

· 研究简报 ·

双氰胺固化环氧树脂的研究*

陈 平 费敏明 唐传林

(哈尔滨电工学院电工材料系, 哈尔滨)

关键词 环氧树脂、双氰胺、固化反应历程、玻璃化转变温度

双氰胺做为环氧树脂的固化剂,其贮存期可以达到一年以上,这种固化物的机械和介电性能优异,因此,广泛用于制造层压等电工材料方面。国外许多人都曾对双氰胺与环氧树脂的固化反应历程和固化物的性能做过研究^[1-3],指出了在固化过程中化学结构的变化和某些基团的消长情况,但缺乏对这些基团的定量变化关系。本文应用红外光谱法对苄基二甲胺(促进剂)-双氰胺-环氧树脂体系在不同温度和组成下的等温固化曲线的研究结果,阐明了温度和组成对体系固化反应历程的定量影响关系,用示差扫描量热(DSC)、介电和动态力学方法对固化物交联网的 T_g 与组成的关系也作了研究。

1. 实验

药品 固化剂: 双氰胺, 化学纯; 促进剂: 苄基二甲胺(BDMA) 分析纯; 环氧树脂: 双酚A二缩水甘油醚, 环氧值 0.30。

样品的制备 选择四种胺与环氧的当量比率 ($a/e = 0.3, 0.6, 0.8$ 和 1.0); 加入相当于环氧树脂量的 0.25% BDMA 为促进剂, 代号分别为 BA、BB、BC 和 BD。选择 $a/e = 0.6$, 加入相当于环氧树脂量的 1.0% BDMA 为促进剂, 代号为 BB10。将固化剂、促进剂与环氧树脂混合均匀, 抽空一小时。用于测量扫描量热、介电和动态力学性能的试样在 $100^\circ\text{C}/2$ 小时 + $140^\circ\text{C}/4$ 小时 + $170^\circ\text{C}/2$ 小时条件下固化。

分析 IR 用 PE-682 型 IR 仪进行实验。样品涂于氯化钠晶片上, 固化温度分别选择 100°C 、 140°C 和 170°C , 每隔一定时间作一次红外扫描。BB 样在 170°C 固化两分钟的红外光谱如图 1。几个主要的结构与谱带的对应关系如下^[3,4,5]: 苯环的伸缩振动 830cm^{-1} ; 环氧基的伸缩振动 910cm^{-1} ; 醚键 C—O 的伸缩振动 1120cm^{-1} ; 亚氨基 $\text{>C}=\text{N}-$ 的伸缩振动 1650cm^{-1} ; 氰基 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 的伸缩振动 2180cm^{-1} 。谱带的吸光度用峰高 H 表示, 以苯环 830cm^{-1} 吸收峰做内标, 可以计算 H/H_{830} 。且定义环氧基的表观转化率 $X = 1 - X_t/X_0$, 其中 X_0 和 X_t 分别是固化前和固化 t 时 H_{910}/H_{830} 。这样可分别求出 H_{1120}/H_{830} 、 H_{2180}/H_{830} 、 H_{1650}/H_{830} 和 H_{1740}/H_{830} (1740cm^{-1} 是酰胺键吸收谱带) 与环氧转化率 X 的等温固化曲线, 如图 2—5 所示。

DSC 在 PEDSC-7 型差热分析仪上进行测试。其转折点所对应的温度为 $T_g^{[6]}$, 其值列于表 1。

* 1989 年 4 月 5 日收到。

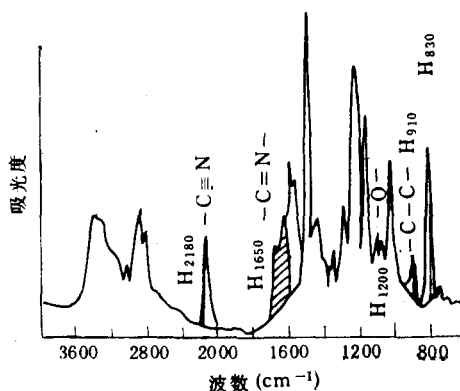


图 1 BB ($a/e = 0.6$) 试样在 170°C 固化两分钟的红外光谱图。

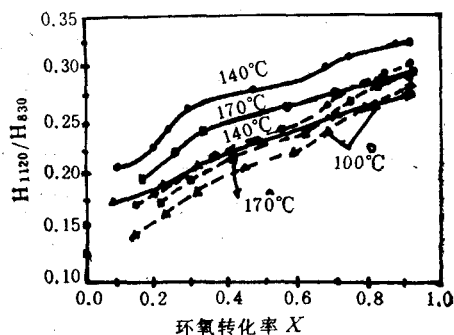


图 2 H_{1120}/H_{830} 与环氧转化率 X 的等温固化曲线
(—) BB ($a/e = 0.6$); (---) BD ($a/e = 1.0$)。

