

环氧树脂/氰酸酯共固化体系热性能的研究

黄丽¹ 王琛¹ 洪旭辉²

(1. 北京化工大学新型高分子材料制备与加工北京市重点实验室, 北京 100029;

2. 北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要: 通过凝胶实验和 DSC 测试,研究了含异辛酸钴促进剂的环氧树脂(EP)/氰酸酯(CE)共混体系中的工艺参数对固化速度和产物热性能的影响。结果表明,当固化温度高于 180 ℃时,加入促进剂的量高于 0.05 %对体系的固化反应速度无明显的影响。综合考虑体系的热性能、成本、可加工性等因素,该体系最佳的工艺和配方为 m_{EP}/m_{CE} 为 6/4, $w_{钴盐} = 0.05\%$, $T_{固化} = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t_{固化} = 3\text{ h}$,在 200 ℃下后固化 2 h。在所选出的这种配方和工艺条件下得到的样品的热变形温度可达 201 ℃。DSC 和红外光谱的分析结果还表明,固化反应分为 2 步,首先为氰酸酯的自聚生成三嗪环,再与环氧基团反应生成噁唑啉及噁唑烷酮结构。这些生成的五元和六元环使体系的热性能明显提高。

关键词: 环氧树脂; 氰酸酯树脂; 固化反应; 热性能

中图分类号: TQ317.3

引言

环氧树脂(EP)是一类具有优良综合性能及应用广泛的热固性树脂基体。通用 EP 固化后含有部分羟基等极性基团,所以存在吸湿性大,尺寸稳定性和介电性能不足等缺点^[1]。通常情况下,EP 的吸湿率为 1%~6%,介电常数为 3.5~5.0。氰酸酯(CE)是一类端基带有—OCN 官能团的热固性树脂,受热后可直接聚合并能再与 EP 等含活泼氢的化合物发生化学反应,因此用 CE 改性的树脂具有优良的耐湿热性能、良好的热性能和介电性能^[2-11]。国外对 CE 改性 EP 材料的研究已有 20 多年,并得到了实际应用。目前国内对 CE 改性 EP 的研究主要侧重于应用研究^[2],关于 CE 改性 EP 的基础研究报道不多。本文主要研究了 CE、EP 以及少量异辛酸钴促进剂的固化体系,通过正交试验的方法设计配方,再通过 DSC 分析优化配方,得到了热性能最佳的配方和工艺。利用红外和差示扫描分析了反应的机理,并着重探讨了热性能变化的原因。本文的研究结果可为设计性能优异的新型 EP 提供理论指导或参考。

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

氰酸酯树脂(CE),HF-1 型,上海慧峰科贸有限公司;环氧树脂(EP),CYD-128E 型,岳阳石化环氧树脂厂;异辛酸钴,上海慧峰科贸有限公司。

差示扫描量热仪,PYRIS-1 型,美国 PE 公司生产;热变形仪,SRX-I 型,上海市化工七二一大学(升温速率 2 ℃/min);傅里叶红外光谱仪,VECTOR 22 型,德国 BRUKER 公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 共混物 把 EP 和 CE 按一定的质量比(8/2、7/3、6/4、5/5)配制成 150 g 混合物,在其中分别加入质量分数为 0.05%、0.10%、0.15%和 0.20%的异辛酸钴促进剂,混合均匀。将混合物放在 70 ℃左右的铁板上,不停地搅拌,环氧树脂和氰酸酯树脂完全互溶,呈透明的液态。

1.2.2 树脂浇铸体 把配好的混合物放入真空烘箱中,同时放入玻璃模具,50 ℃恒温,抽真空,预热 30 min。再把混合物倒入模具中,继续抽真空,直到无大气泡溢出时为止。

采用正交试验的方法,利用 4 因素(质量比、促进剂含量、固化时间、固化温度)4 水平的正交表安排实验。试验方案如表 1 所示。把样品自然冷却到室温,脱模,在切割机上裁成所需尺寸的样条。

