

专 论

环氧树脂体系固化反应及其复合材料介电性能

陈 平¹, 陈 辉², 蹇锡高¹, 高巨龙², 张 岩²

(1. 大连理工大学高分子材料系, 大连 116012;

2. 国家树脂基复合材料工程技术研究中心, 哈尔滨 150036)

摘要:环氧树脂是一类综合性能优异的热固性高分子材料, 作为胶粘剂、复合材料用树脂基体、涂料等形式广泛应用于电子电气、机械制造、化工防腐、航空航天等众多领域中, 成为各工业领域中不可缺少的基础材料。本文综述了本研究室在咪唑/环氧树脂体系, 稀土有机化合物、叔胺羧酸盐/酸酐/环氧树脂体系, 氰酸酯/环氧树脂体系, 硼胺络合物/环氧树脂体系的固化反应机理、固化反应动力学及其固化物结构与性能关系, 纤维含量、排列方向、偶联剂种类等对玻璃纤维增强环氧树脂基复合材料及其界面介电性能的影响等 6 个方面的研究进展。

关键词:环氧树脂; 咪唑; 酸酐; 硼胺络合物; 氰酸酯; 树脂基复合材料

环氧树脂是一类具有良好粘接、耐腐蚀、电气绝缘、高强度等性能的热固性高分子合成材料, 已广泛地应用于多种金属与非金属的粘接、耐腐蚀涂料、电气绝缘材料、玻璃钢/复合材料等的方面。在电子、电气、机械制造、化工防腐、航空航天、船舶运输等许多工业领域中具有重要的作用, 与其它材料相似, 材料结构与性能之间存在着密切的联系。环氧树脂基体材料在固化反应过程中, 由于采用的固化剂, 促进剂种类不同, 即使采用相同的固化剂和促进剂, 由于采取的固化工艺制度不同, 都将导致环氧树脂体系按照不同的反应历程进行固化反应, 从而导致形成不同的固化物交联结构, 因此, 最终的固化物性能千差万别。所以通过对环氧树脂体系固化反应机理, 固化反应动力学参数等基础研究工作, 可以更加全面系统地掌握其固化反应过程的基本规律, 在此基础上进行有关分子结构设计和配方优化设计, 以便为制得综合性能优异或具有某种特殊性能的固化物提供理论依据。

纤维增强树脂基复合材料是目前技术比较成熟, 应用最为广泛的一类复合材料。它的力学性能可以通过改变纤维含量和排列方向来进行设计⁽¹⁾。树脂基复合材料中增强体和树脂基体接触构成的界面, 是一层具有一定厚度, 结构随基体和增强体而异, 与基体性能有明显差别的新相。它是增强体与基体连接的“纽带”, 也是应力及其它信息传递的“桥梁”。界面是复合材料极为重要的微结构, 不仅影响复合材料的力学性能, 而且对其介电性能、线膨胀系数、固化应力等性能也将产生极为重要的影响。因此深入研究树脂基复合材料的纤维含量、排列方向和界面性质、纤维的表面状态等对宏观介电性能的影响规律, 是获得高电气绝缘制品的关键。然而, 在目前浩如烟海的文献报道中, 这些性能设计和界面表征方法的研究都是真对力学性能而言的, 即主要集中在结构型复合材料

基金项目:国家“九五”重点科技攻关(98-A28-01-17); 国家“863”(863-410-7-5)及大连市优秀青年基金项目;

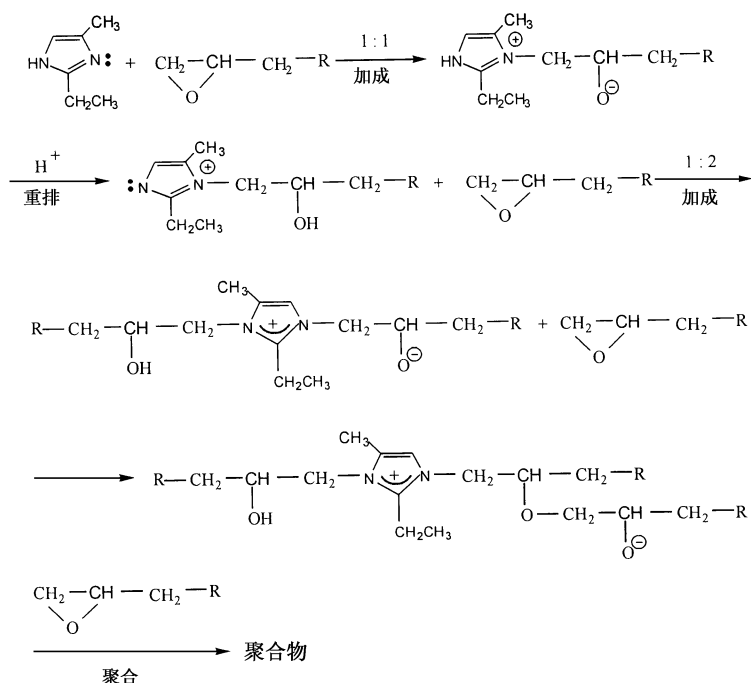
作者简介:陈 平, 教授、博士生导师。先后主持完成国家科技攻关、军工配套和省部级科技基金项目 10 余项。获国家发明奖 1 项, 省部级科技奖多项。发表学术论文 60 余篇。主要从事高性能高分子材料、聚合物基复合材料方面的研究工作。

