

改性双氰胺研究进展

南 巡 周 宇 凌 辉 蒋 文 革

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 针对双氰胺固化温度较高、在环氧树脂中分散不均等缺点,综述了物理和化学改性方法对双氰胺固化反应活性和储存性能的影响,结合双氰胺的固化机理,分析了双氰胺的改性原理,展望了其未来的发展方向。

关键词 双氰胺,环氧树脂,化学改性,物理改性

中图分类号:TP33

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2019.02.002

A Review of Modified Dicyandiamide

NAN Xun ZHOU Yu LING Hui JIANG Wenge

(Aerospace Research Institute of Material & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract In order to overcome the disadvantages of dicyandiamide, such as high curing temperature, poor dispersion in epoxy resin and so on, the effects of chemical and physical modification methods on the curing activity and storage performance of dicyandiamide are reviewed. The curing mechanism of dicyandiamide, chemical and physical modification methods are summarized in this paper. The future development of dicyandiamide is also prospected.

Key words Dicyandiamide, Epoxy resin, Chemical and physical modification

0 引言

作为一种潜伏性能优良的环氧树脂固化剂,双氰胺在环氧预浸料中应用极为广泛,双氰胺与树脂混合后的产物室温潜伏期超过6个月,且固化产物拥有极为优异的化学稳定性、力学性能和电性能等。但双氰胺在实际应用中存在很大缺陷,主要有:(1)固化温度较高(双氰胺单独固化环氧树脂时,固化温度高达175~185℃,这并不能满足工业上要求的尽可能在150℃以下完全固化的要求^[1]);(2)在环氧树脂中溶解性较差,易结块,所以与树脂混合前必须研磨至一定粒径(粒径低于5 μm,才能在树脂体系中分散较为均匀,从而对固化产物性能的影响较小),且制备的双氰胺/环氧树脂体系室温静置一段时间后,可能会发生双氰胺析出等现象,从而对产品质量产生不良影响^[2]。导致这些问题的原因主要有:(1)双氰胺本身熔点过高,在207~209℃才能熔化,这源于双氰胺分子结构中氰基的强极性,使得双氰胺具有很强的结晶性而造成过高的熔点;(2)双氰胺分子结构中的强吸电子基团如—CN、—(C=N)—等减弱了末端氨基上的电子云密度,使得氨基上氢的反应活性明显下降,从而严重削弱双氰胺的固化反应活性;(3)双氰胺

与环氧树脂结构极性差异较大,彼此相容性差,所以很容易发生相分离。

目前,关于双氰胺固化环氧树脂的机理研究有很多,深受认可的主要有两种,一是双氰胺优先分解为单氰胺,单氰胺则进一步与环氧基团发生开环加成反应,腈基再与环氧基反应生成亚胺,再进行结构重排^[2];另一种是在固化反应过程中,双氰胺不分解成单氰胺,而是双氰胺上的伯胺基团直接与环氧基团进行开环加成反应,反应产生的羟基与腈基继续反应,从而生成亚胺^[3-4]。谷晓昱等^[5]研究证明,由于单氰胺的沸点只有42℃,可以通过高于沸点的质量损失来判断是否有单氰胺生成。但实验结果表明,加热到180~190℃的过程中,体系质量并没有出现显著变化,表明双氰胺在受热过程中并不会分解成单氰胺,从而有力地证实了第二种固化机理。盘文辉等^[6]采用原位红外光谱法实时监测了双氰胺固化双酚A型环氧树脂的固化反应历程,从而证实了第二种固化机理。针对双氰胺的有关缺陷,结合双氰胺的固化机理,改性双氰胺主要可通过两种途径来实现。其一为利用分子设计的方法,在分子水平上对双氰胺进行化学改性,即在双氰胺上接上活性基团来制备相应衍生

收稿日期:2018-11-28

基金项目:航天材料及工艺研究所创新基金(900703800803000115917001)

