

热塑性树脂改性氰酸酯树脂的研究^{*}

祝保林 王君龙 张文根

(渭南师范学院复合材料研究所,渭南 714000)

摘要 采用异步合成法制备了氰酸酯树脂(CE)/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、CE/聚苯乙烯(PS)及CE/聚丙烯腈(PAN)共聚物,对比了3种热塑性树脂对共聚物力学性能、玻璃化转变温度及转化率的影响,并以CE/PMMA为例讨论了共聚物的相图变化、微观结构与宏观性能之间的联系及PMMA含量、催化剂和固化温度对体系相结构的影响。结果表明,改性后共聚物在多个方面都表现出优于本体聚合材料的性能。

关键词 氰酸酯树脂 热塑性树脂 性能表征 相结构 共聚物

有关氰酸酯树脂(CE)与环氧树脂(EP)、马来酰亚胺树脂等热固性树脂的共混改性梁国正等^[1-6]已进行了系统的研究。而聚碳酸酯(PC)、聚砜(PSU)、聚醚砜(PESU)、聚醚酰亚胺(PEI)等热塑性树脂与CE的共混改性效果受热塑性树脂的种类、用量、分子量、活性端基等因素的影响。随着热塑性树脂用量的增加,分散相颗粒越来越大,体系固化后形成两个连续相,即热塑性树脂与CE部分或完全形成共连续的半互贯网络聚合物(Semi-IPN)^[7]。

共混体系的宏观性能取决于微观的相结构,若微观相分离较小,两相或多相之间结合紧密,则材料的力学、热学等性能就会增强^[8-11]。因此,为获得最佳的微观相结构,除了改变体系本身的分子结构外,还必须对其凝聚态结构进行控制,并对相分离行为进行理论探讨。笔者选用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚苯乙烯(PS)和聚丙烯腈(PAN)3种不同主链结构的热塑性树脂对CE进行改性研究,探讨了其相结构行为。

1 实验部分

1.1 主要原材料

双酚A型CE(BADCy):工业品,纯度98%,白色晶体,熔点79℃,中国航空工业济南特种结构研究所;

甲基丙烯酸甲酯(MMA):分析纯,天津市化学试剂六厂;

苯乙烯(St):化学纯,天津市大港一中化工厂;

丙烯腈(AN):分析纯,天津市化学试剂六厂;

EP:E-51,无锡迪爱生环氧有限公司;

硅烷偶联剂:KH-560,荆州市江汉精细化工有限公司;

偶氮二异丁腈(AIBN):化学纯,西安市化学试

剂厂;

过氧化苯甲酰(BPO):化学纯,上海三浦化工有限公司;

其它试剂:化学纯,市售。

1.2 仪器及设备

冲击试验机:XCJ-40型,河北省承德市材料试验机厂;

电子拉力机:DL-1000B型,长春第二材料试验机厂;

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

扫描电子显微镜(SEM):Quanta-200型,美国飞利浦公司。

1.3 试样制备

(1) CE/PMMA 共聚物的制备

在带有搅拌和回流装置的三颈瓶中加入计量的EP、CE和MMA,在氮气保护和高速搅拌下,缓慢加入引发剂AIBN,加热至75~80℃使其溶解,恒温搅拌2h,得到无色粘稠状液体。将其浇铸到模具中,放入真空恒温箱在65~70℃保持一定真空度20min,待气泡排尽后移至常规恒温箱中,按不同工艺固化,自然冷却至室温后,按国家标准切割成规定尺寸待用。

(2) CE/PS 共聚物的制备

使用相同装置,将CE、St、EP按一定比例混合,边搅拌边缓慢加入定量的BPO,在氮气保护下加热至70~75℃使其溶解,恒温搅拌2~3h,后处理工艺同上。

(3) CE/PAN 共聚物的制备

^{*} 陕西省教育厅专项科研计划资助项目(06JK303、06JK304、07JK241)、陕西省自然科学基金项目(2006B25)

收稿日期:2007-10-30

将 CE、AN、EP 按一定比例混合,边搅拌边缓慢加入定量的 AIBN,在氮气保护下加热至 60 ~ 65℃ 使其溶解,恒温搅拌 2 h,得到无色粘稠状液体,后处理工艺同上。

