

氰酸酯树脂的固化反应及其催化剂

李文峰, 辛文利, 梁国正, 马晓燕, 朱光明

(西北工业大学 化学工程系, 陕西 西安, 710072)

摘要: 综述了氰酸酯树脂的自催化、活泼氢化合物催化和有机金属类化合物催化的反应机理及其特点, 并介绍了具有紫外光激活特性的过渡金属配合物催化剂和有机锡催化剂等氰酸酯固化反应催化剂研究的新进展。

关键词: 氰酸酯树脂; 固化反应; 催化剂

中图分类号: TB32 文献标识码: A 文章编号: 1005-5053(2003)02-0056-07

氰酸酯树脂(Cyanate Esters Resin)是70年代以后发展起来的又一种高性能树脂基体, 它的单体结构中含有两个或两个以上氰酸酯官能团(—OCN)。固化以后的氰酸酯具有非常优秀的耐热性能、介电性能、力学性能、低的吸水率及良好的加工性能^[1]。它的综合性能优于高性能环氧树脂(EP)和双马来酰亚胺树脂(BMI), 是一种极具发展潜力的树脂基体。可以应用于力学结构件、透波材料和高频电路板制造等领域^[2,3]。在航空材料方面, 氰酸酯已经用作雷达罩和卫星的电池板结构材料^[4]。但从整体发展水平来看, 氰酸酯树脂还没有进入实际应用阶段, 相关的性能、工艺等资料还不完备, 还有很多基础性的研究工作有待进行。

氰酸酯树脂固化反应的特点是固化温度较高, 固化时间长。对于双酚A型氰酸酯树脂(BADCy)而言, 不加催化剂, 在150℃下固化加热48h, 单体转化率仅为48%, 要达到完全固化则需要更高的温度和更长的时间^[5]。这使其工艺变得复杂且耗时、耗能。在加入催化剂的情况下, 可以降低固化反应温度和缩短固化时间, 从而改善其工艺性。选择适当的催化剂, 可以使氰酸酯树脂适用现有的环氧树脂的固化工艺。能够催化氰酸酯树脂固化反应的催化剂主要有含活泼氢化合物和过渡金属有机化合物等。本文主要综述了近十年来氰酸酯树脂固化反应机理及固化催化剂的研究进展, 希望对选择合理的固化工艺提供参考。

1 氰酸酯树脂的固化反应

1.1 自催化反应机理

氰酸酯在受热时, 倾向于分子间反应形成三

嗪环的稳定结构, 这也就是氰酸酯的聚合反应。对于双官能团的氰酸酯树脂, 在无催化剂的情况下, 形成三嗪环交联网络的反应是较为困难的, 需要在高温下很长时间的反应。在180~250℃之间, 氰酸酯单体可以稳定地生成三嗪环结构, 这一反应的转化率大于98%。但其反应速度很慢, 文献报道在于200℃下固化, 当转化率达到90%时需7h, 要达到更高的转化率则需更长的时间和更高的温度^[6]。

虽然氰酸酯在加热情况下倾向于生成三嗪环, 但高纯度的氰酸酯树脂单体在热作用下的三嗪环化反应是很困难的^[3], 氰酸酯树脂热固化反应的发生强烈地依赖于氰酸酯树脂单体中所含的微量杂质。这些杂质主要是水分、氰酸酯树脂合成中残留的酚及金属离子等。正是这些杂质对氰酸酯树脂的固化起着催化作用。Simon等人^[7]首先提出, 不加催化剂的氰酸酯单体是通过自催化机理进行固化反应的, 即氰酸酯树脂的固化反应是由于单体中的杂质或环境中的水分引发并催化进行的。在加热条件下, 含有活泼氢的杂质与单体发生反应, 生成的中间体及产物对氰酸酯固化起催化作用, 从而使氰酸酯固化反应呈现自催化性质。反应过程如图1所示^[8]。

当氰酸酯单体纯度较高时, 环境中的水分对固化反应的影响较大。实验表明, 在空气氛中固化氰酸酯, 达到凝胶点时单体转化率约为60%左右; 而在氩气气氛中, 达到凝胶点时氰酸酯单体转化率为50%, 与Flory平均场理论预测值相符^[5]。这表明了空气中微量水分对氰酸酯固化反应的催化作用。

