第 14 卷 第 4 期 复 合 材 料 学 报 Vol. 14 No. 4
1997 年 10 月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA October 1997

稀土有机化合物/酸酐/环氧树脂体系固化反应和固化物性能的研究

陈 平
(哈尔滨理工大学电工材料系, 哈尔滨 150040)

张东兴
(哈尔滨建筑大学建材系, 哈尔滨 150001)

韩丽洁
(哈尔滨节能技术研究所, 哈尔滨 150006)

摘 要 本文应用 DSC、TG 和旋转粘度计等研究了一种稀土有机化合物对酸酐固化环氧树脂体系潜伏性促进作用、固化反应动力学参数及其固化物性能的影响, 且与通常叔胺促进的酸酐固化环氧树脂体系进行了研究对比。结果表明, 这种稀土化合物是酸酐/环氧树脂体系较为理想的潜伏性促进剂。整个固化反应过程遵循准一级动力学方程。以该稀土化合物作促进剂的酸酐/环氧树脂固化物比叔胺作促进剂的酸酐/环氧树脂固化物具有更优异的机电热性能。

关键词 稀土有机化合物, 酸酐/环氧树脂, 潜伏性, 固化反应动力学, 性能
中图分类号 V258

环氧树脂具有优异的综合性能, 广泛应用在胶粘剂、树脂基复合材料、涂料等领域中。环氧树脂通常使用的固化剂有胺类、酸酐和酚醛树脂等。由于酸酐固化环氧树脂比胺固化具有更加优异的机电热性能, 所以近年来应用较广泛。但是需要较高的固化反应温度和较长的固化反应时间。因此, 为了节约能源和提高生产效率, 通常用叔胺及其衍生物作促进剂, 然而这又大大缩短了体系的贮存使用期。所以, 研制一种潜伏性促进剂是十分必要的。理想的潜伏性促进剂应使酸酐固化环氧树脂在室温或低温下有较长的贮存使用期, 而在一定的温度下具有较快的固化反应速率, 此外固化物还应具有良好的机电性能。

早期三氟化硼·单乙胺[1]曾广泛用作环氧树脂潜伏性固化促进剂, 后来季磷复合物[2]、铝复配物[3,4]等也曾作为潜伏性促进剂广泛用于酸酐固化环氧树脂体系中。近年来 Smith[5~8]等又报导了几种乙酰丙酮金属络合物作为酸酐固化双酚 A 型环氧树脂的潜伏性促进剂, 然而这些体系在高温固化反应速率方面尚不能完全满足工业化的使用要求。为此, 本文用合成的稀土有机化合物作为酸酐固化双酚 A 型环氧树脂潜伏性促进剂, 研究了该体系的凝胶化时间、贮存适用期和固化反应动力学参数的特征, 对固化产物的机电热性能也进行了研究, 且与通常叔胺促进剂固化促进的固化产物进行了性能对比。结果表明, 它是一种较理想的潜伏性促进剂。

收修改稿、初稿日期: 1997-02-25, 1996-09-19

1 实验部分

1.1 原材料

促进剂: 稀土有机化合物[简称 MrAn], 自制, 2, 4, 6 – 三(二甲氨基甲基) 苯酚(DMP–30), 化学纯; 固化剂: 甲基四氢邻苯二甲酸酐的同分异构化合物(MeTHPA), 工业品; 环氧树脂: 双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA), 环氧值 0.52。

1.2 试样的制备

选择酸酐与环氧树脂为等当量比, 加入 MrAn 相当于环氧树脂用量的 0、0.5、1.0、1.5、2.0 和 2.5 phr, 代号分别为 A_0、$A_{0.5}$、$A_{1.0}$、$A_{1.5}$、$A_{2.0}$的 $A_{2.5}$; 加入 DMP–30 相当于环氧树脂用量的 1.5 的 2.5phr 代号为 $B_{1.5}$的 $B_{2.5}$。将各组份混合均匀, 抽空 0.5h, 用于测量机、电和耐热性能的固化物于 140℃/2h+ 180℃/6h 的条件下固化。

1.3 仪器分析与性能测试

DSC 在 PE DSC–2C 型示差扫描量热仪上进行测试。

旋转粘度计 在国产 RV –2 型同轴圆筒式旋转粘度计中测量各体系在室温(25℃) 下存放过程中的粘度变化。

TG 在 PE TG–2 型差动热分析天平进行测试, 升温速率 $\Phi = 5℃/min$, 从 50℃升温至失重结束为止。

凝胶化时间 在英国产自动控温凝胶化时间测定仪中用热板法进行测试。

电性能 分别按 GB 1408–78、GB 1409–78 和 GB 1410–78 在国产 QS–3 型高压西林电桥、ZC–36 型高阻计和 KSZ–3 型数字式工频电击穿仪上进行测试。

