

环氧化端羟基聚丁二烯改性氰酸酯树脂体系研究

刘 靖¹ 袁钻如² 马万翔¹ 胡柏星¹

(1. 南京大学化学化工学院, 南京 210093; 2. 南京大学现代分析中心, 南京 210093)

摘要 采用环氧化端羟基聚丁二烯(EHTPB)对双酚 A 型二氰酸酯树脂(BADCy)进行增韧改性。运用差示扫描量热法分析改性体系的反应性,发现 EHTPB 对 BADCy 的固化反应有一定的催化作用。采用傅立叶变换红外光谱仪、扫描电子显微镜和广角 X 射线衍射仪等表征共混物的结构特征,研究增韧改性机理,并对固化产物进行热重分析和力学性能测试。结果表明,EHTPB 能在不显著降低体系热稳定性的同时改善体系的韧性,使得改性树脂具有较好的综合性能。

关键词 环氧化端羟基聚丁二烯 氰酸酯 改性

氰酸酯树脂是一类含有两个或两个以上氰酸酯官能团(—OCN)的高性能热固性树脂,具有优良的力学性能、高的玻璃化转变温度、优异的介电性能、低的吸湿率及良好的加工性能,可应用于航空航天承力结构件、透波材料、隐身材料和高性能印刷电路板等领域^[1-2]。氰酸酯树脂的不足之处在于固化后形成高度交联、结构高度对称的脆性三 环聚合物^[3]。固化后的氰酸酯树脂由于基体脆性大,不能或很少直接使用,通常需要对其进行增韧改性。其中,采用橡胶弹性体进行共混改性可大幅度提高其韧性,是一种具有应用价值的改性方法^[4-6]。

环氧化端羟基聚丁二烯(EHTPB)是在端羟基聚丁二烯(HTPB)大分子上引入环氧基团,不但有效提高了大分子极性,而且引入的环氧基团作为反应性官能团可与环氧树脂、聚氨酯、氰酸酯树脂等发生固化交联反应,提高改性材料的性能。EHTPB 中引入的环氧基赋予反应活性,亚甲基链赋予链段柔软性,末端羟基赋予反应性和粘结性。EHTPB 应用前景广阔,可用于生产浇注型弹性体,还可用于树脂增韧,能取代 HTPB 作为固体火箭推进剂粘合剂,提高其粘合性能和老化性能^[7]。

笔者采用 EHTPB 对双酚 A 型二氰酸酯树脂(BADCy)进行改性以提高树脂体系的韧性,并对该体系的反应性、固化产物结构、微观形貌及热力学性能等进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原料

BADCy: 白色颗粒状晶体,熔点 79℃,上海慧峰化工科技有限公司;

HTPB: 无色透明液体, $M_n = 3\,000$, 淄博齐鲁乙烯化工有限公司;

过氧化氢: 30%, 国药集团化学试剂有限公司;

甲酸、甲苯及乙酸丁酯: 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

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

差示扫描量热(DSC)仪: Pyris 1 型, 美国 Perkin Elmer 公司;

热重分析(TGA)仪: TA 2100-SDT 2960 型, 美国 Perkin Elmer 公司;

万能材料试验机: Instron 4466 型, 英国 Instron 公司;

扫描电子显微镜(SEM): S-3400 型, 日本日立公司;

广角 X 射线衍射(WAXD)仪: X'TRA 型, 瑞士 ARL 公司。

1.3 试样制备

在 250 mL 四口瓶中加入一定量 HTPB 和甲苯, 溶解后加入定量的甲酸, 用恒温水浴升温至指定温度, 定速搅拌, 向其中滴加 H_2O_2 , 继续反应若干小时, 静置分层, 用蒸馏水洗涤有机层至中性。将有机相减压蒸馏得到无色透明的粘稠液体即 EHTPB^[8]。

