

环氧树脂 / 氰酸酯树脂共混物的热性能与吸湿性能

刘 琳 戴光宇 李文峰

(同济大学材料科学与工程学院, 上海 200092)

摘要 研究了氰酸酯树脂(CE) 改性环氧树脂(EP) 的热性能和吸湿性能。结果表明, 一定量的 CE 可以显著提高 EP/CE 共混物的耐热性, 同时其吸水率远低于常见的 EP 体系。当加入质量分数 50% 的 CE 时, 共混物的玻璃化转变温度(T_g) 提高至 210℃, 沸水浸泡 48 h 后共混物的吸水率仅为 1.37%, 扩大了 EP 的应用领域。

关键词 环氧树脂 氰酸酯树脂 耐热性能 吸水率

树脂基复合材料具有比强度和比刚度高、可设计性强、抗疲劳断裂性能好、耐腐蚀、结构尺寸稳定性好、可以大尺寸成型等特点, 可应用于航空航天、电子封装等领域^[1]。环氧树脂(EP) 作为一种热固性树脂已经广泛应用在涂料、粘合剂和浇铸基体树脂等领域中, 当作为高性能热固性树脂基体材料使用时, 由于其固化物中含有羟基等极性基团, 因而表现出较差的热稳定性和较高的吸水率, 从而限制了其应用领域^[2]。

D. A. Shimp 和 B. S. Kim 等^[3-4]指出, 氰酸酯树脂(CE) 可以作为一种不含活泼氢的 EP 固化剂, 可以使 EP 的玻璃化转变温度(T_g) 高于一般的 EP 体系, 同时使 EP 的吸水率更低。另外, 由于不使用胺类固化剂, 体系的毒性也大为降低^[5]。

笔者采用热分析及其它分析测试手段, 表征了所制 EP/CE 共混物的热性能和吸水率, 并研究了不同组分分配比对共混物热性能和吸水率的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

EP: 双酚 A 二缩水甘油醚型(DGEBA DER - 331), 美国陶氏化学公司;

CE: 双酚 A 型二氰酸酯(BADCy HF - 1), 上海慧峰科贸有限公司;

N, N-二氨基二苯甲烷(DDM): 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司。

图 1 为 EP、CE 及 DDM 的结构式。

1.2 主要设备、仪器

热失重(TG) 分析仪: NETZSCH STA 449C 型, 德国耐驰公司;

动态力学分析(DMA) 仪: TA DMA Q800 型, 美国 TA 公司;

差示扫描量热(DSC) 仪: TA Q100 型, 美国 TA 公司。

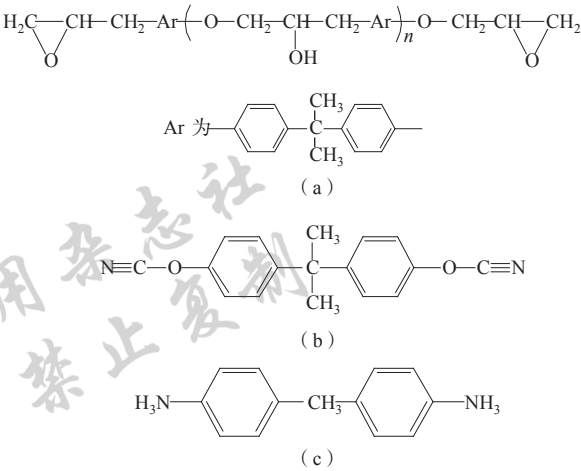


图 1 EP、CE 及 DDM 单体结构式

1.3 试样制备

将 EP 和 CE 按表 1 的配方称量, 在烧杯中加热至 90℃并混合均匀, 然后倒入预先加热至 100℃的模具中, 并在 100℃下抽真空脱气 10 min 后放入电子干燥箱中进行固化。固化工艺为 150℃/1 h + 180℃/1 h + 200℃/2 h, 后固化工艺为 240℃/4 h。将固化物放在干燥箱中冷却至室温, 制得 CE 含量不同的 EP/CE 共混物试料。