力学性能 分别按 GB 2568–81 和 GB 2570–81 在国产 LD–1000B 型电子材料试验机上进行测试。

耐热性能 由 TG 试验结果, 按 JB2624–79 用割线法计算固化物的表观分解温度和耐温指数。

2 结果与讨论

2.1 MrAn/MeTHPA/DGEBA 体系的潜伏促进性和固化反应动力学

在各种温度下, MrAn 的用量对酸酐固化环氧树脂体系的凝胶化时间和贮存使用期的影响如表 1 所示。酸酐固化环氧树脂体系的 DSC 固化曲线上的放热峰峰值温度(T_m) 与 MrAn 用量和贮存时间的变化关系分别如图 1 和图 2 所示。

表 1 MrAn 用量对酸酐/环氧树脂体系凝胶化时间和贮存适用期的影响

MrAn 的用量/%	凝胶化时间/min 150℃	160℃	170℃	180℃	贮存适用期* /day
0	> 200	135～140	80～85	60～63	236
0.5	125～130	74～80	40～44	30～32	185
1.0	60～63	32～35	20～22	12～15	148
1.5	30～34	18～21	14～15	10～11	127
2.0	23～27	15～16	9～10	6～7	103
2.5	20～24	13～14	7～8	5～6	90

* 25℃下体系粘度从初始达到 10Pa · s 的时间

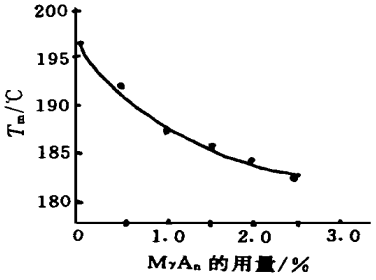

图 1　酸酐/环氧体系的 T_m 与 MrAn 用量的关系, 升温速率 Φ= 5℃/min

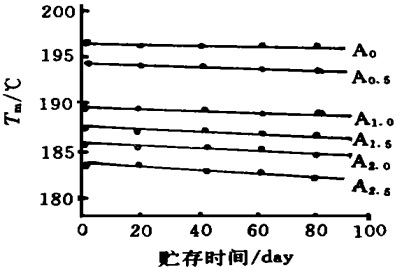

图 2　酸酐/环氧体系的 T_m 与贮存时间的关系, 升温速率 Φ= 5℃/min

从表 1 和图 1、图 2 可见, MrAn 促进剂对酸酐固化环氧树脂体系具有明显的潜伏性促进作用。体系的凝胶化时间随着促进剂 MrAn 用量的增加而缩短。固化反应峰值温度和贮存适用期随体系中促进剂 MrAn 用量的增加而下降。

对上述各环氧树脂体系分别进行了 2.5、5.0、10 和 20℃/min 的等速升温 DSC 扫描, 根据 Kissinger 公式[9]:

$$\frac{d[\ln(\Phi/T_m^2)]}{d[1/T_m]} = -\frac{E_a}{R} \tag{1}$$

求得各固化体系的表观反应活化能, 列于表 2 中。根据 Crane 公式[10]:

$$\frac{d[\ln\Phi]}{d[1/T_m]} = -\frac{E_a}{(nR)} \tag{2}$$

求得各固化体系的表观反应级数($n \approx 1$)。按 Kissinger 方法, 由下式可以近似求出动力学方程中的前置熵因子 A , 即:

$$A \approx \frac{\Phi E_a \exp(E_a/RT_m)}{RT_m^2} \tag{3}$$

然后由(3)式可以计算出不同温度下体系的固化反应速率常数 k , 即 $k = A \exp(-E_a/RT)$ 。各酸酐/环氧树脂体系的固化反应动力学参数及其在 170℃的凝胶化时间如表 2 所示。

