

CTBN 改性双环戊二烯型氰酸酯树脂研究

贾丙雷 晁敏 王结良 梁国正

叶保民

(西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710072)

(西安 741 厂, 西安 710068)

摘要 采用端羧基液体丁腈橡胶 (CTBN) 对双环戊二烯型氰酸酯树脂 (DCPDCE) 进行改性。结果表明, CTBN 对 DCPDCE 的固化反应具有催化作用; CTBN 用量较小时就能够有效地改善 DCPDCE 的力学性能; CTBN 改性 DCPDCE 服从孔洞剪切屈服机理; CTBN 的加入对 DCPDCE 的吸湿性能有负面影响, 但在用量少于 8% 时吸水率均在 1% 以下。

关键词 双环戊二烯型氰酸酯树脂 端羧基液体丁腈橡胶 改性

氰酸酯树脂是 20 世纪 70 年代发展起来的一种高性能树脂基体, 由于其优异的力学、耐热、介电、耐环境性能, 在航空、航天、机械、电子及国民经济的诸多领域显现出愈来愈重要的潜在应用价值^[1-2]。目前关于氰酸酯树脂改性的研究大多集中在双酚 A 型氰酸酯树脂 (BADCy) 上。双环戊二烯型氰酸酯树脂是一种新开发的氰酸酯树脂, 由于其分子结构中以环戊二烯取代了双酚 A 中的二甲基碳, 因此介电损耗值更低。但是和双酚 A 型氰酸酯树脂一样, 双环戊二烯型氰酸酯树脂固化后形成高度交联的三环结构, 固化物也存在着刚度太大、韧性较差等缺点。目前国内外对双环戊二烯型氰酸酯树脂的研究报道较少。端羧基液体丁腈橡胶 (CTBN) 可广泛应用于热固性树脂如环氧树脂 (EP)^[3]、双马来酰亚胺树脂 (BMI)^[4-5] 和 BADCy^[6-9] 等的增韧改性, 因此笔者采用 CTBN 对双环戊二烯型氰酸酯树脂进行改性, 并探讨了其增韧机理。

1 实验部分

1.1 主要原材料

双环戊二烯双酚氰酸酯树脂 (DCPDCE) 单体: 工业品, 75% 丁酮溶剂, 低粘度棕褐色液体, 分子结构式如图 1 所示, 浙江上虞生物化工有限公司;

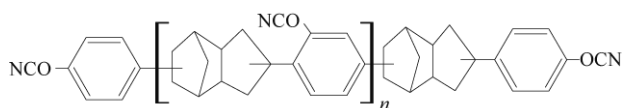


图 1 DCPDCE 单体的分子结构式

CTBN: 兰州化学研究院。

1.2 仪器与设备

真空烘箱: ZK-82A 型, 上海市实验仪器总厂;
差示扫描量热 (DSC) 仪: PC200 型, 德国 Netzsch 公司;

动态力学性能分析 (DMA) 仪: Q800 型, 美国

TA 公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: WQF-310 型, 美国 Analect 公司;

透射电子显微镜 (TEM): Quanta 200 型, 美国 Philip 公司;

电子万能试验机: SANS-CMT5105 型, 深圳市新三思计量技术有限公司;

冲击试验机: X CJ-40 型, 河北承德市试验机总厂。

1.3 试样制备

先将 DCPDCE 单体在 80℃、0.088 MPa 下减压蒸馏 1 h 除去丁酮溶剂。将得到的 DCPDCE 单体和一定量的 CTBN 在 160℃ 互溶至均匀透明后, 取出冷却至室温得到预改性树脂。将预改性树脂加热至 130℃ 后浇入已预热好的模具中, 在 130℃ 真空烘箱中抽真空 30 min 后, 放入烘箱中按照 140℃/2 h + 170℃/2 h + 200℃/2 h 的工艺固化, 最后再在 220℃ 下后固化 3 h, 随烘箱自然冷却至室温得到固化树脂浇铸体。

