

热塑性树脂改性氰酸酯树脂研究

王旭东 史志刚

(空军驻济南地区军事代表室, 济南 250023)

摘要 采用热塑性树脂对双酚 A 型氰酸酯树脂(BADCy)进行增韧改性, 根据改性 BADCy 的 DSC 曲线确定了改性 BADCy 的固化工艺。结果表明, 热塑性树脂的加入对 BADCy 的固化行为影响较小, 但能极大地提高 BADCy 的力学性能, 当热塑性树脂质量分数为 8% 时, 其弯曲强度和冲击强度分别从改性前的 104.0 MPa 和 6.0 kJ/m² 提高到 120.1 MPa 和 14.2 kJ/m², 有效地增大了 BADCy 的韧性。

关键词 热塑性树脂 氰酸酯树脂 增韧

自 20 世纪 70 年代以来, 氰酸酯树脂因具有优异的力学、耐热、介电、耐环境性能而在航空航天^[1]、机械电子^[2,3] 及国民经济的诸多领域显现出优异的应用前景, 其中双酚 A 型氰酸酯树脂(BADCy)是研究较多、技术也较为成熟的一种, BADCy 存在着刚度大、韧性差的缺点, 需要对其进行增韧改性。国内外针对 BADCy 的增韧改性做了大量的工作, 共混增韧是使用最多的一种改性方法。热塑性树脂如聚砜(PSU)、聚酯砜(PESU)、聚酯酰亚胺(PEI)、聚碳酸酯(PC)、聚酯酮(PEK)、聚酰胺(PA)、聚丙烯酸丁酯(PBAK)及聚酯(PET、PBT)等, 热固性树脂如环氧树脂、双马来酰亚胺等, 橡胶弹性体如天然橡胶、氯丁橡胶、聚异戊二烯、端羧基丁腈、端氨基丁腈共聚物、端羟基聚二甲基硅氧烷-聚酯嵌段共聚物、端氨基聚四氢呋喃、端酚基或端环氧基丁腈橡胶等均可用于对 BADCy 的增韧改性^[4]。

聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)是一种性能优良的精细化工产品, 具有生物相容性好、低毒、成膜性好、表面活性高等优点, 被广泛应用于医药、食品、日化、纺织、造纸工业等领域, 在文献中也偶见其应用于聚丙烯酸(PAA)^[5]、聚苯胺(PANI)^[6]、聚丙烯酰胺^[7]、聚乙酸乙烯酯(PVAC)^[8]等树脂基体改性的报道, 均取得了较为优异的改性效果, 而以其增韧改性 BADCy 的研究则未见报道。笔者采用 PVP 对 BADCy 进行增韧改性, 以期进一步拓宽 BADCy 的应用领域, 同时为 PVP 在复合材料中的应用开辟新的途径。

1 实验部分

1.1 原料

BADCy: 纯度大于 95% (HPLC 法), 白色粉料, 分子量 278, 西北工业大学与中国航空工业第 637 研究所联合研制;

PVP: K-90, 白色粉料, 天津化学试剂三厂进口分装, 使用前在 50℃ 真空烘箱中干燥 1 h;

丙酮: 分析纯, 西安化学试剂厂;

氯仿: 分析纯, 西安化学试剂厂。

1.2 仪器、设备

差示扫描量热(DSC)仪: PE-7DSC, 美国 PE 公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: WQF-310 型, 北京第二仪器厂;

材料试验机: ZWG1 型, 河北承德仪器厂;

冲击试验机: XCJ-40 型, 河北承德仪器厂;

扫描电子显微镜(SEM): Hitachi S-570 型, 日本日立公司。

1.3 改性 BADCy 的制备

按比例称取适量 BADCy 和 PVP, 油浴互溶, 待均匀透亮后保温搅拌 15 min, 取出后冷却至室温得到改性 BADCy。

1.4 试样的制备

将改性 BADCy 浇注到已预热的模具中, 在 90℃ 真空条件下脱气泡 25 min, 然后按 130℃/1 h + 150℃/1 h + 180℃/2 h + 200℃/5 h 的工艺固化, 在烘箱内以 50℃/h 的速率冷却至室温后即得到固化试样。