表 1 EP/CE 的配比

编 号	EP 质量分数 /%	CE 质量分数 /%
EC - 0	0	100
EC - 1	10	90
EC - 2	20	80
EC - 3	30	70
EC - 4	40	60
EC - 5	50	50
EC - 6	60	40
EC - 7	70	30
EC - 8	75	25
EC - 9	100	0

注: EC - 9 体系采用 DDM 固化。

1.4 性能测试

DSC 测试: 测试温度为 50 ~300℃, 升温速率为 5 K/min, N₂ 气氛保护;

TG 分析: 测试温度为 50 ~800℃, 升温速率为 20 K/min, N₂ 气氛保护;

DMA 测试: 采用三点弯曲模式, 测试温度为 100 ~320℃, 升温速率为 5 K/min, 频率为 1 Hz, 振幅为 10 μm。试样尺寸 60 mm ×10 mm ×4 mm;

吸水率测定: 将一定量 EP/CE 共混物试样浸泡在 100℃ 水浴中, 每隔一定时间将其取出, 待表面水分挥发后, 进行称重, 精确至 0.1 mg。

2 结果与讨论

2.1 EP/CE 共混物的固化过程

利用 DSC 研究了 EP/CE 共混物的固化过程, 如图 2 所示。从图 2 可以看出, 在 EP 中加入不同量的 CE, 共混物的固化过程不尽相同。加入较多的 CE 后, 共混物的固化放热峰后移, 同时总放热量下降, 结合前文^[6], 当共混物中 CE 含量较多时, 固化的产物多为三 环结构; 而当 EP 含量较多时, EP 与三 环结构互相反应, 其固化产物为异氰酸酯脲和恶唑烷酮结构, 因此放热量较大。另外, 由于 EP 与三 环之间的反应比三 环的生成更加容易发生, 需要的活化能更低, 因而 EC-8 体系的固化放热峰比 EC-5 提前。所以在确定 EP/CE 共混物的固化工艺时, 应根据两者的不同配比选择不同的固化工艺。

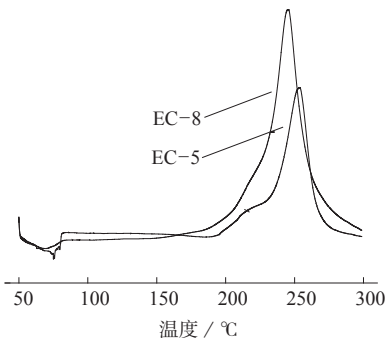


图 2 EP/CE 共混物固化过程的 DSC 曲线

2.2 EP/CE 共混物的热稳定性

EP/CE 共混物的热稳定性主要采用 TG 测试来表征, 引入表观热分解温度^[7], 计算公式如下所示:

$$T_{ATD} = T_1 - \frac{3}{7}(T_2 - T_1) \tag{1}$$

式中: T_{ATD} ——表观热分解温度, ℃;
 T_1 ——质量损失 15% 时的温度, ℃;
 T_2 ——质量损失 50% 时的温度, ℃。

表 2 列出了 TG 测试中各不同配方体系的 T_{ATD} 。图 3 为不同配方体系的 EP/CE 共混物的 TG 曲线。

表 2 不同配方体系的 EP/CE 共混物的 T_{ATD}

项 目	EC-0	EC-3	EC-5	EC-6	EC-7	EC-9
T_{ATD} /℃	434	388	390	397	414	384

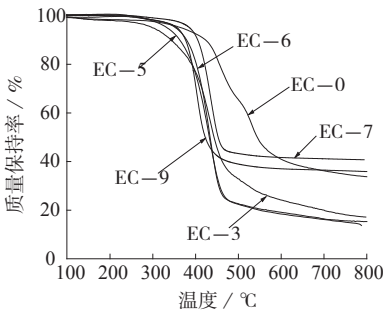


图 3 不同配方体系的 EP/CE 共混物的 TG 曲线

结合表 2 和图 3, 可以发现不同配方体系的起始分解温度都比较相近(300℃附近), 但是其分解的历程却各不相同。由表 2 可知, 就 T_{ATD} 反映的树脂耐热性来看, CE 的耐热性较好为 434℃, 而采用 DDM 固化的 EP 仅为 384℃, 其它 EP/CE 共混物的热分解温度均高于纯 EP。添加少量的 CE 就能使共混物的耐热性得到提高, 例如添加质量分数为 30% 的 CE(EC-7 体系), 其共混物的分解温度提升至 414℃; 而加入较多的 CE 时, 其共混物的耐热性并没有继续提高, 而是略有降低。这与共混物的结构有关。根据两者的共固化反应机理^[6], 当 CE 含量较少时, 共混物的主要结构为恶唑烷酮五元杂环结构; 而当 CE 含量较多时, 共混物的主要结构为异氰尿酸结构。异氰尿酸结构的耐热性低于恶唑烷酮结构和纯 CE 的三 环结构, 但是仍高于以聚醚结构为主要成分的纯 EP。因此采用 CE 改善 EP 的耐热性可根据实际需要选取适当的配比, 从而得到具有一定耐热性的 EP/CE 共混物。

2.3 EP/CE 共混物的动态力学性能

(1) 储能模量

利用 DMA 可表征 EP/CE 共混物的力学性能特别是储能模量即材料的强度在不同温度下的变化情况。表 3 列出了各配方体系在 100℃ 和 200℃ 时的储能模量及由储能模量曲线确定的 T_g 。图 4 为 CE 对 EP/CE 共混物储能模量的影响。

由表 3 和图 4 可以发现, 在 EP 中加入 CE 可以显著提升 EP/CE 共混物在高温下的储能模量, 其中 EC-0 体系在 T_g 附近出现短暂的上升, 这是由于试

样本固化不完全造成的,因此在 100℃下其实际的储能模量和 EC-3 体系相近,都远高于纯 EP(常见 EP 体系的 T_g 一般为 160 ~200℃^[8])。而 200℃ 的温度已经高于 EP 的 T_g ,但在此温度下除 EC-7 体系和 EC-8 体系外,其配方体系均能保持一定的储能模量,其中 EC-3 体系高达 1877 MPa,EC-5 体系高达 1369 MPa。从 T_g 的角度看,EC-3 体系和 EC-5 体系远高于 EC-7、EC-8 体系,后两者与一般胺类固化剂固化的 EP 的 T_g 相近,可见加入较多的 CE 可以大幅度提高 EP 在高温下的储能模量和 T_g 。

表 3 不同配方体系的储能模量在不同温度下的变化情况

项 目	EC-0	EC-3	EC-5	EC-7	EC-8
100℃ 储能模量 /MPa	2402	2481	2057	2112	1720
200℃ 储能模量 /MPa	1941	1877	1369	81	26
T_g /℃	258	215	200	166	162

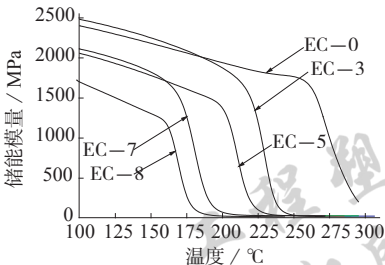
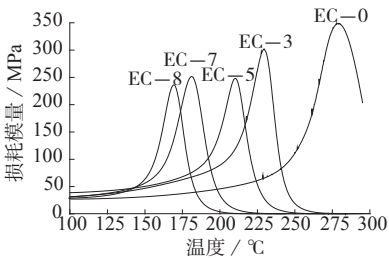


图 4 CE 对 EP/CE 共混物储能模量的影响

(2) 损耗模量

由损耗模量确定的 T_g 如图 5 所示。由图 5 可以看出,在 100 ~300℃ 范围内,各配方体系均出现了损耗模量峰,而且随 CE 用量的增加而增加,由损耗模量确定的 T_g 也逐渐升高,从 EC-8 体系的 169℃ 提高到 EC-3 体系的 229℃,而纯 CE 的 T_g 高达 278℃。这种 T_g 的提高主要来自于 EP/CE 共混物固化结构的变化,在纯 EP 中聚醚为其主要结构,因此耐热性能较差。但是加入 CE 后,共混物固化后以恶唑烷酮和三 网络为主要结构,因此其耐热性得到大幅度的提高。



