

氰酸酯树脂增强增韧改性的研究进展

柳丛辉 宫大军 魏伯荣

(西北工业大学理学院高分子研究所, 西安 710129)

摘要 综述了热固性树脂、橡胶、热塑性树脂、纳米粒子、晶须、不饱和化合物增强增韧改性氰酸酯树脂(CE)的研究进展,并指出了今后CE改性的目标。

关键词 氰酸酯树脂 改性 增强增韧

氰酸酯树脂(CE)通常指含有两个或两个以上的一OCN官能团的酚衍生物,其通式为 $\text{NCO}-\text{R}-\text{OCN}$ 。它以其低的介电常数和极小的介电损耗、高耐热性、低吸湿率、低热膨胀系数、优良的力学性能和粘结性能等特点成为现代高性能树脂基体中备受人们关注的一种树脂,具有广泛的应用前景,其应用领域也越来越广泛,已经涉及了宇航、电子、胶粘剂等领域,并且其应用范围仍在不断扩大。CE将继双马来酰亚胺(BMI)、聚酰亚胺(PI)和环氧(EP)之后成为又一高性能复合材料树脂基体^[1-3]。

虽然CE具有一系列优异的综合性能,但是由于固化后的交联密度大,加上分子中三环结构高度对称、结晶度高,造成固化物较脆,对于许多应用场合来说,仍不能满足要求。为了拓宽CE应用范围,研究人员对CE增韧改性做了广泛的研究,提出了许多改性的途径。目前主要是采用热固性树脂、热塑性树脂、橡胶弹性体、不饱和化合物、晶须及纳米粒子等途径来改性CE,这些方法各有特点^[4]。

1 热固性树脂改性CE

1.1 BMI改性CE

CE和BMI是两种性能优良的热固性树脂,CE具有优异的力学性能、介电性能(介电常数 $\epsilon \approx 3.1$,介电损耗 $\text{tg } \delta \approx 0.007$)和工艺性能,BMI具有高耐热性[玻璃化转变温度(T_g) $\approx 340^\circ\text{C}$]。将两者组合起来,有望通过化学共聚或物理共混的途径,实现树脂性能的优化组合,得到具有高耐热性(T_g 为 $200 \sim 340^\circ\text{C}$)、力学性能和介电性能优良的材料。这一思路,自CE单体成功合成后就不断激励着CE/BMI共固化体系的研究^[5-6]。

刘敬峰等^[7]制备了一种新型的BMI改性CE,以提高CE的耐热性、力学性能及成型工艺性。对CE/BMI共混物作了流变分析,对CE/BMI/玻璃纤维(GF)复合材料进行了力学性能测试和热重分析。结果表明,当BMI在共混物中的质量分数为37.5%时,CE/BMI/GF复合材料热失重达到5%时的温度为 432°C ,其在常温条件下的拉伸强度为 492.4 MPa ,弯曲强度为 526.3 MPa 。在 200°C 时CE/BMI/GF复合材料的拉伸强度为 357.3 MPa ,弯曲强度为 292.7 MPa 。该树脂具有良好的加工性、耐热性、力学性能及高温力学保持性。

Fan Jing等^[8]利用CE和BMI树脂经预聚合、热固化后

形成互穿聚合物网络(IPN),并从静态力学和动态力学角度检测IPN力学性能。结果显示,IPN的抗冲击强度、弯曲强度、拉伸剪切强度低于由共混数学模型计算所得数值,但弯曲弹性模量与共混模型得到的数值一致。BMI/CE IPN阻尼峰群表明BMI、CE两个网络存在一定程度相互渗透。随着BMI含量的增加,IPN阻尼峰群逐渐变宽,密度降低。此实验不仅有利于清楚CE/BMI结构特征,而且对于复合材料的应用也有指导意义。

1.2 EP改性CE

CE单体可以与EP共固化形成交联网络,保留大部分CE所固有的特点,即形成大量的三环、异氰脲酸酯环,同时还生成了新的恶唑烷环^[9-10]。这种聚合物结构决定了其良好的力学性能和耐热性能,并且既改善了EP的介电性能,又改善了CE的韧性。

