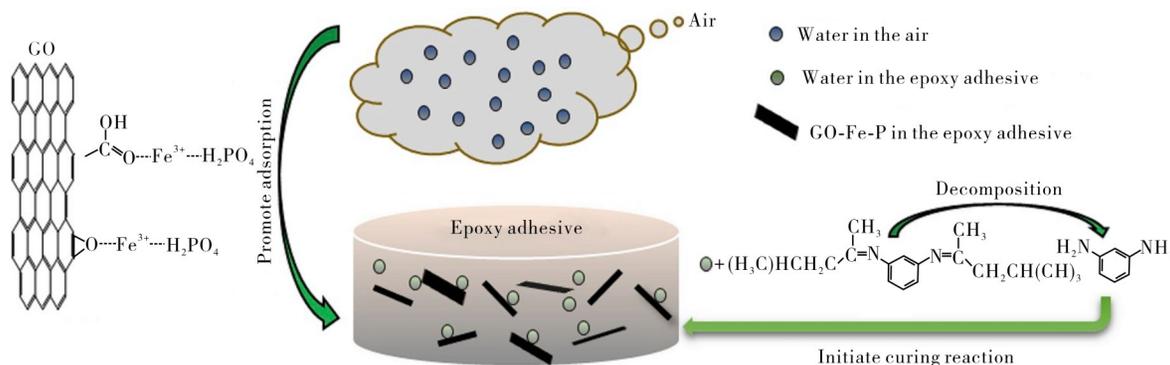


图7 添加功能化GO纳米复合材料提高OCRTCEA固化反应活性的机制^[20]

Figure 7 Possible mechanism for the improvement of curing reaction activity of OCRTCEA by the addition of functionalized GO nanocomposite

1.2.2 微胶囊类

微胶囊改性,是指利用特殊的壁材料,将脂肪族多胺包裹形成微胶囊,以延长环氧树脂固化体系的储存期。该方法也是制备潜伏型固化剂的方法之一,这种提高储存期的方法对大多数固化剂均有效。

贮存时,微胶囊内的活性固化剂无法与环氧树脂直接接触,因而获得较长的潜伏期;固化时,在外界环境(如声、光、电、热等)的刺激下微胶囊壁的材料被破坏,释放出的固化剂与树脂反应固化。囊壁破坏的难易程度,决定了固化体系的潜伏期和反应活性,

所以壁材的选择非常关键。

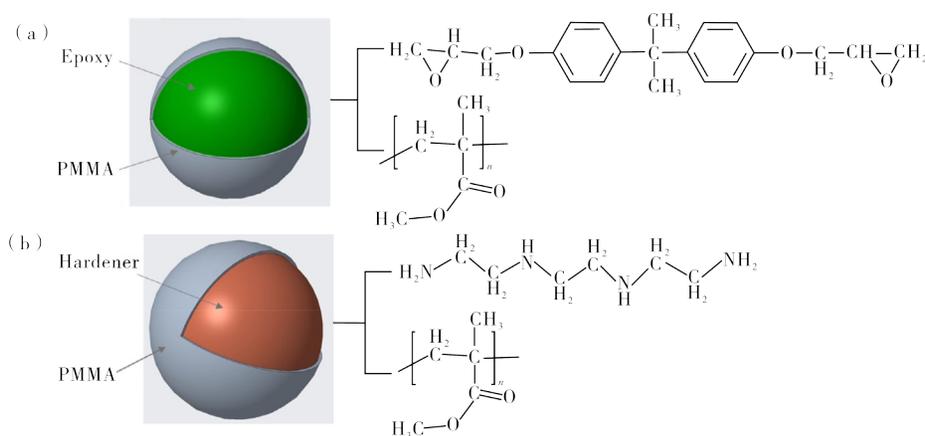
微胶囊制备技术始于1930年,包括界面聚合^[21-23]、喷雾干燥法^[24-25]、原位聚合和溶剂蒸发法^[26-29]等(见表2)。其中,溶剂蒸发法的工艺参数便于控制、化学反应少,应用较为广泛。溶剂蒸发法制备微胶囊的封装方法一般分为两个步骤:第一步,稳定的水包油乳液的制备;第二步,在高温下,挥发性溶剂逐渐从油滴中蒸发。Pittala等^[26]通过溶剂蒸发法,成功制备了以三乙烯四胺基胺固化剂HY951和环氧树脂LY556为芯材、以PMMA为壁材的环氧

树脂及固化剂微胶囊封装体系(见图8)。由于微胶囊壁材起到隔离作用,从而使该体系具有很好的储存稳定性,且可应用于自修复。Mariel等^[29]以聚脲-甲醛-三聚氰胺为外壳材料、环氧树脂与正丁基缩水甘油醚的混合物为核心材料,通过油水乳液和原位聚合制备环氧树脂微胶囊,同时采用双乳液-溶剂蒸发法(PAH-MC),以聚甲基丙烯酸甲酯为壳体,对改性脂肪族快速反应型多胺固化剂进行微胶囊化,所得到的环氧树脂体系具有超过10个月的贮存期,并显示出了作为自修复涂层的潜力。

表2 微胶囊的制备方法及其特点

Table 2 Preparation methods and characteristics of microcapsules

制备方法	特点	参考文献	
化学法	界面聚合法	包封率高,但对芯材要求较高	[21-23]
	原位聚合法	要求单体可溶,成本高	[29]
物理或机械法	喷雾干燥法	生产效率高,但包埋率低	[24-25]
	溶剂蒸发法	便于控制,化学反应少,但存在环保问题	[26-28]



(a)一含有环氧树脂的微胶囊;(b)一含有固化剂的微胶囊。

(a)—microcapsules containing epoxy resin; (b)—microcapsules containing curing agent.