1.4 性能测试与表征

DSC 分析条件为 N₂ 气氛, 流速 20 mL/min, 样品质量约 5 mg, 升温速率 10℃/min。

DMA 分析升温速率为 10℃/min。

FTIR 分析程序为将树脂体系用丙酮溶解, 涂敷于 KBr 片上, 待溶剂挥发完全后采用 KBr 窗片法测试。

冲击强度按 GB 2571-1981 测试; 弯曲强度按 GB 2570-1981 测试。

试样断口微观形貌采用 TEM 观察, 扫描电压为 20 kV, 试样测试前应先进行喷金处理, 放大适当倍数

后拍照。

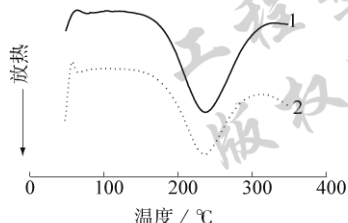
吸水率采用自制设备用水煮法测定,于 105 ℃ 干燥固化树脂 1h,称取原重,记为 W_0 ,然后放入沸腾的蒸馏水中浸泡,间隔一段时间取出迅速用滤纸擦干,称取吸湿后质量,记为 W ,按下式计算吸水率:

$$\text{吸水率} = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 DCPDCE 的固化性能

影响 DCPDCE 固化工艺的两个重要因素是固化温度和固化时间,它们是控制树脂固化速率和固化程度的关键,固化工艺直接影响了树脂体系的性能。对于热固性聚合物,其固化过程是一个放热过程,在 DSC 曲线上表现为放热峰,通过放热峰的温度可以初步断定固化反应的固化温度。图 2 为纯 DCPDCE 和 15% CTBN 改性 DCPDCE 的 DSC 曲线。从图 2 可以看出,CTBN 的加入对 DCPDCE 固化温度的影响不是很大,反应的起始温度也较为一致,这说明在高温阶段体系表现的是 DCPDCE 的固化反应。

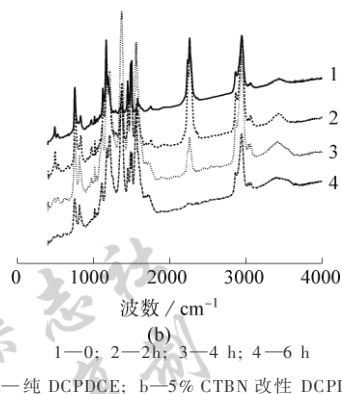
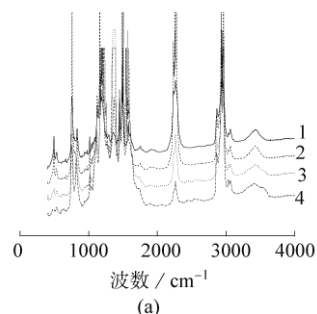


1—纯 DCPDCE; 2—15%CTBN 改性 DCPDCE
图 2 纯 DCPDCE 及 CTBN 改性体系的 DSC 曲线

在固化过程中,每次升温之前测试各个组分同一样品同一点的 FTIR 谱图,如图 3 所示。由图 3 可以看出,不同时间段体系的反应程度是不同的。在 170 ℃ 时反应尚不完全,还有残留的氰酸酯 (2 273、2 235 cm^{-1}) 的特征峰;而在 200 ℃ 时氰酸酯的特征峰消失,表明反应基本完全。另外,在同一温度下不同组分的反应程度和反应速度也不一样,如 170 ℃ 时纯 DCPDCE 最后所残留的特征峰值比 5% CTBN 改性体系的高,后者已几乎反应完全。这是因为 DCPDCE 单体中含有 3 个—OCN 基团,使树脂的空间位阻较大,活化能较高,中间的—OCN 基团不易发生反应而生成三环,所以会有残余的氰酸酯;而 CTBN 的加入可降低反应活化能从而起到催化作用,使反应较易进行,所以残余的氰酸酯含量较少。

2.2 改性 DCPDCE 的力学性能

图 4 示出不同含量的 CTBN 改性 DCPDCE 体



a—纯 DCPDCE; b—5% CTBN 改性 DCPDCE

图 3 DCPDCE 及 CTBN 改性体系固化过程中的 FTIR 谱图

系的冲击强度。从图 4 可以看出,随着 CTBN 含量的增大,体系的冲击强度提高。这是因为 CTBN 在体系中起到缓冲作用,使体系的冲击强度提高。当 CTBN 含量为 8% 时,冲击强度达到最大值 8.2 kJ/m^2 ,比纯 DCPDCE 提高了 16.8%。这是因为 CTBN 含量达到 8% 以后,橡胶相会引起基体的应力集中而诱发相邻颗粒间基体的局部剪切屈服,这种屈服过程还会导致裂纹尖端的钝化,从而达到提高韧性的目的。