第一作者简介:南巡,1995年出生,硕士研究生,主要从事树脂基复合材料方面的研究。E-mail:576759035@qq.com

物;其二为物理改性,直接添加促进剂,这虽能降低其固化温度,但可能会损害双氰胺的潜伏期和使用性能(如耐水性)。

1 化学改性双氰胺

本文介绍的化学改性双氰胺的途径主要有苯胺类化合物、环氧基类化合物、醛类化合物等。具体的化学改性本质为:(1)通过引入相似基团(如苯环结构),增加双氰胺与环氧树脂结构的相似性,利用相似相容原理改善其与环氧树脂相容性;(2)在双氰胺的氰基处引入供电子基团,减弱氰基对氨基上氢活性的影响;(3)液化双氰胺,通过化学改性将其由固体变成液体来降低熔点。

1.1 苯胺类化合物改性双氰胺

苯胺类化合物改性双氰胺固化环氧树脂的机理为:双氰胺分子链上接上苯胺破坏了双氰胺本身规整的结构和强结晶性,从而提高了双氰胺在环氧树脂中的溶解性,且可破坏氰基的强吸电子性,释放氨基的活性,活性基团的引入有助于固化活性的增强。

吴秉灵等^[7]研究表明,芳香胺改性双氰胺既可解决双氰胺在环氧树脂中的溶解性问题,还可使得树脂体系的固化反应温度有所降低。O.LEBEL等^[8]用盐酸催化苯胺与双氰胺的改性反应,反应12 h后生成苯基双胍。焦剑等^[4]利用苯胺-甲醛改性的双氰胺可在140℃左右固化环氧树脂,且在室温下储存稳定。史俊等^[9]用对甲苯胺改性双氰胺所得的对甲基苯基双胍盐酸盐在122℃即可固化环氧树脂,与纯双氰胺固化体系相比,固化温度降低了近60℃,且在室温下仍可保存40 d以上。杨宗溢等^[10]使用间甲苯胺改性双氰胺,制备的间苯甲胺改性产物,可在155℃左右固化环氧树脂,室温存放40 d后仍具有非常高的固化活性,室温下贮存100 d后未固化度仍可达0.861,说明改性产物在室温下具有良好的潜伏性能。程秀莲等^[11]利用邻甲基苯胺来改性双氰胺,改性产物可在130℃左右固化环氧体系,且与环氧树脂的相容性明显优于双氰胺,双氰胺5 d后即有明显结团,而经改性的双氰胺在13 d后才出现明显析出,但潜伏期较短,常温下为20 d左右。陈连喜^[12-13]等研究了芳香胺改性双氰胺衍生物的固化反应机理。结果表明,改性双氰胺分子中活性较高的脂肪族伯、仲胺基和芳香族仲胺基在环氧树脂的固化历程中起主要作用,其与环氧基团开环加成后再进行固化。与此同时还探究了反应条件(如反应温度、时间、酸用量)对间苯甲胺改性双氰胺衍生物合成产率的影响,并可利用产物的熔点来判断其纯度,且在120℃固化65 min所得产物的拉伸剪切强度也可达16 MPa。冯利邦等^[14]用苯胍来改性双氰胺,所得的固化剂LB-A可在110℃下40 min或在90℃下5 h即可完全固化环氧树脂。王永超等^[15]以4,4'-二氨基二苯甲烷改

性双氰胺,增大了双氰胺在环氧树脂中的溶解度,同时可以使固化温度降低达30℃,且在室温下可以储存30 d左右。

研究发现,芳香胺改性双氰胺的反应时间过长,且在改性过程中芳香胺易被氧化而失去活性,所以反应产率并不高,且因分子量较大造成加入量较大,从而可能影响树脂体系的黏度。虽然有学者尝试使用微波技术^[16]进行反应,但技术条件要求较高,且贮存期较短、产品结构过于单一,目前很难满足工程应用需求。

1.2 含环氧基类化合物改性双氰胺

环氧基团改性双氰胺来提高固化反应活性的机理一般有两种,一是改性后增加了两个活泼基团,伯胺基和仲胺基,从而提升了固化活性^[17];二是环氧基团先与伯胺结合形成羟基,再促进固化。

