

环氧树脂改性氰酸酯体系研究

王旭东

(空军驻济南地区军事代表室, 济南 250023)

摘要 采用 E-20 型环氧树脂(EP)对双酚 A 型二氰酸酯(BADCy)进行改性,研究了该体系的反应性、力学性能、微观形貌及热性能。结果表明,EP 对 BADCy 的固化反应具有催化作用;当 EP 含量在一定范围时,可使改性体系的力学性能提高;EP 的加入会使 BADCy 固化体系的起始分解温度升高约 20℃。

关键词 双酚 A 型二氰酸酯 环氧树脂 共聚

氰酸酯树脂(CE)具有优异的介电性能、力学性能、耐湿热性能及良好的成型工艺性,特别适合作为高频数字印刷线路板、高性能透波结构材料及航空航天结构材料使用^[1~3]。但固化后的 CE 由于形成高度交联的刚性三环网络结构,基体脆性较大,不能或很少直接使用,通常需要对其进行增韧改性。CE 的增韧方法主要有热塑性树脂改性^[4,5]、热固性树脂改性^[6~8]及弹性体改性^[9]等,目前研究最多、实际应用最广的是环氧树脂(EP)改性 CE 体系。但目前用于与 CE 进行共聚的 EP 多为 E-51,而有关其它 EP 改性 CE 的研究较少。为此,笔者采用双酚 A 型缩水甘油醚 EP(E-20)对双酚 A 型二氰酸酯(BADCy)进行共聚改性,并对该体系的反应性、力学性能、微观形貌及热性能进行了系统研究。

1 实验部分

1.1 原材料

BADCy:纯度大于 99.5%,自制;

EP: E-20,淡黄色固体,环氧值 0.2 eq/100 g,工业品,无锡树脂厂。

1.2 仪器和设备

傅立叶变换红外光谱(FT-IR)仪: WQF-310 型,北京第二光学仪器厂;

差示扫描量热(DSC)仪: MDSC2910 型,美国 TA 公司;

弯曲试验机: ZMF1250 型,德国莱比锡公司;

冲击试验机: XCL-40 型,德国莱比锡公司;

扫描电子显微镜(SEM): HITACHI-570 型,日本日立公司;

热膨胀仪: 402C 型,德国 Netzsch 公司。

1.3 试样制备

将 EP 和 BADCy 混合物于 100℃下加热熔融,搅拌均匀后注入 120℃恒温且涂有脱模剂的模具中,于 90~100℃下抽真空 20 min,按 150℃/1 h +

180℃/2 h + 200℃/2 h → 室温进行固化,固化后将试样从模具中取出,根据需要在自由状态下进行 220℃/2 h 的后处理。

1.4 性能测试

弯曲强度按 GB/T 2570-1995 测试;

冲击强度按 GB/T 2571-1995 测试;

线膨胀系数(CTE)按 GB/T 1036-1989 测定。

1.5 固化转化率的测定

树脂体系固化过程中的转化率测定方法有两种,其一是利用 DSC 法测量出树脂体系原始态的固化放热量(ΔH_0)及固化一定时间后的剩余放热量(ΔH_t),则树脂体系的转化率 α 可用式(1)计算:

$$\alpha = (\Delta H_0 - \Delta H_t) / \Delta H_0 \quad (1)$$

其二是利用 FT-IR 法对原始态及固化一定时间后树脂体系的吸收峰进行测试。以苯环的吸收峰(830 cm^{-1})作内标,由 H_R 与 H_{830} 的比值计算出不同基团在任一固化时刻的转化率(X),计算公式为:

$$X = 1 - \frac{H(t)_R \cdot H(t_0)_{830}}{H(t_0)_R \cdot H(t)_{830}} \quad (2)$$

式中: $H(t_0)_R$ 、 $H(t_0)_{830}$ 分别是原始的 R 基团和环氧基团的峰高; $H(t)_R$ 、 $H(t)_{830}$ 分别为反应到 t 时刻的 R 基团和环氧基团的峰高。

2 结果与讨论

2.1 BADCy/EP 体系的反应性研究

图 1 为 BADCy 及其含有 20% EP 的改性体系的 DSC 曲线。由图 1 可以看出,BADCy 及其改性体系的 DSC 曲线上均只有一个放热峰,BADCy 发生聚合的峰顶温度为 232℃,而 BADCy/EP 的峰顶温度为 209.4℃,比 BADCy 的峰顶温度低 23℃左右,表明 EP 对 BADCy 的聚合反应有较强的催化作用,使 BADCy 的成环反应移向低温。这是由于具有活泼

