

环氧树脂与氰酸酯共聚反应研究*

包建文 唐邦铭 陈祥宝

(北京航空材料研究院先进复合材料国防科技重点实验室 北京 100095)

摘 要 研究了催化剂对环氧树脂与氰酸酯树脂的共聚固化反应行为的影响,并初步探索氰酸酯/环氧固化的反应历程.研究表明,催化剂能明显地促进其固化反应,降低固化温度,缩短固化时间;氰酸酯与环氧共聚反应历程是首先氰酸酯三聚反应生成三嗪环结构,然后三嗪环开环与环氧共聚反应,最后是未能参与共聚反应的环氧官能团在噁唑啉结构和三嗪环的催化下发生聚醚化反应;在氰酸酯官能团欠量的条件下,固化树脂中主要是噁唑啉和聚醚结构,而三嗪环结构的含量很少.

关键词 环氧树脂, 氰酸酯, 催化剂, 共聚, 反应历程

环氧树脂是一类综合性能优良的复合材料树脂基体,在航空航天工业中得到较为广泛的应用,但是由于环氧树脂基体的耐湿热和抗冲击性能的不足,使之在承力结构件中的应用受到很大的限制.尤其是通常的环氧树脂基体中的分子结构中含有大量的反应生成的羟基等极性基团,吸湿率高,使其复合材料在湿热条件下的力学性能显著下降.应用氰酸酯树脂固化环氧树脂,将大大地提高固化树脂的湿热性能,明显地提高其抗冲击性能等.通常,加入 30wt% 以上的氰酸酯就能在 180℃ 下固化环氧树脂,并且其碳纤维预浸料的工艺性能优良^[2].因此,应用氰酸酯树脂改性环氧树脂等热固性树脂,将赋予其以基体的复合材料以优异的耐湿热性能、抗冲击性能等,这类复合材料的研究对先进树脂基复合材料的发展具有重要的意义.

氰酸酯改性环氧树脂作为一种新的先进复合材料树脂基体,国外氰酸酯改性环氧的反应过程进行过许多有意义的工作,对其共聚反应历程有不同的见解.一般认为^[1~5],它们的共聚反应一般分为三个相互较独立的阶段,①氰酸酯均聚成聚氰酸酯;②氰酸酯官能团与环氧官能团反应成噁唑啉结构;③环氧树脂聚醚化反应.也有人认为^[6~8],首先反应生成的聚氰酸酯在加热条件下发生异构化反应成聚异氰酸酯,聚异氰酸酯进一步与环氧反应成噁唑烷酮结构.另外,Marie^[4]等应用高压液相色谱(HPLC)研究了单官能氰酸酯和环氧模型化合物的反应,发现首先大量的氰酸酯三聚体,然后当三聚体含量减少时,噁唑啉化合物才出现,在反应末期,氰酸酯三聚体的含量减低到一个平衡值.本文正是在前人研究工作的基础上,利用付立叶变换红外光谱(FTIR)和差示扫描量热法(DSC)对二官能氰酸酯和环氧树脂(特别是低氰酸酯配比条件下)的固化反应历程进行了进一步的探索,对其固化历程提出了一些新的见解.

1 实验部分

1.1 主要原材料

E54 环氧, 无锡树脂厂, 工业级; 双酚 A 型二氰酸酯, 自制, 纯度大于 95%; 乙酰丙酮铜, 自制.

1.2 实验方法

1.2.1 凝胶时间测定 拔丝法, GB5259-85.

1.2.2 差示扫描量热(DSC)仪器, PEⅢ, 升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 氮气.

1.2.3 付立叶变换红外光谱分析(FTIR)仪器, Nicolet750, 涂片法或 KBr 压片法.

2 结果与讨论

2.1 催化剂对树脂固化行为的影响

乙酰丙酮是树脂固化的有效催化剂^[2], 图 1 是不同乙酰丙酮铜催化剂含量的树脂在 180°C 下的凝胶时间曲线. 由图可见, 加入 0.01% 的催化剂后, 树脂的凝胶时间从 17.91min 骤减到了 10.58min, 随后其凝胶时间随催化剂量的增加而继续下降, 但下降速度逐渐减缓, 说明加入少量(0.01%)乙酰丙酮铜催化剂对该树脂的固化有明显的催化作用.

