

酚醛型氰酸酯与双酚 A 型环氧共固化反应的 FTIR 研究*

李文峰^{1**} 梁国正² 陈 淳³ 王建国¹

(¹ 同济大学材料科学与工程学院 上海 200092) (² 西北工业大学理学院应用化学系 西安 710072)

(³ 北京玻璃钢设计研究院 北京 102101)

摘 要 在恒温固化条件下,通过 FTIR 跟踪方法,研究了酚醛型氰酸酯与双酚 A 型环氧共固化反应的路径及其反应机理.共固化体系的反应过程包括在 150℃ 及其以下温度,主要发生的是氰酸酯的三嗪环化固化反应,其中三嗪环化固化反应由于环氧的加入,反应速率被极大地提高了;同时,酚醛型氰酸酯中的氨基甲酸酯类杂质与环氧发生开环聚合反应,引起环氧官能团产生弱而持续的消耗.但在此阶段,酚醛型氰酸酯与环氧之间没有化学反应发生;在 180℃ 及其以上温度,三嗪环和环氧发生反应,异构为异氰脲酸环结构,并进一步反应生成噁唑啉酮环结构,由于该反应的发生,促进了环氧官能团的消耗速度,在环氧官能团的转化率-时间图中,出现倒 S 曲线;在三嗪环的转化率图中,出现一个极大值后再降落的曲线.反应温度的提高有利于促进酚醛型氰酸酯与环氧之间的共固化反应,特别是当反应温度为 220℃ 时,氰酸酯官能团和环氧官能团的消耗、三嗪环和噁唑啉酮环的生成均以较快的速率进行,—OCN 生成三嗪环的转化率可以较容易地达到 1,而噁唑啉酮环的转化率不超过 0.5.

关键词 酚醛型氰酸酯,双酚 A 环氧,共固化反应

环氧树脂是目前在航空航天、军事领域和民用领域得到广泛应用的一类高性能树脂基体材料.它具有良好的力学性能,在制作复合材料时与增强纤维的粘接性好,并且具有良好的工艺性能.但是环氧树脂的耐热性不够高(普通环氧的 $T_g < 150^\circ\text{C}$,特殊结构的环氧的 $T_g < 200^\circ\text{C}$),这个缺点限制了环氧树脂在一些高技术领域的应用和发展^[1].比如在航空航天领域,环氧树脂存在着耐热性低、吸水率较大的问题;在印刷线路板领域,环氧树脂存在着耐热性低、阻燃性能差的问题等等.

氰酸酯树脂是一类具有良好的耐热性能、介电性能、力学性能以及工艺性的高性能树脂基体材料^[2],通过氰酸酯与环氧树脂的共固化反应,可以提高环氧树脂的耐热性能和介电性能,并降低其吸水率^[3]等.

氰酸酯与环氧树脂的共固化反应包含了多个反应过程,对反应机理的研究目前还存在着争论.对于双酚 A 型氰酸酯与环氧树脂的共固化反应体系,Bauer 和 Shimp 等曾提出了一个氰酸酯与环氧化合物在 150℃ 的反应机理,包括三嗪环生成、环氧开环与三嗪的加成反应、三嗪环异构化为异氰脲环、异氰脲环进一步与环氧反应生成噁唑啉酮环^[2]等过程,这一反应机理得到了比较多的实

验支持^[4~7].

反应的关键是三嗪环优先于噁唑啉酮环生成,三嗪环化反应可以在较低的温度下进行,氰酸酯官能团易于和杂质(活泼氢化合物如水、残余酚等)反应,其反应物又进一步在加热条件下催化了三嗪环化反应^[8~10].而噁唑啉酮环的生成要经历三嗪环的开环与重排,只有在较高的温度下才能发生.

但有一部分研究者提出噁唑啉酮环结构可以由单体直接反应生成^[2,11,12],氰酸酯与环氧直接反应生成噁唑啉酮环结构,噁唑啉酮环再重排为噁唑啉酮环结构.这些研究者认为重排过程是迅速的,但缺乏有力的实验证据,关于直接成环的观点目前还存在着争论.

