

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.02.003

氰酸酯树脂 / 聚甲基丙烯酸甲酯合金的异步合成及表征^{*}

李春雪¹, 黄凤萍¹, 祝保林²

(1. 陕西科技大学, 西安 710021; 2. 渭南师范学院, 陕西渭南 714000)

摘要: 采用异步合成法, 将经过预聚的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 接枝到双酚 A 型氰酸酯树脂 (BADCy) 中制备 BADCy/PMMA 合金材料。对合金材料进行力学性能测试和动态热机械分析, 研究了不同 PMMA 含量对合金材料弯曲、冲击性能及玻璃化转变温度 (T_g) 的影响。利用傅立叶变换红外光谱和扫描电子显微镜对其结构和形态进行了分析与表征。结果表明, PMMA 接枝到了 BADCy 的分子链上, 形成了半互穿网络结构; 随 PMMA 含量的增加, 合金材料的弯曲强度、弯曲弹性模量和冲击强度总体上呈先上升后降低的趋势, 当 PMMA 质量分数为 15% 时, 弯曲强度和弯曲弹性模量分别达到最大, 其值为 196.29 MPa 和 9.83 GPa, 比纯 BADCy 提高了 74.5% 和 92.0%; 当 PMMA 质量分数为 20% 时, 冲击强度达到最大值 17.95 kJ/m², 比纯 BADCy 提高了 88.3%, 此时材料冲击断面呈现出典型的韧性断裂特征。与纯 BADCy 相比, 合金材料的 T_g 略有降低。

关键词: 双酚 A 型氰酸酯树脂; 聚甲基丙烯酸甲酯; 异步合成; 韧性

中图分类号: TQ323.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)02-0011-05

Preparation and Characterization of Cyanate Ester Resin / Poly (Methyl Methacrylate) Alloy

Li Chunxue¹, Huang Fengping¹, Zhu Baolin²

(1. Shanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Weinan Teachers College, Weinan 714000, China)

Abstract: Through grafting pre-polymerized poly (methyl methacrylate) (PMMA) to bisphenol-A dicyanate resin (BADCy), BADCy / PMMA alloy materials were prepared by asynchronous synthesis method. The effects of PMMA content on the flexural strength, flexural modulus, impact strength and glass transition temperature (T_g) of the alloy materials were studied through mechanical properties tests and dynamic thermal mechanical analysis. The structure and morphology of the alloy materials were analyzed and characterized by FTIR and SEM. The results show that PMMA is grafted to the molecular chains of BADCy and they form a SIPNs. With PMMA content increasing, the flexural strength, flexural modulus, impact strength of the alloy materials increase firstly and decrease lastly in general. When the mass fraction of PMMA is 15%, the flexural strength and flexural modulus reach the maximal value which is 196.29 MPa and 9.83 GPa respectively and increases by 74.5% and 92.0% comparing with pure BADCy. When the mass fraction of PMMA is 20%, the impact strength reaches the maximal value which is 17.95 kJ / m² and increases by 88.3% comparing with pure BADCy, the fracture surface of the alloy materials shows the feature of typical ductile fracture. Comparing with pure BADCy, T_g of the alloy materials reduced slightly.

Keywords: bisphenol-A dicyanate resin; poly (methyl methacrylate); asynchronous synthesis method; toughness

双酚 A 型氰酸酯树脂 (BADCy) 具有良好的电性能^[1]、湿热稳定性和耐化学药品腐蚀性, 以及固化后介电常数、收缩率和吸湿率较低等特点^[2], 现已成功地应用于高速数字及高频印刷电路板^[3]、导弹壳体材料和航空航天高性能结构复合材料等领域^[4]。但由于其结构中存在大量三嗪环结构, 导致其固化产物硬度大、韧性差、弯曲强度较低, 在一定范围内限制了其应用^[5]。目前, 针对 BADCy 的缺点, 对其改性方面的研究主要集中在增韧改性方面。常见的增韧剂有热塑性树脂^[6]、橡胶单体^[7]、热固性树脂^[8-9]、不饱和双键化合物^[10]、晶须^[11]和纳米

材料^[12-13]。聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 是一种化学稳定性高、密度小、韧性好的热塑性树脂^[14], 可采用同步或异步等化学合成的方法将 PMMA 接枝到 BADCy 的空间网络上, 以降低三嗪环交联密度, 形成半互穿网络, 从而达到增强增韧的目的。相比同步合成法, 异步合成法先通过 MMA 单体的预聚, 确保了 PMMA 线型分子的碳链长度, 这样在将其接枝

