

## 活性酯固化环氧树脂物性的研究\*

汪水平

中村茂夫

(武汉工业大学材料学院 武汉 430070)

(日本国神奈川大学)

**摘 要** 主要对活性酯固化环氧树脂的吸水性、高耐湿性、电气特性等方面进行了研究,同时也对其树脂极性、交联结构、分子链运动等方面也进行了研究.

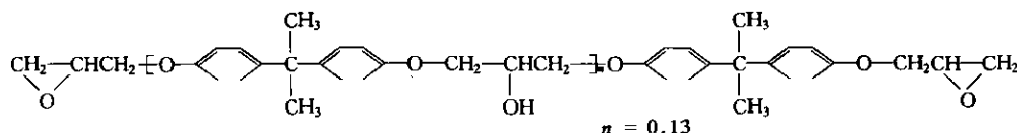
**关键词** 活性酯, 环氧树脂, 物性

为适应材料发展的需要,进一步提高环氧树脂的耐水性、高耐湿性、介电特性<sup>[1]</sup>等,为此在树脂的单体中引入氟基<sup>[2]</sup>、甲硅烷基<sup>[3]</sup>等疏水基团,虽然可以达到目的,但代价太高.研究通过在树脂侧链上用酯基取代羟基降低树脂极性,从而提高树脂的耐水性及电气性能.吸水性和介电常数不仅对树脂极性有很大的依赖性,同时还会受到交联结构、分子链运动的影响<sup>[4,5]</sup>.

## 1 实验部分

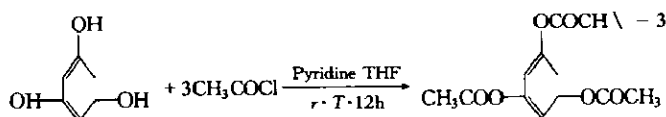
### 1.1 主要原料

1.1.1 双酚 A 环氧树脂(DGEBA)结构式 1, 商品名为环氧 828 #.



Scheme 1

1.1.2 固化剂 TAB、TPrB、TBuB、TiBuB、TBB、THB 分别为间苯三酚的乙酸酯、丙酸酯、丁酸酯、异丁酸酯、苯甲酸酯和乙三甲苯酸酯.典型合成 TAB 如结构式 2. 催化剂通过乙酸乙酯再结晶制得.



Scheme 2

### 1.2 试样的制作

试样均按不同配方制作, 然后进行分段升温固化.

吸水性试样;玻璃化温度试样;力学损耗试样;介电特性试样.

### 1.3 试验方法及测定装置

1.3.1 吸水率 按照 JISK 7209 塑料吸水率试验方法进行,然后根据式(1)求出吸水率  $M_t$ .

$$M_t(W_t\%) = (W_t - W_0)/W_0 \times 100\% \quad (1)$$

1.3.2 玻璃化温度 ( $T_g$ ) 采用 DSC 测定,升温速度  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . 测定装置 PERKIN-ELMER 公司制 DSC System-4 型.

1.3.3 动态力学性能 采用精工一电子工业株式会社制粘弹性测定仪 DM200 型进行测定,频率 1KZ,升温速度  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 固化树脂的吸水率

按照不同配比固化树脂的吸水率如图 1,由图可知随着 TAB/THB 配比的改变,树脂侧链上的乙酰基与羟基的比例也随之而变.随着 THB 的比例增加吸水率也随之而增加,由此可知树脂中极性基团的浓度对吸水率有很大的影响.分别用 TAB、TPrB、TBuB、TiBuB、TBB 固化树脂的吸水率如图 2,吸水率的顺序为  $\text{TAB} > \text{TPrB} > \text{TiBuB} > \text{TBuB} > \text{TBB}$ ,此顺序与侧链体积大小一致.为了搞清吸水机理,下面采用 Fick 第二法则<sup>[6]</sup>研究固化树脂的吸水率.

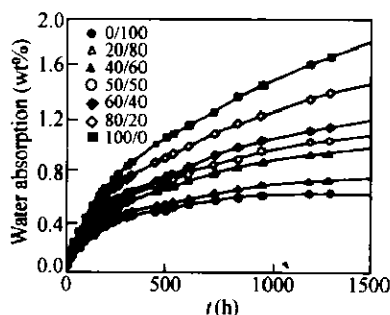


Fig. 1 Water absorption behavior of epoxy resins cured with various ratio of THB/TAB