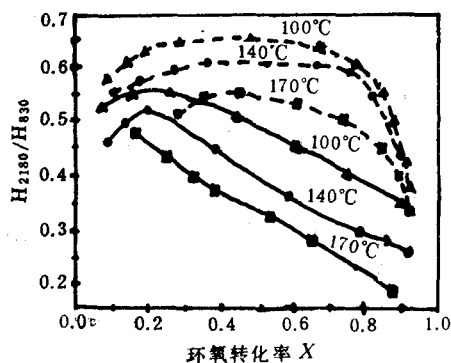


图 3 H_{2180}/H_{830} 与环氧转化率 X 的等温固化曲线
(—) BB ($a/e = 0.6$); (---) BD ($a/e = 1.0$)。

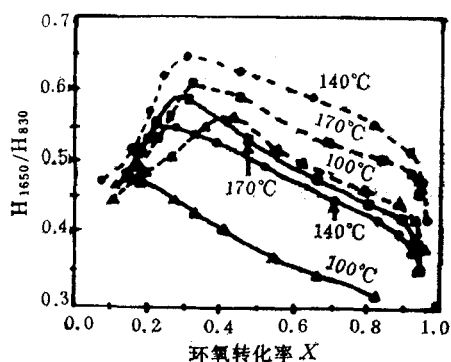


图 4 H_{1650}/H_{830} 与环氧转化率 X 的等温固化曲线
(—) BB ($a/e = 0.6$); (---) BD ($a/e = 1.0$)。

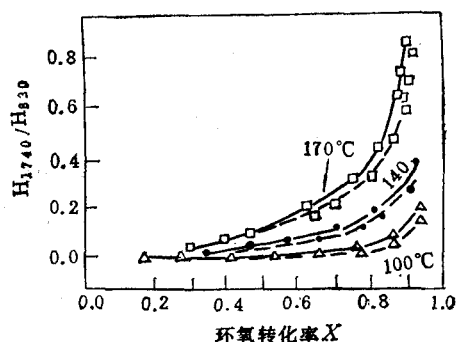


图 5 H_{1740}/H_{830} 与环氧转化率 X 的等温固化曲线
(—) BB ($a/e = 0.6$); (---) BD ($a/e = 1.0$)。

介电性能 R , 在 ZC-36 型高阻计上实验, $\lg 1/R$ 与 $1/T$ 在 T_g 附近发生转折^[6], 其值列于表 1 中。

动态力学性能 在日本东洋 DDVIII-EP 型动态粘弹谱仪上进行测量^[6], 测得的 T_g

值列于表 1.

表 1 DSC、介电和动态力学法测得的 T_g

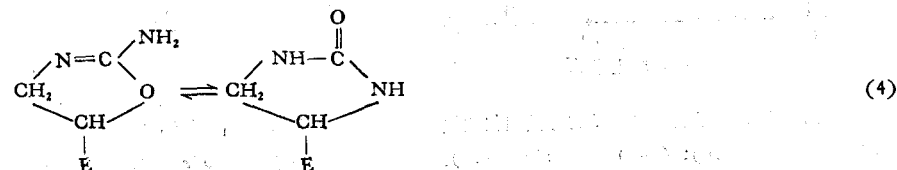
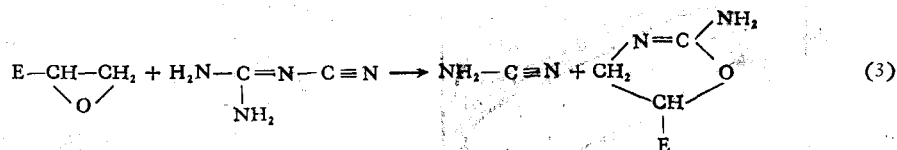
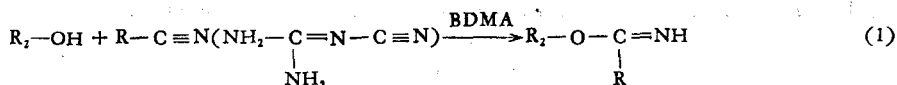
样品	BA	BB	BC	BD	BB10
玻璃化温度					
DSC 曲线的转折点温度(°C)	74	128	122	121	—
$\lg \frac{1}{R_p} - \frac{1}{T}$ 转折点的温度(°C)	67	94	82	81.5	92
力学损耗峰值温度(°C)	102	130	—	113	126

2. 结果与讨论

温度和组成对固化反应历程的影响

双氰胺为高熔点(208°C)的固化剂,且在环氧树脂中溶解度很小,因此固化体系有很好的稳定性与较长的使用期。与其它叔胺促进的胺固化环氧体系一样,它也存在双氰胺上的氨基与环氧基的取代加成反应和在叔胺(BDMA)催化作用下环氧基的醚化反应^[7-9]。温度较低时,只能在伯胺基上进行单取代加成反应,且反应速率较慢,只有在温度高时,才能在仲胺基上进行双取代加成反应,此外与组份用量也有密切关系,在 a/e 比率小时,有利于进行双取代加成反应。由图 2 可见,固化反应过程中,醚键是不断增加的,其中 $a/e = 0.6$ 体系环氧基较 $a/e = 1.0$ 体系多,故有利于醚化竞争反应。100°C 时加成反应较慢,生成的羟基少,不利于醚化反应;170°C 时双加成反应进行的也较快(由于空间位阻,双取代加成产物不利于醚化反应),故也不利于醚化反应,140°C 时最有利于醚化反应(因双取代加成反应需要更高的反应温度)。

