

双酚 A 型二氰酸酯及其环氧改性体系的反应性研究

Study on Curing Reaction of Bisphenol A Dicyanate Ester and Its Epoxy Modified Systems

任鹏刚¹, 梁国正², 张增平²

(1 西安理工大学 印刷包装工程学院包装工程系, 西安 710048;

2 西北工业大学 理学院应用化学系, 西安 710072)

REN Peng-gang¹, LIANG Guo-zheng², ZHANG Zeng-ping²

(1 Institute of Printing and Packaging Engineering, Xi'an

University of Technology, Xi'an 710048, China; 2 Department of Applied

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

摘要: 采用两种不同环氧树脂与双酚 A 型二氰酸酯树脂(BADCy)进行共聚改性,应用 DSC, FTIR 对 BADCy 及其环氧改性体系的反应机理及产物结构进行了研究,结果发现,BADCy 在固化过程中仅发生自聚反应并生成三嗪环。环氧改性氰酸酯体系在低温下(< 180℃)主要发生氰酸酯自聚、噁唑啉酮的生成及少量环氧醚化反应,而在高温下(> 200℃)主要发生噁唑啉酮结构的转变及环氧基的插入反应,并最终生成噁唑啉酮,固化体系中同时含有三嗪环、异氰尿酸酯、噁唑啉酮及噁唑啉酮环基团,各基团含量主要由改性体系中环氧基团的含量及固化温度决定。

关键词: 氰酸酯树脂; 环氧树脂; 共聚反应; 反应机理

中图分类号: T Q323 5 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)04-0027-06

Abstract: The reaction mechanism and product structure of bisphenol A dicyanate ester (BADCy) resin and its epoxy (E51 and E20) modified systems were investigated by DSC and FTIR. The results showed that the polycyclotrimerization reaction took place in BADCy. While the main reaction in epoxies modified system at low temperature (< 180℃) were: Cyclotrimerization of cyanates, polyetherification of epoxy groups and cyclotrimerization of cyclic dimers and the formation of oxazoline ring. At high temperature (> 200℃), the formation of oxazolidinone ring were dominant. The contents of cyclotrimerization, polyetherification, oxazoline ring and oxazolidinone ring were mainly dependent on the content of epoxy group in the modified systems and the curing temperature.

Key words: cyanate ester; epoxy resin; copolymerization; mechanism reaction

氰酸酯(CE)树脂因其优良的耐热性、介电性、耐湿性及较小的 CTE,在透波复合材料及高性能结构材料中得到了广泛的应用。然而 CE 在固化过程中所形成的高度交联三嗪环结构脆性大、断裂韧性差,且 CE 树脂的后处理温度较高(230℃以上)。因此,很少将 CE 树脂单独作为基体材料使用,国内外许多学者正致力于 CE 树脂的增韧改性及固化工艺方面的研究^[1-9]。CE 树脂的增韧改性方法目前主要有热固性树脂共聚改性、热塑性树脂共混改性及弹性体改性等^[1-9]。

在热固性树脂共聚改性中,环氧(EP)树脂是一种研究较广的 CE 共聚剂,EP 与 CE 共聚体系具有吸湿率低、韧性好等特点。国外学者对 EP 改性 CE 的

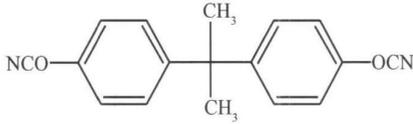
反应性进行了大量研究^[10-14],但对于共聚体系的具体反应历程存在不同见解,Shimp^[15]等人认为三嗪环、噁唑啉环及环氧自聚是三个独立的阶段。Grenier^[16]等人认为三嗪环与聚异氰尿酸酯存在快速异构变化并最终与环氧树脂反应。Marie^[17]等人认为噁唑啉酮在反应末期才出现。为此本工作研究了两种不同牌号的双酚 A 型缩水甘油醚(E51 和 E20)环氧树脂与双酚 A 型二氰酸酯树脂(BADCy)的共固化反应,并提出了自己的见解。