王旭东^[11]采用E-20型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,通过差示扫描量热(DSC)和傅立叶变换红外光谱(FTIR)研究发现,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,当EP质量分数为13%左右时,改性体系的冲击强度最大,达到 15.2 kJ/m^2 ,比改性前提高了1.2倍左右;当EP质量分数为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%,从而使起始分解温度升高约 20°C 。

Liang Guozheng等^[12]研究了两种新CE/EP共混物——双酚A EP改性双酚A型氰酸酯(BCE)和酚醛EP改性BCE的加工性能。通过DSC、凝胶时间、粘结实验来确定两种共混物及纯BCE的加工性能,结果显示,两种共混物与纯BCE相比,加工性能有了提高,特别是提高了预浸料坯粘结和悬垂性能,具有更快热聚合速度。另外,两种共混物固化后相对于纯BCE,冲击强度提高了两倍,而介电性能、热湿抵抗性、耐热性并没有很大变化。

1.3 EP/BMI协同改性CE

EP降低了CE原有的模量、耐热性及耐化学腐蚀性能,

而 BMI 对 CE 的增韧效果不太明显,且其工艺性较差,成本较高。因此许多研究者将这三种树脂共混,以期得到性能更佳的共混体系^[13]。在 CE/EP/BMI 三元共混体系中,CE 和 EP 的共聚结构与 BMI 形成 IPN,使体系的工艺性和韧性比二元体系有了较大的提高。

尹剑波等^[14]用 EP 和 BMI 协同改性 CE,经过优化配方和工艺,并采用预聚方法制得 CE/EP/BMI 三元共聚物,其力学性能尤其是冲击强度比未改性 CE 有很大提高,且具有较高耐热性、良好的耐化学药品性等性能。因此,EP/BMI 协同改性 CE 可作为一定条件下的先进复合材料的基体树脂使用。

K. Dinakaran 等^[15]对 CE/EP/BMI 三元共混体系的结构、性能进行了研究。在三元共混体系中,EP 与 CE 生成共聚结构再与 BMI 形成 IPN,使三元共混体系的冲击强度比二元体系(EP/CN、IBM/CN)有了较大的提高,弯曲弹性模量也有所提高,综合性能明显优于二元共混体系。另外,三元共混体系相对于二元共混体系具有良好的工艺特性。

2 橡胶改性 CE

橡胶可以有效地增韧 CE,许多普通的液体橡胶,如端氨基丁腈共聚物、(端羟基聚二甲硅氧烷/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都曾用来增韧 CE 树脂,均取得了良好的效果^[16-17]。

有研究人员认为改性体系固化后形成了核壳结构。核为橡胶,壳为 CE 固化物。材料在受到外力的作用下发生变形时,核-壳结构发生位移而产生空穴,空穴吸收能量,起到了增韧的作用。使用橡胶增韧 CE 可在较低的温度(80℃)下共混。橡胶的加入也不像热塑性塑料那样会对树脂的粘度产生较大的影响。但是由于橡胶的耐热性问题,固化条件对改性体系的性能有较大的影响。橡胶改性 CE 体系的后处理温度不宜过高,因为高温会使橡胶老化加速。

王结良等^[18]采用液体端羧基丁腈橡胶(CTBN)对双酚 A 型 CE 进行增韧改性,通过对体系凝胶曲线和 DSC 曲线分析,确定了体系的固化条件,并在与纯 CE 比较的基础上,通过 FTIR 和 DSC 曲线得出 CTBN 在低温阶段对 CE 固化有较明显的影响,而在高温阶段对 CE 固化影响较小。通过对固化树脂微观性能、力学性能和电性能的研究,发现当 CTBN 质量分数为 15% 时,改性 CE 的弯曲强度和冲击强度分别提高了 39.47% 和 21.92%,改性 CE 的综合力学性能最佳,但电性能稍有下降。另外,固化树脂的热失重(TG)曲线和热变形温度(HDT)曲线表明 CE 的耐热性能随着 CTBN 用量的增大而下降,当 CTBN 质量分数从 0 提高到 15% 时,CE 的起始分解温度从 407℃ 降低到 383℃。