1.4 性能测试与表征

冲击强度按 GB/T 1043 - 1993 测试;弯曲强度按 GB/T 1040 - 1992 测试。

玻璃化转变温度 (T_g) 采用 DSC 仪按 GB/T 19466.2 - 2004 测定。

固化转化率根据 DSC 曲线求得的放热量计算。

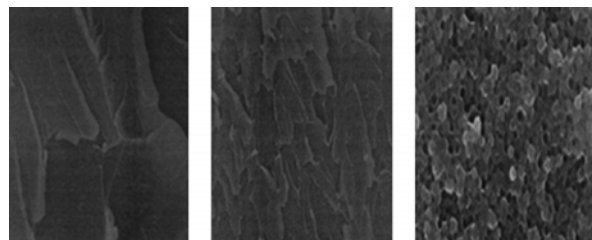
共聚物的相图用显微熔点法测定,当共聚体系从一个 T_g 变成两个 T_g 时,即认为共聚物已发生分相。

断口形貌用 SEM 观察,为使材料充分导电,测试前对试样断口进行喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 改性用热塑性树脂的选择

图 1 是 PMMA、PS 和 PAN 与 CE 的共聚物(15/85)在 150℃ 下固化 2 h 相结构的 SEM 照片。由图 1 可看出,3 种共聚体系均形成了相反转结构,即少量的热塑性树脂富集相形成连续相,而 CE 富集相作为粒子分散其中。其中 PAN、PS 与 CE 的相容性较差,两相界面清晰,CE 分散相粒子粒径分布较宽;而 PMMA 与 CE 的相容性较好,两相界面模糊,粒子大小均匀,是理想的反应诱导相分离研究对象。故以下未经特别说明均指 CE/PMMA 共聚物。



(a) (b) (c)
a—CE/PMMA; b—CE/PS; c—CE/PAN

图 1 3 种共聚物在 150℃ 的 SEM 照片

2.2 共聚物的力学性能

用热塑性树脂改性 CE 可以在不降低体系热性能和模量的基础上提高其韧性。改性体系韧性提高的效果与其相结构有很大的关系。图 2 示出 CE 与 3 种热塑性树脂共聚体系的力学性能比较。与纯 CE 相比,加入热塑性树脂后体系的冲击强度和弯曲强度都有所提高,其中 PMMA 质量分数为 15% 的共聚物的冲击强度和弯曲强度最高,比纯 CE 分别提

高了 94.99% 和 29.90%。这是因为共聚物的力学性能主要受连续相的影响,当体系中热塑性树脂质量分数为 15% 时,热塑性树脂连续相形成,故冲击强度和弯曲强度明显提高。在 PMMA 质量分数为 20% 的共聚体系中,虽然同样形成了 PMMA 连续相,但因 PMMA 含量的增大,直接影响了 CE 基体刚性的有效形成,使 CE 固化过程中的空间位阻加大,刚性骨架的规整性排列受到一定的影响,所以体系的冲击强度和弯曲强度增加不很明显。这与文献 [12] 报道的在热塑性树脂改性热固性树脂体系中只有形成双连续或相反转结构时材料的断裂韧性才能得到明显提高的观点是一致的。

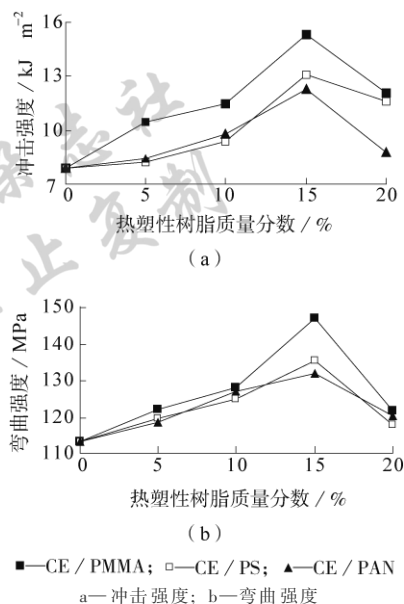


图 2 3 种共聚物的力学性能比较

2.3 共聚物的 T_g

图 3 为 3 种热塑性树脂与 CE 的共聚物的 T_g 比较。由图 3 可知,3 种共聚物中仍以 CE/PMMA 共聚物的耐热性最好,当 PMMA 质量分数为 15% 时, T_g 提高了约 30℃,保持了 CE 固有的良好耐热性能。