酚醛型氰酸酯是氰酸酯的一类,它的单体是在线性酚醛骨架上引入氰酸酯官能团,聚合后线性酚醛之间通过醚键与三嗪环形成交联.固化树脂具有很高的耐热性能($T_g > 350^\circ\text{C}$),耐烧蚀性能优异(1000℃ 时烧蚀残留率大于 60%)^[13,14].关于酚醛型氰酸酯与环氧树脂共固化改性国内外目前还鲜见研究报道.我们预期用酚醛型氰酸酯与环氧树脂共固化,可以更好地改善环氧树脂的耐热性能和耐烧蚀性能或改善酚醛型氰酸酯的工艺

性能.本文研究了恒温固化条件下酚醛型氰酸酯与双酚 A 型环氧(E-51)的共固化反应路径和机理.

1 实验部分

1.1 原料

酚醛型氰酸酯,按文献[15]合成,平均分子量 900,在 200℃时的凝胶时间为 6.5 min;双酚 A 二缩水甘油醚型环氧(E-51),无锡树脂厂,环氧当量 0.51(取 0.48~0.54 的平均值);其它试剂均为分析纯.

1.2 FTIR 跟踪试样的制备及表征

采用恒温固化,FTIR 跟踪不同固化温度下各特征官能团的吸收峰位置变化及吸收度变化.

按等摩尔比称取酚醛型氰酸酯与环氧树脂 E-51,用二氯甲烷充分溶解,再用真空干燥箱脱除溶剂,得到完全混合的环氧 E-51/酚醛氰酸酯试样.取少量试样均匀地涂抹在两块溴化钾片之间,测定 FTIR 图谱,并以此时为反应时间 $t = 0$ min,然后将此溴化钾片放入电子烘箱中恒温加热,恒温固化条件分别在 150℃、180℃、200℃和 220℃下进行,每隔一定的时间间隔测定一次 FTIR 图谱(见图 1、图 2),以此来跟踪反应体系中官能团的变化(为了简化,本文未列出 200℃和 220℃的 FTIR 跟踪图谱).

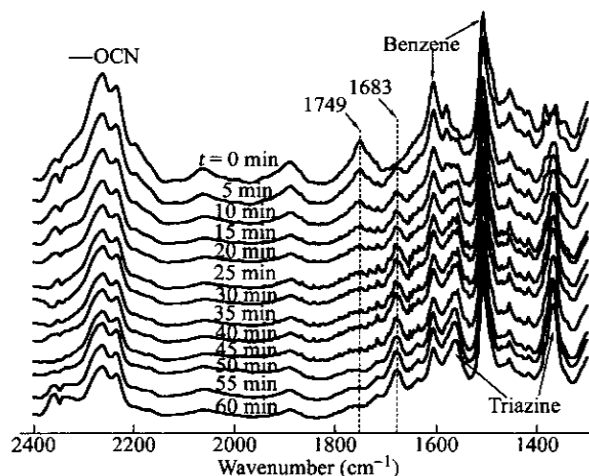


Fig. 1 FTIR spectra of novolac cyanate ester co-cured with epoxy E-51 at 150℃

氰酸酯官能团和环氧官能团的转化率按下式计算:

$$\alpha(t) = 1 - \frac{A(t)_i / A(0)_i}{A(t)_{2967} / A(0)_{2967}} \quad (1)$$

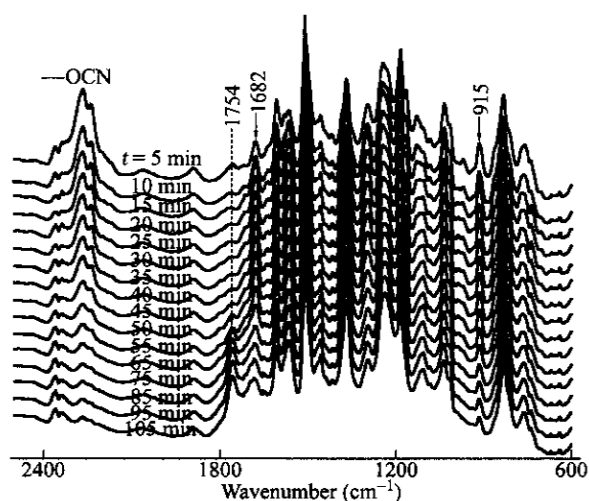


Fig. 2 FTIR spectra of novolac cyanate ester co-cured with epoxy E-51 at 180℃

即官能团 i 在 t 时刻的转化率 $\alpha(t)$ 与其红外特征吸收峰经过 2967 cm^{-1} 处的 $-\text{CH}_3$ 校正后的吸收度有关,对于氰酸酯官能团, i 的吸收峰位于 2267 cm^{-1} 处,对于环氧官能团, i 的吸收峰位于 915 cm^{-1} 处.此外,在计算转化率时,也可以用 1500 cm^{-1} 处苯环的特征吸收进行校正.反应中新生成的官能团的转化率按:

$$\alpha(t) = \frac{A(t)_i}{A(t)_{1500} / A(0)_{1500}} \quad (2)$$

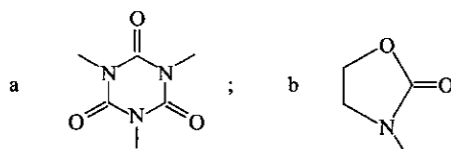
计算.这些新生成的官能团包括 1754 、 1683 cm^{-1} 等,在计算中,用 1500 cm^{-1} 处苯环的特征吸收进行校正,吸收度按峰高进行测量.

FTIR 用北京第二光学仪器厂 WQF-310 傅立叶变换红外光谱仪采集,波数 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$.

为了便于说明红外光谱的变化,将涉及化学反应的官能团的红外特征吸收频率列于表 1 中^[16~19].

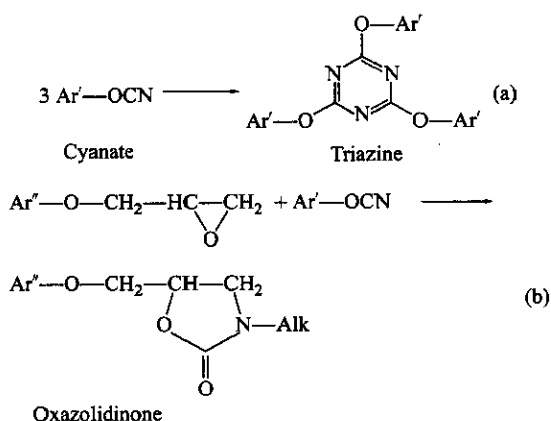
Table 1 Characteristic frequencies (FT-IR) of some chemical functions

Chemical functions	Wavenumber(cm^{-1})
Epoxide	915
-OCN	2265, 2238
Triazine	1565($\nu_{\text{N}-\text{C}-\text{N}}$), 1365($\nu_{\text{N}-\text{C}-\text{O}}$)
$-\text{O}-\text{C}(\text{NH})-\text{O}-$	1678($\nu_{\text{C}-\text{N}}$)
Isocyanurate ^a	1695($\nu_{\text{C}-\text{O}}$), 1458($\nu_{\text{N}-\text{N}}$)
Oxazolidinone ^b	1753($\nu_{\text{C}-\text{O}}$)
$-\text{O}-\text{C}(\text{NH})-\text{NH}_2$	1700~1760