氢的基团是 CE 聚合的有效催化剂,—OH 对于 CE 自聚成三 环的反应具有一定的促进作用。EP 分子中含有大量—OH, 所以其对 BADCy 的固化反应可以产生很强的催化作用。

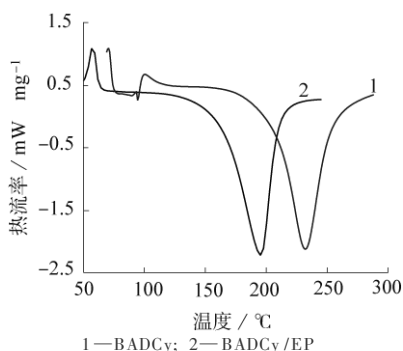
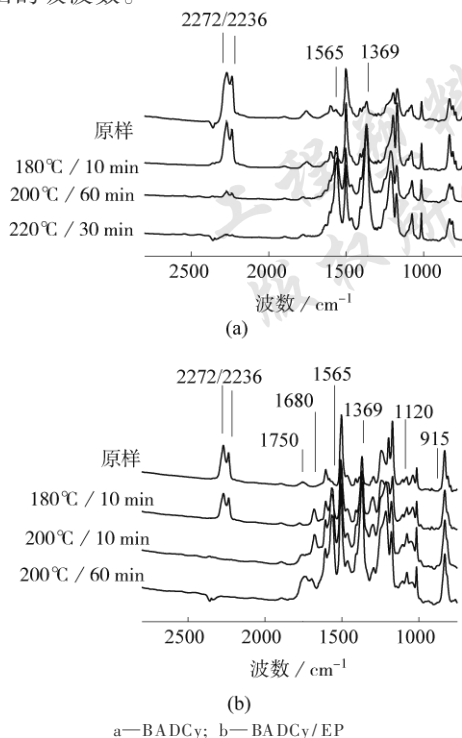


图1 BADCy 及其改性体系的 DSC 曲线

图 2 为 BADCy 及其含有 20% EP 的改性体系在不同固化阶段的 FT-IR 谱图。表 1 列出可能含有的官能团的吸波数。



a—BADCy; b—BADCy/EP

图 2 BADCy 及其改性体系在不同固化阶段的 FT-IR 谱图

表 1 官能团的红外吸收波数 cm^{-1}

项目	化学基团					
	OCN	$\begin{matrix} \text{O} \\ \text{N} \quad \text{C} \end{matrix}$	三 环	O	$\begin{matrix} \text{CH} \quad \text{CH}_2 \\ \text{O} \end{matrix}$	脲
波数	2270	1760	1560, 1369	1120	913	830

由图 2、表 1 可以看出, BADCy 在 220℃ 下反应 30 min 后氰酸酯基团(2270 cm^{-1}) 会完全消失而生

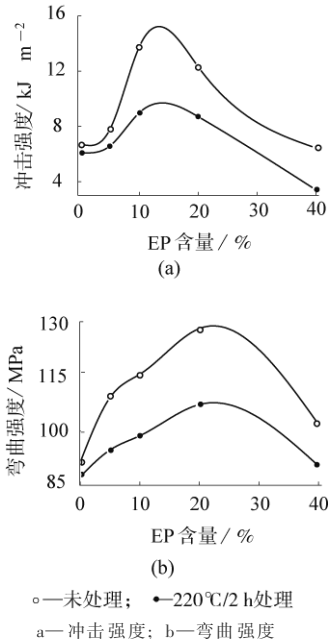
成三 环($1565、1369 \text{ cm}^{-1}$)。当加入 EP 后, 改性体系中的氰酸酯基团在 200℃ 下 10 min 可完全消失, 产物依然以 $1565、1369 \text{ cm}^{-1}$ 处的三 环为主, 此时环氧基团(915 cm^{-1}) 有少量的消耗, 相应地在 1120 cm^{-1} 处的吸收峰有微量增加, 这是醚键的振动吸收峰。由此可知对于 EP 改性 BADCy 体系, 在固化反应初期除发生以上反应外还有少量的环氧基团被醚化。

