

## 环氧树脂与氰酸酯共固化反应的研究\*

陈 平 程子霞 雷清泉

郭昕昕 王清民

(哈尔滨理工大学材料科学与工程学院 哈尔滨 150040)

(哈尔滨玻璃钢研究所 哈尔滨 150036)

**摘 要** 应用 DSC、FT-IR 对乙酰丙酮过渡金属络合物催化促进的环氧树脂与氰酸酯共固化反应行为、历程以及固化物的结构特征进行了研究探讨. 结果表明, 促进剂能够明显的降低固化反应温度, 缩短固化反应时间. 反应历程首先是氰酸酯发生自聚反应形成二聚体或三聚体(三嗪环), 然后二聚体可进一步共聚形成三嗪环, 此过程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, 固化树脂中主要是噁唑烷酮和聚醚结构, 三嗪环结构很少; 在氰酸酯适量或过量条件下, 固化树脂主要是三嗪环和噁唑烷酮结构, 聚醚结构很少.

**关键词** 环氧树脂, 氰酸酯, 共聚反应, 反应历程, 三嗪环, 噁唑烷酮

环氧树脂是一类综合性能优异的热固性树脂基体, 在电子电气、航天航空等工业中均得了较广泛的应用<sup>[1]</sup>. 由于环氧树脂基体介电性能、耐湿热和耐冲击性能的不足, 使之在航天航空、印刷电路板等应用中受到较大的限制. 尤其是通常的环氧树脂基体中的分子结构含有大量的反应生成的羟基等极性基团, 吸湿率高, 使其复合材料制品在湿热条件下的力学性能、介电性能急剧下降. 应用氰酸酯树脂固化环氧树脂制得的复合材料已经广泛应用于电子电气、航天航空等许多领域<sup>[2]</sup>, 并且大大提高了复合材料的湿热性能, 明显提高其介电性能. 这类复合材料的开发研究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<sup>[3]</sup>.

氰酸酯改性环氧树脂作为一种高性能复合材料用树脂基体, 国外对其固化反应过程进行了许多有益的研究工作, 对其共固化反应历程有不同的见解. Shimp<sup>[4,5]</sup>等认为, 它们的共固化反应一般分为三个相互独立的阶段, (1) 氰酸酯自聚形成三嗪环; (2) 氰酸酯与环氧基反应形成噁唑啉结构; (3) 环氧基自身的聚醚反应. 但 Grenier<sup>[6]</sup>等认为, 首先自聚形成三嗪环, 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. 另外, Marie<sup>[7]</sup>等应用高效液相色谱研究了单官能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. 本文是在前人研究工作基础上, 利用 DSC 和 FT-IR 对二官能氰酸酯与环氧树脂(氰酸酯在欠量, 适量和过量条件下)的固化反应历程进行了进一步的探讨, 对其共固化反应历程提出了自己的见解.

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

环氧树脂为双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA), 环氧值 0.52, 无锡树脂厂出品; 双酚 A 二氰酸酯(BADCY), Ciba-Geigy; 促进剂为乙酰丙酮络过渡金属络合物 $[M_T(acac)_n]$ , 自制, 制备方法同文献[8].

### 1.2 样品的配制

选择  $R = DGEBA : BADCY = 1 : 1.3 = 0.77 \text{ mol/mol}$ ,  $R = DGEBA : BADCY = 1 : 1 = 1 \text{ mol/mol}$ ,  $R = DGEBA : BADCY = 1 : 0.5 = 2 \text{ mol/mol}$ , 加入  $M_T(acac)_n$  为环氧树脂用量的 0.5%, 代号分别为 A, B, C; 无促进剂的代号为  $A_0, B_0, C_0$ .

### 1.3 仪器分析

凝胶化时间用英国进口凝胶化时间测定仪, 热板法进行测定; DSC 用 PE DSC-2C 型示差扫描量热仪进行测定, 升温速率  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , 氮气保护; FT-IR 用 Nicolet 550 型傅立叶变换红外光谱分析仪进行测定. NaCl 涂片或 KBr 压片制样.

2 结果与讨论

表 1 列出了氰酸酯与环氧树脂共固化体系的凝胶化时间和贮存适用期. 从表 1 可见, 加入

0.5%  $M_T(acac)_n$  可以显著的缩短该固化反应体系的固化反应时间, 同时不影响体系的贮存适用期, 所以  $M_T(acac)_n$  是氰酸酯与环氧树脂共固化体系理想的潜伏性促进剂.