方面,对功能性复合材料的性能设计,界面表征及其优化设计方面的研究鲜有报道。

近年来,陈平等在系列潜伏性环氧树脂体系的固化反应机理、固化反应动力学参数、潜伏性环氧树脂基体配方优化设计和纤维含量、排列方向、偶联剂种类对玻璃纤维/环氧基复合材料介电性能影响关系、界面介电性能的优化设计等方面均进行了较系统的研究工作,同时也进行了一些较为深入的理论探讨,本文主要阐述这些工作成果。

1 咪唑/环氧树脂体系

咪唑,特别是 2-乙基-4-甲基咪唑(EMI-2,4)是环氧树脂(DGEBA)的催化型固化剂,最终产物具有优异的化学稳定性和介电性能。Farkas^[2]等以苯基缩水甘油醚和咪唑为固化模型化合物,利用 IR、NMR 等分析手段研究后提出,咪唑与环氧树脂的固化反应机理为:



从以上反应中可以看出,反应是分二步进行的,但是 Farkas 等未指明这二步反应是同时进行的,还是分阶段进行的。对固化反应过程分析后认为,这两个放热峰分别为环氧基与咪唑中 N 原子的加成反应,而后大部分是加成反应所形成的烷氧负离子与环氧基之间的催化聚合反应所致(见图 1)。根据 Donntllan^[3]公式求得这两个阶段的表现反应活化能分别为 62.5 和 63.6 kJ/mol(a 体系)、65.1 和 69.4 kJ/mol(b 体系)。研究表明,双酚 A 二缩水甘油醚型环氧树脂与咪唑的固化反应是分两步进行的,第一步是咪唑中 N 原子与环氧基的加成反应,第二步是形成的烷氧负离子与环氧基之间的催化聚醚反应(见图 2)^[4]。

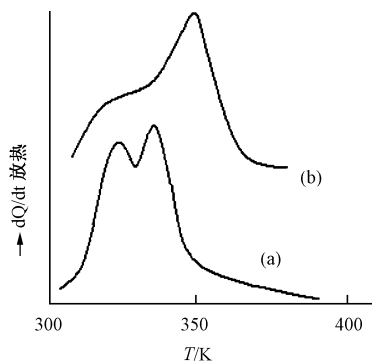


图1 2-乙基-4-甲基咪唑固化环氧树脂的
等速升温 DSC 固化曲线

升温速率=5℃/min;

(a)EMI-2,4:DGEBA=0.5;(b)EMI-2,4:DGEBA=0.25

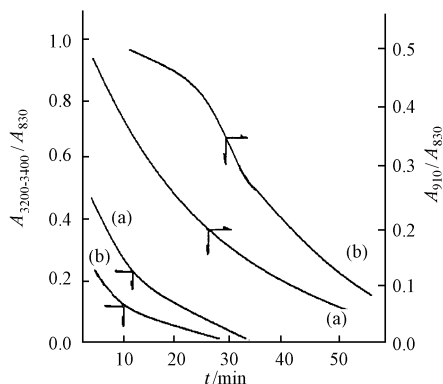


图2 2-乙基-4-甲基咪唑固化环氧树脂的 FT-IR 光谱
中各反应性基团的浓度与时间的变化关系

(a)EMI-2,4:DGEBA=0.5;(b)EMI-2,4:DGEBA=0.25

对 EMI-2,4 固化不同 DGEBA/TDE-85 摩尔比体系的固化反应动力学和共固化反应活性也进行了研究(见图3)^[4]。结果表明,缩水甘油酯和脂环型环氧树脂(TDE-85)与咪唑的固化反应过程也是分两步进行的,第一步反应主要是缩水甘油酯型环氧基进行的加成反应和催化聚醚反应,第二步主要是脂环型环氧基进行的加成反应。当 TDE-85 型环氧树脂中引入缩水甘油酯型环氧树脂后,固化反应速率均较 TDE-85 型环氧树脂单独固化时快,并且在 DGEBA:TDE-85 大于 1 以后更加明显。EMI-2,4/DGEBA:TDE-85=0.1/1:0;0.1/0.5:0.5 和 0.1/0:1 三个固化体系的两个放热反应的表现活化能分别为 $E_{a1}=69.2\text{kJ/mol}$, $E_{a2}=71.4\text{kJ/mol}$; $E_{a1}=70.4\text{kJ/mol}$, $E_{a2}=98.7\text{kJ/mol}$; $E_{a1}=73.2\text{kJ/mol}$, $E_{a2}=107.8\text{kJ/mol}$ 。

