

环氧及酚醛树脂增韧改性氰酸酯树脂研究^{*}

吕生华 李 芳 周志威 杨权荣

(陕西科技大学资源与环境学院,咸阳 712081)

摘要 用环氧树脂(EP)及酚醛树脂(PF)对氰酸酯树脂(CE)进行增韧改性,对改性CE的凝胶时间和DSC曲线进行研究并确定了改性CE的固化工艺。红外光谱分析表明改性CE固化时形成了柔韧性结构。研究了改性CE的力学性能、热性能、电性能及微观形态,发现EP的加入可增加CE的柔韧性,PF的加入可使CE的热稳定性损失减小。当CE/EP/PF的质量比为70/15/15时改性CE的弯曲强度和冲击强度分别从改性前的123.6 MPa、5.2 kJ/m²提高到134.5 MPa、16.7 kJ/m²,耐热性及电性能改变不大。

关键词 氰酸酯树脂 脆性 增韧改性 环氧树脂 酚醛树脂

氰酸酯树脂(CE)是一种耐高温性能优异,在宽广温度和频率范围内能够保持良好力学性能及介电性能的高性能树脂,在航空航天、导弹雷达罩、医疗器械等方面有广泛的应用,被认为是21世纪具有巨大社会、经济效益的树脂基体^[1~5]。但是CE存在韧性差、硬而脆、难以加工等缺点,限制了其应用。因此,对CE进行增韧改性是目前研究的热点,用到的改性方法主要有3种^[6~8]:(1)与线性树脂共聚,如与环氧树脂(EP)共聚可降低CE的交联度,达到增韧效果;(2)与热塑性树脂共混,如与聚碳酸酯、聚砜、聚酰亚胺等热塑性树脂共混,可使CE的韧性提高4倍以上;(3)用橡胶增韧,如氨基丁腈橡胶可使CE的韧性提高2倍。但是用上述方法在对CE进行增韧改性的同时往往会降低CE的耐热性和介电性能,影响改性CE的性能及应用^[9,10]。笔者采用EP及酚醛树脂(PF)与CE共聚,以期达到增韧CE并保持其耐热性和介电性能的效果。

1 实验部分

1.1 主要原料

CE:双酚A型,相对分子质量278,工业品,中国航天科技集团第637所;

PF:线性,相对分子质量5 000,工业品,西安树脂厂;

EP:E-51,工业品,星辰化工无锡树脂厂;

丙酮:工业品,西安树脂厂;

E-玻璃布:E-210,南京玻璃纤维研究院。

1.2 仪器与设备

差示扫描量热(DSC)仪:200PC型,德国Netzsch公司;

傅立叶红外光谱(FTIR)仪:VECTOR22 FTIR型,德国Bruker仪器公司;

材料试验机:ZMG1型,上海实验设备厂;

材料试验机:XCJ-40型,广州实验设备厂;

热重分析(TGA)仪:2960型,美国TA公司;

扫描电子显微镜(SEM):HITACHIS-570型,日本Hitachi公司。

1.3 改性CE及其复合材料层压板的制备

(1) 改性CE的制备

按比例称取CE、EP及PF,加热熔融后浇入预热的模具中,在90℃真空脱气泡15 min,按150℃/1 h+170℃/1 h+190℃/2 h+210℃/5 h工艺固化,缓慢冷却到室温后得到固化的改性CE。

(2) 复合材料层压板的制备

将CE、EP及PF按比例溶于适量的丙酮中配成混合树脂溶液,然后涂刷到E-玻璃布上制成预浸料,室温下晾置16 h并放入50℃烘箱中加热30 min后取出,在模具中铺层,按照150℃/15 MPa/1 h+180℃/20 MPa/1 h+200℃/20 MPa/2 h+220℃/20 MPa/3 h工艺固化,得到复合材料层压板。

1.4 性能测试

树脂凝胶时间用平板小刀法在空气氛围中测试;

DSC分析:采用DSC仪测定,液氮冷却,N₂气氛,升温速率为2~20℃/min;

FTIR分析:将待测树脂涂敷于KBr片上或与KBr混合压成薄片,用FTIR仪测定;

弯曲强度按GB/T 2570-1995测定,层间剪切强度按GB/T 1450.1-2005测定,冲击强度按GB/

^{*} 陕西省自然科学基金资助项目(2004B03)、陕西省教育厅专项科研基金资助项目(03JK080)