Zeng Minfeng 等^[19]采用 CTBN 提高 CE 的韧性,通过 DSC 和 FTIR 研究 CE 的固化行为。结果显示,在固化初期 CTBN 端羧基对固化有积极的影响,相分离是韧性提高的主要原因,一部分低分子量的 CTBN 分子分解产生孔隙也是增韧的一个原因。正电子湮没寿命谱也证实改性 CE 存在着

充满气体分子的孔隙。从复合材料自由体积的性质的变化可以估计复合材料的相之间的相容性和界面粘接性。当 CTBN 质量分数大于 8% 时,正电子湮没主要形式是自由正电子湮没;当 CTBN 质量分数远远大于 8% 时,孔隙中正电子素($o-Ps$)湮没对于湮没寿命 τ_3 和正电子湮没第三寿命强度 I_3 几乎没有影响。复合材料湮没寿命 τ_3 和电子湮没第三寿命强度 I_3 变化决定自由体积的性质,故正电子湮没寿命谱是一种非常有效的研究工具。

3 热塑性树脂改性 CE

将 CE 树脂与 T_g 的工程塑料如聚砜(PSF)、聚醚砜、聚醚酮、聚醚酰亚胺或合成的低聚物或商品聚合物共混,可以获得高韧性、同时保持较高耐热性和模量的改性 CE 体系,其增韧效果受热塑性树脂的种类、用量、分子质量、活性端基等因素的影响^[20]。随着热塑性树脂用量的增加,分散相颗粒越来越大,体系固化后形成两个连续相,即热塑性树脂与 CE 部分或完全形成共连续的半互穿网络。

祝保林^[21]采用一步合成法制备了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚丙烯腈(PAN)与 CE 的共聚物,比较了热塑性树脂对共聚物力学性能、 T_g 、转化率及反应活化能的影响,并讨论了共聚物的相图变化、微观结构与宏观性能之间的联系及催化剂对改性 CE 体系相结构的影响。结果表明,当加入质量分数为 15% 的 PMMA 时,改性 CE 体系的冲击强度和弯曲强度比纯 CE 分别提高了 94.99% 和 29.90%, T_g 提高了约 30℃。改性 CE 体系经 150℃ 固化,转化率可提高 90% 以上。共聚物的相结构随 PMMA 含量增加依次出现分散相、双连续相和相反转结构,在临界点(即 PMMA 质量分数为 15%)附近可形成双连续相结构。相尺寸和相间距随固化温度升高而加大。共聚物中热塑性树脂的含量和共聚物的固化工艺对共聚物的相结构有较大影响,通过相结构的转变,进而影响到共聚物性能,拓展了其应用范围。

J. N. Suman 等^[22]采用热塑性树脂 PSF 改性双酚 A CE,从而提高了其冲击强度。DSC 测试表明,加入 PSF 至 CE 中,改性树脂固化放热曲线变宽。FTIR 表明纯树脂固化后 CE 通过三元自聚形成三环;改性树脂固化后出现相分离,CE 为连续相;改性树脂热、湿热、冲击性能比纯 CE 均有提高。然而,使用双酚 A CE 和 PSF 局部自聚混合物作为基体,加入 GF 制成的复合材料,很少出现或不出现相分离。复合材料弯曲强度和冲击强度测试表明,复合材料的弯曲强度介于 CE 和 PSF 之间,但保留了 CE 的冲击强度。

4 纳米粒子改性 CE

纳米粒子因其有极小的尺寸和极大的比表面积而产生一系列效应,如尺寸效应、界面效应、量子效应和量子隧道效应等,使其具有许多新奇的特性,尤其是纳米无机粒子填充聚合物体系表现出同时增强和增韧的特性,同时具有高耐热性、高抗冲击性、高导电性、耐氧化性等性能,为拓宽聚合物纳米复合材料的应用领域开辟了广阔的前景^[23-24]。同时由于一些纳米粒子(如 SiO_2)特殊的物理化学结构,在开发功