自催化的氰酸酯固化反应的动力学方程为^[6]:

$$d\alpha/dt = k_1(1-\alpha)^2 + k_2(1-\alpha)^2\alpha \quad (1)$$

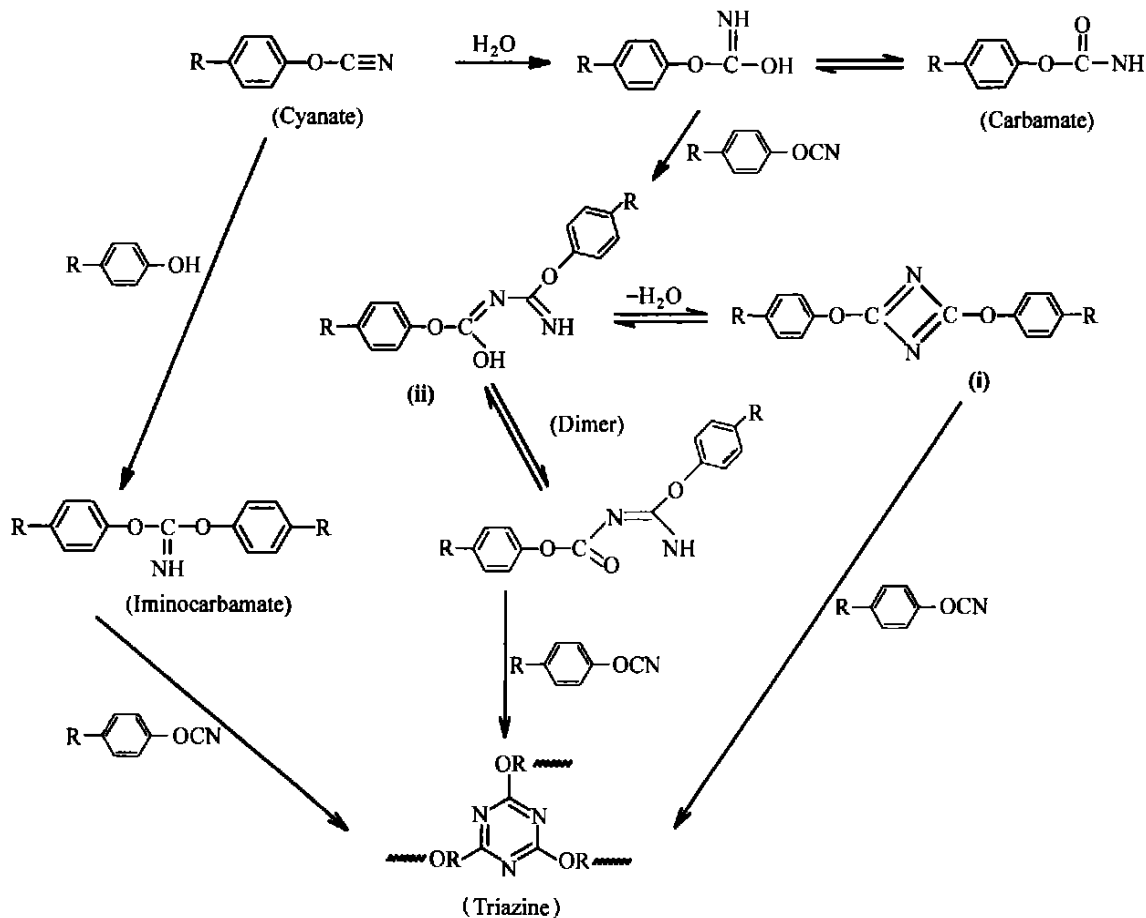


图 1 氰酸酯固化反应机理

Fig. 1 Scheme of cyanate ester cure reaction

其中 k_1 是氰酸酯基(—OCN)与杂质的引发反应的反应常数, k_2 是自催化反应的反应常数, α 为单体转化率。总的反应是三级反应。影响 k_1 和 k_2 的因素包括固化反应温度及杂质的含量等。表 1 中列出了自催化的氰酸酯固化反应的活化能和频率因子^[6]。从表 1 中可以看出微量杂质对氰酸酯的固化反应具有明显的影响。

表 1 无催化剂的氰酸酯固化反应的活化能和频率因子

Table 1 Activation energies and pre-Arrhenius frequency factors of uncatalysis cyanate esters

Atmosphere	A_1 / min ⁻¹	A_2 / min ⁻¹	E_d / kJ· mol ⁻¹	E_{ad} / kJ· mol ⁻¹
Air	4.96	3.0×10^8	34.9	87.7
Argon	9.29	1.1×10^8	41.8	89.0

