

氰酸酯树脂改性及应用概况

唐玉生 曾志安 陈立新 梁国正 胡晓兰

(西北工业大学化工系,西安 710072)

摘要 综述氰酸酯树脂(CE)的种类及热固性树脂、热塑性树脂、橡胶弹性体、含不饱和双键化合物等对CE树脂的改性。改性后的CE具有低的介电常数和介质损耗角正切、高的耐热性、优良的尺寸稳定性、低的吸湿率和良好的工艺性能等诸多优异特性,因而在高性能印刷电路板、宇航结构部件、隐身材料、雷达罩、人造卫星等领域获得了广泛的应用,进而指出了CE的发展方向。

关键词 氰酸酯树脂 改性 应用 性能

氰酸酯树脂(CE)通常是指含有两个或者两个以上O C N官能团的酚衍生物,其通式为 $\text{N C O R O C N}^{[1,2]}$ 。

CE在常温下多为固态或半固态物质,可溶于丙酮、氯仿、四氢呋喃、丁酮等常见的溶剂,与增强纤维如玻璃纤维、Kevlar纤维、碳纤维、石英纤维和晶须等有良好的浸润性,表现出优良的粘结性、涂覆性及流变学特性,其工艺性能与环氧树脂相近,不但可以用传统的注塑、模压等工艺成型,也适用于先进的复合材料成型工艺如缠绕、热压罐、真空袋和树脂传递模塑等。

CE在热和催化剂作用下发生环化反应,生成含有三环的高交联密度网络结构的大分子。三环交联结构高度对称,再加上高度位阻,使少量的极性基团只能在很小的范围内旋转,使得CE的极性很低,可在宽广的温度(0~220℃)和频率($0 \sim 1 \times 10^{11}$ Hz)^[3]范围内保持低的介电常数(ϵ 为2.8~3.2)和极小的介质损耗角正切($\tan \delta$ 为0.002~0.008),且吸湿率小于1.5%。此外,CE还具有优良的力学性能,其弯曲强度和弯曲弹性模量高于双官能团环氧树脂,弯曲弹性模量介于双马来酰亚胺(BMI)和多官能团环氧树脂之间。其玻璃化转变温度(T_g)较高(240~280℃),并且改性后可以在170℃左右进行固化。

1 氰酸酯的改性方法

虽然CE具有一系列优异的综合性能,但是由于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,结晶度高,造成CE固化后较脆^[4],对于许多应用场合来说,仍不能满足要求。为此,人们提出了许多改性的途径。目前用热固性树脂、热塑性树脂、橡胶弹性体、含不饱和双键的化合物改性CE及将不同结构的CE单体共聚或共混等取得了较大的进展。

1.1 热固性树脂改性CE

将CE树脂与其它热固性树脂共聚或共混改性是CE树脂改性的重要途径。CE能获得一定的韧性改善,主要原因是热固性树脂可以降低固化物的交联密度,同时还能与CE生成一些韧性基团,不同种类的热固性树脂可以获得不同支化度和微观结构的网络。目前主要用环氧树脂(EP)、BMI

或两者并用与CE共聚进行增韧改性,而且已取得了较大的进展。

(1) CE与EP共聚改性

CE可与EP发生共聚合反应,生成氰脲环、异氰酸酯环、恶唑烷环及三环等。一般认为其共聚存在三个阶段^[5,6]:①氰酸酯均聚成三环交联结构;②氰酸酯官能团与环氧官能团反应生成恶唑烷环等结构;③EP发生聚醚化反应。因此CE/EP改性体系既能形成大量的三环,保存CE固有的性能优点,又能形成交联网络,提高材料的力学性能;树脂体系反应不产生活泼氢,因而吸湿率低;树脂固化物中含有大量的醚键,因而具有较高的韧性。EP与CE的固化反应存在相互催化的作用^[7],少量的EP能促进CE的固化反应,而少量的CE也能促进EP的固化反应。虽然改性体系的硬度和模量有所降低,但强度比纯CE和EP都有很大的提高,断裂伸长率提高更大,增韧效果明显。

(2) CE与BMI共聚改性

BMI虽然具有较高的耐热温度,但其固化温度高达250℃,固化物脆性大,成型工艺也较为复杂。CE与BMI共聚或共混是改善BMI冲击性能和工艺性的一个较为活跃的研究领域。最直接的方法就是将BMI与CE熔融混合得到均相的共混体系,在较低的温度下就可发生共聚反应。CE官能团(—OCN)与BMI的马来酰亚胺环不饱和双键上的活泼氢发生反应,得到BT树脂^[8]。BT树脂的 T_g 高达250℃以上,具有较低的介电常数和介质损耗角正切、优良的冲击性能,通常用作高性能印刷电路板的基体树脂。

