

环氧改性氰酸酯树脂的研究^{*}

杨洁颖 梁国正 房红强 宫兆合

(西北工业大学化工系,西安 710072)

摘要 综述采用环氧树脂增韧改性氰酸酯树脂的共聚反应机理、固化催化体系,以及环氧树脂/氰酸酯树脂固化体系的性能和复合材料的性能。环氧树脂与氰酸酯树脂反应生成恶唑啉酮五元环,降低了氰酸酯树脂的交联密度,使韧性提高;催化剂可以明显提高共聚反应速度,改变产物含量;改性后的氰酸酯树脂具有优良的综合力学性能和成型工艺性,且介电性能及耐热/湿热性能无较大损失。

关键词 氰酸酯树脂 环氧树脂 固化机理 催化 性能

氰酸酯树脂(CE)是含有两个或两个以上氰酸酯官能团($-\text{OCN}$)的新型高性能树脂。由 CE 固化成环得到的聚氰酸酯网络具有高的玻璃化转变温度(T_g)、极低的介电常数和介电损耗、低的吸湿率、高的热稳定性和良好的韧性,这些优异的性能使它能够满足航空航天领域的严格要求^[1~3]。尽管如此,在进一步提高其性能和降低成本方面的研究从未停止,而近 10 年间,通过选择多种改性体系来提高其性能价格比倍受研究人员的重视,采用的改性剂有多酚、聚胺、酸酐、双马来酰亚胺、环氧树脂(EP)等^[4]。其中,用 EP 来改善 CE 的韧性、工艺性并降低成本的研究引起人们极大兴趣。EP 改性 CE 的研究从 20 世纪 80 年代开始,至今已获得了许多重要的成果,改性体系已成功应用于覆铜板、耐火材料、半导体元器件和航空、航天领域用材料。

1 反应机理

1.1 反应历程

在 1964 年, D. Martin 提出 EP 和 CE 之间可以发生共聚交联反应,生成恶唑结构^[5]。1987 年, J. T. Gotro 等^[6]利用红外光谱研究推测出二者通过平行的均聚反应生成环状异恶唑结构。1988 年, D. C. Shimp 等^[7]提出, CE 三聚反应产生的三 环或者叫芳基氰脲酸酯是共聚反应的中间产物,能与 EP 发生进一步的反应。1989 年, M. Baucer 等^[8,9]提出至今仍被接受的完整的反应机理,并在 1992 年被 D. A. Shimp 等^[15]所证明。该机理是共聚交联反应经过六步:① CE 的三聚成环;②三 环与环氧基反应生成烷基氰脲酸酯;③烷基氰脲酸酯异构化为异氰脲酸酯;④异氰脲酸酯与环氧基反应生成恶唑啉酮;⑤烷基消除反应生成酚;⑥环氧基与酚加成。只有反应温度显著影响反应产物的种类,而催化剂、反应环境及反应计量比不改变反应路径,仅改变产物的量。

D. A. Shimp 等^[10]研究了 4-异丙苯基氰酸酯(CPCy)与单官能基环氧(PGE)的反应,红外光谱分析表明,部分恶唑啉酮直接由单体反应产生,而不是通过 PGE 与三 环的反应产生,但其量少于 PGE 和三 环反应产生的量。H. M. Semenovych 等^[11]也认为 EP 与三 环及 CE 单体均发生反应生成恶唑啉酮。C. A. Fyfe 等^[12]利用单官能基环氧化合物和

CE 模型化合物进行研究,交联产物的¹H-NMR、¹³C-NMR、¹⁵N-NMR 表明,恶唑啉酮可能是由一个氰酸酯基和两个环氧基反应生成的。而 I. Hamerton^[13]认为,以上反应不能发生,因为这种双环的中间产物很不稳定,另外,如果要求一个氰酸酯基和两个环氧基发生反应,那么,在 180℃下反应的配比为 1:1 的 CE/EP 混合物只能有约 12% 的恶唑啉酮生成,而前人的研究中,两者 1:1 的混合物反应可生成的恶唑啉酮达 32% 以上。另外,陈平等^[14~17]认为 CE/EP 反应体系中恶唑啉酮是由 EP 和三 环反应生成恶唑啉,然后恶唑啉再异构化而得到的。