1 实验

1.1 原材料

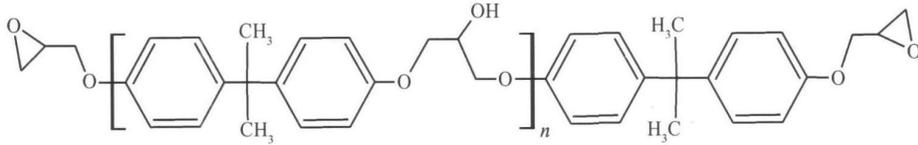
双酚 A 型二氰酸酯树脂(BADCy),白色或淡黄色

固体, 分子量 278, 熔点 79 °C, 工业品, 纯度 99.5%, 济南航空特种结构研究所, 结构如式 1 所示。



式 1 双酚 A 型二氰酸酯树脂结构式

Scheme 1 Structure of BADCy



式 2 双酚 A 型缩水甘油醚环氧树脂结构

Scheme 2 Structure of bisphenol A diglycidyl ether epoxy ester

min 的升温速率将样品从 50 °C 加热至 300 °C, 测量整个过程中的吸热和放热状况。

(2) 凝胶时间的测定

凝胶时间采用平板小刀法在空气氛围中测得, 取少量树脂体系放在恒温的钢板表面, 并用小刀检验树脂的凝胶情况, 以放入树脂体系到树脂刚刚不能拉丝的时间间隔定为该温度下树脂体系的凝胶时间。

(3) FT-IR 的测定

将树脂体系的丙酮溶液涂于 KBr 试片上, 待丙酮完全挥发后用 WQF-300 傅立叶红外光谱仪进行测试, 并在试样固化一定时间后取出再次进行红外光谱分析。

(4) 树脂固化转化率的测定

树脂体系固化过程中的转化率测定方法有两种, 其一是利用 DSC 法测量出树脂体系原始态的固化放热量 (ΔH_0) 及固化一定时期后的剩余放热量 (ΔH_t), 树脂体系的转化率用下式计算:

$$\alpha = (\Delta H_0 - \Delta H_t) / \Delta H_0$$

其二是利用 FT-IR 法, 对原始态及固化一定时间后的树脂体系进行红外光谱测试。以苯环的吸收峰 (830cm^{-1}) 作内标, 可计算出各基团在任一固化时刻的转化率, 计算公式如下:

$$X = 1 - \frac{H(t)_R \cdot H(t_0)_{830}}{H(t_0)_R \cdot H(t)_{830}}$$

X 为 R 基团的转化率, $H(t)_R$ 、 $H(t_0)_{830}$ 分别是原始的 R 基团和苯环的峰高, $H(t)_R$ 、 $H(t)_{830}$ 分别为反应到 t 时刻的 R 基团和苯环的峰高。

2 结果与讨论

2.1 反应性研究

双酚 A 型缩水甘油醚环氧树脂 (E51), 白色或淡黄色粘稠状液体, 环氧值 0.52, 工业品, 无锡树脂厂; 双酚 A 型缩水甘油醚环氧树脂 (E20), 淡黄色固体, 环氧值 0.2, 工业品, 无锡树脂厂, 两种环氧树脂的结构如式 2 所示。

1.2 性能测试

(1) DSC 测定

将树脂体系取出 6~10mg 放入铝盘中, 以 10 °C/

图 1 为 BADCy 及其环氧树脂改性体系 (环氧树脂的质量含量为 20%) 的 DSC 曲线。可以看出 BADCy 及 E20/BADCy 改性体系的 DSC 曲线上只有一个放热峰, 而 E51/BADCy 改性体系的 DSC 曲线上出现了两个放热峰, 表明 E51 改性 BADCy 体系在固化中存在明显的两步放热反应。从图中还可以看出 BADCy 发生自聚反应的峰顶温度为 232 °C, 而 E20/BADCy 改性体系的峰顶温度为 195.4 °C, 比 BADCy 的放热峰温度低 36 °C 左右。E51/BADCy 体系的高温放热峰顶温度为 224 °C, 比 BADCy 的峰顶温度低 8 °C, 低温峰的温度为 199 °C, 略高于 E20/BADCy 改性体系的峰顶温度。环氧改性氰酸酯体系的放热峰前移说明环氧树脂对 BADCy 的固化具有一定的催化作用, 且环氧 E51 的催化作用不如环氧 E20 明显, 这是因为两种环氧树脂中所含的 -OH 基团数不同造成的, 双酚 A 型环氧树脂中羟基含量随树脂分子量的增加而增大, 从而导致了环氧 E20 对 BADCy 的固化反应具有更加强的催化作用。图 2 的凝胶曲线同样表明环氧 E20