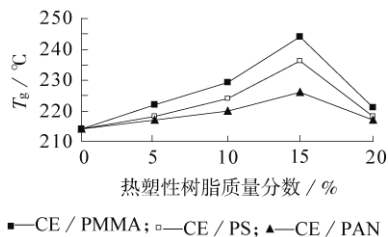


图 3 3 种共聚物的 T_g 比较

2.4 相分离过程中的转化率

图 4a 给出了纯 CE 和不同组成的 CE/PMMA 共

聚物在 150℃ 固化时转化率随时间的变化曲线。在固化反应初期, 纯 CE 和共聚物的转化率几乎一致; 在固化反应后期, 共聚物的转化率低于纯 CE 的转化率, 且转化率有随 PMMA 含量增加而降低的趋势。将固化转化率 (α) 随时间 (t) 的变化曲线进行微分处理, 可得到各样品的固化反应速率 ($d\alpha/dt$) 随时间的变化曲线, 见图 4b。由图 4b 可见, 在固化反应的中前期, 反应速率随 PMMA 含量的增加而降低, 这可能与体系粘度变化有关。

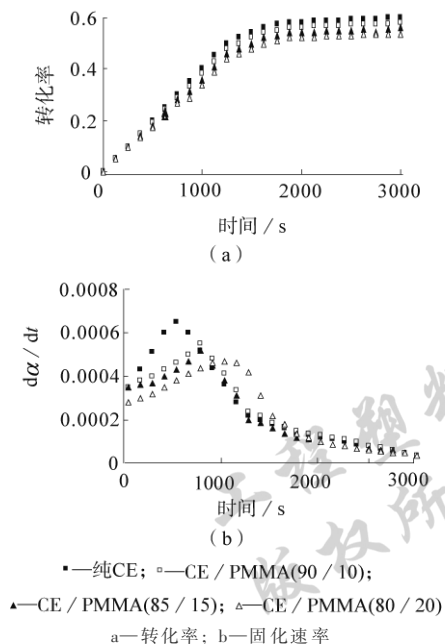


图 4 不同组成 CE/PMMA 共聚物的固化转化率和固化速率

在 150℃ 等温固化时, CE/PMMA 体系中单体的最终转化率为 0.52 ~ 0.57, 这种较低的转化率对相分离研究没有影响, 因为相分离在非常低的反应转化率时就已经发生, 且相结构在体系发生凝胶化之前已被冻结。

2.5 CE/PMMA 共聚物的相图

图 5 为 CE/PMMA (87.5/12.5) 共聚物在 150℃ 固化不同时间的热流曲线。由图 5 可知, 当固化时间小于 6 min 时, 体系只有一个 T_g ; 当固化时间大于

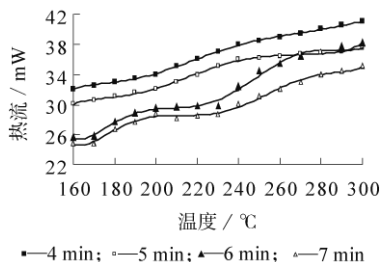


图 5 CE/PMMA 共聚物在 150℃ 固化不同时间的热流曲线

或等于 6 min 时, 出现了两个 T_g 。所以, 体系在 150℃ 固化反应 6 min 时发生了分相。测定不同组成的共聚物发生分相的时间, 结合等温固化转化率曲线, 可得 CE/PMMA 共聚物在 150℃ 时的转化率对组成的相图, 见图 6。由图 6 可见, 该体系的相图为 UCST 型, 临界点处的 PMMA 质量分数在 15% 左右。

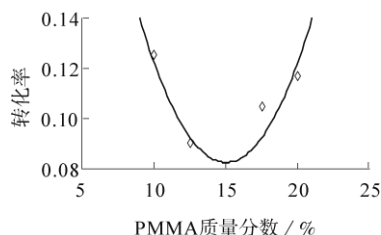


图 6 CE/PMMA 共聚物在 150℃ 时的转化率对组成的相图

2.6 CE/PMMA 共聚物的相结构

(1) PMMA 含量对相结构的影响

图 7 为不同组分的 CE/PMMA 共聚物在 150℃ 固化 2h 相结构的 SEM 照片。由图 7 可知, 共聚物的相结构随 PMMA 含量改变而变化, 当 PMMA 质量分数为 10% 时共聚物呈现出分散相结构。虽然 PMMA 的链末端为酯基, 没有反应性官能团参与到氰酸酯单体的固化反应中去, 但从图 7 可以看到只有很少的 PMMA 富集相粒子从基质中脱落, 表明 PMMA 富集相和 CE 富集相间有很好的粘附性, 即 PMMA 富集相粒子分散在 CE 富集相的连续相中。