^{*} 陕西省政府工业攻关项目 (2013K09-31), 陕西省军民融合项目 (13JMR19)

联系人: 黄凤萍, 博士, 副教授, 主要从事复合材料研究

收稿日期: 2013-11-20

到 BADCy 上时,由于接枝分子链具有足够的长度,可大幅提升 BADCy 的韧性。为此,笔者采用异步合成法制备了具有半互穿网络结构^[15-16]的 BADCy/PMMA 合金材料,并探讨了 PMMA 含量对合金材料力学性能和热性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

BADCy 单体:工业品,乳白色晶体,熔点 79℃,中国航空工业济南特种结构研究所;

MMA:分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心;

过氧化苯甲酰(BPO):分析纯,湖北大学化工厂;

环氧树脂(EP):E-51,工业品,无锡迪爱生环氧有限公司;

氢氧化钠(NaOH):分析纯,成都市科龙化工试剂厂。

1.2 主要仪器及设备

真空干燥箱:DZF-6050A型,北京中兴伟业仪器有限公司;

高速分散均质机:FJ-200型,上海标本模型厂;

万能材料试验机:PT-1036PC型,台湾宝大仪器有限公司;

简支梁冲击试验机:XJJ-50型,承德市金建检测仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-4800型,日本日立公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:VECTOR-22型,德国 Bruker 公司;

动态热机械分析(DMA)仪:Q800型,美国 TA 公司。

1.3 试样制备

MMA 的预聚:将 10% 的 NaOH 溶液与 MMA 按体积比 1:1 量取,在分液漏斗中分离除去 MMA 中的阻聚剂对苯二酚;将反应体系转入三口烧瓶中,定量加入引发剂 BPO;在 90~97℃ 下油浴加热,预聚到适当黏度,恒温备用。

合金材料的制备:定量称取 EP 与 BADCy 单体,置于烧杯中,加热搅拌溶解,温度控制在 60~80℃,待反应物呈透明亮黄色液态时,定量加入经预聚的 MMA,用高速分散均质机充分搅拌,使其均匀混合。趁热将液态混合体系转入提前预热的自制模具中(模具使用前需预热至 80℃ 左右),置于真空干

燥箱中固化聚合。固化工艺为 80℃ / 2 h+100℃ / 2 h+110℃ / 2 h+130℃ / 2 h+150℃ / 2 h+165℃ / 2 h,后处理工艺为 200℃ / 1 h+220℃ / 4 h。固化完毕后经开模、裁切,制备标准试样。

1.4 性能测试与结构表征

弯曲性能按 GB/T 9341-1988 测试;

冲击强度按 ISO 179-1-2010 测试;

SEM 测试:将合金材料的弯曲断面进行喷金处理,然后置于 SEM 试验台上,观察断面形貌并拍照;

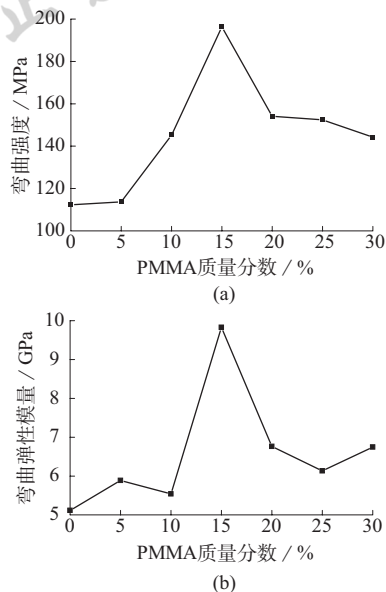
FTIR 测试:将待测粉末状试样与溴化钾均匀混合、压片后进行 FTIR 测试,测试范围为 400~4 000 cm⁻¹,每个试样扫描 32 次;

玻璃化转变温度(T_g)测试:采用 DMA 测试合金材料的 T_g ,试样尺寸为 30 mm×10 mm×4 mm,测试频率为 3 Hz,升温速率为 3℃/min。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