图8 环氧树脂和固化剂微胶囊结构示意图^[26]

Figure 8 Schematic view of epoxy resin microcapsules and curing agent microcapsules

喷雾干燥法和溶剂蒸发法是制备微胶囊简便快捷的方法,但两者都依赖于合适的溶剂。溶剂的使用,不仅提高了生产成本,而且还对环境造成污染。Jee等^[28]采用无溶剂的干式颗粒负载法(Dry particle coating, DPC)制备了以胺固化剂为核、石墨烯纳米片(GNP)为壳的环氧树脂核壳型潜伏固化

剂。DPC工艺是通过机械力(压缩、剪切、摩擦),将GNP包覆到胺固化剂上,最终得到核壳结构环氧树脂体系(见图9)。制备过程不涉及溶剂,简便且环保,GNP的包覆隔离了树脂和固化剂,降低了两者的相容性,使环氧树脂体系的储存稳定性提高了120%,含有质量分数3% GNP的固化体系适用期达到了60 d。

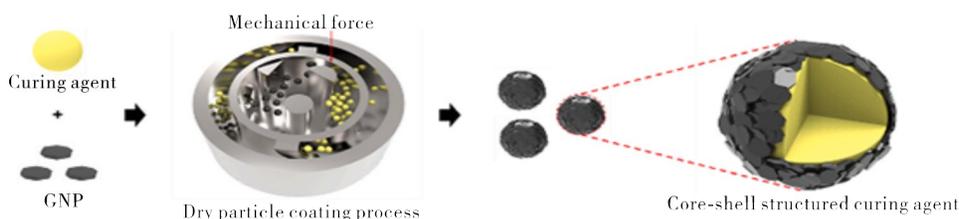


图9 干颗粒涂层(DPC)工艺示意图^[28]

Figure 9 Schematic illustrations of the dry particle coating (DPC) process

Minami 等^[30-31]使用相分离聚合物自组装法(SaPSeP),在分散的水性介质中将脂肪族二胺封装在PMMA中,获得了负载43%未反应的二胺的微胶囊(见图10)。在常温下二胺固化剂与环氧树脂可有效分离,但当温度升高时固化剂容易扩散到胶囊外。通过储存稳定性评估可知,环氧树脂与被包裹的二胺混合后在1 h内失去流动性,而具有封装二胺的单组分系统则可以在至少6个月内保持其流动性。

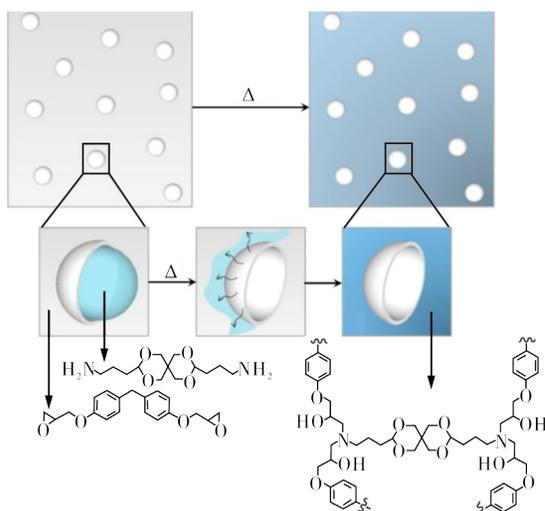


图10 潜在固化系统示意图^[31]

Figure 10 Schematic representation of the latent curing system proposed

酮亚胺改性和微胶囊化都可有效延长脂肪族多胺作为环氧树脂固化剂的适用期,打破了其只能作为环氧树脂室温固化剂的固有印象,为脂肪族多胺的应用开辟了新的领域。酮亚胺和微胶囊,在固化时都是将潜伏型固化剂还原为脂肪族多胺后再参与固化反应,并残留有酮或胶囊外壳,因此错误地选择酮和胶囊外壳会给固化物的性能带来很大影响,如机械性能、外观等。残留物的存在对固化物的性能不产生影响或产生正面影响,应当是今后此类潜伏型固化剂研究必需考虑的重点。

1.3 改性芳香胺类潜伏型固化剂

芳香族多胺类固化剂中苯环的存在,使得其固化物有着优良的物化性和耐热性,热变形温度比高度固化的脂肪族多胺还高40—60℃,对有机和无机酸均有很好的耐受性。同时,由于其分子结构中的苯环与氨基相连,苯环的共轭结构和空间位阻使得氨基的碱性降低,其与环氧树脂的反应活性远低于脂肪族多胺,这就使得芳香族多胺在常温常压下与环氧树脂反应缓慢,多在加热的条件下才会固化^[32]。