M. F. Grenier-Loustalot 等^[18]研究了 CE 与 EP 的熔体反应活性,用¹H-NMR 和¹³C-NMR 探测到恶唑啉酮和少量的 CE 二聚物的存在,指出 CE/EP 共聚的确切路线取决于组分的配比。M. D. Martin 等^[19]对 CE/四官能环氧(TGDDM)体系的研究也表明,CE/EP 的计量比是影响固化反应机理的重要因素。在氰酸酯过量的体系中,恶唑啉酮的量很少并有少量的 CE 二聚物和恶唑啉存在,因此,认为反应机理中除 M. Baucer 提出的六步反应外,还包括 CE 和 EP 反应生成恶唑啉再转化为恶唑啉酮的反应。另外,他认为在双酚 A 二氰酸酯/双酚 A 二官能环氧(DCEBA/DGEBA)体系中^[20],与三聚和插入反应同样重要的消除反应在 CE/TGDDM 体系中只有当 CE: TGDDM = 1:4 时,才有双键的微弱吸收峰存在。

1.2 催化体系

在 CE/EP 的共聚交联体系中,当没有外加催化剂时,CE 和 EP 二者互为催化剂。首先,CE 的固化能被 EP 所催化,这种催化作用是因为,除极高纯度 EP 外,在 EP 中都或多或少地含有羟基,而羟基是 CE 固化的催化剂。另外,三 环是 EP 聚酯化反应和与 EP 共聚形成恶唑啉酮反应的催化剂。

如果体系中没有外加催化剂,仅靠 CE 和 EP 自身的相互催化作用,共聚体系的固化反应速度很慢,凝胶时间很长,但若用 CE 的预聚物代替单体与 EP 反应,就可大大提高凝

^{*} 国家自然科学基金资助项目(50273029)

收稿日期:2003-11-27

胶速度。而外加的催化剂不仅可以提高反应速度、缩短凝胶时间,而且对反应的机理如反应路径和固化物中各种产物的含量也有影响。

B. S. Kim^[21]曾研究过有 4,4'-二胺基二苯砜存在的 CE/EP 固化体系,发现体系的固化反应速度明显加快。M. F. Grenier-Loustalot 等^[22,23]采用传统的 CE 固化催化剂(如过渡金属盐和壬基酚等)对 CE/EP 体系进行催化,发现这些催化剂只对 CE 的三聚成环反应起作用而对 EP 没有活性。D. A. Shimp 等的研究表明,过渡金属催化剂催化的 DCEBA/DGE-BA 体系中的恶唑啞酮和异氰脲酸酯的量均比相应未催化体系的少。郭宝春等^[24,25]研究发现,在氰酸酯/酚酞环氧固化体系中含有相当量的氰酸酯-酚的加成产物亚胺基碳酸酯,这是由于过渡金属离子(环烷酸钴)是氰酸酯和酚反应的催化剂,因而体系中形成了较未催化体系多的亚胺基碳酸酯。陈平等指出酰丙酮脲系过渡金属络合物是 CE/EP 体系的高效潜伏性固化催化剂。J. P. Pascault 等^[26]发现,2-乙基-4-甲基咪唑催化的 DCEBA/DGEBA 体系中的恶唑啞酮和异氰脲酸酯的量也均比相应未催化体系的少。程子霞等对乙酰丙酮脲系过渡金属络合物和 2-乙基-4-甲基咪唑两种催化剂进行了比较,指出乙酰丙酮脲系过渡金属络合物对 DCEBA/DGEBA 体系的催化效果比 2-乙基-4-甲基咪唑显著得多。虽然过渡金属离子和络合物类催化剂可以减少 CE/EP 体系中的恶唑啞酮的含量,但钛盐及其络合物类催化剂催化的 CE/EP 体系却能生成更多量的恶唑啞酮,钛盐可以促进恶唑啞酮的生成,钛络合物催化的体系甚至在常温下就有恶唑啞酮产生。C. A. Fyfe 等^[27]合成的双酚 A 单氰酸酯单官能基环氧可以作为 CE/EP 的固化催化剂,提高固化产物的性能。一般不用 EP 树脂的常用固化剂如胺类等,因为它们会与氰酸酯基发生反应。