将 BADCy 与适量的 EHTPB 在 90℃ 油浴下熔融混合得到改性树脂体系, 将改性树脂溶于乙酸丁酯中, 待成为透明溶液后加热至大部分溶剂挥发, 然后放入真空干燥箱中抽取剩下的少量溶剂。将树脂体系倒入模具放入烘箱中按 130℃/2 h + 150℃/2 h + 180℃/2 h + 200℃/2 h 工艺进行固化, 自然冷却至室温后得到改性树脂固化产物。

1.4 性能测试

FTIR 谱图: 采用 FTIR 仪测试。

DSC 分析: 升温速率 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, Ar 气氛。

TGA: 升温速率 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, N_2 气氛。

拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试, 拉伸速率 $10\text{ mm}/\text{min}$ 。

SEM 分析: 采用 SEM 观察试样的冲击断面形貌并拍照。

WAXD 谱图: 采用 WAXD 仪测试, 40 kV , Cu K α 靶, 2θ 值为 $2^{\circ}\sim 60^{\circ}$ 。

2 结果与讨论

2.1 EHTPB 及其改性 BADCy 的 FTIR 表征

图 1 为 HTPB 和 EHTPB 的 FTIR 谱图。由图 1 可以看出, 在 967 、 911 、 720 cm^{-1} 处的吸收峰为 $\text{C}=\text{C}$ 中碳氢键的面外振动峰, 在 EHTPB 谱图中吸光度减小说明反应中其双键浓度下降; 而在 810 、 880 、 1240 cm^{-1} 处出现了环氧特征峰, 说明 HTPB 发生了环氧化反应。另外羟基特征峰的增强和羰基特征峰的出现说明存在一定的副反应^[9]。

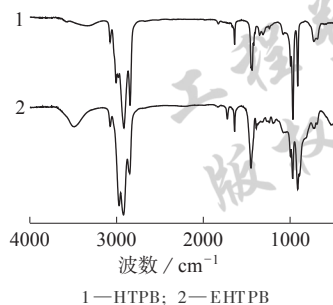


图 1 HTPB 和 EHTPB 的 FTIR 谱图

图 2 为 BADCy/EHTPB(60/40) 体系固化前后的 FTIR 谱图。由图 2 可以看出, 位于 2273 、 2235 cm^{-1} 处的一 OCN 基强吸收峰固化后几乎完全消失, 而环氧基团的吸收峰在固化反应后也大大减弱, 在 1560 、 1365 cm^{-1} 处的三嗪环吸收峰大大加强。

改性树脂固化反应前后谱图变化很大, 说明其

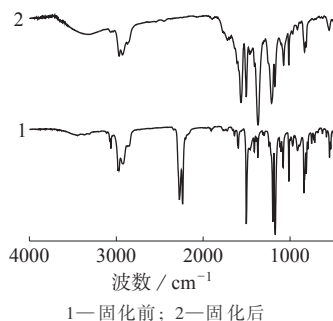
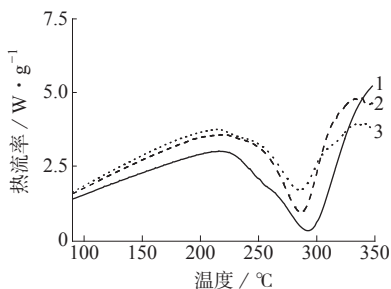


图 2 BADCy/EHTPB(60/40) 体系固化前后的 FTIR 谱图

反应较为复杂, 但固化反应主要是一 OCN 基的自聚反应及环氧基团与一 OCN、端羟基与一 OCN 的反应^[10]。环氧基及羟基参与固化反应可以在一定程度上降低三 环的交联密度, 从而将会影响体系的性能。

2.2 EHTPB 改性 BADCy 体系的反应性

图 3 是 BADCy 及含有不同质量分数 EHTPB 的改性体系的 DSC 曲线。BADCy 及其改性体系的 DSC 曲线上均有一个放热峰, BADCy 及含有 20% 和 40% EHTPB 的改性体系的峰顶温度 (T_p) 分别为 294.0 、 286.7 、 285.3°C 。 T_p 随着 EHTPB 含量的增加向低温方向移动, 表明 EHTPB 的加入对 BADCy 的固化反应具有一定的催化作用, 使得 BADCy 的固化反应向低温移动。活性氢可作为氰酸酯固化反应的催化剂, EHTPB 所具有的活性端羟基对于 BADCy 的三聚成环反应有一定的促进作用。从上述 FTIR 谱图的分析可以看出, EHTPB 比 HTPB 具有更高的活性羟基含量, 可以预计 EHTPB 具有更强的催化作用。一般认为, 活性羟基可与氰酸酯基反应生成亚胺碳酸酯的中间结构从而对生成三嗪环的反应起到催化作用。



