

·研究简报·

环氧树脂与氰酸酯共固化产物性能的研究*

陈 平 程子霞 金镇镐 雷清泉

(哈尔滨理工大学材料学院 哈尔滨 150040)

关键词 环氧树脂, 氰酸酯, 共聚反应, 动力学参数, 固化物的性能

环氧树脂是一类综合性能优良并获广泛应用的热固性树脂基体.但是通常的环氧树脂基体中含有大量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环境下力学性能和介电性能显著下降.应用氰酸酯改性固化的环氧树脂等热固性树脂,将赋予以其为基体的复合材料以优异的耐热性能、力学性能和介电性能^[1,2].这类复合材料的研究开发对特种电子电气绝缘材料和先进复合材料的发展具有重要意义.作者曾应用 FT-IR、DSC 等分析技术对氰酸酯与环氧树脂(氰酸酯在欠量、适量和过量条件下)的共固化反应机理和固化物结构特征等进行过深入的研究^[3],提出了自己独特的见解.本文研究了氰酸酯与环氧树脂配比变化对该共固化反应体系动力学参数和共固化产物力学、电气和耐热性能的影响.为今后选择满足一定使用要求的树脂基体配方提供理论依据.

1 材料

环氧树脂,双酚 A 二缩水甘油醚(DGEBA),环氧值 0.52,无锡树脂厂;氰酸酯,双酚 A 二氰酸酯(BADCY),Ciba-Geigy;促进剂为乙酰丙酮镧系过渡金属络合物 $Mt(acac)_n$,自制,制备方法同文献^[4].

2 试样的制备

选择 DGEBA:BADCY = 1:1.3 = 0.7mol/mol;1:1 = 1mol/mol;1:0.5 = 2mol/mol,加入 $Mt(acac)_n$ 为环氧树脂用量的 0.5%,其代号分别为 A、B 和 C.将各组份混合均匀,抽空 1h,备用.用于测量力学、电气和耐热性能的固化物,浇注预先加热到 80℃ 的金属模具中,在 140℃/2h + 180℃/4h 条件下固化.

3 性能测试

示差扫描量热在 PE DSC-2C 仪上测定;热失

重在 PE TG-2 仪上测定,升温速率为 5K/min,从 50℃ 升温至失重结束为止.电气性能分别按 GB1408-78 和 GB1409-78 在国产 QS-3 型高压西林电桥和 ZC-36 型高阻计上测定;力学性能分别按 GB2568-81 和 GB2570-81 在国产 DL-1000B 型电子材料试验机上测定;耐热性能热变形温度(HDT)按 GB1634-79 在国产 RW-3 型热变形温度仪上测定.玻璃化转变温度 T_g 在日本东洋 DDV-III-EP 动态粘弹谱仪上测定,测试频率 3.5MHz,升温速率为 2K/min.

4 $Mt(acac)_n$ /DGEBA/BADCY 体系固化反应动力学

对上述环氧与氰酸酯共固化反应体系分别进行 5、10 和 20K/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_p 如表 1 所示.

Table 1 The exothermic peak value temperature (T_p) of curing cures of epoxy and cyanate ester co-cured system with different rates of heating

System	Rate of heating (K/min)	T_{p1} (K)	T_{p2} (K)	T_{p3} (K)
A	5	425.2	453.6	482.0
	10	439.4	466.8	494.5
	20	452.5	—	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	441.7	—	494.6

从表 1 可见,在升温速率为 5K/min 和 10K/min 时,A、B 和 C 三种试样 DSC 固化曲线上均出现三个反应放热峰,这分别对应于共固化体系中氰酸酯均聚成三嗪环,环氧自身的聚醚和三嗪与

* 1999-11-21 收稿,2000-03-15 修稿;黑龙江省教育厅骨干教师资助计划项目

环氧基共聚形成噁唑烷酮三个固化反应^[3];并且随着氰酸酯含量的增加,其三个放热反应峰的峰值温度均向高温方向移动,这可能与氰酸酯均聚成三嗪环需要更高的反应温度有关.随着 DSC 升温速率的提高,固化体系中第二个放热峰消失,这可能与升温速率太快,聚醚反应对温度的敏感性下降,致使第二个放热峰并入第三个放热峰中有关.

对上述各固化反应体系根据 Kissinger^[4]公式:

$$\frac{d\ln(\Phi/T_p^2)}{d(1/T_p)} = -\frac{E_a}{R}$$
 (1)

求得各固化体系的表观反应活化能 E_a . 按照 Kissinger 方法,由下式可以近似求出动力学方程 $K = A \cdot \exp(-E_a/RT)$ 中的前置熵因子 A ,即:

$$A = \frac{\Phi E_a \exp(E_a/RT_p)}{RT_p^2}$$
 (2)

然后由公式(2)中的 A 值可以求出不同固化反应温度下的速率常数 K . 其中 Φ 是升温速率, R 是气体普适常数, T 是绝对温度. 上述各固化体系的固化反应动力学参数如表 2 所示.

Table 2 Kinetic parameters for epoxy and cyanate ester cured system

System	E_a (kJ/mol)	A (min ⁻¹)	$K_{25^\circ\text{C}}$ (min ⁻¹)	$K_{180^\circ\text{C}}$ (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

众所周知,反应活化能是固化反应过程中各物质的成键与断键的能量变化量度.从表 2 可见,随氰酸酯含量的增加,其体系固化反应表观活化能 E_a 和前置熵因子 A 均随之升高.这可能与氰酸酯均聚成三嗪的反应比三嗪环与环氧基共聚成噁唑烷酮和环氧基自身醚化反应需要更高的能量有关.另外从表 2 还可见,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} 下降 22 倍,而 $K_{180^\circ\text{C}}$ 从 0.148 下降到 5.58×10^{-2} 只下降了 2.6 倍.这个结果说明氰酸酯的加入可以有效的提高共固化体系的贮存使用期,并且随着氰酸酯含量的增加,这种效应也随之提高.这种固化反应体系具有理想的潜伏性固化反应体系的特征^[5],这是其它像双氰胺/环氧树脂潜伏性固化体系所不具备的.