2 CE/EP 共混物的性能

2.1 固化树脂的性能

CE 自聚形成的三 环结构赋予其聚合物诸多优良的性能:较高的耐热性、优良的电绝缘性能、较低的吸湿率等;但同时由于三 环的结构规整、结晶度高,再加上交联密度较大,又使材料的韧性不足。采用 EP 来改性 CE,二者之间发生反应生成恶唑啞酮等芳杂环结构,这些芳杂环结构可以降低三 环的交联密度,提高固化树脂的韧性,同时又具有较高的刚性,使材料的耐热性降低较少。

总的来说,EP 的加入对 CE 固化物的物理、力学、热/湿热和介电等性能都有一定的影响,可以改善固化树脂的力学性能,特别是韧性,同时由于 EP 的耐热/湿热性能和介电性能低于 CE,造成改性树脂体系的耐热性能和介电性能比 CE 自聚的树脂稍有下降。因此,EP 改性 CE 体系的主要要求便是在改善树脂韧性的同时保持 CE 树脂原有的优良的耐热/湿热性和介电性能。

要想得到综合性能优异的 CE/EP 体系,必须有足够量的一-OCN 基团发生自聚,形成大量三 环结构以保留 CE 固

有的性能优点,同时,还应有适量的环氧基团与一-OCN 基团发生共聚反应以降低 CE 的交联密度,破坏三 环的结构规整性、降低其结晶密度,从而提高固化树脂的韧性和其它力学性能。因此,体系中 EP 的种类和含量对固化树脂的性能有很大的影响:含量太高时,改性体系虽有较高的韧性,但耐热/湿热性和介电性能较差;而含量太少时,会起不到增韧的效果并使 CE 的耐热性下降。

一般来说,CE/EP 体系固化产物的耐热/湿热性和介电性能均优于 EP 的固化物,并且具有优于 CE 的韧性和综合力学性能,而耐热/湿热性和介电性能仅稍有下降。赵磊等^[28]研究了可用于 RTM 工艺的环氧改性氰酸酯 DCEBA/E-51 体系的性能,其固化树脂的性能如表 1 所示。从表 1 可以看出,改性后树脂的综合性能比 EP 和 CE 都好,并且冲击强度有很大提高,弯曲强度也有改善,而热变形温度和吸湿率只有很小的损失。

表 1 固化树脂的性能

性能	EP/CE (40/60)	EP	CE
弯曲强度/MPa	135	140	80.9
冲击强度/kJ·m ⁻²	12.8	14	5.2
热变形温度/℃(干态)	202	140	254
热变形温度/℃(水煮 100 h)	180	120	228
水煮 500 h 后吸水率/%	2.5	6.0	2.0
热分解温度/℃	384	320	402

为了提高共固化体系的耐热性,使体系耐热/湿热性能尽量保持 CE 的水平,D. Mathew 等^[29]采用耐热性更好的酚酞环氧 (EPN) 来代替双酚 A 型 EP,所得固化树脂的耐热/湿热性能高于 DCEBA/BGEBA 固化物。CE/EPN 体系的韧性优于 CE 固化物,其弯曲强度和断裂伸长率都有很大程度的改善,并且随着体系中 EPN 含量的升高,弯曲强度增大,断裂伸长率在 CE/EPN = 70/30 时达到最大值,但拉伸强度随 EPN 含量增多而有所降低。拉伸强度降低是因为恶唑啞酮结构降低了 CE 的交联密度,又不如三 环的粘附力强所致。另外,随 EPN 的加入量增加,树脂的热膨胀系数升高;吸水率在不同 EPN 含量的体系中有升有降,但改变很少 (1.46% ~1.54%);介电常数稍有升高,但变化不大 (3.61 ~3.72);介电损耗却随 EPN 的增加呈下降趋势。

