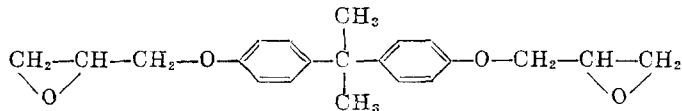


三 聚 氰 酸 環 氧 樹 脂*

A. Wende H. Priebe

(德意志民主共和國科學院塑料研究室, 柏林)

到目前為止已知的在工業上應用的環氧樹脂都是二元或多元酚和環氧氯丙烷的縮合產物。雖然所有的二元酚都可用來製備二環氧醚, 但是在工業上生產的二元環氧樹脂都是用 4, 4'-二羥苯基-2, 2-丙烷——簡稱二酚丙烷(Dian)——在鹼性水溶液和環氧氯丙烷縮合而成。變化縮合的條件可以製得具有不同分子量的環氧樹脂以適應於各種不同的用途。如果應用過量的環氧氯丙烷, 可以將純粹的二羥苯基-2, 2-丙烷的雙環氧丙醚



蒸餾出來^[1a]。工業上的低分子二環氧醚, 除了這種醚以外, 都還含有一些較高分子量的化合物, 因此除了在環氧基以外還可以檢查出仲羥基。所有的二環氧醚與二元酚縮合物都具有樹脂的性

* 此文係 Wende 博士於 1957 年 10 月 11 日在中國科學院化學研究所所作的報告。

質，隨着分子量的增大，它們的軟化點也逐漸增高。圖 1 表示從二酚丙烷與環氧氯丙烷得來的環氧樹脂的製造法和結構。

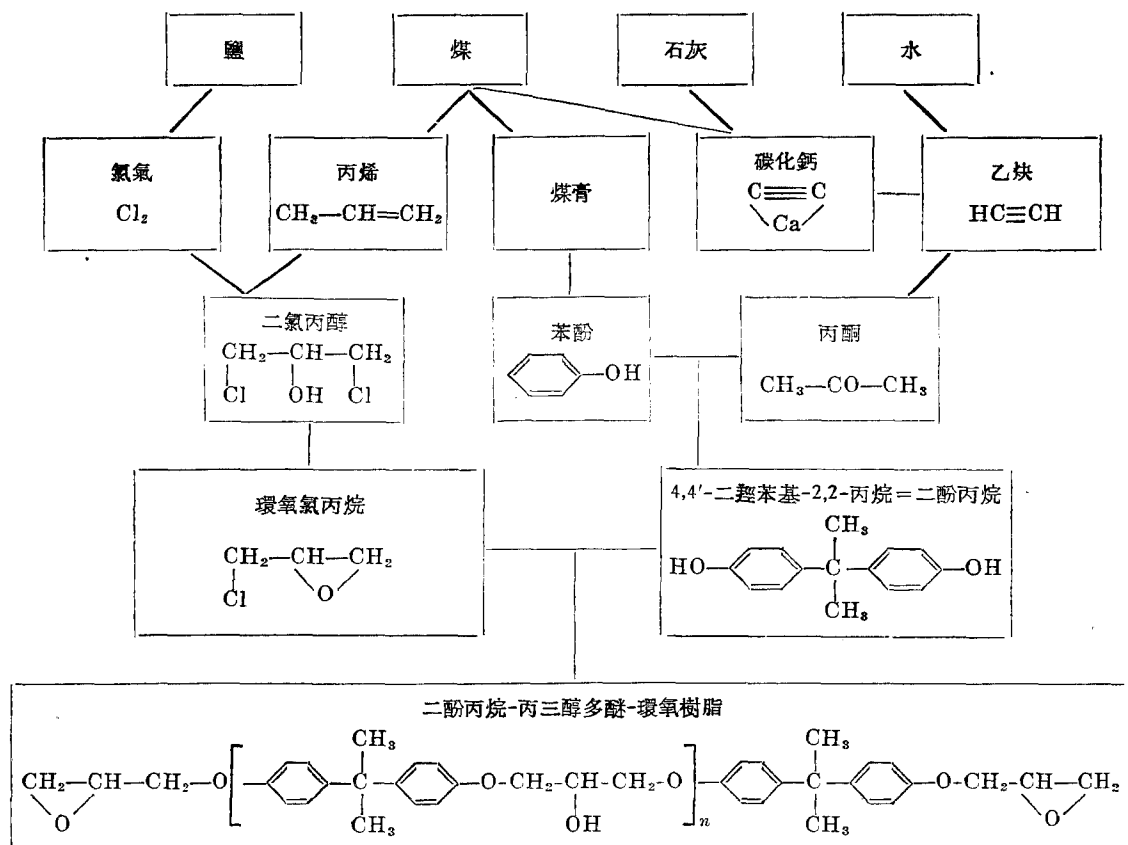


圖 1. 由煤、石灰、鹽、水及空氣經苯酚、丙酮及環氧氯丙烷製造環氧樹脂的方法

除了二酚丙烷以外，4,4'-二羥聯苯^[2]和 4,4'-二羥二苯醚^[3]均可起縮合，但是由於從它們做來的二環氧體受了熔點高溶解度低的限制，因而極少應用。

其它如從酚醛清漆^[4,5]，多元酚^[6]，羥甲基酚^[7,8]，可熔酚醛^[9-11]所製成的多環氧體在現在也有較大的實際意義。

脂肪族二環氧醚和不飽和酸的環氧酯在工業上用為酚類環氧樹脂的活性稀釋劑和聚氯乙稀的增塑劑和穩定劑^[14-20]。

環氧樹脂的主要發展開始於瑞士，最重要的利用酸酐和鹼使環氧樹脂硬化的專利是 P. Kasten, Fa. D. Trey, Frère 在瑞士、英、美和德國在 1938 年取得的^[21-25]。R. Wegler 曾做了文獻綜合報導^[26]。

因為環氧樹脂的各種傑出的性質，它們很快的在工業上找到用作絕緣材料、膠合劑、清漆、玻璃纖維層壓材料以及作為澆鑄零件等用途。但是它們還要求有下列的改進：

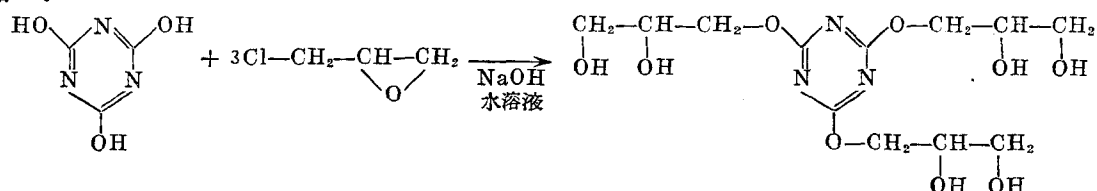
1. 在普通情況下操作起來更方便。
2. 高度抗熱和對熱變形穩定性。
3. 尋找低溫硬化劑，但對濕氣及對用量不敏感，並須無毒。
4. 不燃或難燃。