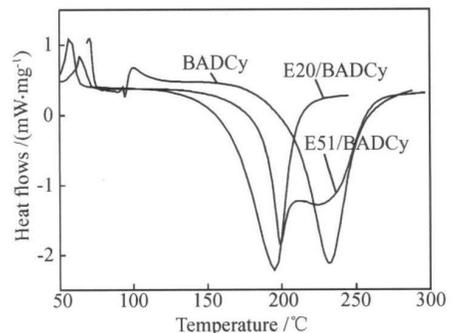


图 1 BADCy 及其改性体系的 DSC 曲线

Fig 1 The DSC curves of BADCy and its modified systems

对 BADCy 的固化催化效果强于环氧 E51。

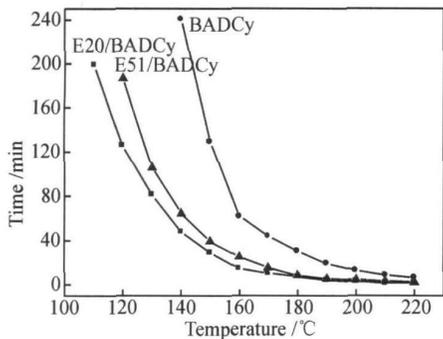


图 2 BADCy 及其改性体系的凝胶曲线

Fig 2 The gel curves of BADCy and its modified systems

图 3 为采用 DSC 法测得的环氧 E51 和 E20 改性 BADCy 体系在不同固化温度下氰酸酯基团转化率的变化情况, 可以看出环氧树脂改性 BADCy 体系在 150 °C 下固化 300min, 其固化度小于 90%。当固化温度高于 180 °C 时, 改性体系的固化度最高可达 100%, 表明环氧树脂改性氰酸酯体系完全固化的最低温度应为 180 °C。从图 3 还可以看出固化前期, 相同条件下环氧 E20 改性体系中氰酸酯基团的转化率略高于环氧 E51 改性体系的转化率。

2.2 固化机理及产物研究

图 4 为 BADCy 及其改性体系(环氧树脂的质量分数为 20%) 在不同温度下固化的红外光谱吸收图, 各官能团的吸收波数见表 1。

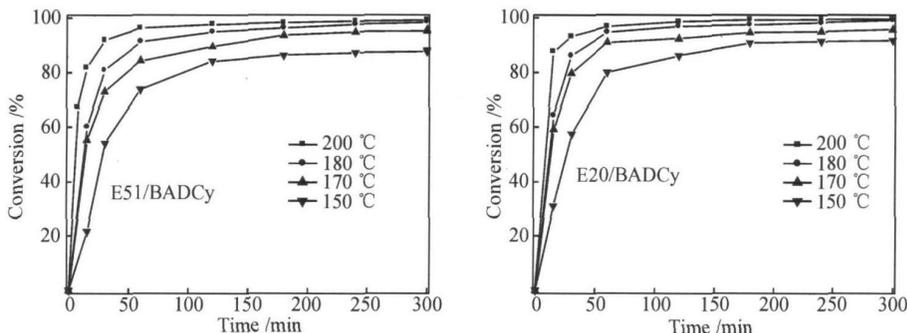


图 3 环氧树脂改性 BADCy 树脂基体固化度随温度的变化

Fig. 3 The cure degree of modified BADCy systems vs temperature

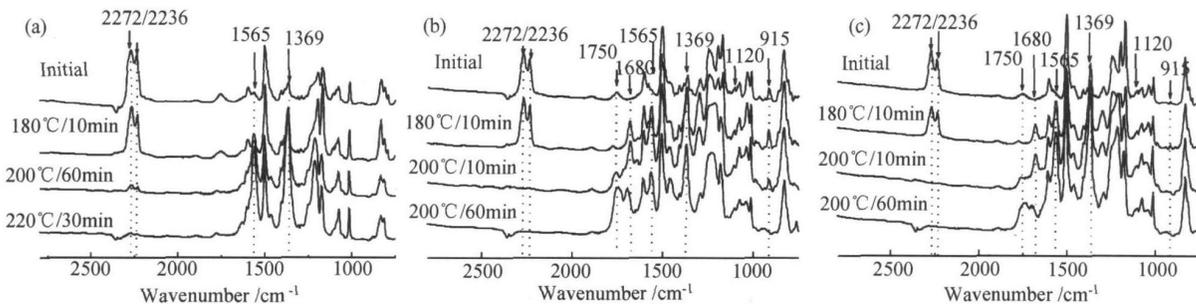


图 4 BADCy 及其环氧树脂改性体系在不同温度下的红外吸收谱图 (a)-BADCy; (b)-E51/BADCy; (c)-E20/BADCy

Fig. 4 FTIR of BADCy and its modified systems at different temperature

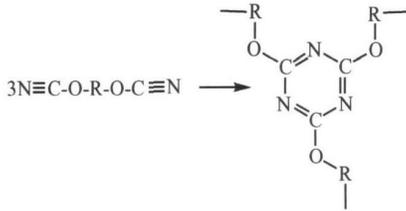
(a)-BADCy; (b)-E51/BADCy; (c)-E20/BADCy

表 1 环氧树脂改性氰酸酯体系官能团的红外吸收波数

Table 1 The absorbed wave number of chemical groups in modified cyanate ester systems