4,4'-二氨基二苯砵(DDS)是一种反应活性极低的环氧树脂固化剂,其分子结构中的硫原子已经

处于最高氧化状态,同时砵基又倾向于吸引苯环上的电子而使苯环缺少电子,使得其苯环上的氨基活性极低,即使在120℃的温度下其与环氧树脂的凝胶时间也超过了10 h,完全固化温度达到200℃,表明DDS本身就具有较好的潜伏性^[33]。但是,这也导致DDS使用时往往需要搭配合适的固化促进剂,如2-乙基-4-甲基咪唑和三氟化硼单乙胺络合物^[34-35],以提高其固化反应速度。独特的结构使得DDS可以应用于高温的环境,但也限制了其化学改性,制备微胶囊就成了DDS改性的重点方向。Tian等^[36]先通过原位聚合法制备出以环氧树脂为核、三聚氰胺-甲醛树脂(MF)为壳的单层微胶囊,然后利用悬浮的DDS与微胶囊表面电荷的差异使DDS吸附在单层微胶囊外围,最后再采用原位聚合法将表面吸附DDS的单层微胶囊与MF进行包覆,制备出复合微胶囊(见图11),并将其用于自愈合材料。结果表明,在常温下复合微胶囊固化剂与环氧树脂组成的固化体系有很长的储存稳定期,而在自愈合材料基体受到损伤时复合微胶囊中的环氧树脂和固化剂可以释放出来修复裂痕。

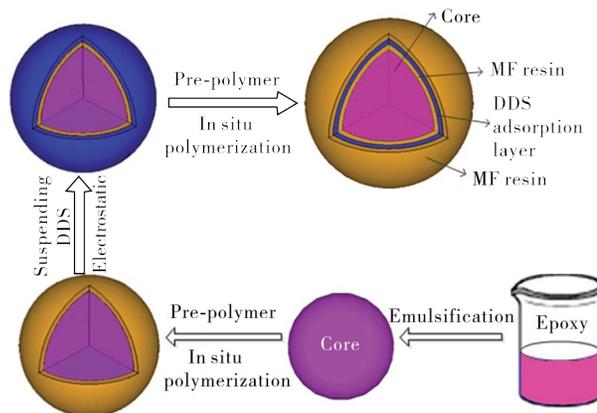


图11 双层微胶囊的制备工艺^[36]

Figure 11 Manufacturing process of the double-layer microcapsules

4,4'-二氨基二苯砵(DDM)是环氧树脂芳香胺类固化剂活性适中的一类,常温下的适用期仅为8 h,属于环氧树脂的中温固化剂,不具有潜伏性。将DDM制成微胶囊型潜伏固化剂,是提高其贮存稳定性的可行且经济的物理方法。Zhao等^[27]通过溶剂蒸发法,以聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为壁材,对DDM进行物理包覆,制备出核心含量(质量分数)为20%的微胶囊型潜伏固化剂(见图12)。该微胶囊与环氧树脂混合后,室温下潜伏期由8 h提高到30 d,在130℃下30 min即可完成固化。杨晓军等^[37]讨论了乳化方法及表面活性剂和分散剂,对DDM-PMMA微胶囊制备过程中乳液稳定性及微胶

囊成形过程的影响。结果表明,以十二烷基硫酸钠和聚酰胺 650 为表面活性剂、聚乙烯醇为分散剂时,采

用相反转乳化方法可得到较稳定的乳液,制备的微胶囊接近球形,表面光滑无粘连,且粒径分布较均匀。

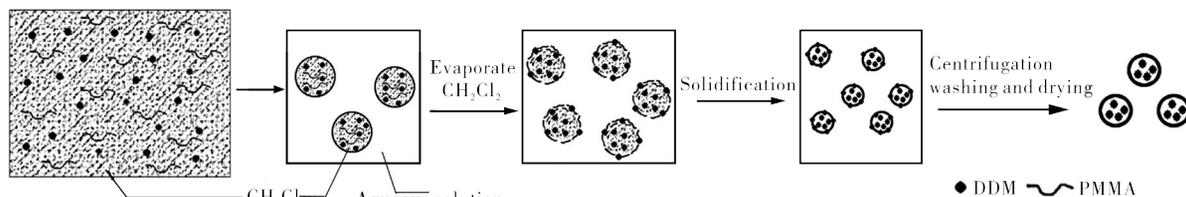


图 12 DDM-PMMA 微胶囊制备示意图^[27]

Figure 12 Schematic diagram of preparation of DDM-PMMA microcapsules

化学方法改性也是提高芳香族多胺潜伏性的方法之一。Lv 等^[38]以丙酮、4,4'-二氨基二苯甲烷和糠醛为原料,通过曼尼希反应制备了一种环氧树脂潜伏型固化剂 AFPA(见图 13)。根据 Kissinger 方法和 Ozawa 方法,计算出 AFPA 与环氧树脂 E-44 和

正丁基缩水甘油醚混合得到的环氧树脂固化体系的活化能分别为 153.9 和 154 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,表明固化体系具有非常高的反应能垒(见表 3)。同时,固化体系在 120 和 150 $^{\circ}\text{C}$ 水中固化的胶凝时间分别为 20 和 8 h。