第 1 和第 3 點要求到現在還難於達到，現在從二酚丙烷做來的樹脂因為基本分子較大，他們

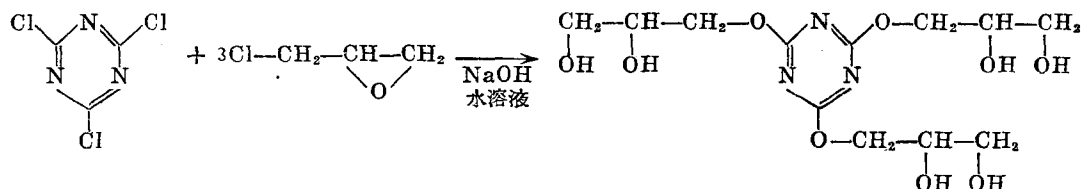
的粘度很大，在 20°C 大約有 30000 厘泊。這樣高的粘度，要在低溫操作，只有加入一些活性稀釋劑才行，但這就降低了它們的對熱變形穩定性和機械性能。脂肪族二胺和多胺，極其有毒，又易揮發和吸濕，但是作為在 50°C 以下的縫合硬化劑至今還沒有其它物質來代替它們。

爲了製得在低溫澆鑄方便,硬化迅速,對熱穩定,而又不易燃燒的環氧樹脂,我們在實驗室裏做了許多研究,利用一些多官能基的低分子化合物來代替環氧樹脂中的酚類成分。

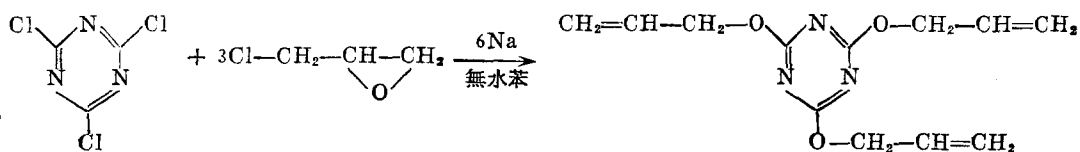
一種具有三官能基的三氮六環的雜環化合物是適宜的。它就是下面的三聚氰酸，它和二酚丙烷相類似，應該可以和環氧氯丙烷在鹼性溶液內縮合形成三聚氰酸的三環氧丙酯，這個反應已由 Frankfurt/Main 的 A. M. Paquin 研究過，產物不是三環氧丙酯而是三聚氰酸的三甘油酯^[27]。



變化反應條件，比如變化環氧氯丙烷和鹼的分量，均不能得到三環氧丙酯，所得到的都是甘油酯。用三聚氰酸酐在鹼的稀水溶液中也只能得到甘油酯。



我們研究三聚氰酸酐和環氧氯丙烷在無水苯溶液中與金屬鈉的作用，得到的化合物是三聚氰酸的三丙烯酯，產量約有70%，環氧丙酯未能得到。因此這個作用是向烯酯方向進行，我們從這個作用得到前所未有的三聚氰酸三丙烯酯。



從上面試驗的失敗，我們不用環氧氯丙烷，改用環氧丙醇在無水介質中以礆金屬為去氯化氫劑來同活潑的三聚氰酸酐氯在 -10° 到 $+30^{\circ}\text{C}$ 起作用，所用介質為無水苯，二氧六環，或是二氧六環和乙醚的混合溶劑。在這樣的溫度環氧丙醇不致聚合，這樣在大約3小時反應後，得到90—95% 產量的具有三個環氧基的三氮六環化合物。在這裏環氧丙醇的些微過量是比較有利的。

這樣我們從一克分子的三聚氰酸酐，三克分子的環氧丙醇和三克分子的金屬鈉可以得到，作為三聚氰酸環氧樹脂的基礎物質 2, 4, 6-三環氧丙氧基-1, 3, 5-三氮六環 (Tritri)。它是一個極活潑的化合物，對用胺硬化不甚適宜。

這樣三環氧化合物的基本原料，製法和結構如圖 2 所表示：

如果我們用 2 克分子的環氧丙醇和 1 克分子的乙醇，可以得到 2-乙氧基-4,6-二環氧丙氧基-1,3,5-三氮六環(ADT)。這類燒氧基二環氧丙氧基化合物的活潑性比較低些，它們的溶解度各不相同，它們可以用胺硬化。

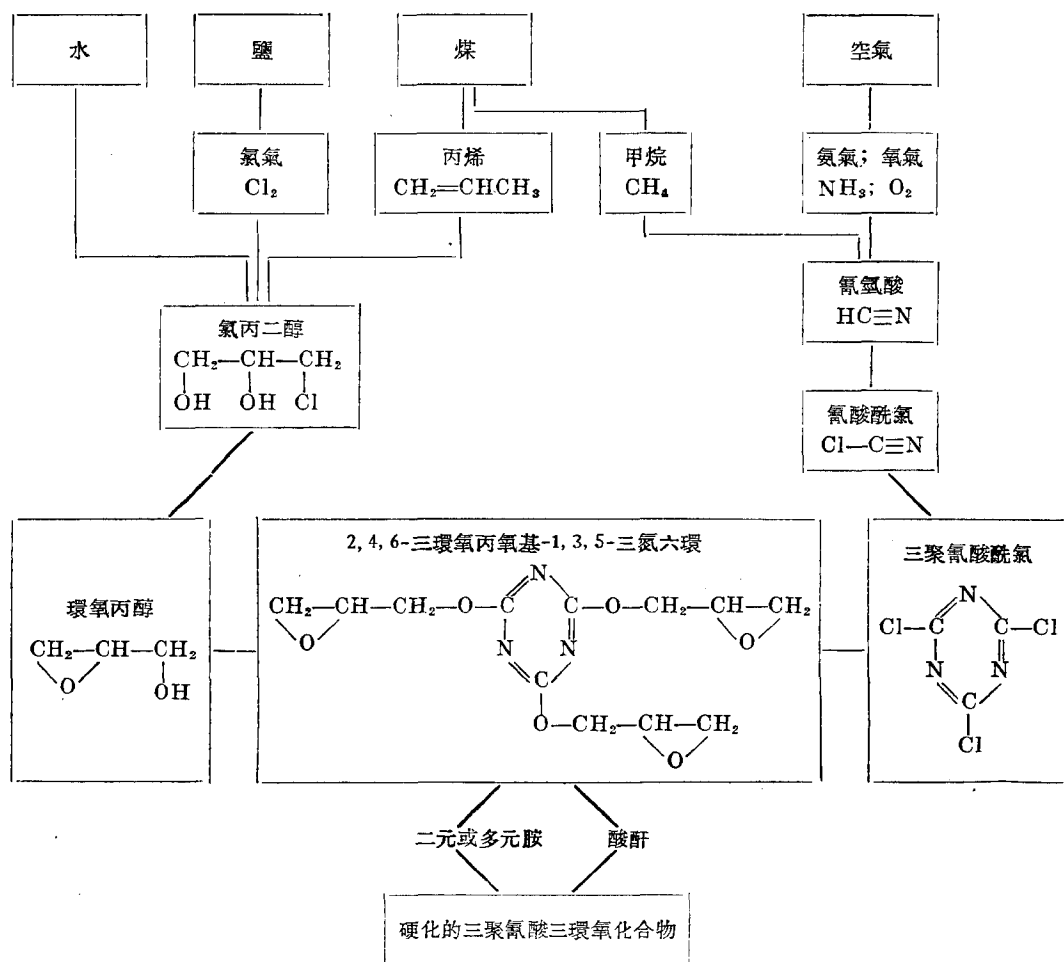
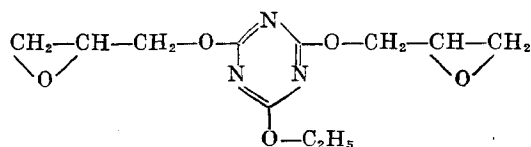