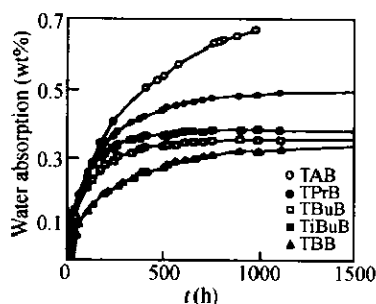


Fig. 2 Water absorption behavior of epoxy resins cured with various curing agents

$$\frac{M_t}{Q} = \frac{4}{b} \left( \frac{D}{\pi} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (2)$$

$$D = \frac{\pi}{3600} \left( \frac{bk}{4Q} \right)^2 \quad (3)$$

式中  $M_t$ 、 $Q$ 、 $b$ 、 $D$ 、 $k$ 、 $t$  分别是时间  $t$  内的吸水率 ( $w_t\%$ )、饱和吸水率 ( $w_s\%$ )、试样厚度 (cm)、扩散系数 ( $\text{cm}^2/\text{S}$ )、吸水性速度常数 ( $\%/h^{1/2}$ )、时间 (h).

由 Fick 第二法则导出下式求出  $k$ .

$$M_t = k \cdot h^{1/2} \quad (4)$$

对  $t^{1/2}$  作的  $M_t$  曲线如图 3、图 4,斜率表示  $k$  值,斜率越大吸水速度越快,随着羟基浓度增

加吸水速度加快,因为羟基极性很强,对水分子有着较强的吸附力,当改变侧链酯基结构时(图 4),TBB 固化树脂的  $k$  值很小,无论是哪种固化剂,当时间为 30 天时, $k$  值近似直线,吸水达到饱和。

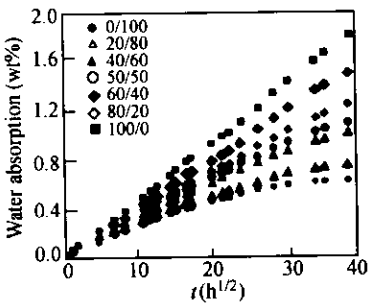


Fig. 3 Water absorption behavior of epoxy resins cured with various ratio of THB/TAB

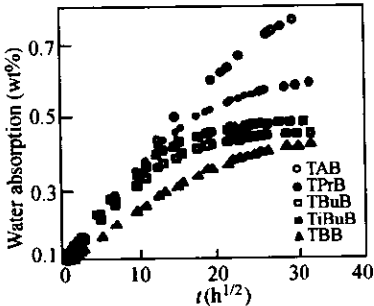


Fig. 4 Water absorption behavior of epoxy resins cured with various curing agents

根据图 3、图 4 求得的  $k$  值和(4)式求出  $D$ 、 $Q$ ,然后再求出固化树脂的交联密度  $\rho'$  如表 1、表 2,由此可知水分子扩散系数  $D$  与交联结构密切相关, $k$ 、 $Q$  值的变化却相反.对于侧链上含有羟基的树脂即便是交联密度很大水分也很容易进入树脂内部,侧链上含有酯基情况就不同了,虽然交联松弛,但酯基阻止了水分子进入。

Table 1 Water absorption parameters and crosslink density of cured resins

| Curing agents | $k \times 10^2$      | $D \times 10^8$      | $Q$    | $\rho \times 10^3$     |
|---------------|----------------------|----------------------|--------|------------------------|
| THB/TAB       | (%/h) <sup>1/2</sup> | (cm <sup>2</sup> /S) | (W, %) | (mol/cm <sup>3</sup> ) |
| 0/100         | 2.72                 | 2.00                 | 0.71   | 1.01                   |
| 20/80         | 2.88                 | 1.60                 | 0.84   | 1.24                   |
| 40/60         | 3.22                 | 1.17                 | 1.10   | 1.32                   |
| 50/50         | 3.53                 | 1.20                 | 1.19   |                        |
| 60/40         | 3.76                 | 1.09                 | 1.33   | 1.42                   |
| 80/20         | 4.34                 | 1.01                 | 1.59   | 1.53                   |
| 100/0         | 4.99                 | 0.97                 | 1.87   | 1.76                   |

Table 2 Water absorption parameters and crosslink density of cured resins

| Curing agents | $k \times 10^2$      | $D \times 10^8$      | $Q$    | $\rho \times 10^3$     |
|---------------|----------------------|----------------------|--------|------------------------|
|               | (%/h) <sup>1/2</sup> | (cm <sup>2</sup> /S) | (W, %) | (mol/cm <sup>3</sup> ) |
| TAB           | 2.72                 | 2.00                 | 0.71   | 1.01                   |
| TPrB          | 2.78                 | 4.00                 | 0.51   | 0.95                   |
| TBuB          | 2.36                 | 5.60                 | 0.37   | 0.81                   |
| TiBuB         | 2.77                 | 6.50                 | 0.40   | 0.73                   |
| TBB           | 1.58                 | 2.70                 | 0.35   | 0.54                   |