Chemical group	$-\text{OCN}$	$> \text{N}-\text{C}=\text{N}$	$> \text{C}=\text{N}-$	Cyclotrimeric	$-\text{O}-$	$-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2$	
Wavenumber / cm^{-1}	2270	1760	1680	1565, 1369	1120	915	830

可以看出 BADCy 在反应过程中, 2270cm^{-1} 处的吸收峰 (氰酸酯基团) 不断减少, 而在 1565cm^{-1} 和 1369cm^{-1} 处出现新的吸收峰, 这是三嗪环的特征吸收峰, 表明 BADCy 在固化过程中发生自聚反应并生成三嗪环交联结构。当 220°C 下反应 30min 时, 氰酸酯基团完全消失。这一过程的反应式如 3 式所示。

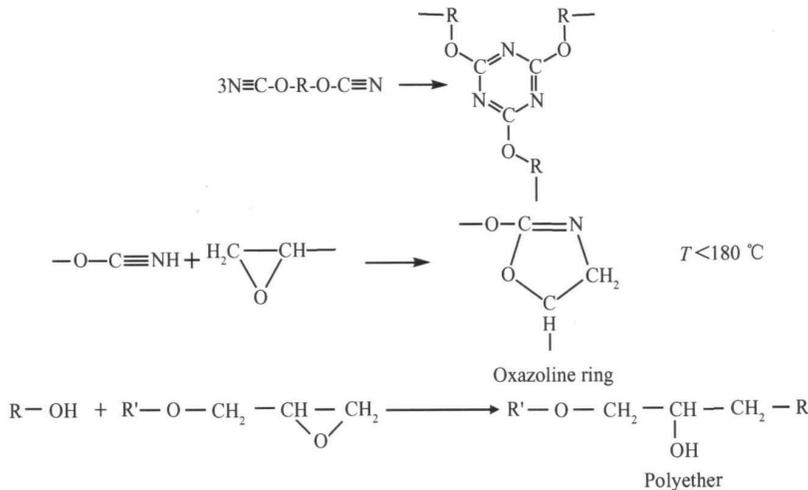


式 3 氰酸酯自聚形成三嗪环的反应
Scheme 3 Reaction schemes for polymerization of BADCy

当环氧树脂加入后, 在固化温度低于 180°C 时, 改性体系中氰酸酯基团在逐步减少过程中, 产物依然以 1565cm^{-1} 和 1369cm^{-1} 处的三嗪环为主, 但在 1680cm^{-1} 处产生一新的吸收峰, 这是噁唑啉酮的特征吸收峰, 此时环氧基团 (915cm^{-1}) 有少量的消耗, 另外, 在 1120cm^{-1} 处的吸收峰有微量增加, 这是醚键的震动峰。由此可知在环氧树脂改性 BADCy 体系中, 固化反应初期在发生氰酸酯自聚反应(式 3)的同时, 还伴随有少量的环氧树脂醚化及环氧树脂与氰酸酯共聚并生成噁唑啉酮环的反应。反应方程式如式 4 所示。

图 5 和图 6 分别为 BADCy 及其环氧树脂改性体系在 $1640\sim 1800\text{cm}^{-1}$ 和 $860\sim 950\text{cm}^{-1}$ 区域内的红外吸收峰。

