

氰酸酯树脂/环氧树脂共混物的结构与性能研究

刘琳 戴光宇 李文峰 王 翀

(同济大学材料科学与工程学院, 上海 200092)

摘要 采用原位红外光谱法确定了氰酸酯树脂(CE)/环氧树脂(EP)体系的共固化反应机理,研究了非催化条件下EP含量对产物结构的影响,并且研究了不同配比的CE/EP共混物的结构与性能之间的关系。研究表明,随EP含量的增加,产物中恶唑烷酮含量增加,相应浇注体的冲击性能有明显提高,但弯曲性能略有下降;凝胶点测试表明,EP可以有效促进CE的固化反应。

关键词 氰酸酯树脂 环氧树脂 反应机理 结构与性能

树脂基复合材料具有比强度和比刚度高、设计性强、抗疲劳断裂性好、耐腐蚀、结构尺寸稳定、可以大尺寸成型等特点,能够满足航空航天、电子封装等领域对材料的要求^[1]。目前广泛应用的热固性复合材料树脂基体主要有环氧树脂(EP)、酚醛树脂、双马来酰亚胺树脂、聚酰亚胺树脂,以及越来越受到关注的氰酸酯树脂(CE)等。EP具有优良的加工性能、力学和物理性能及价格低廉等优点,从而作为涂料、胶粘剂、复合材料树脂基体和电子封装材料等被广泛应用于机械、电子电气、航空航天等领域^[2]。

CE因其高交联密度而带来一定的脆性,成为阻碍其在实际生产、生活中广泛应用的因素之一,因此改善其韧性成为CE改性领域中最重要课题之一。采用EP改性CE可以有效地提高CE的韧性,且体系的其它性能也没有明显降低。从20世纪90年代初至今,很多学者对CE/EP体系做了一定的研究工作。D. A. Shimp等^[3-4]首先进行了开创性的研究,而后C. A. Fyfe等^[5-7]对此做了进一步的研究。笔者采用傅立叶变换红外光谱(FTIR)法对CE与EP的反应过程进行了描述,表征了不同体系的性能,并解析了体系的结构与性能之间的关系。

1 实验部分

1.1 原材料

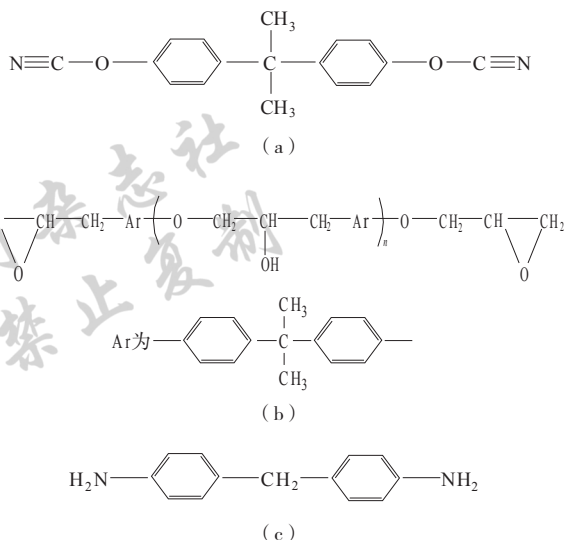
EP: 双酚A二缩水甘油醚(DGEBA D. E. R. - 331),其结构式见图1,美国陶氏化学公司;

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

N,N-二氨基二苯甲烷(DDM): 化学纯,其结构式见图1,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器、设备

FTIR 仪: Nicolet 470 型,美国 Nicolet 公司;



a—CE; b—EP; c—DDM

图1 CE、EP及DDM的结构式

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

热机械分析仪: TA DMA Q800 型,美国TA公司;

冲击试验机: Charpy X CJ-50 型,河北承德市试验机厂;

微机控制电子万能试验机: CMT 4210 型,深圳市新三思材料检测有限公司。

1.3 共混物浇注体的制备

将EP和CE按表1配比称量,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,在100℃下进行真空脱泡处理10 min后,放入干燥箱中,在固化工艺为150℃/1 h + 180℃/1 h + 200℃/2 h下进行固化,后固化工艺为240℃/4 h。固化后试样随干燥箱冷却至室温。

表 1 CE/EP 体系配比

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

1.4 性能测试

FTIR 测试: 取少量 CE/EP 共混物(EC - 5) (室温下呈蜡状固体) 与 KBr 混合压片, 将样品放入 FT-IR 仪中的可控温样品池中进行固化, 同时观察其 FTIR 谱图; 光谱采集间隔为 10 s, 采用 8 次扫描和 4 cm⁻¹ 的分辨率。