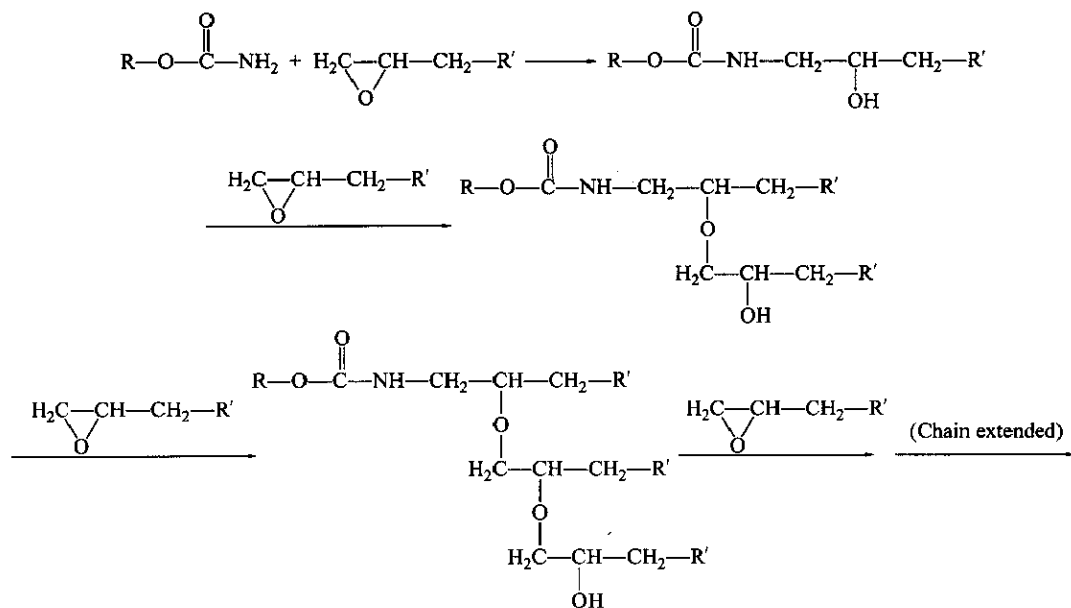


2 结果与讨论

酚醛型氰酸酯与环氧 E-51 之间的共聚反应, 在 FTIR 图谱上表现为氰酸酯官能团 ($-\text{OCN}$, 2265 cm^{-1} 、 2238 cm^{-1}) 和环氧官能团 (915 cm^{-1}) 红外吸收峰强度逐步降低; 图谱中出现三嗪环的红外吸收峰 (1565 cm^{-1} 、 1365 cm^{-1}) 且其吸收强度逐步增强, 表明在此阶段主要发生了氰酸酯的三嗪环化聚合反应 (见示意式 1a). 在较高的固化温度下 ($>180^\circ\text{C}$), 图谱中出现强度逐渐增大的噁唑啉酮红外吸收 (1754 cm^{-1}), 表明环氧和氰酸酯发生了共聚反应 (见示意式 1b).



Scheme 1 Main reactions in cyanate-epoxy co-cure system



Scheme 2 Reaction path proposed for the carbonate/epoxy systems

酯被环氧所消耗, 1749 cm^{-1} 的红外吸收峰消失. 需要指出的是, 由于氨基甲酸酯只是由于环氧等引入酚醛型氰酸酯中的杂质, 或酚醛型氰酸酯本

在酚醛型氰酸酯/环氧 E-51 的 FTIR 图谱中出现了氨基甲酸酯类杂质的红外吸收峰 (1749 cm^{-1} , 图 1), 氨基甲酸酯是由水与酚醛型氰酸酯在加热的条件下生成, 这些杂质一部分是合成酚醛型氰酸酯单体过程中残留的, 也可以是由于环氧 E-51 带入的水分反应生成的. 在 150°C 条件下随着反应的进行, 1749 cm^{-1} 红外吸收峰吸收强度迅速减弱, 在 25 min 时, 其红外吸收完全消失. 随着反应温度的提高, 1749 cm^{-1} 红外吸收峰的消失速率加快, 甚至表现为反应一开始即消失 (200°C 和 220°C).

另一个显著的变化是在 1683 cm^{-1} 处一个小的红外吸收峰随着反应的进行迅速出现, 并且其吸收强度不断增大 (图 1). 对于在 1683 cm^{-1} 红外吸收峰的变化, 并结合在 1749 cm^{-1} 红外吸收峰迅速减弱的实验事实, 本文认为上述两个吸收峰的相对变化反映了氨基甲酸酯与环氧 E-51 之间发生的化学反应. 氨基甲酸酯结构中的 $-\text{NH}_2$ 可以与环氧官能团发生开环聚合反应, 生成氨基甲酸酯-环氧加合物, 它具有类似于脲的结构^[18]. 这个中间产物由于含有一 $-\text{OH}$, 它可以继续与环氧发生反应, 形成聚醚结构 (示意式 2).