可以看出, 环氧树脂改性 BADCy 体系在 200°C 的



式 4 环氧改性氰酸酯在低温下的主要反应

Scheme 4 Reaction schemes of BADCy modified by epoxies ester at low temperature

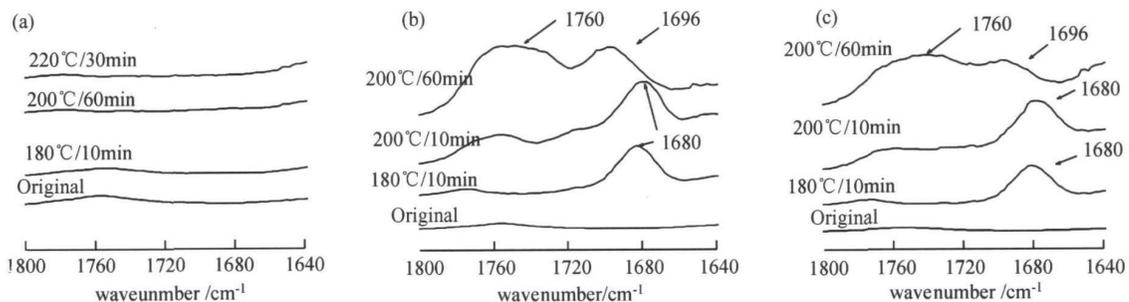


图 5 $1640\sim 1800\text{cm}^{-1}$ 区域内 BADCy 及其改性体系的红外吸收峰

(a) BADCy; (b) E51/BADCy; (c) E20/BADCy

Fig. 5 The FTIR of BADCy and its modified systems at $1640\sim 1800\text{cm}^{-1}$

(a) BADCy; (b) E51/BADCy; (c) E20/BADCy

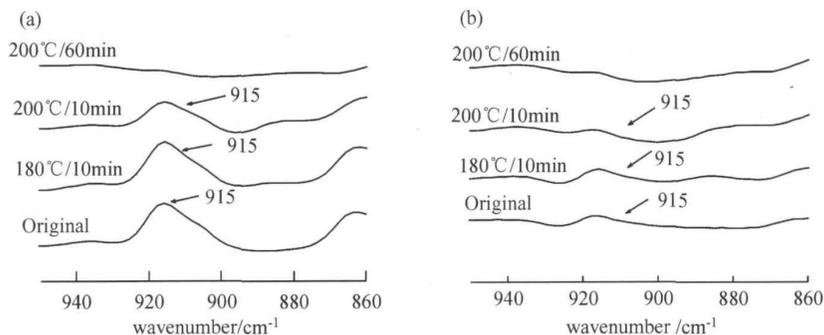


图 6 860-950cm⁻¹ 区域内 BADCy 改性体系的红外吸收峰

(a) E51/BADCy; (b) E20/BADCy

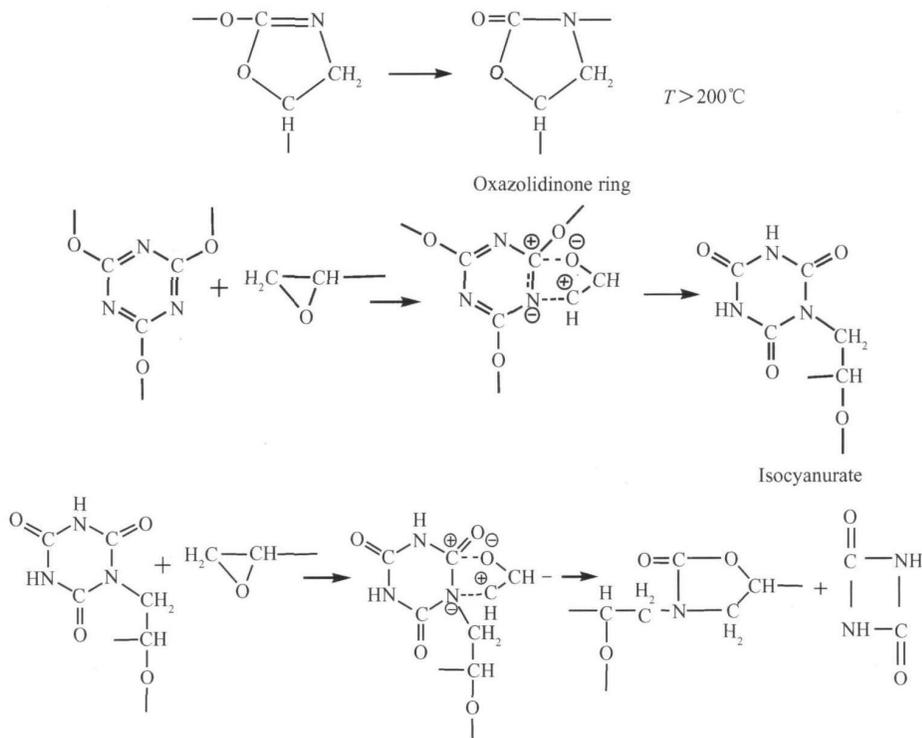
Fig 6 The FTIR of BADCy modified systems at 860-950cm⁻¹

