

偶联剂对氰酸酯树脂/二氧化钛复合材料 固化行为的影响

刘杰 顾媛娟 袁莉 梁国正

(苏州大学材料与化学化工学部材料工程系,苏州 215006)

摘要 通过凝胶时间和非等温差扫描量热(DSC)法研究了不同偶联剂处理的二氧化钛对氰酸酯树脂体系固化行为的影响,并且计算了反应活化能。结果表明,二氧化钛表面的化学性质对氰酸酯树脂的凝胶时间有非常明显的影响,二氧化钛的加入增加了体系的反应活化能,但是不能改变氰酸酯树脂的固化机理,与偶联剂 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)相比,偶联剂四异丙基二(二辛基亚磷酸酰氧基)钛酸酯(NDZ-401)对氰酸酯树脂的固化行为影响较大。

关键词 氰酸酯树脂 固化行为 偶联剂

金红石型二氧化钛(TiO_2)是一种重要的功能性矿物材料,具有较高的介电常数,与铁电类的陶瓷材料相比,具有极低的介电损耗^[1],有望成为制作高性能介电常数可调的聚合物基复合材料的添加剂。氰酸酯树脂(CE)以其较高的力学性能、优异的介电性能、耐湿热性能及良好的加工性能而广泛应用于在航空、航天、电子通讯等诸多领域,被认为是制备高性能功能/结构一体化材料的首选树脂品种^[2-3]。

对聚合物/无机填料复合材料而言,采用偶联剂对无机填料进行表面处理是获得填料与聚合物良好界面性能的常用方法,热固性树脂的固化行为在热固性树脂及其复合材料的研究和应用中具有重要意义。影响热固性树脂固化行为的因素有树脂本身、增强体(或填料)及偶联剂的化学性质等^[4-5]。

CE的一个突出特点是在固化过程中对周围的化学环境十分敏感,已有研究表明,CE的固化反应可以由金属离子和活泼氢催化^[6]。因此在研究CE/ TiO_2 复合材料中,有关 TiO_2 的表面处理对CE的固化行为的研究就显得很有必要。

1 实验部分

1.1 主要原料

TiO_2 : 38 μm ,金红石型,工业品,文昌锦山东里远东选矿厂;

CE: 双酚A型(BADCY),浙江上虞市化工有限公司;

γ -氨丙基三乙氧基硅烷: KH-550,南京曙光化工集团有限公司;

四异丙基二(二辛基亚磷酸酰氧基)钛酸酯: NDZ-401,南京曙光化工集团有限公司。

1.2 主要仪器

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nicolet 5700型,美国热电尼高力仪器公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Diamond型,美国PE公司;

凝胶时间测定仪: HG-B型,天津光华仪器厂。

1.3 样品制备

(1) TiO_2 的表面处理

将 TiO_2 于120℃烘箱中干燥3 h,再将干燥的 TiO_2 加入三口烧瓶中,然后加入一定量的无水乙醇,搅拌均匀,分别加入事先配制好的偶联剂KH-550或NDZ-401溶液于40~45℃水浴中高速搅拌1.5 h,抽滤,无水乙醇洗涤,在120℃真空干燥3 h,即得经不同偶联剂处理的表面改性 TiO_2 。

(2) CE/ TiO_2 样品制备

在烧杯中加入定量的CE,于100℃熔融,分别加入一定量的表面改性 TiO_2 和未处理的 TiO_2 ,机械搅拌10 min,取出冷却,备用。

1.4 测试与表征

FTIR测试: 将不同样品与KBr压片进行测试;

凝胶时间测试: 用平板小刀法测试140、160、180、200℃下的凝胶时间;

非等温DSC测试: 非等温DSC测试升温速率分别为5、10、15、20、25℃/min, N_2 气氛。

2 结果与讨论

2.1 TiO_2 表面的化学性质

图1、图2为 TiO_2 和经不同偶联剂表面改性的 TiO_2 的FTIR谱图。图1中1098 cm^{-1} 是 TiO_2 表面

的 Si—O—Si 键的吸收峰, 1371 cm^{-1} 是 TiO_2 表面通过化学键结合的甲基的吸收峰, 3440 cm^{-1} 附近的吸收峰是 N—H 的伸缩振动吸收, 524 cm^{-1} 处是 Ti—O 的吸收峰。图 2 中在 $500\sim1000\text{ cm}^{-1}$ 处出现了较宽的吸收峰, 笔者认为 Ti—O—Si 的吸收峰存在 TiO_2 本身的 Ti—O 键较宽的吸收峰中, 在 $1000\sim2000\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了一个较宽的吸收峰。通过图 1 和图 2 看出, TiO_2 表面已经存在了不同的偶联剂分子。