圖 2. 三聚氯酸三環氧化合物的基本原料和製法

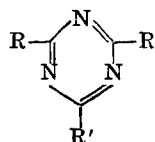


反應產物的提製很簡單。固體狀態的氯化鈉過濾掉以後，溶劑可以用減壓從環氧化合物分離，如此所得到的粗製品不需要純化即可以用胺或酸進行硬化，直接或是加入有機和無機的填充劑或是紡織物作為絕緣材料去用作固定及澆鑄零件用，作為膠合劑和漆料，去作為玻璃纖維層壓物的原料。

2, 4, 6-三環氧丙氧基-1, 3, 5-三氮六環(Tritri)可在苯、丙酮、氯仿中溶解，低的2-烷氧基-4, 6-二環氧丙氧基-1, 3, 5-三氮六環還可以在乙醚和低級醇中溶解。這兩類在普通室溫都是粘稠的液體，但是可以澆鑄。

從比較試驗表明三聚氯酸酐和環氧丙醇的反應，具有普遍性質。烷族，烯族，苯烷族，苯族，烷苯族，環烷族以及雜環族的環氧醇，或是它們的環氧氯化物都可以形成多官能基的可以聚合的三氮六環環氧樹脂的單體。

因為環氧丙醇和2-甲基環氧丙醇比較容易得到，所以我們小量地製備了下列化合物：



1. $R = R' = -O-CH_2-\underset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{CH}}}-CH_2$
2. $R = -O-CH_2-\underset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{CH}}}-CH_2$, $R' = -OCH_3$
3. $R = -O-CH_2-\underset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{CH}}}-CH_2$, $R' = -OC_2H_5$
4. $R = R' = -O-CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-CH_2$
5. $R = -O-CH_2-\underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-CH_2$, $R' = -O-AlK$

它們對胺和酸的可硬化性也已經證實了。其中從 1,2,3 做的樹脂的電絕緣性和機械性能以及對熱穩定性比從 4,5 做的較好,因此我們在這裏只報告 1,2,3 的性質。環氧醇是由我們自己製備的,這將另行發表。

1956 年底我們見到 Th. F. Bradley 和 A. C. Mueller (Shell Co.) U. S. P. 2741607 (1956, 4 月), 在 1957 年初又看到 H. P. Wohnsiedler 和 Clayton J. Ammondson (American Cyanamide Co.)^[28]報告製成三氮六環的一元,二元及三元環氧酯。

美國作者們的製法同我們不同的地方在於使用的溶劑和去氯化氫劑, Bradley 和 Mueller 用氯仿和氫氧化鈉的水溶液, Wohnsiedler 和 Ammondson 用二氧六環和固體氫氧化鈉。

在我們驗證美國作者的方法時得到的結果是含氯很多、產量很少、並已經部分聚合的環氧化物。

表 1 列舉三聚氰酸環氧化物和苯酚環氧化物性質的比較。

表 1 未硬化的三聚氰酸環氧化物和苯酚環氧化物的性質

性 質	三聚氰酸環氧化物		苯酚環氧化物	
	ADT	Tritri	AG-10(M34)	AG-1(EG-1)
分子量	260—280	285—312	370—380	500—600
環氧當量	136—138	102	200—210	350—370
環氧基/克分子	1.98	2.9	1.85—1.80	1.5—1.6
氮含量%	0.36	0.5—1	0.1—0.5	0.2—0.4
粘度, 厘泊/20°C	7000	10000	40000—50000	18000 • 10 ⁶ 75000(60°) 700—1000(100°)

其中 AG-10 是我們實驗室裏 H. Jahn 和 W. Schäfer 所製備的低分子量, 低粘度中間含有大量二酚丙烷的二環氧丙酯^[1a]。它同 VED Leuna 烏布利希工廠作為試樣的 M-34 相似, 它們又同 Basel 的 Ciba 廠的 Araldit F 以及 Hamburg 的 Shell 廠的 Epikote 828 相似。AG-1 也是我們實驗室 Jahn 和 Schäfer 製備的^[29, 30], 在 Leuna 廠作為中型分子量的樹脂出產, 大約在 45—50° 時硬化, 它同 Ciba 廠的 Araldit B 以及 Shell 廠的 Epikote 1001 相似。發展這些基本物質, 尤其是使用環氧氯丙烷的同系物, 新的有適當原料製成的硬化劑, 二酚丙烷的製造和如何大量製造 AG-1 的方法是由 Leuna 烏布利希工廠的 X. Heidinger, Y. Seiters 和 Z. Buser 所進行的。

從表上可以看到因為三聚氰酸環氧化物和苯酚環氧化物相比, 分子量較小, 所以它們有較高

的環氧基含量和較低的粘度。

這些化合物製法的幾個範例,包括產量,分析結果和性質列在下面三個表裏面:

表 2 範例 i: 2, 4, 6-三環氧丙氧基-1, 3, 5-三氮六環(Tritri)的製備

用 量	克分子	克	毫 升	Tritri 的分析數據		
				實驗值%		計算值%
三聚氰酸酐氣	0.54	100	—	C	48.7	48.50
環氧丙醇	1.89	140	126	H	5.03	5.05
鈉	1.63	37.4	—	N	13.86	14.15
苯	9.18	716	815			
三聚氰酸酐氣/環氧丙醇的克分子比 1:3.5						
三聚氰酸酐氣/鈉的克分子比 1:3						
產量 156 克=96.7%						
性 質		實 驗 值		計 算 值		
分子量(在苯中)		304; 308.5; 318		297		
環氧當量		102		99		
環氧基/克分子		2.9		3		
氮含量, %		2		0		
粘度,厘泊/20°C		10000—15000				

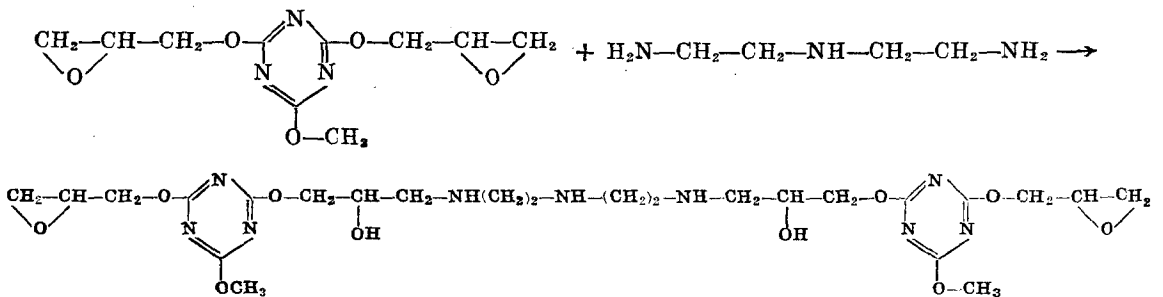
表 3 範例 2: 2-乙氧基-4, 6-二環氧丙氧基-1, 3, 5-三氮六環(ADT)的製備

