

环氧树脂与氰酸酯共固化物的结构与性能*

陈 平 唐忠朋 王秀杰 蹇锡高

(大连理工大学)

摘 要 研究了用乙酰丙酮过渡金属络合物等促进剂催化促进环氧树脂与氰酸酯(在氰酸酯欠量, 适量和过量条件下)的共固化反应行为、固化反应的机理、固化物的结构特征以及结构与性能关系。结果表明, 促进剂能明显地降低体系的固化反应温度, 缩短固化反应时间, 其促进效果与促进剂种类有关。在固化反应过程中, 先是氰酸酯发生自聚反应形成二聚体或三聚体(三嗪环), 然后二聚体进一步形成三嗪环, 此过程伴随着环氧树脂的聚醚反应, 最后是三嗪环与剩余的环氧基反应形成噁唑烷酮。在氰酸酯欠量的条件下, 固化物的交联结构主要是聚醚网络结构和噁唑烷酮结构, 三嗪结构很少。在氰酸酯适量和过量条件下, 固化物交联结构主要是三嗪环和噁唑烷酮结构, 聚醚结构很少。随着氰酸酯含量的增加, 三嗪结构随之增加, 聚醚结构减少, 固化物的耐热性能和介电性能随之提高。

关键词 有机高分子材料, 结构与性能, 共固化反应, 环氧树脂, 氰酸酯

分类号 TB324, TQ323

文章编号 1005-3093(2004)03-0265-08

Structure and property of co-curing reaction product for epoxy and cyanate resin system

CHEN Ping** TANG Zhongpeng WANG Xiujie JIAN Xigao

(College of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012)

* Supported by National Hi-Tech Research and Development Program of China No.863-410-7-5. Manuscript received June 20, 2003; in revised form December 5, 2003.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(0411)84707998,

E-mail:chenping898@sohu.com

ABSTRACT The influence of the behavior, mechanism, product structure and relation of structure with properties for co-curing reaction of epoxy resin and cyanate ester system catalyzed by transition metal acetylaceton, etc. was studied. The results show that the accelerator can obviously accelerate the co-curing reaction of the resin system and decrease the cured temperature and curing time. The reactions involved in the co-curing are: cyclodimerization and cyclotrimerization of cyanate, polyetherification of epoxy group and cyclotrimerization of cyclic dimmer, as well as the formation of oxazolidone rings. In the lack of cyanate functional groups, the main structures of cured compounds are oxazolidone and polyether structure in the cured resin, and the triazine ring structure is of minor importance. In the excess of cyanate functional groups, the main structures are triazine ring and oxazolidone structure in the cured resin, and the polyether structure is of minor importance. The reactive activation energy and frequency factor of the co-curing resin system increase with enhanced concentration of cyanate. The

* 国家八六三计划 863-410-7-5 及大连市优秀青年科技基金资助项目。

2003 年 6 月 20 日收到初稿; 2003 年 12 月 5 日收到修改稿。

本文联系人: 陈 平, 教授, 大连市 116012, 大连理工大学高分子材料系

thermal stability and dielectric properties of the cyanate and epoxy resin curing system are also found to increase with enhanced concentrations of cyanate in the same cured condition.

KEY WORDS organic polymer materials, structure and property, co-curing reaction, epoxy resin, cyanate

