

• 研究简报 •

乙酰丙酮金属络合物对酸酐固化环氧树脂 体系潜伏性促进作用的研究*

陈平

刘胜平

(哈尔滨玻璃钢研究所, 哈尔滨, 邮政编码: 150036) (哈尔滨电工学院, 哈尔滨, 邮政编码: 150040)

宋永贤

彭新生

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 邮政编码: 130022)

关键词 酸酐-环氧树脂、潜伏性促进剂、乙酰丙酮过渡金属络合物、固化反应动力学、力学、电气和耐热性能

酸酐固化环氧树脂体系比胺固化的体系具有更优异的力学和电气性能以及高温热稳定性能^[1], 但需要较高和较长的固化温度和时间. 尽管在室温下有一定的使用期, 为了节约能源和缩短生产周期, 通常用叔胺类促进剂加快其固化反应速率, 但此时体系的使用期较短. 因此研制一种能用于酸酐固化环氧树脂体系的潜伏性促进剂是十分必要的. 理想的潜伏性促进剂应使其在室温下的贮存使用期不受影响, 且在一定的温度下具有较快的固化反应速率, 此外, 固化产物应具有良好的机电热性能.

像三氟化硼·单乙胺^[2]、季磷鎓复合物^[3]和铝复配物^[4]等曾作为潜伏性固化剂广泛用于环氧树脂固化体系中, 然而这些固化体系不能完全满足实际使用的要求. Starck^[5-7]等报道过几种金属有机复合物被用作各种环氧树脂固化体系中. 最近几年 Smith^[8-11]等又报道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, 然而这些报道都未指明存在这类乙酰丙酮金属络合物的潜伏性固化促进体系的动力学特征. 本文对一种含有乙酰丙酮过渡金属络合物作为酸酐固化双酚 A 型环氧树脂潜伏性促进剂体系的凝胶化时间、贮存使用期和固化反应动力学进行了较系统的研究, 对其固化产物的电气、力学和耐热性能也进行了研究和对比.

1. 原材料

促进剂: 乙酰丙酮镧系过渡金属络合物 $[M_T(acac)_n]$, 制备方法同文献[12]; 苕基二甲胺(BDMA), 化学纯. 固化剂: 甲基四氢邻苯二甲酸酐的同分异构物(MeTHPA), 化学纯. 环氧树脂: 双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA), 环氧值 0.56.

2. 试样的制备

选择酸酐与环氧树脂的配比为等摩尔, 加入 $M_T(acac)_n$ 相当于环氧树脂用量的 0、

0.5、1、2、3和4phr,代号为AA₀、AA_{0.5}、AA₁、AA₂、AA₃和AA₄;加入BDMA相当于环氧树脂用量的1和4phr,代号为AB₁和AB₄。将各组份混合均匀,抽空1小时。用于测量电气、力学和耐热性能的固化物于140℃/2h+180℃/6h的条件下固化。

3. 仪器分析与性能测试

DSC:用PE DSC-2C型示差扫描量热仪测定;TBA:用国产NB-1型扭辨仪测量固化产物的玻璃化转变温度(T_g);旋转粘度计:用国产RV-2型同轴圆筒旋转式粘度计测量各体系在室温(25℃)下存放过程中的粘度变化;TG:用PETG-2型差热分析天平进行测试,升温速率 Φ :5℃/min,从50℃升温至失重结束为止。

电气性能分别按GB 1408-78、GB1409-78和GB1410-78在国产QS-3型高压西林电桥、ZC-36型高阻计和KSZ-3型数字式工频电压击穿仪上测试。弯曲性能按GB2570-81在国产DL-1000B型材料试验机上测试。耐热性能由TG试验结果按照JB 2624-79用割线法计算固化物的表观分解温度和温度指数。

4. $M_T(\text{acac})_n/\text{MeTHPA}/\text{DGEBA}$ 体系的潜伏促进性和固化反应动力学

在各种温度下, $M_T(\text{acac})_n$ 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值温度(T_m)与 $M_T(\text{acac})_n$ 用量和贮存时间的变化关系分别如图1和图2所示。

从表1、图1和图2可见, $M_T(\text{acac})_n$ 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,并且其凝胶化时间和贮存使用期都随着酸酐固化环氧树脂体系中的促进剂 $M_T(\text{acac})_n$ 用量的增加而缩短。

Tab. 1 Gel time and storage data for Epoxy-Anhydride resin system with different amount of $M_T(\text{acac})_n$.