用 量	克分子	克	毫 升	ADT 的分析數據		
				實驗值%		計算值%
三聚氰酸酐氣	0.54	100	—	C	49.05	49.20
無水乙醇	0.54	25	31.7	H	6.13	5.58
環氧丙醇	1.36	100.4	90.3	N	15.54	15.62
鈉	1.63	37.4	—			
苯	9.18	716	815			
三聚氰酸酐氣/醇的克分子比 1:35						
三聚氰酸酐氣/鈉的克分子比 1:3						
產量 136 克=93.4%						
性 質		實 驗 值		計 算 值		
分子量		225—280		269		
環氧當量		136		134.5		
環氧基/克分子		1.98		2		
氮含量, %		0.36		0		
粘度,厘泊/20°C		7000				

從低分子量的多官能基的三聚 氰酸環氧化合物單體縫合成空間結構的高分子也和苯酚環氧化合物相同, 有如 Narracott^[31] 所研究的一樣, 可能是以硬化劑經由離子連鎖加成的歷程以及聚合反應進行的。 加入脂肪族或芳香族二元胺或多元胺經由相加作用形成體型的縫合高分子。

表 4 範例 3: 2-乙氧基-4, 6-二環氧丙氧基-1, 3, 5-三氧六環的製備

用 量	克分子	克	毫 升	ADT 的分析數據	
				實驗值%	計算值%
三聚氰酸酐	0.54	100	—	C 49.61	49.20
乙醇	0.54	25	31.7	H 5.68	5.58
氯丙二醇	1.14	126	95.5	N 14.71	15.62
鈉	2.78	63.7	—		
苯	2.82	220	250		
二氧六環	2.93	258	250		
三聚氰酸酐/醇的克分子比 1:3.2					
三聚氰酸酐/鈉的克分子比 1:5.2					
產量 134 克 = 91.8 %					
性 質	實 驗 值		計 算 值		
環氧當量	149		134.5		
環氧基/克分子	1.78		2		
氮含量, %	2.1		0		



縫合是由於多元胺上的氮原子和 2-甲氧基-4, 6-二環氧丙氧基三氮六環 (MDT) 中的環氧基起作用, 氨基中的氮原子打開了氧環連到氧原子上形成羥基, 在胺基中的氮原子和環氧基中的碳原子連接起來, 因此形成了縫合。

這樣第一步反應得到的綫型分子增加了給氮基, 除了兩個羥基外在氮原子上還有三個活潑氮原子, 繼續作用下去即可以聯成體型網狀結構。

硬化劑加入量可以從環氧化合物的“環氧值”和胺的“環氧當量”來計算, 以胺中所含活潑氮原子數來除胺的分子量即得到胺的環氧當量, 二亞乙三胺(DTA)的環氧當量是 20.6 克。即是說一個環氧基需要 20.6 克二亞乙三胺。

MDT 的環氧當量約為 130, 在理論上需要 20.6 克的 DTA。在實際應用上我們常用 10% 過量的胺以保證縫合的完成。

當亞乙二胺或多亞乙二胺的伯級氮原子用完以後, 仲級活潑氮原子還可以同環氧基起作用, 因此綫型高分子就交聯形成不溶的體型巨大分子。 隨着這種縫合作用的增加, 活潑基團的濃度和分子運動的可能性都隨着減少, 有些活潑基團被分子所包圍而不再起作用, 這些胺基和環氧基只有以後在 100°C 處理時才能進行反應。

因為二亞乙三胺有五個活潑氮原子, 可能並不均勻地進入縫合反應, 於是可能在末端留下了胺基, 而在其他位置則與三或四個三聚氰酸環氧化合物分子相連。 未作用的胺基是低溫硬化的環氧樹脂對水穩定性不好的一個原因, 因此要得到能抗濕的產品, 將已成形的產品再經熱處理是

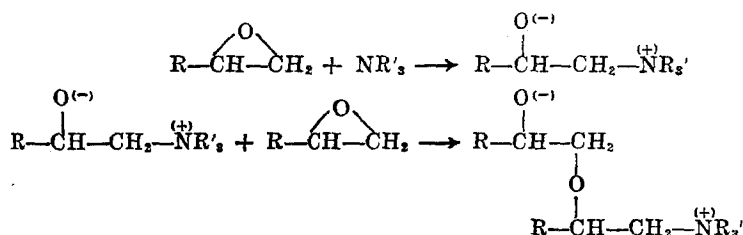
必要的。而以胺硬化的環氧樹脂的用量敏感性的原因亦在於此。

脂肪族的二胺或多胺在室溫即能與環氧基作用，因此在低溫硬化時它們是重要的縫合劑。相反地，如苯胺，對二苯胺等芳香族胺在室溫與環氧基作用很慢，因此它們不能用於低溫硬化。聚酰胺亦有同樣的情況。

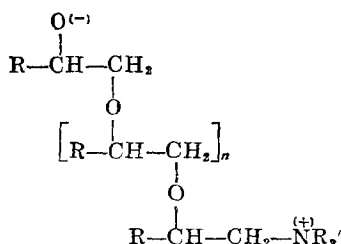
芳香族胺以及聚酰胺的碳原子上除了連有胺基外，還有一個雙鍵，這就使得氮上的氫原子不活潑。



Narracott^[31] 曾認為叔胺對於苯酚環氧樹脂係經由催化的離子連鎖聚合歷程，那麼對三聚氰酸二環氧化合物和它的三環氧化合物亦應可以同樣的方式縫合起來。

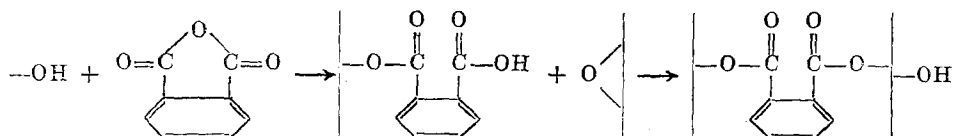


由於叔胺的引發作用先生成離子型的中間產物，它再與環氧基作用形成聚氧化乙烯般的鏈，而三聚氰酸二環氧化合物和三環氧化合物單體就變成了體形結構的大分子。最後的聚合物將具有下列的結構：



Fisch 與 Hofman^[32] 曾研究了苯酚環氧樹脂用酸作硬化劑的反應機構，認為係在形成酯之後，仲經基再與環氧基起作用。

酸酐則先與羟基作用生成單酯，這個新產生的羧基與一個環氧基作用生成一個雙酯與一個新的羟基，它再與一個新的酸酐分子進行反應：



我們製備三聚氰酸二環氧化合物和三環氧化合物以及將它們縫合成高分子的工作首先是為了工業生產的目的，對高純的三環氧丙氧基三氮六環與酸酐的縫合機構尚未研究。假使 Fisch 與 Hofman 所提議的機構也可適用於三聚氰酸環氧化合物的硬化，我們也無別的意見。因此可認為縫合是按圖 3 的方式進行：