由于氨基甲酸酯-环氧加成物的生成, 导致产生了 1683 cm^{-1} 的红外吸收峰, 并且由于氨基甲酸

身含有的杂质, 其含量比较小, 所以在 1683 cm^{-1} 的类似脲结构的转化率、以及在 915 cm^{-1} 的环氧官能团的转化率都比较小. 图 3 是环氧官能团的

转化率曲线,在 150℃、180℃ 以及 200℃,转化率曲线上都有一个弱而持续的环氧官能团的消耗阶段(如在 150℃ 下 1~50 min 的范围内),结合 FTIR 可以判断在此阶段环氧主要发生氨基甲酸酯-环氧加成反应。

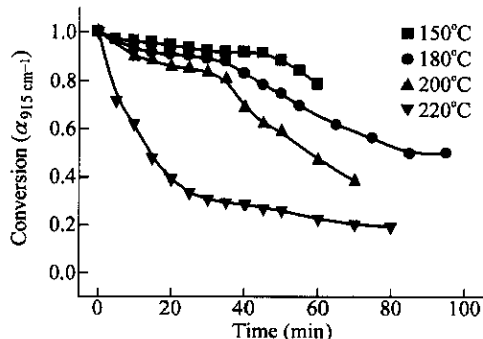


Fig. 3 Fractional conversion (α) of epoxy group at different temperatures

这种氨基甲酸酯-环氧加成反应过程要比双酚 A 型氰酸酯/环氧体系明显得多,其原因可能是酚醛型氰酸酯的单体化学活性高,易于由于水分(环境、单体纯度等因素引入)生成氨基甲酸酯类杂质,使得氨基甲酸酯-环氧加成反应过程成为酚醛型氰酸酯/环氧共固化体系的一个重要反应过程。

噁唑啉酮环在反应温度 180℃ 以上生成(特征吸收峰 1754 cm^{-1} , 图 2)。在双酚 A 型氰酸酯/环氧共固化体系中,一般认为噁唑啉酮环的生成过程包括三嗪环首先异构为异脲脲酸环、异脲脲酸环与环氧再发生开环并生成噁唑啉酮环结构等过程(示意式 1c, 1d)。对于三嗪环异构为异脲脲酸环的反应,本实验的 FTIR 跟踪图谱提供了证据。以 220℃ 的反应为例(图略),随着反应的进行,在 $1680\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 的区间内,除了 1683 cm^{-1} 之外,还出现了 1697 、 1700 cm^{-1} 异脲脲酸环的红外吸收,之所以出现多个吸收峰,可能是环氧插入到三嗪环的柔性链上的位置及数目不同,因而相应的异构物的结构不同引起的。同时在 1485 cm^{-1} 新出现的红外吸收峰(异脲脲酸的特征吸收)证实了这种结构。需要说明的是,在 220℃ 的反应温度下 FTIR 图谱中出现的异脲脲酸的特征吸收在 180℃ 和 200℃ 也同样存在,只是其出现的时间和强度随着温度的降低而延迟或减弱。

关于在环氧与氰酸酯共聚反应中,环氧官能团直接与一OCN 生成噁唑啉环再重排为噁唑啉酮环的反应机理,实验中没有出现相应的实验证

据(FTIR 图谱中没有出现噁唑啉环在 1679 cm^{-1} 的红外特征吸收峰^[11]),因此,本文认为在酚醛型氰酸酯与环氧 E-51 的非催化共聚反应中,不存在环氧官能团直接与一OCN 生成噁唑啉酮环的反应机理。