1.2 固化反应的活性中间体

由于三个氰酸酯单体分子直接碰撞生成三嗪

环的反应在热力学上的可能性较小, Shimp^[3], Beauer^[9]等人提出了反应是经由二元中间体(DMA, DMH)进行的, 其结构如图 1 中(i)和(ii)所示。二元中间体实际上是由两个氰酸酯单体形成的二聚体, 它再与另一个氰酸酯反应形成三嗪环(三聚体), 这种反应在热力学上是容易进行的。由于受实验技术的限制, 这两种中间体的结构一直未得到实验确证, 因而一些研究者对其是否存在持怀疑态度^[10]。最近的一些实验通过核磁共振谱和色谱的方法证实了上述两种活性中间体的存在^[7,11-13], 初步地解决了这种争论。一般来说, 二元中间体具有环状或类似于环状的结构。

需要指出的是, 当氰酸酯的单体纯度较高时, 二元中间体的含量非常小, 实验中很难观察到中间体的存在。这也是在 Fyfe 等人^[9]的实验中, 由于对单体进行了精心的提纯及干燥, 在氰酸酯固化中未检测到任何中间体的信号的原因。

最近, King-Fu Lin 等人^[14]用凝胶色谱法成功地分离出了二元中间体。根据 FTIR 和 NMR 分析, 该二元中间体是由氰酸酯单体与杂质水的反应产物再与氰酸酯单体反应生成的。

Lin 的研究同时证明了二元中间体是一个稳定的结构(至少可以存在一周时间)。由二元中间体开始生成的三聚体、五聚体、七聚体等多聚体中, 三聚体的化学活性很高, 也最不稳定。三聚体一旦生成, 它们立即与氰酸酯单体生成四聚体、五聚体...等多聚体, 当多聚体达到七聚时, 它们的结构才稳定下来。

1.3 活泼氢化合物催化氰酸酯固化反应

含活泼氢的化合物如酚类(常用壬基酚)、胺类(常用三乙胺)和咪唑等都可以催化氰酸酯固化反应^[1, 3, 15]。活泼氢主要是进攻—OCN 上的 N 原子, 降低 C 原子上的正电荷, 促进形成二元活性中间体, 从而加速固化反应。这与前述杂质的作用机理是一致的(图 1)。其反应的动力学方程式也可用(1)式表示。由于自催化作用较小, 因此可以近似表示为^[11]:

$$d\text{Cy}/dt = k_1[\text{H}][\text{Cy}] \quad (2)$$

可以看出, 活泼氢化合物催化氰酸酯固化的反应动力学对氰酸酯的浓度、活泼氢的浓度分别呈一级反应。在实际应用中, 活泼氢化合物的用量较大(一般均大于 4wt%)。需要指出的是, 在凝胶点以前, 活泼氢的催化效率远小于金属离子; 在凝胶点以后, 活泼氢的催化效率比金属离子高 10^3 倍^[16]。这是由于在凝胶点之后, 扩散成为控制过程, 而活泼氢的流动性比金属离子好。因此, 活泼氢化合物很少单独作氰酸酯固化催化剂, 通常是作为金属离子催化剂的助催化剂使用的。

1.4 过渡金属有机化合物催化氰酸酯固化反应

1.4.1 反应机理

可以催化氰酸酯三嗪化反应的金属离子很多, 文献报道的已经用于氰酸酯固化的金属离子

有^[3]: 铬(Cr), 锰(Mn), 铁(Fe), 钴(Co), 镍(Ni), 铜(Cu), 锌(Zn), 锡(Sn), 铝(Al)等。简单的 Lewis 酸(如 AlCl_3 , BF_3 , FeCl_3 , TiCl_4 , ZnCl_2 , SnCl_4 , 等)可以催化氰酸酯的聚合反应^[17], 但它们在氰酸酯单体中溶解性差, 并且对氰酸酯聚合物的水解反应有较强的催化剂作用, 一般不采用这些金属盐类作为氰酸酯固化反应的催化剂。通常使用的是其烷酸盐及乙酰丙酮盐等。有机金属化合物是目前研究最多, 应用最为广泛的氰酸酯固化催化剂。为了提高它在氰酸酯单体中的溶解性, 还要在催化剂中加入酚类化合物(壬基酚: 2份/100份~4份/100份氰酸酯单体)组成混合催化剂。它们对氰酸酯固化反应的催化效率较高, 通常可以使固化起始温度降低 100°C 左右。