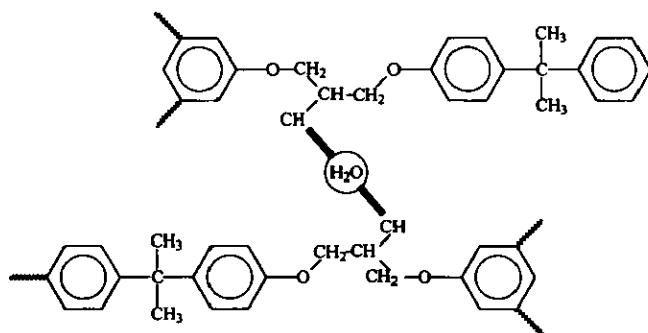
2.2 水份对玻璃化温度( $T_g$ )的影响

当树脂中含有很多羟基时、树脂吸水后物性值会明显下降.活性酯固化树脂不仅吸水率低,而且吸水后物性值也基本不变。

下面以  $T_g$  来考查树脂吸水后物性值的变化.树脂浸泡时间与  $T_g$  的变化关系如图 5, THB 固化的树脂浸泡 1 天后  $T_g$  下降 15℃,一个月下降 30℃,而 TAB 固化的树脂浸泡 1 天后下降 7℃,以后基本不变.因此活性酯固化的树脂吸水率很小(结构式 3),氢结合部位的水分子不会发生增塑作用,所以水不会影响  $T_g$ 。

2.3 动态力学性能

众所周知环氧树脂形成网状结构后分子链运动中有两种松弛<sup>[7,8]</sup>,即  $\alpha$  松弛和  $\beta$  松



Scheme 3

弛,  $\alpha$  松弛是由于分子链微观布朗运动,  $\beta$  松弛为局部链段运动, 环氧树脂  $\beta$  松弛如结构式 4, 活性酯固化环氧树脂的分子结构如结构式 5. 因此  $\beta$  松弛是研究网状链段运动的重要手段<sup>[9]</sup>.

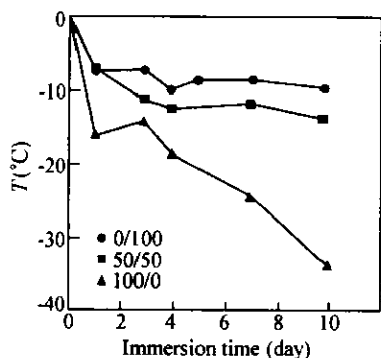


Fig. 5 Change of  $T_g$  versus immersion time  
Molar ratio = (THB/TAB)

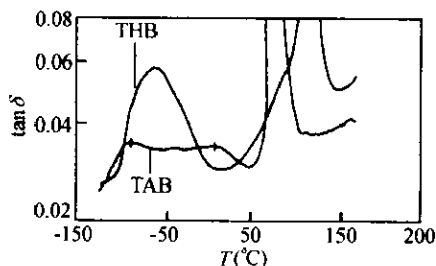
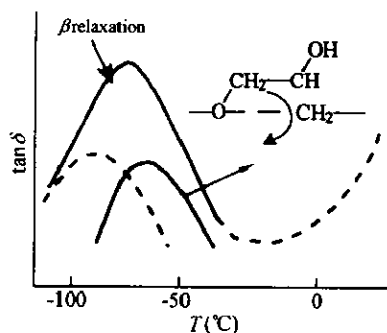


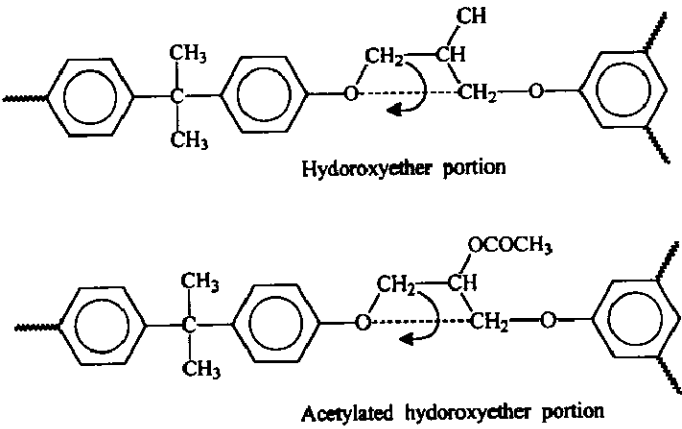
Fig. 6 Dynamic mechanical properties of epoxy resins cured with TAB and THB