在图 4 中,一OCN 的消耗速率随时间和温度逐步增强,相对于纯氰酸酯的固化反应,在酚醛型氰酸酯与环氧 E-51 的共聚反应中,一OCN 的消耗速率明显快得多,在 220℃ 反应 20 min 时,一OCN 已经完全被消耗掉。与单纯的酚醛型氰酸酯固化时一OCN 很难完全转化为三嗪环的实验事实相比,这种单体官能团的高转化率一方面是由于加入环氧 E-51 后起到了稀释作用,减小了三嗪环生成后对未反应一OCN 的空间阻碍;另一方面则应归因于氨基甲酸酯对氰酸酯固化反应的催化作用^[16]。

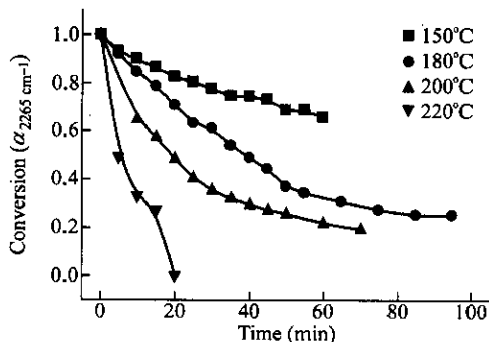


Fig. 4 Fractional conversion (α) of cyanate group at different temperatures

而在图 3 中,环氧官能团的消耗速率在 30~50 min 的时间范围内(反应温度为 150~200℃)呈现出由稳步增大转变为加速增大的趋势(倒 S 曲线),通过对比图 3 和图 4,可以看出环氧官能团的消耗速率在各个温度下都小于一OCN 的消耗速率。在加速增大之前,环氧官能团的转化率均比较小(≤ 0.2 , 在 150~200℃ 的温度范围之间,参见图 3),在加速增大之后,环氧官能团的转化率与图 4 中一OCN 的转化率相比仍然比较小。但在 220℃ 的反应温度时例外,这种倒 S 曲线没有出现,环氧官能团的转化率也比较大。

图 5 是 1365 cm^{-1} 的三嗪环的转化率。在 150℃ 时,三嗪环的生成表现为逐渐增大的趋势,其转化率比较小;在 180℃ 以上的温度,三嗪环的生成速率增大很快,并且在出现一个最大值后,又有降低的趋势。这种变化趋势与反应温度大于 180℃ 时,三嗪环与环氧反应而消耗的实验事实相符合。

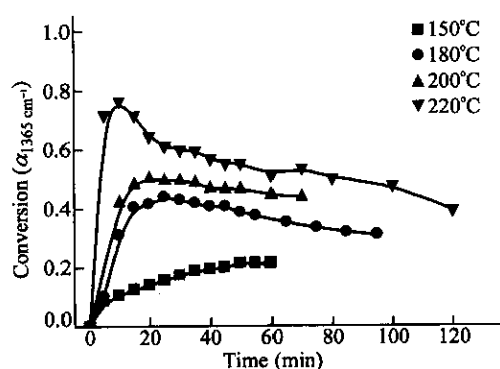


Fig. 5 Fractional conversion (α) of triazine group at different temperatures

图 6 是 1750 cm^{-1} 的噁唑啉酮环的转化率,可以看出噁唑啉酮环的生成速率很慢.结合图 1 可以看出在 150°C 反应 60 min 时,噁唑啉酮环几乎没有生成;在 180°C 反应时,噁唑啉酮环也只是在 50 min 以后才出现; 200°C 和 220°C 的情况与之相似,只是噁唑啉酮环出现的时间随着温度提高而提前,但都存在一个滞后现象.说明噁唑啉酮环结构并不是随着 $-\text{OCN}$ 和环氧官能团的消耗而立即产生的,它是在 $-\text{OCN}$ 生成三嗪环后,环氧再

与三嗪环反应生成的(见示意式 3).这个动力学的实验数据也表明,在酚醛型氰酸酯/环氧共固化体系中,直接成环的观点是不成立的.