过渡金属有机化合物催化氰酸酯固化反应的机理如图 2 所示^[3]。其反应特征是在活泼氢助催化剂的参与下, 形成金属— π 键中间体。动力学方程式为^[18]:

$$\begin{aligned} d[\text{Cy}]/dt &= -K[\text{M}_0][\text{Cy}]^2 \\ &= -K'[\text{Cy}]^2/[\text{Cy}]_0 \end{aligned} \quad (3)$$

其中 K 和 K' 是金属与单体形成配位体及三嗪环的反应常数。由式(3)可知, 过渡金属有机化合物催化氰酸酯固化反应的反应速率对金属离子的浓度呈一级反应, 对氰酸酯单体浓度呈二级反应。

或者, 氰酸酯的催化固化反应动力学方程式也可以由经验式表达^[19]:

$$d\alpha/dt = k(1-\alpha)^n \quad (4)$$

(k 和 n 为常数, α 为单体转化率。 $n = 1.98 \sim 2.03$)。

应该说, 在加入催化剂的氰酸酯固化体系中, 自催化机理仍然在发挥作用。但其反应速率相对于催化剂太小, 故可以将其忽略, 而认为加入催化剂的体系是一个二级反应体系。同时需要指出的是, 上述反应动力学表达式(1), (2), (3), (4)都只

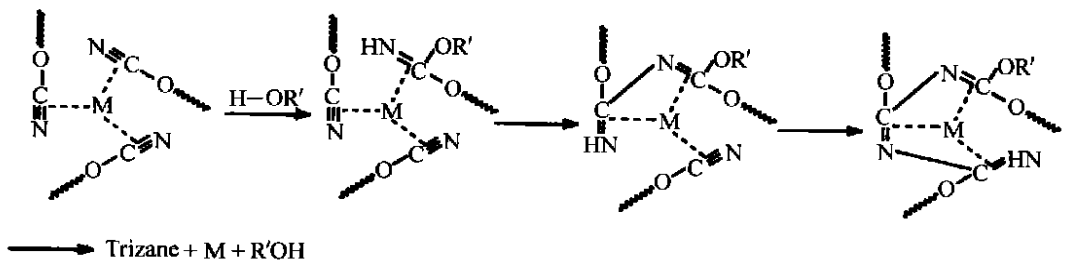


图 2 过渡金属有机化合物催化剂氰酸酯固化反应机理

Fig. 2 Mechanism of catalysis of cure reaction catalyzed by transition metal

适用于动力学过程,在体系达到凝胶点以后,扩散过程占主导,对上述表达式就应该进行修正。

1.4.2 金属离子对氰酸酯树脂固化反应的催化活性

金属离子对氰酸酯固化反应的催化活性与反应温度和催化剂用量有关,其活性大小可由反应的活化能和速率常数来表示。此外还取决于金属离子本身的性质和配体的性质。文献中常用的催化剂如辛酸盐、环烷酸盐和乙酰丙酮盐等由于其配体不同,催化活性也不同。Osei-Owusu 等人^[12]报道了对双酚 A 氰酸酯树脂体系组成为 BADCy/100ppm 金属盐/4 份壬基酚时,催化剂的活性次序为辛酸锌 > 辛酸锰 > 乙酰丙酮钴。Mathew 等人^[20]用动态 DSC 法对乙酰丙酮盐进行了研究,得出了乙酰丙酮金属离子的催化活性次序为 Mn > Fe > Zn > Ni > Co > Cr。图 3 显示了其活性大小。

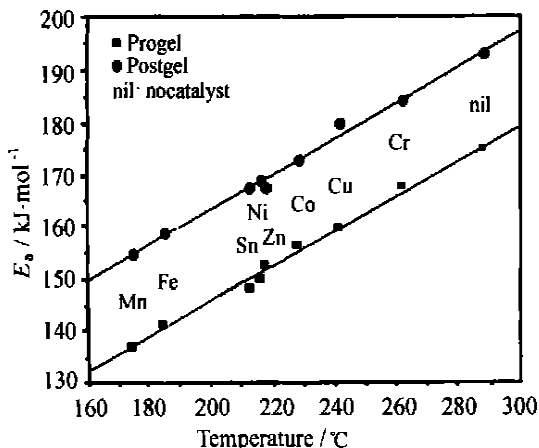


图 3 过渡金属有机化合物对氰酸酯固化反应的催化活性(转化率为 60% 时的 E_a —温度)

Fig. 3 Catalysis activity (E_a) of different metal complexes with the temperature when conversion is 60% for pregel and postgel stages