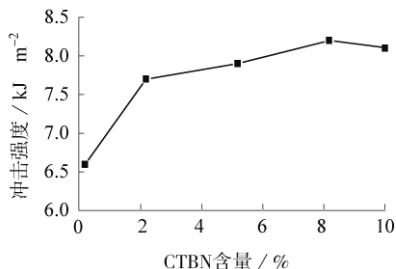


图 4 DCPDCE/CTBN 体系的冲击强度

图 5 示出不同含量的 CTBN 改性 DCPDCE 体系的弯曲强度。从图 5 可以看出,随着 CTBN 含量的增加,体系的弯曲强度有所提高,当 CTBN 含量为 2% 时达到最大值 117.93 MPa。这是因为纯 DCPDCE 中有大量三环存在,固化过程中体系中生成的这些球状结构不可避免地带来很多微缺陷,而少量 CTBN 的加入可以弥补纯 DCPDCE 固化时产生的微缺陷,使得体系的弯曲强度提高。

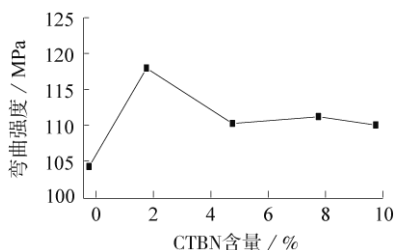
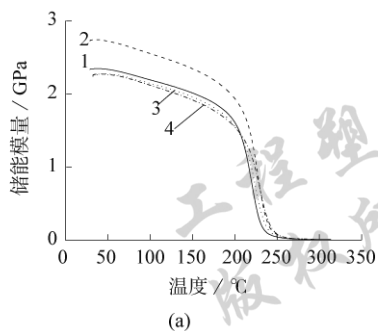
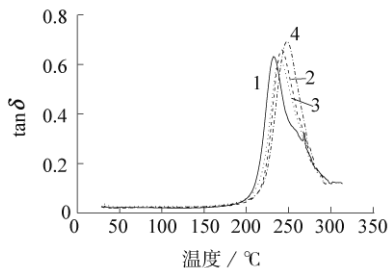


图 5 DCPDCE/CTBN 体系的弯曲强度

图 6 为 DCPDCE/CTBN 体系的 DMA 曲线。从图 6 可以看出, 体系的储能模量在 CTBN 含量为 2% 时有所增大, 而后趋于稳定。这是因为当 CTBN 含量为 2% 时, 橡胶相的加入可以弥补纯 DCPDCE 的微缺陷, 填补三 环所造成的孔隙, 使得体系的储能模量有所提高, 这与弯曲性能测试的结果是一致的。由图 6 还可以看出, 随着 CTBN 含量的增加, 体系的损耗因子 ($\tan \delta$) 有不同程度的提高, 说明体系的韧性提高, 这与冲击性能测试的结果是一致的。



(a)



(b)

1—纯 DCPDCE; 2—2% CTBN 改性 DCPDCE;
3—5% CTBN 改性 DCPDCE; 4—8% CTBN 改性 DCPDCE

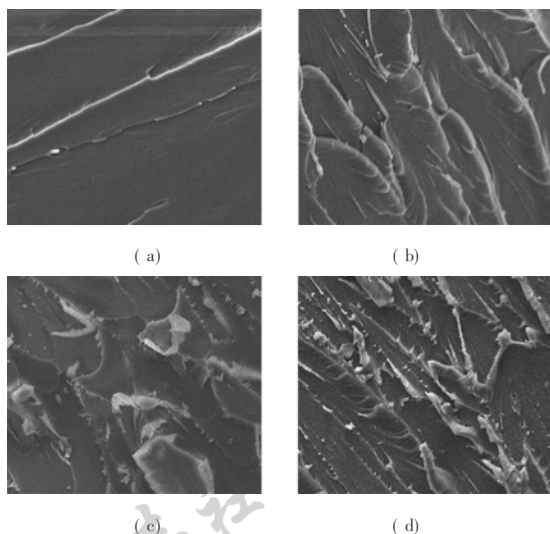
a—储能模量; b—损耗因子

图 6 DCPDCE/CTBN 体系的 DMA 曲线

2.3 改性 DCPDCE 的断面微观结构

图 7 给出了不同组分 DCPDCE/CTBN 体系冲击试样断口的 SEM 照片。从图 7 可以看出, 随着 CTBN 含量的增加, 断面形式由开始的较为平滑变为河流状, 而且河流状断面越来越明显。在 CTBN 含量达到 2% 以后, 有了少许纤维状拔出, 说明韧性是增大的, 这与冲击强度的变化规律一致。从图 7 还可以看出, 改性体系中并没有纤维状的银纹结构, 这与