收稿日期: 2006-05-31

第一作者: 女,1956 年生,教授

E-mail: huangli@mail.buct.edu.cn

表 1 EP/ CP 体系的配方及固化条件

Table 1 Batch formula and curing condition of EP/ CP system

样品	m_{EP}/m_{CE}	$w_{\text{钴盐}}/\%$	$T_{\text{固化}}/$	$t_{\text{固化}}/\text{h}$	样品	m_{EP}/m_{CE}	$w_{\text{钴盐}}/\%$	$T_{\text{固化}}/$	$t_{\text{固化}}/\text{h}$
1	8/2	0.05	160	1.0	9	6/4	0.05	180	3.0
2	8/2	0.10	170	2.0	10	6/4	0.10	200	2.5
3	8/2	0.15	180	2.5	11	6/4	0.15	160	2.0
4	8/2	0.20	200	3.0	12	6/4	0.20	170	1.0
5	7/3	0.05	170	2.5	13	5/5	0.05	200	2.0
6	7/3	0.10	160	3.0	14	5/5	0.10	180	1.0
7	7/3	0.15	200	1.0	15	5/5	0.15	170	3.0
8	7/3	0.20	180	2.0	16	5/5	0.20	160	2.5

2 结果与讨论

2.1 促进剂的含量对 EP/ CE 体系固化行为的影响

EP 在无 CE 或其他固化剂加入时,本实验所用的 EP 在任何温度下都不会发生固化反应,但加入适量的 CE 和异辛酸钴,则 EP 的固化反应可以发生(表 2)。表 2 中列出了含异辛酸钴的 EP/ CE 体系的 DSC 曲线的特征温度。其中 T_i 为固化反应起始的温度, T_{p1} 和 T_{p2} 是两个反应速率最快的温度, T_f 是固化反应终止的温度。从表 2 中可以看出,促进剂的加入使 EP/ CE 体系的 DSC 曲线中出现两个峰值。随着促进剂含量的增加, T_i 和 T_{p1} 明显降低,而 T_{p2} 和 T_f 却无显著变化。

表 2 固化反应促进剂的含量对体系特征温度的影响

Table 2 Effects of amount of reaction accelerator on characteristic temperature of curing temperature

样品	$T_i/$	$T_{p1}/$	$T_{p2}/$	$T_f/$
0	153	—	269	313
9	96	189	246	318
10	77.5	170	241	322
11	77	163	241	327
12	75	155	236	327

样品 0、9、10、11 和 12 中促进剂的含量分别为 0、0.05 %、0.10 %、0.15 %和 0.20 %, m_{EP}/m_{CE} 为 6/4

m_{EP}/m_{CE} 为 8/2 时,4 种不同促进剂含量的样品在不同温度下的凝胶时间如图 1 所示。从图 1 中可以看出,随着促进剂含量的增加,凝胶时间缩短。当促进剂含量由 0.05 %增加到 0.10 %时,且温度低于 180 ,凝胶时间降低明显。随着促进剂含量的进一步增加,温度的提高,凝胶时间变化趋于缓和,

而且温度为 180 以上时的凝胶时间基本无差别。说明高温情况下促进剂的含量的增加对反应没有明显的加速作用。因此本文认为,若在 170 左右固化,促进剂含量为 0.10 %较好。若在 180 以上固化,促进剂含量为 0.05 %即可。