2 氰酸酯树脂固化催化剂研究进展

自从 Ciba 公司的 Shimp 等人^[21]在 70 年代末期发现了过渡金属有机化合物/酚混合催化剂对氰酸酯固化反应具有较高的催化活性以来,研究者对氰酸酯固化反应催化剂的研究也大都局限于此,目前这种催化剂已经成熟地应用在氰酸酯的固化反应中。也正是这一发现极大地推动了氰酸酯的实际应用。但通过对过渡金属有机化合物/酚混合催化剂固化的树脂及其复合材料的性能研究表明,这种类型的催化剂也存在一些不容易克服的缺点^[22~24]:含活泼氢化合物单独用作氰酸酯

固化的催化剂时,在固化反应的动力学控制过程中(凝胶点以前),其催化活性比过渡金属有机化合物小,且使用量较大,容易产生增塑作用和与氰酸酯产生亚胺基碳酸酯的副反应;过渡金属有机化合物/壬基酚混合催化剂对氰酸酯固化反应具有较高的催化活性,但它同时也可以催化三嗪的水解反应,使固化树脂的湿热稳定性下降(金属对氰酸酯固化树脂的湿热稳定性次序为 $\text{Cu}^{2+} = \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+}$),对于复合材料而言,则易于产生鼓泡开裂等后果。因此,研究高选择性的氰酸酯固化催化剂是目前氰酸酯研究的一个重要方面。

高选择性的氰酸酯固化催化剂应当避免使用酚类助催化剂,以减少副反应发生,因此它在氰酸酯单体中应具有良好的溶解性能;另一方面,它还具有较高的催化活性,以满足工艺性的要求,特别是在较高温度 ($> 250^\circ\text{C}$) 下,它不会催化聚氰酸酯的热分解反应。在近十年中,氰酸酯固化反应催化剂的研究进展主要是在紫外光激活催化剂和有机锡催化剂方面。

2.1 紫外光激活催化剂

具有紫外光激活特性的氰酸酯固化反应催化剂是在分子中含有夹心结构的过渡金属-芳烃有机金属配位化合物^[25]。一般情况下,与金属配位的芳烃为环戊二烯基,它是稳定的不易离去的基团,与金属配位的另一些基团则是在紫外光辐照下易于离去的基团如 CO、苯基、甲基等^[26]。这些配合物本身对氰酸酯的固化反应的催化剂效率较低,但是当它们与氰酸酯单体按一定的摩尔比混合后在紫外光辐照下,将发生 $-\text{OCN}$ 取代 CO、苯基、甲基等的反应,其产物是氰酸酯固化反应的高效催化剂。

Liu H-P 等人^[27, 28]报道了三羰基环戊二烯锰 ($\text{CpMn}(\text{CO})_3$) 与氰酸酯单体经紫外光激发后形成的加合物是氰酸酯固化的高效催化剂。该催化剂可以使氰酸酯的固化温度降低 100°C ,且不需要其他助催化剂。其反应包括两个过程:一是 $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ 与氰酸酯单体混合物的光激活,形成具有催化活性的加合物过程;二是在一定温度及上述催化剂的作用下的氰酸酯固化反应过程。反应过程如图 4 所示。

由上述机理导出的反应动力学方程式为:

$$-d[\text{Cy}]/dt = k_1[\text{CpMn}][\text{Cy}] \quad (5)$$

$$\text{或: } -d\alpha/dt = k_1[\text{CpMn}]\alpha \quad (6)$$

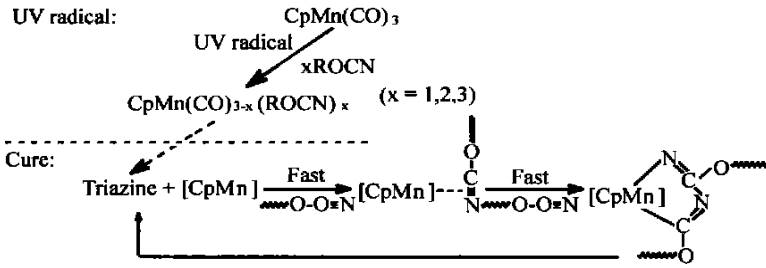


图 4 紫外光激活催化剂反应生成及催化机理

Fig.4 Mechanism for the photocatalyzed polymerization of cyanates

其中 k_1 是氰酸酯单体与 $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ 反应的反应常数, α 是单体转化率。由 (5) 式可以看出固化反应速率对催化剂浓度及单体浓度都是一级的。