(a) E51/BADCy; (b) E20/BADCy

固化条件下, 1680cm⁻¹ 处的振动峰移向 1696cm⁻¹, 并在 1760cm⁻¹ 处产生一新的吸收峰, 它们分别为异氰酸酯和噁唑烷酮环的吸收峰, 此时环氧基团的消失速度明显加快, 表明存在三嗪环与环氧基团的反应及噁

唑啉酮向噁唑烷酮环的转变反应, 且在最终体系中, 异氰酸酯和噁唑烷酮环共存, 在高温下以噁唑烷酮为主。反应如式 5 所示。

由环氧树脂改性 BADCy 固化过程中的 DSC 曲



式 5 环氧改性氰酸酯体系在高温下的主要反应

Scheme 5 Reaction schemes of BADCy modified by epoxies ester at high temperature

线及红外谱图的变化可知, 氰酸酯与环氧树脂体系中存在多种固化反应, 为研究其固化反应机理, 对 E20 及 E51 改性体系在 200℃ 等温固化条件下进行了 FT-IR 分析, 谱带的吸光度用峰高 H 表示, 以苯环 830cm⁻¹ 吸收峰做内标, 可计算出 H_{2270}/H_{830} , $H_{1560}/$

H_{830} , H_{1120}/H_{830} , H_{1760}/H_{830} 及 H_{913}/H_{830} 。环氧基团的表观转化率可由 $X = 1 - X_t/X_0$ 获得, 各基团与环氧基团表观转化率的变化曲线见图 7 所示。

从图7可以看出, 在反应前期, 改性体系中的氰酸酯基团迅速消失, 伴随着三嗪环的大量增加, 并有少量

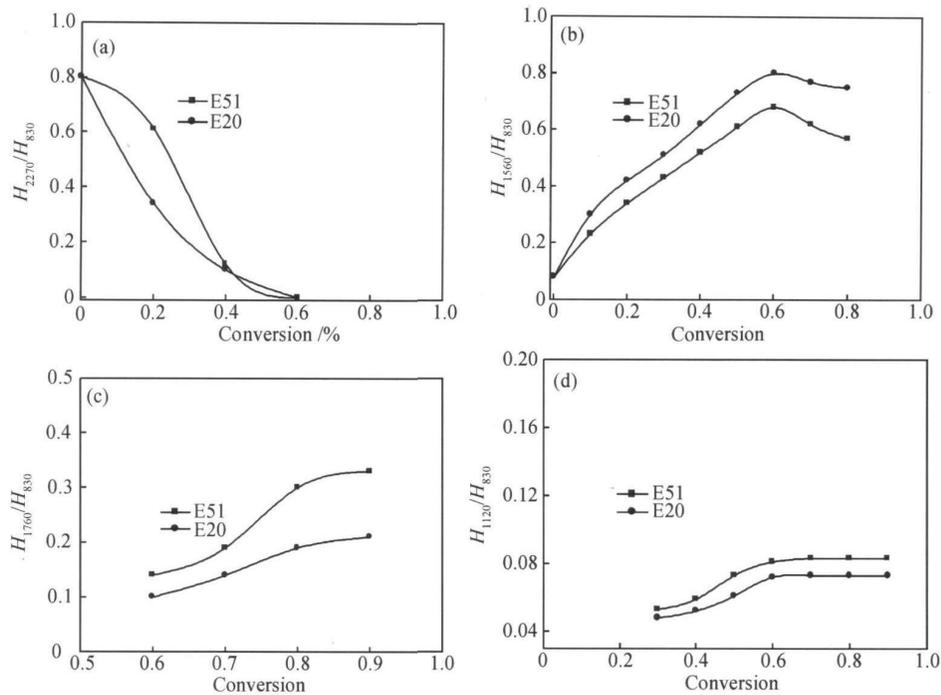


图 7 FT-IR 谱带的吸光度与环氧基团表观转化率的关系

(a) H_{2270}/H_{830} ; (b) H_{1560}/H_{830} ; (c) H_{1760}/H_{830} ; (d) H_{1120}/H_{830}

Fig 7 The relations between H_{2270}/H_{830} , H_{1560}/H_{830} , H_{1760}/H_{830} , H_{1120}/H_{830} and the conversion of epoxy group

(a) H_{2270}/H_{830} , (b) H_{1560}/H_{830} , (c) H_{1760}/H_{830} , (d) H_{1120}/H_{830}