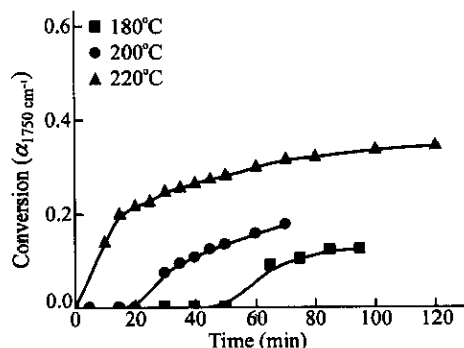
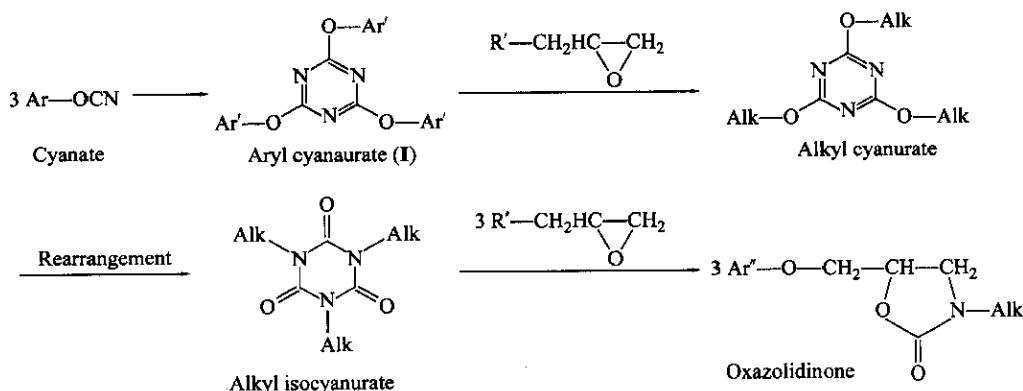


Fig. 6 Fractional conversion (α) of oxazolidinone group at different temperature

由以上 FTIR 图谱分析以及对动力学数据的分析,可以清楚地看出,在酚醛型氰酸酯/双酚 A 环氧共固化体系中,噁唑啉酮环的生成过程包括三嗪环在有环氧基团存在的情况下异构化为异氰脲酸环结构,异氰脲酸环再与环氧进一步反应生成噁唑啉酮环结构(见示意式 3).



Scheme 3 Reaction path of cyanate/epoxy systems

综上所述,酚醛型氰酸酯与环氧 E-51 的共聚反应包括如下几个过程.在 150°C 及其以下温度,主要发生的是氰酸酯的三嗪环化反应和氨基甲酸酯与环氧 E-51 的开环聚合反应.其中三嗪环化反应由于环氧的加入,反应速率被极大地提高了;在 180°C 及其以上温度可以发生噁唑啉酮环的生成反应,但其转化率很低 ($\alpha_{1750\text{ cm}^{-1}}, 100\text{ min} < 0.2$),由于该反应的发生,促进了环氧官能团的消耗速度,在环氧官能团 $\alpha_{915\text{ cm}^{-1}}$ -time 图中,出现倒 S 曲线的现象;在三嗪环的转化率图中,出现一个极大值后再降落的现象.反应温度的提高有利于三嗪

环的生成和噁唑啉酮环的生成反应, $-\text{OCN}$ 生成三嗪环的转化率可以较容易地达到 1,而噁唑啉酮环的转化率不超过 0.5;酚醛型氰酸酯/环氧共固化体系的固化反应机理与双酚 A 型氰酸酯/环氧共固化体系略有不同,即在固化反应的初始阶段(较低的固化温度下),氨基甲酸酯与环氧的加成反应是一个明显的过程,这个反应构成了共固化反应机理的一部分,而这个反应在双酚 A 型氰酸酯/环氧体系中很少发生,或者程度非常弱而可以被忽略.