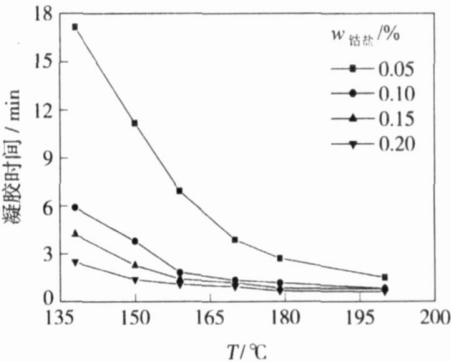


图 1 固化温度与凝胶时间的关系

Fig. 1 Dependence of gelation time on curing temperature

2.2 CE 含量对体系热性能的影响

分别测定用正交法设计的 16 种配方固化得到的样品的热性能,测得的热变形温度(T_{HD})如表 3 所示(表 3 中的 1~16 所代表的配方同表 1)。从表 1 和表 3 中数据可以看出,CE 含量高的样品的热变形温度比 CE 含量低的样品的热变形温度高,而且相对固化时间长、固化温度高的样品热变形温度高。根据《正交表的构造》中的方法可知样品热性能最佳时各因素的水平或实验条件为 $m_{EP}/m_{CE} = 5/5$, $w_{\text{钴盐}} = 0.05\%$, $T_{\text{固化}} = 200$, $t_{\text{固化}} = 3\text{ h}$ 。但由于配制混合物时 CE 的比例越大,二者的相容性越差,而且 CE 的量越大成本越高,因此本文认为热性能与其接近且 m_{EP}/m_{CE} 为 6/4 的固化体系更有实用价值。

表 3 EP/CP 样品的热变形温度

Table 3 Thermal distortion temperature of EP/CP samples

样品	$T_{HD}/$	样品	$T_{HD}/$	样品	$T_{HD}/$	样品	$T_{HD}/$
1	55	5	116	9	190	13	207
2	54	6	113	10	190	14	190
3	60	7	147	11	160	15	188
4	85	8	126	12	155	16	173

将 16 种样品同时在烘箱中于 230 的条件下后固化 4 h, 进行热变形温度测试, 所得的热变形温度如表 4 所示。从表 3 和表 4 中的数据可知, 经过后固化, CE 含量相同的样品的热变形温度接近, m_{EP}/m_{CE} 分别为 6/4 和 5/5 的样品热变形温度都在 180~190 之间。说明后固化的温度以及 CE 的含量是影响体系的热性能的主要因素。

表 4 后固化样品的热变形温度

Table 4 Thermal distortion temperature of sample after post-cure

样品	$T_{HD}/$	样品	$T_{HD}/$	样品	$T_{HD}/$	样品	$T_{HD}/$
1	144	5	172	9	182	13	188
2	145	6	176	10	182	14	180
3	142	7	179	11	186	15	187
4	142	8	178	12	183	16	187

在 m_{EP}/m_{CE} 为 6/4 和 $w_{\text{钴盐}} = 0.05\%$ 时, 分别以 5、10、15 和 25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热, 相应的 DSC 图如图 2 所示。把各特征温度 (T_i 、 T_{p1} 、 T_{p2} 、 T_f) 对升温速率 (β) 作图, 并进行线性拟合, 结果见图 3。由图 2 可知, 在固化过程中的反应主要有 2 种。图 3 中将直线外推到 β 等于 0 处, 可得到这 2 种反应的最高温度 (分别为 171.29 和 222.42

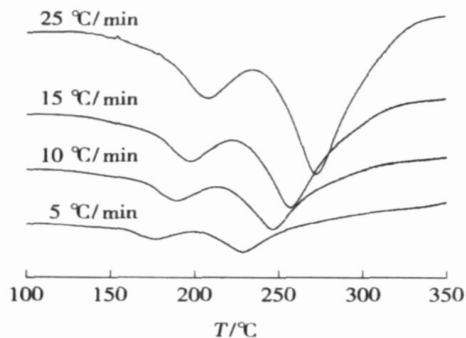
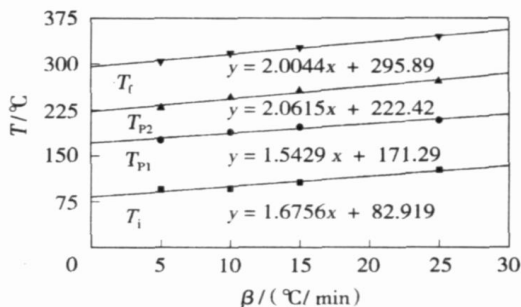