图 1 和图 2 为不同 PMMA 含量的 BADCy/PMMA 合金材料的弯曲性能和冲击强度。



a—弯曲强度; b—弯曲弹性模量

图 1 不同 PMMA 含量的合金材料的弯曲性能

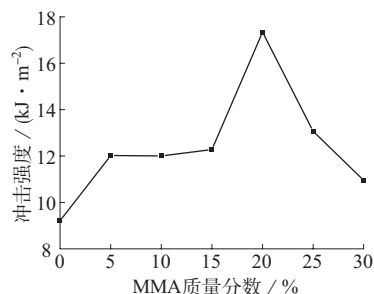


图 2 不同 PMMA 含量的合金材料的冲击强度

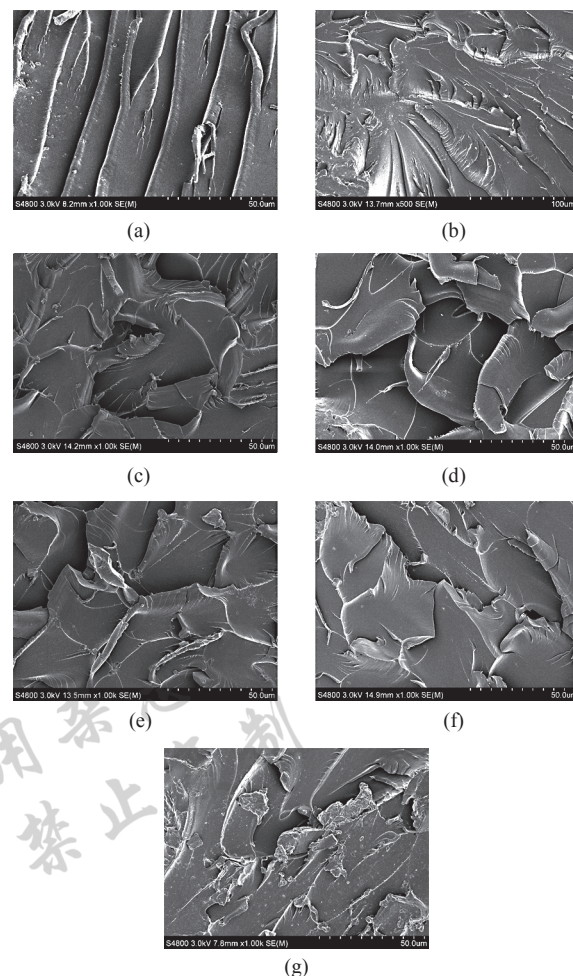
从图 1 和图 2 可以看出,随着 PMMA 含量的增加,合金材料的弯曲性能和冲击强度在总体上均呈现先增大后减小的趋势。与纯 BADCy 相比,添加 PMMA 的合金材料的弯曲强度、弯曲弹性模量和冲击强度均有明显改善。纯 BADCy 的弯曲强度、弯曲弹性模量和冲击强度分别为 112.26 MPa, 5.12 GPa 和 9.16 kJ/m²; 与纯 BADCy 相比,当 PMMA 质量分数为 15% 时,合金材料的弯曲强度和弯曲弹性模量均达到最高值,其值为 196.29 MPa 和 9.83 GPa,分别提高了 74.5% 和 92.0%; 当 PMMA 质量分数为 20% 时,合金材料的冲击强度达到最高值 17.95 kJ/m²,较纯 BADCy 提高了 88.3%。这表明,适量的 PMMA 的加入可对 BADCy 起到增强增韧的效果。

合金的力学性能随 PMMA 含量变化出现以上变化现象的原因是 PMMA 自身为柔性线型分子链,当其与空间网状结构的 BADCy 发生接枝时,一方面阻断了部分三嗪环的聚合成环,降低了 BADCy 三嗪环的交联密度,类似于将 BADCy 初始的空间网络结构打开,形成集束状长链结构。另一方面,由于 MMA 经过预聚,自身具有一定的碳链长度,接枝于 BADCy 的空间网络结构中时,使三嗪环间碳链长度延长,施加外界应力时,体系更易产生形变,这两点都使合金材料的脆性降低,韧性增强。另外,线型的 PMMA 分子类似于交联剂,将降低交联密度后集束成型的 BADCy 分子束实现新的交联,形成新的半互穿网络结构,因此弯曲性能也得到提升。但当 PMMA 含量过大时,开始发生相分离和相反转,使原本连续的 BADCy 转变为分散态,PMMA 转变为连续态,破坏了合金材料的初始网络结构,对合金材料力学性能产生了较大影响。