秦华宇等^[30]比较了双酚 A 型环氧 E-51 和酚酞型环氧 F-44 对 CE 的改性作用,指出 E-51/CE 体系和 F-44/CE 体系的力学性能均比 CE 有很大提高,其中 E-51/CE 体系的综合性能更好,而 F-44/CE 体系的热/湿热性比 E-51/CE 体系高,几乎比 CE 没有下降,两体系的介电常数和介电损耗都比 CE 有所上升,但仍保持了良好的介电性能。

为了进一步提高 CE/EP 体系的性能,尹建波等^[31]把双马来酞亚胺树脂 (BMI) 加入 CE/EP 体系,得到 CE/EP/BMI 三元共聚体系,BMI 的加入使体系具有优异的耐热性能和力学强度。M. Suguna Lakshmi 等^[32]合成了新的单体 1,3-二-(4-缩水甘油醚二苯基-2,2'-丙烷)-异邻苯二甲酸酐 (DGD-PI) 和 1,4-二-(4-氰酸酯二苯基-2,2'-丙烷)-四邻苯二甲

酸酯(DCDPT)的共混改性体系, 具有极好的耐热性, T_g 达 260℃。C. S. Wang 等^[33]用含萘的 EP 来改性双酚 A 二氰酸酯, 得到的树脂体系耐热性较好, 热分解最高温度达 454℃。

2.2 复合材料的性能

EP/CE 基复合材料的反应特性和性能特点与纯树脂基体都有很大不同。H. M. Semenovych 等研究了碳纤维(CF)和用亚磷酸改性的碳纤维(PCF)对双酚 A 二氰酸酯/环氧齐聚物 ED-20 体系的反应性和性能, 指出填充物的加入使体系的反应动力学和最终性能都因单体或齐聚物与填充物之间的作用而不同。他们发现, CF 的加入减慢了恶唑啉转化为恶唑啉酮的速度, PCF 的加入减慢了氰脲酸酯转化为异氰脲酸酯的反应速度, 而且降低了功能基的转化率。认为这是由于在反应初期纤维表面对 CE 基团的吸收占主要地位, 以致于一部分反应基团不发生三聚成环反应而与纤维表面的三价磷反应, 而此反应的速率又低于三聚反应的速率, 从而造成反应速率和转化率的下降。D. Mathew 等^[34]研究了 CE/EPN 体系的玻璃纤维复合材料层压板的反应特性和性能。结果表明, 由于玻璃纤维表面处理剂对反应的催化作用, 使得复合材料层压板的固化时间比纯树脂短。复合材料层压板的力学性能随体系中 EP 含量的变化规律与纯树脂基体的规律有所不同, 其中, 常温下的层间剪切强度随体系中环氧含量增加而先升后降, 150℃下复合材料层压板的剪切强度均低于纯 CE, 这可能是因为改性体系中恶唑啉酮结构的耐热性不如三环。另外, 复合材料层压板的弯曲强度并不像 CE 基体那样随 EP 含量的增加而提高, 压缩强度也呈现先升后降的规律, 这是因为复合材料中形成了不均匀的交联网络结构。固化后复合材料层压板的介电性能和吸湿性比纯 CE 略有下降。

3 结语

CE/EP 改性体系的反应机理是近年来研究的热点, 许多研究人员提出了不同的反应机理。其中, 有的给出了详尽的谱图证据, 有的却只是一种假定。这方面的研究还将继续, 而对于催化体系的种类和作用, 也要求更深入的研究。

CE/EP 共固化反应的复杂性决定了固化产物结构的特殊性, 因此改性体系固化产物具有众多优良的性能, 既改善了 CE 的韧性等力学性能, 又保持了较高的耐热/湿热性能和介电性能, 是最具有应用前景的改性 CE 体系之一。