环氧树脂具有良好的粘接、耐腐蚀、电气绝缘和高强度等性能,广泛地应用于多种工业领域^[1]. 通常的环氧树脂基体的分子结构中含有大量的羟基等极性基团,吸湿率高,使其复合材料的性能下降. 氰酸酯是一类端基带有 $-OCN$ 官能团的热固性树脂,氧原子和氮原子的电负性高,具有共振结构,碳、氮原子间的 π 键键能较低,使其受热后能直接聚合或与环氧树脂等化合物发生共聚反应. 用氰酸酯树脂固化环氧树脂制得的复合材料对特种电子电气绝缘材料和先进树脂基复合材料的发展具有重要的意义^[2]. 但是研究者对氰酸酯树脂与环氧树脂的共反应历程有不同的见解. Shimp^[3,4]等认为,这种固化反应一般分为氰酸酯自聚形成三嗪环、氰酸酯与环氧基反应形成噁唑啉结构和环氧基自身的聚醚反应等三个相互独立的阶段. 但是 Grenier^[5]等认为,在固化反应中先自聚形成三嗪环,在加热条件下发生异构化反应成聚异氰脲酸酯,它们之间存在快速互变异构现象,最后聚异氰脲酸酯与体系中环氧基反应生成噁唑烷酮结构. Marie^[6]等研究了单官能团氰酸酯与环氧模型化合物的反应,发现首先形成大量的氰酸酯三聚体,然后当三聚体含量减少时,噁唑烷酮化合物才出现,在反应末期,氰酸酯三聚体的含量降到一个平衡值. 本文系统地研究氰酸酯与环氧树脂固化反应的机理以及共固化产物的结构与性能的关系.

1 实验方法

实验用环氧树脂为双酚 A 二缩水甘油醚 (DGEBA), 环氧值 0.52; 双酚 A 二氰酸酯 (BADCY) 为 Ciba-Geigy; 促进剂为 2-乙基-4-甲基咪唑 (EMI-2,4); 乙酰丙酮铜系过渡金属络合物 $[Mt(acac)_n]$ 制备方法同文献 [7]. 实验选取的环氧树脂与氰酸酯的摩尔比 DGEBA:BADCY(R) 有 3 种, 分别为 1:1.3 mol/mol, 1:1=1 mol/mol 和 1:0.5=2mol/mol. 加入的 $Mt(acac)_n$ 为环氧树脂用量的 0.5% 时, 制备出的固化物样品分别记作 A, B, C; 加入 $Mt(acac)_n$ 为环氧树脂用量的 0.4% 时, 制备出的样品记作 $A_{0.4}$; 加入 EMI-2, 4 为环氧树脂用量的 5% 和 15% 时, 样品分别记作 A_1 , A_2 ; 无促进剂的样品分别记作 A_0 , B_0 , C_0 .

在氮气保护下, 用 PE DSC-2C 型示差扫描量热仪测定 DSC 曲线. 用 Nicolet 550 型傅立叶变换红外光谱分析仪测定 NaCl 涂片或 KBr 压片制样的 FT-IR. 用 PE TG-2C 型热失重仪测定 TGA, 升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 从 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 测量到失重结束为止. 用热板法使用英国进口凝胶化时间测定仪测定凝胶化时间. 分别按 GB-1408-78 和 GB 1409-78 在国产 QS-3 型高压西林电桥和 ZC-36 型高阻计上测定样品的电学性能. 分别按 GB 2568-81 和 GB 2570-81 在国产 DL-1000B 型电子材料试验机上测定样品的力学性能. 按 GB1634-79 在国产 RW-3 型热变形温度测试仪中测定样品的热变形温度 (HDT). 由 TGA 试验结果, 按 JB 2624-79 用割线法计算样品的耐温指数 (T_{zg}). 分别在 PE DSC-2C 仪测定样品的玻璃化转变温度 (T_g), 升温速率 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; 用 ZC-36 型高阻计上测定样品的电阻率, 升温速率为 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; 用日本东洋 DDV-III-EP 型动态粘弹谱仪测定样品的损耗因子, 测试频率 3.5 MHz , 升温速率 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

2 结果与讨论

2.1 促进剂对 DGEBA/BADCY 体系共固化反应行为的影响

从表 1 可见, 在 180 °C 下, 加入 5% 与加入 15% EMI-2, 4 的固化体系比较, 凝胶化时间缩短了 736 s, 与 EMI-2, 4 增量 10% 的比值为 7360, 加入 0.4% 与 0.5% Mt(acac)_n 的比较, 凝胶化时间缩短了 107 s, 与促进剂的增量 0.1% 的比值为 107000. 可以看出 EMI-2, 4 对该共固化体系的促进活性较小, 加入 0.5%Mt(acac)_n 能显著缩短该固化反应体系的固化反应时间, 但是不影响体系的贮存使用期.