表 2　酸酐/环氧树脂体系的动力学参数及其凝胶化时间

参数	A_0	$A_{0.5}$	$A_{1.0}$	$A_{1.5}$	$A_{2.0}$	$A_{2.5}$	$B_{1.5}$	$B_{2.5}$
E_a/ kJ·mol^{-1}	70.8	73.1	74.4	75.8	77.8	78.6	67.2	65.6
A / min^{-1}	3.82×10^5	5.8×10^6	4.5×10^7	8.6×10^7	2.4×10^8	4.6×10^8	1.05×10^8	8.5×10^7
$k_{25℃}$/ min^{-1}	1.51×10^{-7}	9.02×10^{-7}	4.14×10^{-6}	4.51×10^{-6}	5.70×10^{-6}	7.78×10^{-6}	1.77×10^{-4}	2.73×10^{-4}
$k_{170℃}$/ min^{-1}	1.61×10^{-3}	1.40×10^{-2}	7.66×10^{-2}	9.88×10^{-2}	0.16	0.25	1.26	1.57
$t_{gel170℃}$/ min	81	41	20	13	8	6.5	0.75	0.5

众所周知, 活化能是固化反应过程中各物质间的成键与断键的能量变化的量度。从表 2 可见, 这种稀土有机化合物的加入使酸酐/环氧树脂体系反应活化能升高, 这可能与稀土有机化合物中稀土金属的空轨道与环氧或酸酐活性官能团络合, 从而限制了它们的随机反应有关。并且随着 MrAn 用量的增加, 这种络合效应更加明显, 从而导致了随着环氧树脂体系中 MrAn 用量的增加, 其体系固化反应活化能也随之增加。这是一般像双氰胺/环氧树脂等潜伏性固化反应体系所不具备的[11~15]。因此, 它是更为理想的一类潜伏性促进剂。

从表 2 还可见, MrAn 的加入量从零到 2.5% 其 $k_{25℃}$ 从 1.51×10^{-7} 增到 7.78×10^{-6} 只提

高了 52 倍, 而 $k_{170℃}$ 却从 1.61×10^{-3} 增到 0.25 提高了 155 倍之多。这个结果说明该稀土有机化合物的加入是通过促进酸酐与环氧树脂中活性官能基团之间的反应而完成固化的, 但是随着温度的升高, 这种促进效应越来越明显。由 $k = A \exp(-E_a/RT)$ 可见, 反应速率常数是由 E_a 和 A 两方面决定的。尽管随 MrAn 用量的增加其 E_a 随之升高, 但是由于 A 值也随之增大, 并且由 A 值增大的效应大于由 E_a 升高的效应, 所以络合作用的结果仍然是随着 MrAn 用量的增加, 其 k 值随之上升, 凝胶化时间随之缩短。$k_{25℃}$ 值从某种意义上来说就间接代表着该固化反应体系的贮存适用期。由于随着 MrAn 用量的增加其体系 $k_{25℃}$ 也随之增大, 所以其贮存适用期逐渐下降, 这一点与 E_a 的升高不相矛盾。所以在实际工业生产过程中 MrAn 促进剂的用量要从体系的贮存适用期和固化反应速率两方面的要求来加以综合考虑。

2.2 酸酐/环氧树脂体系固化产物的性能

对稀土化合物 MrAn 和叔胺 DMP-30 促进剂促进的酸酐/环氧树脂体系固化产物的机电热性能进行了研究和对比, 其结果如表 3 所示。

表 **3** 含不同促进剂酸酐/环氧树脂体系固化物的性能

性 能		A_0	$A_{0.5}$	$A_{1.0}$	$A_{1.5}$	$A_{2.5}$	$B_{1.5}$	$B_{2.5}$
电 气 性 能:								
	25℃	0.58	0.34	0.28	0.23	0.19	0.54	0.43
介电损耗因数/%	130℃	4.9	1.14	0.53	0.40	0.31	2.3	1.7
	155℃	11.8	1.94	0.93	0.74	0.57	7.4	3.6
体积电阻率×10^{14}/ Ω·m		1.8	3.6	4.3	5.6	7.8	3.2	3.4
表面电阻率×10^{14}/ Ω		2.0	8.3	12.1	34.0	43.3	3.4	6.8
电击穿强度/ kV·mm^{-1}		22±2	28±2	30±2	32±2	35±2	22±1	23±2
力 学 性 能:								
拉伸强度/ MPa		76.2	72.4	70.1	68.3	62.3	67.2	58.9
拉伸模量/ GPa		3.02	3.31	3.48	3.49	3.57	3.12	3.17
断裂延伸率/ %		3.09	3.14	3.07	3.12	2.78	2.31	2.09
弯曲强度/ MPa		110	128	124	122	120	117	112
弯曲模量/ GPa		2.64	2.97	3.02	3.13	3.15	2.80	2.87
耐 热 性 能:								
表观分解温度/ ℃		278	286	289	289	290	281	283
温 度 指 数/ ℃		134	139	141	142	143	136	137