1.5 性能表征

改性 BADCy 凝胶时间: 采用自制设备在空气氛围中用平板小刀法测试;

DSC 分析: N₂ 气氛, 升温速率 10℃/min;

红外吸收光谱: 将改性 BADCy 用丙酮和氯仿的混合溶剂溶解, 涂敷于 KBr 片上, 待溶剂挥发完后采用 KBr 窗片法测试;

弯曲强度按 GB 2570 - 1995 测试;
冲击强度按 GB 2571 - 1995 测试;
断口形貌: 采用 SEM 对试样的冲击断口进行分析, 扫描电压 15 kV。

2 结果与讨论

2.1 改性 BADCy 固化工艺的确定

图 1 为纯 BADCy 和改性 BADCy 的 DSC 曲线。从图 1 可以看出, 5 条 DSC 曲线差异不大, 说明在升温过程中 PVP 与 BADCy 几乎不发生反应; 只是改性 BADCy 的起始反应温度稍有下降, 这主要是因为操作过程中 PVP 吸收的水分起到了催化作用。根据图 1 和以往的实验数据, 本实验中改性 BADCy 的固化工艺均采用 130℃ / 1 h + 150℃ / 1 h + 180℃ / 2 h + 200℃ / 5 h 进行。

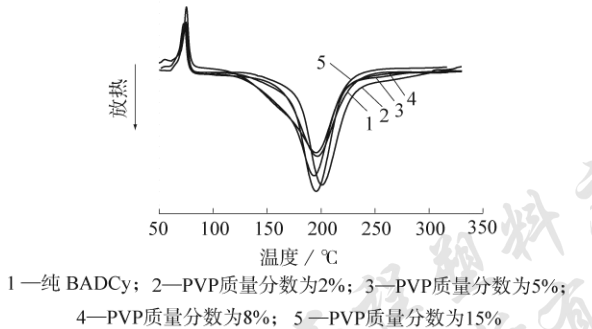


图 1 纯 BADCy 和改性 BADCy 的 DSC 曲线

2.2 PVP 的加入对 BADCy 固化过程的影响

根据纯 BADCy 及改性 BADCy 在不同测试点时的 FTIR 谱图及反应过程中苯环数量没有增减的规律, 以 1500 cm⁻¹ 处的苯环吸收峰为基准, 以 2272 cm⁻¹ 处氰酸酯吸收峰为对照, 按式 (1) 计算纯 BADCy 及改性 BADCy 的固化程度, 结果如表 1。

$$X = 1 - \frac{H_{i2272} / H_{i1500}}{H_{o2272} / H_{o1500}} \quad (1)$$

式中: X——固化程度;

H_{i2272} 、 H_{i1500} ——分别为体系 i 时间点时 FTIR 谱图上 2 272 cm⁻¹ 和 1 500 cm⁻¹ 处的峰高;

H_{o2272} 、 H_{o1500} ——分别为未固化体系 FTIR 谱图上 2 272 cm⁻¹ 和 1 500 cm⁻¹ 处的峰高。

从表 1 可以看出, PVP 的加入在较低温度阶段使 BADCy 的固化程度有一定提高, 而进入高温阶段以后, PVP 的加入对固化程度影响较小。

2.3 改性 BADCy 的力学性能

图 2 示出 PVP 用量对改性 BADCy 弯曲强度和

表 1 各反应体系在不同时间点的反应程度 %					
测试点	BADCy	BADCy / PVP			
		98 / 2	95 / 5	92 / 8	85 / 15
固化前	0	0	0	0	0
150℃ 固化 1 h	68.82	75.10	69.25	70.86	79.40
200℃ 固化 2 h	98.90	99.30	99.23	99.60	99.20

冲击强度的影响。从图 2 可以看出, 随 PVP 用量的增加, 改性 BADCy 的弯曲强度呈先提高后降低的趋势, 在 PVP 质量分数为 8% 时出现最大值, 由纯 BADCy 的 104.0 MPa 提高到 120.1 MPa; 改性 BADCy 的冲击强度随 PVP 用量的增加总体上呈逐渐提高的趋势, 当 PVP 质量分数超过 8% 后, 冲击强度提高的趋势变小。当 PVP 质量分数为 8% 时, 其冲击强度达 14.2 kJ/m², 为纯 BADCy 冲击强度 (6.0 kJ/m²) 的 2.36 倍, 增韧效果明显。这是因为 PVP 优良的性能弥补了固化物中的微缺陷, 从而起到了明显的增韧作用。