表 1 环氧树脂与氰酸酯共固化体系的凝胶化时间和贮存期

Table 1 Gel time and storage life of cyanate/epoxy resin cured system Sample

Sample	Gel time/s					Storage life time/d
	140 °C	150 °C	160 °C	170 °C	180 °C	
A	2620	1500	840	425	245	>60
A _{0.4}	-	-	-	-	352	>60
B	2280	1500	630	360	190	>60
B ₀	-	-	9300	4700	2400	>60
C	1560	900	480	310	160	>60
A ₁	-	-	-	-	1021	13
A ₂	-	-	-	-	285	6

图 1 表明, 含有 Mt(acac)_n 促进剂的 3 种固化体系均出现 3 个放热峰, 不含有 Mt(acac)_n 促进剂的固化体系只出现一个放热峰. 对 $R=1$ 的固化体系进行的 Mt(acac)_n 用量分别为 0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.6% 的 DSC 固化研究表明, 随着 Mt(acac)_n 用量的增加, 其固化反应速率上升, DSC 放热峰的峰宽增大, 并且出现了第二个和第三个放热峰. 这表明促进剂的加入使树脂固化体系中某一反应加快, 使其放热峰从其它反应放热峰中分离出来, 有利于树脂体系固化反应的控制.

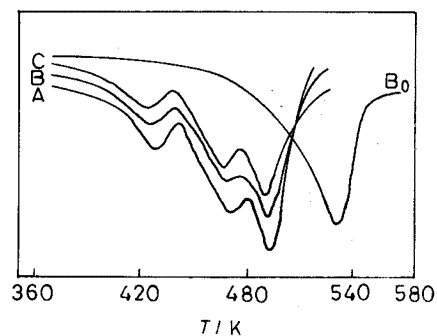


图 1 A、B、B₀ 和 C 树脂体系的等速升温 DSC 固化曲线

Fig.1 DSC curing curves of cyanate/epoxy resin system ($\phi=10$ °C/min)

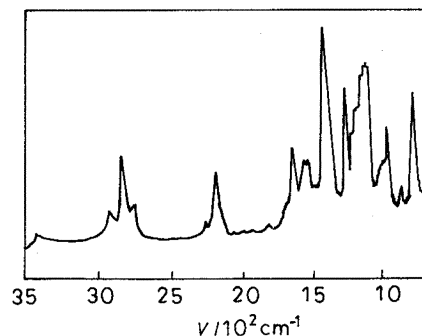


图 2 B 体系固化 8 min 的 FT-IR

Fig.2 FT-IR spectrum of cyanate/epoxy resin system cured after 8 min

2.2 环氧树脂与氰酸酯共固化反应机理和固化物的结构特征

由 DSC 分析可知, 氰酸酯与环氧树脂体系中至少存在三种固化反应. 为了研究其固化反应机理, 对 A、B 和 C 在 180 °C 等温固化条件下进行了 FT-IR 分析 (图 2). 几个主要官能团结构与 FT-IR 图谱谱带的对应关系列于表 2. 谱带的吸光度用峰高 H 表示, 以苯环 830 cm^{-1} 吸收峰做内标. 于是可以计算出 H_{2270}/H_{830} 、 H_{1670}/H_{830} 、 H_{1560}/H_{830} 、 H_{1760}/H_{830} 和 H_{1120}/H_{830} 与环氧基表观转化率 $X=1-X_t/X_0$ ^[8] 等温固化关系曲线 (图 3).