黄圣梅等^[17]分别采用环氧丙烷、环氧丙烷丁基醚和环氧树脂改性双氰胺,通过增加双氰胺与环氧树脂的相容性来改善固化反应活性。环氧丙烷改性的双氰胺可在少量丙酮存在下溶于EP,与双氰胺比,固化起始温度可下降近40℃;环氧丙烷丁基醚改性的双氰胺在少量丙酮存在下,也可很好地溶于EP,固化起始温度降低30℃;而经EP改性后的双氰胺极易溶于EP,但固化温度没有发生很大变化,且三者室温下都具有一定的储存期。

尚明屹等^[18]利用双氰胺分别与丁基缩水甘油醚(BGE)、苯基缩水甘油醚(PGE)和苄基缩水甘油醚预聚液化双氰胺,从而增大双氰胺在环氧树脂中的溶解度,最终达到提高其固化反应活性的目的。其中,苯基缩水甘油醚改性双氰胺具有较高的固化反应活性,且易溶于环氧树脂。苯基缩水甘油醚改性双氰胺,添加0.5份EMI时,体系黏度在5 d后迅速增加。DSC曲线中放热峰的峰顶温度为173.27℃,加入0.5份EMI后,其降至149.22℃。单纯改性双氰胺在室温下7 d后,黏度开始增加;加入0.5份EMI,则缩短至3 d。

唐因等^[19]利用双氰胺先与双酚A型酚醛树脂预聚再固化环氧树脂,30wt%的改性固化剂在127℃即可固化环氧树脂,较双氰胺体系降低了近53℃。

1.3 醛类改性双氰胺

醛类改性双氰胺的机理为双氰胺伯胺上的活泼氢原子破坏醛基,生成的羟基可进一步与已开环的环氧树脂反应,且两者结构较为相似,还可改善两者之间的相容性。周建萍等^[20]利用甲醛改性双氰胺,可在138℃固化环氧体系,且在室温下有4个月的储存期。程秀莲等^[21]利用苯甲醛改性的双氰胺,反应产率低至65.67%,虽可将固化温度降至130℃,但固化时间过长,潜伏性与双氰胺基本相同,但在环氧树脂中的溶解性可以得到一定程度的改善。李伟等^[22]利用糠醛改性双氰胺,反应产率高达90%,产率远高于

苯胺类改性的双氰胺,并可将环氧树脂的固化温度降至 130℃,储存期与双氰胺基本相当,但可极大地提升双氰胺在环氧树脂中的溶解性。

1.4 其他化学改性方法

吴忠喜等^[23]以环氧丙烷-甲醛对双氰胺进行相关改性,体系的固化温度可降低 30℃左右,在室温下具有 2 个月的潜伏期。在双氰胺的氰基处引入供电基团,改善氮上所连氢的活泼程度,从而增加固化反应活性。王权等^[2]通过 DOPO 对双氰胺进行亲核加成反应,削弱氰基的强吸电子性,从而提高氨基的活性。合成的新型环氧树脂固化剂 D-DICY,固化温度在 145~155℃内,在 25℃下贮存 200 d 后固化程度 12.2%,在室温密封贮存的条件下可存储 427 d 以上,潜伏性能优异,且在固化剂上添加了阻燃性能。利用己二胺与双氰胺进行聚合,通过控制反应时间来获取不同聚合度的 H-DICY,可实现 120℃以下固化,固化温度最大可降低达 70℃,贮存期最长超过 198 d。