Scheme 4

用 TAB、THB 固化树脂的  $\tan\delta$  温度分散如图 6, THB 固化树脂在  $-100^\circ\text{C} \sim 0^\circ\text{C}$  范围内可得到很大的  $\beta$  损耗峰, TAB 固化树脂在  $-120^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$  较宽温度范围有两个损耗峰. 越智<sup>[10]</sup> 曾研究过线性聚羟基醚的  $\beta$  松弛, 当羟基醚一旦酰化局部链运动就会降低, 损耗峰向高温侧漂移, 如结构式 6 出现了两个峰, 与图 6 所得结论一致, 所以活性酯固化的树脂可以改变玻璃领域内链的运动.

下面以相同的方法考查 TPrB、TBuB、TiBuB、TBB 固化树脂的情况, 其结果如图 7、图 8, 不论是哪种固化剂都是  $\beta$  和  $\beta'$  松弛, 与 TAB 固化的树脂相



Scheme 5

比, TBuB、TiBuB 固化的树脂  $\beta$  松弛较大. 其原因可能是 TBuB、TiBuB 固化树脂中丁酰基、异丁酰基侧链的旋转运(结构式 7)所产生的新松弛峰. 图 8 是 TBB 固化树脂与其它固化剂固化树脂的比较. 由图可知无论是哪种固化剂固化的树脂其松弛性都很小. 综上所述活性酯固化的树脂选择不同固化剂可调节分子链的运动性.

2.4 介电特性

羟基的偶极性、交联分子链的运动性都会影响介电特性. 本节选用线性酚醛树脂考查活性酯固化树脂的介电特性.

线性酚醛/TAB=100/0、50/50、0/100 固化树脂的介电常数  $\epsilon'$  与  $\tan \delta$  温度关系<sup>[11]</sup>, 不论哪种配比在 -125℃~0℃ 范围都有  $\beta$  松弛, 而且  $\beta$  松弛前后介电常数都有较大的上升.

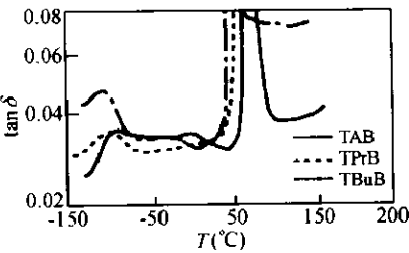


Fig. 7 Dynamic mechanical properties of epoxy resins cured with TAB、TPrB and TBuB

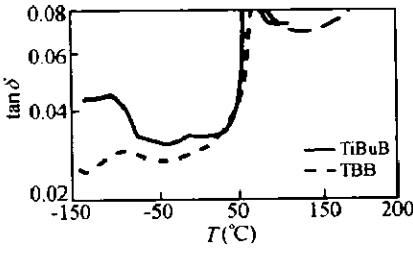
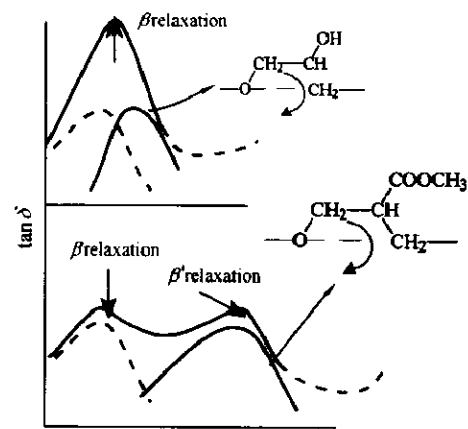
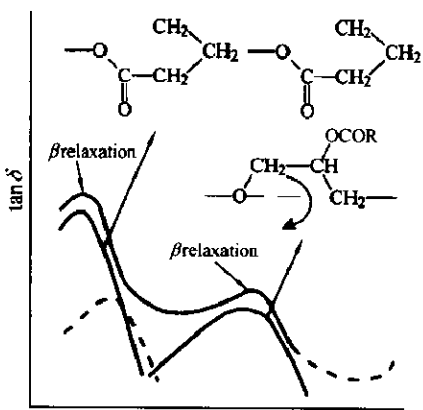


Fig. 8 Dynamic mechanical prooerties of epoxy resins cured with TiBuB and TBB



Schem 6



Schem 7

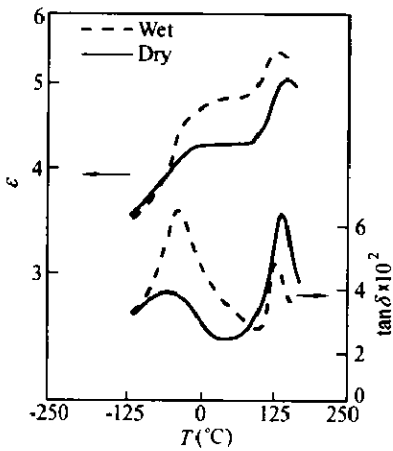


Fig. 9 Temperature dependence of  $\epsilon'$  and  $\tan \delta$  of epoxy resins cured with phenol novolac.