收稿日期:2005-12-05

T 2571-1995 测定;

TGA 分析: 用 TGA 仪测定, N_2 气氛, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$;

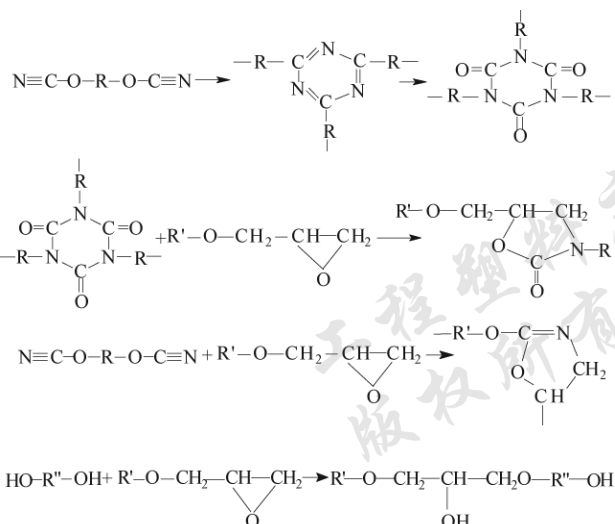
微观形貌: 用 SEM 观察并拍照, 扫描电压 20 kV;

电性能: 采用波导短路法测试, 测试频率为 1 MHz。

2 结果与讨论

2.1 增韧改性 CE 反应原理

单独的 CE 聚合会形成交联度大的三 环, 加入 EP 可使三 环转化为异氰脲酸酯, 异氰脲酸酯进而与环氧基反应生成恶唑啞酮。环氧基也会直接与 CE 和 PF 进行反应, 降低树脂的交联度, 从而使 CE 的韧性增加, 反应机理如下:



2.2 CE/EP/PF 树脂固化反应性能

CE/EP/PF 树脂体系的凝胶时间-温度曲线如图 1 所示。由图 1 可知, EP 及 PF 的加入使得 CE 的凝胶时间缩短, 当 CE/EP/PF 的质量比为 70/15/15 时, 树脂体系的凝胶时间较短即固化反应较快。CE/EP/PF 树脂体系在升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 时的 DSC 曲线见图 2。图 2 结果表明, EP 及 PF 的加入使 CE 的固化反应峰向低温方向移动, 说明 CE/EP/PF 树脂的反应活性比 CE 及 CE/EP 树脂大, 这是由于线性 PF 上的羟基活性较大, 既可以和环氧基团反应, 又可以和 CE 反应。图 3 为 CE/EP/PF = 70/15/15 时树脂体系在不同升温速率下的 DSC 曲线。由图 3 可知, 随着升温速率的提高, 树脂的固化反应峰向高温方向移动, 峰的面积增大。根据该树脂体系在不同升温速率下反应峰的起始温度 T_{onset} 、峰顶温度 T_{peak} 、终止温度 T_{end} 分别对升温速率作图, 得到

3 条直线见图 4, 把这 3 条直线外推到恒温状态, 得到升温速率为 0 时的 $T_{\text{onset}} = 148^\circ\text{C}$ 、 $T_{\text{peak}} = 178^\circ\text{C}$ 、 $T_{\text{end}} = 199^\circ\text{C}$, 据此确定 CE/EP/PF 树脂体系的固化