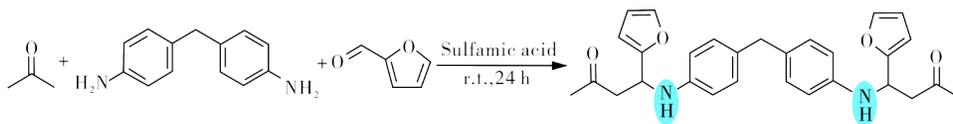


图 13 固化剂 AFPA 的合成路线^[37]

Figure 13 Synthetic route of the curing agent AFPA

表 3 DGEBA/DDM/BGE 和 DGEBA/AFPA/BGE 体系的 E_a 值^[37]

Table 3 E_a for DGEBA/DDM/BGE and DGEBA/AFPA/BGE

固化体系	升温速率/ $(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	
			Kissinger	Ozawa
DGEBA/DDM/BGE	5	151.5	45.3	50.1
	10	163.8		
	20	192.9		
DGEBA/AFPA/BGE	5	254.3	153.9	154.8
	10	259.2		
	20	273.3		

Chang 等^[39]通过一锅法,由 1,4-苯二胺、4,4'-二氨基二苯醚和 4,4'-二氨基二苯甲烷成功制备了 3 种芳香族二胺基苯并恶嗪。结果表明,3 种芳香族苯并恶嗪使环氧树脂的固化活性均降低,改性后的 DDM 基苯并恶嗪在 190 $^{\circ}\text{C}$ 下固化环氧树脂的凝胶时间由 0.26 min 提高到 3.68 min,且在常温下具有长的潜伏期。除此之外,在氨基的邻位引入吸电子基团或大位阻基团,借助吸电子效应和位阻效应也可以有效降低 DDM 的固化反应活性,如硝基、三氟甲基等。芳香族多胺没有脂肪族多胺的高反应活性,也没有双氰胺的高反应惰性,这使得芳香族多胺微胶囊被激活后可以在中高温下以合适的反应速率固化,也让芳香族多胺能通过化学改性获得更长适用期。

1.4 咪唑类固化剂

咪唑类固化剂是一种新型的环氧树脂固化剂,咪唑环中含有一个叔胺(吡啶氮)和一个仲胺(吡咯

氮),因此咪唑也被认为是胺类的一种,其具有价廉、低毒、低挥发性等优点,并且因为咪唑的特殊结构,可以改性接枝不同的官能团,进而赋予固化体系特殊的性能,因此被广泛用作环氧树脂的固化剂^[24]。但是,作为环氧树脂的活性固化剂,咪唑具有与脂肪族多胺类似的高反应活性,要将其用于环氧树脂的单组份体系,就必须要提高咪唑与环氧基之间的反应惰性。

制作咪唑类固化剂微胶囊,可以在不损失高反应活性的情况下赋予咪唑优异的储存稳定性^[40-44]。Shin 等^[22,45]采用喷雾干燥法和溶剂蒸发法,分别制备了一系列以聚己内酯为壁、咪唑为核的微胶囊,并对其潜伏性进行了对比。结果表明,采用通过 W/O/W 乳液溶剂蒸发法制备的微胶囊/环氧体系具有更长的潜伏期。Yan 等^[46]以 2-苯基咪唑(2-PhIm)为芯材、聚苯乙烯(PS)为壁材,采用溶剂蒸发法制备

核壳微胶囊潜伏环氧固化剂(2-PhIm-PS)。该微胶囊粒径分布较窄,平均粒径约为 $10.56 \mu\text{m}$,芯材含量(质量分数)为 23%。并通过测试表明,制备的 2-PhIm-PS 微胶囊固化剂具有优良的潜固化性能,环氧树脂 E-51 在 130°C 下 10 min 内可完全固化,常温下潜伏期可达 40 d 以上。Xing 等^[47]通过乳液/溶剂蒸发法制得了一种咪唑微胶囊,该微胶囊以聚醚酰亚胺为壳、丁基缩水甘油醚改性的 2-乙基-4-甲基咪唑(BGE-M-2E4MZ)为核,制备的微胶囊型潜伏性固化剂与环氧树脂混合后,在 25°C 下可以保存 100 d,在 100°C 下微胶囊内的 BGE-M-2E4MZ 可在 23 min 内释放并在 3 h 内完成固化,实现了混合后的固化剂与树脂的长期保存。

通过化学手段对咪唑进行改性,是环氧树脂咪唑型热潜固化剂研究及在实际生产应用中重要方向。咪唑是一个五元杂环,其特殊的分子结构和多种衍生物,赋予了多个可供改性的位点,为化学改性提供了多种途径和选择。咪唑环上的吡咯氮和吡啶氮是两个反应活性位点,所以一般都是针对以上两个位置进行化学改性^[48-50]。Arimitsu 等^[51]通过富马

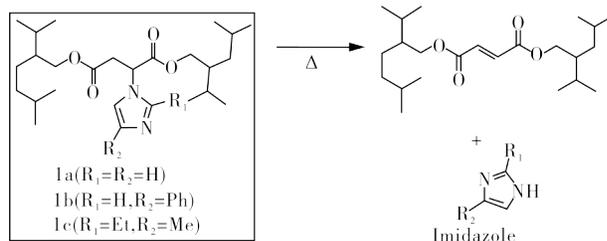


图 14 液态热潜固化剂的化学结构及生成咪唑的热分解反应^[51]