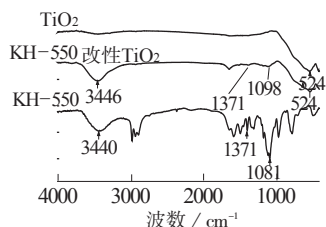


图 1 经 KH-550 表面改性 TiO_2 的 FTIR 谱图

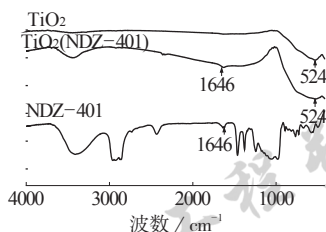


图 2 经 NDZ-401 表面改性 TiO_2 的 FTIR 谱图

2.2 凝胶时间分析

热固性树脂的固化过程是在热或催化剂的作用下, 低分子单体逐渐交联形成体型网络结构。通常将热固性树脂的固化分为凝胶点前和凝胶点后两个阶段, 在凝胶点前属于动力学控制阶段, 在凝胶点后符合扩散理论模型。因此, 对于所研究的体系先进行了凝胶时间测试。表 1 为不同偶联剂表面改性的 CE/ TiO_2 体系的凝胶时间。

表 1 不同偶联剂表面改性的 CE/ TiO_2 体系的凝胶时间 min

样 品	测试温度 / $^{\circ}\text{C}$			
	140	160	180	200
CE	365	200	70	20
CE/ TiO_2	178	56	20	9
CE/ TiO_2 (KH-550)	122	58	29	12
CE/ TiO_2 (NDZ-401)	67	34	25	9

从表 1 看出, 在较低的温度 (140°C) 下, 纯 CE 需要很长的时间才能凝胶, 约为 365 min, 远远高于含有 TiO_2 的体系。不同偶联剂改性 TiO_2 体系的凝胶时间有明显的不同, 经 NDZ-401 改性的 TiO_2 与 CE 体系的凝胶时间最短为 67 min, 随着温度的升高, 各体系的凝胶时间明显缩短, 在 200°C 时, 纯 CE

的凝胶时间和含有 TiO_2 的 CE 体系的差别减小。经过 NDZ-401 改性的 CE/ TiO_2 体系的凝胶时间在 $140\sim200^{\circ}\text{C}$ 内都较短。这是由于 TiO_2 表面性质的不同, 导致凝胶时间有较大的差异。据文献 [7] 报道, 纯 CE 在 200°C 下固化, 固化度达到 90% 时需要 7 h。而高纯 CE 在很高的温度、很长时间内几乎不发生三 环化^[8]。笔者认为, 在空气氛围中存在着水分子而加速了 CE 的固化。经 KH-550 改性的 TiO_2 表面存在着丰富的氨基, 氨基中的氢也是很活泼的。J rg Bauer 等^[9] 研究了胺与 CE 的反应, 提出了胺的存在可以对 CE 进行有效的催化。从凝胶时间看, 似乎笔者的结果和目前已研究的结论相符合。经 NDZ-401 改性的 CE/ TiO_2 体系明显地加速了凝胶过程, 其在较低的温度 (140°C) 时的凝胶时间与其它体系相比最短。图 3 为 NDZ-401 的结构式, 它是一种 6 配位型的钛酸酯偶联剂, 含有活泼氢离子, 显酸性 ($\text{pH}=5\sim6$), 因而使得经 NDZ-401 改性的 CE/ TiO_2 体系的凝胶时间明显小于其它体系。从凝胶时间看, TiO_2 的表面性质对 CE 体系凝胶前这个阶段有着明显的影响。

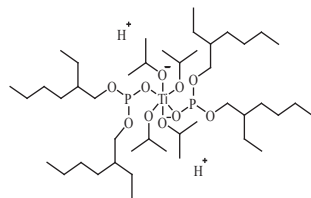
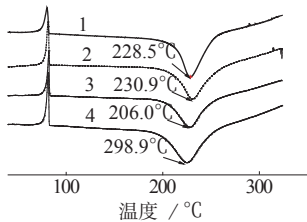


