

## 研制和应用

## 固化体系对环氧树脂耐高温性能的影响

陈晓欢<sup>1</sup>, 李峰<sup>1\*</sup>, 梁世飘<sup>2</sup>, 王海燕<sup>1</sup>

(1.西安交通大学环境与化学工程学院,陕西省西安市 710049; 2.西安科技大学材料科学与工程系,陕西省西安市 710054)

**摘要:**针对覆铜板的耐高温要求,分别使用胺类固化剂4,4'-二氨基二苯砜(DDS)、4,4'-二氨基二苯醚(DDE)和乙二胺(EDA)固化改性双酚A型环氧树脂,研制适用于耐高温覆铜板的环氧树脂固化物。用示差扫描量热法(DSC)研究其固化过程,讨论了固化剂用量、固化剂种类及固化温度等因素对固化物玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)的影响。实验结果表明,固化物耐热性最好的配比不是化学计量,而是偏离化学计量,在理论用量的基础上适当增加固化剂用量,可有效地提高固化产物的玻璃化温度T<sub>g</sub>值;使用芳香胺类固化剂固化双酚A型环氧树脂,其固化产物有较高的玻璃化温度,可以满足覆铜板耐高温的要求。

**关键词:**二氨基二苯砜;二氨基二苯醚;环氧树脂;示差扫描量热法;耐高温;覆铜板

**中图分类号:** TQ323.5

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1004-2849(2005)03-0014-04

## 0 前言

环氧树脂作为复合材料的基体材料,因其综合性能好、固化方便、适用范围广而备受重视<sup>[1]</sup>。用环氧树脂基复合材料制备使用温度不太高的结构件,既能满足强度要求、减轻构件重量,又可节约能源、降低成本、减少内应力,已被广泛应用于电子工业的基础材料—覆铜箔层压板(简称CCL)的制备<sup>[2-3]</sup>。上个世纪九十年代以来,电子工业的发展日新月异,印制线路板向着高密度、高精度多层次、高可靠性和高频化方向发展,这对CCL的尺寸稳定性、耐热性、耐化学性等方面提出更高的要求。覆铜板的这些特性均与环氧树脂的玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>是基材保持刚性的最高温度)有关<sup>[4]</sup>。

在环氧树脂CCL行业中,大量采用溴化双酚A型环氧树脂、双氰胺固化剂、咪唑促进剂、二甲基乙酰胺和乙二醇甲醚溶剂,其T<sub>g</sub>一般为130℃左右<sup>[5]</sup>,已不能单独胜任高T<sub>g</sub>、高温耐热覆铜板的任务,因此研制出能耐高温的基板材料具有十分重要的实用价值。为了提高树脂基体的T<sub>g</sub>,通常采用多官能团树脂,如诺伏拉克环氧树脂,提高交联密度,T<sub>g</sub>也相应提高,同时基板的尺寸稳定性、耐热性、化学性能也相应得到改善<sup>[6]</sup>。在固化体系中引入耐热基团和刚性结构,也可以提高基体的耐热性。还有些利用芳香族聚酯和芳香族聚酰胺插入到环氧树脂<sup>[6]</sup>。笔者使用芳香胺类固化剂,在环氧树脂分子结构中固化改性引

入耐温基团,提高固化物的玻璃化转变温度T<sub>g</sub>值,研制满足耐高温覆铜板用的环氧树脂固化物,为生产高T<sub>g</sub>的塑料合金提供原料。采用示差扫描量热仪(DSC)法<sup>[7]</sup>,研究了环氧树脂和芳香胺类固化剂组成的固化体系的固化过程,讨论了不同固化剂种类、固化剂用量等因素对固化产物玻璃化转变温度的影响。

## 1 实验部分

## 1.1 主要原料和仪器

E-44环氧树脂,双酚A型,环氧值0.41~0.47mol/100g,工业品,西安化学试剂厂生产;E-51环氧树脂,双酚A型,环氧值0.48~0.51mol/100g,工业品,西安化学试剂厂生产;4,4'-二氨基二苯砜(DDS),4,4'-二氨基二苯醚(DDE),化学纯,上海试剂三厂生产;乙二胺(EDA),分析纯,上海试剂一厂生产。