Figure 14 Chemical structures of liquid-type thermal latent curing agents and their thermal decomposition reaction to generate imidazoles

酸酯与咪唑的迈克尔加成反应合成了一种液体潜在型固化剂(见图 14),该固化剂与环氧树脂在室温下贮存 13 d 后仍然具有很好的流动性,而咪唑环的氮原子上存在受热不稳定的大长链烷基琥珀酸酯基团,可在 $200\text{--}280^\circ\text{C}$ 的温度范围内发生热分解反应,通过逆向反应生成相应的咪唑,从而使环氧树脂固化。

Shi 等^[52]以甲氧基聚乙二醇马来酸二酯取代咪唑仲胺上的氢原子,通过迈克尔加成反应研制出一系列潜伏性固化剂 DMMPZ(见图 15)。不同分子量的甲氧基聚乙二醇马来酸二酯抑制了咪唑环上叔胺的反应性,使固化剂表现出良好的潜伏期,储存 1 个月以上的改性咪唑/环氧体系粘度不变,并且聚醚的链越长固化剂的潜伏性就越好(见图 16)。固化时,固化剂的活性可以通过温度来激活,可在 175°C 下发生逆迈克尔加成反应使咪唑恢复固化活性。

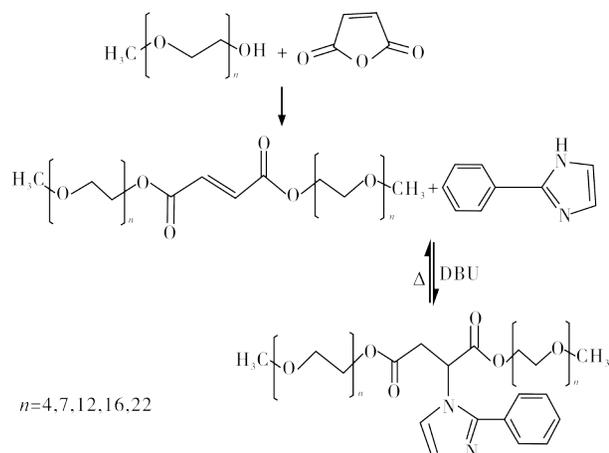
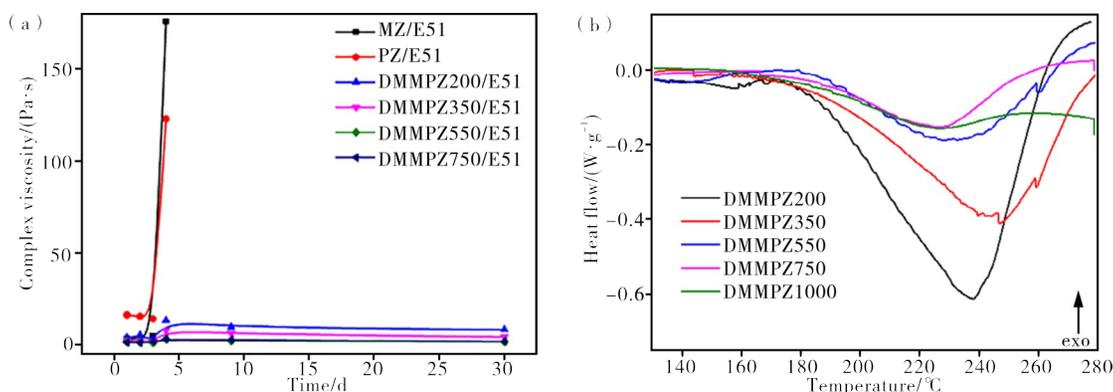


图 15 DMMPZ 的合成与热分解^[52]

Figure 15 Synthesis and thermal decomposition of DMMPZ



(a) 样品的复合粘度;(b) DMMPZ 的热分解行为。

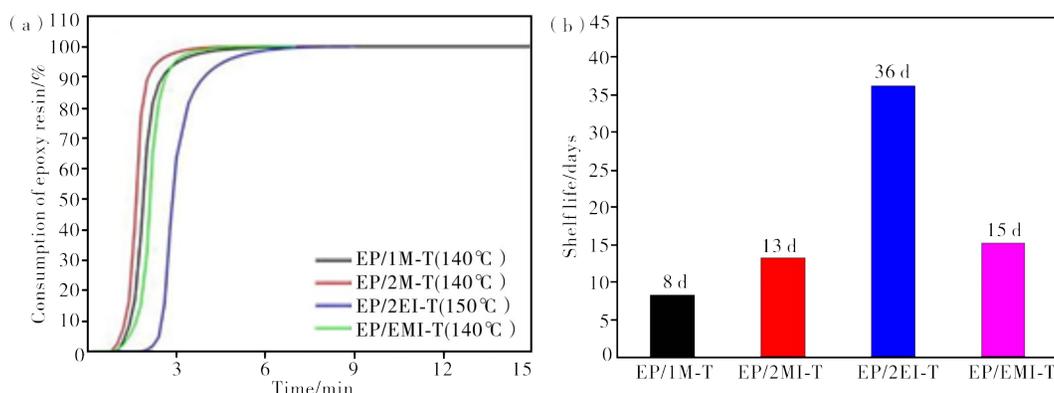
(a) —the composite viscosity of samples;(b) —thermal decomposition behavior of DMMPZ.