对于 EP 改性 CE 体系, 今后的研究重点应放在进一步

研究不同种类的 EP 改性 CE 共固化的反应规律, 进一步优化 化工艺, 开发能够促进恶唑啉酮生成的催化体系, 使 CE/EP 体系成为一种真正具有性能协同作用的聚合物基体材料, 并能制备具有极高性价比的复合材料, 满足其在电子、机械和航空航天等领域应用的不同需要。

参考文献

- 1 Abed J C, et al. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1997, 35(6): 977
- 2 Georjon O J, et al. J Appl Polym Sci, 1992, 49(8): 1441
- 3 Fang T, et al. Prog Polym Sci, 1995, 20: 61
- 4 Penczek P, et al. Adv Polym Sci, 1990, 97: 41
- 5 Martin D. Angew Chem, 1964, 76: 303
- 6 Gotro J T, et al. Polym Comp, 1987, 39: 8
- 7 Shimp D C, et al. Sampe Int Symp, 1988, 33: 754
- 8 Baucer M, et al. Acta Polym, 1989, 40(6): 395
- 9 Baucer M, et al. Acta Polym, 1989, 40(5): 335
- 10 Shimp D A, et al. Sampe Int Symp, 1992, 38: 292
- 11 Semenovych H M, et al. Reactive & Functional Polym, 1999, 40(3): 281
- 12 Fyfe C A. J Polym Sci A: Polym Chem, 1994, 32(12): 2 203
- 13 Hamerton I, et al. Polym Int, 1998, 47(4): 465
- 14 陈平, 等. 高分子学报, 2000(4): 472
- 15 程子霞, 等. 纤维复合材料, 1999(2): 3
- 16 朱兴松, 等. 纤维复合材料, 2000(3): 8
- 17 包建文, 等. 高分子学报, 1999(2): 151
- 18 Grenier-Loustalot M F, et al. Eur Polym J, 1995, 31(11): 1 139
- 19 Martin M D, et al. Eur Polym J, 1999, 35(1): 57
- 20 Baucer M, et al. J Macromol Sci Chem A, 1990, 27(1): 97
- 21 Kim B S. J Appl Polym Sci, 1997, 65(1): 85
- 22 Grenier-Loustalot M F, et al. J Polym Sci A: Polym Chem, 1997, 35(15): 3 101
- 23 Su M-F A, et al. J Appl Polym Sci, 2002, 85(11): 2 419
- 24 郭宝春, 等. 热固性树脂, 2001, 16(2): 26
- 25 郭宝春, 等. 中国塑料, 2001, 15(11): 34
- 26 Pascault J P, et al. In Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resin, I. Hamerton, Ed., Blackie Academic and Professional, Glasgow, 1994. 1
- 27 Fyfe C A, et al. J Polym Sci A: Polym Chem, 1995, 33(8): 1 191
- 28 赵磊, 等. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(6): 175
- 29 Mathew D, et al. J Appl Polym Sci, 1999, 74(7): 1 675
- 30 秦华宇, 等. 机械科学与技术, 2000, 19(1): 137
- 31 尹建波, 等. 塑料工业, 2001, 29(1): 36
- 32 Suguna Lakshmi M, et al. Eur Polym J, 2002, 38(4): 795
- 33 Wang C S, et al. J Appl Polym Sci, 1999, 73(9): 1 611

STUDY ON CYANATE RESIN MODIFIED WITH EPOXY

Yang Jieying, Liang Guozheng, Fang Hongqiang, Gong Zhaohe

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

ABSTRACT The mechanism of curing reaction between cyanate and epoxy, catalyst system and the main properties of cyanate/epoxy hybrids and composites were reviewed. Cyanate reacted with epoxy resin to produce oxazolidinone, which decreased the crosslink densities and increased the toughness. Catalystizer could obviously enhance the speed of the copolymerization reaction and alter the content of the product. The cured cyanate/epoxy hybrids possessed fine mechanical properties, thermal/thermal-wet resistance and excellent dielectric property due to their special structural characteristics.

KEYWORDS cyanate resin, epoxy resin, mechanism of curing, catalysis, property