图 2 是不同催化剂含量的 DSC 曲线谱图. 从图中可以看出, 随着催化剂的加入和催化剂量的增加, DSC 放热峰的峰宽增加, 并随催化剂量的增加, 出现了第二个峰, 而且催化剂量越大, 第二峰越来越大, 当催化剂量达到 0.07% 时出现了第三个反应放热峰. 这表明催化剂的加入首先使树脂体系固化反应中的某一反应得到催化加快, 使其反应放热峰从其它反应放热峰中分离出来. 从表 1 可见, 随着催化剂量浓度的增大, 各样品的主放热反应峰峰顶温度及起始反应温度均明显下降, 这进一步说明催化剂的明显的催化作用, 催化剂能明显地降低树脂的固化温度. 同时, 催化剂的加入使树脂 DSC 峰宽增大, 使树脂固化反应平均放热速率减缓, 这有利于树脂体系固化反应过程的控制.

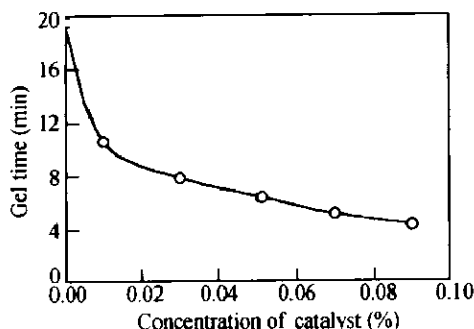


Fig.1 Gel time curve of resins with different catalyst concentrations (The mole ratio of cyanate and epoxy is 37.5/62.5)

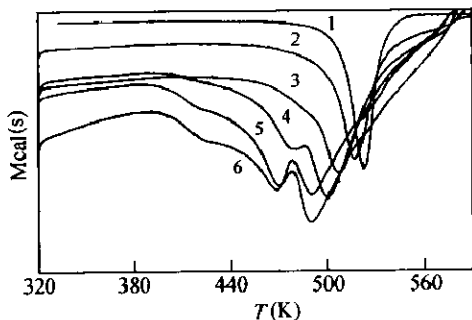


Fig.2 DSC curves of resins with different catalyst concentrations (Catalyst concentration: 1. No catalyst; 2. 0.01%; 3. 0.03%; 4. 0.05%; 5. 0.07%; 6. 0.09%)

Table 1 DSC temperature of resins with different catalyst concentration

Catalyst concentration(%)	0	0.01	0.03	0.05	0.07	0.09
Peak temperature(K)	522.64	516.75	507.37	499.85	495.05	491.11
On-set temperature(K)	467.44	448.22	423.38	400.88	395.38	389.17

图3是无催化剂的树脂和0.05%催化剂的树脂在180℃下的固化度随时间的变化曲线(采用FTIR测定环氧树脂的固化度,选用受其它官能团影响较小的苯环的吸收峰(1500cm^{-1})的面积作为基准).由图可见,未加催化剂的树脂经半小时固化后,其反应官能团的固化度只达到了72.02%,而添加0.05%催化剂的树脂则达到了97.53%,而未加催化剂的树脂要在将近3.5h的反应之后才能使环氧官能团的固化度达到这一程度(97%),因此加入催化剂后将使树脂体系的固化时间从3.5h降低到0.5h,这进一步验证了催化剂对树脂体系明显的催化作用.

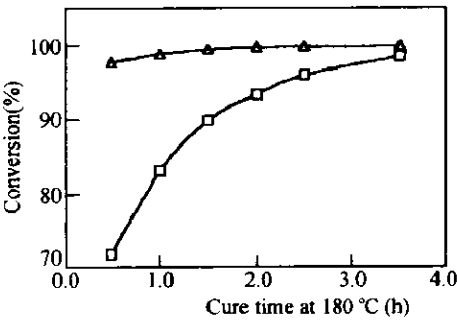


Fig.3 Effect of catalyst on the degree of cure of epoxy group
(□)uncatalyzed (△)catalyzed

2.2 氰酸酯与环氧树脂共聚反应历程探索

树脂固化的FTIR分析,主要采用KBr压片法或NaCl盐片涂片法,在测量氰酸酯官能团或环氧官能团的反应程度时,选用受其它官能团影响较小的苯环的吸收峰的面积作为基准(1500cm^{-1}).表2是氰酸酯/环氧共聚反应的有关官能团的吸收特征峰^[2].