铝制容器(长4cm×宽3cm×高1cm),自制;示差扫描量热仪,日本岛津DT-40型;电热恒温干燥箱,北京化玻联医疗器械有限公司。

## 1.2 固化反应机理

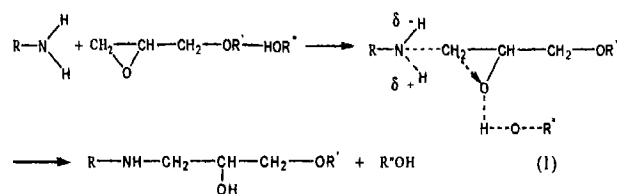
环氧树脂的固化反应主要发生在环氧上。诱导效应使得环氧基上的氧原子存在较多的负电荷,其末端碳原子上则有较多的正电荷,这就有利于亲电试剂(酸酐)或亲核试剂(伯、仲胺)进行加成反应使之开环聚合<sup>[8]</sup>。

胺类固化剂的固化反应机理如式(1)表示:

\* 收稿日期:2004-10-11

作者简介:陈晓欢(1980-),女,硕士生,现从事功能高分子材料研究。

\* 联系人。



式(1)中  $\text{R}'\text{OH}$  可以是醇可酚,它在固化反应中起催化作用<sup>[9]</sup>。DDS 和 DDE 属于伯胺固化剂,首先伯胺中的氢与环氧基反应,生成仲胺,仲胺的氢与环氧基进一步反应,生成叔胺,剩余的胺基、反应物中的羟基与环氧基继续反应,直至生成体型大分子。

### 1.3 环氧树脂固化物制备

#### 1.3.1 配比理论计算

环氧树脂固化时,理论上是一个环氧当量的树脂与含有一个活性氢的固化剂等当量反应,交联密度最大,胶接后物理机械性能最佳。固化剂胺的用量必须合适。胺用量少会使交联密度降低,固化不完全且性能不好。而胺用量过多会使胶层中残存有未反应的低分子胺类,降低胶层性能,尤其是耐水性能变坏。

胺类固化剂理论用量计算公式如下<sup>[10]</sup>:

$$X = \frac{M \times K}{H} \quad (2)$$

式中:

X—固化 100g 环氧树脂所需胺的量(g);

M—胺类固化剂的分子量;

H—胺类固化剂分子中活性氢原子总数;

K—环氧树脂的环氧值。

#### 1.3.2 固化实验

本实验中胺类固化剂的实际用量选取略大于(10%)、等于和略小于(10%)理论用量(根据公式(2)计算得出)的三种情况。

称量一定配比的环氧树脂和固化剂。先将环氧树脂加入到自制的铝制容器,再将固化剂碾磨成白色粉末,也加入到容器中,并充分搅拌使之与环氧树脂混合均匀。然后将容器放在电热煲上加热,并用玻璃棒快速搅拌混合体系,同时注意控制温度在 90℃ 左右,直到固化剂完全溶解在环氧树脂里,混合成均相透明液体。立刻将容器放置在 120℃ 的烘箱里预固化 12h,然后再将其放入 160℃ 烘箱里后固化 8h。

如果使用的固化剂是乙二胺,那么前面的实验步骤相同,制得均相透明的固化体系后,将其放置在室温下固化 4 天,然后再放入到 110℃ 的烘箱里

熟化 6h。

### 1.4 性能测试方法

本实验采用示差扫描量热仪测定固化产物的玻璃化转变温度( $T_g$ )值,研究固化网络的热性能。在固化剂实际用量略大于(10%)、等于和略小于(10%)理论用量的三种情况下,于空气氛测定固化物的 DSC 曲线,用高纯钢作能量和温度校正,流速为 30mL/min,参比物为  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,升温速率为 10℃/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 固化剂用量对固化物耐热性的影响