2 稀土有机化合物、叔胺羧酸复盐/酸酐/环氧树脂体系

环氧树脂通常使用的固化剂有胺类、酸酐类和合成树脂类等。由于酸酐固化环氧树脂比胺固化具有更加优异的机电热性能,所以近年来应用较广泛,但是需要较高的固化反应温度和较长的固化反应时间。因此,为了节约能源和提高生产效率,通常用叔胺及其衍生物作促进剂,然而这又大大缩短了体系的贮存使用期。所以,研制一种潜伏性促进剂是十分必要的。理想的潜伏性促进剂应使酸酐固化环氧树脂在室温或低温下有较长的贮存使用期,而在一定的温度下具有较快的固化反应速率,此外固化物还应具有良好的机电性能^[5]。

叔胺是酸酐固化环氧树脂最常用的固化促进剂。为了延长在室温或低温下有较长的贮存使用期,又常以羧酸复盐($R_3N \cdot HA$)的形式使用。本研究组对其促进固化反应机理进行了研究,结果表明^[6],叔胺的羧酸复盐在室温或

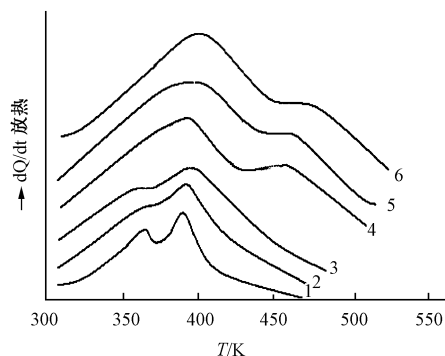


图3 2-乙基-4-甲基咪唑固化不同
DGEBA/TDE-85 摩尔比环氧树脂的等速
升温 DSC 固化曲线

升温速率=5℃/min;

(1)0.1/1:0;(2)0.1/0.8:0.2;

(3)0.1/0.66:0.33;(4)0.1/0.5:0.5;

(5)0.1/0.33:0.66;(6)0.1/0:1

低温下以 $R_3N \cdot HA$ 的形式存在,它可以缓慢的速度促进酸酐固化环氧树脂,因此比同种类的叔胺贮存期可延长 8~10 倍,大体上与季胺盐^[7]相当。在高温($T > 120^\circ C$)下,叔胺的羧酸复盐发生热离解,形成叔胺(R_3N)和羧酸(HA)。此时 R_3N 可以像叔胺促进催化酸酐/环氧树脂体系发生按阴离子机理进行的交替固化反应。同时羧酸(HA)可以提供氢质子,为此也可以促进酸酐/环氧树脂体系发生固化反应,即起到双重固化促进作用。

近年来发现,以过渡稀土金属与乙酰丙酮络合物为基础的某些稀土金属有机化合物是酸酐/环氧树脂体系非常有效的潜伏性促进剂。本研究组研制成功二种含镧系过渡金属的乙酰丙酮化合物 $[M(aac)_n \cdot MrAn]$, 对其促进酸酐/环氧树脂体系的固化反应机理进行了研究。结果表明^[8],该稀土金属有机化合物对酸酐/环氧树脂体系具有明显的潜伏性促进作用。体系的固化反应速率随稀土有机化合物浓度的增加而加快,该体系在 $160 \sim 180^\circ C$ 具有非常短的凝胶化时间,在室温下贮存使用期可以达到 3 个月以上。整个固化反应过程遵循准一级动力学方程。该固化反应体系与目前国内外已报道的其它促进剂促进催化酸酐/环氧树脂体系不同,它的固化反应活化能随该稀土有机化合物用量的增加非但不降低,相反随之增加,因此是酸酐固化环氧树脂体系理想的潜伏性固化促进剂。