用脂肪族酸酐或酸酐混合物使三聚氰酸環氧化合物硬化可得低熔點的產物，因此最適於製造各種形狀的模塑物。選擇各種不同反應性能，溶解度和熔點的酸酐可得適用於特殊應用的產

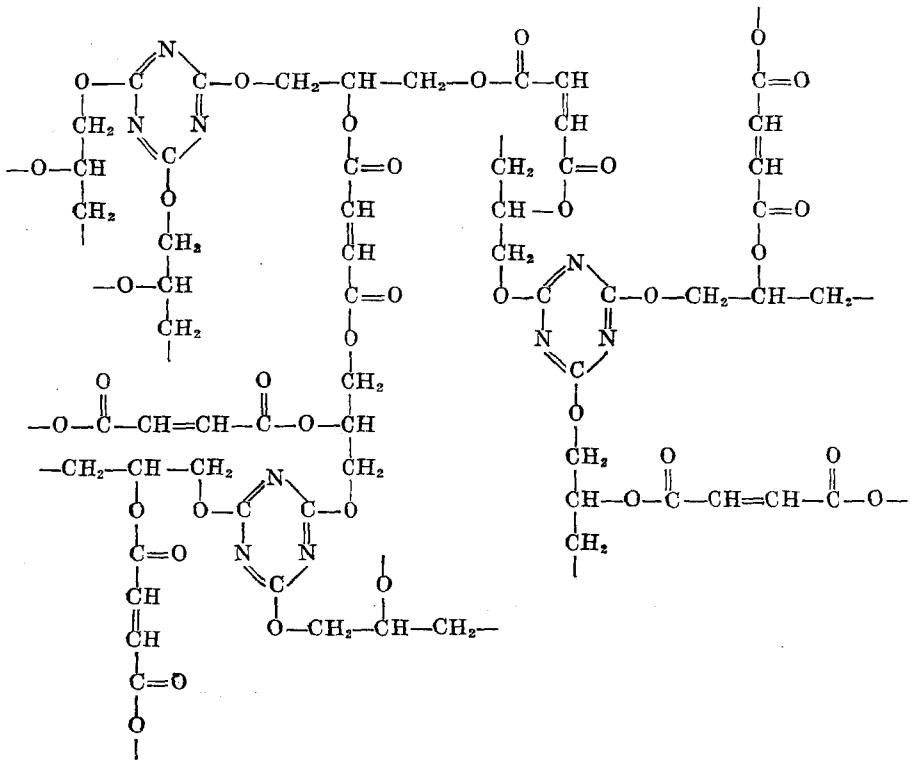


圖 3. 三聚氰酸環氧化合物用酸酐硬化的歷程

物。

由於三聚氰酸環氧化合物具有很大的活潑性，約在 $100-120^{\circ}$ 環氧基即開始聚合而放出大量的熱，並發生分解，因此僅能在 60° 附近進行酸硬化。隣苯二酸酐以及二聚氰胺在 60° 附近在三聚氰酸環氧化合物中僅能溶解約 5%，但丁烯二酸酐(MSA)在 30° 附近即能溶解，很適於用作酸酐硬化劑。樹脂硬化劑混合物(HHM)是易於流動的，它在 20°C 時的粘度為 1500—2000 厘泊，而 ADT 的粘度為 300—500 厘泊。最低的溶解溫度為 $20-25^{\circ}\text{C}$ 。

在下表中將三聚氰酸與苯酚環氧樹脂可以冷硬化及熱硬化的樹脂硬化劑混合物(HHM)的重要性質加以比較。

在表 5 中比較了三聚氰酸與苯酚環氧化合物的 HHM 的粘度，最低施用溫度，最高加工溫度，儲藏期及硬化條件，可以看出三聚氰酸環氧化合物比苯酚環氧化合物用酸酐硬化時加工較為簡單，且可用較低的溫度。在這裏還可指出除了大大提高了熱變形穩定性以外還減少了可燃性。

上面說明了從環氧化合物形成大分子的硬化歷程以及三聚氰酸環氧化合物的樹脂硬化劑混合物的重要性質，現在要報告幾個用特殊方法硬化所製備的試樣，包括製備純的和以無機或有機填料增強的三聚氰酸環氧樹脂的成品，以及把三聚氰酸環氧樹脂和苯酚環氧樹脂混合起來的樣品。此外還將它們的機械性能，電性以及熱變形穩定性與苯酚環氧樹脂在目前所能達到的數值加以比較。

例 1：用 MSA 使 2, 4, 6-三環氧丙氧基-1, 3, 5-三氮六環硬化。

以範例 1 製備的環氧當量為 102 的三氮六環三環氧化合物 100 克與 98 克(1 克分子)丁烯二酸酐相混，加熱至 30° ，MSA 即很快的溶於三聚氰酸三環氧化合物中，樹脂硬化劑混合物即可澆鑄成適當的形狀。在 40° 時樹脂硬化劑混合物約在 2 小時內硬化而固定形狀，即可脫模。然

表 5 三聚氰酸和苯酚環氧樹脂與硬化劑混合物的組成,粘度,儲藏期,最高加工溫度和硬化條件

環氧化 化合物的 類型	硬化劑	100 份 樹脂用 硬化劑 的份數	最低施 用溫度 °C	HHM 的粘度, 厘泊	HHM 的儲藏期		最高加 工溫度, °C	硬 化 條 件	
					溫度, C°	時間, 小時		溫度,°C	時間,小時
ADT	MSA	70—73	10—15	20°C= 300—500 40°C= 150—200	20 40	10—12 3—4	40—50	H*. 40—50 N*. 100—200	H. 5—3 N. 10—2
Tritri	MSA	95—98	20—25	20°C=1500—2000	20 40	8—9 1—2	30—40	H. 30—50 N. 100—200	H. 5—1 N. 10—2
AG-10 (M-34)	AH-15	70	60	70°C= 60 90°C= 25 110°C= 15	120 150	5—6 1.5—2	200	H. 和 N. 120—180	H. 和 N. 24—4
AG-1 (EG-1)	AH-1	30	110	120°C=140	130	0.5—0.75	200	H. 和 N. 130—180	H. 和 N. 24—3

* H = 硬化, N = 再硬化

後在 100—200° 進行再硬化 10—12 小時。 硅油是很合適的脫模劑。 各種性質的檢驗結果見表 6。

表 6 標準試樣在 100° 經 12 小時再硬化後的檢驗結果

	純 樹 脂	混以 100 % 石英粉的樹脂
Martens 溫度	120—125°C	155—160°C
Vikat 硬度	227°	260—270°
衝擊強度(按德國工業標準方法 53453 號)	20—25 公斤·厘米/厘米 ²	8—12 公斤·厘米/厘米 ²
膨脹係數	75—80·10 ⁻⁶ 毫米/毫米°C	35—40·10 ⁻⁶ 毫米/毫米°C.
擊穿電壓、電極:尖對尖	35 仟伏,板厚 5 毫米	40 仟伏,板厚 5 毫米
檢驗時間	1 分	1 分

收縮與苯酚環氧樹脂相似,約為 0.7—1.5%。

例 2: 2-乙氧基-4, 6-二環氧丙氧基-1, 3, 5-三氮六環(三氮六環二環氧化合物 = ADT) 的硬化。

以範例 2 製備的環氧當量為 136—138 的 ADT 100 克與 73 克丁烯二酸酐相混,加熱至 30°, MSA 溶解而成易流動的樹脂。 在 40° 經 2 小時,樹脂硬化劑混合物即硬化,形狀固定後的標準試樣即可脫模,再在 100° 經 24 小時的再硬化。 檢驗結果見表 7。

表 7

	純 樹 脂	混以 100 % 石英粉的樹脂
按 Martens 法測定的熱變形穩定性	100—110°C	130—135°C
Vikat 硬度	208°	
衝擊強度(按德國工業標準方法 53453 號)	15—20 公斤·厘米/厘米 ²	8—11 公斤·厘米/厘米 ²
膨脹係數	80·10 ⁻⁶ 毫米/毫米°C	

我們也再試驗了三聚氰酸環氧化合物與苯酚環氧樹脂混合的可能性。 我們發現低分子量的在室溫時為漿狀的苯酚環氧樹脂(AG-10 即 M34)和高分子量的固體苯酚環氧樹脂(AG-1 即 Epilox EG-1)在應用 MSA 為硬化劑時都能够和三聚氰酸環氧化合物相混合,在室溫成為可澆鑄的,在低溫成為硬的,但仍易於加工的樹脂。 這樣混合的樹脂以 Martens 法測定熱變形穩定性

為 140—150°.