表 2 几个主要官能团结构与谱带的对应关系

Table 2 FT-IR bands of the chemical groups in the cyanate/epoxy system

ν/cm^{-1}	2270	1760	1670	1560	1120	915	830
Chemical group	-CN	>N-C=O	>C=N-	Triazine ring	-O-		

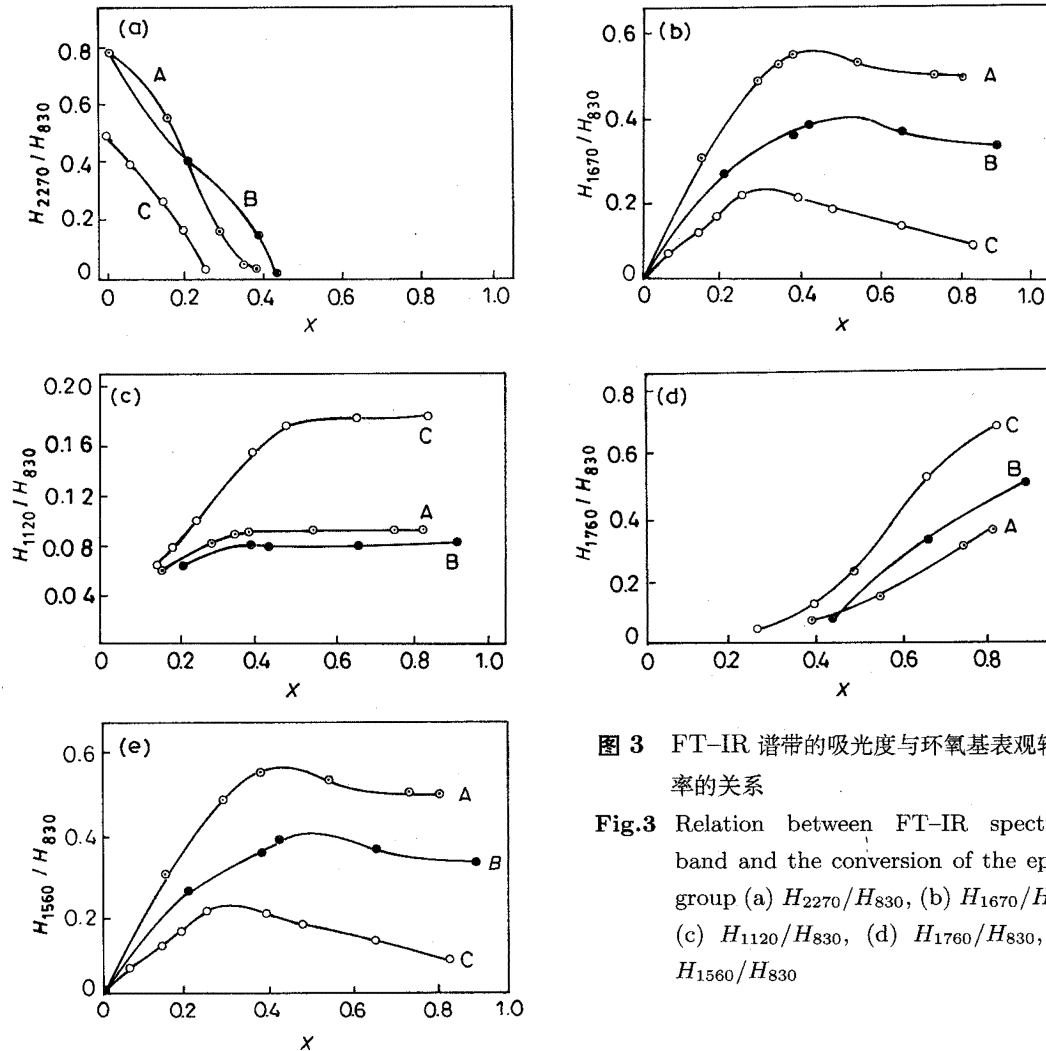


图 3 FT-IR 谱带的吸光度与环氧基表观转化率的关系

Fig.3 Relation between FT-IR spectrum band and the conversion of the epoxy group (a) H_{2270}/H_{830} , (b) H_{1670}/H_{830} , (c) H_{1120}/H_{830} , (d) H_{1760}/H_{830} , (e) H_{1560}/H_{830}