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

| Gel time(s)    | 140℃ | 150℃ | 160℃ | 170℃ | 180℃ | Storage life time(day) |
|----------------|------|------|------|------|------|------------------------|
| A              | 2620 | 1500 | 840  | 425  | 245  | >60                    |
| B              | 2280 | 1260 | 630  | 360  | 190  | >60                    |
| B <sub>0</sub> | —    | —    | 9300 | 4700 | 2400 | >60                    |
| C              | 1560 | 900  | 480  | 310  | 160  | >60                    |

图 1 是 A、B、B<sub>0</sub> 和 C 树脂体系的等速升温 DSC 固化曲线. 从图 1 可见, 含有  $M_T(acac)_n$  促进剂的三个固化体系每一种均出现三个放热峰, 不含有  $M_T(acac)_n$  促进剂的固化体系仅出现一个放热峰, 此外, 对  $R = 1$  的固化体系又进行了  $M_T(acac)_n$  用量分别为 0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.6% 的 DSC 固化研究. 发现随着  $M_T(acac)_n$  用量的增加, 其固化反应速率加快, DSC 放热峰的峰宽增加, 并且相继出现了第二个放热峰, 第三个放热峰. 这表明促进剂的加入可以使树脂固化体系中某一反应得到

加快, 使其该反应放热峰从其它反应放热峰中分离出来, 这有利于树脂体系固化反应的控制. 但是考虑到该共固化树脂体系的贮存适用期,  $M_T(acac)_n$  的用量不要超过 2%.

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. 为了讨论其固化反应历程, 对 A、B 和 C 在 180℃ 等温固化条件下又进行了 FT-IR 分析. B 体系固化 8min 的 FT-IR 如图 2 所示. 几个主要官能团结构与谱带的对应关系如表 2 所示.

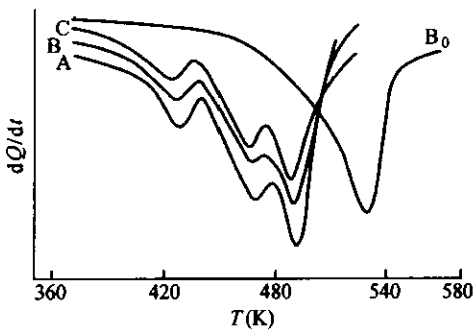


Fig. 1 DSC curing curves of cyanate/epoxy resin system  
 $\Phi = 10^\circ\text{C}/\text{min}$

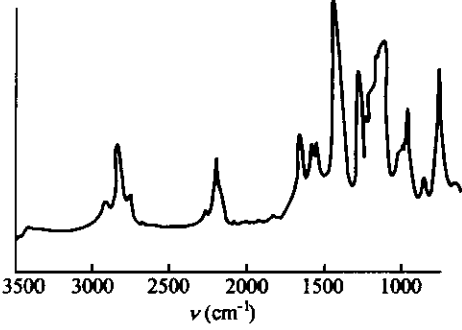


Fig. 2 FT-IR spectrum of cyanate/epoxy resin system after 8min/180℃

Table 2 FT-IR bands for the chemical group in the cyanate/epoxy system

| $\nu(\text{cm}^{-1})$ | 2270          | 1760            | 1670           | 1560          | 1120         | 915                         | 830                             |
|-----------------------|---------------|-----------------|----------------|---------------|--------------|-----------------------------|---------------------------------|
| Chemical group        | $\text{—OCN}$ | $\text{>N—C=O}$ | $\text{>C=N—}$ | Triazine ring | $\text{—O—}$ | $\text{—CH—O—CH}_2\text{—}$ | $\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}$ |

谱带的吸光度用峰高  $H$  表示, 以苯环  $830\text{cm}^{-1}$  吸收峰做内标, 这样可以分别计算  $H_{2270}/H_{830}$ 、 $H_{1670}/H_{830}$ 、 $H_{1560}/H_{830}$ 、 $H_{1760}/H_{830}$  和  $H_{1120}/H_{830}$  与环氧基表观转化率  $X = 1 - X_t/X_0$  [9] 等温固化关系曲线, 如图 3~7 所示.