如表 8 所示,將這兩種樹脂相混合後,熱穩定性有顯著的提高,這種環氧樹脂的發展已使以 Martens 法測定的熱變形穩定約為 150°,它僅次於到目前已知的著名的 Ciba 和 Shell AG 二種標準類型,這在目前已能滿足電器工業的需要。此外我們得到這種新的重要的電器絕緣材料並沒有依賴國外的專利資料。這同時也說明了用價廉的脂肪族酸酐來硬化可達到高的熱變形穩定性,並不需要加入芳香族胺類或含氯的成分。

表 8 純的和混以石英粉的 Araldit-可澆鑄樹脂,三氮六環環氧樹脂 Tritri 以及 Tritri 與苯酚環氧樹脂混合物的以 Martens 法測定的熱變形穩定性

環 氧 樹 脂 類 型	以 Martens 法測定的 熱變形穩定性, °C	衝擊強度 公斤·厘米/厘米²	膨脹係數 10 ⁻⁶ 毫米/毫米, °C
Araldit--可澆鑄樹脂 B, 純	105—115	10—20	60
	混以 200% 石英粉 120—130	6—7	30
Araldit-可澆鑄樹脂 F, 純	115—125	9—15	60
	混以 500% 石英粉 110—120	2—3	11—13
Araldit-可澆鑄樹脂, D, 純	50—60	10—20	90—95
	混以 25% 石粉 50—60	4—5	60
Tritri, 純	120—125	15—25	75
	混以 100% 石英粉 150—160	8—12	35—40
Tritri: EG-1=100:100, 純	130—140	12—20	
	混以 50% 石英粉 145—150	7—11	
Tritri: M34=100:100, 純	140—145	10—20	
	混以 50% 石英粉 155—165	6—8	

表 9, 10, 及圖 4 列舉了不用或用石英粉為填料的苯酚環氧樹脂, 三聚氰酸環氧樹脂以及兩者的混合物的電性。從這些圖表中可以看出,在低溫加工並硬化的三聚氰酸環氧樹脂的電性僅稍低於苯酚環氧樹脂。將兩者混合起來,則苯酚環氧樹脂的優良電性完全保存下來,而加工性能及熱變形穩定性得到顯著的改善,且減少了可燃性。三聚氰酸環氧樹脂並無表面漏電現象。

表 9 三聚氰酸環氧樹脂及其與苯酚環氧樹脂混合物的電性

環 氧 樹 脂 類 型	電阻率 歐姆·厘米	介電常數 50 周, 20°C	介電損耗 tgδ × 10³		擊穿電壓, 檢驗 時間 1 分鐘, 電 極: 尖對尖, 板 厚 5 毫米, 千伏
			a) 50 周	b) 10 ⁶ 周	
EG-1 (即 AG-1), 純	10 ¹⁶ —10 ¹⁷	3.75	a) 7	b) 27	35
EG-1 (即 AG-1)+200% 石英粉		4.65	a) 26	b) 29	40
M34, 純		3.6	a) 35		
Tritri	3 × 10 ¹⁵	4.08	a) 7.4 ± 0.4	b) 20.8 ± 1.0	35
Tritri+100% 石英粉	3 × 10 ¹⁵	4.26	a) 14.0 ± 0.7	b) 12.4 ± 0.6	40
Tritri+EG-1	3 × 10 ¹⁵	3.87	a) 6.2 ± 0.3	b) 18.9 ± 0.9	35
Tritri+EG-1+100% 石英粉	3 × 10 ¹⁵	4.10	a) 12.2 ± 0.6	b) 14.2 ± 0.7	40
Tritri+M34	3 × 10 ¹⁵	3.88	a) 6.2 ± 0.3	b) 19.4 ± 1.0	35
Tritri+M34+100% 石英粉	3 × 10 ¹⁵	4.21	a) 13.2 ± 0.6	b) 15.4 ± 0.8	40

圖 5 表示組為 Tritri: EG-1: MSA = 33.5:33.5:33 在硬化時的溫度變化, 樹脂硬化劑混合物的起始溫度為 50°, 硬化時間約為 30—35 分鐘, 溫度的高峯為 147°.

表 10 三聚氰酸環氧樹脂及其與苯酚環氧樹脂混合物的電性與周期的關係

環 氧 樹 脂 類 型	測 定 周 期	介電損耗, $\text{tg}\delta \times 10^5$	介電常數, ϵ	電阻率, ρ 20°C
Tritri+MSA	50 周	7.4 ± 0.4	4.08	$> 3 \times 10^{15}$ 歐姆·厘米
	0.5 千周	8.8 ± 0.4	4.05	
	0.8 千周	9.4 ± 0.5	4.03	
	2 千周	10.8 ± 0.5	4.01	
	5 千周	12.6 ± 0.6	3.99	
	10 千周	14.1 ± 0.7	3.97	
	20 千周	16.0 ± 0.8	3.94	
	100 千周	19.2 ± 1.0	3.88	
	500 千周	20.6 ± 1.0	—	
	1000 千周	20.8 ± 1.0	—	
	5000 千周	22.0 ± 1.1	—	
	10000 千周	23.0 ± 1.2	—	
Tritri+MSA+100% 石英粉	50 周	14.0 ± 0.7	4.26	$> 3 \times 10^{15}$ 歐姆·厘米
	0.5 千周	9.7 ± 0.5	4.22	
	0.8 千周	9.5 ± 0.5	4.20	
	2 千周	9.3 ± 0.5	4.18	
	5 千周	9.3 ± 0.5	4.16	
	10 千周	9.5 ± 0.5	4.14	
	20 千周	9.9 ± 0.5	4.12	
	100 千周	11.4 ± 0.6	4.07	
	500 千周	12.2 ± 0.6	—	
	1000 千周	12.4 ± 0.6	—	
	5000 千周	13.0 ± 0.7	—	
	10000 千周	13.5 ± 0.7	—	
Tritri+EG-1+MSA	50 周	6.2 ± 0.3	3.87	$> 3 \times 10^{15}$ 歐姆·厘米
	0.5 千周	7.6 ± 0.4	3.84	
	0.8 千周	8.5 ± 0.4	3.83	
	2 千周	10.2 ± 0.5	3.81	
	5 千周	12.4 ± 0.6	3.79	
	10 千周	14.3 ± 0.7	3.77	
	20 千周	16.5 ± 0.8	3.74	
	100 千周	19.5 ± 1.0	3.68	
	500 千周	19.0 ± 1.0	—	
	1000 千周	18.9 ± 0.9	—	
	5000 千周	19.2 ± 1.0	—	
	10000 千周	19.3 ± 1.0	—	
Tritri+EG-1+MSA+100% 石英粉	50 周	12.2 ± 0.6	4.10	$> 3 \times 10^{15}$ 歐姆·厘米
	0.5 千周	9.1 ± 0.5	4.06	
	0.8 千周	8.9 ± 0.4	4.05	
	2 千周	8.6 ± 0.4	4.03	
	5 千周	9.0 ± 0.5	4.00	
	10 千周	9.7 ± 0.5	4.00	
	20 千周	10.4 ± 0.5	3.93	
	100 千周	13.0 ± 0.7	3.93	
	500 千周	14.0 ± 0.7	—	
	1000 千周	14.2 ± 0.7	—	
	5000 千周	15.0 ± 0.8	—	
	10000 千周	15.7 ± 0.8	—	
Tritri+M34+MSA	50 周	6.2 ± 0.3	3.88	$> 3 \times 10^{15}$ 歐姆·厘米
	0.5 千周	8.3 ± 0.4	3.85	
	0.8 千周	8.9 ± 0.4	3.84	
	2 千周	10.4 ± 0.5	3.82	
	5 千周	12.5 ± 0.6	3.80	
	10 千周	14.4 ± 0.7	3.78	
	20 千周	16.5 ± 0.8	3.76	
	100 千周	19.4 ± 1.0	3.69	
	500 千周	19.7 ± 1.0	—	
	1000 千周	19.4 ± 1.0	—	
	5000 千周	19.5 ± 1.0	—	
	10000 千周	19.8 ± 1.0	—	
Tritri+M34+MSA+100% 石英粉	50 周	13.2 ± 0.7	4.21	$> 3 \times 10^{15}$ 歐姆·厘米
	0.5 千周	11.1 ± 0.6	4.16	
	0.8 千周	11.0 ± 0.6	4.14	
	2 千周	11.4 ± 0.6	4.12	
	5 千周	12.2 ± 0.6	4.09	
	10 千周	13.2 ± 0.7	4.07	
	20 千周	14.3 ± 0.7	4.05	
	100 千周	15.8 ± 0.8	3.99	
	500 千周	15.8 ± 0.8	—	
	1000 千周	15.4 ± 0.8	—	
	5000 千周	15.0 ± 0.8	—	
	10000 千周	15.2 ± 0.8	—	