(3) CE/EP/BMI三元改性体系

CE/EP改性体系降低了CE原有的模量、耐热性及耐化学药品性;CE/BMI改性体系增韧效果不太明显,且工艺性较差,成本较高,因此许多研究者应用CE、EP、BMI三种树脂共混,以期得到性能更佳的树脂体系。CE/EP/BMI三元体系中,CE和EP的共聚结构与BMI形成互穿网络结构(IPN),使体系的工艺性和韧性比二元体系有了较大的提高。

1.2 热塑性树脂改性 CE

CE 可与许多非晶态的热塑性树脂共混^[9], 热塑性树脂的质量分数可达 25% ~60%, 视性能要求而定。所用的热塑性树脂主要为 T_g 较高、力学性能比较优良的树脂, 如聚碳酸酯 (PC)、聚砜 (PSU)、聚醚砜 (PESU)、聚醚酰亚胺 (PEI) 等。上述树脂可溶于熔融态的 CE 中, 因此可用热熔法或熔融挤出法制备共混树脂。改性体系在固化前呈均相结构。随着固化反应的进行, CE 分子量不断增大, 逐渐分相成为两相体系, 即分散相 (热塑性树脂) 和连续相 (CE)。这种两相结构能够有效地阻止材料受力时产生的微裂纹扩展, 提高了材料的韧性。随着热塑性树脂用量的增加, 分散相颗粒越来越大, 直至与 CE 等比共混, 体系固化后形成两个连续相。CE 与热塑性树脂最终形成半互穿网络 (SIPN) 结构, 从而得到一种高力学性能、高使用温度的材料体系。

热塑性树脂的加入使 CE 的耐热性发生不同程度的下降。此外, 热塑性树脂的分子量较大, 会使共混树脂的粘度增大, 工艺性能变差。

1.3 橡胶弹性体改性 CE

CE 最常用的橡胶增韧剂为端羧基丁腈橡胶 (CTBN)。P. C. Yang 等^[10,11]对橡胶增韧 CE 提出了一种核-壳增韧机理, 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。材料在受到外力作用发生形变时, 核-壳结构发生位移而产生空穴。空穴吸收能量, 起到增韧作用。使用橡胶增韧 CE 时, 可在较低的温度 (80℃) 下与 CE 共混。橡胶的加入不会像热塑性树脂那样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。

1.4 含不饱和双键的化合物改性 CE

在催化剂的作用下, CE 可与苯乙烯、丙烯酸酯 (AK)、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共聚形成改性体系。一些改性体系的树脂固化物的性能见表 1。从表 1 可以看出, CE/MMA 体系的综合性能较好, 力学性能比纯 CE 有了较大的提高, 韧性也得到明显的改善。

表 1 CE/不饱和双键化合物改性体系的性能^[12]

项 目	CE	CE/PS	CE/MMA	CE/AK
拉伸强度 /MPa	50	50.3	85.1	63.1
断裂伸长率 /%	1.42	0.5	3.1	1.8
弯曲强度 /MPa	80.9	127.9	169.9	112
冲击强度 /kJ·m ⁻²	5.2	5.1	6.5	7.2
弯曲弹性模量 /GPa	4.5	11	3.9	3.4
马丁耐热温度 /℃		158	135	112

1.5 其它改性方法

CE 可与尼龙 (PA) 6 制成一种颗粒夹层复合材料^[13], 从而提高 CE 的韧性。所谓颗粒夹层复合材料是指在主体 CE 预浸料的两面铺设 PA6 改性剂颗粒, 即得到夹层型预浸料。随着 PA6 改性剂体积含量的增加, 改性体系的韧性得到明

显改善。同时, 树脂体系的固化温度也需提高。将不同结构 CE 共聚后得到的树脂体系具有高于单个组分的弯曲强度、弯曲弹性模量、冲击强度及更低的吸湿率, 具有一定的改性效果。另外, 有机硅树脂也可对 CE 进行改性, 用作宇航、卫星材料。

2 CE 的应用

CE 性能优异, 可综合 BMI 等的耐高温性和 EP 良好工艺性, 加上介电性能极佳, 因此在电子、航空航天、涂料、胶粘剂等诸多领域获得了广泛的应用。目前 CE 主要用于高频高速宇航通讯电子设备的印刷电路板 (PCB)、航空航天结构部件、隐身材料、高性能雷达天线罩、通讯卫星等。