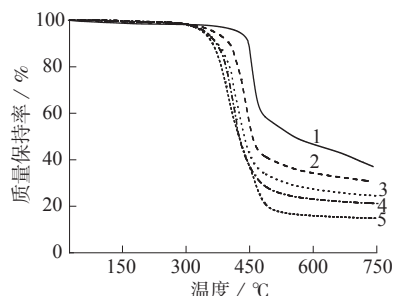
1—BADCy; 2—BADCy/EHTPB(80/20); 3—BADCy/EHTPB(60/40)

图 3 BADCy 及其改性体系的 DSC 曲线

2.3 BADCy 及 BADCy/EHTPB 固化产物的热稳定性

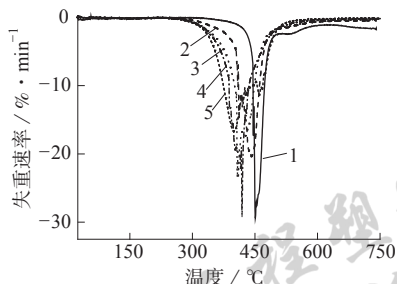
图 4 和图 5 分别为 BADCy 及不同质量配比的 BADCy/EHTPB 固化产物的 TGA 和 DTG 曲线。由图 4 可见, EHTPB 的加入使得固化产物的热稳定性有一定程度下降, 这是由于 EHTPB 的加入导致三嗪环交联密度降低和柔性结构增加, 降低了体系刚性, 从而使得耐热性下降。纯 BADCy 及 EHTPB 含量 10%、20%、30%、40% 固化产物的外推起始热分解温度分别为 443.4 、 407.8 、 390.9 、 380.8 、 362.0°C , 其最大热分解温度分别为 450.7 、 443.6 、 410.0 、 418.9 、 399.0°C 。起始热分解温度虽有所降低, 但仍保持在 350°C 以上, 最大热分解温度均在 380°C 以

上,体系仍然保持相对较好的热稳定性。另外,随着 EHTPB 含量的增加,热稳定性下降变化趋势减小。这可能同体系中生成了亚胺碳酸酯和恶唑烷酮等耐热性结构有关^[12]。



1—BADCy; 2—BADCy/EHTPB(90/10); 3—BADCy/EHTPB(80/20);
4—BADCy/EHTPB(70/30); 5—BADCy/EHTPB(60/40)

图4 BADCy及其改性体系的TGA曲线

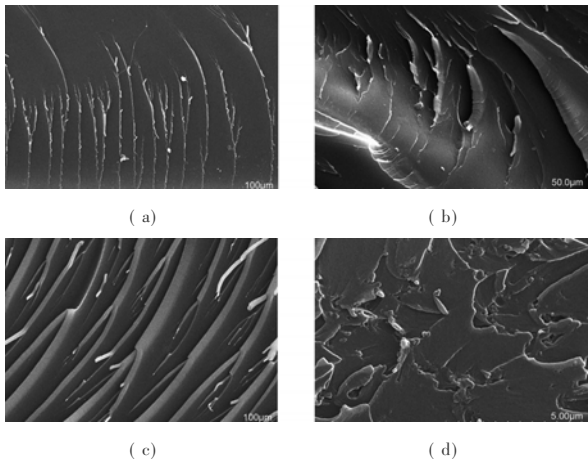


1—BADCy; 2—BADCy/EHTPB(90/10); 3—BADCy/EHTPB(80/20);
4—BADCy/EHTPB(70/30); 5—BADCy/EHTPB(60/40)