$\text{CpMn}(\text{CO})_3$ 只有同氰酸酯单体混合后经紫外光激发后才具有催化活性。UV 激发的结果是 $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ 中的配体羰基 (CO) 被氰酸酯单体取代, 氰酸酯基 ($-\text{OCN}$) 作为配体与 $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ 形成配合物。具有催化活性的组分是 $\text{CpMn}(\text{CO})_2(\text{ROCN})$, $\text{CpMn}(\text{CO})(\text{ROCN})_2$, $\text{CpMn}(\text{ROCN})_3$ 等。其中 $\text{CpMn}(\text{CO})(\text{ROCN})_2$ 是具有二元中间体结构的活性组分。

催化剂的催化活性 (即 $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ 与氰酸酯单体的反应程度) 与紫外光的照射强度和照射时间有关。强度越大, 时间越长, 其反应程度越高, 催化活性就越高。当固化体系中有水、酚等杂质时, $-\text{OH}$ 基也可作为配体与锰离子配位, 从而引起催化剂失活。表 2 中列出了 $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ 的催化活性数据。

表 2 紫外光激活氰酸酯固化剂 $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ 的催化活性

Table 2 Catalyst activity of photocatalyst $\text{CpMn}(\text{CO})_3$

Catalyst concentration/ $\times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Activation energy — $\text{DSQ} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Temperature / $^\circ\text{C}$	Gel time / min	Gel conversion
4.1	67 ± 2	130	32	0.57
8.1	64 ± 4	130	22	0.55
12.1	70 ± 5	120	24.7	0.59

2.2 有机锡化合物催化剂

与前述金属有机化合物不同的是, 有机锡化合物中的锡属于主族元素, 它的配位能力小于过渡金属元素, 但有机锡化合物却是氰酸酯固化反应的高效催化剂, 这多少有些出人意料。

Gaku 等人^[29] 报道了双正丁基氧化锡和双正辛基氧化锡催化剂 (可以用通式 $\text{R}^1\text{R}^2\text{SnO}$ 表示), 它们与氰酸酯单体有很好的相容性。催化剂的用量为 1wt%, 在相同的固化条件下, 采用这种催化剂的双酚 A 氰酸酯的玻璃化转变温度要比不使用催化剂的体系高 10~15 $^\circ\text{C}$; 与乙酰丙酮金属盐催化剂相比, 它们的催化效率相当 (在 170 $^\circ\text{C}$ 下的凝胶时间相当), 但乙酰丙酮金属盐在氰酸酯单体中的溶解性差, 在溶解过程中很容易沉淀下来。由于不需要酚类助催化剂, 采用该催化剂的氰酸酯复合材料在 300 $^\circ\text{C}$ 钎焊时, 没有焊点爆裂现象产生。

另一种有机锡催化剂是由二月桂酸二丁基锡 (DBTDL) 与氰酸酯单体反应后得到的。Mathew 等^[19] 在用 DSC 法系统研究过渡金属有机化合物对氰酸酯固化反应的催化活性时, 用 DBTDL 作为对照, 发现了 DBTDL 对氰酸酯的固化反应具有催化作用。但他没有揭示其催化机理, 仅根据 DSC 数据推测 DBTDL 对氰酸酯固化反应的催化过程与过渡金属有机化合物对氰酸酯固化反应的催化机制相同。本文作者^[30] 实验发现 DBTDL 与氰酸酯单体之间互不相溶, 但两者在较低温度下可以很容易地发生反应, 其产物是氰酸酯固化反应的活性催化剂。其作用过程如图 5。

催化剂活性组分为 $(\text{H}_9\text{C}_4)_2\text{Sn}(\text{NCO}-\text{R}-\text{OCN})_2$, 具有二元环状 (图 5(ii))。固化反应动力学方程式为:

$$d[\text{Cy}]/dt = k[\text{Sn}][\text{Cy}] \quad (7)$$

即当催化剂浓度一定时, 反应速率对氰酸酯浓度为一级反应。该催化剂对氰酸酯固化反应具有较强的催化活性, 动力学数据表明, 它的催化活性要比大多数过渡金属有机化合物强。同时, 该催化剂与氰酸酯单体有非常好的相容性, 不需要加入助催化剂, 预计可以减小固化树脂的水解反应, 提高树脂的耐湿热性能。