Table 2 The frequency of chemical group about the copolymerization of epoxy/cyanate

Frequency(cm^{-1})	2270	1760	1695	1565	1500	1372	915
Chemical group	Cyanate —OCN	Imidocarbo nate C=O	Oxazoline ring	Triazine ring	Benzene	Cyanurate —O—	Epoxide

图4是氰酸酯三聚结构红外特征峰的变化.波数为 1565cm^{-1} 和 1372cm^{-1} 是三嗪环结构的特征峰, 1760cm^{-1} 和 1695cm^{-1} 是噁唑啉的特征峰.实验表明在氰酸酯与环氧的共聚反应中,氰酸酯基团的消耗速率明显快于环氧基团,从反应前期的FTIR谱图可以明显的看出氰酸酯三聚结构的存在,但随着反应的进一步进行, 1565cm^{-1} 逐渐消失, 1372cm^{-1} 峰大大减弱,而同时 1760cm^{-1} 和 1695cm^{-1} 峰的强度逐渐加强.这说明反应初期生成的三聚结构随着反应的进行又开环与环氧基团反应生成噁唑啉结构,在固化树脂的最终结构中主要以噁唑啉和聚醚结构的形式存在,而结构中的三嗪环结构很少.

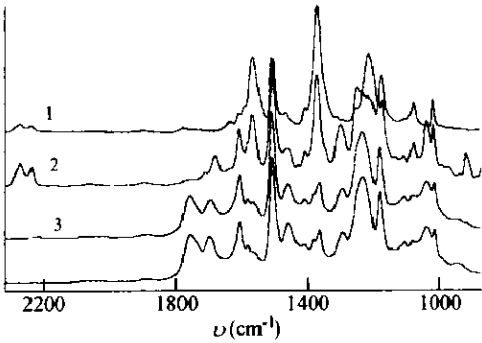


Fig. 4 FTIR spectral changes in the cyanate-epoxy copolymerization
1. cured cyanate; 2. epoxy/cyanate 180℃ × 15min; 3. epoxy/cyanate 180℃ × 1h; 4. epoxy/cyanate 180℃ × 1h + 200℃ × 2.5h

DSC 分析表明,当催化剂乙酰丙酮铜的添加量达到 0.05% 时, DSC 反应峰呈双峰. 针对这一状况, 在 DSC 测试中当反应至第一峰和第二峰之间的峰谷时, 快速将盛有试样的坩埚取出并骤冷至室温, 并利用该试样作 FTIR 分析. 分析表明, 在这种情况下的“—OCN”已消耗了近 90%, 而其环氧官能团只消耗了 5% 左右, 这说明 DSC 反应的第一个峰是树脂体系中的氰酸酯官能团发生三聚化反应放热所形成的峰, 氰酸酯官能团和环氧官能团并非同步消耗, 而是氰酸酯官能团先生成三嗪环, 然后再与环氧官能团反应生成噁唑啉. 同时, 采取与前面相同的方式取反应第二峰峰顶时和反应结束时的样品做 FTIR 分析, 结果表明当反应至第二峰顶时环氧官能团还剩 30%, 三嗪环还只残存 18% 左右(假设氰酸酯在反应前期全部生成三嗪环并将其总量计为 100%), 而当反应结束时环氧特征峰(915cm^{-1})和三嗪环特征峰(1565cm^{-1})基本消失, 说明固化树脂中基本不存在三嗪环结构, 这与前面无催化剂结论是相同的, 即固化树脂的三种结构与催化剂的加入与否无关, 最后均生成主要含噁唑啉和聚醚结构的树脂. 因此, 笔者认为, 氰酸酯与环氧共聚反应的三种反应并不是同时进行, 也不是相互独立进行的, 即它们的反应历程是: 首先氰

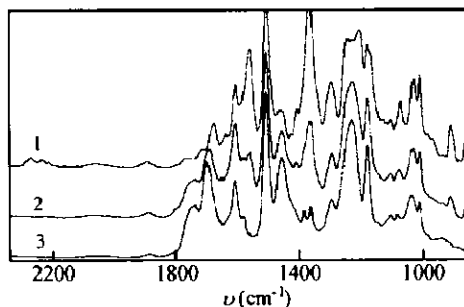
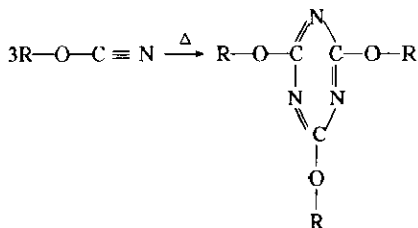