图5 BADCy及其改性体系的DTG曲线

2.4 BADCy及BADCy/EHTPB固化产物的断面形貌

图6为BADCy及其改性体系固化产物的断面SEM照片。由图6可以看出,由于BADCy自身可发生一定的延性形变,在断面出现了少量撕裂的卷边,



(a) (b)

(c) (d)

a—纯BADCy树脂河流断面; b—纯BADCy树脂切窝断面;

c—含20% EHTPB树脂河流断面; d—含20% EHTPB树脂切窝断面

图6 BADCy及其改性体系固化产物的冲击断面SEM照片

但其长径比较低,固化产物的断面形貌整体较为光滑,仍表现为典型的脆性断裂;添加20% EHTPB改性树脂断口的河流状断面上有长径比较高的拔出物产生,冲击断口表面更为粗糙,存在大量韧窝和应力发白区域,发白现象是由诱发的银纹和剪切带对光线的散射造成的,而银纹和剪切带的产生和发展消耗大量能量,这表明EHTPB的加入明显改善了氰酸酯树脂的韧性^[13]。

2.5 BADCy及BADCy/EHTPB固化体系的力学性能

图7是EHTPB含量对改性树脂固化体系拉伸强度和断裂伸长率的影响曲线。由图7可见,随着EHTPB含量的增加,改性树脂固化体系的拉伸强度逐渐下降而断裂伸长率逐渐上升。当EHTPB质量分数达到40%时,断裂伸长率提高达150%。这是因为EHTPB的加入为固化体系引入了柔性链段,同时引入的端羟基和环氧基可以与氰酸酯基发生反应,降低了体系三环的交联密度,进而降低了体系的脆性和刚度,提高了体系的韧性。

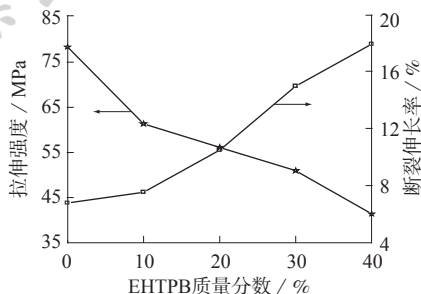


图7 EHTPB含量对改性树脂拉伸性能的影响

2.6 BADCy及BADCy/EHTPB固化产物的WAXD分析

图8是室温下BADCy及EHTPB改性固化产物的WAXD谱图。改性前后固化体系的谱图变化不大,均没有明显的衍射峰,说明改性前后体系均为无定形结构。EHTPB的加入对固化体系的聚集态基本没有影响,但是EHTPB的加入使得拱形峰的峰值向低角度略微偏移,这表明改性前后的聚合物在交联状态上存在差异。计算可得出BADCy和BADCy/EHTPB(90/10)固化体系的平均链段间距分别为0.513 nm和0.524 nm^[14]。改性体系的链段间距比纯BADCy体系稍有增加,这表明改性树脂体系的交联密度比纯树脂体系有所降低,这与前述EHTPB的加入降低了体系的交联密度、改善树脂体系韧性的分析是一致的。

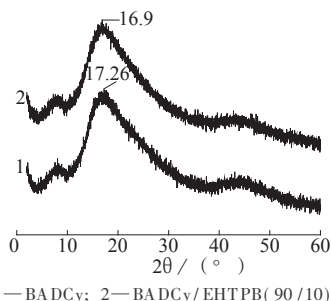


图8 BADCy 及其改性体系的 WAXD 谱图

3 结论

采用 EHTPB 改性 BADCy 可提高固化产物的韧性。DSC 分析表明, EHTPB 的加入对于固化反应具有明显的催化作用, 添加质量分数为 40% 的 EHTPB 可使固化反应向低温移动约 10℃。力学性能测试表明, EHTPB 的加入明显改善了体系的韧性, 当 EHTPB 的质量分数达到 40% 时, 断裂伸长率提高达 150%。从改性前后树脂体系冲击断面 SEM 照片可以看出, 改性后的树脂断面出现大量韧窝和具有较高长径比的拔出物, 与纯 BADCy 固化产物相比, 韧性明显提高。WAXD 分析结果表明, 由于 EHTPB 的加入降低了树脂体系的交联密度, 使得平均链段间距增大。TGA 测试表明, EHTPB 的加入在改善树脂体系韧性的同时不显著降低树脂体系的热稳定性, 是一种有效的增韧方法。