能材料方面已有一定的进展。

卢婷利等^[25]采用多壁碳纳米管(MWNTs)为改性剂,对双酚A型CE/EP体系进行了增韧改性,并制备了MWNTs改性CE/EP/碳纤维(CF)复合材料。研究了MWNTs用量对复合材料力学性能的影响,利用动态力学分析仪和扫描电子显微镜(SEM)分别对该复合材料的耐热性能及微观形貌进行了分析。结果表明,MWNTs对CE/EP/CF复合材料起到了增强作用。当MWNTs含量分别为1份和1.5份时,复合材料的层间剪切强度和弯曲强度分别提高了约31%和23%。对复合材料层间剪切断口的SEM分析可知,当MWNTs的含量为1份时其在基体中分散较好,与树脂界面结合紧密,但随着其含量的增加,MWNTs团聚现象加剧,团聚体成为应力集中点,使材料的性能变差。

Yu Dahai等^[26]采用纳米膨润土的含量做为变量,通过X射线衍射,电子透射显微镜,动态力学分析等研究了填料的微观结构对CE/纳米膨润土(BT)复合材料增韧机理的影响。电子湮没寿命谱意外发现,BT含量的增加会使得自由孔的尺寸和数目、表面自由体积分数增加,这表明将纳米BT添加到CE中,会导致高交联密度结构松散。实验结果显示,自由孔的尺寸和数目、表面自由体积分数增加与固化条件转变有关。另一方面结合自由体积和界面性质探讨了关于添加纳米BT对CE的增韧机理,最终得出基于高交联CE纳米复合材料,自由体积性质和纳米层的分散是决定其韧性的主要因素。

5 晶须改性CE

近年来,聚合物/晶须复合材料的研究极为活跃,晶须尺寸小、纯度高、不(或很少)存在内部结构缺陷(如位错、杂质等),晶须的结构完整性和原子排列的高度有序使其拉伸强度理论值接近原子间价键的强度。因而晶须凭借其极高的强度,使聚合物/晶须复合材料获得优异的断裂韧性和弯曲强度^[27]。晶须可以用来增强热塑性树脂,但是增强热固性树脂的研究还很少。热固性树脂的反应活性较高,粘度较小,固化树脂模量较高,有利于晶须的分散。

唐玉生等^[28]研究了硼酸铝晶须改性CE的作用和效果,探讨了前期处理工艺、晶须表面处理和晶须的含量对CE力学性能和热性能的影响。结果表明,采用少量EP共聚的方法可以有效解决晶须在CE中的沉降问题,达到良好的分散效果。添加已表面处理的硼酸铝晶须,可以使CE的弯曲强度、冲击强度和耐温性能得到提高。

Tang Yusheng等^[29]采用经 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)和硼酸酯(BE4)偶联剂处理的硼酸铝晶须改性双酚A CE/EP(BADCy/E-51)共混体系,通过测定凝胶时间、DSC检测确定了偶联剂和晶须含量对共混体系的影响,结果显示,晶须含量的增加会稍微改善BADCy/E-51共混体系的反应活性,分散在基体中的晶须对基体力学性能会产生增强增韧的效果,经由BE4处理的晶须对共混体系的改性效果更好。

6 不饱和化合物改性CE

CE可与苯乙烯、丙烯酸酯(ACR)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、不饱和聚酯等含有不饱和双键的化合物在催化剂的作用下共聚,形成的共聚物性能得到明显提高。如CE/MMA共聚物的综合性能较好,力学性能比纯CE有了较大的提高,韧性也得到了明显的改善。

李静等^[30]以苯乙烯和二乙烯基苯作为CE的活性稀释剂,得到粘度低、贮存稳定性好的改性CE体系,研究了其反应和物理性能。结果表明,采用配方1(CE/二乙烯基苯/苯乙烯=60/20/20)的改性CE的弯曲强度为90 MPa,冲击强度为9.0 kJ/m²;采用配方2(CE/二乙烯基苯/苯乙烯=70/20/10)改性CE的弯曲强度为98 MPa,冲击强度7.0 kJ/m²。这说明该改性CE体系具有较好的综合性能。