2.2 SEM 分析

图 3 为不同 PMMA 含量的合金材料弯曲断面的 SEM 照片(放大 1000 倍)。

从图 3 可以看出,不同 PMMA 含量的合金材料出现不同微观形貌:河流、韧窝和阶梯状形貌等。由图 3a 可以看出,纯 BADCy 断面显示为典型的脆性河流状断面。随着 PMMA 含量的增加,开始出现断裂韧窝和阶梯状断面,且韧窝开始逐渐变大变深,当 PMMA 质量分数为 15% 时,如图 3d 所示,出现的韧窝较大较深且比较均匀,整体为鱼鳞状; PMMA 含量为 20% 时,如图 3e 所示,韧窝开始变小但是最均匀,这种韧窝为典型的韧性断裂,体系的



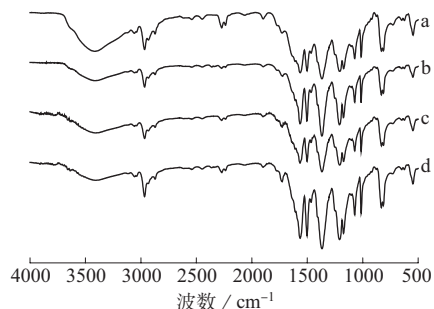
PMMA 质量分数: a—0%; b—5%; c—10%; d—15%; e—20%; f—25%; g—30%

图 3 不同 PMMA 含量的合金材料弯曲断面的 SEM 照片
韧性相对较大。当 PMMA 的质量分数超过 20% 时,韧窝开始变小变浅且逐渐被拉长至河流状。

当 PMMA 的质量分数低于 20% 时,随 PMMA 含量增加,断面从纯 BADCy 的河流状形貌,到较少较浅的韧窝出现,再到鱼鳞状均匀韧窝的出现,直至最后大而深的韧窝与阶梯状形貌共存的变化,说明合金材料的韧性随着 PMMA 的引入逐渐提高。另外,图 3d 和图 3e 中的韧窝明显,表明合金材料中新的半互穿空间网络结构已经充分形成,材料受力时,延长的碳链起到了“筋脉”的作用,使合金材料的韧性得到了较大改善。而当 PMMA 的质量分数高于 20% 时,继续增加 PMMA 的含量,合金材料中的两相将会发生明显的相分离,新的空间网络结构又会转变为类似于 PMMA 的线型结构,而且含量越大相分离程度越大,因此 PMMA 增韧效果开始减弱,但是与纯 BADCy 相比,合金材料的韧性依旧有明显提高。

2.3 FTIR 分析

图4为不同PMMA含量的合金材料的FTIR谱图。



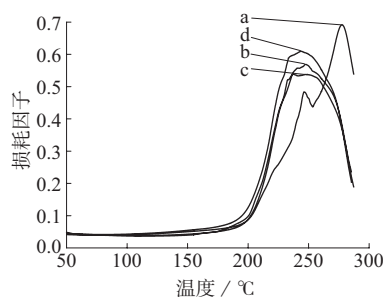
PMMA 质量分数: a—0%; b—15%; c—20%; d—30%

图4 不同PMMA含量的合金材料的FTIR谱图

从图4可以看出,502 cm^{-1} 处为苯环的骨架伸缩振动峰,831 cm^{-1} 处为苯环中C—H的变形振动峰,1120和1171 cm^{-1} 处为—O—的伸缩振动峰,1701和2850~3015 cm^{-1} 处为甲基中C—H的伸缩振动峰;1371和1565 cm^{-1} 处为C=N和C—N的特征吸收峰,这两处峰强度随PMMA的加入有所增加;2271和2237 cm^{-1} 处分别为—OCN和—CN的伸缩振动吸收峰,PMMA的加入使其强度有所降低,其中,纯BADCy所对应的峰强度最大,而当PMMA质量分数为15%时,峰强度最小。这表明PMMA分子与BADCy发生了共聚,接枝于—OCN和—CN之上,减弱了其强度。

2.4 DMA 分析

图5为不同PMMA含量的合金材料的DMA曲线。



PMMA 质量分数: a—0%; b—15%; c—20%; d—30%

图5 不同PMMA含量的合金材料的DMA曲线

从图5可以看出,PMMA的加入使合金材料的DMA曲线峰值所对应的温度即 T_g 略有降低,如纯BADCy的 T_g 为276.64 $^{\circ}\text{C}$,而PMMA质量分数为15%,20%和30%的合金材料的 T_g 分别为247.6,235.03和244.09 $^{\circ}\text{C}$,这可能是由于PMMA的分子量较大,在合金材料中的自由体积变大,并且与BADCy形成半互穿网络结构,PMMA分子链的存