的聚醚结构形成,随着反应的进行,当环氧基团的转化率达到 60% 以后,三嗪环的含量开始下降,伴随着噁唑烷酮和聚醚结构的迅速增加,此后聚醚结构的增加逐渐趋于平衡,而噁唑烷酮结构继续增加。由此可知,环氧树脂改性氰酸酯树脂在固化后期主要发生环氧基团的插入反应并最终生成噁唑烷酮环。最终固体体系中噁唑烷酮的含量主要由环氧基团的含量决定,当环氧基团含量较高时,体系中的噁唑烷酮含量也相应增加。

另外可以看出, E51/BADCy 体系中氰酸酯基团的消失速度低于 E20/BADCy 体系中氰酸酯基团的消失速度,且最终固化产物中三嗪环的含量较 E20/BADCy 体系的低,而生成的噁唑烷酮含量相对较高,这是由两种环氧树脂中所含环氧基团数量不同引起的。

3 结论

(1) 氰酸酯树脂在固化过程中主要发生自聚反应并生成三嗪环网络结构。

(2) 环氧树脂中的羟基对氰酸酯树脂的固化有一定的催化作用。

(3) 环氧改性氰酸酯树脂体系在低温($< 180^{\circ}\text{C}$)下主要发生氰酸酯的自聚反应,此时环氧基团消耗较少。在高温下主要发生环氧树脂的插入反应及噁唑啉酮向

噁唑烷酮的转变反应,反应体系中的噁唑烷酮的含量主要由环氧基团的数量决定。

参考文献

- [1] HWANG J W, PARK S D, CHO K, et al. Toughening of cyanate ester resins with cyanated polysulfones[J]. *Polymer*, 1997, 38(8): 1835- 1843.
- [2] FAINLEIB A M, HOURSTON D J, GRIGORYEVA O P, et al. Structure development in aromatic polycyanurate networks modified with hydroxy-terminated polyethers[J]. *Polymer*, 2001, 42(20): 8361- 8372.
- [3] HAMERTON I, TAKEDA S. A study of the polymerization of novel cyanate ester/acrylate blends[J]. *Polymer*, 2000, 41(5): 1647- 1656.
- [4] SRINIVASAN S A, MCGRATH J E. Amorphous phenolphthalein based poly(arylene ether) modified cyanate ester networks: 1. Effect of molecular weight and backbone chemistry on morphology and toughenability[J]. *Polymer*, 1998, 39(12): 2415- 2427.
- [5] SRINIVASAN S A, MCGRATH J E. Amorphous phenolphthalein based poly(arylene ether)-modified cyanate ester networks: effect of thermal cure cycle on morphology and toughenability[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 64(1): 167- 178.
- [6] CHANG J Y, HONG J L. Morphology and fracture toughness of poly(ether sulfone)-blended poly cyanurates[J]. *Polymer*, 2000, 41(12): 4513- 4521.

(下转第 37 页)

3 结论

(1) 搅拌头运动时在搅拌针后方的空腔是由焊核、由上向下运动的金属、由搅拌针两侧向其后方空腔运动的金属所填充。若填充金属不足, 易在四个方向运动的金属的交界处出现缺陷。

(2) 在焊接速度一定的情况下, 旋转速度较低时, 随搅拌针旋转速度增加, 焊核尺寸增大; 当达到一定的旋转速度后, 随搅拌针旋转速度增加, 焊核尺寸减小。

(3) 焊缝中焊核处的金属依赖于塑化金属在搅拌针表面螺纹的驱动下沿厚度方向上的运动。若单位长度焊缝上沿搅拌针表面运动的金属量多, 则焊核尺寸增大。

(4) 高旋转速度或低焊接速度焊接时, 焊核尺寸的减小, 主要原因是搅拌针周边焊缝金属温度过高, 流动性大, 易于朝焊缝上部流动造成。若底部焊核尺寸过小, 向下流动的金属不足以填充搅拌针后方的空腔时, 则在焊缝中会出现弥散分布的孔洞型缺陷。

参考文献

- [1] YAN J, SUTTON M, REYNOLDS A. Process-structure property relationships for nugget and heat affected zone regions of A A2524-T351 friction stir welds[J]. *Science and Technology of Welding and Joining*, 2005, 10(6): 725-736.
- [2] LIU H, FU JI H, MAEDE M, NOGI K. Tensile properties and fracture locations of friction-stir-welded joints of 2017-T351 aluminum alloys[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, 142: 692-696.