从图 3 可见, 在反应前期, 氰酸酯上的氰基迅速消失, 伴随着亚胺基团和三嗪环的增加, 随着反应的进行, 亚胺基团与三嗪环开始减少, 三嗪环减少的速率和数量与氰酸酯和环氧树脂的摩尔比有关. 当氰酸酯欠量时, 亚胺结构和三嗪环迅速减少, 伴随着噁唑烷酮和聚醚迅速形成. 当环氧基转化率达到 50% 时, 聚醚结构增加逐渐趋于平衡, 而噁唑烷酮结构继续增加, 此时伴随三嗪环和环氧基逐渐消失. 当氰酸酯适量和过量时, 随着反应的进行, 亚胺基团逐渐消失, 三嗪环先增加, 然后减少, 最后逐渐趋于平衡. 聚醚结构先增加后趋于平衡, 而噁唑烷酮迅速增加, 并且随着氰酸酯用量的增加, 其三嗪环结构增加, 噁唑烷酮略有减少. 对于样品 A、B 和 C, 当反应至 DSC 曲线的第一个放热峰和第二个峰之间的峰谷时, 将盛有试样的坩埚快速取出并骤冷至室温, 对试样的 FT-IR 分析表明, 此时氰基消耗已近 90%, 而环氧基仅消耗不足 10%. 在第二个峰与第三个峰峰谷之间时, B 体系三嗪环占有量为 80%, (假设氰酸酯在反应前期全部生成三嗪环并将其计算为 100%), 环氧基还剩 50% 左右, 在反应结束时, 三嗪环还剩下 25%, 环氧基基本消失, 噁唑烷酮环增加. 对于 C 体系, 三嗪环占有量为 60%, 环氧基还剩下 30%, 在反应结束时, 环氧基和三嗪环结构基本消失. A 体系基本上与 B 体系相同, 只是在反应结束时, 三嗪环的保留率约为 35%, 即随着共固化体系中氰酸酯含量的增加, 其固化树脂中三嗪环结构也增加. 由此可以推断, 第一个放热峰主要是氰酸酯形成二聚体和三聚体 (三嗪环) 的自聚反应.

2.3 环氧树脂与氰酸酯共固化体系反应动力学

对各环氧与氰酸酯共固化体系分别进行 5、10 和 20 °C/min 的等速升温 DSC 扫描, 其中三个放热峰所对应的峰值温度 T_m 列于表 3. 从表 3 可见, 在升温速率为 5 °C/min 和 10 °C/min 时, A、B 和 C 三种试样 DSC 固化曲线上均出现三个放热峰, 分别对应于共固化体系中氰酸酯均聚成三嗪环结构; 环氧基自身聚合形成聚醚结构和三嗪与环氧基共聚形成噁唑烷酮结构三个反应. 随着氰酸酯含量的增加, 其固化体系 3 个放热反应峰的峰值温度均向高温方向移动, 这可能与氰酸酯含量增加, 其固化体系中三嗪环结构增加, 它需要更高的反应温度有关. 随着 DSC 升温速率的提高, 共固化体系中第二个放热峰消失, 这可能与升温速率过高、聚醚反应和形成噁唑烷酮结构的共聚反应对温度的敏感性下降相关.

对于各环氧与氰酸酯共固化体系, 根据 Kissinger^[7] 公式 $\frac{d\ln(\phi/T_m^2)}{d(1/T_m)} = -\frac{E_a}{R}$, 求得各固化体系的表观反应活化能 E_a 值. 按照 Kissinger 方法, 由式 $A = \frac{\phi E_a \exp(E_a/RT_m)}{RT_m^2}$ 可近似求出动力学方

表 3 环氧与氰酸酯共固化体系等速升温 DSC 放热峰所对应的峰值温度

Table 3 The exothermic peak temperature (T_m) of DSC curing curves of epoxy/cyanate ester cured system at different rate of heating