图 16 不同储存时间下样品的复合粘度及 DMMPZ 的热分解行为^[52]

Figure 16 The composite viscosity of samples after different stored times and thermal decomposition behavior of DMMPZ

Yang等^[53]通过三聚氯氰与咪唑(IM)、2-甲基咪唑(2MI)、2-乙基咪唑(2EI)和2-乙基-4-甲基咪唑(EMI)的取代反应,制备了一系列S-三嗪基三咪唑衍生物,结构中S-三嗪基的强吸电子效应减弱了咪唑氮原子的亲核性,使其作为环氧固化剂具有了潜伏性。其中,以2EI为基础的固化剂2EI-T具有最好的储存稳定性(见图17),常温下其适用期达36d,

而在140—150℃下4种改性固化剂体系均可在3min内完全固化。Xu等^[53]合成了一种基于9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO)的咪唑衍生物(Imidazolium dibenzo [c, e] [1, 2] oxaphosphate, IDOP)作为环氧树脂的潜伏固化剂,该固化剂与树脂在室温下可长期保存,在加热下可快速固化,并兼具优异的热稳定性和阻燃性。



(a)—等温 DSC 分析中环氧树脂的消耗量;(b)—制备的 EP 组合物的保质期。
(a)—consumption of epoxy resins in isothermal DSC analysis; (b)—shelf life of the prepared EP compositions.

图 17 环氧树脂在等温 DSC 分析中的消耗量及 EP 组合物的保质期^[53]

Figure 17 Consumption of epoxy resins in isothermal DSC analysis and shelf life of the prepared EP compositions

目前,咪唑的物理和化学改性方法都已经相对成熟,特别是化学改性。由于咪唑的反应活性与分子上吡啶氮的碱性息息相关,提高咪唑潜伏性实际上就是减弱其碱性。与芳香族多胺类似,通过吸电子效应和位阻效应降低其活性已经成了改性重点方向,这些独特结构的引入不仅可以延长其适用期,还能对固化物的柔韧性、阻燃性和其他机械性能产生积极的作用。

2 结语

固化反应一直以来都是环氧树脂生产和应用的关键。固化剂决定了基本的交联反应机制,并极大地影响了成型环氧树脂产品的加工和最终性能。不同的固化剂赋予了最终固化所得材料不同的特性,并且可以通过改变固化条件和固化剂的比例进一步调节。研究者们针对各种各样的应用环境,制备了特定的环氧树脂组合物,如涂料、粘合剂、电子应用的复合材料。潜伏型固化剂是通过物理或化学方法对固化剂进行改进,使其满足二者在混合的情况下能长时间存储的要求。与双组分固化剂相比,单组份体系在工业和实际生产与应用中广受欢迎,并拓宽了环氧树脂的应用领域,但目前仍存在以下问题。(1)胺类与羰基化合物改性生成的酮亚胺固化剂虽能有效提高固化体系的储存稳定性,但酮亚胺结构中的亚胺基对环氧基也有一定的催化活性,对其潜

伏性会有影响;(2)潜伏型固化剂的固化活性和储存稳定性总是互相矛盾的,而理想的状态是让固化体系在储存时有长的潜伏期,而在使用时能根据使用者的要求快速固化;(3)微胶囊型固化剂的制备过程复杂,胶囊中固化剂的有效含量低,而且其壁材残留对固化物的性能也会造成一定的影响。

随着对环氧树脂潜伏型固化剂研究的深入,环氧树脂也朝着具有操作便捷、储存方便等特点的单组份体系发展,通过越来越多的研究者的努力,相信环氧树脂单组份体系会很快迎来突破。

参考文献:

- [1] 王德中. 环氧树脂生产与应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2001.
- [2] LIANG W, ZHAO B, ZHANG C, et al. Enhanced flame retardancy of DGEBA epoxy resin with a novel bisphenol-A bridged cyclotriphosphazene [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2017, 144: 292-303.
- [3] RAJASEKARAN R, ALAGAR M. Mechanical properties of bismaleimides modified polysulfone epoxy matrices [J]. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 2007, 56 (9) : 911-927.
- [4] 曾柳惠,曹有名,何伟光.有机硅改性聚氨酯/环氧树脂胶粘剂的性能研究[J]. *材料研究与应用*, 2022(3):