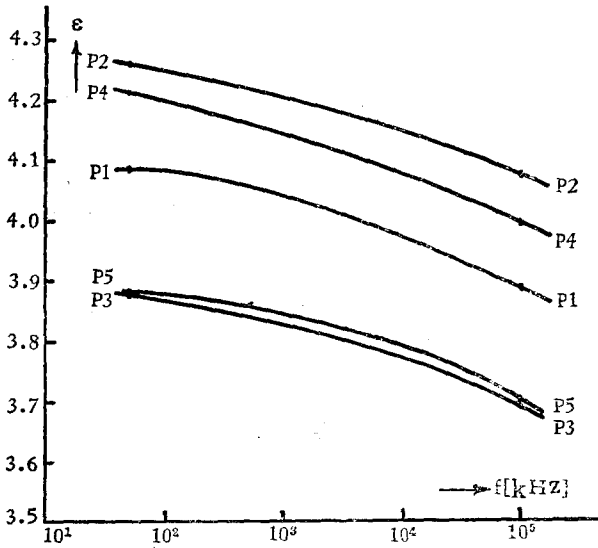


圖 4. 三聚氰酸環氧樹脂及其與苯酚環氧樹脂混合物在 20° 時的介電常數與周期的關係

P₁ Tritri+MSA; P₂ Tritri+MSA+100 石英粉;
P₃ Tritri+EG-1+MSA; P₄ Tritri+M34+MSA;
P₅ Tritri+M34+MSA+100 石英粉。

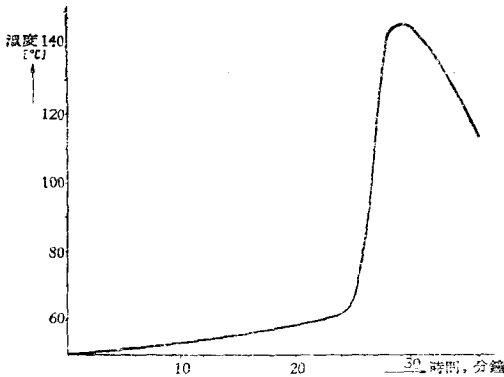


圖 5. HHM 的硬化曲綫
Tritri: EG-1: MSA=33.5:33.5:33

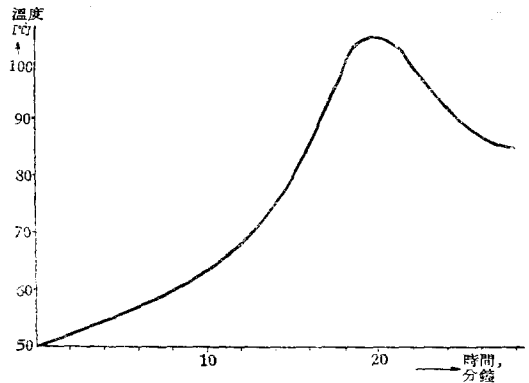


圖 6. HHM 的硬化曲綫
ADT: EG-1: MSA=36.5:36.5:27

含有 75% 玻璃纖維織物與 25% 的樹脂。

彎曲強度(按德國工業標準方法 53452 號)

衝擊強度(按德國工業標準方法 53453 號)

4.297 公斤/厘米²

293.5 公斤·厘米/厘米²。

在表 11—15 中列舉了它的電性。

這些表中所列的是 ADT 在 30° 時以丁二烯酸酐硬化, 在 150° 經 3 小時再硬化所得的玻璃纖維層壓物的電性數據。這種材料的彎曲強度約為 4300 公斤/厘米², 衝擊強度為 293.5 公斤·厘米/厘米²。此外三聚氰酸環氧樹脂的玻璃纖維層壓物具有高度的熱穩定性。

Basel 的 Ciba AG 的 R. Stierli 博士在 1957 年的塑料會議 (在 Bad Pyrmont) 報告了他的全面性的研究工作。指出了環氧樹脂玻璃纖維層壓物的機械性能, 電性, 也包括動電性, 例如長期負荷時的電阻, 以及抗水性及抗藥品性能都明顯的高於聚酯樹脂的玻璃纖維層壓物。但是在 1956 年環氧樹脂玻璃纖維層壓物用作為優良的結構材料方面僅為聚酯樹脂玻璃纖維層壓物

圖 6 表示同分量苯酚環氧樹脂和三聚氰酸二環氧化合物所組成的樹脂硬化劑混合物硬化時的溫度變化。由於樹脂硬化劑混合物中的環氧基濃度較低, 因此在同樣的條件下溫度的高峯亦低, 約為 100°。

下面舉三聚氰酸環氧樹脂玻璃纖維層壓物的製備為例來進一步說明三聚氰酸環氧樹脂的應用。

將 59.5 克丁二烯酸酐於 30°C 時溶解於 90.5 克 2-乙氧基-4, 6-二環氧丙氧基-1, 3, 5-三氮六環(ADT)中, 所得的易流動的樹脂硬化劑混合物可作為 420 克(21 層) 無碱的 38/49K/12V 型玻璃纖維織物層壓用。這種浸了樹脂的織物用壓力機在 10 公斤/厘米² 的壓力下經 30 分鐘使其硬化, 這種形狀固定了的層壓物再在 150°C 進行再硬化 5 小時。層壓物重量為 555 克,