在会阻碍BADCy的分子运动,影响聚合反应,降低了三嗪环的交联密度,导致其 T_g 降低。

3 结论

(1) 随着PMMA含量的增加,BADCy/PMMA合金材料的弯曲和冲击性能在总体上呈现出先增大后减小的趋。当PMMA质量分数为15%时,材料的弯曲强度和弯曲弹性模量达到最高,其值分别为196.29 MPa和9.83 GPa;当PMMA质量分数为20%时,冲击强度达到最大值17.95 kJ/m^2 。

(2) FTIR分析结果表明,PMMA接枝到BADCy分子链上,形成了半互穿网络结构。

(3) SEM分析结果表明,当PMMA质量分数低于20%时,随PMMA含量增加,合金材料逐渐由脆性断裂向韧性断裂转变;当PMMA质量分数为20%时,合金材料呈现出典型的韧性断裂特征。

(4) DMA测试结果表明,PMMA的加入使合金材料的 T_g 略有降低。

参考文献

- [1] 章亮亮. 氰酸酯树脂基复合材料介电性能的研究[D]. 上海:复旦大学,2012.
Zhang Liangliang. The research of dielectric properties on cyanate ester composites[D]. Shanghai:Fudan University,2012.
- [2] 王瑞海,李金焕,李勇,等. 国内氰酸酯树脂增韧改性新技术研究进展[J]. 宇航材料工艺,2012(5):10-14.
Wang Ruihai, Li Jinhuan, Li Yong, et al. Recent progress on toughening technology of domestic cyanate ester resin[J]. Aerospace Materials & Technology 2012,5:10-14.
- [3] 戴培邦. 高性能印刷电路板用氰酸酯树脂研究进展[J]. 绝缘材料,2010,43(4):22-26.
Dai Peibang. Development of high performance cyanate ester resin used in printed circuit boards[J]. Insulating Materials,2010,43(4):22-26.
- [4] Zhang Xinhua, Liang Guozheng, Chang Jianfei, et al. The origin of the electric and dielectric behavior of expanded graphite—Carbon nanotube / cyanate ester composites with very high dielectric constant and low dielectric loss[J]. Carbon,2012,50:4995-5007.
- [5] 方亮. POSS改性氰酸酯树脂体系研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2011.
Fang Liang. Study of POSS modified cyanate ester resin system[D]. Harbin:Harbin Institute of Technology,2011.
- [6] 崔溢,赵继承,蔡良元,等. 热塑性树脂增韧氰酸酯树脂的研究进展[J]. 高科技纤维与应用,2009,34(2):38-41.
Cui Yi, Zhao Jicheng, Cai Liangyuan, et al. Research on toughening modification of cyanate ester resin[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2009,34(2):38-41.
- [7] 王薇薇,王瑞,刘靖,等. 端羟基聚丁二烯改性氰酸酯体系固化反

- 应动力学[J]. 热固性树脂, 2011, 26(5):21-24.
- Wang Weiwei, Wang Rui, Liu Jing, et al. Curing kinetics of hydroxyl terminated polybutadiene modified cyanate ester resin[J]. Thermosetting Resin, 2011, 26(5):21-24.
- [8] Hamerton I, Howlin B J, Jewell S L, et al. Studying the co-reaction of propenyl-substituted cyanate ester-bismaleimide blends using model compounds[J]. Reactive & Functional Polymers, 2012, 72:279-286.
- [9] Lin Chao, Yuan Li, Gu Aijuan, et al. High performance cyanate ester resins / reactive porous polymeric microsphere systems with low-temperature processability[J]. Composites Science and Technology, 2013, 85:148-155.
- [10] 房红强, 梁国正, 王结良, 等. 氰酸酯树脂增韧改性的研究进展[J]. 材料导报, 2004, 18(9):47-49.
- Fang Hongqiang, Liang Guozheng, Wang Jieliang, et al. Development of toughening modification of cyanate ester resin[J]. Materials Review, 2004, 18(19):47-49.
- [11] 杨洁颖, 梁国正, 唐玉生, 等. 硼酸铝晶须增强氰酸酯树脂 / 玻璃布复合材料的研究[J]. 航空学报, 2006, 27(2):331-335.
- Yang Jieying, Liang Guozheng, Tang Yusheng, et al. Study on cyanate ester resin / glass fiber composites reinforced by aluminium borate whisker[J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2006, 27(2):331-335.
- [12] Lin Qilang, Qu Lijuan, Lü Qiufeng, et al. Preparation and properties of graphene oxide nanosheets / cyanate ester resin composites[J]. Polymer Testing, 2013, 32:330-337.
- [13] Wang Xiao, Jin Jie, Song Mo. Cyanate ester resin / graphene nanocomposite: Curing dynamics and network formation[J]. European Polymer Journal, 2012, 48:1 034-1 041.
- [14] 牛小玲, 刘卫国, 蔡长龙. 聚甲基丙烯酸甲酯基网络稳定铁电液晶的制备及性能[J]. 化工新型材料, 2012, 40(7):31-33.
- Niu Xiaoling, Liu Weiguo, Cai Changlong. Preparation and property of poly(methyl methacrylate) based network stabilized ferroelectric liquid crystals[J]. New Chemical Materials, 2012, 40(7):31-33.
- [15] 徐磊, 单国荣. 聚氨酯 / 聚甲基丙烯酸甲酯互穿网络的阻尼性能及相态[J]. 化工学报, 2013, 64(9):3 467-3 473.
- Xu Lei, Shan Guorong. Damping performance and morphology of polyurethane and poly(methyl methacrylate) simultaneously interpenetrating polymer networks[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2013, 64(9):3 467-3 473.
- [16] Lin Yue, Song Mo, Stoneb C A, et al. A comprehensive study on the curing kinetics and network formation of cyanate ester resin / clay nanocomposites[J]. Thermochimica Acta, 2013, 552:77-83.