力学性能测试: 弯曲强度按 GB/T 9341 - 2000 测试, 试样尺寸为 80 mm ×10 mm ×4 mm; 冲击性能按 GB/T 1843 - 1996 测试, 试样尺寸为 55 mm ×4 mm ×4 mm。

凝胶点测试: 将 EP 和 CE 在常温下按照一定比例混合, 取 5 g 装入试管中, 然后将其放入 180℃ 恒温油浴中, 开始计时, 以试管内共混物拉丝不断判断凝胶点。

2 结果与讨论

2.1 反应机理的确定

图 2、图 3 分别为 CE(EC - 0) 及 CE/EP 共混物(EC - 5) 在 200℃ 下固化的 FTIR 谱图。对比图 2、图 3 可以发现:

- (1) 1500 cm⁻¹ 处的苯环特征峰, 其强度在反应过程中无变化, 可作为定量分析的内标峰;
- (2) CE 在 2235、2270 cm⁻¹ 处的特征吸收峰强度随反应时间的延长而逐渐降低, 当加入 EP 后, 在反应时间为 50 min 时该峰消失, 证明其已经全部反应。CE(EC - 0) 及 CE/EP 共混物(EC - 5) 均在 1365、1565 cm⁻¹ 处出现特征峰, 说明均有三 环生成;
- (3) CE/EP 共混物(EC - 5) 中的 EP 特征峰在 915 cm⁻¹ 处的强度随反应时间的延长而逐渐减弱。反应初期在 1645、1680 cm⁻¹ 附近出现特征峰, 表明体系中生成了氨基甲酸酯类化合物;
- (4) 反应中后期出现在 1458、1700 cm⁻¹ 处的特征峰表明烷基异氰酸脲酯的存在, 反应后期出现在

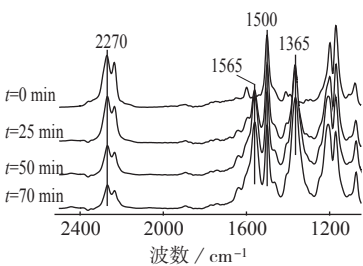
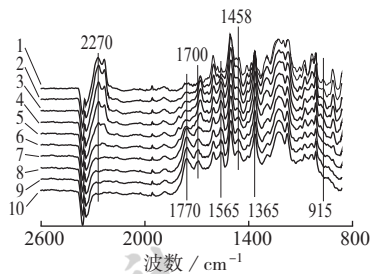


图 2 CE(EC - 0) 在 200℃、不同固化时间时的 FTIR 谱图



1—0 min; 2—10 min; 3—20 min; 4—30 min; 5—40 min;
6—50 min; 7—60 min; 8—70 min; 9—80 min; 10—90 min

图 3 CE/EP 共混物(EC - 5) 在 200℃、不同固化时间时的 FTIR 谱图 1770 cm⁻¹ 处的特征峰是恶唑烷酮的吸收谱带。

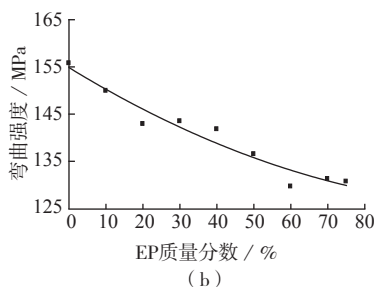
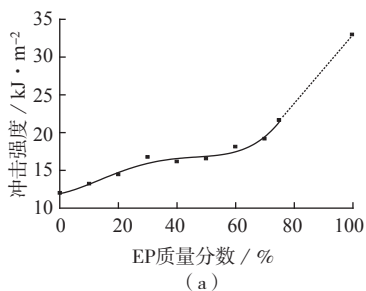
根据以上分析, 可以确定 CE/EP 共混物的共聚机理为: 首先 EP 与 CE 及体系中少量的杂质生成了氨基甲酸酯类化合物, 然后是三 环的生成反应, 随后三 环与 EP 反应生成异氰酸脲酯及恶唑烷酮结构, 因此在体系中加入 EP 后, 三 环的含量(以 1365 cm⁻¹ 或 1565 cm⁻¹ 处的峰强度计算) 呈现先增加后减小的趋势。CE、EP 共固化体系最终产物的组成主要是恶唑烷酮和三 环结构。

2.2 CE/EP 共混物的力学性能

图 4 示出 EP 含量对 CE/EP 共混物力学性能的影响。由图 4a 可以看出, 随 EP 含量的增加, 共混物的冲击强度不断提高, 由纯 CE 的 11.97 kJ/m² 提高到 21.62 kJ/m² (EP 的质量分数为 75%), 提高幅度达 80.6%。由于纯 EP 本身无法固化, 故添加了 DDM 作为固化剂, 且固化工艺与 CE/EP 共混物有所区别, 因此其性能仅有参考意义。