T_g : EC-0 = 278℃; EC-3 = 229℃; EC-5 = 210℃;
EC-7 = 181℃; EC-8 = 169℃

图 5 CE 对 EP/CE 共混物损耗模量的影响

2.4 EP/CE 共混物的吸湿性能

吸水率是影响高性能热固性树脂应用的一个重要因素,由于含有较多羟基等极性基团,EP 的吸水率较高,限制了其应用范围。常见的 EP 固化物的吸水率均在 2.0% 以上,部分体系甚至达 5% ~ 6%^[8]。CE 含量对 EP/CE 共混物吸水率的影响如图 6 所示。

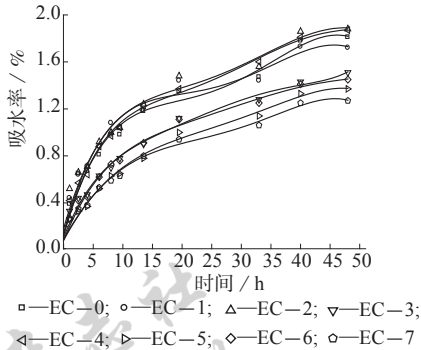


图 6 CE 含量对 EP/CE 共混物吸水率的影响

由图 6 可以发现,加入 CE 的 EP/CE 共混物的吸水率都较低,部分体系的吸水率甚至低于纯 CE,其中 EC-7 体系和 EC-5 体系的吸水率最低,分别为 1.27% 和 1.37%。这是因为,EP/CE 共混物在固化反应中生成了五元杂环恶唑烷酮,填充了 EP、CE 固化网络中的自由体积所形成的空间,同时体系中的羟基含量也大为降低,因此在湿热条件下共混物的吸水率降低。

3 结论

(1) 将 EP 和 CE 按化学计量比 1 : 1 混合,可以制得具有较高耐热性和较低吸水率的 EP/CE 共混物。这种共混物可以满足航空航天等领域对高性能热固性树脂基体的要求。

(2) 可以根据性能要求并结合成本等因素调节 EP 和 CE 的比例,以适应不同场合的使用要求。

参考文献

[1] 刘琳,戴光宇,李文峰. 航空航天用高性能热固性树脂基体应用及研究进展[J]. 中国塑料,2008,22(4): 9-12.
[2] 黄丽,王琛,洪旭辉. 环氧树脂/氰酸酯共固化体系热性能的研究[J]. 北京化工大学学报:自然科学版,2007,34(2): 164-168.
[3] Shimp D A, Christenson J R, Ising S J. 34th Int. SAMPE symposium[C]. Reno: SAMPE, 1989: 222-233.
[4] Kim B S. Effect of cyanate ester on the cure behavior and thermal stability of epoxy resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 65(1): 85-90.
[5] Hamerton I. Chemistry and technology of cyanate ester resin[M].

Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1994.

- [6] 刘琳,戴光宇,李文峰,等. 环氧树脂/氰酸酯树脂共混物的结构与性能研究[J]. 工程塑料应用, 2008, 36(10): 1-5.

- [7] 赵祖兵,张旭玲,曾繁涤. 含三 环的酸酐固化剂合成及其环氧固化物性能研究[J]. 中国胶粘剂, 2007, 16(10): 17-19.
- [8] 陈平. 高性能树脂基体[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.

HEAT RESISTANT AND MOISTURE ABSORPTION PROPERTY OF EPOXY/CYANATE ESTER BLEND

Liu Lin, Dai Guangyu, Li Wenfeng

(School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

ABSTRACT Cyanates resin (CE) was adopted to improve heat resistance and moisture absorption property of epoxy (EP). The results showed that, the heat resistance property of EP was improved and its moisture absorption property was lower than other familiar EP system when CE was added. Especially when the content of CE was 50%, the glass transition temperature (T_g) increased to 210℃, and after 48 h in boiling water, the moisture absorption of EP/CE blend was only 1.37%, which enlarged the application scope of EP.