Amount of $M_T(\text{acac})_n$ (phr)	Gel time (min)			Storage life time (days)*
	160(℃)	170(℃)	180(℃)	
0	130—135	80—85	60—62	>60
0.5	74—78	40—44	30—34	>60
1.0	32—35	20—22	12—15	>60
2.0	15—16	9—10	6—7	>60
3.0	11—12	7—8	4—5	>45
4.0	9—10	5—6	2—3	24

* Time for viscosity to reach from 2.0 Pa.s to 10.0 Pa.s at 298K

对上述各环氧固化体系分别进行了2.5、5、10和20℃/min的等速升温DSC扫描,根据Kissinger^[13]公式:

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

求得各固化体系的表观反应活化能。根据Crane^[14]公式:

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

求得各固化体系的反应级数 $n \approx 1$ 。按Kissinger方法,由下式可近似地求出动力学方程中的前置因子A,即:

$$A \approx \frac{\Phi E_a \exp(E_a/RT_m)}{RT_m} \quad (3)$$

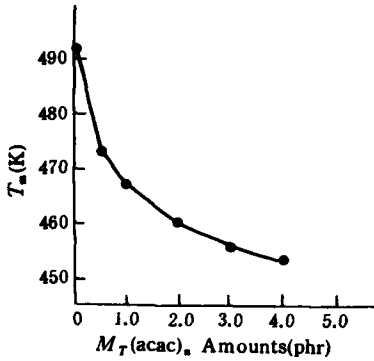


Fig. 1 Relation of the exothermic peak temperatures (T_m) of DSC curing curves to amount of $M_T(acac)_n$ for epoxy cured system, $\Phi=20^\circ\text{C}/\text{min}$

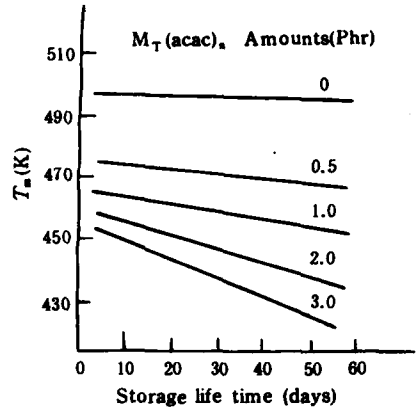


Fig. 2 Relation of the exothermic peak temperatures (T_m) of DSC curing curves to the storage life time for epoxy cured system, $\Phi=20^\circ\text{C}/\text{min}$

然后由式(3)可以算出不同温度下的反应速率常数 k , 即: $k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$. 各酸酐/环氧树脂体系的凝胶化时间和固化反应动力学参数都列于表2中.

Tab. 2 Gel time and Kinetic parameters for Epoxy-Anhydride Resin system

Parameter	AA ₀	AA _{0.5}	AA ₁	AA ₂	AA ₃	AA ₄	AB ₁	AB ₄
$t_{gel}^{170^\circ\text{C}}$ (min)	83	42	21	9	6	4	0.75	0.5
E_a (kJ/mol)	70.2	73.3	74.2	77.8	80.3	85.2	58.2	49.3
A (min ⁻¹)	2.84×10^5	5.6×10^6	4.3×10^7	1.9×10^8	8.7×10^8	6.4×10^9	8.2×10^9	2.4×10^9
$k_{170^\circ\text{C}}$ (min ⁻¹)	1.51×10^{-3}	1.28×10^{-2}	7.72×10^{-2}	1.28×10^{-1}	2.98×10^{-1}	5.80×10^{-1}	1.13	3.71
$k_{20^\circ\text{C}}$ (min ⁻¹)	1.42×10^{-7}	8.12×10^{-7}	4.31×10^{-6}	4.51×10^{-6}	7.40×10^{-6}	7.64×10^{-6}	5.21×10^{-4}	4.83×10^{-3}

Tab. 3 Electrical, mechanical and thermal properties for cured compound of Epoxy-Anhydride resin system

Properties	AA ₀	AA _{0.5}	AA ₁	AA ₂	AB ₁	AB ₄
Electrical:						
Loss factor, $\text{tg}\delta (\times 10^{-2})$	25°C	0.51	0.32	0.25	0.21	0.43
	130°C	4.2	0.90	0.42	0.31	2.4
	155°C	12.0	2.4	0.80	0.53	7.1
Volume resistivity ($\times 10^{15}$ ohm-cm)		1.8	3.6	4.3	7.2	3.9
Dielectric strength* (kv/mm)		27.4	30.2	34.2	36.6	32.1
Mechanical:						
Flexural strength (Mpa)		92±1.6	106±2.0	108±2.0	104±2.0	98±1.4
Flexural mould (Gpa)		3.5±0.2	3.7±0.1	3.9±0.4	4.1±0.3	3.9±0.2
T_g (°C)		78	93	101	104	93
Thermal:						
Onset temperature (°C)		263	273	275	278	273
Temperature index T_w (°C)		144	146	147	150	146

* The test samples of about 2mm thick in transformer oil

5. 酸酐固化环氧树脂体系固化产物的性能

对 $M_T(\text{acac})_n$ 和 BDMA 促进的酸酐固化的环氧树脂体系固化产物的电气、力学和耐热性能进行了研究和对比,其结果列于表3中.

