

用苯乙烯 马来酸酐固化环氧树脂

高延敏* 李照磊 王 鹏

(江苏科技大学江苏省先进焊接技术重点实验室 镇江 212003)

摘 要 通过 FT-IR 和 DSC 技术研究了甲基咪唑 (MeIm) 作为促进剂时, 苯乙烯-马来酸酐共聚物 (SMA) 与环氧树脂的固化过程。用 DTA-TG 研究了其耐热性能。用 SEM 观察了固化产物的表面形态。讨论了该固化过程的机理。结果表明, SMA 可以单独作为环氧树脂的固化剂使用, 甲基咪唑 (MeIm) 作为促进剂时, 能使固化反应的温度降低近 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 且固化产物能耐将近 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温。固化产物为两相结构: 连续相为环氧树脂, 分散相为 SMA。

关键词 环氧树脂; SMA 固化; 耐高温性

中图分类号: O631

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2008)08-0998-03

固化剂的选择对固化产物的耐热性有很大的影响。段华军等^[1]用改性酸酐固化剂固化 E-44 EP 热变形温度高达 $265\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。Balabanovic^[2]采用含胺的固化剂使得溴化双酚 A 环氧树脂的热分解温度从 $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降低至 $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。一般的环氧树脂的耐热温度不超过 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[3]。卢晓东等^[4]报道了 E-51 环氧树脂与 DIA 芳香胺的固化体系的起始分解温度为 $364\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

酸酐类化合物是环氧树脂常用的固化剂, 而苯乙烯-马来酸酐共聚物 (SMA) 是近年成功开发的新型高性能树脂, 一般作为高分子合金的增容剂使用。尚未见 SMA 固化环氧树脂的文献报道, 杨中强等^[5]报道了用 SMA 固化环氧树脂作为覆铜板材料, 可以使固化产物的玻璃化转变温度 (T_g) 达到 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上, 极有希望在电子材料领域获得重要应用。最近孔振武等^[6]研究了氢化萘烯马来酸酐 (HIMA) 与环氧树脂的固化反应, 发现此反应过程与促进剂作用下的酸酐固化环氧树脂的交联反应相一致。范一波等^[7]直接用马来酸酐与环氧树脂反应制得了性能优良的自乳化水性环氧树脂。付东升等^[8]探讨了在叔胺促进剂作用下甲基四氢邻苯二甲酸酐 (MeTHPA) 固化双酚 A 型环氧树脂 (E-39D) 的机理。Margit Harsch^[9]讨论了有无填料存在时, 环氧树脂-酸酐体系的固化机理。Rock^[10]用拉曼光谱法研究了马来酸酐/六氢苯二甲酸酐 (MA/HHPA) 固化四缩水甘油醚基-4,4'-二氨基二苯甲烷 (TGDDM) 的反应进程, 发现 TGDDM 分子中的叔胺结构起自催化作用, 固化过程为一级反应。本文以甲基咪唑 (MeIm) 作为促进剂, 探讨了大分子苯乙烯-马来酸酐共聚物 (SMA) 与环氧树脂的固化机理以及固化产物的耐热性能。

E-12 型双酚 A 型环氧树脂, 环氧值 $0.09\sim 0.14$; 苯乙烯-马来酸酐共聚物 (SMA), $n(\text{苯乙烯}):n(\text{马来酸酐})=4:1$; 促进剂为甲基咪唑 (MeIm); Pyris Diamond 型示差扫描量热仪 (美国 Perkin-Elmer 公司), N_2 气氛; Nexus 470 型傅立叶红外光谱仪 (美国 Nicolet 公司); Pyris Diamond 型 DTA-TG (美国 Perkin-Elmer 公司); JSM-840A 型扫描电子显微镜 (SEM, 日本日立公司)。

按 $m(\text{EP-12}):m(\text{SMA})=2:1$, $m(\text{EP-12}):m(\text{SMA}):m(\text{MeIm})=2:1:0.06$ 分别置于研钵中混合均匀并研磨, 真空干燥箱 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 1 h。

结果与讨论

图 1 中谱线 a 为 EP-12/SMA/MeIm 固化后的红外谱图, 图 1 谱线 b 为 EP-12/SMA 固化后的红外谱图。从图中可以看到, 固化后, 二者在 1778.9 和 1857.4 cm^{-1} 处的 SMA 的酸酐伸缩振动特征吸收峰都大幅度减弱, 在 910 cm^{-1} 处环氧基的伸缩振动特征吸收峰也都基本消失, 而且出现 1181.8 和