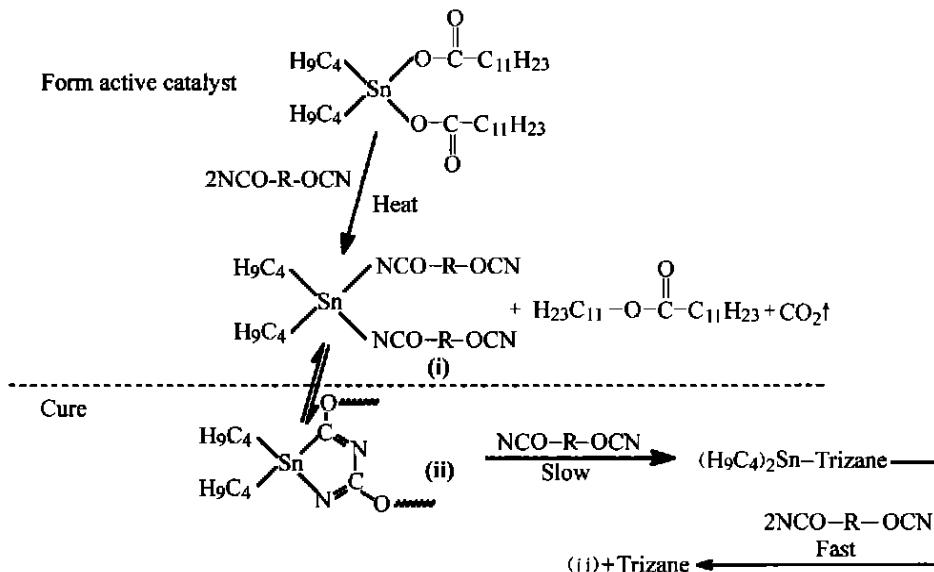


图5 有机锡化合物催化剂生成机理和催化氰酸酯固化反应机理

Fig. 5 Mechanism of organic tin catalyst formation and the catalyzed polymerization of cyanate ester

3 结束语

氰酸酯作为一种高性能的树脂基体有着极其广阔的应用前景。由于它的发展历史不长,对它的结构、性能、工艺等还在研究之中。目前应用最多的氰酸酯固化反应催化剂体系即过渡金属有机化合物/壬基酚混合催化剂的催化效率并不是很高,并且对固化树脂的最终性能也存在一定的影响。为了使氰酸酯树脂的高性能不被降低,新的催化剂体系及固化工序的研究还有待深入进行。

参考文献:

[1] HAMERTON I. Chemistry and technology of cyanate esters [M]. Chapman and Hall: Glasgow, Blackie Academic & Professional, 1994.

[2] LAN Li-wen (蓝立文). Cyanate ester resins and it's adhesives (酸酯树脂及其胶粘剂) [J]. Technology On Adhesion & Sealing (粘接), 1999(4): 33- 37.

[3] FANG T, SHIMP D A. Polycyanate esters: science and applications[J]. Prog Polym Sci, 1995(20): 61.

[4] TAYLOR A. RTM material developments for improved processability and performance[J]. SAMPE J, 2000(36): 17- 24.

[5] SNOW A W. The synthesis manufacture and characterization of cyanate ester monomers [A]. In: HAMERTON I, ed. Chemistry and Technology of Cyanate Esters[M]. Glasgow: Chapman and Hall, 1994.

[6] GEORJON O, GALY J, PASCAULT J-P. Isothermal curing of

an uncatalyzed dicyanate ester monomer: kinetics and modeling[J]. J Appl Polym Sci, 1993(49): 1441- 1452.

[7] SIMON S L, GILLHAM J K. Cure kinetics of a thermosetting liquid dicyanate ester monomer/ high-Tg polycyanate material [J]. J Appl Polym Sci, 1993(47): 461- 485.

[8] GRENIER-LOUSTALOT M F, LARTIGAU C, et al. A study of the mechanisms and kinetics of the molten state reaction of non-catalyzed cyanate and epoxy-cyanate systems[J]. Eur Polym J, 1995(31): 1139- 1153.

[9] BAUER M, BAUER J, KUHN G. Kinetics and modelling of thermal polycyclotrimerisation of aromatic dicyanates [J]. Acta Polym, 1986(37): 715- 19.

[10] FYFE C A, NIU J, RETTING S J, et al. High-resolution ¹³C and ¹⁵N NMR investigations of the mechanism of the curing reaction of cyanate-based polymer resins in solution and the solid state[J]. Macromolecules, 1992(25): 6289- 6301.

[11] KASEHAGEN L J, MACOSKO C W. Structure development in cyanate ester polymerization, Polym [J]. Inter, 1997 (44): 237- 247.