2 物理改性双氰胺

2.1 有机脲类促进剂

脲类衍生物在双氰胺固化体系中应用极为广泛,可在 130℃左右促进环氧树脂的固化,且可在室温下储存一个月左右。若要提升体系的潜伏性,可降低脲类在环氧树脂中的溶解性来“离位”削弱其促进活性,从而可将储存期延长至 3 个月^[24]。但有关取代脲类促进环氧树脂固化的机理较为复杂,相关改性尚缺坚实的理论基础。目前公认的促进机理主要有 3 种:T.GÜTHNER 等^[25]认为取代脲受热后会优先分解成二甲胺和异氰酸酯,其中二甲胺会打开环氧基团形成叔胺,促进环氧基与双氰胺间的结合;B.R.LALIBERTE 等^[26]则认为取代脲在较低温度下先与环氧基团反应生成 2-恶唑烷酮和二甲胺,其中二甲胺打开环氧基团生成起催化双氰胺与环氧基结合的叔胺;第 3 种机理则是取代脲与双氰胺先反应生成胍类化合物和二甲胺,二甲胺打开环氧基形成具有固化反应活性的叔胺,然后叔胺促进环氧树脂的阴离子开环聚合反应^[27]。虽然这三者机理有很大不同,但从总体上讲,都是一定反应生成二甲胺,二甲胺再促进树脂的固化。

黄吉甫等^[28]通过研究 3 种不同结构的脲类衍生物,发现脲类的固化促进活性随脲上 α 位取代基上碳原子数目的增加而减弱,而其 β 、 γ 位上的取代基团对其促进作用并无明显影响。洪旭辉等^[29]以 N-苯基 N'N'-二甲基脲在 130℃下 4 h 以内即可促进双氰胺完全固化环氧树脂。陶永忠等^[30]以脲类衍生物和胍类衍生物促进双氰胺固化环氧体系,在 120℃下 1 h 以内即可固化环氧树脂,同时室温存储时间也可达三个月以上。郑国兵等^[31]对比了不同结构的脲衍生物的对双氰胺固化的促进活性,得出其自制的一种含 Cl 的脲类促进活性最高,其可在 130℃下 40 min 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2019 年 第 2 期

即可固化完全。

2.2 改性咪唑类促进剂

一般情况下,咪唑活性过高,在环氧树脂中溶解性极差,若不经改性则潜伏期较短、固化产物性能较差。因此为了改善咪唑类固化促进剂的这些缺点,人们做了许多研究工作,如利用有机酸、金属盐络合物及异氰酸酯等化合物来进行改性咪唑,去除咪唑上的活性氢,实现封端,从而提升其潜伏性能。娄春华等^[32]利用 NiCl₂ 改性咪唑,其可在 126℃促进环氧树脂/双氰胺体系的固化,且仍有 4 个月以上的存储期。李彦玲等^[33]利用苯基缩水甘油醚改性 2-甲基咪唑来做双氰胺固化环氧树脂的促进剂,可在 107℃开始固化。何尚锦等^[34]使用 PPG100 和 TDI 先合成预聚体,封端用咪唑实现,合成的促进剂 TIEU(简称扩链脲)用作环氧树脂/双氰胺体系的促进剂,其固化温度可低至 120~140℃。李瑞珍等^[35]采用咪唑和异氰酸酯合成 1-甲胺酰基咪唑,固化反应温度可低至 100℃,室温下具有两个月的储存期。程秀莲等^[36]利用酒石酸改性咪唑来削弱其固化活性,延长储存期,可在 120℃促进双氰胺固化环氧树脂,在 80℃下的存储期也由咪唑的 0.5 h 延长到 23 h。

2.3 其他类型促进剂

陈平等^[37]使用苄基二甲胺来做双氰胺/环氧树脂体系的促进剂,可大幅增加固化反应速率。高玉等^[38]利用间苯二酚和双氰胺之间协同作用来促进树脂固化,主要机理为双氰胺具有促进间苯二酚生成酚氧负离子的作用,而间苯二酚会削弱氰基对双氰胺上氨基的强吸电子性,从而促进了环氧树脂的固化反应。此外,它还可促进氰基与环氧树脂上羟基的加成重排。

3 其他改性方法

唐卿珂等^[39]先将双氰胺溶解在强极性溶剂二甲基甲酰胺 DMF 和甲基溶纤剂 MC 中,通过优化其与环氧树脂的相容性来活化双氰胺,DMF 可将其固化起始温度降至 128.8℃,MC 可将其降至 143.8℃。