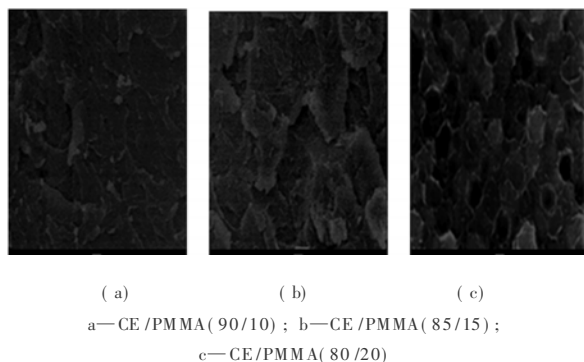


图 7 几种 CE/PMMA 共聚物在 150℃ 固化 2 h 的 SEM 照片

当共聚物中 PMMA 的质量分数增加到 15% 时, 相结构演变为双连续相结构。在这种结构中, CE 富集相 (颜色较暗) 和 PMMA 富集相均成为连续相。其中在 PMMA 连续相中, 有大量 CE 粒子被包裹其中。这些 CE 粒子的粒径较大且形状不规则, 可能是因为固化反应后期体系的粘度较大从而阻碍了相结构的充分发展。当体系中 PMMA 的质量分数增加到 20% 时, 相反转结构出现, 少量的 PMMA 富集

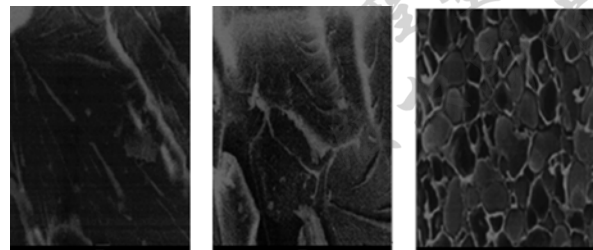
相成为连续相,而大量的粒径约 $2\text{ }\mu\text{m}$ 的 CE 富集相粒子被包裹其中。从共聚体系的断面 SEM 照片可发现 PMMA 富集相有塑性变形现象发生,表明其在断裂过程中承受了主要的应力。另外,CE 富集相和 PMMA 富集相的界面比较模糊,再次说明了两相间存在很好的粘附性。

结合图 6 不难发现,CE/PMMA 共聚物在临界点位置形成双连续相结构,当 PMMA 含量低于临界浓度时,共聚物为分散相结构;当 PMMA 含量高于临界浓度时,则形成相反转结构。故共聚体系相图的测定对研究其相分离过程和最终控制相结构有着重要的指导意义。

(2) 催化剂对相结构的影响

CE 聚合过程中需要加入催化剂,以降低固化温度而使单体转化率趋于完全,故研究催化剂的使用对 CE/PMMA 共聚体系相结构的影响也十分重要。

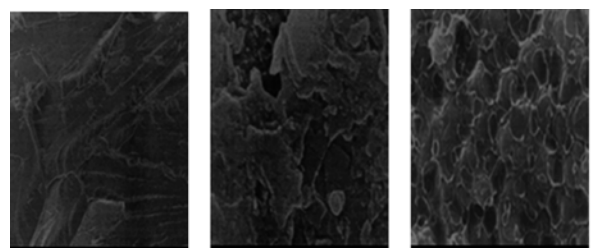
图 8 为 3 种 CE/PMMA 共聚物使用催化剂 EP 在 120°C 固化 2h 相结构的 SEM 照片。催化剂的加入能够进一步提高体系的相分离速率,相结构比未加催化剂时进一步演化,效果与提高固化温度相似。



(a) (b) (c)
a—CE/PMMA(90/10); b—CE/PMMA(85/15);
c—CE/PMMA(80/20)

图 8 3 种共聚物在催化剂存在下 120°C 固化 2h 相结构的 SEM 照片

图 9 为 3 种 CE/PMMA 共聚物使用催化剂在 150°C 固化 2h 相结构的 SEM 照片。由图 9 可知,催化剂的使用对该固化温度下的相结构没有明显影