另外, 由图 2 还可看出, EP 改性 BADCy 体系在 180℃ 固化 10 min 出现 1680 cm^{-1} 的吸收峰, 这是恶唑啉酮的特征峰, 此时环氧基团也有少量损失, 表明存在生成恶唑啉酮环的反应。随着温度的进一步升高, 在 200℃/60 min 的固化条件下, 1680 cm^{-1} 处的振动峰移向 1696 cm^{-1} 和 1750 cm^{-1} 处, 它们分别为异氰脲酸酯和恶唑烷酮环的吸收峰, 此时环氧基团的消失速度明显加快, 表明存在三 环向异氰脲酸酯的转变反应及恶唑烷酮环的生成反应。

BADCy/EP 体系中存在多种固化反应, 若要进一步研究固化反应机理, 可利用 1.5 中的方法研究各基团的转化率。

2.2 BADCy/EP 固化体系的力学性能

图 3 示出 EP 含量对改性 BADCy 体系冲击强度及弯曲强度的影响。从图 3 可以看出, 未经后处理的试样在 EP 含量为 13% 左右时冲击强度最大, 达到 15.2 kJ/m^2 , 比改性前提高了 1.2 倍左右。此后, 随着 EP 含量的增加, 改性体系的冲击强度下降, 当



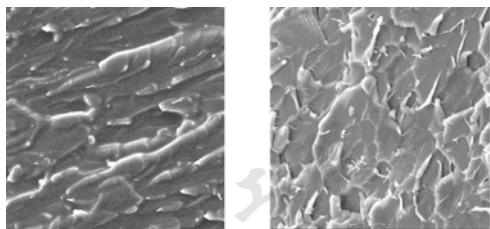
○—未处理; ●—220℃/2 h 处理
a—冲击强度; b—弯曲强度

图 3 EP 含量对改性 BADCy 体系冲击强度及弯曲强度的影响

EP 含量为 40% 时, 改性体系的冲击强度与改性前相当。当 EP 含量为 20% 左右时, 改性体系的弯曲强度达到最大值, 约为 128 MPa, 比改性前提高了 40%。这主要是因为 BADCy/EP 固化体系中产生了一定的柔性链。从图 3 还可以看出, 改性体系经 220 °C/2 h 处理后其弯曲强度和冲击强度均有不同程度降低, 这是因为高温处理提高了改性 BADCy 的交联密度, 使固化体系的脆性加大, 另外过高的后处理温度也可能会形成过大的内部热应力, 致使固化体系的弯曲和冲击强度有所降低。由此可见作为结构材料使用时, BADCy/EP 体系没有必要进行 220 °C 的高温后处理。

2.3 BADCy/EP 固化体系的断口 SEM 形貌

图 4 为 BADCy 及其改性体系的断口 SEM 形貌。由图 4 可以看出, BADCy 的断口形貌较为光滑, 表现为脆性断裂; 而经 EP 改性后固化体系的断口出现大量的韧窝, 表明材料的韧性显著提高。

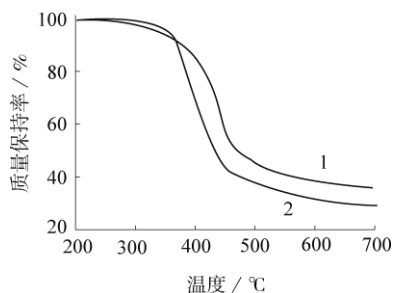


(a) (b)
a—BADCy; b—BADCy/EP

图 4 BADCy 及其改性体系的断口 SEM 形貌

2.4 BADCy/EP 固化体系的热性能

为了考察 EP 的引入对 BADCy 固化体系热稳定性的影响, 对 BADCy 及其改性体系分别进行了热重分析, 结果如图 5 所示。由图 5 可见, 加入 20% 的 EP 后, 改性体系的 700 °C 热解残余量比 BADCy 低约 8%。不过, EP 的加入并没有使改性体系的起始分解温度降低, 反而使起始分解温度提高了约 20 °C。这可能是由于改性体系中生成了耐热性优于