T. Iijima等^[31]研究了N-苯基BMI/N-(对羟基)苯基BMI/苯乙烯三元共聚物(HPMS)的性质,该共聚物带有一个反应型的苯羟基,用来提高CE的韧性。由二元N-苯基双马来酰亚胺/苯乙烯共聚物(PMS)和HPMS组成的改性剂也可用来增韧CE,且效果更好。通过改性剂改性后的CE树脂可具有较好的综合性能,改性树脂的形态由HPMS的结构、分子量、含量及混合改性剂的成分决定。当改性树脂以共连续相存在时,改性效果最佳。质量分数为10%的PMS(重均相对分子质量为136 000 g/mol)和质量分数为2.5%的HPMS(酚单元为3 mol%,重均相对分子质量为15 500 g/mol)使得CE断裂韧性(KIC)提高了135%,同时保持了CE的弯曲弹性模量和 T_g ,稍微降低了其弯曲强度。同时还研究了固化条件对改性CE力学、热学性能的影响,并从形态学和动态粘弹性行为角度探讨了增韧机理。

7 结语

随着先进复合材料应用领域的日益广泛,对于高性能树脂基体提出了更高的要求。CE是具有很大应用潜力的新型复合材料用树脂基体。研制既具有优异的介电性能和耐热/湿热性能,又具有良好综合力学性能和成型工艺性能的高性能改性CE一直是研究人员追求的目标。我国对CE及其复合材料的研究起步较晚,目前只有很少一部分科研人员从事这方面的研究,且只限于实验室试验阶段。随着研究人员对CE研究的深入,相信今后我国的CE改性研究将会取得更快的发展,并进入工业化应用阶段。

参考文献

- [1] Gomez C M, et al. European Polymer Journal, 2005, 41(11): 2734 - 2741.
- [2] Kissounko D A, et al. European Polymer Journal, 2008, 44(9): 2807 - 2819.
- [3] Marieta C, et al. European Polymer Journal, 2000, 36(7): 1445 - 1454.
- [4] 赵磊,等. 玻璃钢/复合材料, 2000(5): 38 - 42.
- [5] Hamerton I, et al. Polymer International, 2001, 50(4): 475 - 483.
- [6] Hamerton I, et al. Polymer, 2002, 43(11): 3381 - 3386.

[7] 刘敬峰,等.热固性树脂,2008,23(2):11-14.

[8] Fan Jing, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 88(8) : 2 000 - 2006.

[9] 张增平,等.航空材料学报,2006,26(4):100-104.

[10] Feng Yu, et al. Polym Int, 2005, 54(2) : 369 - 373.

[11] 王旭东.工程塑料应用,2006,34(7):13-16.

[12] Liang Guozheng, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 85(11) : 2 377 - 2 381.

[13] 李齐方,等.工程塑料应用,2002,30(12):34-36.

[14] 尹剑波,等.工程塑料应用,1999,27(7):5-7.

[15] Dinakaran K, et al. Materials and Manufacturing Processes, 2005, 20(2) : 299 - 315.

[16] Shi Honghao, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106(5) : 3 098 - 3 104.

[17] Feng Yu, et al. Polymer, 2004, 15: 628 - 631.

[18] 王结良,等.复合材料学报[J] . 2005, 22(1) : 1 - 5.

[19] Zeng Minfeng, et al. Polymers for Advanced Technologies , 2008, 19(11) : 1 664 - 1 671.

[20] Hillemeier R W, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 77(3) : 556 - 567.

[21] 祝保林.热固性树脂,2008,23(3):19-24.

[22] Suman J N, et al. European Polymer Journal, 2005, 41(12) : 2 963 - 2 972.

[23] Hahn T, et al. Physica Status Solidi(b) , 2008, 245(5) : 959 - 962.

[24] Sugonyako A V, et al. Physica Status Solidi(c) , 2005, 2(1) : 289 - 293.