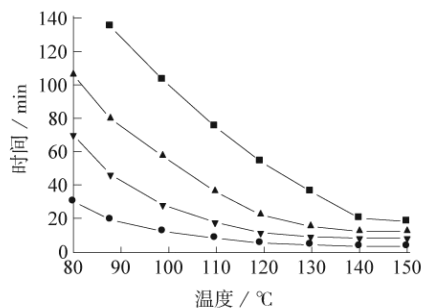


图 1 CE/EP/PF 树脂体系的凝胶时间-温度曲线

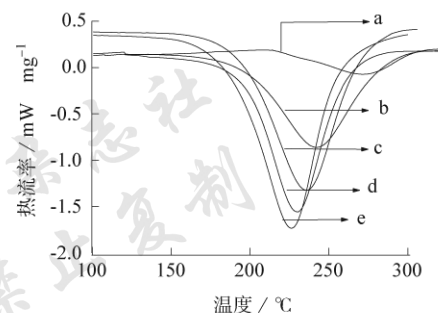


图 2 CE/EP/PF 树脂体系的 DSC 曲线

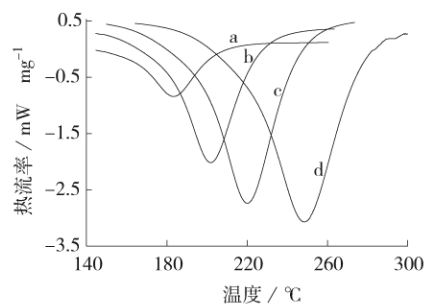


图 3 CE/EP/PF 树脂体系在不同升温速率下的 DSC 曲线

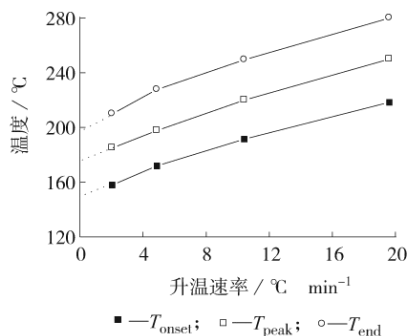


图 4 不同升温速率下的反应温度

工艺为 150℃ /1 h +180℃ /1 h +200℃ /2 h +220℃ /3 h。

2.3 FTIR 分析

图 5 为 CE/EP/PF 树脂固化过程的 FTIR 跟踪谱图。由图 5 可以看出,随着固化温度的升高及固化时间的延长,2 239 cm⁻¹ 处的氰酸酯基吸收峰逐渐减弱直至消失,1 560 cm⁻¹ 处的三 环吸收峰随着固化过程的进行而逐渐减弱,910 cm⁻¹ 处的环氧基吸收峰变小并消失,1 750 cm⁻¹ 处出现恶唑环吸收峰,表示 CE 反应完后,EP 与三 环反应生成恶唑环。

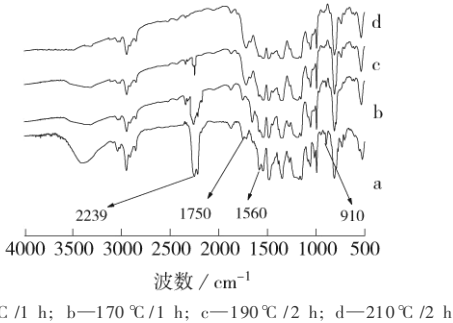


图 5 CE/EP/PF 树脂固化过程的 FTIR 谱图

2.4 CE/EP/PF 树脂的力学性能

CE/EP/PF 固化树脂的力学性能见表 1。从表 1 可看出,固化树脂的弯曲强度及冲击强度随着 EP 用量的增加而提高,拉伸强度随着 EP 用量的增加而降低。当 CE/EP/PF 质量比为 70/15/15 时,固化树脂的综合力学性能最好。

表 1 CE/EP/PF 固化树脂的力学性能

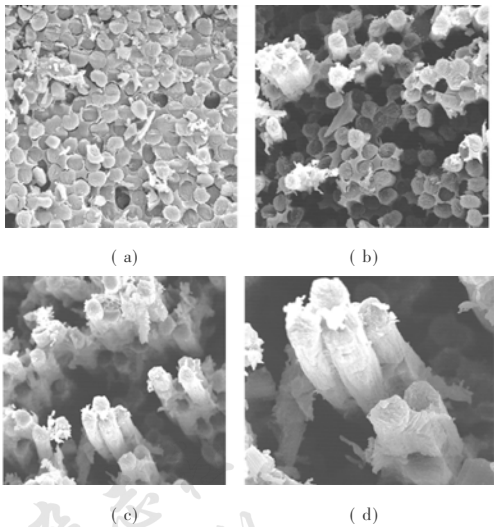
项目	CE/EP/PF				
	100/0/0	70/15/15	70/20/10	70/25/5	70/30/0
弯曲强度/MPa	123.6	134.5	137.8	139.3	143.3
弯曲弹性模量/GPa	3.6	4.5	4.7	4.9	5.2
拉伸强度/MPa	77.1	76.2	74.6	73.6	72.1
拉伸弹性模量/GPa	3.71	3.23	2.84	2.75	2.61
冲击强度/kJ·m ⁻²	5.2	16.7	17.4	17.1	16.4

