

弹性体增韧氰酸酯树脂的研究^{*}

朱雅红 马晓燕 黄 韵 姚雪莉 付 军

(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710072)

摘要 采用一种聚醚型聚氨酯和两种聚酯型聚氨酯与一种端羧基丁腈橡胶对氰酸酯树脂进行共混改性,利用扫描电子显微镜、热重分析法等手段表征改性后共混物的结构,测定了力学性能、耐热性能等。结果表明,几种弹性体与氰酸酯共混后均可形成典型的海岛状结构;聚醚型聚氨酯较聚酯型聚氨酯增韧效果好;而丁腈橡胶较聚氨酯有更好的增韧效果。当加入 10 份端羧基丁腈橡胶时,冲击强度提高了 150%,热变形温度只下降 10℃,最大失重率所对应的温度只下降 3℃。

关键词 氰酸酯 弹性体 增韧 结构与性能

氰酸酯(CE)单体含有两个或两个以上氰酸酯官能团(—OCN),固化反应后形成高度交联的三环化聚合物。CE 单体的化学特性与固化树脂结构关系的独特性,使 CE 具有优异的耐热性能、介电性能、力学性能、低的吸水率及良好的加工性能^[1],它的综合性能优于高性能环氧树脂(EP)和双马来酰亚胺树脂(BMI),是一种极具发展潜力的树脂基体。CE 可以应用于力学结构件、透波材料和高频电路板制造等领域^[2],在航空领域 CE 已经用作雷达罩的透波材料和卫星的电池板结构材料^[3]。但由于 CE 单体聚合后的交联密度大,加上分子中三环结构高度对称,造成 CE 固化物较脆。弹性体增韧 CE 虽然牺牲树脂的耐热性,但可使 CE 的韧性大幅度提高,不失为一种良好的改性方法。笔者在综合比较几种聚氨酯(PUR)弹性体和端羧基丁腈橡胶(CTBN)增韧 CE 的基础上,主要研究了 CTBN 增韧 CE 体系的结构与性能。

1 实验部分

1.1 原材料

CE:工业品,双酚 A 型,白色颗粒状晶体,熔点 79℃,西北工业大学;

聚醚型 PUR(A),聚酯型 PUR(B 和 D):无色或淡黄色粘稠液体,分子量 2 000 左右,西北橡胶塑料研究设计院;

CTBN:工业品,棕褐色粘稠液体,分子量 3 000 左右,兰州化学工业公司;

其它试剂均为工业品,市售。

表 1 列出几种弹性体的成分。

1.2 仪器与设备

弯曲试验机:ZMF1250 型,德国莱比锡试验机厂;

表 1 几种弹性体的成分

弹性体种类	成 分
A	四氢呋 聚醚多元醇、2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI)
B	聚己二酸乙二醇二元醇、TDI
D	聚环氧丙烷二元醇、TDI
CTBN	丁二烯、丙烯腈、丙烯酸

冲击试验机:XCL-41 型,德国莱比锡试验机厂;

扫描电子显微镜(SEM):H-600 型,日本日立公司;

热失重(TG)仪:TGA-Q50 型,美国 TA 公司;

热变形温度仪:自制;

恒温电热板:自制。

1.3 共混物的制备工艺

按一定质量分数加入弹性体和 CE,在 80~90℃油浴中加热熔融后,浇入涂有硅脂的已预热的模具中,在 85℃真空下脱气泡 15 min 左右,然后按 120℃/2 h+150℃/2 h+180℃/2 h+200℃/2 h 的工艺进行固化。

1.4 性能测试

热变形温度按 GB/T 1634-1979 测试,弯曲应力为 1.815 MPa,升温速率为 2℃/min,试样尺寸为 120 mm×10 mm×4 mm;

用 TG 仪分析材料的热性能,氮气氛围,升温速率为 10℃/min;

浇铸体的弯曲强度按 GB/T 2570-1995 测试;冲击强度按 GB/T 2571-1995 测试,分别选用 10 个试样测定,偏差在 10% 以内,试样尺寸为 15 mm×

^{*} 陕西省自然科学基金资助项目(N4CS0003);西北工业大学研究生创业种子基金资助项目(Z20040060)

10 mm ×4 mm;

试样断面清洗后经过喷金处理, 用 SEM 对其冲击断面观察分析, 扫描加速电压为 20 kV;

