



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105885014 A

(43)申请公布日 2016.08.24

(21)申请号 201610454972.7

(22)申请日 2016.06.21

(71)申请人 武汉工程大学

地址 430074 湖北省武汉市洪山区雄楚大街693号

(72)发明人 彭永利 皮政林 万春杰 熊丽君  
孙勇

(74)专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限公司 42102

代理人 张秋燕 崔友明

(51)Int.Cl.

C08G 59/40(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

新型化合物二-(双胍基对苯基)甲烷作为固化剂在环氧树脂体系的应用

(57)摘要

本发明公开了化合物二-(双胍基对苯基)甲烷 $C_{12}H_{22}N_{10}$ 作为新型固化剂在环氧树脂体系的应用,将适量二-(双胍基对苯基)甲烷作为固化剂加入到环氧树脂体系中混合均匀,并经成型、固化、后固化后,环氧树脂体系在整个固化过程中收缩率可以降低至0.2~0.5%。该新型固化剂固化环氧树脂体系的固化温度比双氰胺-环氧树脂体系降低20~40℃,该材料具有优良的耐热性和力学性能。

1. 化合物二-(双胍基对苯基)甲烷作为新型固化剂在环氧树脂体系的应用。

2. 化合物二-(双胍基对苯基)甲烷作为新型固化剂在环氧树脂体系的应用,其特征在于将二-(双胍基对苯基)甲烷作为固化剂加入到环氧树脂体系中混合均匀,并经成型、固化、后固化后,得到环氧树脂体系固化物。

3. 新型固化剂二-(双胍基对苯基)甲烷在环氧树脂体系的应用方法,其特征在于它包括以下步骤:(1)按照二-(双胍基对苯基)甲烷用量是环氧树脂质量的10~20%,将两者混合均匀,加热至80~100℃固化2~4h;(2)将步骤(1)所得产物先于110~120℃时固化2~4h,接着于130~140℃时固化2~4h,固化后的环氧树脂体系。

4. 新型固化剂二-(双胍基对苯基)甲烷在环氧树脂体系的应用方法,其特征步骤如下:

(1)按照促进剂的用量是环氧树脂质量的1~3%,二-(双胍基对苯基)甲烷的用量是环氧树脂质量的10~20%备料,将固化剂二-(双胍基对苯基)甲烷和环氧树脂用有机溶剂溶解后,加入促进剂、填料混合均匀,成型后,室温固化4~6h;

(2)后固化:将步骤(1)得到初步固化产物先于80~100℃固化0.5~1.5h,接着于100~120℃固化1~3h,得到固化后的环氧树脂体系。

5. 根据权利要求3或4所述的新型固化剂二-(双胍基对苯基)甲烷在环氧树脂体系的应用方法,其特征在于所述成型为浇注成型、注射成型、模压成型、手糊成型中的任意一种;所述环氧树脂包括E44、E51、E54、CYD127、CYD128。

6. 根据权利要求4所述的新型固化剂二-(双胍基对苯基)甲烷在环氧树脂体系的应用方法,其特征在于所述有机溶剂为丙酮、无水乙醇、邻苯二甲酸二丁酯、甲苯中的一种或者任意几种。

7. 根据权利要求4所述的新型固化剂二-(双胍基对苯基)甲烷在环氧树脂体系的应用方法,其特征在于所述促进剂为咪唑。

8. 根据权利要求4所述的新型固化剂二-(双胍基对苯基)甲烷在环氧树脂体系的应用方法,其特征在于所述有机溶剂的用量为环氧树脂质量的40~60%。

9. 新型固化剂二-(双胍基对苯基)甲烷在环氧树脂体系的应用方法,其特征步骤如下:

按照填料的用量是环氧树脂质量的4~6%,二-(双胍基对苯基)甲烷的用量是环氧树脂质量的10~20%备料,将固化剂二-(双胍基对苯基)甲烷和环氧树脂与填料混合均匀,成型后,室温固化4~6h;

(2)后固化:将步骤(1)得到初步固化产物先于110~120℃时固化2~4h,接着于130~140℃时固化2~4h得到环氧树脂固化物,得到固化后的环氧树脂体系。

10. 根据权利要求4所述的新型固化剂二-(双胍基对苯基)甲烷在环氧树脂体系的应用方法,其特征在于所述填料为气相二氧化硅、氢氧化铝、轻质碳酸钙中的一种。

## 新型化合物二-(双胍基对苯基)甲烷作为固化剂在环氧树脂体系的应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及本发明属于环氧树脂材料技术领域,尤其涉及一种新型化合物二-(双胍基对苯基)甲烷在环氧树脂体系的应用。