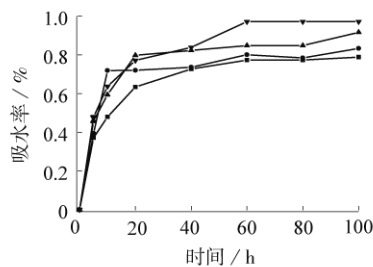
B. Hunston 等人提出的孔洞剪切屈服理论是一致的^[10]。



a—纯 DCPDCE; b—2% CTBN 改性 DCPDCE;
c—5% CTBN 改性 DCPDCE; d—8% CTBN 改性 DCPDCE
图 7 DCPDCE/CTBN 体系冲击试样断口 SEM 照片 (×1000)

2.4 改性 DCPDCE 的耐湿热性能

图 8 示出了不同组分 DCPDCE/CTBN 体系在沸水中浸泡后的吸水率变化。从图 8 可以看出, 所有体系的最大吸水率都没有超过 1%。这是因为 DCPDCE 中含有大量的苯环、三 环等耐湿热性能优良的基团, 加之交联密度大, 固化物结构致密, 又很少有亲水性基团, 所以, 体系有优良的耐湿热性能。但是从图 8 也可以看出, 随着 CTBN 含量的增加, 体系的吸水率有逐渐增大的趋势, 这是因为在 CTBN 中含有吸水性基团羧基, CTBN 的含量增加, 羧基的比例也增大, 吸水率就会增大。



●—纯 DCPDCE; ●—2% CTBN 改性 DCPDCE;
▲—5% CTBN 改性 DCPDCE; ▼—8% CTBN 改性 DCPDCE
图 8 DCPDCE/CTBN 体系在沸水中浸泡后的吸水率

3 结论

CTBN 对 DCPDCE 的固化反应有催化作用, 其中羧基的氢对氰酸酯基的三 环化反应起促进作用; CTBN 量较小时能有效地改善 DCPDCE 的力学性能; CTBN 改性 DCPDCE 服从孔洞剪切屈服机理;

CTBN 的加入对 DCPDCE 的吸湿性能有负面影响,但在用量少于 8% 时吸水率均在 1% 以下。

参考文献

- [1] amerton I. Chemistry and technology of cyanate ester resins [M] . Glasgow: Chapman and Hall, 1994: 86.
- [2] Mathew D, Reghunadhan Nair C P, Ninan K N. Effect of polymeric additives on properties of glass bisphenol A dicyanate laminate composites[J] . J Appl Polym Sci, 2000, 77: 75 - 88.
- [3] Mathew D, Reghunadhan Nair C P, Ninan K N. Bisphenol A dicyanate novolac epoxy blend: Cure characteristics, physical and mechanical properties, and application in composites [J] . J Appl Polym Sci, 1999, 74: 1 675 - 1 685.
- [4] ang Chunshan, Hwang Hanjiang. Bismaleimide-triazine resin and production method thereof: US, 5886134[P] . 1999-03-23.
- [5] Gaku M, Nakamichi K. Curable resin compositions of cyanate esters: US, 4110364[P] . 1978-08-29.
- [6] Wang Jieliang, Liang Guozheng, Zhao Wen, et al. Modification of bisphenol A dicyanate ester by carboxyl-terminated liquid butadiene-acrylonitrile and its composites[J] . Polymer Engineering and Science, 2006, 46: 581 - 587.
- [7] 王结良,梁国正,赵雯,等.液体端羧基丁腈橡胶增韧改性氰酸酯树脂[J] . 复合材料学报, 2005, 22(1) : 1 - 6.
- [8] Feng Yu, Fang Zhengping, Gu Aijuan. Toughening of cyanate ester resin by carboxyl terminated nitrile rubber[J] . Polymer for Advanced Technology, 2004, 15: 628 - 635.
- [9] 朱雅红,马晓燕,姚雪莉,等.液体端羧基丁腈橡胶改性氰酸酯树脂的结构与性能[J] . 青岛科技大学学报, 2005, 26(3) : 234 - 237.
- [10] 吴培熙,张留城.聚合物共混改性[M] . 北京:中国轻工业出版社, 1996: 81 - 89.