1 238.2 cm^{-1} 处酯类的吸收峰。说明有无促进剂咪唑存在时, EP-12都能与 SMA的酸酐基团发生固化反应。

图 2中曲线 a是 EP-12/SMA的 DSC曲线图, 在 150 $^{\circ}\text{C}$ 左右出现 1个比较微弱的固化反应放热峰。说明在没有促进剂存在时, SMA能够固化环氧树脂。图 2曲线 b为 EP-12/SMA/MeIm的 DSC曲线图。从图可以看出, 在 140 $^{\circ}\text{C}$ 左右出现明显的固化反应放热峰, 比 EP-12/SMA体系的反应温度降低了近 10 $^{\circ}\text{C}$ 。上述红外谱图和 DSC图表明, SMA可以单独作为环氧树脂固化剂使用, 促进剂 MeIm则加速了固化反应。

图 3为 EP-12/SMA/MeIm固化产物的 TG-DTA热重分析图。由图可知, 固化产物体系的起始分解温度为 388.0 $^{\circ}\text{C}$; 421.7 $^{\circ}\text{C}$ 时质量损失为 5.4%; 458.9 $^{\circ}\text{C}$ 时质量损失为 9.9%; 548.8 $^{\circ}\text{C}$ 时质量损失为 10.8%; 失重最快的温度为 576.4 $^{\circ}\text{C}$, 质量损失为 12.3%; 572.4 $^{\circ}\text{C}$ 时的残余量为 86.2%。说明该固化产物能耐将近 400 $^{\circ}\text{C}$ 的高温。

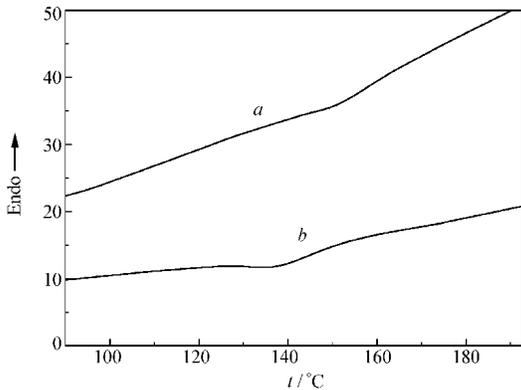


图 2 EP-12/SMA(a)和 EP-12/SMA/MeIm(b)的 DSC图
Fig 2 DSC traces of (a) EP-12/SMA and (b) EP-12/SMA/MeIm
 $m(\text{EP}) : m(\text{SMA}) = 1 : 1$; $\omega(\text{MeIm}) = 3\%$

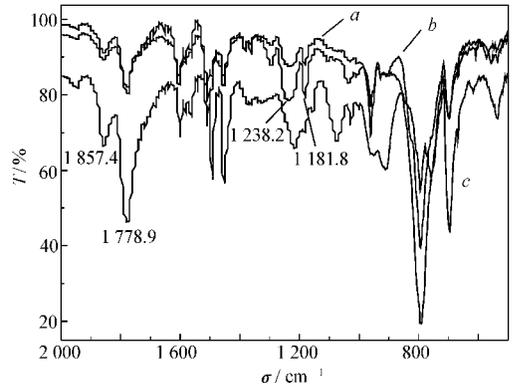


图 1 EP-12/SMA/MeIm(a)、EP-12/SMA(b)和 SMA(c)的红外谱图

Fig 1 FT-IR spectra of (a) cured SMA/EP-12/MeIm (b) EP-12/SMA and (c) SMA

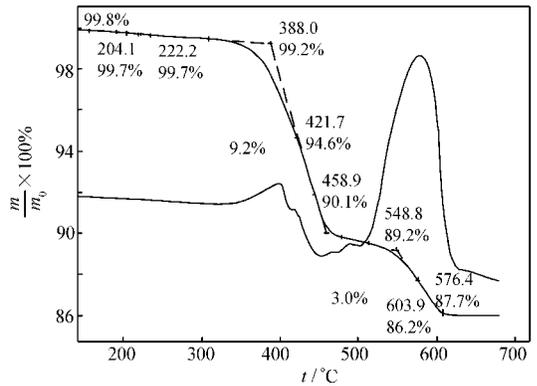


图 3 EP-12/SMA/MeIm的 DTA-TG曲线
Fig 3 DTA-TG curve of EP-12/SMA/MeIm
 $m(\text{EP-12}) : m(\text{SMA}) : m(\text{MeIm}) = 2 : 1 : 0.06$