(a) (b) (c)
a—CE/PMMA(90/10); b—CE/PMMA(85/15);
c—CE/PMMA(80/20)

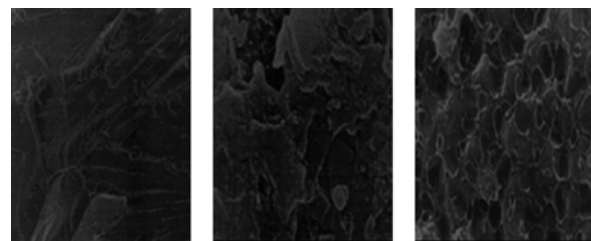
图 9 3 种共聚物在催化剂存在下 150°C 固化 2h 相结构的 SEM 照片

响。这是因为即使不使用催化剂,该温度下的固化速率已经很快,所以催化剂的加入虽能进一步提高单体的转化率,但对相结构几乎没有影响。

(3) 不同固化温度下的相结构

选择转化率临界点附近 3 个不同组成的 CE/PMMA 共聚物(82.5/17.5、85/15、87.5/12.5)为对象,用 SEM 观察其在不同温度下的相结构。

图 10 为 CE/PMMA(82.5/17.5)共聚物分别在 120°C 、 150°C 、 180°C 下固化 2h 相结构的 SEM 照片。由图 10 可知,此共聚物的相结构随固化温度的变化而不同。在 120°C 固化后体系呈相反转结构,PMMA 富集相为连续相,CE 富集相为分散相,在 PMMA 连续相中还包裹了大量的 CE 富集相粒子。将固化温度增加到 150°C 和 180°C ,体系变为双连续相结构。这种变化可根据相结构的演化过程来解释。对于热塑性/热固性共聚物的相分离而言,在相分离初期,热固性富集相粒子从共聚物中析出,呈现相反转结构,热固性富集相粒子逐渐长大并开始合并,同时热塑性连续相受热固性富集相弹性应力的影响,被挤压拉伸变形,当热固性富集相和热塑性富集相均成为连续相时呈双连续相结构。热固性连续相继续长大,并对热塑性连续相施加弹性应力,如果这种弹性应力足够大,会造成热塑性连续相网络断裂,最后形成热塑性富集相分散在热固性连续相中的相结构。在 120°C 固化时,较低的固化速度导致相分离速度较缓慢,当体系的 T_g 接近固化温度时,相结构较早被冻结,从而呈现相反转结构。将固化温度升高到 150°C 和 180°C ,固化速度和相分离速度都得到提高,但是后者提高的幅度高于前者,在体系玻璃化之前,相结构可从相反转结构继续演化到双连续相结构。总之,随着固化温度的升高,相尺寸和相间距逐渐加大。



(a) (b) (c)
a— 120°C ; b— 150°C ; c— 180°C

图 10 CE/PMMA(82.5/17.5)共聚物在不同温度下等温固化 2h 相结构的 SEM 照片

而对于 CE 与 PMMA 质量比为 85/15 的体系,

不同温度下均呈双连续相结构;对于 CE 与 PMMA 质量比为 87.5/12.5 的体系,不同温度下均呈双相结构。

3 结论

(1) PMMA、PS 和 PAN 3 种不同主链结构的热塑性树脂中 PMMA 对 CE 的改性效果最好,其固化转化率随 PMMA 含量增加而略有降低。

(2) 150℃时转化率临界点处 PMMA 的质量分数为 15% 左右。共聚体系的相结构随 PMMA 含量增加而依次出现分散相、双连续相和相反转结构,在临界点附近可形成双连续相结构。相尺寸和相间距随固化温度升高而加大。催化剂能提高 CE/PMMA 共聚物在 120℃时的相分离速率,效果与提高固化温度相似。由于该共聚物在 150℃时的固化速率已经很快,催化剂的加入对其相结构几乎没有影响。

参考文献

- [1] 李文峰,梁国正,于秋霞,等.适用于 RTM 在室温传递的低粘度改性氰酸酯树脂研究[J].复合材料学报,2003,20(5):53-56.
- [2] 李文峰,辛文利,梁国正,等.氰酸酯树脂的固化反应及其催化剂[J].航空材料学报,2003,23(2):56-62.