对稀土化合物 $MrAn$ 和叔胺 DMP-30 促进剂促进的酸酐/环氧树脂体系固化产物的机电热性能进行了研究和对比^[9]。结果表明,无论加入 $MrAn$ 还是加入 DMP-30 促进剂,其酸酐/环氧树脂体系固化物的机电热性能均比未加入促进剂的固化体系性能有所提高。只是加入 $MrAn$ 后,其体系固化物性能提高的比较显著,特别是高温介电性能得到了较大的改善。根据高分子链结构和电子结构理论可知,决定热固性树脂体系固化物介电性能的内在因素是:(1)高分子聚合物交联网络中分子极性的大小和极性基团的密度;(2)极性基团的可动性。对于含有稀土元素的 $MrAn$ 促进的酸酐固化环氧树脂体系而言,由于稀土化合物中稀土金属的 d 或 f 空轨道可以与环氧树脂或酸酐中活性官能团络合,从而限制了体系的随机反应,致使交联网络更为均匀,从而提高了固化物的各项性能。在介电性能方面,由于稀土元素的空轨道与有机官能团的络合,限制了分子的极性运动,从而提高了固化物的介电性能。这一点与用沃兰(甲基丙烯酸氯化铬络合物)偶联剂处理玻璃纤维后与环氧树脂基体形成复合材料其介电性能最好道理是一致的^[23]。另外在高度交联的热固性环氧树脂网络中存在的极性分子引起的偶极矩在高温下使其偶极运动受阻,至使其介电损耗下降,为此其高温下介电性能更优异。此外, $MrAn$ 的加入使其固化物的力学性能也有所提高,特别是断裂延伸率提高得比较明显,即 $MrAn$ 对体系固化物的断裂韧性也有所改进,这可能与 $MrAn$ 中稀土元素特殊的电子结构有关,它可使固化物交联网络交联密度提高的同时,使交联网络更加均一。

3 氰酸酯与环氧树脂共固化体系

通常的环氧树脂基体的分子结构中含有大量的反应生成的羟基等极性基团,吸湿率高,使其复合材料制品在湿热条件下的力学性能、介电性能急剧下降。氰酸酯是一类端基带有一 OCN 官能团的热固性树脂,由于氧原子和氮原子的电负性高,具有共振结构,同时碳、氮原子间的 π 键键能较低,容易打开,使其受热后可以直接聚合或与环氧树脂等含活泼氢的化合物发生共聚反应。应用氰酸酯树脂固化环氧树脂制得的复合材料已经广泛应用于电子电气、航天航空等许多领域,并且大大提高了复合材料的湿热性能,明显提高其介电性能。这类复合材料的开发研究对特种电子电气绝缘材料和先进树脂基复合材料的发展具有重要的意义。氰酸酯改性环氧树脂作为一种高性能复合材料用树脂基体,国外对其固化反应过程进行了许多有益的研究工作,对其共固化反应历程有不同