CE/EP/PF 复合材料层压板的力学性能见表 2。从表 2 可看出,CE/EP/PF 复合材料的弯曲强度及冲击强度比 CE 复合材料有很大的改善,CE/EP/PF 复合材料的层间剪切强度均高于 CE 复合材料,这

表 2 CE/EP/PF 复合材料的力学性能

项目	CE/EP/PF				
	100/0/0	70/15/15	70/20/10	70/25/5	70/30/0
弯曲强度/MPa	742.1	744.0	776.1	721.6	673.2
弯曲弹性模量/GPa	23.5	25.7	26.2	25.4	24.3
层间剪切强度/kPa	50.7	63.9	66.8	61.3	59.6
冲击强度/kJ·m ⁻²	126.2	146.5	149.1	142.5	140.8

是因为 CE/EP/PF 树脂中 CE 的三 环结构减少,使韧性有了很大的提高。图 6 为复合材料断裂面的 SEM 照片。从图 6 可以看出,CE/EP/PF 复合材料断裂面不整齐,表明树脂的韧性增加了。

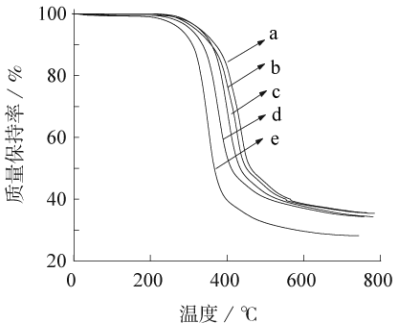


a—CE/EP/PF = 100/0/0; b—CE/EP/PF = 70/30/0;
c—CE/EP/PF = 70/25/5; d—CE/EP/PF = 70/15/15

图 6 CE/EP/PF 复合材料断裂面的 SEM 照片

2.5 CE/EP/PF 树脂的热性能

图 7 为 CE/EP/PF 树脂的 TGA 曲线。从图 7 可得表 3,从表 3 可以看出,EP 的加入使 CE 的耐热性有所降低,而 PF 的加入又使得 CE/EP/PF 树脂的耐热性比 CE/EP 树脂有所提高。



a—CE/EP/PF=100/0/0; b—CE/EP/PF=70/15/15; c—CE/EP/PF=70/20/10;
d—CE/EP/PF=70/25/5; e—CE/EP/PF=70/30/0

图 7 CE/EP/PF 树脂的热失重曲线

表 3 CE/EP/PF 固化树脂的热稳定温度 ℃

失重率/%	CE/EP/PF				
	100/0/0	70/15/15	70/20/10	70/25/5	70/30/0
10	395.2	372.3	364.5	360.2	362.2
30	431.5	420.3	406.7	381.8	354.7
50	472.3	451.8	426.5	412.6	386.1

2.6 CE/EP/PF 树脂的电性能

表 4 为 CE/EP/PF 树脂体系在 1 MHz 下的电性

能数据。从表 4 可以看出,随着 EP 及 PF 的加入,CE/EP/PF 树脂的介电常数和介电损耗均有少量增加,电性能稍有降低,但仍能够满足应用需要^[10]。

表 5 CE/EP/PF 树脂的电性能

CE/EP/PF	介电常数	介电损耗角正切
100/0/0	2.9	0.007
70/15/15	2.9	0.007
70/20/10	3.1	0.008
70/25/5	3.1	0.008
70/30/0	3.3	0.010

3 结论

CE/EP/PF 树脂固化时形成了柔性结构。EP 及 PF 的加入不仅可以增加 CE 的柔韧性,也可使其耐热性损失不大。当 CE/EP/PF 质量比为 70/15/15 时改性 CE 的弯曲强度和冲击强度分别从改性前的 123.6 MPa、5.2 kJ/m² 提高到 134.5 MPa、16.7 kJ/m²,改性 CE 的耐热性能及电性能改变不大。