- [3] 杨洁颖,梁国正,房红强,等.环氧改性氰酸酯树脂的研究[J].工程塑料应用,2004,32(2):64-66.
- [4] 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.
- [5] 赵磊,孟季茹,梁国正,等.改性氰酸酯树脂的研究进展[J].玻璃钢/复合材料,2000(5):38-42.
- [6] 颜红侠,梁国正,马晓燕,等.聚苯醚改性氰酸酯树脂的研究[J].西北工业大学学报,2004,22(3):301-303.
- [7] 唐玉生,曾志安,陈立新,等.氰酸酯树脂改性及应用概况[J].工程塑料应用,2004,32(10):67-69.
- [8] Flory P J. Principles of Polymer Chemistry[M]. New York: Cornell University Press, 1953.
- [9] Verchere D, Pascault J P, Sautereau H, et al. Rubber-modified epoxies: II. Influence of the cure schedule and rubber concentration on the generated morphology[J]. J Appl Polym Sci, 1991, 42: 701-716.
- [10] Gunton J D, Miguel M S, Sahni P S. Phase Transitions and Critical Phenomena[M]. New York: Academic Press, 1983.
- [11] William L M, Landel F R, Ferry D J. Structure and properties of a montmorillonite /polypropylene nanocomposite[J]. J Am Chem Soc, 1955, 77: 3701-3709.
- [12] Harismendy L, Rio M D, Eceiza A, et al. Morphology and thermal behavior of dicyanate ester-polyetherimide semi-IPNS cured at different conditions[J]. J Appl Polym Sci, 2000, 76(7): 1037-1047.

STUDY ON CE MODIFIED BY THERMOPLASTICS

Zhu Baolin, Wang Junlong, Zhang Wengen

(Composite Material Institute, Weinan Teachers College, Weinan 714000, China)

ABSTRACT PMMA/CE, PS/CE and PAN/CE copolymers were prepared by means of asynchronous synthesis. The effects of three kinds of thermoplastics on the mechanical properties, glass-transition temperature and conversion rate of the copolymers were discussed respectively. The phase diagram, the relation between microstructure and macroscopical properties of the copolymers and the effects of PMMA content, catalyst and curing temperature on the phase structures were discussed with CE/PMMA as example. The results showed that after modification, the copolymers excelled the bulk polymer in many properties.

KEYWORDS CE, thermoplastics, property characterization, phase structure, copolymer

威格斯公司推出高耐热性 PEEK-PI 复合树脂

英国威格斯公司发布了由该公司的聚醚醚酮(PEEK)“VICTREX PEEK”和沙特阿拉伯基础创新塑料公司的热可塑性聚酰亚胺(PI)“Extem”组成的复合材料“MAX”系列。与标准级 PEEK 相比,MAX 在高温环境下具有较高的力学特性。

MAX 系列的特点是兼具 VICTREX PEEK 的耐化学药品性、耐水解性、长期耐热性、耐磨损性及 Extem 的尺寸稳定性、热变形温度及蠕变特性。通过控制两种树脂混合的比例可获得熔体粘度不同的产品,最高可在 150~275℃下使用。

该系列产品尤其适用于在高温环境下同时需要力学特性和尺寸稳定性的场合。例如半导体制造领域的 IC 晶圆承载器及 IC 测试座。此外,还可以应用于石油开采设备用连

接器、海底用电连接器、密封圈等需要长期可靠性、耐热性、耐化学药品性和耐磨损性的用途。(工程塑料网)

罗地亚公司推出新型环保改进系列阻燃产品

最近,罗地亚公司推出创新系列 TECHNYL 阻燃聚酰胺(PA)树脂,新产品不含卤素和红磷成分。这些新产品为电子电气用途提供了环保改进型解决方案,这些新方案均满足欧盟 WEEE 和 RoHS 的限制要求。新推出的 TECHNYL A 60G2 V30 具有独特的将高力学性能、阻燃性能和高流动性 PA66 相结合的特点,代表了一项市场突破。这一高流动性、30% 玻纤填充且不含卤素与红磷的阻燃品种,达到 UL94 V-0 的防火等级和 850℃的灼热丝燃烧温度(GWIT),以适应各种要求严格的电气产品,尤其是在要求 GWIT > 775℃为最低准入门槛的电器和连接器工业。(芳)