从图 3~7 可见, 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%, 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

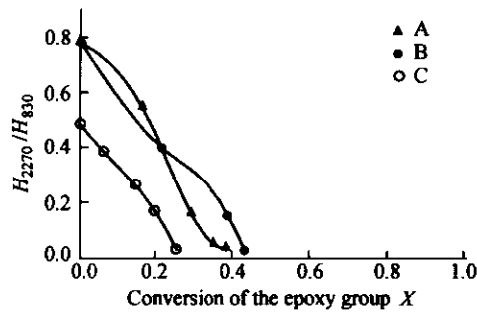


Fig. 3 The relation between  $H_{2270}/H_{830}$  and the conversion of the epoxy group

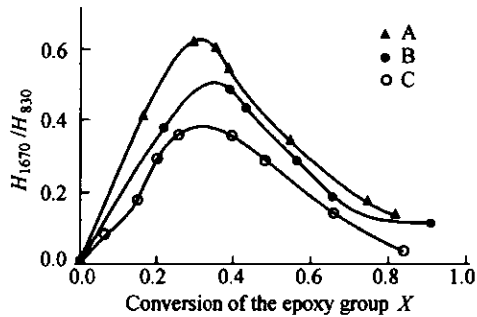


Fig. 4 The relation between  $H_{1670}/H_{830}$  and the conversion of the epoxy group

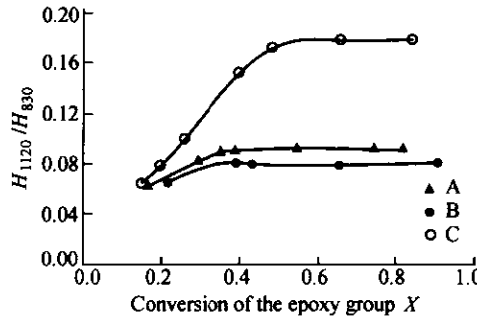


Fig. 5 The relation between  $H_{1120}/H_{830}$  and the conversion of the epoxy group

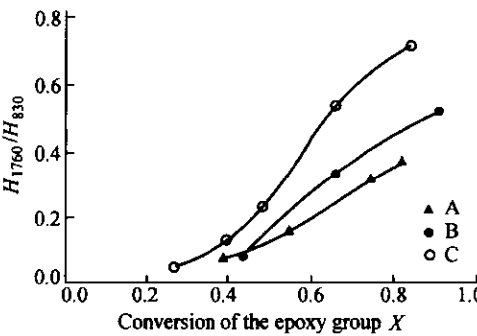


Fig. 6 The relation between  $H_{1760}/H_{830}$  and the conversion of the epoxy group

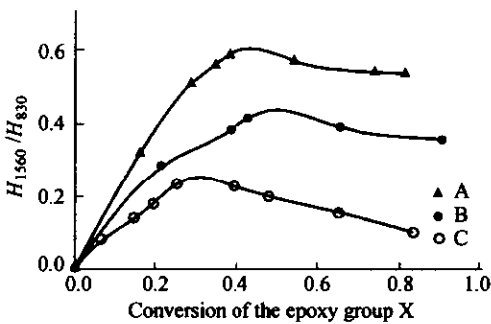
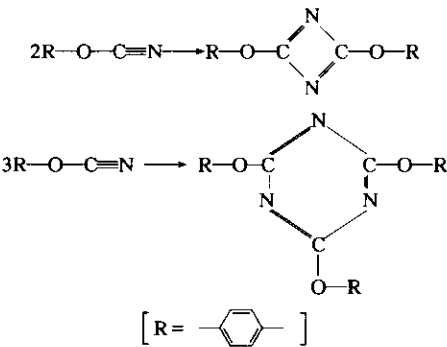


Fig. 7 The relation between  $H_{1560}/H_{830}$  and the conversion of the epoxy group

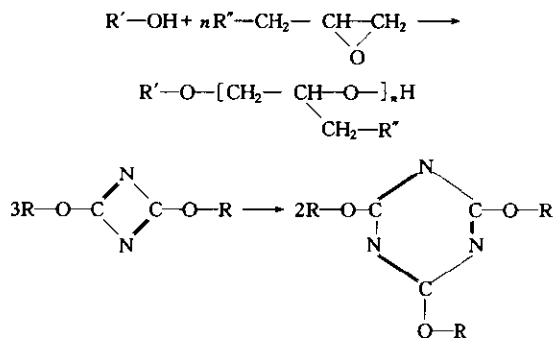
行,亚胺基团逐渐消失,三嗪环先增加,然后减少,最后逐渐趋于平衡.聚醚结构先增加后趋于平衡,而噁唑烷酮迅速增加,并且随着氰酸酯用量的增加,其三嗪环结构增加,噁唑烷酮略有减少.