* 试样的厚度为 1.5±0.1mm

从表 3 可见, 无论加入 MrAn 还是加入 DMP-30 促进剂, 其酸酐/环氧树脂体系固化物的机电热性能均比未加入促进剂的固化体系性能有所提高。只是加入 MrAn 后, 其体系固化产物性能提高的比较显著, 特别是高温介电性能得到了较大的改善。根据高分子链结构和电子结构理论可知, 决定热固性树脂体系固化物介电性能 的内在因素是(1) 高分子聚合物交联网络中分子极性的大小和极性基团的密度; (2) 极性基团的可动性。对于含有稀土元素的 MrAn 促进的酸酐固化环氧树脂体系而言, 由于稀土化合物中的稀土金属的 d 或 f 空轨道可以与环氧树脂或酸酐中活性官能团络合, 从而限制了体系的随机反应, 至使交联网络更为均匀, 从而提高了固化物的各项性能。在介电性能上, 由于稀土元素的空轨道与有机官能团的络合, 限制了

分子的极性运动, 从而提高了固化物的介电性能。这一点与用沃兰(甲基丙烯酸氯化铬络合物) 偶联剂处理玻璃纤维后与环氧树脂基体形成复合材料其介电性能最好[16] 道理是一致的。另外在高度交联的热固性环氧树脂网络中存在的极性分子引起的偶极矩在高温下使其偶极运动受阻, 至使其介电损耗下降。为此其高温下介电性能更优异。此外, MrAn 的加入使其固化物的力学性能也有所提高, 特别是断裂延伸率提高得比较明显, 即 MrAn 对体系固化物的断裂韧性也有所改进, 这可能与 MrAn 中稀土元素特殊的电子结构有关[7,8], 它可使固化物交联网络交联密度提高的同时, 使交联网络更均一所致。

参 考 文 献

1 Landua A. J Am Chem Soc Div Org Coatings Plast Chem Prper, 1964, 24 (2): 299～305

2 Smith J D B. J Appl Polym Sci, 1979, 23: 1385～1392

3 Hagase S. J Appl Polym Sci, 1984, 29: 268～275

4 Markovitz M. US Pat, 1973, 3812214

5 Smith J D B. J Appl Polym Sci, 1981, 26: 979～983

6 Stoakley D M, Clair A K. J Appl Polym Sci, 1986, 31: 225～231

7 Clair A K, Stoakley D M. Proceedings of ACS Div Polym Mater Sci and Eng, 1984, 51: 52～56

8 Stoakley D M, Clair A K. Proceedings of ACS Div Polym Mater Sci and Eng, 1984, 51: 57～61

9 Kissinger H E. Anal Chem, 1957, 29: 1702～1708

10 Crane L W. J Polym Sci, Polym Lett Ed, 1973, 11: 533～539

11 黄吉甫, 张保龙. 高分子学报, 1989, (3): 329～334

12 陈平, 费敏明, 唐传林. 高分子学报, 1990, (2): 244～248

13 潘慧明, 黄绍钧, 邱红. 高分子材料科学与工程, 1992, (4): 13～19

14 陈平. 中国胶粘剂, 1994, 3 (2): 7～11

15 陈平. 热固性树脂, 1996, 11(1): 23～26

16 陈平, 刘胜平. 复合材料学报, 1993, 10 (4): 65～69

STUDY OF CURING AND CURED COMPOUND OF RARE-EARTH ORGANOMETALLIC COMPOUND/ANHYDRIDE/EPOXY RESIN SYSTEM

Chen Ping　Zhang Dongxing*　Han Lijie**

(Department of Electrical Material, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040)

(* Department of Building Material, Harbin University of Architecture, Harbin 150001)

(** Harbin Institute of Energy Saving Technology, Harbin 150006)

Abstract　The latent curing acceleration of the rare-earth organometallic compound (MrAn) for the anhydride/epoxy resin system was studied by DSC, TG and rotation viscometer, *etc*., and comparisons were made with the curing efficiency of terriary amine (DMP-30) in this paper. The results showed that the rare-earth compound served as an ideal latent accelerator for anhydride/epoxy resin systems, the overall curing process followed quasi-first order kinetics, and all total properties of the MrAn catalyzed/anhydride/epoxy resin system were better than those of a DMP-30 catalyzed one.

Key words　rare-earth organometallic compound, anhydride/epoxy resin, latent, curing kinetics, properties