1—BADCy; 2—BADCy/EP

图 5 BADCy 及其改性体系的热失重曲线

三 环的五元恶唑环。

图 6 示出 EP 含量对改性 BADCy 体系 CTE 的影响。从图 6 可以看出, BADCy/EP 体系的 CTE 随 EP 含量的增加而先降低后提高, 当 EP 的含量为 30% 时, 改性体系的 CTE 达到最低值, 此后 EP 含量增加会使改性体系的 CTE 提高。这可能与固化物结构有关, 由于 EP 的 CTE 大于 CE 的 CTE, 且 EP 的加入会使 CE 的交联密度降低, 这些均会使改性体系的 CTE 提高; 但 EP 的加入又会使改性体系的自由体积下降, 表观密度增加, 导致固化体系的 CTE 会随 EP 含量的增加而降低。这两种效应的相互作用使得 BADCy/EP 体系的 CTE 产生如上结果。

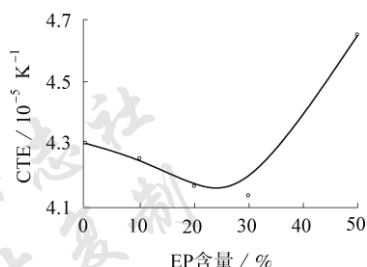


图 6 EP 含量对改性 BADCy 体系 CTE 的影响

3 结论

通过 DSC 和 FT-IR 研究可发现, EP 能使 BADCy 的固化反应温度向低温移动 23 °C 左右, 对 BADCy 的固化反应具有明显的催化作用。力学性能测试表明, EP 含量为 13% 左右时, 改性体系的冲击强度最大, 达到 15.2 kJ/m², 比改性前提高了 1.2 倍左右; 当 EP 含量为 20% 左右时, 改性体系的弯曲强度达到最大值, 约为 128 MPa, 比改性前提高了 40%。EP 的加入会使 BADCy 固化体系的热残余量下降约 8%, 而使起始分解温度升高约 20 °C。

参考文献

- Hamerton I, Hay J N. Recent developments in the chemistry of cyanate esters. *Polymer International*, 1998, 47(4): 465
- Bartolomeo P, Chailan J F, Vernet J L. Curing of cyanate ester resin: A novel approach based on FTIR spectroscopy and comparison with other techniques. *European Polymer Journal*, 2001, 37: 659
- Chaplin A, Hamerton I, Herman H, et al. Studying water uptake effects in resins based on cyanate ester/bismaleimide blends. *Polymer*, 2000, 41: 3945
- Srinivasan S A, McGrath J E. Amorphous phenolphthalein-based poly(arylene ether) modified cyanate ester networks: 1. Effect of molecular weight and backbone chemistry on morphology and toughenability. *Polymer*, 1998, 39: 2415
- Srinivasan S A, Joardar S S, Kranbeuhl D, et al. Amorphous phenolphthalein-based poly(arylene ether) modified cyanate ester networks: Microwave processing. *Journal of Applied Polymer Science*,

- 1997,64:179
- 6 Karad S K, Jones F R, Attwood D. Moisture absorption by cyanate ester modified epoxy resin matrices, part II. The reverse thermal effect. *Polymer*, 2002, 43: 5 643
- 7 Liang Guozheng, Zhang Mingxi. Enhancement of processability of cyanate ester resin via copolymerization with epoxy resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 85: 2 377
- 8 Mathew D, Reghunadhannair C P, Ninan K N. Bisphenol A dicyanate novolac epoxy blend: Cure characteristics, physical and mechanical properties, and application in composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 74: 1 675
- 9 Borrajo J, Riccardi C C, Williams J J, et al. Rubber-modified cyanate esters: Thermodynamic analysis of phase separation. *Polymer*, 1995, 36: 3 541

STUDY ON CYANATE ESTER/EP SYSTEM

Wang Xudong

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

ABSTRACT Bisphenol-A dicyanate (BADCy) was modified by a kind of epoxy resin(EP) named E-20. DSC and FT-IR were used to monitor the different styles of reactions taking place at different curing stages of the modified cyanate ester resin. The reaction characteristics, mechanical properties, micro structure and thermal properties of the system were studied. The results showed that EP was catalytic for the curing reaction of BADCy; the mechanical properties of the system were improved when EP content was in a certain range; the initiative decomposition temperature of BADCy curing system increased 20℃ by adding EP.