在 A、B 和 C 样品的 DSC 分析中,当反应至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,同时对该试样做 FT-IR 分析.分析表明,此时氰基消耗已近 90%,而环氧基仅消耗不足 10%,同样在第二个峰与第三个峰峰谷之间和反应结束时进行 FT-IR 分析.结果表明,B 体系三嗪环占有量为 80%,(假设氰酸脂在反应前期全部生成三嗪环并将其计算为 100%),环氧基还剩下 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.对于 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.这与反应前期图 3 中氰基的迅速减少以及图 4、7 中亚胺基、三嗪环的迅速增加相对应:

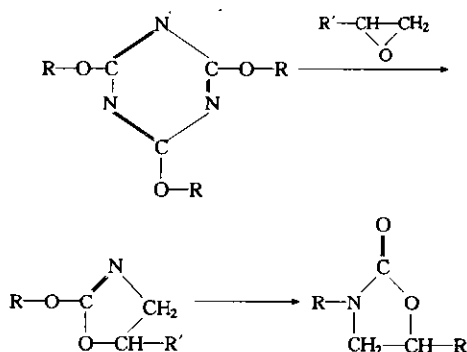


第二个放热峰主要是环氧基在体系羟基作用

下形成聚醚交联和二聚体转变为三聚体的反应。这与反应中期图 4 中亚胺基的减少及图 5 醚键的增加相一致:



第三个放热峰主要是三嗪环与环氧树脂基共聚合反应形成噁唑烷酮;这与反应后期图 6 和图 7 中三嗪环的减少、噁唑烷酮的增加相对应:



由以上化学反应历程分析可知,该共固化树脂体系主要发生上述几种固化反应。在氰酸酯欠量条件下,固化树脂中主要生成噁唑烷酮和聚醚结构,三嗪环结构很少。在氰酸酯适量或过量条件下,固化树脂主要是噁唑烷酮和三嗪环结构,其聚醚结构很少。

## REFERENCES

- 1 Chen Ping(陈平), Liu Shengping(刘胜平). Epoxy Resins(环氧树脂). Beijing(北京): Chemical Industrial Press(化学工业出版社), 1999. 215~217
- 2 Speak S C, Sitt H, Fuse R H. Effect of cyanate ester on the electrical property of epoxy resin. 36th Int SAMPE Symposium, 1991. 15~26
- 3 Dong S K. J Appl Polym Sci, 1997, 65: 85~90
- 4 Shimp D A, Hudoc F A, Ising S J. Co-reaction of epoxide and cyanate resins. 33th Int SAMPE Symposium, 1988. 754~767
- 5 Shimp D A, Christenson JR, Ising S J. Co-reaction of epoxide and cyanate resins. 34th Int SAMPE Symposium, 1989. 222~233
- 6 Grenier L M F. J Polym Sci A: Polym Chem, 1997, 32: 3101~3115
- 7 Marie F, Grenier L. Eur J. Polym J, 1995, 31: 1139~1159
- 8 Chen Ping(陈平), Liu Shengping(刘胜平), Song Yongxian(宋永贤). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1993, (4): 486~489
- 9 Chen Ping(陈平), Fei Minming(费敏明), Tang Chuanlin(唐传林). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1990, (2): 244~248

## A STUDY OF CO-CURING OF EPOXY AND CYANATE RESIN

CHEN Ping, CHENG Zixia, LEI Qingquan

(Institute of Materials Science and Engineering Harbin

University of Science and Technology, Harbin 150040)

GUO Xinxin, WANG Qingmin

(Harbin FRP Research Institute, Harbin 150036)

**Abstract** The influence of a transition metal acetylacetonate catalyst on the behavior, mechanism and product structure of the co-curing of epoxy and cyanate was studied by DSC and FT-IR. The results reveal that the catalyst can accelerate the curing of the resins decreasing the curing temperature and time. The reactions involved in the co-curing are: cyclodimerization and cyclotrimerization of cyanates, polyetherification of epoxy groups and cyclotrimerization of cyclic dimers, as well as the formation of oxazolidinone rings. In the lack of cyanate functional groups, the main structures of cured compounds are oxazolidinone 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 oxazolidinone structures in the cured resin, and the polyether structure is of minor importance.

**Key words** Epoxy resin, Cyanate, Copolymerization, Mechanism of reaction, Triazine ring, Oxazolidinone