5 Mt(acac)₃/DGEBA/BADCY 体系固化物的性能

表 3 列出了氰酸酯含量对环氧树脂与氰酸酯共固化产物性能的影响结果.样品的动态力学性能实验结果如图 1 所示.用该方法测得的玻璃化转变温度值^[6]也列于表 3 中.

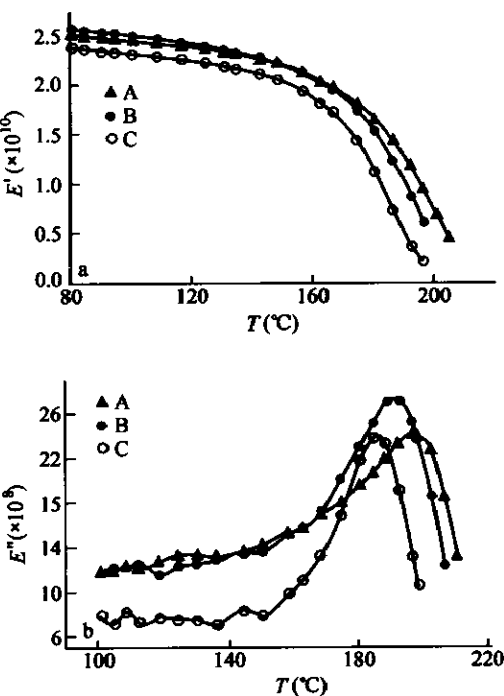


Fig. 1 Dynamic mechanical measurements for epoxy and cyanate ester co-cured system

Table 3 The properties of cured compound for epoxy/cyanate ester co-curing system

Property	A	B	C
Electrical			
Loss factor($\times 10^{-2}$)	0.21	0.38	0.57
Dielectrical constant	3.1	3.3	3.8
Volume resistivity($\Omega \cdot m$)	1.38×10^{14}	8.6×10^{13}	4.2×10^{13}
Mechanical			
Flexual strength(MPa)	98	101	110
Flexual mould(GPa)	4.0	3.9	3.8
Elongation(%)	2.08	2.26	2.89
Thermal			
HDT($^\circ\text{C}$)	205	196	155
T_g ($^\circ\text{C}$)	196.7	192.7	166.7

从表 3 可见,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,其固化物电气性能和耐热性能均随之提高,但是在氰酸酯与环氧树脂等摩尔比(适量)以后,这种提高的

幅度减少,其原因是在氰酸酯适量以前,随着氰酸酯含量的增加,其固化物中三嗪环结构含量也随之增加,从而较大幅度地提高氰酸酯与环氧树脂共固化产物的电气和耐热性能,在适量以后,随着氰酸酯含量的增加,其体系中三嗪环结构尽管也随之增加,但是三嗪环与环氧基共聚形成的噁唑烷酮结构减少,由于三嗪六元环与噁唑烷酮五元环均是耐热性基团,所以在等比以后耐热性能提

高幅度较少.但是介电性能变化较大,这可能与三嗪环是一对称共振结构,在外电场作用下,对极化松弛不敏感,因此表现出较低的介电常数和介电损耗值有关.从表 4 还可见,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有所下降,这可能与其固化产物中三嗪环含量增多,刚性增大有关.所以综合考虑氰酸酯在共固化产物中以适量为宜.

REFERENCES

1. Speak S C, Sitt H, Fuse R H. Effect of cyanate ester on the electrical property of epoxy resin. In: Proceeding of 36th International SAMPE Symposium, 1991. 15~26
2. Dong S K. J Appl Polym Sci, 1997, 65: 85~90
3. Chen Ping(陈平), Cheng Zixia(程子霞), Lei Qingquan(雷清泉), Guo Xinxin(郭昕昕), Wang Qingmin(王清民). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (4): 472~475
4. 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
5. Pappas S P, Hill W. J Coating Technology, 1986, 53: 675~679
6. Qian Baogong(钱保功). Polymer Transition and Relaxation(高分子转变与松弛). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1986. 290~299

STUDY ON PROPERTIES OF CURED COMPOUND IN CYANATE EATER AND EPOXY CO-CURING SYSTEM

CHEN Ping, CHENG Zixia, JIN Zhengao, LEI Qingquan

(College of Materials, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040)

Abstract The influence of composition on the curing kinetic parameter, electrical, mechanical, thermal properties and the glass transition temperature of cured compound of epoxy and cyanate ester co-curing system catalyzed by transition metal acetylacetone was studied by means of DSC, dielectric and dynamic mechanical methods in this paper. The results showed that the reactive energy and frequency factor of co-curing is found to increase with enhanced concentrations of cyanate ester of co-curing system. The glass transition temperature and thermal stability of cyanate ester and epoxy cured system is found to increase with enhanced concentrations of the cyanate ester under the same cured condition, addition of the cyanate ester will decrease the loss factor and dielectrical constant value as well.

Key words Epoxy resin, Cyanate ester, Copolymerization, Kinetic parameters, Property of cured compound