REFERENCES

- 1 Chen Ping(陈平), Liu Shengping(刘胜平). Epoxy Resins(环氧树脂). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1999. 1 ~ 10
- 2 Fang T, Shimp D A. Prog Polym Sci, 1995, 20(1): 61 ~ 118
- 3 Liang G Z, Zhang M X. J Appl Polym Sci, 2002, 85(11): 2377 ~ 2381
- 4 Grenier-Loustalot M F, Lartigau C, Metras F. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1997, 35(15): 3101 ~ 3115
- 5 Fyfe C A, Niu J, Rettig S J. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1993, 32(12): 2203 ~ 2221
- 6 Bartolomeo P, Chailan J F, Vernet J L. Euro Polym J, 2001, 37(4): 659 ~ 670
- 7 Martin M D, Ormaetxea M, Harismendy I, Remiro P M, Mondragon I. Euro Polym J, 1999, 35(1): 57 ~ 68
- 8 Fyfe C A, Niu J, Mok Y. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1995, 33: 1191 ~ 1202
- 9 Simon S L, Gillham J K. J Appl Polym Sci, 1993, 47: 461 ~ 485
- 10 Lin K F, Shyu J Y. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2001, 39(18): 3085 ~ 3092
- 11 Lin R H, Hsu J H. Polym Int, 2001, 50: 1073 ~ 1081
- 12 Semenovich H M, Fainleib O M, Slinchenko O A. Reactive & Functional Polymers, 1999, 40: 281 ~ 288
- 13 Das S, Prevorsek D C, DeBona B T. Modern Plastics, 1990, 2: 72 ~ 77
- 14 Nair C P R, Mathew D, Ninan K N. Adv Polym Sci, 2001, 155: 1 ~ 99
- 15 Li Wenfeng(李文峰), Liang Guozheng(梁国正), Wang Zhiqiang(王志强), Xuan Lixin(轩立新), Feng Qingping(冯青平), Chen Chun(陈淳). Acta Aero Sinica(航空学报), 2004, 25(4): 406 ~ 410
- 16 Grenier-Loustalot M F, Grenier P, Lartigau C. Eur Polym J, 1995, 31: 1139 ~ 1153
- 17 Lin R H, Hsu J H. Polym Int, 2001, 50: 1073 ~ 1081
- 18 Grenier-Loustalot M F, Lartigau C, Metras F. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1997, 35(15): 3101 ~ 3115
- 19 Martin M D, Ormaetxea M, Harismendy I. Euro Polym J, 1999, 35(1): 57 ~ 68

STUDY ON NOVOLAC CYANATE ESTER CO-CURED WITH EPOXY E-51

LI Wenfeng¹, LIANG Guozheng², CHEN Chun³, WANG Guojian¹

(¹ School of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092)

(² School of Sciences, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

(³ Beijing Fiberglass-Reinforced Plastics Institute, Beijing 102101)

Abstract The blends of novolac cyanate ester and bisphenol A epoxy resin were expected to attain the high thermal resistance of novolac cyanate ester and the excellent processability of epoxy. Little work has been done on novolac cyanate ester/epoxy systems before because the high purity novolac cyanate esters was very difficult to synthesize. In this work, a high purity novolac cyanate ester ($M_n = 900$) and a bisphenol A epoxy (E-51) with an equal molar ratio co-cured system was selected to study the reaction pathway and mechanism by FTIR trace method in the molten state. Isothermal cure conditions include 150, 180, 200, 220 °C were used to conduct the co-cured reactions. The reaction was found to be complex and involve several pathways. When cured below 150 °C, trimerization of novolac cyanate ester was the main reaction and the trimerization rate was accelerated after the addition of epoxy. An open ring co-polymerization between epoxy and carbamate, which is an impurity contained in novolac cyanate ester or induced by reaction with water from environment or from epoxy, can always occur. This made a slow dissipation of epoxy in the conversion-time plot. No reactions between epoxy and novolac cyanate ester was found in this stage. When temperature was raised up to and over 180 °C, oxazolidinone ring was formed and such a reaction increased the dissipation of epoxy function. As in the case of cyanate function, the transformation of triazine rings quickly reaches its maximum value and then descent. It was found that increased temperatures facilitated the formation of oxazolidinone. The transformation rate of triazine ring can easily reach 1.0 while the α that value of oxazolidinone formation is less than 0.5.

Key words Novolac cyanate ester, Bisphenol A Epoxy, Co-cured reaction