[12] GRENIER-LOUSTALOT M F, LARTIGAU C, METRAS F, et al. Mechanism of thermal polymerization of cyanate ester systems: chromatographic and spectroscopic studies mechanism of thermal polymerization of cyanate ester systems: chromatographic and spectroscopic studies [J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1996(34): 2955- 2966.

[13] GUPTA A M, MACOSKO C W. Characterization and modeling of rigid branched polycyanates [J]. Macromolecules, 1993 (26), 2455- 2463.

[14] KING-FU L, JING-YAU S. Early cure behavior of a liquid

- dicyanate ester resin[J] . J Appl Polym Sci: Part A: Polym Chem, 2001(39), 3085– 3092.
- [15] LIU M-C, HONG J L. Cure kinetics and gravimetric analysis of a flexible aromatic dicyanate, cyanated phenylene sebacate oligomer[J] . Polymer, 1994(35) : 2822– 2827.
- [16] OSEI-OWUSU A, MARTIN G C, GOTRO J T. Analysis of the curing behavior of cyanate ester resin systems [J] . Polym Eng & Sci, 1991(31) : 1604– 1609.
- [17] McCORMICK F B, BROWN-WENSLEY K A, DEVOE R J. Energycurable cyanate compositions[P] . USP 5, 215, 860, 1993.
- [18] OSEI-OWUSU A, MARTIN G C, GOTRO J T. Catalysis and kinetics of cyclotrimerization of cyanate ester resin systems [J] . Polym Eng & Sci, 1992(32) : 535– 541.
- [19] BAUER M, BAUER J. Aspect of the kinetics, modeling and simulation of network build-up during cyanate ester cure [A] . In: HAMERTON I, ed. Chemistry and Technology of Cyanate Esters[M] . Glasgow: Chapman and Hall, 1994.
- [20] MATHEW D, NAIR C P R, KRISHNAN K, et al. Catalysis of the cure reaction of bisphenol A dicyanate. A DSC study [J] . J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1999(37) : 1103– 1114.
- [21] SHIMP D A. Metal carboxylate/ alcohol curing catalyst for polycyanate ester of polyhydric phenol[P] . USP 4, 608, 434, 1986.
- [22] SHIMP D A. Thermal performance of cyanate functional thermosetting resins[J] . SAMPE Q, 1987, (19) : 41– 46.
- [23] ZACHARIA R E, SIMON S L. Effect of catalyst on the thermal degradation of a polycyanate thermosetting system[J] . J Appl Polym Sci, 1997(71) : 127– 131.
- [24] ALAM S. Why a cyanate ester composite part blistered: material characterization and analyses[J] . SAMPE J, 2000 (36) : 35– 41.
- [25] JAKUBEK V, LEES A J, FUERNISS S J, et al. Photocatalytic and photoinitiating properties of iron organometallic complexes in solution and aromatic dicyanate esters[A] . 213th ACS National Meeting[C] . California, San Francisco, 1997.
- [26] McCORMICK F B, BROWN-WENSLEY K A, DeVOE R J. Energycurable cyanate compositions[P] . USP 5, 2158, 60, 1993.
- [27] LIU H P, GEORGE G A. Mechanism and kinetics of polymerization of a dicyanate ester resin photocatalysed by an organometallic compound[J] . Polymer, 1996(37) : 3675– 3682.
- [28] LIU H P, GEORGE G A, HALLEY P J. Studies on the gelation of photocatalysed dicyanate ester resins[J] . Polymer, 1997(38) : 2997– 3002.
- [29] GAKU M, KIMBARA H. Process for producing polyfunctional cyanate ester polymer[P] . USP 4, 820, 855, 1989.
- [30] LI Wen-feng (李文峰). Research of cyanate ester resin matrix suitable for RIM process at ambient temperature (应用于 RTM 工艺的氰酸酯树脂基体研究) [D] . Xi'an (西安) : Northwestern Polytechnical University (西北工业大学), 2001.

Cure reaction of cyanate ester resins and the catalyst

LI Wen-feng, XIN Wen-li, LIANG Guo-zheng, MA Xia-yan, ZHU Guang-ming

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

Abstract: The cure reaction of cyanate ester resins via the auto-catalytic mechanism, or catalyzed by active-hydrogen compounds and by organo-metal complexes, as well as the different kinds of catalyst used were reviewed. The recent progress of catalyst research in photoinitiating organometallic complexes and organic tin compound is also discussed.

Key words: cyanate ester resins; polymerization reaction; catalyst