我国医用塑料原料门类不全

目前,我国医用塑料市场空间逐步壮大,但存在的问题是,我国医用塑料原料门类并不全,而国内医疗市场对塑料的要求越来越高,亟需升级产品来满足需求。

当前国内医用塑料制品产业在技术和产品方面的创新能力比较弱,拥有自主知识产权的产品比较少。在原材料方面,由于其基础工业落后,医用塑料产品所需的原料门类不全,质量标准不规范,缺少开发医用塑料原料的企业,导致国内所需的高端产品原料十分不足。

目前美国不但是全球最大医疗器械生产国和出口国,也是重要的医疗塑料制品(尤其一次性医用塑料制品)的外包生产发包国。对我国众多一次性医用塑料制品生产商和出口商来说,美国市场的重要性是不言而喻的。故了解今后美国医用塑料市场的走向,对我国医疗器械业的新产品开发非常有必要。

近年来,医疗行业因得到政策支持而加大对高科技的投入,政策目标创制 50~80 项临床急需的新型预防、诊断、治疗、康复、急救医疗器械产品,重点开发需求量大、应用面广以及主要依赖进口的基础装备和医用材料,将带领医用塑料产业走向高端。

我国医用塑料行业必须正面国际化大竞争以及自身基础薄弱的挑战,及时利用信息时代带来的便利,紧紧把握行业动向,提升产品质量,加快产品升级换代,在确保已有产品市场占有率的基础上,加大自主创新能力,争创自有品牌,力争早日进入全球医用塑料制品领先行列。(慧聪网)

2013 年石化行业营收 13.3 万亿元

近日召开的 2013 年石油和化工行业经济运行形势发布会消息显示,预计 2013 年石油和化工行业主营收入约 13.3 万亿元,全年增长 9.2%,比 2012 年高约 1.1 个百分点;利润总额约 8 900 亿元,增长 8.8%;出口总额 1 805.6 亿美元,增长 4%。预测 2014 年石油和化工行业主营收入约 14.56 万亿元,同比增长 9.5%,全行业利润总额约 9 800 亿元,增幅约 10%。

中国石油和化学工业联合会常务副会长李寿生介绍,2013 年石化行业经济运行呈现五大特点,包括经济平稳增长;产业结构调整继续深化,具体表现为化工行业增速首次低于油气开采和炼油业增长、产业链技术含量和附加值高的产品产量增长较快、页岩气煤层气煤制气等非常规油气产量大幅增长、煤气化等核心技术不断突破;经济效益改善明显,随着原料价格年内回暖,企业从年中开始亏损状况有所好转,盈利能力回升;橡胶等行业出口逆势增长和区域经济结构改善等。

“展望 2014 年,随着全面改革不断深化,新型城镇化建设和农业现代化推进,以及环保产业的崛起和国家创新驱动战略实施,都将为石油和化工行业提供新的需求,内需将是石化行业长期平稳快速发展的动力。”李寿生如是说。

据介绍,做好农用化学品市场保障服务工作,推进化解产能过剩为重点的产业结构调整,提升安全环保水平,培育新经济增长点等将是 2014 年我国石化行业的工作重点。

(慧聪网)