System	Rate of heating/°C · min ⁻¹	T_{m1}/K	T_{m2}/K	T_{m3}/K
A	5	425.5	453.6	482.0
	10	439.4	466.8	494.5
	20	452.45	—	510.7
B	5	422.9	448.5	474.9
	10	436.6	460.3	489.0
	20	447.4	—	504.6
C	5	419.9	443.8	461.9
	10	433.2	457.6	475.9
	20	44.7	—	494.6

程 $K=A \cdot \exp(-E_a/RT)$ 中的前置熵因子 A 值,再求出各固化体系在不同反应温度下的速率常数 K . 其中 ϕ 为升温速率, R 为气体普适常数, T 为热力学温度. 各环氧与氰酸酯共固化体系的固化反应动力学参数列于表 4.

表 4 环氧与氰酸酯共固化体系的固化反应动力学参数
Table 4 Kinetic parameters for epoxy/cyanate system

System	$E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	A/min^{-1}	$K_{25^\circ\text{C}}/\text{min}^{-1}$	$K_{180^\circ\text{C}}/\text{min}^{-1}$
A	91.7	2.07×10^9	1.77×10^{-7}	5.58×10^{-2}
B	84.9	4.92×10^8	6.55×10^{-7}	8.06×10^{-2}
C	73.6	4.52×10^7	5.74×10^{-6}	0.148

从表 4 可见,随着氰酸酯含量的增加,环氧与氰酸酯的共固化反应体系中的表观反应活化能 E_a 和前置熵因子 A 均随之增大和升高. 这可能与氰酸酯均聚成三嗪环结构的反应比三嗪环与环氧基共聚反应形成噁唑烷酮和环氧基自身醚化反应需要更高的能量有关. 氰酸酯的含量从 0.5 上升到 1.3 时,其 $K_{25^\circ\text{C}}$ 从 5.74×10^{-6} 下降到 1.77×10^{-7} ,而 $K_{180^\circ\text{C}}$ 从 0.148 下降到 5.58×10^{-2} . $K_{25^\circ\text{C}}$ 和 $K_{180^\circ\text{C}}$ 间接地表示体系的贮存使用期和高温下的固化反应速度. 这个结果说明氰酸酯的加入能有效地提高共固化反应体系的室温贮存期和高温下的固化反应速度,并且随着氰酸酯含量的增加,这种效应随之增大. 其原因可能是氰酸酯均聚反应形成三嗪环结构需要的能量比环氧基自身聚合形成聚醚结构需要的能量高. 这是其它像双氰胺/环氧树脂等潜伏性固化反应体系^[9]所不具备的. 因此,该共固化体系是一类理想的潜伏性固化反应体系^[10].

2.4 环氧树脂与氰酸酯共固化物结构与性能的关系

表 5 表明,乙酰丙酮过渡金属络合物 $[\text{Mt}(\text{acac})_n]$ 催化促进生成的环氧与氰酸酯共固化产物具有优异的综合性能. 随着氰酸酯含量的增加,固化产物的电绝缘性能和耐热性能均随之提高,但是在氰酸酯与环氧树脂具有等摩尔比(适量)以后,这种提高的幅度减少. 在适量以前,随着氰酸酯含量的增加,其固化物中氰酸酯均聚形成的三嗪环结构也随之增加,从而较大幅度地提高氰

表 5 环氧与氰酸酯共固化产物的性能

Table 5 The properties of cured compound for epoxy/cyanate ester co-cured system

Properties	A	B	C
Electrical properties:			
Dielectric loss factor($\times 10^{-2}$)	0.21	0.38	0.57
Dielectric constant	3.1	3.3	3.8
Volume resistivity/ $\Omega \cdot \text{m}$	1.38×10^{14}	8.6×10^{13}	4.2×10^{13}
Thermal properties:			
Temperature index/ $^\circ\text{C}$	178	173	158
Heat distortion temperature/ $^\circ\text{C}$	205	196	155
Mechanical properties:			
Flexural strength/MPa	98	101	110
Flexural mould/GPa	4.0	3.9	3.8
Break elongation/%	2.08	2.26	2.89