图 3 钛酸酯偶联剂(NDZ-401)的结构式

2.3 DSC 分析

为了进一步研究含有不同表面性质的 TiO_2 的 CE/ TiO_2 体系的固化行为, 采用 DSC 进行进一步分析。DSC 可以检测树脂从开始交联到固化结束这一完整的过程, 测试方法有等温 DSC 和非等温 DSC, 笔者采用非等温 DSC 方法进行了测试。图 4 为在升温速率 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 下各体系的 DSC 曲线。表 2 列出了各体系的 DSC 分析数据。从表 2、图 4 可以看出, 含有 TiO_2 的体系的反应热焓 (ΔH) 都低于纯 CE。放热焓小说明体系的反应较纯 CE 温和; 各体系的反应起始温度 (T_b) 依次降低, 通过峰顶温度 (T_{peak}) 的变化及半高峰宽变宽, 可以认为, 与纯 CE 的放热反应中释放的热量在较短时间内的剧烈释放相比, 含有 TiO_2 的体系使得 CE 的放热反应变得缓和, 经 NDZ-401 改性的 TiO_2 体系的 T_b 与其它体系相比最低。

根据 Kissinger 模型^[10], 通过下列方程式计算了



1—CE; 2—CE/TiO₂; 3—CE/TiO₂(KH-550);
4—CE/TiO₂(NDZ-401)

图 4 各体系的 DSC 曲线

表 2 各体系的 DSC 参数

样 品	$T_b / ^\circ\text{C}$	$T_{peak} / ^\circ\text{C}$	$T_i / ^\circ\text{C}$	$\Delta H / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
CE	214.8	228.5	251.3	-802.98
CE/TiO ₂	212.1	230.9	252.4	-606.99
CE/TiO ₂ (KH-550)	206.0	227.6	247.8	-544.22
CE/TiO ₂ (NDZ-401)	198.9	224.2	248.6	-540.15

注: T_i ——反应结束温度。

不同体系的反应活化能 E_a 及对数频率因子 $\ln A$ 。

$$d(\ln q/T_{peak}^2)/d(1/T_{peak}) = -E_a/R \tag{1}$$

$$A \approx qE\exp(E/RT_{peak})RT_{peak}^2 \tag{2}$$

式中: q ——线性升温速率;

R ——气体常数。

根据 Kissinger 模型, 反应活化能可以通过 $\ln(q/T_{max}^2)$ 和 $1/T_{max}$ 之间的线性斜率得到。

用 Crane 方程^[11] 计算各个体系的反应级数 n 。

$$d(\ln q)/d(1/T_{peak}) = -[E_a/(nR) + 2T_{peak}] \tag{3}$$

以 $\ln q$ 对 T_{peak} 作图, 得到的直线的斜率为 k , 代入 Crane 方程中, 计算得到 n , T_{peak} 可忽略不计。各个体系的活化能(E_a)、对数频率因子 $\ln A$ 和反应级数 n 见表 3。

表 3 各个体系的活化能(E_a)、对数频率因子 $\ln A$ 和反应级数 n

样 品	$E_a / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\ln A$	n
CE	72.30	15.57	1.12
CE/TiO ₂	90.81	20.25	1.09
CE/TiO ₂ (KH-550)	90.31	20.05	1.10
CE/TiO ₂ (NDZ-401)	83.59	16.51	1.10

由表 3 看出, 含有 TiO₂ 的体系的活化能要明显高于纯 CE 的活化能, 经 NDZ-401 改性的 CE/TiO₂ 体系的活化能低于 KH-550 改性的 CE/TiO₂ 体系和未表面处理的 CE/TiO₂ 体系。由于 TiO₂ 的存在, 在凝胶后, 含有 TiO₂ 的体系中 CE 单体扩散能力比纯 CE 的扩散能力弱, 降低了体系的交联度。这说明 TiO₂ 的存在有可能阻碍了单体的运动, 导致了固化交联变得困难, 固化度也可以来反映这一点。固化度(α) 是反应体系固化交联程度的一个参数, α 可以通过 DSC 中的反应热焓得到, $\alpha = H_t / H_{max}$, 其中 H_t 为 t 时刻的反应热焓, H_{max} 为整个放热过程的