的 2%。R. Stierli 以及 B. E. Godard, P. A. Thomas 與 J. L. Welch^[33] 都認為其原因雖然係由於苯酚環氧樹脂價格較高,而主要則由於它們比不飽和聚酯樹脂難於加工。低分子量的,液體的,加有活性稀釋劑的苯酚環氧樹脂比通常冷硬化的苯酚環氧樹脂具有更高的粘度,而後者的儲藏期即已很短,高分子量的,固體的,熱硬化的類型則加工更形困難。Godard 及同工作者推荐這樣一個方法,即將玻璃纖維材料進行預浸來製備環氧樹脂玻璃纖維材料,如此則僅能用於熱硬化的環氧樹脂-硬化劑系統,而以芳香族胺類作為硬化劑。

表 11 三聚氰酸環氧樹脂玻璃纖維層壓物的電性

表 面 電 阻	通常狀態 浸水 24 小時 65% 濕度放置 2 小時	9.53×10 ¹¹ 歐姆 1.39×10 ⁹ 歐姆	
電 阻 率	通常狀態 80% 濕度放置 4 日	3×10 ¹⁴ 歐姆·厘米 >1×10 ¹⁵ 歐姆·厘米	
		50 周	800 周
介 電 常 數	通常狀態 80°C 加熱 1 小時 再冷至室溫 80% 濕度放置 4 日	6.25 14.9 5.42 5.34	5.50 11.6 5.04 4.97
介 電 損 耗	通常狀態 80°C 加熱 1 小時 再冷至室溫 80% 濕度放置 4 日	0.096 0.33 0.052 0.050	0.062 0.219 0.044 0.040
表 面 漏 電 現 象	無		

表 12 表面電阻及其因次

a) 通常狀態		b) 浸水 24 小時後再在 65% 相對濕度放置 2 小時			
層壓板 E	上面	層壓板 E	上面		
	下面				
層壓板 B	上面		下面		
	下面				
因次 10—11—12		因次 9—8			
因次 11—12					

表 13

層壓板的號碼及預處理情況	電阻率, ρ
B, 通常狀態(以蒸發法塗上鋅)	(3±1)×10 ¹⁴ 歐姆·厘米
C, 80%相對濕度放置 4 日(包以錫箔)	>1×10 ¹⁵ 歐姆·厘米

表 14

層壓板的號碼及預處理情況	50 周		800 周	
	介電損耗, $\text{tg } \delta$	介電常數, ϵ	介電損耗, $\text{tg } \delta$	介電常數, ϵ
B, 通常狀態	0.096 ± 0.005	6.25 ± 0.06	0.062 ± 0.003	5.50 ± 0.05
80°C 加熱1小時	0.33 ± 0.01	14.9 ± 0.2	0.219 ± 0.011	11.6 ± 0.2
再冷至室溫	0.052 ± 0.003	5.42 ± 0.05	0.044 ± 0.002	5.04 ± 0.05
C, 80% 相對濕度放置 4 日	0.050 ± 0.003	5.34 ± 0.05	0.040 ± 0.002	4.97 ± 0.04

表 15

樣 品 數	浸數(Tauchzahl)	表 面 情 况	等 級
3	大於 200	極少漏電痕跡	Ta 5

參 考 文 獻

- [1] Shell Development Co., E. G. Werner u. H. Fahrenhorst: Amer. P. 2467171 (1948).
- [1a] H. Jahn u. W. Schäfer: Plaste u. Kautschuk, **12** (1957).
- [2] Devoe u. Raynolds Co., S. O. Greenlee: Amer. P. 2698315 (1952).
- [3] Eastman Kodak Co., J. R. Caldwell: Amer. P. 2593411 (1949).
- [4] Koppers Co., C. P. D'Alelio: DBP.—Anm. K 10076 (1951) (Amer. Prior. 1950); Koppers Co., G. F. D'Alelio: DBP.—Anm. K 10077 (1951).
- [5] Koppers Co., G. F. D'Alelio: DBP.—Anm. K 10080 (1951). Koppers Co., G. F. D'Alelio: DBP.—Anm. K 10082 (1951) (Amer. Prior. 1950).
- [6] E. C. Dearborn, M. F. Raymond, A. K. Mackenzie u. R. G. Shepherd Jr.: Ind. Eng. Chem. **45**, 2722, (1953).
- [7] L. Blumer: DRP. 576177 (1930); Frdl. **20**, 1761.
- [8] Chem. Werke Albert, K. Hultzsch u. J. Reese: DBP.—Anm. C 4392 (1951).
- [9] British Resin Prod. Ltd., R. Köhler u. H. Pietsch: Franz. P. 1074043 (1953) (Engl. Prior. 1952).
- [10] British Resin Prod. Ltd.: Franz. P. 1074054 (1953) (Engl. Prior. 1952).
- [11] T. G. Harries, G. I. Frisone u. H. A. Neville: Mod. Plastics **31**, Nr. 6, 146, 226, (1954).
- [12] S. G. Kohen u. H. C. Haas: J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1733 (1953).
- [13] Devoe u. Raynolds Co., S. O. Greenlee: Amer. P. 2592560 (1945).
- [14] Devoe u. Raynolds Co., C. E. Bixler: Amer. P. 2512996 (1947).
- [15] Devoe u. Raynolds Co., S. O. Greenlee: Amer. P. 2592560 (1945).
- [16] Shell Development Co., Qu. T. Wiles u. H. A. Newey: Amer. P. 2528932 (1949).
- [17] Shell Development Co., W. C. J. de Nie u. H. T. Voorthuis: Amer. P. 2564195 (1951) (Holl. Prior. 1946).
- [18] Shell Development Co., F. M. Abell: Amer. P. 2559333 (1949).
- [19] 缺
- [20] 缺
- [21] De Trey Frères, P. Caston: Schweiz. P. 211176 (1938).
- [22] 同上: BP. 518057 (1938).
- [23] P. Caston: USP. 2324483 (1942) (Schweiz. Prior. 1938).
- [24] De Trey Frères, S. A., P. Castan: USP. 2444333 (1944). (Schweiz. Prior. 1943).
- [25] C. F. D'Alelio: USP. 2324483 (1942) (Schweiz. Prior. 1938).
- [26] R. Wegler: Angew. Chem. **67**, 582—592, (1955).
- [27] Kasella Farbwerke, A. M. Paquin: DBP. 12 P. 1066241 (1954).
- [28] American Cyanamid Co., H. P. Wohnsiedler u. C. J. Ammondson: E. P. 755468 (1956) (Am. Prior. 1957).
- [29] H. Jahn: Plaste u. Kautschuk **1**, 50—56 u. 83—86, (1954).
- [30] H. Jahn u. W. Schäfer: Plaste u. Kautschuk, **2**, 224—230 u. 252—255 (1955).

- [31] Narracott, Brit. Plastics **26**, 120 (1953).
- [32] W. Fisch u. W. Hofmann: J. Poly. Sci. **12**, 497 (1954).
- [33] B. E. Godard, P. A. Thomas und J. L. Welch. SPE—Journal (Athens, Ohio, USA) **13** (May 1957) 26—31.

【王葆仁 黃志鏜譯】