[25] 卢婷利,等.工程塑料应用,2007,35(4):15-17.

[26] Yu Dahai, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(2) : 1 509 - 1 515.

[27] Ren Penggang, et al. Composites: Part A, 2006, 37(1) : 46 - 53.

[28] 唐玉生,等.材料工程,2006(7):28-30.

[29] Tang Yusheng, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106(6) : 4 131 - 4 137.

[30] 李静,等.化工新型材料,2000,28(10):37-38.

[31] Iijima T, et al. Polymer International, 2001, 50(3) : 290 - 302.

RESEARCH DEVELOPMENT OF REINFORCING TOUGHENING MODIFICATION OF
CYANATE ESTER RESIN

Liu Coughui, Gong Dajun, Wei Borong

(Polymer Institute, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

ABSTRACT The research development that thermosetting resins, rubber, thermoplastic resin, nano-particles, whiskers, unsaturated compound reinforced and toughened cyanate ester(CE) resin was summarized. The objective of CE modification in the future was pointed out.

KEYWORDS cyanate ester resin, modification, reinforcing and toughening

超低光泽 PC/ABS 在汽车内饰件上的应用

汽车内饰材料一般都有亚光的要求,这样有利于减少驾驶员的视觉疲劳,从而提高了驾驶安全性。PC/ABS 的综合性能良好,广泛应用于汽车内饰件,但由于其表面的光泽度较高(60°角度,皮纹的光泽度在 13 左右),而需要喷亚光漆等二次加工来实现亚光与美观的效果。随着汽车 ELV 法令的出台,需要更多的热塑性塑料直接可以进行回收处理,而不需要分离热固性漆膜的过程。免喷涂不仅可以大幅降低成本,而且可以减少喷漆过程造成的环境污染。

锦湖日丽为了配合这一需求,与延锋伟世通合作成功开发了亚光级 PC/ABS 系列材料,该材料已经成功的应用于上海大众汽车斯柯达品牌的晶锐精品小车上。PC/ABS HAC8250Z 这种新型材料应用于该车的方向盘上下盖板,制件的表面光泽度在 60°角度下测试值为 4.2(皮纹为 K31、1.5°,颜色 9B9),满足了汽车腰线以下内饰的光泽度要求。

同时,锦湖日丽还与客户共同开发了 PC/ABS HAC8260Z 仪表板亚光材料,该材料不仅替代了原来钢铁的仪表板骨架,而且作为仪表板的下体材料直接外露无需喷漆,目前应用在上汽红岩的依维柯重型卡车上。可以相信 PC/ABS 亚光材料将随着汽车内饰材料环保、低成本的趋势

而不断被应用。(中塑网)

全球低密度聚乙烯(LDPE)市场需求增速将放缓

据 Townsend Solutions 咨询公司最新研究报告显示,未来五年全球 LDPE 市场需求增速将大大放缓,约为年均 1.8%,到 2013 年全球 LDPE 市场需求约为 2300 万 t/a。

该咨询公司分析原因称,未来几年全球 LDPE 市场需求增速明显放缓的主要原因是线性低密度聚乙烯(LLDPE)和茂金属聚烯烃正在吞噬 LDPE 市场。

Townsend Solutions 咨询公司同时指出,受经济低迷的影响,2008 年全球 LDPE 市场需求量比上年减少约 102 万 t,降幅达 1.5%。(中塑网)

苏格兰 Don & Low 公司研发新防弹布料

位于苏格兰福法尔(Forfar)的 Don & Low 公司投入约 14.4 万英镑资金,用于研发可协助汽车零部件更易于回收的新防弹布料。该布料由层数扁条梭织物所制,并在布边予以熔合,具有高强轻质的特点。预计该具有自我补强性能的聚丙烯材质织物,将使 Don & Low 公司的销售额每年提升 2 百万英镑。

由于这种新布料便于回收,可用来替代目前用于汽车保险杠的玻璃纤维。鉴于其具有诸多优点,这种新型防弹织物可供军事、航空与汽车制造业应用。(中聚网)