反应热焓。图 5 示出各体系的固化度随温度的变化。

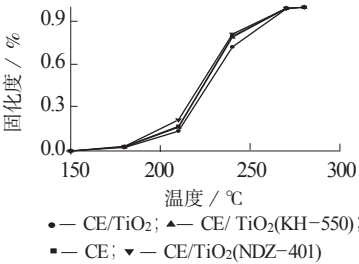


图 5 各体系的固化度随温度的变化(升温速率 5 °C/min)

由图 5 看出, 由于 TiO₂ 的存在, 使得 CE 的固化度降低, 经 NDZ-401 改性的 CE/TiO₂ 体系在 200 °C 前较纯 CE 高, 但是在 200 °C 后纯 CE 的固化度为最高。L. Nunez 等^[12] 研究了环氧树脂/碳酸钙体系, 他们认为当填料加入到环氧树脂中明显地降低了反应焓, 降低了体系的固化度, 增加了活化能, 这个结论和笔者所研究的结果是一致的。

3 结论

(1) TiO₂ 作为一种功能性填料填充到 CE 中降低了体系的固化度, 在凝胶点后阻碍 CE 进一步固化。

(2) 加入不同偶联剂改性的 TiO₂ 对 CE 固化反应级数基本没有影响。

(3) 经 NDZ-401 改性的 CE/TiO₂ 体系的活化能高于纯 CE, 但是低于未改性体系和经 KH-550 改性的体系。

参考文献

[1] 曲远方. 功能陶瓷及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 278-279.

[2] Hu X, Fan J, Chee Yoon Yue. Rheological study of crosslinking and gelation in bismaleimide/cyanate ester interpenetrating polymer network[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 80: 2437-2445.

[3] Reghunadhan Nair C P, Francis Tania, Vijayan T M, et al. Sequential interpenetrating polymer networks from bisphenol A based cyanate ester and bismaleimide: Properties of the neat resin and composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 74: 2737-2746.

[4] Case, Sandra L. Physical properties of a bisphenol-F epoxy containing a silica filler treated with silane coupling agents[J]. Journal of Adhesion, 2003, 79: 105-121.

[5] Bajaj P, Jha N K, Ananda Kumar R. Effect of mica on the curing behavior of an amine-cured epoxy system: Differential scanning calorimetric studies[J]. J App Polym Sci, 1990, 40: 203-212.

[6] Gomez Clara M, Recalde Ileana B, Mondragon Inaki. Kinetic parameters of a cyanate ester resin catalyzed with different proportions of nonylphenol and cobalt acetylacetonate catalyst[J]. Europe Pol-

ymmer Journal, 2005, 41: 2734 - 2741.

- [7] Georjon Olivier, Galy Jocelyne, Pascault Jean Pierre. Isothermal curing of an uncatalyzed dicyanate ester monomer: Kinetics and modeling[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1993, 49: 1441 - 1452.
- [8] Li Wenfeng, Liang Guozheng, Xin Wenli. Triazine reaction of cyanate ester resinsystems catalyzed by organic tin compound: kinetics and mechanism[J]. Polymer International, 2004, 53: 869 - 876.
- [9] J rg Bauer, Monika Bauer. Curing of cyanates with primary amines [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2001, 202: 2213 -

2220.

- [10] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. Analytical Chemistry, 1957, 29: 1702 - 1706.
- [11] Crane L W, Dynes P J, Kaelble D H. Analysis of curing kinetics in polymer composites[J]. Polymer Science : Polymer Letter Edition, 1973, 11: 533 - 540.
- [12] Nunez L, Fraga F, Castro A, et al. Kinetic and thermodynamic studies of an epoxy system diglycidyl ether of bisphenol A/1, 2 diamine cyclohexane /calcium carbonate filler[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 75: 291 - 305.

EFFECT OF COUPLING AGENT ON THE CURING BEHAVIOR OF CYANATE/TiO₂ COMPOSITES

Liu Jie, Gu Aijuan, Yuan Li, Liang Guozheng

(Department of Materials Engineering College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215021, China)

ABSTRACT The effect of the coupling agent on the curing behavior of rutile/cyanate composites was studied by gel time and non-isothermal DSC, and the reactive energy was calculated. Results show that the surface nature of TiO₂ had great effect on the gel time. The addition of Rutile increased the active energy of the system but didn't change the curing mechanism. Comparing with γ -aminopropyltriethoxysilane (KH - 550), tetraisopropyl di(dioctylphosphate) titanate (NDZ - 401) had larger effect on the curing behavior of the system.