- 438-441
- [5] ZHANG B H, YE J D, CHEN B, et al. Influence of curing process on the performance of epoxy thermosets [J]. *Advanced Materials Research*, 2009, 79-82: 2175-2178.
- [6] 林伟, 李芝华, 谢科予, 等. 固化剂对MG/PU/TDE-85灌封材料性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2010, 26(1): 92-94.
- [7] CHEN J, CHU N, ZHAO M, et al. Synthesis and application of thermal latent initiators of epoxy resins: A review [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(48): 49592.
- [8] 芦璐, 林绍雄, 林健雄, 等. 光固化含氟丙烯酸酯的制备及应用研究[J]. *材料研究与应用*, 2015, 9(4): 235-239
- [9] 史有强, 张秋禹, 陈少杰, 等. 潜伏性热释放2PZ-PS-co-MAA微胶囊固化剂的制备与性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2012, 28(6): 134-137.
- [10] 谷晓昱, 张军营. 用FT-IR研究双氰胺固化环氧树脂的反应机理[J]. *高分子材料科学与工程*, 2006, 22(5): 182-184.
- [11] 程秀莲, 贾秀红, 霸书红. 用于双氰胺环氧树脂固化体系促进剂的研究[J]. *粘接*, 2019, 40(2): 32-35.
- [12] FENG L, WANG Y, WANG Y, et al. Study on reaction kinetics of epoxy resin cured by a modified dicyandiamide [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127(3): 1895-1900.
- [13] 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.
- [14] 周鸿飞, 卓虎, 胡建东, 等. 脲促进双氰胺固化多官能环氧树脂性能的研究[J]. *塑料工业*, 2023, 51(1): 118-122
- [15] LIU X D, ZHAO C H, SUDO A, et al. Storage stability and curing behavior of epoxy-dicyandiamide systems with carbonyldiimidazole-Cu (II) complexes as the accelerator [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2013, 51(16): 3470-3476.
- [16] HESABI M, SALIMI A, BEHESHTY M H. Effect of tertiary amine accelerators with different substituents on curing kinetics and reactivity of epoxy/dicyandiamide system [J]. *Polymer Testing*, 2017, 59: 344-354.
- [17] HESABI M, SALIMI A, BEHESHTY M H. Development of amine-based latent accelerator for one-pot epoxy system with low curing temperature and high shelf life [J]. *European Polymer Journal*, 2019, 112: 736-748.
- [18] 吴志胤. 室温快速固化单组份环氧胶的研究[D]. 福州: 福州大学, 2017.
- [19] 韩维辰, 王佳铭, 贺曼罗, 等. 潜伏型环氧固化剂甲基异丁基酮二亚胺的合成及工艺优化[J]. *化工学报*, 2021, 72(7): 3832-3838.
- [20] LI B, WANG X, BAI M, et al. Improvement of curing reaction activity of one-component room temperature-curable epoxy adhesive by the addition of functionalized graphene oxide [J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2020, 98: 102537.
- [21] XING S, YANG J, YIN C, et al. Preparation and characterization of a core-shell curing agent for the composite repair prepreg system [J]. *Polymer Composites*, 2013, 34(11): 1892-1900.
- [22] YANG Z, FANG X, PENG J, et al. Versatility of the microencapsulation technique via integrating microfluidic T-junction and interfacial polymerization in encapsulating different polyamines [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 604: 125097.
- [23] 邢素丽, 曾竟成, 王遵, 等. 新型潜伏性M-DDM微胶囊固化剂的制备及表征[J]. *高分子材料科学与工程*, 2006, 22(4): 196-199.
- [24] SHIN M J, KIM J G, SHIN J S. Microencapsulation of imidazole curing agents by spray-drying method using W/O emulsion [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 126(S2): 108-115.
- [25] LEE D H, YANG M, KIM S H, et al. Microencapsulation of imidazole curing agents by spray-drying method [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 122(2): 782-788.
- [26] PITTALA R K, BEN B S, BEN B A. Self-healing performance assessment of epoxy resin and amine hardener encapsulated polymethyl methacrylate microcapsules reinforced epoxy composite [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(23): 50550.
- [27] ZHAO L, YANG X, LI Q, et al. Latent curing agent DDM-PMMA microcapsule for epoxy resin [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(28): 47757.
- [28] JEE S M, AHN C H, PARK J H, et al. Solvent-free encapsulation of curing agents for high performing one-component epoxy adhesives [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 202: 108438.
- [29] ARAMAYO M A F, AOKI I V. Synthesis of innovative epoxy resin and polyamine hardener microcapsules and their age monitoring by confocal Raman imaging [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141(19): e55342
- [30] MINAMI H, OKUBO M, OSHIMA Y. Preparation of cured epoxy resin particles having one hollow by polyaddition reaction [J]. *Polymer*, 2005, 46(4):