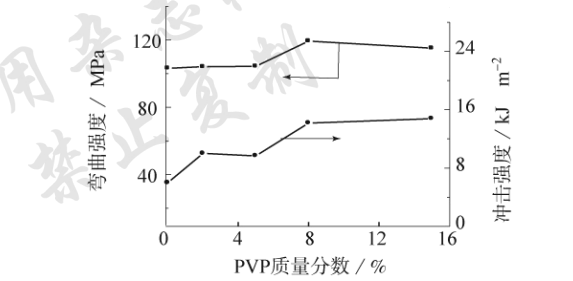


图 2 PVP 用量对改性 BADCy 弯曲强度和冲击强度的影响

2.4 改性 BADCy 的吸水性

图 3 为纯 BADCy 及改性 BADCy 的吸水率曲线。从图 3 可以看出, 当 PVP 质量分数在 8% 以下时, 改性 BADCy 的吸水率较纯 BADCy 低, PVP 能够很好地改善 BADCy 的吸水性。但当质量分数超过 8% 后, 吸水率增大, 当其质量分数达 15% 时, 水煮 100 h 的吸水率从纯 BADCy 的 2.7% 增大到 3.1%。这是因为少量的 PVP 能够弥补 BADCy 固化过程中出现的缺陷, 阻止了水分的吸收; 而当 PVP 用量较

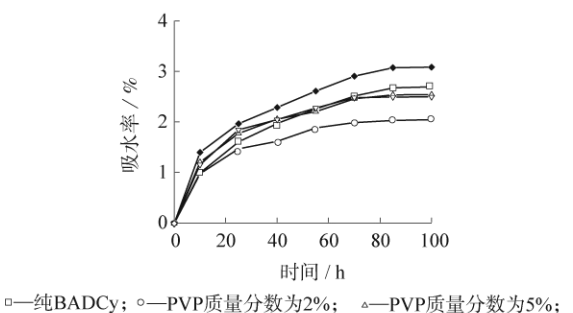


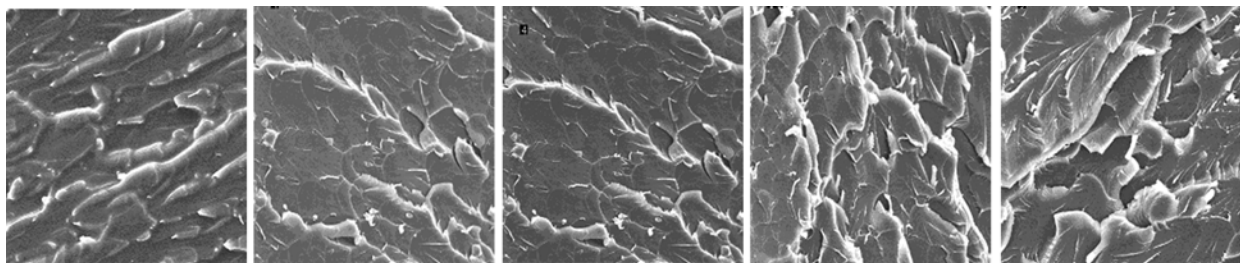
图 3 纯 BADCy 及改性 BADCy 的吸水性

高时其优良的成膜性能和较高的吸水性使改性 BADCy 的吸水率急剧增大, 而当 PVP 质量分数为 8% 时改性 BADCy 的吸水率与纯 BADCy 的吸水率相当。

2.5 改性 BADCy 的微观性能

图 4 是纯 BADCy 和改性 BADCy 试样冲击断口

的 SEM 照片。从图 4 可以看出, 纯 BADCy 试样表现出明显的脆性断裂, 随着 PVP 用量的增大, 体系韧性不断增大, 当 PVP 质量分数为 5% 时, 断口出现少量韧窝; 当 PVP 质量分数达到 8% 时, 断口出现大面积断裂韧窝; 当 PVP 质量分数达到 15% 时, 韧窝加深, 改性 BADCy 的韧性进一步增大。