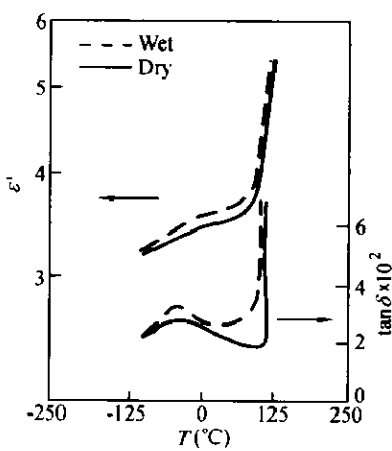


Fig. 10 Temperature dependence of  $\epsilon'$  and  $\tan \delta$  of epoxy resins cured with TAB.

将线性酚醛固化树脂、TAB 固化树脂分别在水中浸泡一个月,然后测定其  $\tan \delta$  和介电常数如图 9、图 10,由图可知线性酚醛固化树脂  $\beta$  松弛很大,而 TAB 固化树脂浸泡后对  $\beta$  松弛和介电常数几乎没有影响. 水分子对局部含有羟基树脂有增塑作用,局部亲水促使树脂物性下降. 有疏水性 TAB 固化树脂其水分子对它则无多大影响,阻止了物性下降.

TAB、TPrB、TBuB、TiBuB、TBB 固化树脂室温的介电常数和  $\tan \delta$  值如表 3、相互间相差甚少.

Table 3 Dielectric properties of epoxy resins cured with active esters

| Curing agents | Dielectric constant |                                |
|---------------|---------------------|--------------------------------|
|               | $\epsilon'$         | $\tan \delta$<br>$\times 10^2$ |
| TAB           | 3.49                | 3.54                           |
| TPrB          | 3.46                | 2.16                           |
| TBuB          | 3.48                | 2.43                           |
| TiBuB         | 3.34                | 2.18                           |
| TBB           | 3.38                | 2.54                           |

## REFERENCES

- 1 垣内 弘. エポキシ樹脂——最近の進歩, 昭晃堂, 1990. 43~46
- 2 特許公報昭, 62-20206
- 3 特許公報昭, 62-101625
- 4 Diamant Y, Marom G, Broutman L J. J Appl Polym Sci, 1981, 26: 3015~3025
- 5 角田誠, 鈴木康弘, 柴山恭一. 高分子論文集, 1976, 33: 649~654
- 6 尾形正次, 河田達男, 金城徳幸, 高分子論文集, 1987, 44: 193~199
- 7 M Shimbo, M Ochi, Lesaka B. J Polym Sci, Polym Phys Ed. 1984, 22: 1406~1412
- 8 金城徳幸, 尾形正次, 沼田俊一, 横山 隆. 熱硬化性樹脂, 1985, 6: 31~35
- 9 新保正樹, “エポキシ樹脂ハンドブック” 日刊工業新聞社, 1987, 3: 145~151
- 10 Ochi M, Kageyama H, Shimbo M. Polymer, 1988, 29: 320~324
- 11 中村茂夫. 日本接学会誌, 1997, 33: 362~365

## STUDY ON PHYSICAL PROPERTIES OF MODIFIED PRODUCTS BY MODIFICATION OF ACTIVE ESTERS AND EPOXY RESIN

WANG Shuiping

Shigeo NAKAMURA

(Wuhan University of Technology, Wuhan 430070)

(Japan Kanagawa University, Yokohama Japan)

**Abstract** The water absorption dynamic mechanical properties and dielectric properties of cured epoxy resins with different active esters were investigated. It was found that the water absorption of cured epoxy resins is influenced by the structure of the esters used and the ester groups on side chains inhibit the water molecules to enter the resin matrix. It was shown also that the dynamic mechanical and dielectric properties of the cured epoxy resins with active ester are improved due to the increase of moisture resistance of the resins.

**Key words** Active esters, Epoxy resin, Physical properties