酸酯与环氧树脂共固化产物的电绝缘性能和耐热性能; 在适量以后, 随着氰酸酯含量的增加, 共固化产物中由三嗪环与环氧基共聚反应形成的噁唑烷酮结构部分被氰酸酯自聚形成的三嗪环结构所取代. 三嗪六元环和噁唑烷酮五元环均具有耐热性结构, 使得耐热性能提高的幅度较少. 三嗪六元环是一对称共振结构, 在外电场中对极化松弛不敏感, 表现出极低的介电常数和介电损耗值. 这是介电性能的变化较大的原因. 随着氰酸酯含量的增加, 共固化产物弯曲强度和断裂延伸率都略有下降, 其原因可能是, 在高氰酸酯含量条件下, 共固化产物中三嗪环含量多, 刚性大.

2.5 氰酸酯含量对共固化物玻璃化转变温度的影响

从环氧与氰酸酯共固化产物的 DSC 热分析曲线(图 4)、共固化产物样品的电导率 $\gamma_v(1/R_v)$ 的对数与热力学温度 T 的倒数关系(图 5)和动态贮存模量 E' 和动态损耗模量 E'' 与温度的关系(图 6)可以分别得到玻璃化温度 T_g (DSC)^[11]、转折点所对应的温度为 T_g (electric)^[11,12] 和动态力学方法给出的 T_g (mechanical)^[12](表 6). 从表 6 可见, 用不同的测试方法所获得的 T_g 不同, 但是其变化规律均是相同的, 都随着共固化体系中氰酸酯含量的增加而升高. 因为不同的测试方

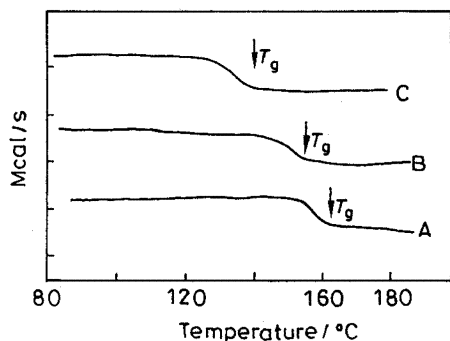


图 4 环氧与氰酸酯共固化产物的 DSC 热分析曲线

Fig.4 DSC curves for epoxy and cyanate ester co-cured compound

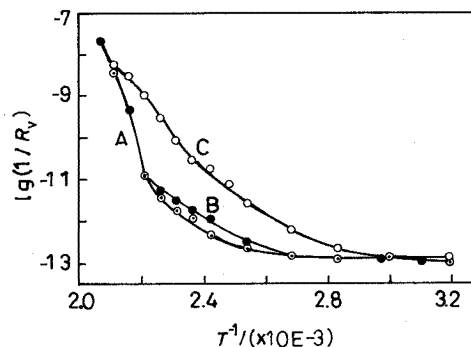


图 5 样品的电导率的对数与绝对温度的倒数关系曲线

Fig.5 Relationship between curves conductivity and reciprocal temperature

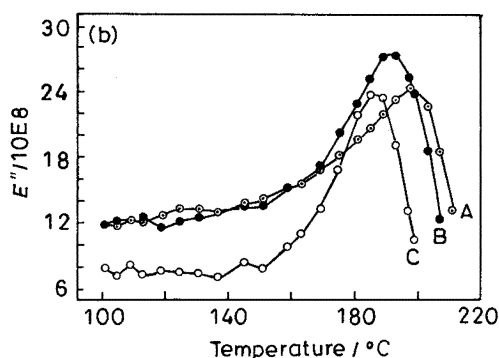
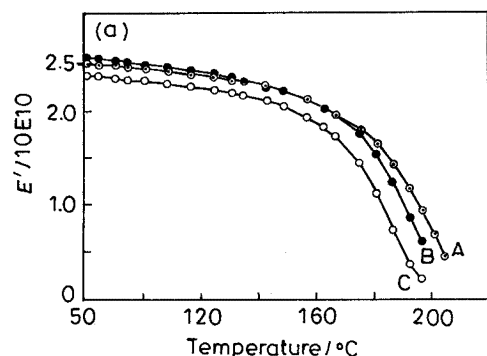