采用抽丝法在恒温电热板上测定凝胶化时间。

2 结果与讨论

2.1 不同弹性体对共混物力学性能的影响

弹性体的分子量及其分子结构对共混物力学性能产生明显的影响。表 2 为弹性体用量为 10 份时弹性体对共混物力学性能的影响。从表 2 可以看到, 在相同配比下不同种类的弹性体对 CE 增韧改性的效果是不同的。其中, CE/A、CE/B 及 CE/D 共混物的冲击强度比纯 CE 分别提高 105%、80%、97%, 说明含有四氢呋 的聚醚型 PUR 的增韧效果最佳, 这可从分子结构的角度得到解释。虽然聚酯型 PUR 和聚醚型 PUR 均由含有苯环和氨基甲酸酯结构的“硬段”和含有烃链的“软段”组成, 但聚醚型 PUR 含有醚键“软段”, 有利于提高共混物的冲击性能, 所以聚醚型 PUR 的增韧效果优于聚酯型。而 CE/CTBN 体系的冲击强度达到 15.0 kJ/m², 比纯 CE 提高了 150%。笔者分析, CTBN 的增韧效果明显优于 PUR, 可能是由于 CTBN 分子量较 PUR 高的原因, 但还需要进一步研究。

表 2 弹性体对共混物力学性能的影响					
项目	纯 CE	CE/A	CE/B	CE/D	CE/CTBN
弯曲强度 /MPa	104	113	128	119	107
冲击强度 /kJ · m ⁻²	6.0	12.3	10.8	11.8	15.0

图 1 为不同种类 CE/PUR 共混物及纯 CE 的冲击断面的 SEM 照片。由图 1 可以看出, 纯 CE 断面呈明显的脆性断裂, 加入的 PUR 弹性体以粒子状分散在连续相 CE 之中, 形成了典型的“海岛”状结构。弹性体与 CE 基体的界面比较模糊, 说明二者相容性好。这种结构有利于共混物韧性的提高。

2.2 CTBN 用量对共混物力学性能的影响

图 2 为 CTBN 用量对共混物力学性能的影响。由图 2 可以看出, 随 CTBN 用量的增加, 共混物的冲击强度逐渐提高, 而弯曲强度在 6 份时达到最大值, 而后稍有降低, 这符合一般的弹性体增韧规律。因为弹性体含量越高, 其引发基体的银纹和剪切屈服也就越多, 所以基体吸收的冲击能也就越大, 故共混物的冲击强度提高。并且, 适当配比的 CTBN 可大幅度提高 CE 的韧性, 而牺牲较小的弯曲强度, 获得综合性能良好的共混物。

图 3 为不同配比的 CE/CTBN 共混物冲击断面

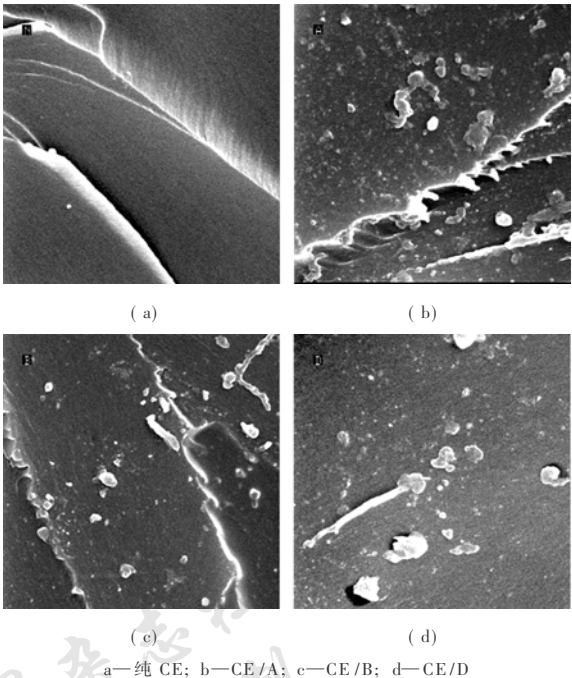


图 1 CE/PUR 共混物及纯 CE 的冲击断面的 SEM 照片

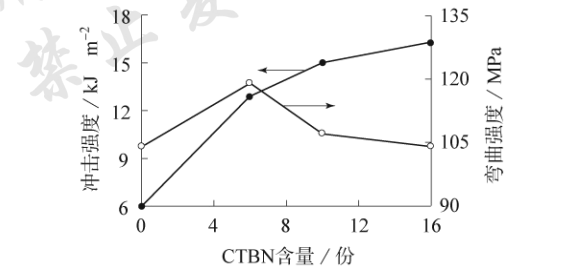
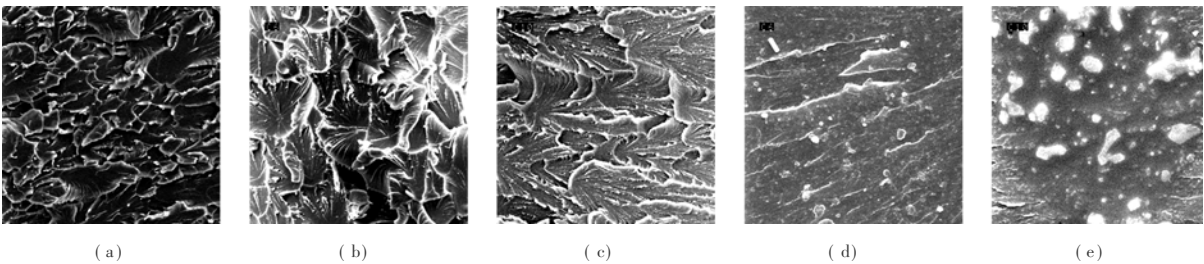