### 背景技术

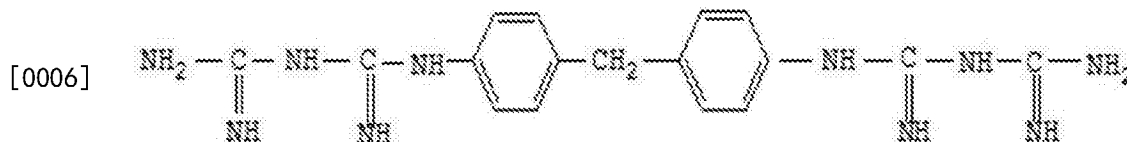
[0002] 双氰胺是最常用的环氧树脂潜伏性固化剂,稳定性好,潜伏期长,与环氧树脂混合后得到的单组份环氧树脂体系储存期超过半年,但双氰胺与环氧树脂相容性差,固化环氧树脂的温度过高,一般在160~180℃。实际应用超过了许多器件的承受范围,或因为生产工艺的要求而必须降低单组分环氧树脂的固化温度,限制了双氰胺在潜伏性环氧树脂固化剂的发展和应用。

### 发明内容

[0003] 本发明所要解决的技术问题是针对上述现有技术存在的不足而提供一种新型化合物二-(双胍基对苯基)甲烷作为固化剂在环氧树脂体系的应用,以降低双氰胺作为环氧树脂固化剂的固化温度,并同时保持其储存稳定性。

[0004] 本发明为解决上述提出的问题所采用的技术方案为:

[0005] 一种化合物二-(双胍基对苯基)甲烷,它的分子式为 $C_{12}H_{22}N_{10}$ ,结构式为:



[0007] 上述新型化合物二-(双胍基对苯基)甲烷作为新型固化剂在环氧树脂体系的应用。应用时,根据实际需求,将适量的固化剂二-(双胍基对苯基)甲烷加入到环氧树脂体系中混合均匀,并经成型、固化、后固化后,得到环氧树脂体系的固化物,环氧树脂体系在整个固化过程中收缩率可以降低至0~0.5%。

[0008] 上述新型固化剂二-(双胍基对苯基)甲烷在环氧树脂体系的应用方法,包括以下步骤:(1)按照二-(双胍基对苯基)甲烷用量是环氧树脂质量的10~20%,将二-(双胍基对苯基)甲烷和环氧树脂混合均匀,并成型后,加热至80~100℃固化2~4h;(2)后固化:先于120℃时固化3h,将步骤(1)得到初步固化产物先于110~120℃时固化2~4h,接着于130~140℃时固化2~4h,得到固化后的环氧树脂体系。

[0009] 上述新型固化剂二-(双胍基对苯基)甲烷在环氧树脂体系的另一种应用方法,其步骤如下:

[0010] (1)按照促进剂的用量是环氧树脂质量的1~3%,二-(双胍基对苯基)甲烷的用量是环氧树脂质量的10~20%,备料;将固化剂二-(双胍基对苯基)甲烷和环氧树脂用有机溶剂溶解后,加入促进剂混合均匀,成型后,室温固化4~6h;

[0011] (2)后固化:将步骤(1)得到初步固化产物先于80~100℃固化0.5~1.5h,接着于

100~120℃固化1~3h,得到固化后的环氧树脂体系。

[0012] 上述新型固化剂二-(双胍基对苯基)甲烷在环氧树脂体系的第三种应用方法,包括以下步骤:

[0013] 按照填料的用量是环氧树脂质量的4~6%,二-(双胍基对苯基)甲烷的用量是环氧树脂质量的10~20%备料,将固化剂二-(双胍基对苯基)甲烷和环氧树脂与填料混合均匀,成型后,室温固化4~6h;

[0014] (2)后固化:将步骤(1)得到初步固化产物先于110~120℃时固化2~4h,接着于130~140℃时固化2~4h得到环氧树脂固化物,得到固化后的环氧树脂体系。