图 6 样品的动态贮存模量 E' 和动态损耗模量 E'' 与温度的关系

Fig.6 DMA measurements for epoxy and cyanate co-cured compound

法对应的玻璃态向粘弹态发生分子运动链段的方式不同,与共固化产物的耐热性能变化是一致的。

表 6 环氧与氰酸酯共固化产物的玻璃化转变温度

Table 6 Glass transition temperature (T_g) of cured compound of epoxy/cyanate ester co-cured system by means of DSC, electric and dynamic mechanical methods

Sample	T_g (DSC)/°C	T_g (electric)/°C	T_g (mechanical)/°C
A	162	168.5	196.7
B	153	160	192.7
C	137	126	166.7

3 结 论

促进剂显著降低固化反应的温度,缩短固化反应时间。在固化反应过程中先是氰酸酯发生自聚反应形成二聚体或三聚体(三嗪环),然后是二聚体共聚形成三嗪环,并伴随着环氧基的聚醚反应,最后是三嗪环与剩余的环氧基反应形成噁唑烷酮。在氰酸酯欠量的条件下,固化物主要由噁唑烷酮和聚醚结构组成,三嗪环结构很少;在氰酸酯适量或过量条件下,主要由三嗪环和噁唑烷酮结构组成,聚醚结构很少。在相同的固化条件下,随着氰酸酯含量的增加,共固化产物的电性能和耐热性能提高。

参 考 文 献

- 1 CHEN Ping, LIU Shengping, *Epoxy Resins* (Beijing, Chemical Industry Press, 1999) p.2
(陈平,刘胜平,环氧树脂(北京,化学工业出版社,1999)p.2)
- 2 S.K.Dong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**(1), 85(1997)
- 3 D.A.Shimp, F.A.Hudock, S.J.Ising, 33th Int. SAMPE Symposium, Exhib., **33**, 754(1988)
- 4 D.A.Shimp, J.R.Christenson, S.J.Ising, 34th Int. SAMPE Symposium, Exhib., **34**, 222(1989)
- 5 L.M.F.Grenier, *J. Polym. Sci A: Polym. Chem.*, **32**, 3101(1997)
- 6 F.Marie, L.Grenier, *Eur J.Polym J.*, **31**, 1139(1995)
- 7 CHEN Ping, LIU Shengping, Song Yongxian, *Acta Polymerica Sinica*, 4,486 (1993)
(陈平,刘胜平,宋永贤,高分子学报,4,486(1993))
- 8 CHEN Ping, LIU Lizhu, *Acta Polymerica Sinica*, 6, 641(1994)
(陈平,刘立柱,高分子学报,6,641(1994))
- 9 PAN Huiming, HUANG Shaojun, QIU Hong, *Polymer Material Science and Technology*, **8**(4), 13(1992)
(潘慧明,黄绍钧,邱红,高分子科学与工程,8(4),13(1992))
- 10 CHEN Ping, ZHANG Yan, *Acta Materiae Compositae Sinica*, **16**(1), 57(1999)
(陈平,张岩,复合材料学报,16(1),57(1999))
- 11 WU Renjie, *Modern Analyse Technology Used in Study of Polymer Material* (Shanghai, Shanghai Science and Technology Press, 1987) p.580
(吴人洁,现代分析技术在高分子材料研究中的应用(上海,上海科学技术出版社,1987)p.580)
- 12 QIAN Baogong, *Polymer Transition and Relaxation* (Beijing, Science Press, 1986) p.290
(钱保功,聚合物转变与弛豫(北京,科学出版社,1986)p.290)