从表3可见,无论加入 $M_T(\text{acac})_n$ 还是 BDMA 促进剂,其酸酐固化环氧树脂体系固化物的电气、力学和耐热性能均有所提高.但是 $M_T(\text{acac})_n$ 加入后,其体系固化产物的性能提高比较显著,特别是其高温介电损耗值得到了较大改善. Clair^[10,11]等的研究中,曾发现 Cr^{3+} 和 Co^{3+} 乙酰丙酮金属络合物对酸酐固化双酚 A 型环氧树脂体系的固化反应也有潜伏性促进作用, Cr^{3+} 离子对固化产物的交联密度和力学性能均无多大影响和改善,但是可明显降低吸水性,为此可以提高其固化物湿态环境下的介电性能;含 Co^{3+} 离子的酸酐固化环氧树脂体系的固化物挠曲强度和断裂韧性得到改善,但是交联密度略有下降.而本文的研究结果与 Cr^{3+} 和 Co^{3+} 情况不同,显然 $M_T(\text{acac})_n$ 的加入使固化产物的交联密度得到了提高,从而改善了固化物的高温介电和力学性能.这可能与 M_T^{n+} 过渡金属的特殊电子结构有关,它可以使固化物交联网络的交联密度提高且具有更均一的交联网络结构有关,这方面还有待今后进一步探讨和研究.

参 考 文 献

- [1] Lee, H., Neville, K., *Handbook of Epoxy Resins*, MC Graw-Hill, New York, 1967, Chap5, 20
- [2] Landua, A. J., *Am. Chem. Soc. Div. Org. Coatings Plast. Chem. Prepr.*, 1964, 24(2), 299
- [3] Smith, J. D. B., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1979, 23, 1385
- [4] Hagase, S., Suzukl, S., Wada, M., Inoue, Y., Mitui, H., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1984, 29, 269
- [5] Starck, H., Schlenker, F., *U. S. Pat.*, 1957, 2801228
- [6] Naps, M., *U. S. pat.*, 1959, 2876208
- [7] Markovitz, M., *U. S. pat.*, 1973, 3812214
- [8] Smith, J. D. B., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1981, 26, 979
- [9] Stoakley, D. M., Claik, A. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1986, 31, 225
- [10] Clair, A., Stoakley, D. M., *Proceeding of ACS. Div. Polym. Mater. Sci and Eng.*, 1984, 51, 52
- [11] Stoakley, D. M., Clair, A., *Proceeding of Acs, Div. Polym. Mater. Sci and Eng.*, 1984, 51, 57
- [12] 宋秀峰、彭新生、李荣先、宋永贤, 中国专利, 1988, 85102264
- [13] Kissinger, H. E., *Anal. Chem.*, 1957, 29, 1702
- [14] Crane, L. W., *Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 1973, 11, 533

STUDIES ON THE METAL ACETYLACETONE AS AN LATENT ACCELERATOR OF ANHYDRIDE CURED EPOXY RESINS

CHEN Ping

(Harbin FRP Institute, Harbin, Post code: 150036)

LIU Shengping

(Harbin Institute of Electrical Technology, Harbin, Post code: 150040)

SONG Yongxian, PENG Xinsheng

(Chang Chun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, Post code: 130022)

ABSTRACT

A transition metal acetylacetonate was studied as latent accelerator in the curing of anhydride cured epoxy resin by DSC, TBA, and rotation viscometer technique. The results reveal that the metal acetylacetonate serves as an latent accelerator for anhydride curable epoxy resin system, and the rate of curing is found to increase with enhanced concentrations of the metal chelate. The system provides very fast gel time at 160–180°C and combined with very good storage stability (> two months). Curing kinetic studies reveal that the overall curing process follows first order kinetics. The electrical, mechanical and thermal properties of cured compound of epoxy resin system catalyzed by the $M_T(acac)_n$ and BDMA accelerator and cured by anhydride was also studied and compared in this paper.

Key words Anhydride-epoxy resin, Latent accelerator, Transition metal acetylacetonate chelate, Curing kinetic, Electrical, Mechanical, Thermal properties