DDS、DDE 分别和环氧 E-44、E-51 固化,取固化剂实际用量略大于(10%)、等于和略小于(10%)理论用量的三种情况,用 DSC 方法测得固化产物的玻璃化转变温度  $T_g$  值如表 1 所示。

表 1 不同用量固化剂和环氧树脂的固化产物的  $T_g$ /℃

比例*	DDS			DDE		
	1.1	1.0	0.9	1.1	1.0	0.9
E-44	174.24	169.54	157.81	167.34	147.12	142.93
E-51	186.42	172.73	165.43	172.11	157.62	152.95

\*:固化剂实际用量与理论用量的摩尔比

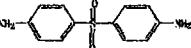
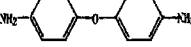
从表 1 中可以看出,固化产物耐热性最好的配比不是化学计量,而是偏离化学计量,即固化剂用量略高于理论用量,可以得到更高的  $T_g$  值。理论上,胺类固化剂固化环氧树脂,固化剂的用量是氨基氢与环氧基团的物质的量比为 1:1,这样才能形成理想的交联网络结构。但笔者研究的环氧固化体系的实验结果表明,当固化剂用量超过理论用量,环氧树脂的固化程度提高了,固化产物的  $T_g$  值也增大了。这可能是由于固化剂中氨基上的氢受芳环空间位阻的影响,同时固化剂分子结构中含有吸电子能力较强的砜基或醚基,所以导致芳香胺的氨基氢和环氧基团等物质的量发生交联反应比较困难,以至于当固化剂用量略大于理论用量后,固化产物的交联结构才形成稳定。

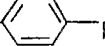
### 2.2 固化剂结构对固化物耐热性的影响


环氧树脂固化物的性能受其固化剂分子结构的影响显著,表 2 列出三种胺类固化剂的分子结构和相关物理参数。

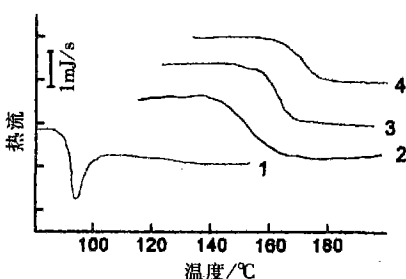
按固化剂理论用量即环氧基团和氨基氢等摩尔量进行固化实验,用 DSC 测定固化产物的  $T_g$  值,从而比较相同的环氧树脂和不同的固化剂发生交

表 2 胺类固化剂的分子结构和相关物理参数

固化剂名称	分子结构	分子量	熔点/°C
4,4'-二氨基二苯砜		248	176~178
4,4'-二氨基二苯醚		200	189~191
乙二胺	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	60.11	8.5

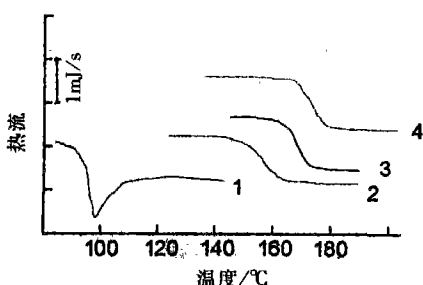
联反应所得固化物的耐热性,结果如图 1 和图 2 所示。从二图中可看出,对于同种环氧树脂,使用含有耐热基团的固化剂 DDS 和 DDE 进行固化,所得固化产物的  $T_g$  值要比使用不含耐热基团的乙二胺固化的产物高 60°C 以上。而环氧/DDS 固化物的玻璃化转变温度比环氧/DDE 固化物的更高,

这是因为 DDS 分子中还有对称双键, 降低了链段旋转的自由度,增加了体系的刚性,而 DDE 分子中有一 O—结构,固化物发生  $\beta$  松弛,增加体系的韧性。



固化剂:(1)EDA;(2)DDE;(3)DDS&amp;DDE 混合物;(4)DDS

图 1 不同固化剂与 E-44 固化产物的 DSC 曲线

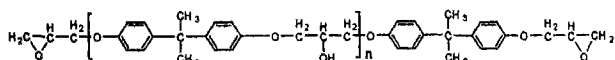


固化剂:(1)EDA;(2)DDE;(3)DDS&amp;DDE 混合物;(4)DDS

图 2 不同固化剂与 E-51 固化产物的 DSC 曲线

### 2.3 环氧树脂链长对固化物耐热性的影响

E-44 环氧树脂的分子式为:



E-51 环氧树脂的分子结构如同 E-44, 两者只是聚合度不一样,E-51 的聚合度更小。由于两种环氧树脂的主链长度不是很长,有利于固化体系提高

刚性,具有耐热性。

根据固化产物测定的 DSC 谱图,比较用同种固化剂固化结构相同、仅链长分布不同的环氧树脂,所得固化产物的  $T_g$  值。通过表 1 及图 1 和图 2 的对比,可以观察到 E-51 的固化产物的  $T_g$  值比 E-44 的更高,这是由于相等质量的 E-51 分子数比 E-44 多,平均链长比 E-44 短,形成的网状固化物交联点之间的距离短,交联密度大,同时固化产物中引入的刚性基团所占比例相对较大所致。

### 2.4 固化温度对固化物耐热性的影响

将环氧树脂和固化剂在不同的温度下固化,比较固化产物所测的 DSC 曲线上的  $T_g$  值。结果表明,固化体系采取在 110°C 下固化 24h 和先在 120°C 预固化 12h,再在 160°C 后固化 8h 这两种情况,后者的固化产物的  $T_g$  值比前者的要高得多,甚至相差几十度。这是因为固化物达到玻璃化状态时,链段的微观布朗运动受到抑制,反应速率大大降低,反应程度也很低,故必须提高后固化温度,使得固化反应可以深入进行,进而提高固化体系的交联密度。

### 2.5 反应体系混合均匀性的影响

由于环氧树脂的粘度大,固化剂 DDS 和 DDE 的熔点很高(见表 2),所以常温下两者混合时难以分散均匀。因此可以采取在混合时提高温度,降低环氧树脂的粘度,促进对 DDS 和 DDE 溶解分散的性能。本实验的反应体系选取混合温度为 90°C,要求在配置时,一边加入固化剂,一边用玻璃棒快速搅拌环氧树脂和固化剂的混合体系,使得固化剂在体系形成大凝胶体之前得以分散均匀,从而保证固化物的性能。

## 3 结论

用示差扫描量热法测定芳香胺类固化剂/双酚 A 型环氧树脂的固化物的玻璃化转变温度,得到令人较满意的结果。很明显,使用 DDS 或 DDE 固化环氧树脂所得固化物的  $T_g$  值比用不含芳香基团的乙二胺固化的要高出几十度以上,且固化物耐热性好的固化剂用量不是理论用量,而是略大于理论用量。在固化剂 DDS 和 DDE 两者中,环氧/DDS 固化物的  $T_g$  值较环氧/DDE 固化物的更高。对于同种固化剂,聚合度更小的环氧 E-51 固化物的  $T_g$  值比环氧 E-44 的更高。总之,使用芳香胺类固化剂固化双酚 A 环氧树脂,其固化物的玻璃化转变温度能够达到到 170°C 以上,比传统覆铜板用溴化环氧树脂固化