图 2 CTBN 用量对 CE/CTBN 共混物力学性能的影响

的 SEM 照片。由图 3 可以看出, 纯 CE 基体的断面呈现明显的脆性断裂花纹, 以脆性断裂为主; 而 CE/CTBN 共混物的断面除了有河流花样外, 还存在许多大而深的韧窝, 随着 CTBN 含量的增加, 断裂面由以脆性断裂为主逐渐向以韧性断裂为主过渡。共混物在微观结构上呈现为不完全相容的多相体系, 看到的白色颗粒为弹性体颗粒, 其界面模糊, 体系呈现共混物通常具有的“海岛”状结构; 且当 CTBN 含量为 10 份时海岛状分散的 CTBN 粒子尺寸具有一定的分布, 尺寸为 1 ~2 μm 的粒子分布较多, 此时共混物冲击性能最好, 这与文献报道的相符^[4]。这是因为这种分散在基体中的弹性体能够引发大量银纹, 并在应力作用下大量银纹的应力场之间会发生相互作用, 导致银纹的终止而不致迅速发展成破坏性断裂的裂纹; 产生的银纹越多, 韧性越高。另外, 分散相的颗粒大小及分散相的颗粒均匀程度会影响材料的冲击强度, 分散相颗粒太小, 小于银纹厚度



a—纯 CE(×200); b—6 份 CTBN(×200); c—10 份 CTBN(×200); d—6 份 CTBN(×2000); e—10 份 CTBN(×2000)

图3 不同配比的 CE/CTBN 共混物冲击断面的电镜照片

时,分散相会埋入银纹中,起不到终止银纹进一步扩展的作用,增韧的效果相对较小;当分散相颗粒太大时,虽终止银纹的作用较大,但是分散相与连续相接触面积大大减少,界面粘接作用减弱,诱导银纹的数目较少,所以增韧分散相颗粒粒径应适中,而且当分散相粒径有一定分布时,可在较宽范围内吸收断裂能。

2.3 不同 CE/弹性体共混物热性能的分析

热变形温度和 TG 分析常用来比较热稳定性和表征材料的热降解性能^[5,6]。表 3 为弹性体对 CE 热变形温度的影响。从表 3 可以看出,用 PUR 弹性体增韧 CE 可使共混物的热变形温度降低较多,而用 CTBN 增韧所得到的共混物热变形温度降低较少,这主要是由 PUR 与 CTBN 的分子结构和分子量决定的。鉴于上述结果,笔者研究了 CTBN 含量对 CTBN/CE 共混物热变形温度的影响,见图 4。由图 4 可以看出,CTBN 增韧 CE 的热变形温度降低不多,而且当含量超过 10 份时,CTBN 含量对体系耐热性影响不大。

表 3 弹性体对 CE 热变形温度的影响

项 目	纯 CE	CE/A	CE/B	CE/D	CE/CTBN
热变形温度/℃	200	186	172	180	190

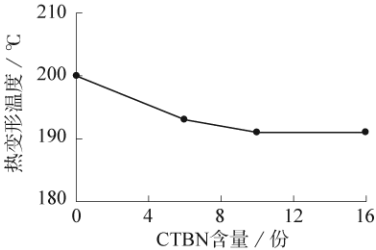


图 4 CTBN 含量对共混物热变形温度的影响

图 5 是 CTBN 含量不同时 CE/CTBN 共混物的 TG 曲线。通过计算得出,当 CTBN 含量为 0、6、10、16 份时,共混物最大失重速率对应的温度分别为 435.9、434.1、432.1、430.9℃,说明 CTBN 的加入对共混物的 TG 影响不大。表 4 列出不同配比的共混

物在不同失重率下的温度。由表 4 可见,在 550℃ 以前失重率为 55% ~65%,550℃ 以后几乎不失重。由此可见,CE/CTBN 共混物具有优良的耐热性。

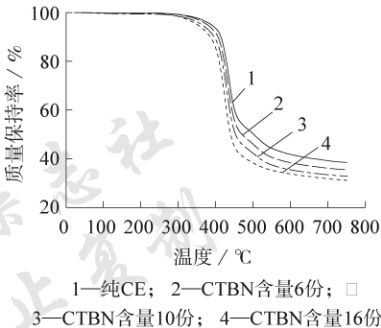


图 5 CTBN 含量不同时 CE/CTBN 共混物的 TG 曲线

表 4 不同配比的共混物在不同失重率下的温度

项目	CTBN 含量/份			
	0	6	10	16
$T_5/℃$	388.6	378.2	363.8	351.8
$T_{30}/℃$	438.2	433.0	428.2	420.2
$T/℃$	205.0	201.4	197.2	192.5