的见解。Shimp^[10,11]等认为,它们的共固化反应一般分为三个相互独立的阶段:(1)氰酸酯自聚形成三嗪环;(2)氰酸酯与环氧基反应形成噁唑啉结构;(3)环氧基自身的聚醚反应。Grenier^[12]等认为,首先自聚形成三嗪环,在加热条件下发生异构化反应成聚异氰脲酸酯,它们之间存在快速互变异构现象,最后聚异氰脲酸酯与体系中环氧基反应生成噁唑烷酮结构。另外,Marie^[13]等应用高效液相色谱研究了单官能团氰酸酯与环氧模型化合物的反应,发现首先形成大量的氰酸酯三聚体,然后当三聚体含量减少时,噁唑烷酮化合物才出现,在反应末期,氰酸酯三聚体的含量降到一个平衡值。本研究组对乙酰丙酮过渡金属络合物 $Mt(acac)_n$ 等促进剂催化促进的环氧树脂与氰酸酯(氰酸酯在欠量,适量和过量条件下)的共固化反应行为,固化反应机理,固化物结构特征以及结构与性能关系等进行了系统的研究^[14~16]。结果表明, $Mt(acac)_n$ 比其它叔胺类促进剂具有明显的潜伏促进性。随着 $Mt(acac)_n$ 用量的增加,其固化反应速率加快,DSC 放热峰的峰宽增加,并且相继出现了第二、第三个放热峰。这表明促进剂的加入可以使树脂固化体系中某一反应得到加快,并使其该反应放热峰从其它反应中分离出来,这有利于树脂体系固化反应的控制。氰酸酯与环氧树脂体系中至少存在三种固化反应。固化反应首先是氰酸酯发生自聚反应形成二聚体或三聚体(三嗪环),二聚体可进一步共聚形成三嗪环,此过程伴随着环氧基的聚醚反应,最后是三嗪环与剩余的环氧基反应形成噁唑烷酮。在氰酸酯欠量的条件下,固化树脂中主要是噁唑烷酮和聚醚结构,三嗪环结构很少;在氰酸酯适量或过量条件下,固化树脂主要是三嗪环和噁唑烷酮结构,聚醚结构很少。且随着氰酸酯含量的增加,三嗪环结构也随之增加,聚醚结构下降。随着氰酸酯含量的增加,环氧与氰酸酯的共固化反应体系中的表观反应活化能 E_a 和前置熵因子 A 均随之增大和升高。这可能与氰酸酯均聚成三嗪环结构的反应比三嗪环与环氧基共聚反应形成噁唑烷酮和环氧基自身醚化反应需要更高的能量有关。乙酰丙酮过渡金属络合物 $[Mt(acac)_n]$ 催化促进的环氧与氰酸酯共固化产物具有优异的综合性能。随着氰酸酯含量的增加,其固化产物电绝缘性能和耐热性能均随之提高,但是在氰酸酯与环氧树脂等摩尔比(适量)以后,这种提高的幅度减少,这可能与在适量以前,随着氰酸酯含量的增加,其固化物中氰酸酯均聚形成的三嗪环结构也随之增加,从而较大幅度地提高氰酸酯与环氧树脂共固化产物的电绝缘性能和耐热性能,在适量以后,随着氰酸酯含量的增加,共固化产物中由三嗪环与环氧基共聚反应形成的噁唑烷酮结构部分被氰酸酯自聚形成的三嗪环结构所取代有关,由于三嗪六元环和噁唑烷酮五元环均是耐热性结构,所以耐热性能提高的幅度较少。但是介电性能变化较大,这可能与三嗪六元环是一对称共振结构,在外电场作用下,对极化松弛不敏感,因此表现出将低的介电常数和介电损耗值。随着氰酸酯含量的增加,共固化产物弯曲强度和断裂延伸率都略有下降,这可能与高氰酸酯含量下,共固化产物中三嗪环含量多,刚性大有关。随着共固化体系中氰酸酯含量的增加,环氧树脂与氰酸酯共固化产物的玻璃化转变温度均随之升惯,但是不同的测试方法所获得的 T_g 不同,但是其变化规律均是一致的。这主要是由于不同的测试方法对应的玻璃态向粘弹态发生分子运动链段的方式不同造成的。这一点与共固化产物的耐热性能变化是一致的。这间接的说明玻璃化转变温度尽管不是真正热力学二级转变,但是它的实质仍然是随温度变化的热转变过程。

4 硼胺络合物/环氧树脂体系

硼酸酯类的硼胺络合物是国内 70 年代研制成功的一类含硼杂环的硼胺络合物。其特点是挥发性小、沸点高、刺激性小、粘度低、易与环氧树脂混溶,操作方便;与环氧树脂的配合物保持 4~

6 月,其粘度变化不大,贮存期长,固化物性能好。目前,对硼酸酯类硼胺络合物与环氧树脂的固化反应机理尚无统一的认识。有人认为,它与三氯化硼·胺络合物固化环氧树脂的反应机理相似,即按照阳离子催化聚合反应机理进行固化反应,而有些人则认为,这类硼胺络合物受热分解产生叔胺,然后由叔胺固化环氧树脂进行聚醚交联反应,即按阴离子催化聚合反应机理进行反应。就此问题,作者分别选择了二类环氧树脂(双酚 A 型和脂环族型)与 β, β' -二甲氨基乙氧基-1,3,6,2-三氧杂八环反应,通过 DSC 测定体系的固化反应活化能、反应级数和 FT-IR 光谱对固化反应进行实时跟踪,对其固化反应机理和动力学进行了较深入的研究^[17]。结果表明,三种固化体系(A:双酚 A 型;B:双酚 A 型和脂环族型;C:脂环族型)在 130~240℃ 之间均存在一个放热峰,该放热峰是由硼胺络合物与环氧树脂发生固化反应引起的。根据 Kissinger 公式,求得上述三种固化体系的表观固化反应活化能分别为 $E_a = 95.7 \text{ kJ/mol}$; $E_b = 83.9 \text{ kJ/mol}$; $E_c = 109.2 \text{ kJ/mol}$ 。根据 Crane 公式,求得各固化体系的表观反应级数均近似为 1。