4 展望

双氰胺的固化产物性能优良,潜伏期较长,从而深受人们欢迎,但其本身存在很大缺陷,虽然目前已有许多改性研究,但距工程化应用还距离较远,如改性后加入量变大,可能会对树脂黏度产生影响、储存期变短等问题,所以未来还有很大改进空间。且因为双氰胺上的活性基团较多,既可发生氰基的亲核加成,也可在氨基上发生亲电反应,所以其改性手段丰富,具有很大发展前景,未来可进行以下深入研究。

(1) 机理研究:更深入地探索双氰胺固化环氧树脂的固化机理,主要包括相关促进剂的促进机理、改性机理及改性反应转化率的影响因素等研究。

(2) 在不大幅损害双氰胺潜伏期的前提下,进一步缩短双氰胺固化反应周期。可实现的方法主要有:

其新一代双氰胺促进剂的合成及改性;其二探究双氰胺和其促进剂(如咪唑)进行结合反应的可能性;其三离位活化,改性后的双氰胺在低温储存时与树脂体系的相分离,高温固化时充分溶解。

(3)双氰胺的多功能化,在双氰胺上连上具有其他功能的基团,赋予固化产物其他功能,如阻燃、耐高温、介电等特性,实现固化产物功能的复合化。

参考文献

[1] LIU X D, ATSUSHI S, TAKESHI E. Efficient accelerating effect of carbonyl dfimidazole on epoxy-dicyandiamide curing system[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2011, 49(1): 250-256.

[2] 王权, 史铁钧, 虞伏, 等. 新型潜伏性固化剂的合成及性能[J]. 化工学报, 2014, 65(9): 3712-3717.

[3] 陈平, 刘立柱. 苕基二甲胺/双氰胺/环氧树脂体系固化反应和固化物性能的研究[J]. 纤维复合材料, 1997, 5(3): 5-12.

[4] 焦剑, 蓝立文, 宁荣昌. 改性双氰胺固化环氧树脂的研究[J]. 西北工业大学学报, 1999, 17(4): 619-623.

[5] 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.

[6] 盘文辉. 原位红外法研究双氰胺固化环氧树脂[C]//第十五届中国覆铜板技术·市场研讨会暨覆铜板产业协同创新国际论坛论文集, 2014.

[7] 吴秉灵. 双氰胺衍生物—环氧树脂固化体系的研究[J]. 绝缘材料通讯, 1990, 155(1): 9-12.

[8] LEBEL O, MARIS T, DUVAL H, et al. A practical guide to arylbiguanides—Synthesis and structural characterization[J]. Revue Canadienne De Chimie, 2005, 83(6-7): 615-625.

[9] 史俊, 崔进, 李恒娟. 一种新型改性双氰胺固化剂的合成及性能研究[J]. 中国胶黏剂, 2006, 15(10): 15-17.

[10] 杨宗溢, 何劲, 陈连喜, 等. 间甲苯胺改性双氰胺的合成及固化性能研究[J]. 湖北工业大学学报, 2006, 21(5): 16-18.

[11] 程秀莲, 孙丰雅, 霸书红. 邻甲基苯胺改性双氰胺环氧固化剂的合成及性能研究[J]. 粘接, 2014, 35(12): 60-63.

[12] 陈连喜, 张惠玲, 刘全文, 等. 间甲苯胺改性双氰胺衍生物的合成[J]. 武汉理工大学学报, 2005, 27(8): 11-13.

[13] 陈连喜, 张惠玲, 刘全文, 等. 芳香胺改性双氰胺固化环氧树脂反应动力学研究[J]. 热固性树脂, 2006, 21(6): 11-13.

[14] 冯利邦, 王玉龙, 郝相忠, 等. 新型改性双氰胺固化剂对环氧树脂的固化行为研究[J]. 材料导报, 2012, 26(14): 59-62.

[15] 王永超, 林树东, 涂园园, 等. 一种环氧树脂潜伏性固化剂二苕基双胍的合成与性能[J]. 精细化工, 2016, 33(2): 224-230.

[16] 陈秀宇, 陈玉成, 林谦. 单组分环氧胶固化剂及促进剂的改性研究. 应用化工, 2008, 38(2): 146-148.