参考文献

1 Hamerton I. Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins. Glasgow: Chapman and Hall, 1994.
2 Mathew D, Nair C P R, Ninan K N. Effect of polymeric additives on

properties of glass-bisphenol A dicyanate laminate composites. J Appl Polym Sci, 2000, 77: 75
3 王结良,梁国正,杨洁颖. 高频氰酸酯覆铜板基板的研制. 中国塑料, 2004, 18(1): 46
4 Lau C, Mi Y L. A study of blending and complexation of poly(acrylic acid) /poly(vinyl pyrrolidone). Polymer, 2002, 43: 823
5 Ghosh P, Siddhanta S K, Chakrabarti A. Characterization of poly(vinyl pyrrolidone) modified polyaniline prepared in stable aqueous medium. European Polymer Journal, 1999, 35: 699
6 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
7 Kou Shiao-Wei, Chan Shih-Chi, Chang Feng-Chih. Miscibility enhancement on the immiscible binary blend of poly(vinyl acetate) and poly(vinyl pyrrolidone) with bisphenol A. Polymer, 2002, 43: 3653
8 Iijima Takao, Katsurayama Satomu, Fukuda Wakichi, et al. Modification of cyanate ester resin by poly(ethylenethalate) and related copolyesters. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 76: 208
9 郭宝春,傅伟文,贾德民,等. 氰酸酯/环氧树脂共混物热分解动力学. 复合材料学报, 2002, 19(3): 1
10 陈平,程子霞,朱兴松,等. 环氧树脂与氰酸酯共固化产物性能的研究. 复合材料学报, 2001, 18(3): 10

STUDY ON CYANATE ESTER RESIN MODIFIED BY EPOXY RESIN AND PHENOLIC RESIN

Lü Shenghua, Li Fang, Zhou Zhiwei, Yang Quanrong

(College of Resource and Environment, Shanxi University of Science and Technology, Xianyang 712081, China)

ABSTRACT Cyanate ester (CE) resin was modified by epoxy resin(EP) and phenolic resin(PF) to improve its toughness and flexible. The gel time curves and differential scanning calorimetry (DSC) curve of modified CE resin were characterized and curing parameters were determined. The Fourier transform infrared (FTIR) analysis showed that flexible structure was formed in cured modified CE resin. The mechanical properties, thermal behavior, dielectric properties and morphologies of modified CE resin were investigated. The result showed that an increase in content of epoxy resin resulted in increased flexible of CE resin and an increase in content of PF decreased the thermal stability loss of CE resin. The excellent modified CE resin was prepared when CE/EP/PF was 70/15/15(wt), its flexural strength and impact strength increased from 123.6 MPa and 5.2 kJ/m² to 134.5 MPa and 16.7 kJ/m² respectively, and the thermal stability and dielectric properties of the modified CE varied little.

KEYWORDS cyanate ester resin, stiffness, toughening modified, epoxy resin, phenolic resin

YOKE 率先研发并量产环保型阻燃剂 BDP

中国著名的聚氨酯添加剂专业生产商江苏雅克化工有限公司(YOKE)以市场、客户需求为导向,在国内率先为工程塑料领域研发出适合于 PC/ABS 等合金的阻燃剂 BDP,并第一个实现批量化生产。

BDP 是一种磷酸酯阻燃剂,化学名为双酚 A 双(二苯基磷酸酯),无色或浅黄色液体,无刺激气味,耐高温,耐水解,较传统的 TPP 等磷酸酯阻燃剂有更好的阻燃效果,较十溴二苯醚等溴系产品更加环保。

凭借其在磷酸酯阻燃剂方面的先进技术和生产经验, YOKE 公司可为国内外工程塑料客户提供最优性价比的阻燃方案,以满足工程塑料领域日益增长的高阻燃效率、高环

保要求。(储少林)

GE 出品新型聚碳酸酯共混树脂

GE 公司近日开发出一种新型的以聚碳酸酯(PC)为主要材料的共混树脂,其商品名称为“Xtreme Cy-colov PC/ABS 树脂系列。”

据称,该 PC 共混树脂具有良好的冲击性、低温延展性、热老化性和水解稳定性。据实验,这种以 PC 为主要组分的材料,在热老化测试中摩尔质量无改变,在潮湿热环境下的摩尔质量变化量低于 10%。该产品还改进了 PC 的流动性,使其在加工过程中循环速度加快、注射压力降低。它具有的高流动性和冲击性能也允许其加工壁厚更薄的制品,用于注塑成型仪表盘十分理想。(王雄伟)