注: $T = 0.49 [T_5 + 0.6 (T_{30} - T_5)]^{[7]}$, T 为耐热指数, T_5 、 T_{30} 分别为失重 5%、30% 时的温度。

综上所述,用 CTBN 增韧 CE 可获得较好的韧性,且牺牲较少的耐热性,是一种具有优良综合性能的弹性体增韧 CE 共混物。

3 结论

(1) 弹性体增韧 CE 共混物中,聚醚型 PUR 较聚酯型 PUR 增韧效果好;而 CTBN 较 PUR 有更好的增韧效果。CTBN 增韧 CE 的冲击强度比纯 CE 可提高 150%,且只牺牲较少的耐热性,是一种具有综合性能优良的弹性体增韧 CE 共混物。

(2) 用聚醚型 PUR、聚酯型 PUR 及 CTBN 增韧 CE 时,可形成典型的“海岛”状结构;弹性体与 CE 基体的界面比较模糊,形成良好的界面粘接;分散良好的弹性体粒子尺寸为 1 ~2 μm 时,共混物的冲击性能最好。

参考文献

1 Hamertom I. Chemistry and Technology of Cyanate Esters Resins.

Glasgow: Chapman and Hall, 1994.

2 Fang T, Shimp D A. Polycyanate esters: science and applications. Prog Polym Sci, 1995 (20) : 61

3 Taylor A. RTM material developments for improved processability and performance. SAMPE J, 2000(36) : 17

4 吴培熙,张留成. 聚合物共混改性. 北京: 中国轻工业出版社, 1996.

5 Coats A W, Redfem J P. Kinetic parameters from thermo-gravimetric data. Nature, 1964, 201(4914) : 68

6 Flynn J H, Wall L A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermo gravimetric data. J Polym Sci Part B, 1966, 4(5) : 323

7 余钢. 桐油改性酚醛树脂的耐热性研究. 高分子材料科学与工程, 1994 (2) : 89

STUDY ON TOUGHENING MODIFICATION OF CYANATE ESTERS BY ELASTOMERS

Zhu Yahong, Ma Xiaoyan, Huang Yun, Yao Xueli, Fu Jun

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

ABSTRACT Cyanate esters(CE) are modified by four kinds of elastomers (E) , which are one kind of polyether-based polyurethane, two kinds of polyester-based polyurethane and one kind of CTBN. Their structures are characterized with SEM and TGA, and the mechanical property and heat resistance are determined. The results proved that the E/CE blends have traditional “sea-island” structure. The polyether-based polyurethane is better than the polyester-based on toughening effects and CTBN is better than polyurethane. The impact strength of CE/CTBN blends can be increased by 150% . The decrease of the heat deformation temperature is only 10℃. The temperature of maximum weight loss rate only decreases 3℃.

KEYWORDS cyanate ester, elastomer, toughening, structure and property

欢迎订阅《工程塑料应用》和《化学分析计量》

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

欢迎读者直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社办理《工程塑料应用》和《化学分析计量》的订阅手续, 请注明订阅期刊名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》, 国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 荣获首届、第二届国家期刊奖等 20 项国家、省部委级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2005 年定价 7.5 元/期, 全年 90 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表				
年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
1986 ~1989	16	0.825	13.2	23
1990 ~1992	12	1.4	16.8	27
1993、1994	10	2.4	24	34
1995	6	2.8	16.8	27
1996	6	4	24	34
1997	6	5	30	40
1998	12	3.5	42	52
1999	12	4	48	58
2000	12	5	60	70
2001	12	5.5	66	82(两本)
2002	12	6	72	88(两本)
2003	12	6.5	78	94(两本)
2004	12	7	84	100(两本)
2005	12	7.5	90	106(两本)
合计	152		664.8	700(优惠)

邮局汇款:
收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031 传真: (0531) 5816706-808 5947355
电话: (0531) 5816706-805, 802, 801 5947355

银行汇款:
户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行八一分理处
帐 号: 1602001209014424079

《化学分析计量》, 国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊荣获多项部委级优秀期刊奖, 被美国化学文摘 (CA) 收录。2005 年定价 7.5 元/期, 全年 45 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表				
年份	期数	每册单价/元	全年定价/元	合订本/元
创刊号 ~1998	9	4	36	46
1999	4	3.5	14	68
2000	4	5	20	
2001	6	4	24	
2002	6	5	30	76
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	97
2005	6	7.5	45	
合计	47		247	260(优惠)