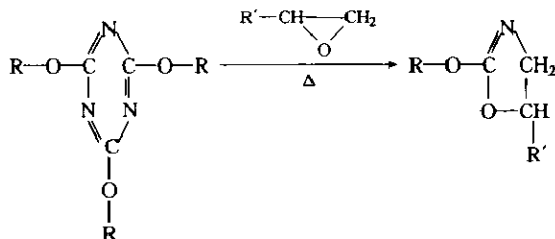
Fig. 5 FTIR spectra of resin in the different stage of DSC

酸酯三聚反应生成三嗪环结构, 然后三聚氰酸酯开环与环氧共聚反应, 最后是未能参与共聚反应的环氧官能团在噁唑啉结构和三嗪环的催化下发生聚醚化反应. 本文的结果与 Marie 等从单官能氰酸酯和单官能环氧模型化合物的反应的结果类似^[4]. 图 5 是在 DSC 反应的不同阶段的样品的 FTIR 谱图, 5-1 是第一峰和第二峰之间的峰谷处取样所得的 FTIR 谱图, 5-2 是 DSC 第二峰峰顶处的 FTIR 谱图, 5-3 是反应放热完全结束时的 FTIR 谱图. 以下是环氧/氰酸酯固化反应过程的化学反应方程式:

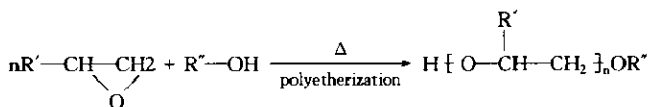
① 氰酸酯发生自身的三聚化反应, 生成六元环的三聚氰酸酯(三嗪环):



② 三聚氰酸酯开环与环氧共聚反应



③ 前述的①和②生成的噁唑啉和三嗪环作为潜伏性催化剂,在少量的羟基存在的条件下,环氧树脂发生聚醚化反应:



由以上的化学反应历程分析可知,体系反应生成含五元噁唑啉杂环和少量的六元聚氰酸酯环,使树脂固化物具有较好的耐热性;树脂固化物中不含羟基、胺基等极性基团,因此其吸湿率低,树脂基体耐湿热性能较好;树脂固化物中含有醚化反应生成的分子链段柔性较好的聚醚结构,因此具有较好的韧性.同时,结合图2和图5分析,催化剂在反应过程中主要催化氰酸酯的三环化反应,而且生成的三嗪环又更容易和环氧树脂反应,而生成的三嗪环和噁唑啉又促进了环氧官能团的醚化反应,因此催化剂的最终效果是使体系中的每一步反应均得到加快.

REFERENCES

- 1 Lin Shioh Ching, Eli M Pearce. High performance thermosets. New York: Hanser Publishers, 1994. 65~108
- 2 Shimp D A, Hudock F A, Ising S J. 33th Int SMAPE Symposium, March 7~10, 1988. 754~767
- 3 Shimp D A, Christenson J R, Isin S J. 34th Int SMAPE Symposium, May 8~11, 1989. 222~233
- 4 Marie F, Grenier L, Christine L, Philipple G. Eur. J. Polym J. 1995, 31(11): 1139~1153
- 5 Bao Jianwen. Aviation Product Engineering, 1997, (8): 1~3
- 6 Shimp D A, Wentworth J E. 37th Int SAMPE Symposium, March 9~12, 1992. 547~559
- 7 Meyer G. Polym Mater Sci & Eng, 1994, 71: 797~805
- 8 Bauer M, Tanzer W, Much H, Ruhmann R. Acta Polymerica, 1989, 40(5): 335~340

COPOLYMERIZATION OF EPOXY AND CYANATE

BAO Jianwen, TANG Bangming, CHEN Xiangbao

(National Key Laboratory of Advanced Composites, Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095)

Abstract The influence of catalyst on the copolymerization of epoxy and cyanate was investigated, and the mechanism of their copolymerization was discussed. The catalyst can obviously accelerate the curing of the resin to decrease the curing temperature. The three kinds of reactions (cyclotrimerization, co-reaction and polyetherification) in their copolymerization are not simultaneous and independent to each other. In the lack of cyanate functional group, the main structures are oxazoline and polyether structure in the cured resin, and the triazine ring structure is of minor importance.

Key words Epoxy, Cyanate, Catalyst, Copolymerization, Mechanism of reaction