参考文献

- [1] Li W F, Liang G Z, Xin W L. Triazine reaction of cyanate ester resin systems catalyzed by organic tin compound: Kinetics and mechanism[J]. Polymer International, 2004, 53: 869 - 876.
- [2] Goertzen W K, Kessler M R. Thermal and mechanical evaluation

- of cyanate ester composites with low-temperature processability [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2007, 38: 779 - 784.
- [3] Sheng X, Akinc M, Kessler M R. Cure kinetics of thermosetting bisphenol E cyanate ester[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2008, 93: 77 - 85.
- [4] Hayes B S, Seferis J C, Parker G A. Rubber modification of low temperature cure cyanate ester matrices and the performance in glass fabric composites[J]. Polymer Engineering and Science, 2000, 40(6): 1344 - 1349.
- [5] Feng Y, Fang Z P, Gu A J. Toughening of cyanate ester resin by carboxyl terminated nitrile rubber[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2004, 15: 628 - 631.
- [6] Shi H H, Fang Z P, Gu A J, et al. Carboxyl-terminated butadiene-acrylonitrile rubber modified cyanate ester resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106: 3098 - 3104.
- [7] 孙捷, 郑元锁, 王蕾, 等. 不同分子量端羟基聚丁二烯的环氧化改性研究[J]. 现代化工, 2007, 27(2): 331 - 333.
- [8] 张小华, 徐伟箭, 欧卫华, 等. 端羟基聚丁二烯液体橡胶的环氧化研究[J]. 热固性树脂, 2004, 19(2): 14 - 16.
- [9] 孙捷, 郑元锁, 高国新, 等. 用过氧乙酸原位法合成环氧化端羟基聚丁二烯[J]. 合成橡胶工业, 2008, 31(4): 286 - 289.
- [10] 赵磊, 梁国正, 孟季茹, 等. 环氧树脂改性氰酸酯树脂基复合材料[J]. 工程塑料应用, 2000, 28(3): 7 - 9.
- [11] Wooster T J, Abrol S, MacFarlane D R. Cyanate ester polymerization catalysis by layered-silicates[J]. Polymer, 2004, 45: 7845 - 7852.
- [12] 王旭东. 环氧树脂改性氰酸酯体系研究[J]. 工程塑料应用, 2006, 34(7): 13 - 16.
- [13] 杨洁颖, 梁国正, 任鹏刚, 等. 氰酸酯/环氧树脂体系的研究[J]. 航空材料学报, 2004, 24(3): 21 - 25.
- [14] Pan G Y, Du Z J, Zhang C, et al. Synthesis, characterization, and properties of novel novolac epoxy resin containing naphthalene moiety[J]. Polymer, 2007, 48: 3686 - 3693.

MODICATION OF BISPHENOL A DICYANATE ESTER BY EPOXIDIZED HYDROXYL-TERMINATED POLYBUTADIENE

Liu Jing¹, Yuan Zuanru², Ma Wanxiang¹, Hu Baixing¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China;

2. Modern Analysis Center, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

ABSTRACT Epoxidized hydroxyl-terminated polybutadiene (EHTPB) was used as a modifier for bisphenol A dicyanate ester (BADCy) to improve its toughness. The effect of EHTPB on the curing behavior of the resin was developed by differential scanning calorimetry. Results showed that addition of EHTPB had a catalytic effect on the curing behavior of BADCy. Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscope and WAXD were employed to study the structure of the modified resins and the toughening mechanism was also discussed. Thermogravimetry analysis and tensile test were used to study the thermal and mechanical properties of the resins. The results showed that the addition of EHTPB resulted in improved toughness while maintaining relatively good thermal stability.

KEYWORDS epoxidized hydroxyl-terminated polybutadiene, cyanate ester, modification