KEYWORDS epoxy resin, cyanate ester, heat resistance property, moisture absorption property

全生物降解聚乳酸阻燃母料河北问世

我国在全生物降解聚乳酸 (PLA) 塑料阻燃技术开发上取得突破。近日石家庄金迪化工科技有限公司宣布,全生物降解 PLA 塑料添加了该公司新研发的阻燃母料后,具有良好的耐热、难燃和低烟雾性能。这项阻燃技术的开发将提升 PLA 的使用性能,为 PLA 生物降解塑料扩大应用领域创造了条件。

据了解,全生物降解 PLA 是将大豆、玉米淀粉等原料,经生物聚合技术处理提炼而成的一种生物降解塑料产品。随着人们环保意识的不断增强,以及原油等不可再生资源的逐步减少,PLA 因具有原料来源丰富、可再生、可降解、生产所需的能耗低、二氧化碳排放少等众多优势,产业规模正在逐步扩大。此前,韩国 BMP 株式会社采用稻壳、糠麸、甜菜、土豆等为原料,研发出一种较先进的 PLA 合成技术,并在韩国南部顺川市投资建设了年生产能力 2.4 万 t 的 PLA 生产厂,计划于 2009 年 6 月份开工生产。为了提高 PLA 的使用性能,使这种生物降解塑料应用到更多领域,韩国 BMP 株式会社委托石家庄金迪化工科技有限公司为其研究开发阻燃、抗菌、耐温、吹塑成型的 PLA 技术。

2008 年 5 月,双方签订了技术合作协议。此后金迪化工即把生物塑料阻燃技术作为重点攻关项目,经过半年多的时间,成功开发出 PLA 塑料阻燃技术,比协议预期的时间提前了半年。这种阻燃 PLA 母粒采用经过特殊表面处理的超细无机粉体与硅系阻燃剂协效后共混,通过大长径比平行双螺杆挤出机挤出造粒,外观光滑,有着冰块一般的光泽度。

作为国内首家以塑料阻燃技术为专业研究方向的科技型企业,金迪化工科技有限公司近年来承担了多项国家科技攻关计划项目,其研究开发的高浓缩塑料阻燃母粒造粒工艺、纳米氢氧化镁母粒、超细粉体表面改性等多项技术获得国家专利。

(慧聪网)

LRM 模制纤维增强热塑性聚合物的轨道应用

总部位于佛罗里达 ROCKLEDGE 的 LRMI Industries 工业

公司被东方铁路公司选中以制造用于全国电气铁路的热塑性复合基建部件。LRM 特有的全自动 TPFTermoPlastic-Flowforming™ 工艺可用于模制长纤维增强热塑性复合部件,从而可替代原有铁路上由木材、钢铁或传统玻纤的铁路设施。

LRM 公司将会于 2009 年开始进行部件制造。

LRM 公司的 TPFTermoPlasticFlowforming™ 技术可使制造过程中仅产生极少量的废品,所有多余的材料将会被再次回收利用。此环境友好工艺将会用于制造可完全回收的最终产品。

东方铁路公司的总裁 Mickey Morales 说道:“LRM 是富含创新精神的领先公司,拥有独特的技术以及先进的设施。他们是为我们提供用于国家铁路系统的长期,耐久性设施部件的理想合作伙伴。”

LRM 和东方铁路公司目前正处于对将于 2009 年进行项目的设计阶段。

(慧聪网)

SABIC 超高分子量聚乙烯新品 2009 年登场

SABIC 欧洲以 SABIC UHMWPE 为商标名在聚烯烃系统产品中开发了一种超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 产品。SABIC UHMWPE 的推出包含之前的市场化推广以及将于 2009 年 1 月新产品的推出。

SABIC 始终致力于创新和客户需求。通过 UHMWPE 扩展现在的聚乙烯系列产品是此承诺的范例。我们的目标之一是通过推出新材料以占据市场份额,尤其是具有高附加值的应用领域中,” SABIC UHMWPE 的商业开发经理 Peter Taekx 谈道。“一项市场分析表明对于 UHMWPE 而言,其潜在的快速领域是应用在需求高耐摩擦、磨损和腐蚀的领域中。”

由于 SABIC UHMWPE 的高冲击强度和耐磨性,它是应用于许多领域的理想材料:如包装中的轴承、导轨和传输系统以及铁路货车和卡车中的灌装系统、密封、阀门、泵、过滤板、衬里等。

(中塑在线)