- 1051-1056.
- [31] MINAMI H, KANAMORI H, HATA Y, et al. Preparation of microcapsules containing a curing agent for epoxy resin by polyaddition reaction with the self-assembly of phase-separated polymer method in an aqueous dispersed system [J]. *Langmuir*, 2008, 24(17): 9254-9259.
- [32] VIDIL T. Control of reactions and network structures of epoxy thermosets [J]. *Progress in Polymer Science*, 2016, 62: 126-179.
- [33] ARININA M P, KOSTENKO V A, GORBUNOVA I Y, et al. Kinetics of curing of epoxy oligomer by diaminodiphenyl sulfone: Rheology and calorimetry [J]. *Polymer Science, Series A: Polymer Physics*, 2018, 60(5): 683-690.
- [34] 唐卿珂, 梁国正, 易强, 等. 二氨基二苯砜固化环氧树脂的促进剂研究 [J]. *印制电路信息*, 2014(8): 18-20, 25.
- [35] 吴亚民, 张健. 石油测井仪器用耐高温高湿热环氧树脂复合材料的制备与性能 [J]. *绝缘材料*, 2022, 55(8): 4.
- [36] TIAN R, FU X, ZHENG Y, et al. The preparation and characterization of double-layer microcapsules used for the self-healing of resin matrix composites [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(48): 25437-25446.
- [37] 杨晓军, 赵李阳, 李青阳, 等. 乳液稳定性对溶剂挥发法制备微胶囊的影响 [J]. *北京工业大学学报*, 2020, 46(2): 9.
- [38] LV K, ZHU Q, YIN H, et al. Slow curing of epoxy resin underwater at high temperatures [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61: 16935-16945.
- [39] CHANG S L, LIN C H. Facile, one-pot synthesis of aromatic diamine-based benzoxazines and their advantages over diamines as epoxy hardeners [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2010, 48(11): 2430-2437.
- [40] TSENG C C, CHEN K L, LEE K W, et al. Soluble PEG600-imidazole derivatives as the thermal latent catalysts for epoxy-phenolic resins [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2019, 127: 385-393.
- [41] XU H, FANG Z, TONG L. Effect of microencapsulated curing agents on the curing behavior for diglycidyl ether of bisphenol A epoxy resin systems [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 107(3): 1661-1669.
- [42] 丁镠, 郭欣怡, 郝晓丽, 等. 乳化剂对中温固化环氧微胶囊固化剂的影响 [J]. *热固性树脂*, 2022, 37(1): 5-11.
- [43] SHIN Y J, SHIN M J, SHIN J S. Encapsulation of imidazole with synthesized copolymers for latent curing of epoxy resin [J]. *Polymer International*, 2016, 66(6): 795-802.
- [44] HAM Y R, LEE D H, KIM S H, et al. Microencapsulation of imidazole curing agent for epoxy resin [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2010, 16(5): 728-733.
- [45] SHIN M J, SHIN Y J, HUANG S W, et al. Microencapsulation of imidazole curing agent by solvent evaporation method using W/O/W emulsion [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 129(3): 1036-1044.
- [46] YAN Y, GUO X, LI J, et al. Preparation and curing behavior of latent 2-PhIm-PS microcapsule curing agent for epoxy resin [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021(138): e50379.
- [47] XING S, YANG J, HUANG Y, et al. Preparation and characterization of a novel microcapsule-type latent curing agent for epoxy resin [J]. *Materials & Design*, 2015, 85: 661-670.
- [48] 王志远, 陈刚, 魏化震, 等. 潜伏性改性咪唑低温固化剂/环氧树脂体系的性能 [J]. *工程塑料应用*, 2023, 51(8): 154-159.
- [49] 孙鑫, 苟浩澜, 周洋龙, 等. 咪唑衍生物作为环氧树脂潜伏性固化促进剂的研究 [J]. *热固性树脂*, 2022, 37(6): 27-32.
- [50] 方瑞娜, 姚新鼎, 曹振祥, 等. 新型改性咪唑潜伏固化剂的制备及应用 [J]. *热固性树脂*, 2021, 36(4): 10-14.
- [51] ARIMITSU K, FUSE S, KUDO K, et al. Imidazole derivatives as latent curing agents for epoxy thermosetting resins [J]. *Materials Letters*, 2015, 161: 408-410.
- [52] SHI K, SHEN Y, YANG Y, et al. Novel imidazole derivatives with recoverable activity as latent curing agents for epoxy [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(4): 49730.
- [53] YANG S, ZHANG Q, HU Y, et al. Synthesis of s-triazine based tri-imidazole derivatives and their application as thermal latent curing agents for epoxy resin [J]. *Materials Letters*, 2018, 216: 127-130.
- [54] XU Y J, CHEN L, RAO W H, et al. Latent curing epoxy system with excellent thermal stability, flame retardance and dielectric property [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 347: 223-232.

Progress in Latent Curing Agent for Epoxy Resin

LV Kun, FENG Yujun, YIN Hongyao*

(Polymer Research Institute/State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Epoxy resins are vital thermosetting materials known for their excellent mechanical properties, electrical insulation, adhesion, heat resistance, corrosion resistance, and minimal curing shrinkage. These attributes have enabled their widespread application across diverse industries, including aerospace, automotive, electronics, and construction. The curing agent plays a crucial role in epoxy resin systems, influencing not only the curing behavior, but also the ultimate performance of the material. In conventional two-component epoxy resin systems, active curing agents react with epoxy resin at room temperature, necessitating storage of the components and leading to logistical challenges. In contrast, latent curing agents in single-component epoxy resin systems offer extended storage stability when mixed with epoxy resin. This feature broadens the application scope of epoxy resin while providing advantages such as ease of use, environmental friendliness, and suitability for large-scale production, garnering significant interest in recent years. The curing mechanism of epoxy resin relies on the reaction between epoxy group and curing agents. Consequently, reducing the curing rate involves substantially lowering the activity of the curing agent, a key approach to extending the shelf life of single-component epoxy resin systems. This review explores recent advancements in latent curing agents, focusing on dicyandiamide, aliphatic polyamines, aromatic polyamines, and imidazoles, emphasizing both physical and chemical modification strategies. It also identifies critical challenges facing single-component systems and discusses potential directions for future research and development in this field.

Keywords: epoxy resin; latent curing agent; single component system; chemical modification; physical modification; storage stability

(学术编辑:孙文)