图 4为 EP-12/SMA/2-M固化产物的 SEM图。从图中可以看到固化产物比较致密, 为两相结构, 连续相为 EP-12固化产物, 分散相为未反应的 SMA。

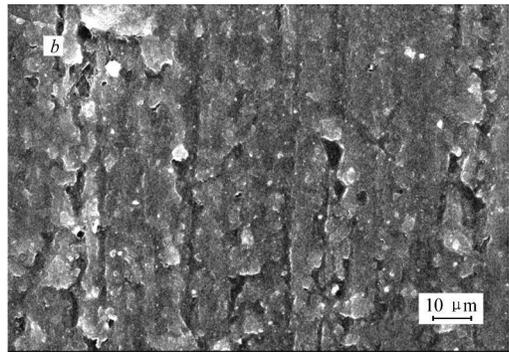
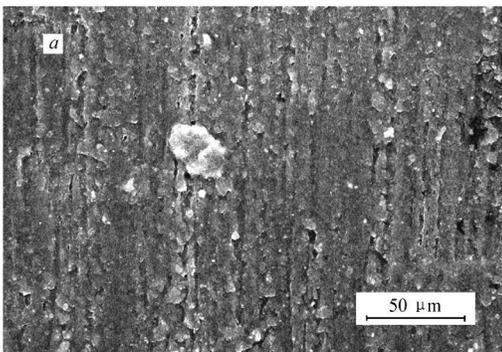


图 4 EP-12/SMA/MeIm的 SEM图

Fig 4 SEM micrographs of EP-12/SMA/MeIm

参 考 文 献

- 1 DUAN Hua Jun(段华军), WANG Xiang(王翔), YANG Xiao-Li(杨小利), WANG Jun(王钧). Thermosetting Resin (热固性树脂)[J], 2005 20(1): 31
- 2 Balabanovich A, I Homung A, Merz D, Seifert H. Polym Degradation and Stab[J], 2004 85: 713
- 3 CAI Hui(蔡辉), YAN Feng Yuan(闫逢元), XUE Qun Ji(薛群基). Mater Rev(材料导报)[J], 2003 17(2): 46
- 4 LU Xiao Dong(卢晓东), HUANG Yu Dong(黄玉东), ZHANG Chun Hua(张春华), SUN Bao Hua(孙宝华). J Solid Rocket Tech(固体火箭技术)[J], 2007 30(2): 163
- 5 YANG Zhong Qiang(杨中强), LIU Dong Liang(刘东亮), WANG Jiang Hua(王江华). Thermosetting Resin(热固性树脂)[J], 2002 17(5): 20
- 6 KONG Zhen Wu(孔振武), WANG Hao(汪浩), CHEN Jian(陈健), DU Yu Min(杜予民), CHU Fu Xian(储富翔). Chem and Ind Forest Products(林产化学与工业)[J], 2007 27(1): 25
- 7 FAN Yi Bo(范一波), CAO Rui Jun(曹瑞军), FAN Sheng Qiang(范圣强). Polym Mater Sci and Eng(高分子材料科学与工程)[J], 2006 22(4): 40
- 8 FU Dong Sheng(付东升), ZHANG Kang Zhu(张康助), ZHU Guang Ming(朱光明), SUN Fu Lin(孙福林). Chem and Adhesion(化学与粘合)[J], 2004 2: 70
- 9 Margit Harsch, Josef Karger, Kocsis Marco, Holst. European Polym J[J], 2007 43: 1168
- 10 Rocks J, Rintoul L, Volhwinkel F, George G. Polymer[J], 2004 45: 6799

Epoxy Resin Cured by SMA

GAO Yan Min*, LI Zhao Lei, WANG Peng

(Jiangsu Provincial Key Laboratory of Advanced Welding Technology
Jiangsu University of Science and Technology Zhenjiang 212003)

Abstract The curing of epoxy resin with SMA as the curing agent and MeIm as the accelerator was studied by FT-R and DSC and the thermal stability of the resin was studied by DTA-TG analysis. The surface morphology of the cured product was studied by SEM. The curing mechanism was discussed. The result indicates that SMA can be used alone as the curing agent for epoxy resin and the curing temperature could be decreased by 10 °C when MeIm was added as an accelerator and the cured product exhibited thermal stability at below 400 °C. There were two phases in the cured product, the continuous phase being epoxy and the dispersed phase being SMA.

Keywords epoxy resin; SMA cure; thermal stability