KEYWORDS bisphenol-A dicyanate, epoxy resin, copolymerization

我国塑料制品行业稳步前行

近几年我国塑料制品行业的年均增长率一直保持在 10% 以上。

据国家统计局统计,2005 年全国塑料制品国有企业和规模以上企业共有 11 726 家,同比增长 23.70%;塑料制品产量达到 2 198.55 万 t,同比增长 19.10%;工业总产值(现价)5 011.38 亿元,同比增长 31.77%,在轻工主要行业中位居第二,占轻工行业总产值的 10.48%,占 2005 年我国 GDP 总值的 2.75%;实现利税 325.07 亿元,同比增长 94.05 亿元;利润总额为 206.32 亿元,同比增长 30.16%。近几年虽然原料价格涨幅很大,塑料制品利润空间被大幅度压缩,但受市场需求的拉动,生产仍保护良好的增长势头。

(1) 出口远大于进口,实现贸易顺差

我国塑料制品出口保持着快速增长,2005 年塑料制品累计出口额达 1 228.49 万 t,同比增长 13.97%;占轻工业出口总额的 8.55%,居轻工行业第 5 位。而塑料制品累计进口量为 173.89 万 t,同比减少 2.35%。出口量逐年增加,且出口远大于进口,实现贸易顺差 83.14 亿美元。但我国出口的塑料制品大多是附加值较低的低端产品,或者是一些国外设计的委托加工产品,与进口的同类产品相比,在技术含量、工艺设计等方面都有较大的差距。

(2) 品种显著增加,满足各领域需求

①包装器材发展最快。2005 年我国塑料包装材料需求量已达到 700 多万 t,成为塑料制品行业发展最快的领域。很多新包装材料、方法的出现,使包装效果大为改观。例如双向拉伸聚丙烯(BOPP)薄膜、双向拉伸聚酯(BOPET)薄膜、双向拉伸聚苯乙烯(BOPS)薄膜、PP-C 薄膜、热收缩薄膜、多层共挤薄膜、真空镀铝或其它各种复合薄膜、高阻隔性 PVDC 肠衣膜和涂覆膜等包装用薄膜均已能够生产,多种规格的饮料瓶、中空容器已占领市场,泡沫塑料、挤出网、挤出

发泡片材、真空吸塑制品也得到广泛使用。

②塑料建材发展前景十分广阔。目前塑料管材和异型材在建筑用管材及门窗中使用比例已分别达到 30% 和 15%,今后的需求量仍将有较大幅度的增长。其它塑料制品如地板革、地板块、地毯、外墙 EPS 板材和防水卷材等土工材料也将成为现代建筑材料中不可缺少的品种。据统计,2005 年我国各种塑料管道加工能力已近 400 万 t/a,产量约 200 万 t;生产能力 1 万 t/a 以上的企业约为 70 家。2005 年我国型材生产能力为 350 万 t/a 左右,产量约 160 万 t,出口量为 6 万 t。目前我国塑料异型材的生产能力布局已基本形成,其中渤海湾集结区形成最早,珠三角也已初见规模。

③工业领域应用塑料种类繁多且数量大幅增长。电缆、光缆的绝缘材料和护套材料均已从橡胶、铅、纸等转为全塑料材料;计算机、洗衣机、电冰箱、电风扇、空调器、吸尘器、电视机等家用电器使塑料材料真正找到用武之地;汽车工业发展的一个重要标志就是塑料在制造过程中的大量使用,目前国内各种工程塑料生产能力成倍增长,有力地支持了汽车工业的发展。(均科)

菲利浦化工公司推出高性能 PPS 合金

菲利浦化工公司的聚苯硫醚(PPS)被公认为电子及汽车应用的最好的材料之一。

该公司的 Xtel XK PPS 合金具有很高的冲击强度,熔体流动速率也较高,同时还具有较高的耐温性能和耐化学药品性,因为这种合金是玻璃纤维增强的 PPS。Xtel XK PPS 合金与高温尼龙材料相比,具有较低的吸水性能、较高的尺寸稳定性和较低的耐蠕变性。

Xtel XK PPS 合金系列包括 XK 2040、XK 2140、XK 2240 和 XK 2340,能给用户同时具有较强力学性能和电性能的材料,在 180℃ 的条件下,PPS 合金的拉伸强度达到 185 MPa。(塑料加工中心)