[17] 黄圣梅, 梁红波, 熊磊. 改性双氰胺衍生物环氧固化剂的制备及性能研究[J]. 中国胶黏剂, 2009, 18(12): 5-9.

[18] 尚明屹. 液化双氰胺环氧树脂固化剂的制备与研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2013.

[19] 唐囡, 杨又华, 邓静伟, 等. 双酚 A 型酚醛树脂改性

双氰胺固化环氧树脂行为的研究[J]. 表面技术, 2014, 43(6): 144-148.

[20] 周建萍, 曾庆煜, 曹万荣, 等. 甲醛改性双氰胺水性环氧树脂潜伏性固化剂的研制[J]. 涂料工业, 2010, 40(12): 13-16.

[21] 程秀莲, 郭小伟, 杨艳玲. 苯甲醛改性双氰胺环氧固化剂的研究[J]. 粘接, 2015, 36(3): 43-46.

[22] 李伟, 程秀莲, 张致豪, 等. 糠醛改性双氰胺的制备及性能研究[J]. 粘接, 2016, 37(10): 42-45.

[23] 吴忠喜, 王锋, 涂伟萍. 潜伏性环氧树脂胶黏剂用液态改性双氰胺固化剂的研究[J]. 中国胶黏剂, 2013, 22(10): 7-10.

[24] PEARCE P J, ENNIS B C. Aging and performance of structural film adhesives. IV. A modified epoxy with improved ambient temperature shelf life[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 47(8): 1401-1409.

[25] GÜTHNER T, HAMMER B. Curing of epoxy resins with dicyandiamide and urones[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 50(8): 1453-1459.

[26] LALIBERTE B R, BORNSTEIN J, SACHER R E. Cure behavior of an epoxy resin-dicyandiamide system accelerated by monuron[J]. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 1983, 22(2): 261-262.

[27] 张保龙, 石可瑜, 由英才. 取代脲促进环氧树脂/双氰胺固化体系反应机理[J]. 应用化学, 1998, 14(4): 95-97.

[28] 黄吉甫, 梁贤, 张保龙, 等. 脲衍生物对环氧树脂/双氰胺固化体系潜伏性促进作用研究[J]. 高分子学报, 1989, 99(3): 329-336.

[29] 洪旭辉, 华幼卿. 3221 中温固化环氧树脂体系的固化反应[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(5): 58-61.

[30] 陶永忠. 环氧树脂潜伏性固化剂[P]. CN03115860, 2004.

[31] 郑国兵, 郑亚萍, 吴非. 脲衍生物对环氧树脂/双氰胺体系促进作用的研究[J]. 中国塑料, 2013, 27(3): 47-52.

[32] 娄春华, 马立群, 王雅珍. 双氰胺固化环氧树脂促进剂的研制[J]. 精细石油化工, 2009, 26(4): 29-32.

[33] 李彦玲, 高堂铃, 高洁, 等. 苯基缩水甘油醚改性 2-甲基咪唑促进剂的研究[J]. 化学与黏合, 2016, 38(6): 417-419.

[34] 何尚锦, 石可瑜, 张珍坤, 等. 扩链脲改性环氧树脂 E-51/双氰胺(dicy)体系的固化行为[J]. 应用化学, 2001, 18(11): 857-860.

[35] 李瑞珍. 新型咪唑类环氧固化促进剂[J]. 热固性树脂, 1994, 33(1): 34-37.

[36] 程秀莲, 杨莹, 刘运斌, 等. 酒石酸改性咪唑制备工艺及性能研究[J]. 粘接, 2016, 37(11): 35-38.

[37] 陈平. 苕基二甲胺/双氰胺/环氧树脂体系固化物性能的研究[J]. 工程塑料应用, 1992, 10(1): 11-14.

[38] 高玉, 余云照, 赵彤. 双氰胺与间苯二酚在环氧树脂固化中协同作用的研究[C]. 第十次全国环氧树脂应用技术学术交流论文集, 2003.

[39] 唐卿珂, 黄琴琴. 溶剂对环氧树脂/双氰胺体系固化反应及覆铜板性能的影响[C]. 第九届全国印制电路学术年会论文集, 2012.