与其它胺类不同双氰胺上的氰基还可以与羟基或环氧基(>140°C)发生如下反应^[3,9]



由图 3 和图 4 可见,反应开始时氰基与亚氨基同步增加,这与双氰胺逐步向环氧树脂中扩散发生加成反应有关。随后在图 3 中 $a/e = 1.0$ 中氰基基本上保持不变,说明扩散与反应消耗基本上保持平衡,而 $a/e = 0.6$ 因双氰胺较少,两者不能保持平衡,而使氰基

与羟基或环氧基发生按(1)和(3)式的反应,使氰基下降,亚氨基增加(见图4)。但随着反应的进行,亚氨基进行(2)和(4)式的分子重排反应,使亚氨基减少,酰胺键增加,这从图5中可以证明。

组成对固化物交联网 T_g 的影响。

从表1的数值可见,对于 BA-BD 样品,其玻璃化温度是 BB 最高,BC 和 BD 次之,BA 最低。其原因是在 $a/e < 0.6$ 时,体系中双氰胺含量少,样品固化不完全,体系交联密度小,所以 T_g 低。由于双氰胺固化反应历程的复杂性,在 $a/e > 0.6$ 时,由于体系中双氰胺含量增加,这样体系进行单取代加成反应的量增加,而双取代加成反应和醚化反应均需要消耗环氧基,而从图2可见这些体系在一定的固化温度下,其醚键量是趋于一致的,所以 a/e 越大,其第二次加成反应的量越少,所以在 $a/e > 0.6$ 时,固化物交联网的交联密度下降。实验证明在 $a/e = 0.6$ 时,环氧交联密度最高,所以此时固化物交联网的 T_g 最高。

从表1的数值还可见,BB 样品的 T_g 值比 BB10 略高一些,其原因可以用前面分析组成对体系固化反应历程的影响结果,得到满意的解释。尽管 BB10 中由 BDMA 催化引发的按照阴离子机理进行醚化反应量比 BB 样多,但由于 BB10 中活性中心较多,引发产生醚化反应速率虽较快,但形成的醚键的链却较短,这使固化物交联网的交联密度下降,另外 BDMA 量的增加,消耗了体系中的部分羟基,这也影响了按(1)式进行的反应,同样也导致了交联密度的下降,所以在实际生产中要仔细地选择促进剂的用量。

参 考 文 献

- [1] Sacher, E., *Polym*, **1973**, 14, 91.
- [2] Galy, J., Sabra, A and Pasult, P., *Polym. Eng. Sci.*, **1986**, 26, 1514.
- [3] Saunder, T. F., *J. Polym. Sci.*, A-1, **1967**, 5, 1609.
- [4] Kamon, T. and Saeki, K., 高分子论文集[日], **1977**, 34, 537.
- [5] Lee, Y. D., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1986**, 32, 6317.
- [6] 吴人洁主编,“现代分析技术-在高聚物中的应用”,上海科技出版社, **1987**.
- [7] Galy, J. and Gulino, D., *Die. Makromol. Chem.*, **1987**, 188, 7.
- [8] 唐传林,“环氧树脂”,哈尔滨电工学院出版,第二章, **1981**.
- [9] Zahir, S. A., Pro 3th International Conferene in Organic Coatings Science and Technology, July 14-18, Athens, **1980**, p. 745.

A STUDY OF EPOXY RESINS CURED WITH DICYANDIAMIDE

CHEN Ping, FEI Minming and TANG Chuanlin

(Department of Electrical Materials, Harbin Institute of Electrical Technology, Harbin)

ABSTRACT

Influences of temperature and composition on the curing mechanism and the glass transition temperature (T_g) of the cured compound in benzyldimethylamine (BDMA) catalyzed-dicyandiamide (DICY)-epoxy resins (DGEBA) system was studied by IR, DSC, dielectric and dynamic mechanical properties. The results indicated that the curing involved the addition reaction of amino groups with epoxy groups, besides the etherification of epoxy groups. The etherification as a competitive reaction was not favor both at 100°C and 170°C. In addition, at 140°C or 170°C, the reaction of cyano groups with hydroxy groups or epoxy groups gave rise to imino-ether bond, which then rearranged to the compound of acylamide bond. A higher T_g of cured compound network could be reached with a amine-to-epoxy ratio (a/e) of 0.6 in the same cured condition.

Key words Epoxy resins, Dicyandiamide, Curing mechanism, Glass transition temperature