图 2 不同升温速率下 EP/CP 样品的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curve of EP/CP samples at different heating-up rate

), 因此, 选择的固化条件为 180 和 3 h。后固化条件为 200 和 2 h 亦可使固化基本完全。因此, 可以认为 EP/CE 的异辛酸钴固化体系最合适的条件为 m_{EP}/m_{CE} 为 6/4, $w_{\text{钴盐}} = 0.05\%$, $T_{\text{固化}} = 180$, $t_{\text{固化}} = 3\text{ h}$, 以及在 200 下后固化 2 h。而且经过实验测试, 在所选出的这种配方和工艺条件下得到的样品的热变形温度可高达 201 。

图 3 EP/CP 体系的 T - β 关系Fig. 3 Relationship between T and β of epoxy/cyanate ester system

在 m_{EP}/m_{CE} 为 6/4 时不同含量促进剂的 EP/CP 样品的 DSC 曲线如图 4 所示。

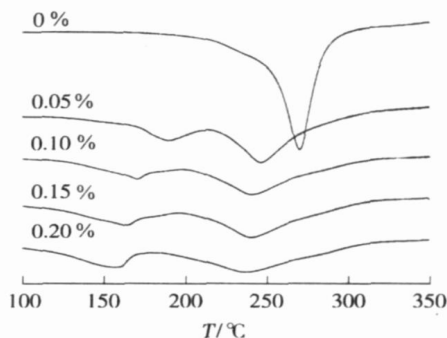
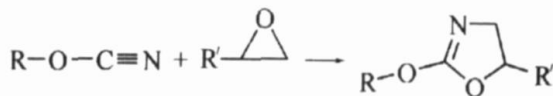


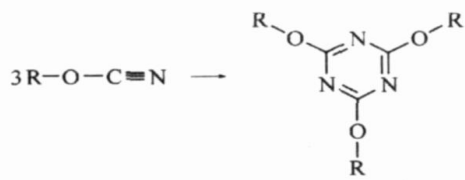
图 4 EP/CP 样品的等速升温 DSC 固化曲线

Fig. 4 DSC curve of EP/CP samples at same heating-up rate

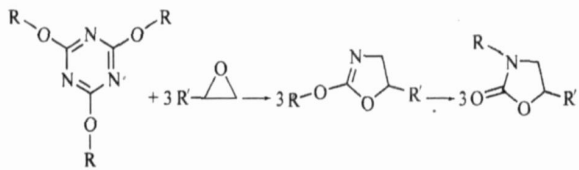
从图 4 中可以看出, 无促进剂加入时, DSC 谱图中只有一个放热峰, 说明固化过程中只有一种反应发生, 即环氧基与氰基反应。其反应式可表示为



当有促进剂加入时, DSC 谱图中有 2 个放热峰, 说明固化反应过程中有 2 种反应发生。由于促进剂中有钴离子, 氰酸酯在一定温度下易发生三聚成环, 因此可认为首先发生的反应为氰酸酯自身的反应, 反应式可表示为



氰酸酯固化反应生成的三嗪环可再与环氧基进行反应生成噁唑啉结构,进而又转换成噁唑烷酮的反应,因此另一个反应的反应式可表示为



而噁唑啉结构转换成噁唑烷酮的反应在 DSC 谱图上并没有出现反应峰,可能是由于噁唑啉通过异构化反应生成噁唑烷酮放出的热量小,反应峰被生成噁唑啉结构的反应峰覆盖。

另外,通过一系列的红外光谱也可证明以上的反应历程。图 5 是在不同固化时间下所测得的红外谱图,其中各样品的不同固化时间见表 5, m_{EP}/m_{CE} 为 6/4, $w_{\text{钴盐}} = 0.05\%$ 。表 6 中列出了主要的反应官能团所对应的特征吸收频率。