[0015] 按上述方案,所述成型为浇注成型、注射成型、模压成型、手糊成型等中的任意一种。

[0016] 按上述方案,所述有机溶剂为丙酮、无水乙醇、邻苯二甲酸二丁酯、甲苯等中的一种或者任意几种。

[0017] 按上述方案,所述促进剂为咪唑等。

[0018] 按上述方案,所述有机溶剂的用量视实际情况而定,本发明有机溶剂的用量优选为环氧树脂质量的40~60%。优选地,所述有机溶剂为丙酮与邻苯二甲酸二丁酯的混合溶剂。更优选地,有机溶剂为丙酮与邻苯二甲酸二丁酯按体积比为1:1组成。

[0019] 按上述方案,所述环氧树脂包括E44、E51、E54、CYD127、CYD128等环氧树脂。

[0020] 按上述方案,所述填料为气相二氧化硅、氢氧化铝、轻质碳酸钙等,具体用量视实际情况而定,本发明填料的用量为环氧树脂质量的4~6%。

[0021] 本发明制备得到的二-(双胍基对苯基)甲烷对环氧树脂的固化机理如图1所示,首先在第一阶段二-(双胍基对苯基)甲烷上的伯胺与环氧基反应生成仲胺;在第二阶段,生成的仲胺和环氧基反应生成叔胺,并且生成的羟基亦能和环氧基反应、具有加速反应进行的倾向。

[0022] 与现有技术相比,本发明有益效果在于:

[0023] 1、本发明通过一种新型的环氧树脂固化剂二-(双胍基对苯基)甲烷的应用,用以降低双氰胺作为环氧树脂固化剂的固化温度,并保持其良好的储存稳定性,该种新型固化剂可以实际应用于环氧树脂灌封、粘接;碳纤维、玻璃纤维增强环氧树脂复合材料的模压、拉挤工艺等,其应用价值和经济价值突出。

[0024] 2、本发明从分子设计入手,提供了一种用二氨基二苯甲烷对双氰胺进行化学改性的方法,从而得到一种新型固化剂,该新型固化剂比较于双氰胺固化环氧树脂的固化温度降低了接近50℃,而且该化合物含有十二个活泼氢,应用于环氧树脂的固化中,不仅可以降低成本,还可使固化物具有优良的耐热性及高强度。

## 附图说明

[0025] 图1为二-(双胍基对苯基)甲烷-环氧树脂体系固化机理。

## 具体实施方式

[0026] 为了更好地理解本发明,下面结合实例进一步阐明本发明的内容,但本发明不仅仅局限于下面的实施例。

[0027] 本发明中提供一种化合物二-(双胍基对苯基)甲烷的合成方法,但不限于该合成方法。该合成方法为:在惰性气氛下,双氰胺和二氨基二苯甲烷按照摩尔比为1:(2~3)混合与溶剂中,并在酸的催化下在120~140℃恒温反应3~5h,经除杂后得到二-(双胍基对苯基)甲烷。更为具体地步骤如下:

[0028] (1)反应前通入氩气排除反应体系中的空气,将双氰胺、二氨基二苯甲烷、盐酸(37%)按照摩尔比2:1:2.5混合于溶剂水中,使反应体系的pH值控制在3-4之间,保持通入氩气的情况下,打开回流冷凝装置,升温至120℃下搅拌并恒温反应3h,所得混合液即为二-(双胍基对苯基)甲烷粗产物;

[0029] (2)将二-(双胍基对苯基)甲烷粗产物用蒸馏水清洗3次,进行烘干,得到纯净的二-(双胍基对苯基)甲烷产物,淡黄色固体,产率为81.6%。

[0030] 实施例1

[0031] 一种新型固化剂-二-(双胍基对苯基)甲烷在环氧树脂体系的应用方法,其步骤如下:

[0032] (1)按质量份数计,称取CYD128环氧树脂100份,二-(双胍基对苯基)甲烷15份,搅匀,然后将盛有混合物的容器置于超声波清洗器中震荡,取出即混合均匀,浇注、排泡,加热至80℃固化2h;

[0033] (2)后固化:将步骤(1)所得产物先于110℃时固化3h,接着于130℃时固化3h,得到固化后的环氧树脂体系。

[0034] 实施例2

[0035] 一种新型固化剂-二-(双胍基对苯基)甲烷在环氧树脂体系的应用方法,其步骤如下:

[0036] (1)按质量份数计,称取E44环氧树脂100份,二-(双胍基对苯基)甲烷13份,咪唑促进剂2份备料,将固化剂二-(双胍基对苯基)甲烷和环氧树脂E44用丙酮-邻苯二甲酸二丁酯混合溶剂溶解后(丙酮与邻苯二甲酸二丁酯的体积比为1:1,溶剂总量占环氧树脂质量的50%),加入促进剂咪唑混合均匀,经玻璃纤维浸胶模压成型后,室温固化5h;

[0037] 2)后固化:将步骤(1)所得产物先于90℃固化1h;接着于110℃固化1h,得到固化后的环氧树脂体系。

[0038] 实施例3

[0039] 一种新型固化剂-二-(双胍基对苯基)甲烷在环氧树脂体系的应用方法,其步骤如下:

[0040] (1)按质量份数计,称取E51环氧树脂100份,二-(双胍基对苯基)甲烷16份,咪唑促进剂3份备料,将固化剂二-(双胍基对苯基)甲烷和E51环氧树脂用丙酮-邻苯二甲酸二丁酯混合溶剂溶解后(丙酮与邻苯二甲酸二丁酯的体积比为1:1,溶剂总量占环氧树脂质量的50%)溶解后,加入促进剂咪唑混合均匀,经排泡、玻璃纤维增强RTM注射成型后,室温固化5h;

[0041] 2)后固化:将步骤(1)所得产物先于90℃固化1h;接着于120℃固化2h,得到固化后的环氧树脂体系。

[0042] 实施例4

[0043] 一种新型固化剂二-(双胍基对苯基)甲烷在环氧树脂体系的应用方法,其步骤

如下:

[0044] (1)按质量份数计,称取E51环氧树脂100份,二-(双胍基对苯基)甲烷15份,轻质碳酸钙填料5份,将三者混合均匀,并经碳纤维布手糊工艺成型,加热至100℃固化4h;

[0045] (2)后固化:将步骤(1)所得产物先于110℃固化2h;接着于140℃固化2h,得到固化后的环氧树脂体系。

[0046] 由上述实施例可知:本发明所述新型固化剂比较于双氰胺固化环氧树脂的固化温度降低了接近50℃,环氧树脂在整个固化过程中的体积收缩率低于0.5%,而且能使固化物具有优良的耐热性、耐冲击性及高强度。当然,在新型固化剂二-(双胍基对苯基)甲烷应用于环氧树脂体系时,促进剂和填料可以根据实际情况加入,加入量和后续的固化反应的时间和温度稍作调整即可。

[0047] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明创造构思的前提下,还可以做出若干改进和变换,这些都属于本发明的保护范围。

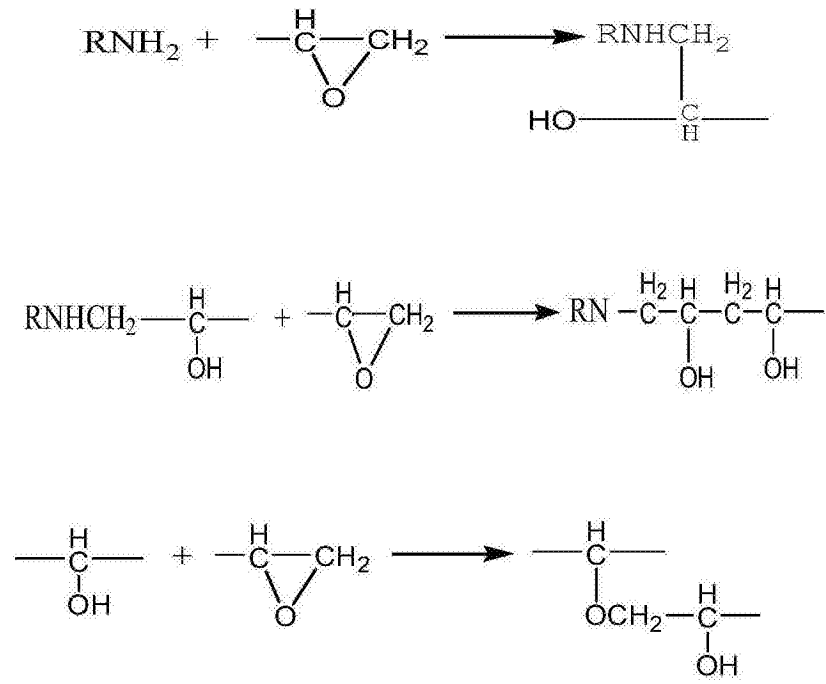


图1