(a) 纯 BADCy; (b) PVP 质量分数为 2%; (c) PVP 质量分数为 5%; (d) PVP 质量分数为 8%; (e) PVP 质量分数为 15%

图 4 纯 BADCy 和改性 BADCy 试样冲击断口的 SEM 照片

3 结论

(1) PVP 的加入对 BADCy 的固化行为影响较小, 在低温阶段使固化程度有一定提高, 而在高温阶段对固化程度基本没有影响。

(2) 根据改性 BADCy 体系的 DSC 曲线, 在大量试验的基础上, 确定体系的固化工序为 $130^{\circ}\text{C}/1\text{h} + 150^{\circ}\text{C}/1\text{h} + 180^{\circ}\text{C}/2\text{h} + 200^{\circ}\text{C}/5\text{h}$ 。

(3) 改性 BADCy 的力学性能得到明显提高, 当 PVP 质量分数为 8% 时, 改性 BADCy 的冲击强度是纯 BADCy 的 2.36 倍, 其综合性能最佳。

参考文献

- Hamerton I. Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins. Glasgow: Chapman and Hall, 1994.
- Dona Mathew, Reghunadhan Nair C P, Ninan K N. Effect of poly-

meric additives on properties of glass-bisphenol A dicyanate laminate composites. J Appl Polym Sci, 2000, 77: 75

- 王结良, 梁国正, 杨洁颖, 等. 高频氰酸酯基覆铜板基板的研制. 中国塑料, 2004, 18(1): 46
- 王结良, 梁国正, 赵雯, 等. 高频印刷线路板覆铜板用树脂基体的研究进展. 中国塑料, 2004, 18(3): 6
- Lau Chery, Mi Yongli. A study of blending and complexation of poly (acrylic acid) / poly (vinyl pyrrolidone). Polymer, 2002, 43: 823
- Premamoy Ghosh, Samir K Siddhanta, Amit Chakrabarti. Characterization of poly (vinyl pyrrolidone) modified polyaniline prepared in stable aqueous medium. European Polymer Journal, 1999, 35: 699
- Kiatkamjornwong S, Suwanmala P. Effect of dose rate on water absorption of partially hydrolyzed polyacrylamide-co-poly (vinyl pyrrolidone) superabsorbents. Radiation Physical Chemistry, 1998, 52: 1
- Kou ShiaoWei, Chan Shihchi, Chang Fengchih. Miscibility enhancement on the immiscible binary blend of poly (vinyl acetate) and poly (vinyl pyrrolidone) with bisphenol A. Polymer, 2002, 43: 3 653

STUDY ON CYANATE MODIFIED BY THERMOPLASTIC RESIN

Wang Xudong, Shi Zhigang

(The Air Force Reprersive Office in Jinan, Jinan 250023, China)

ABSTRACT Thermoplastic resin was used to improve the toughness of cyanate. Curing parameters were determined according to differential scanning calorimetry (DSC) curves of the systems. The results showed that thermoplastic resin had little effect on the curing behaviors of BADCy. Mechanical properties of BADCy were improved rapidly with the increasing of thermoplastic resin content. Flexural strength and impact strength of composite containing 8% thermoplastic resin increased from 104.0 MPa and 6.0 kJ/m^2 to 120.1 MPa and 14.2 kJ/m^2 respectively. Thermoplastic resin improved the toughness of BADCy greatly.

KEYWORDS thermoplastic resin, cyanate, toughening

中石化在佛山打造塑化物流基地

日前举行的“2005 中国(乐从)塑料经贸洽谈会”上, 中石化宣布打造华南地区最大塑化物流仓储基地——佛山东日塑料物流基地。中石化在全国范围内生产的塑化产品都

可能通过其转运、分销, 中石化也将以此作为平台扩大对华南地区市场的占有率。由中石化与乐从镇双方合作建设的佛山东日塑料物流基地项目预计投资总额为 6 亿元, 全部建成后货物年仓储吞吐量可达 300 万 t。(沈镇平)