不同类型的环氧树脂,由于其环氧基所处的位置不同,它们对亲电或亲核性固化剂的反应活性也不相同。由于双酚 A 二缩水甘油醚型环氧树脂中的环氧基是处于端位,所以对易于进攻端位碳原子的亲核性固化剂活泼;反之对于脂环族环氧树脂,由于其环氧基两端的碳原子处于“中间的位置,其氧原子相对突出在外”,因此,脂环族环氧树脂中的环氧基相对易被亲电性固化剂所进攻,发生固化反应。单从配方 A 和配方 C 的表观反应活化能的值可见,其对硼胺络合物类固化剂的反应能力是双酚 A 缩水甘油醚上的环氧基比脂环族上的环氧基反应活性高,并由此认为,硼胺络合物对环氧树脂固化反应是按阴离子催化机理进行的,但是这个结论是错误的。如果是这样的话,那么配方 B 的表观反应活化能应该介于配方 A 与 C 之间,但事实是配方 B 的表观反应活化能比配方 A 和配方 C 均低,这是说明硼胺络合物与环氧树脂中的环氧基是按阳离子催化机理进行开环固化反应的。如果这样推断,那么配方 C 的表观反应活化能又应比配方 A 要低。为此设想,如果该类含硼杂环的硼胺络合物要与环氧基进行阳离子开环聚合反应,那么硼胺络合物应具有引发进行阳离子开环固化反应的电子接受体,而此接受体的形成要靠体系提供氢质子给予体——羟基来实现,作者从脂环族环氧树脂的结构式和合成反应过程可知,它不具备羟基,尽管该类硼胺络合物易与脂环族环氧基进行开环固化反应,但是固化体系中羟基含量少,也就难以引发环氧基发生开环固化反应,所以反应活化能较高。同时也正是由于硼胺络合物在引发环氧基进行开环聚合反应之前,有与体系中羟基形成一种含氢质子的络合反应,才使得整个体系的表观反应级数只能近似等于 1。FT-IR 光谱实时跟踪扫描表明,无论固化前,还是固化后,配方 A~C 在 $1340 \sim 1380 \text{ cm}^{-1}$ (硼-氮配位键)处的吸收谱带的强度都未有明显的变化,这说明硼-氮配位键在固化过程中始终是以化学键的方式键合在一起,因此不能发生像叔胺引发环氧树脂中环氧基那样的按阴离子机理聚合的开环聚醚固化反应。这进一步证实上述推断的正确性。此外,比较固化反应前、后的 IR 光谱还可见,固化前 $910 \sim 924 \text{ cm}^{-1}$ (环氧基)^[3]吸收谱带,在固化反应后基本消失,而在 $1060 \sim 1120 \text{ cm}^{-1}$ (醚键)^[18]的吸收谱带大量增强,证明体系是按阳离子催化机理进行的聚醚反应。

5 纤维含量及排列方向对玻璃纤维增强环氧基单向复合材料电气性能的影响

纤维增强树脂基复合材料的力学性能是可以通过改变纤维含量和纤维排列方向(铺层方向和铺层顺序)来进行设计的。国内外许多学者对单向连续纤维增强复合材料的力学性能进行了广泛的研究,在此基础上建立了一系列预测复合材料力学性能的理论 and 模型,这些理论和模型有些对在

一定纤维含量范围内的预报是极其成功的。通过这些理论和模型可以成功地对纤维增强复合材料进行结构设计,以满足各行各业对结构型复合材料的需要。近年来,由于世界电力工业的发展,特别是国际上高电压输变电向高电压、紧凑型结构方向的发展,对玻璃纤维缠绕结构型制品的电性能要求越来越高。但是人们对纤维含量和排列方向对其电性能的影响尚无系统的研究报道。复合材料的制造者仅能凭其经验和大量实验来进行试制,作者在研制高性能纤维缠绕结构型电绝缘套筒工作过程中,对纤维含量及排列方向对其电性能的影响进行了深入研究^[19]。结果表明,纤维与施加电场方向的改变,将导致复合层板电击穿强度发生变化,其夹角越大层板承受的电击穿强度越高。随着纤维含量增加,其纤维增强树脂基复合材料的介电性能非但不提高,反而有所降低。把单向纤维复合材料看成是由两种本体介质和一层界面相复合而成,且随着纤维排列方向与施加电场方向的夹角变化呈现并联或串联状态,对单向纤维复合材料建立了亚微观介电模型,以此模型为基础,对其复合材料的电击穿强度、介电常数等与纤维含量和纤维排列方向的关系进行了理论预测,其理论值与实验值有较好的吻合性(见表 1~2)。这一研究结果为制造性能优良的结构型电绝缘制品提供了理论设计依据。