物的玻璃化转变温度 130℃高出 40℃~50℃。该研究可为芳香胺类固化剂固化改性环氧树脂作耐热覆铜板的应用提供依据。

### 参考文献

- [1] 焦剑,蓝立文,宁荣昌. 一种中温固化环氧树脂的研究[J]. 复合材料学报,2000,17(2):8-11.
- [2] 汪晓东,张强. 覆铜箔层压板专用低溴环氧树脂双氰胺体系的固化反应动力学 [J]. 高分子材料科学与工程,2003,19(3):79-82.
- [3] 赵磊,梁国正,孟季茹. 双马来酰亚胺溴化环氧树脂基覆铜箔板的研制[J]. 绝缘材料,2000,(1):5-8.
- [4] 辜信实. 敷铜板的发展及其对环氧树脂的新要求[J]. 热固性树脂,1999,(2):47-50.
- [5] HEMIN,NAE. Cure and thermal properties of brominated epoxy systems [J]. J Appl Polym Sci,1987,33 (4):1173-1185.
- [6] KATSUYUKI TSUCHIDA JAMES P BELL. A new epoxy/episulfide resin system for coating applications:Curing mechanism and properties [J]. International Journal of Adhesion & Adhesives,2000,20:449-456.
- [7] 李志君,李学成. 中温固化环氧树脂复合材料基体的研究[J]. 热固性树脂,1997,12(3):32-34.
- [8] 陈德萍. 耐高温环氧树脂胶粘剂研究进展[J]. 热固性树脂,2000,(4):16-20.
- [9] HENRY LEE,KRIS NEVILLE. Handbook of Epoxy Resins, McGraw-Hill,second edition,New York,1982.
- [10] 徐全祥,合成胶粘剂及其应用[M]. 沈阳:辽宁科学技术出版社,1986,89-95.

## Effect of curing system on high temperature resistant properties of epoxy resin

CHEN Xiao-huan<sup>1</sup>, LI Feng<sup>1\*</sup>, LIANG Shi-piao<sup>2</sup>, WANG Hai-yan<sup>1</sup>

(1. School of Environment and Chemical Engineering,Xi'an Jiao Tong University,Xi'am 710049,China;  
2. Department of Material Science,Xi'an University of Science and Technology,Xi'an 710054, China)

**Abstract:** High temperature resistant epoxy resin suitable for copper clad laminate was prepared by curing bisphenol A epoxy resin with amine curing agents of 4,4'-diaminodiphenylsulfone(DDS),4,4'-diaminodiphenylether(DDE)and ethyldiamine(EDA)respectively. The process of curing was studied by DSC. The effect of curing agent contents,curing agents and curing temperature on the glass transition temperature (T<sub>g</sub>) of cured epoxy resin were discussed.The result indicates that the best ratio of the thermal stability deviated from stoichiometry. It can improve the glass transition temperature (T<sub>g</sub>) efficiently by the increasing of curing agent amount appropriately on the base of the theoretic dosage. The cured resin can get a higher glass transition temperature(T<sub>g</sub>) by using the aromatic amine curing agents,which is suitable for the heat-resisting requirement.

**Keywords:** diaminodiphenyl sulfone; diaminodiphenyl ether; epoxy resin; differential scanning calorimetry; high temperature resistance; copper clad laminate

### 新型多功能造纸用抗水施胶剂

武汉现代工业技术研究所近期研制出新型多功能造纸抗水施胶剂。该产品是以不溶于水的优质蜡为基料,配以稳定剂、乳化剂和改性剂等多种助剂,经加热反应生成的水包油型(O/W)合成乳化蜡施胶剂。此产品主要在各种回收废纸在生产纸张、纸板和纸制品的施胶抗水时使用,可提高纸张的平滑度和光泽度,减少掉毛和卷曲,从而降低孔隙度和改善其印刷性能。可以替代目前常用的松香施胶剂和三聚氰胺抗水剂等产品。

(谭京生)

### 高固含量水基白乳胶

辽宁工学院科研者以丙烯酸丁酯、乙酸乙酯、聚乙烯醇、过硫酸铵、亚硫酸氢钠等为原料及助剂,采用二元种子法和二次成核法制备出固含量达 65%的乙酸乙酯-丙烯酸丁酯水基白乳胶粘剂。其不含有机溶剂,对环境无污染,且干燥成膜速度快,粘度适宜,贮存稳定性强,能满足粘结施工的工艺要求(厚度和上胶次数),属于能直接使用的白乳胶产品。该胶为白色细腻粘稠状流动性良好的外观状态,产品质量优于传统白乳胶。

(王沛喜)

### 超耐热胶粘剂

日本广岛大学和积水化学工业公司通过稀土金属配位催化剂,采用活性聚合方法研制出丙烯酸系列新型胶粘剂。这种丙烯酸基嵌段聚合物胶粘剂比自由基引发聚合所得的无规胶粘剂在耐热性,低温性能和剥离性等方面优越得多。同时,分子量分布范围很窄,可耐 200℃以上高温。

(谭京生)