STUDIES ON DICYCLOPENTADIENE BISPHENOL DIYANATE ESTER MODIFIED BY CTBN

Jia Binglei, Chao Min, Wang Jieliang, Liang Guozheng

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Ye Baomin

(Factory No. 741 in Xi'an, Xi'an 710068, China)

ABSTRACT Dicyclopentadiene bisphenol diyanate ester(DCPDCE) was modified by CTBN to improve its brittleness. The results showed that CTBN had catalytic action on the curing behavior of DCPDCE. CTBN of small amount could effectively improve the mechanical properties of DCPDCE. The DCPDCE modified by CTBN obeyed shearing yield mechanism. Although CTBN had negative effect on the water absorbability of DCPDCE, the absorption rates were all less than 1% when CTBN content was below 8%.

KEYWORDS dicyclopentadiene bisphenol diyanate ester, CTBN, modifying

大庆镀铝级 PP 流延膜专用料面世

大庆石化塑料厂最近成功开发出镀铝级 PP 流延膜专用料,并试生产 300 t,创造利润 60 万元。

该厂是利用现有的聚丙烯生产装置,以丙烯为主要原料,采用均聚法,加入专用助剂,生产出满足用户需要的镀铝级 PP 流延膜专用料的。该产品与通用料 T30S 相比,每吨可多创效益 200 元。有资料表明,目前国内的 PP 流延膜专用料市场 60% 为通用型、30% 为蒸煮型、10% 为镀铝型,国产 PP 流延膜专用料只能满足 1/4 的市场需求。该专用料主要用于小食品包装,稳定剂加入量少,成本较低,用户可以根据需要选择镀铝或不镀铝,可完全替代现有的通用流延膜专用料,市场前景十分看好。

(张瑞)

塑料产业须高度关注“安全”

回顾 2006 年我国塑料加工业发展历程可以发现,目前行业发展关注的焦点已不再是产值、产量的破纪录,也不是市场国际化进程增添的生存压力,更不是原材料涨价给企业经营带来的问题,一个更加严峻的课题就是安全。

首先是产品安全。这在塑料食品包装中体现得最为突出。本来清洁、便利、卫生的塑料制品,却由于某些不法企业的违规甚至违法生产而变成了食品安全的污染源。在塑料管材、异型材、薄膜等领域也都不同程度地存在着消费者的信任危机,进而对塑料加工业健康发展带来了十分不利的负

面影响。

其次是环境安全。欧盟出台的针对电子电气产品中有毒有害物质控制的法规,正在以风起云涌之势席卷全球。与此同时,每年超过 1000 万 t 的塑料制品废弃物的合理处置,也引起了从中央到地方各级政府,从行业组织到生产企业乃至消费者的广泛关注。

还有一个就是行业自身发展的安全。在今天,塑料加工业发展的速度越快,对石油资源的依赖性就越强。也正是这一点使塑料加工业未来发展潜伏着更多的资源紧缺危机,因而塑料资源的循环利用和资源的多元化开发,将成为保障塑料加工业健康发展的重要手段。

(若溪)

金富亮功能增强色母粒通过成果鉴定

最近,广东省东莞市金富亮塑胶颜料有限公司的功能增强色母粒项目通过东莞市科技局科技成果鉴定。

随着我国塑料管材和其它塑料制品的快速发展,对功能增强色母粒的要求也越来越高,目前使用的碳酸钙填充母粒已不能满足塑料制品的高强度要求。此次通过鉴定的功能增强色母粒项目是金富亮公司近两年组织技术力量重点开发的新产品之一,该项目总投资 550 万元,建成年产 6000 t 功能增强色母粒生产线。该功能增强色母粒使用方便,可极大地降低产品成本,并满足塑料管材和其它塑料制品的高强度要求。

(色母粒网)