(上接第 32 页)

- [7] HWANG J W, CHO K, PARK C E, et al. Phase separation behavior of cyanate ester resin / polysulfone blends[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 74(1): 33-45.
- [8] XU Y E, SUNG C S P. UV, luminescence, and FTIR characterization of cure reaction in bisphenol a dicyanate ester resin[J]. *Macromolecules*, 2002, 35(24): 9044-9048.
- [9] BORRAJO J, RICCARDI C C, WILLIAMS R J J. Rubber-modified cyanate esters: thermodynamic analysis of phase separation[J]. *Polymer*, 1995, 36(18): 3542-3547.
- [10] 陈平, 程子霞, 雷清泉, 等. 环氧树脂与氰酸酯共固化反应的研究[J]. *高分子学报*, 2000, (4): 472-475.
- [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.
- [12] 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.
- [13] HARISMENDY I, GOMEZ C M, MARCOS D R, et al. Cure monitoring of catalysed cyanate ester resins[J]. *Polymer International*, 2000, 49(7): 735-742.
- [14] LIANG G Z, ZHANG M X. Enhancement of processability of

- [3] 邢丽, 柯黎明, 周细应, 等. 防锈铝 LF6 的固态塑性连接工艺[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(6): 1162-1166.
- [4] 周鹏展, 钟掘, 贺地求, 等. 7A52 厚板搅拌摩擦焊[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(6): 964-969.
- [5] 季亚娟, 蒋成禹, 严铿. LF5 铝合金搅拌摩擦焊工艺及性能研究[J]. *电焊机*, 2004, 34(1): 31-33.
- [6] 王大勇, 冯吉才, 刘会杰, 等. Al-Cu-Li 合金搅拌摩擦焊接头的微观组织和力学性能[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(1): 69-73.
- [7] 王快社, 梁彦安, 刘军帅, 等. MB3 镁合金搅拌摩擦连接工艺研究[J]. *热加工工艺*, 2004, 9: 33-34.
- [8] 王善林, 柯黎明, 邢丽. 搅拌头形状对焊缝塑化金属流动行为的影响[J]. *南昌航空工业学院学报*, 2005, 19(1): 62-66.
- [9] 邢丽, 柯黎明, 刘鹤平, 等. 铝合金 LD10 的搅拌摩擦焊组织及性能分析[J]. *焊接学报*, 2002, 23(6): 55-58.
- [10] KE L, XING L, INDACOCHEA J. Material flow patterns and cavity model in friction stir welding of Al-alloy[J]. *Metal Mater Trans*, 2004, 35B(2): 153-160.
- [11] KRISHNAN K. On the formation of onion rings in friction stir welds[J]. *Materials Science and Engineering*, 2002, A327: 246-251.
- [12] 王希靖, 达朝炳, 李晶, 等. 搅拌摩擦焊缝中的洋葱环形成分析[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(10): 1672-1677.

基金项目: 江西省自然科学基金项目(0450090)

收稿日期: 2007-09-04; 修订日期: 2007-11-20

作者简介: 柯黎明(1960—), 男, 教授, 主要研究方向为搅拌摩擦焊、扩散焊、钎焊、高温自蔓延合成焊接技术及其他先进焊接方法以及焊接过程的数值模拟, 联系地址: 江西省南昌航空大学材料科学与工程学院(330063), E-mail: liming_ke@126.com

- cyanate ester resin via copolymerization with epoxy resin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 85(11): 2377-2381.
- [15] SHIMP D A, CHRISTENSON J R, ISING S J. Cyanate esters—an emerging family of versatile composite resins[C]. 34th International SAMPE Symp, 1989, 34(1), 222-223.
- [16] GRENIER-LOUSTALOT M F, LARTIGAU C. Influence of the stoichiometry of epoxy-cyanate systems (non-catalyzed and catalyzed) on molten state reactivity[J]. *J Polymer Science A*, 1997, 35(15): 3101-3115.
- [17] GRENIER-LOUSTALOT M F, LARTIGAU C, GRENIER P. A study of the mechanisms and kinetics of the molten state reaction of non-catalyzed cyanate and epoxy-cyanate systems[J]. *Europe Polymer Journal*, 1995, 31(11): 1139-1159.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50273029)

收稿日期: 2007-05-20; 修订日期: 2008-01-20

作者简介: 任鹏刚(1972—), 男, 副教授, 材料加工工程专业博士, 主要从事高性能树脂基体的研究, 联系地址: 西安市金花南路5号印包学院(710048), E-mail: rengpg@126.com