从图 4b 可以看出, 共混物的弯曲强度随 EP 含量的增加而有所下降。纯 CE 的弯曲强度为 155.811 MPa, 当 EP 的质量分数为 40% 时, 体系的弯曲强度为 141.805 MPa, 降幅为 9.0%, 当 EP 的质量分数为 75% 时, 弯曲强度为 130.683 MPa, 降幅也仅达 12.9%, 可见 EP 的加入对 CE/EP 共混物弯曲强度的影响并不明显。

EP 的加入破坏了 CE 原有的三维网状交联结构, 降低了体系的交联密度, 因此其冲击性能有所提



a—冲击强度; b—弯曲强度

图4 EP含量对CE/EP共混物力学性能的影响

升,但是所生成的五元环恶唑烷酮结构本身的刚性较大,加之在EP的添加量较低时,体系的三维结构并没有受到破坏,生成了少量的恶唑烷酮,因此弯曲强度降低不明显,当EP用量较多时,交联结构破坏较多,因此弯曲性能进一步下降。

2.3 CE/EP共混物的凝胶点

在180℃下测定了不同配比的CE/EP共混物的凝胶点,结果见图5。由图5可以看出,随着EP的加入,CE/EP共混物的固化时间逐渐缩短,从纯CE的87 min缩短至EP质量分数为80%时的35 min,由此可见EP对CE的固化具有催化作用。加入少量EP即可大大缩短固化时间,例如加入质量分数为20%的EP时可以将共混物的固化时间缩短50%。随EP含量的继续增加,其固化时间继续缩短,但是变化不明显,例如加入质量分数为80%的EP时,仅比加入20%的EP缩短了9 min。

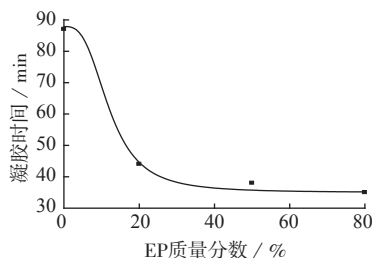


图5 180℃下EP对CE/EP共混物凝胶点的影响

3 结论

在CE中加入EP制备CE/EP共混物,可以有效地提高CE的韧性,同时也缩短了CE的凝胶时间,在实际应用中可以通过改变体系配比、固化时间和温度等手段达到控制产物组成结构、进而控制产品性能的目的,如果调整适当,则可以达到扩大CE使用领域、降低使用成本等目的,必将在未来航空航天用树脂基体领域及电子封装领域绽放出璀璨的光芒。

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] 陈祥宝. 高性能树脂基体[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998: 42.
- [3] Shimp D A, Haudoe F A, Ising S J. Co-reaction of epoxide and cyanate resins[C] // Carrillo G, Newell E D, Brown W D. 33rd Int Sampe Symposium, Anaheim: [s. n.], 1988: 754-767.
- [4] Bauer M, Bauer J. Networks from cyanic acid esters and glycidyl ethers[J]. Macromol Chem: Macromol Symp, 1989, 30: 1-11.
- [5] Fyfe C A, Niu J, Rettig S T, et al. NMR investigations of the possible cross reactions between cyanate and epoxy resin[J]. J Polym Sci: Polym Chem, 1994, 32: 2203-2221.
- [6] Grenier L M F. A study of the mechanisms and kinetics of the molten state reaction of non-catalyzed cyanate and epoxy-cyanate systems[J]. European Polymer Journal, 1995, 31(11): 1139-1159.
- [7] Martin M D, Ormaetxea M, Harismendy I, et al. Cure chemo-rheology of mixtures based on epoxy resins and ester cyanates[J]. European Polymer Journal, 1999, 35: 57-68.

STUDY ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF CYANATE/EPOXY ESTER BLENDS

Liu Lin, Dai Guangyu, Li Wenfeng, Wang Chong

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

ABSTRACT In situ FTIR was adopted to study the reaction mechanism of epoxy and cyanate ester co-cure reaction. The influence of epoxy on the structure and properties of the co-cure product with different ratios of epoxy and cyanate was studied. The results showed that, with the increasing of epoxy content in the system, the concentration of oxazolidone structure in the product was also increased as well as the impact strength, but the bending strength was decreased. Gel time of the system was shortened when adding epoxy to the system.

KEYWORDS cyanate ester, epoxy resin, reaction mechanism, structure and property