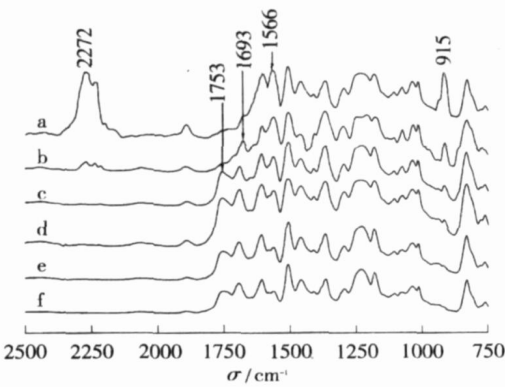


图 5 不同固化时间样品的红外谱图

Fig. 5 Infrared spectrum of samples in different cured time

由图 5 可以看出,随反应的进行,氰酸酯基迅速减少,环氧基的反应速度没有氰酸酯基快。从谱线 a 可看到未固化的树脂中虽然含有大量氰酸酯基,但是已含有三嗪环,说明在溶解树脂和抽真空的过程中已有三嗪环生成。当在 140 ℃ 下反应 1 h,已有噁唑啉生成,三嗪环减少。当在 160 ℃ 下反应 1 h 后,氰酸酯基已基本反应完全,还有少量未反应的环氧基,此时又有噁唑烷酮生成。当 200 ℃ 下后固化 2 h 后,与未后固化的相比,树脂中只有噁唑啉、噁唑烷酮和三嗪环结构。

表 5 样品的不同固化时间

Table 5 Different cured conditions of samples

程序	t/h			
	140	160	180	200
a				
b	1			
c	1	1		
d	1	1	0.5	
e	1	1	3	
f	1	1	3	2

表 6 主要官能团的特征吸收频率

Table 6 Special absorption frequency of chief function group

/cm ⁻¹	官能团	/cm ⁻¹	官能团
915	环氧基	2272	—O—C≡N
1566	三嗪环	1693	噁唑啉(>C=N→)
(=N—C=N→)		1756	噁唑烷酮(O=C—N<)

由以上的反应历程可知,反应生成的五元噁唑啉、噁唑烷酮杂环和六元三嗪环均可使树脂固化物的热性能提高。由反应式可知,EP 和 CE 的摩尔比为 1 时,固化产物只有噁唑啉和噁唑烷酮结构,无环氧基、氰基以及三嗪环结构。当 EP 和 CE 的摩尔比小于 1 时,固化产物为噁唑啉和三嗪环结构,无环氧基和氰基。当 EP 和 CE 的摩尔比大于 1 时,固化产物中有噁唑啉结构和未固化的环氧基团(EP 和 CE 的质量比为 8/2、7/3、6/4 和 5/5 时对应的摩尔比分别为 3.27、1.91、1.226 和 0.817)。因此从表 3 和表 4 的数据对比分析可知,1~8 号样品经后固化,热变形温度虽有明显提高,但仍低于 9~12 号样品的热变形温度,主要的原因是 EP 固化不完全。而 m_{EP}/m_{CE} 为 7/3 和 6/4 时,固化温度低或时间短的样品经后固化,可使固化更加完全,热变形温度提高,而有些热变形温度高于 190 ℃ 的样品经后固化热变形温度下降,可能是由于长时间处于高温环境中样品部分被氧化所致。

3 结论

- (1) EP/CE 体系中,当固化温度高于 180 ℃ 时,加入促进剂的量高于 0.05 %对体系的固化反应速度无明显的影响。
- (2) 综合考虑体系的热性能、成本、可加工性等因素,EP/CE 的异辛酸钴体系的工艺和配方为 m_{EP}/m_{CE} 为 6/4, $w_{\text{钴盐}} = 0.05\%$, $T_{\text{固化}} = 180\text{ ℃}$, $t_{\text{固化}} = 3\text{ h}$,在 200 ℃ 下后固化 2 h。在所选出的这种