表 1 纤维含量对玻璃纤维增强环氧基单向复合材料电学性能的影响									
树脂含量, $v/v(\%)$	100	70.7	64.1	59.5	55.0	48.9	42.4	36.8	0
纤维含量, $v/v(\%)$	0	29.3	35.9	40.5	45.0	51.1	57.6	63.2	100
介电常数(理论值)/ $KV \cdot mm^{-1}$	—	4.80	5.10	5.30	5.50	5.70	5.90	6.05	—
介电常数(实验值)/ $KV \cdot mm^{-1}$	4.1	4.83	5.24	5.41	5.56	5.73	5.92	6.15	6.70
电击穿强度(理论值)/ $KV \cdot mm^{-1}$	—	22.8	21.9	21.4	21.0	20.3	19.5	18.8	—
电击穿强度(实验值)/ $KV \cdot mm^{-1}$	26	21.3	20.1	18.5	18.2	17.7	16.8	15.4	50

表 2 纤维排列方向对对玻璃纤维增强环氧基单向复合材料电击穿强度的影响					
α^*	0°	30°	45°	60°	90°
电击穿强度(理论值)/ $KV \cdot mm^{-1}$	12	13.9	16.9	24.0	—
电击穿强度(实验值)/ $KV \cdot mm^{-1}$	12	13.4	15.5	17.5	>40

* 纤维排列方向与施加电场方向的夹角。

6 偶联剂种类对玻璃纤维增强环氧树脂基复合材料及其界面介电性能的影响

玻璃纤维增强环氧基复合材料(GFRP)中孔隙的发展使其绝缘长度变短,其孔隙对电性能的影响不仅取决于玻璃纤维和环氧树脂的本体特性,而且主要取决于玻璃纤维与树脂基体间的界面粘接性。而界面粘接性在很大程度上又取决于玻璃纤维的特性(表面自由能和浸润活化能)以及玻璃纤维和环氧树脂间的键合强度。一般认为,在含有“自由孔隙”的复合材料中,影响其性能的最重要因素是玻璃纤维/环氧树脂间的界面粘接强度。虽然通过真空浸渍和加压固化等工艺方法可以使孔隙含量降低,性能提高,但是结果仍然不能令人满意。为了降低孔隙含量改善界面的粘结性能,通常采用偶联剂以改变玻璃纤维的表面特性,提高玻璃纤维的表面反应活性和降低孔隙含量,促使玻璃纤维与树脂基体间在界面上牢固的结合,从而有效地提高 GFRP 的性能。华仲强等曾对经偶

联剂处理后的玻璃纤维与树脂基体在界面层间的反应性等进行过研究。Kabotani^[19]对玻璃纤维/环氧基复合层压板的介电性能进行过研究,指出了在纤维与树脂基体间有一层特殊的反常树脂层存在,并对这个界面层的厚度进行了估算。然而偶联剂种类对玻璃纤维/环氧基复合材料及界面层的介电性能影响未见深入研究。本研究组^[21~24]讨论了五种不同偶联剂对玻璃纤维/环氧基复合材料介电性能的影响,着重讨论了环境温度和水煮时间对玻璃纤维/环氧基复合材料介电性能的影响,同时对其影响机制进行了探讨。通过介电性能测试结果和理论计算研究了偶联剂对玻璃纤维/环氧基复合界面层介电性能的影响。通过对玻璃纤维经偶联剂处理前后表面自由能和浸润活化能等研究分析,探讨了偶联剂对玻璃纤维/环氧基复合材料及界面层介电性能的影响机制。研究表明,玻璃纤维表面经偶联剂处理后,其表面自由能降低,浸润活化能下降,表面反应活性或与基体的相容性增加。由于不同的偶联剂其表面 R 基团结构不同,所以,其表面自由能、浸润活化能及 R 基团的反应活性等均不相同,进而导致玻璃纤维/环氧基复合材料界面层间介电性能产生差别。特别是随着环境温度的升高和水煮时间的延长,这种差别更加显著。这些都归因于不同的界面层结构和状态在外电场作用下发生不同的界面极化作用所致,这种影响具有一定的规律性。这一研究结果为选择适合于一定环境条件下使用的偶联剂和合成新型的功能偶联剂提供了重要的理论依据。

综上所述,近年来本研究组在系列潜伏性环氧树脂体系的固化反应机理,固化反应动力学,潜伏性环氧树脂基体配方优化设计和纤维含量、排列方向、偶联剂种类对玻璃纤维/环氧基复合材料介电性能影响关系,界面介电性能的优化设计等 6 个方面均进行了较系统深入的研究工作。有关研究成果以树脂基体配方、固化工艺制度的确定和结构与铺层设计的选取等形式直接应用于本研究所承担的 $300 \times 10^6 \text{ W}$ 、 $600 \times 10^6 \text{ W}$ 大型发电机主绝缘云母带胶粘剂、整体浸渍漆、玻璃钢锥环和锥壳, $110 \sim 550 \text{ kV}$ 有机复合绝缘子用高性能拉挤电绝缘芯棒, $35 \sim 220 \text{ kV}$ 无间隙复合氧化锌避雷器、电容器、电抗器、变压器用纤维缠绕电绝缘套筒、芳纶复合材料高压氮气瓶(10 号工程应急动力系统)、芳纶复合材料通讯卫星(中星 22 号)伸展机构部件和碳纤维复合材料固体火箭发动机壳体(战术导弹)等^[25~27] 国家科技攻关、重大技术装备和军工配套项目和产品中,成功解决了树脂贮存期短,厚壁玻璃钢制品的固化过程的热应力开裂、界面粘接强度低和高低温大温差动态疲劳性能差等一系列技术难题。