2.1 CE 在高性能 PCB 中的应用

宇航电子技术的发展, 要求信号传输的速度更快, 而其损失更小。作为电子元件的载体, PCB 必须具有极佳的电绝缘性能, 即介电常数和介质损耗角正切必须控制在一个较低的范围内。同时由于电路集成密度的提高, 电子元器件因为功率损耗而放热, 为保证电路工作的可靠性, PCB 必须具有耐高温性能 ($T_g > 180^{\circ}\text{C}$)、较好的尺寸稳定性 (线胀系数要低)、低吸湿率和良好的耐腐蚀性能。传统的 PCB 采用的是 EP、PI 和聚四氟乙烯 (PTFE), 前两者存在介电性能较差、吸湿率高的缺陷。CE 基 PCB 与 PTFE 基 PCB 相比, 虽然其介电性能和耐热性不如后者, 但 CE 基 PCB 具有与 EP 相近的工艺性、高尺寸稳定性和无须使用昂贵的萘化钠蚀刻液, 其介电性能和耐热性已足以满足当前高性能 PCB 的要求, 完全可以取代 PTFE 基 PCB。而且, 与以上三种树脂相比, CE 可极大地提高信号传输速度, 且传输速度不会因电流长时间发热而降低。美国 AT&T 公司和 IBM 公司等均使用改性的 CE 作为 PCB 的基体树脂及芯片封装材料。

2.2 CE 在宇航结构部件中的应用

最早应用于宇航领域的商品化 CE 基复合材料为美国 Narmco 公司的 R-5425C, 这是一种用碳纤维增强的 CE 与其它树脂的混合物。随后, Scola 等又研制出一种 EP 改性的 BT 树脂, 用高强度的碳纤维增强后其表征冲击韧性的 CAI 值达 220 MPa, 且可在 132 ~149℃ 的高湿热环境下使用。后来一些公司在 CE 中加入 $T_g > 170^{\circ}\text{C}$ 的非晶态热塑性树脂, 使 CE 在保持优良的耐湿热性能和介电性能的同时, CAI 值达到了 240 ~320 MPa, 有效地解决了复合材料的易开裂问题, 其使用温度与改性后的 PI、BMI 相当。

CE 也可制成宇航中常用的泡沫夹芯结构材料, 泡沫夹芯结构材料在使用和存放过程中, 湿气易通过表面层渗入泡沫芯, 在高温环境下使用易导致结构性破坏。CE 基复合材料可采用特殊的处理工艺解决以上问题: 铺层前充分烘干、用再生聚芳酰胺纤维作增强材料、采用特殊的催化剂, 以及提高固化温度。而 Shimp 等报道的另一种泡沫复合材料, 是在真空陶瓷微球外包覆一层 CE 薄膜, 成功地使 CE 的线胀系数降低到 $1.3 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$, 并且在 173 ~230℃ 能够保持较高的力学性能, 用于宇航飞行器支撑板、承力结构件等。

2.3 CE在隐身材料中的应用

在海湾战争和北约对南联盟的轰炸中,美国的B-2A隐身轰炸机和F-117A隐身战斗机引起了人们极大的兴趣,由此,各国掀起了研究隐身材料的热潮。隐身的关键是减小飞行器的雷达散射截面,从而产生低可视性。隐身技术包括外形技术和材料技术,二者必须配合使用,其中材料技术又可分为雷达吸波涂层和结构吸波材料^[14]。目前,关于隐身材料的具体设计很多,其中较为成熟的理论是:用透波性好、强度高的复合材料做表面层,以蜂窝状结构为夹芯,在夹芯壁上涂以吸波层或在夹芯中填充轻质泡沫吸波材料。透波表面层的厚度为1/4波长的奇数倍,这样,电磁波透射到表面层,部分反射(反射波1),部分透射,透射波再经吸波基板反射(反射波2),反射波1与反射波2相位相反,相互抵消,防止了反射(显然这里的反射波1和反射波2均极其微弱),从而达到了隐身的目的。CE的透波率极高,透明度高,是制作透波层的极佳材料。美国亨茨维尔特殊公司研制的另一类型雷达吸波材料^[15],以高分子聚合物为基体,均匀分布氰酸酯的晶须,用晶须来切断入射雷达波信号并吸收大量能量,通过在此过程中产生热量来消耗吸收的能量,从而达到隐身的目的。