配方和工艺条件下得到的样品的热变形温度可达 201 。

(3) 固化反应过程中主要有两种反应发生, 得到的三嗪环、恶唑啉及恶唑烷酮结构使体系热性能明显提高。当 EP 和 CE 的摩尔比接近 1 时, 与摩尔比大于 1 和小于 1 的体系相比, 其热性能最好。

参考文献:

- [1] 陈平, 刘胜平. 环氧树脂[M]. 北京: 化学出版社, 1999: 13 - 17.
- [2] 孙法胜, 李玉泉, 辛浩波. 氰酸酯改性环氧树脂的研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2004, 2(4): 29 - 31.
- [3] 陈平, 陈辉, 蹇锡高. 环氧树脂体系固化反应及其复合材料介电性能[J]. 高分子通报, 2003(4): 1 - 9.
- [4] KIM B S. Effect of cyanate ester on the cure behavior and thermal stability of epoxy resin [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 65(1): 85 - 90.
- [5] LIN Ronghsien, HSU Jiunhsien. *In situ* FT-IR and DSC investigation on the cure reaction of the dicyanate/ diepoxy-oxide/ diamine system[J]. Polymer International, 2001, 50(10): 1073 - 1081.
- [6] FLORENCE M, LOUSTALOT G, LARTIGAU C. Influence of the stoichiometry of epoxy-cyanate systems (non-catalyzed and catalyzed) on molten state reactivity [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1997, 35(15): 3101 - 3115.
- [7] MATHEW D, REGHUNADHAN NAIR C P, NINAN K N. Bisphenol a dicyanate-novolac epoxy blend: cure characteristics, physical and mechanical properties, and application in composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 74(7): 1675 - 1685.
- [8] 包建文, 唐邦铭, 陈祥宝. 环氧树脂与氰酸酯共聚反应研究[J]. 高分子学报, 1999(2): 151 - 155.
- [9] LIANG Guozheng, ZHANG Mingxi. Enhancement of processability of cyanate ester resin via copolymerization with epoxy resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 85(11): 2377 - 2381.
- [10] 杨洁颖, 梁国正, 房红强, 等. 环氧改性氰酸树脂的研究[J]. 工程塑料应用, 2004, 32(2): 64 - 66.
- [11] 杨洁颖, 梁国正, 任鹏刚, 等. 氰酸酯/环氧树脂体系的研究[J]. 航空材料学报, 2004, 24(3): 21 - 25.

Study of the thermal properties of the epoxy resin/ cyanate ester co-curing system

HUANG Li¹ WANG Chen¹ HONG XuHui²

(1. Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029; 2. Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: By means of gelation and differential scanning calorimetry (DSC) experiments, the effects of varying the reaction parameters on the speed of the curing reaction and the thermal properties of the resulting products were investigated for the epoxy resin/ cyanate ester system catalyzed by cobalt isooctanoate. It was found that the optimum content of the catalyst was 0.05 % if the resin was cured at above 180 . By consideration of key factors including thermal properties, cost, and processability, the most effective conditions were found to be m (epoxy resin) / m (cyanate ester) = 6/4, w (cobalt isooctanoate) = 0.05 %, cured at 180 for 3 h, and then post cured at 200 for 2 h. The thermal distortion temperature of a sample prepared under these conditions was as high as 201 . In addition, it was suggested by Fourier transform infrared spectroscopy and DSC that the curing reaction is composed of two steps. The first step involves the trimerization of the cyanate ester monomer, forming triazine rings, which subsequently react with the epoxy resin forming oxazolidone and oxazoline. It is suggested that the improved thermal properties of the products may be related to the presence of these multi-ring structures.

Key words: epoxy; cyanate ester; curing reaction; thermal property