KEYWORDS cyanate ester, curing behavior, coupling agent

耐高温蒸煮肉类塑料包装研发新进展

聚偏氟乙烯 (PVDC) 薄膜从 20 世纪 50 年代以来一直用作高温蒸煮的肉类灌肠的肠衣。近年来的试验研究表明, 用无溶剂复合的方法可以把 PVDC 薄膜不作任何处理而直接进行复合制成复合膜。这种复合膜在高温蒸煮时整个薄膜的形态不会被破坏, 始终保持平整光滑, 结合紧密, 混成一体, 可以完全满足高温蒸煮食品包装的需要。用此方法制成的 PVDC 层压复合耐高温蒸煮食品包装膜投放市场后, 受到了专家的肯定, 证明其是继铝塑复合薄膜之后同时具备高透明、高阻隔、耐高温蒸煮三大特性的食品包装膜, 性能指标达到了国际先进水平。PVDC 层压复合薄膜和铝塑复合膜相比阻隔性接近, 全透明, 更加柔软, 用于肉食品真空贴体包装, 袋中空气被抽得很干净, 更利于肉食品的保鲜, 并可微波加热, 而价格仅相当于铝箔复合膜的 70% ~80%, 因此可在相当大的范围内替代铝塑复合膜应用。

目前, 聚乙烯醇 (PVAL) 类涂覆 BOPP 的阻透性薄膜的研究开发, 更为食品包装带来新的希望。 (健康网)

厚壁透明材料化妆品塑料瓶受追捧

透明是当今化妆品包装的一大趋势, Qualipac 公司业务开发经理 Domenic Maisano 说, 树脂的透明度越来越高, 因此可以注塑成为接近玻璃外观的瓶罐, 这些树脂不仅透明度有所提高, 耐磨损度也越来越强。Heinz Plastics 公司新近推出了 Heavy PET 塑料瓶, 该种塑料瓶采用 PET 注塑加工技术, 是业内第一种瓶壁厚度达到 3 mm 的塑料瓶, 厚壁塑料瓶极受欢迎, 并保持长时间的增长速度。Abbiati & Fabbri Srl. 公司在展会上推出了 Bell 系列彩妆包装盒, 盒盖上有透明的窗

口。这些彩妆盒采用共挤加工工艺, 和正面的透明窗口一起加工而成, 节省了成本和生产时间。“大透明窗口既能吸引消费者的注意, 同时又能很好的展示自己的产品”。

(中华包装瓶网)

帝斯曼推出低压开关工程塑料

帝斯曼中国 (DSM) 推出了 3 种新型适用于低压开关设备的 Akulon Ultraflow 牌号材料, 即 AkulonUltraflowK - FKGV4、AkulonUltraflowK - FKGS6、AkulonUltraflowK - FKGV6, 作为帝斯曼工程塑料广泛的产品组合的补充。AkulonUltraflowK - FKGV4 不含有卤元素, 符合 RoHS 标准、适用做 MCB 外壳盖, 该材料的特点是可制成厚度只有 0.8 mm 的产品, 并且翘曲率低; 用该材料制成的最佳阻燃包装确保塑件通过了 GWT960℃ 测试, 即使该包装厚度仅为 0.8 mm, 这使 MCB 的外壳设计上厚度至少降低了 25%, 从而具有更高的生产率而仍保留必需的功能; 与传统常规材料相比, 短路后可保留的剩余绝缘强度提高了 20%, 从而具有更长的电器寿命。AkulonUltraflowK - FKGV6 是 30% 玻纤增强尼龙 6 材料, 该材料也不含有卤素, 制品厚度低于 0.8 mm, 通过 GWFI (GWT) 960℃ 测试; 此产品适用作对硬度要求较高的 MCB 配件及 MCCB 接触器。AkulonUltraflowK - FKGS6 (30% 玻纤增强尼龙 6 材料) 已被用来代替热固性树脂, 直至现在用在高达 10 kA /125 A 的高电流额定开关; 该 0.75 mm 的材料符合阻燃 UL 94 V - 0, 具有良好 HWI/HAI 性, 使制成的符合 NEMA 的设备满足 UL489&UL1077 标准; 该材料适用于高电流微型断路器 (MCB), 剩余电流装置 (RCD) 和低电流塑壳断路器 (MCCB) 。 (中聚网)