2.4 CE在雷达罩中的应用

制造雷达罩一般选用EP、聚酯或BMI,但对于在600 MHz~100 GHz的频率范围内工作的雷达罩来讲,要求基体树脂的 $\varepsilon < 3.5$, $\tan \delta < 0.01$, $T_g > 150^\circ\text{C}$,并且具有优良的耐湿热性能。以上三种树脂不能同时满足这些要求,因此需要寻求新的材料。CE兼具上述三种树脂的优异性能,已成功用作雷达罩材料。如BASF公司的一种CE/石英纤维预浸料,以这种预浸料作蒙皮的雷达罩比用EP和BMI作蒙皮的雷达罩介质损耗降低了75%, ε 降低10%,吸湿率也降低,湿态介电性能更优。

2.5 CE在人造卫星上的应用

卫星结构材料与其它宇航材料有明显差别^[16]。卫星结构材料要解决的主要问题是在满足强度的要求下,尽量提高刚度。卫星在大气层外真空和高低温交替的环境下,易受树脂中残余挥发分的损害,挥发物覆盖在光学和电子部件的表面而使其失去功能。CE的聚合反应属于加聚反应,聚合过程中无低分子物等挥发分放出,因而可避免此问题。此外,

CE基复合材料的高尺寸稳定性、抗辐射能力、抗微裂纹能力等优异性能使其在卫星材料中的应用日益扩大,广泛用作先进通讯卫星构架、抛物面天线、太阳能电池基板、支撑结构、精密片状反射器和光具座等。如Fiberite公司报道的一种用活性端基聚硅氧烷增韧改性的CE,可在复合材料表面形成一层 SiO_2 膜,从而防止了材料因接触原子氧而受腐蚀^[17]。

2.6 CE在其它行业中的应用

CE还被用于汽车工业。日本三菱瓦斯化学公司用BMI和部分EP改性的CE作刹车片粘合剂,不仅具有优异的剪切强度、剥离强度和耐热性能,而且还可以耐刹车油的长期浸泡,比传统的酚醛粘合剂更为优异。

3 CE的发展方向

CE是较有应用潜力和发展前途的一种新型热固性树脂。CE树脂的研究已形成一门“氰酸酯化学”学科。预计今后的发展方向是:合成液态、低粘度单体或预聚物,以便于使用;寻找性能更优异的固化催化剂;提高单体或预聚物的耐水性能;固化温度降低到 170°C 以下;增加韧性和提高阻燃性等。

参考文献

- 1 闫福胜,等.材料导报,1997,11(6):60
- 2 闫福胜,等.工程塑料应用,1996,24(6):11
- 3 赵磊,等.宇航材料工艺,2000(2):17
- 4 王胜杰,等.化学通报,1996(12):8
- 5 Marie-Florence Crenier-Ioustalot, et al. Eur Polym J, 1995, 31(11): 1139
- 6 包建文.航空制造工程,1997(7):3
- 7 包建文,等.高分子学报,1999(2):151
- 8 马健文.化工新型材料,1990,207(5):30
- 9 Vicki P M. Connell Advanced Composites, 1992(5):28
- 10 Yang P C, et al. 35th International SAMPE Symposium, 1990. 1131
- 11 Borrajo J, et al. Polymer, 1995, 36(18): 3541
- 12 赵磊,等.玻璃钢/复合材料,2000(5):38
- 13 Shang Yingzeng, et al. Polymer Composites. 1993, 14(6): 458
- 14 Stonier R A. SAMPE Journal, 1991; 27(4): 9
- 15 邱惠中,等.宇航材料工艺,1998,28(4):9
- 16 肖少伯,等.宇航材料工艺,1993,23(4):1
- 17 Arnold C, et al. 37th Int SAMPE Symp Exhib, Anaheim, 1992. 128

SURVEY OF MODIFICATION AND APPLICATIONS OF CYANATE ESTER RESIN

Tang Yusheng, Zeng Zhian, Chen Lixin, Liang Guozheng, Hu Xiaolan

(Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

ABSTRACT The type of cyanate ester resin (CE) and its modification by thermosetting, thermoplastics, rubber elastomer and unsaturated compound with double bond are reviewed. Modified CE has a vast advantages such as low dielectric constant and loss, high heat resistance, good size stability, low water absorbability and good process performance, so it can be applied widely in high performance, printed circuit board, astronavigation structural unit, concealed material, radar cover and man-made satellite. Further the direction of development is pointed out.

KEYWORDS cyanate ester resin, modification, application, property