参考文献:

- [1] 吴人洁. 复合材料. 天津: 天津大学出版社, 2000, 15.
- [2] Farkas A, Strohm P F. J Appl Polym Sci, 1968, 12, 159.
- [3] Donntllan T, Roylance D. Polym Eng Sci, 1982, 13, 821.
- [4] 陈平, 刘立柱. 高分子学报, 1994, (6), 641~645.
- [5] 陈平, 张岩. 复合材料学报, 1999, 16(1), 52~56.
- [6] 陈平. 中国胶粘剂, 1994, 3(2), 7~11.
- [7] 陈平. 热固性树脂, 1996, 11(1), 23~27.
- [8] 陈平, 刘胜平, 宋永贤. 高分子学报, 1993, (4), 485~289.
- [9] 陈平, 张东兴. 复合材料学报, 1997, 14(4), 33~37.
- [10] Shimp D A, Hudoc F A, Ising S J. 33th Int Sampe Symposium, 1988, 754~767.
- [11] Shimp D A, Christenson J R, Ising S J. 34th Int SAMPE Symposium, 1989, 222~233.
- [12] Grenier L M F. J Polym Sci A: Polym Chem, 1997, 32, 3101~3115.
- [13] Marie F, Grenier L. Eur J. Polym J, 1995, 31, 1139~1159.
- [14] 陈平, 程子霞. 高分子学报, 2000, (4), 472~475.

- [15] 陈平,程子霞·金镇镐·高分子学报,2001,(2):238~241.
- [16] 陈平,程子霞·朱兴松·复合材料学报,2001,18(3):10~14.
- [17] 陈平,张岩·复合材料学报,1999,16(4):54~56.
- [18] 陈平,费敏明,唐传林·高分子学报,1990,(2):244~248.
- [19] 陈平,陈辉·复合材料学报,1993,10(2):61~69.
- [20] Kabotani K, Isogai I·Reinforced Plastics, 1970, 15:278~284.
- [21] 陈平,陈辉,刘其贤·复合材料学报,1996,13(2):1~4.
- [22] 陈平,刘胜平·高分子学报,1997,(4):492~495.
- [23] 陈平,刘胜平·复合材料学报,1993,10(4):65~69.
- [24] 陈平,刘胜平,陈辉,等·复合材料学报,1997,14(3):69~72.
- [25] 陈平,韩冰,程子霞·复合材料学报,2000,17(2):32~36.
- [26] 陈平,程子霞·纤维复合材料,2001,18(1):20~24.
- [27] 陈平,蹇锡高,韩冰,等·复合材料学报,2002,19(2):24~27.

Study on Curing Reaction of Epoxy Resins and Dielectric Property of their Composites

CHEN Ping, CHENG Hui, JIAN Xi-gao, GAO Ju-long, ZHANG Yan

(Department of Polymer Science, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: Epoxy resin and the glass fiber reinforced epoxy matrix composite with unique properties have been widely used in many filed. In this review article, the progress of curing mechanism, curing kinetic, and relation between the cured product structure and the properties of several latent epoxy cured system; Influence of content, orientation of fiber, and coupling agents on the dielectric properties of glass fiber reinforced epoxy matrix composite and interlayer studies was summarized. The highlights of the article are as follows: Curing mechanism, kinetic, reactivities of epoxy resins cured with 2-ethyl-4-methylimidazole; curing and the properties of cured compound for rare-earth organometallic compound ($[Mt(acac)_n, MrAn]$), carboxylic acid double salt of tertiary amine ($R_3N \cdot HA$)/Anhydride/epoxy resin system; co-curing, product structure, and relation between structure and property of epoxy and cyanate resin system; Curing mechanism and kinetics of boron-amine complex curable epoxy resin, influence of content and orientation of fiber electrical property of glass fiber reinforced epoxy matrix undirection composite, influence of coupling agents on dielectric property of glass fiberreinforced epoxy resin matrix composite and interlayer.

Key words: Epoxy Resins; 2-ethyl-4-methylimidazole; Anhydride; Boron-amine complex; Cyanate; Resin matrix composite