

氰酸酯/环氧树脂共混体系固化反应

徐 可 吴晓青

(天津市先进纺织复合材料重点实验室,天津 300160)

文 摘 运用 DSC 对 F44 酚醛环氧树脂、E51 环氧树脂以及有机锡(DBTDL)与氰酸酯共混体系固化行为进行了研究,对固化动力学、固化反应机理及固化反应制度进行了分析。结果表明,利用 Kissinger 和 Flynn-Wall-Ozawa 方程计算所得的活化能相近,且三种相近树脂共混体系具有较低的活化能,即具有较高的反应活性。采用 T- β 外推法近似求得三种氰酸酯共混体系的固化制度。

关键词 氰酸酯树脂,环氧树脂,差示扫描量热法,固化反应动力学

Cured Compound in Cyanate Ester/Epoxy Co-Curing System

Xu Ke Wu Xiaoping

(Tianjin Key Lab. of Advanced Textile Composite Materials, Tianjin 300160)

Abstract Curing process of the two kinds of binary blends consisting of cyanate ester and epoxy resin(CE/F44 and CE/E51) and (CE/DBTDL) was studied by means of differential scanning calorimetry(DSC). Curing kinetics, curing mechanism and curing reaction regime were analyzed. The apparent activation energy value of the blends obtained by Kissinger treatment and Flynn-Wall-Ozawa treatment was similar. It is found that the kinetic parameter obtained by Kissinger is in good agreement with that by Flynn-Wall-Ozawa, and that illustrates the apparent activation energy value of the blends is lower, it also means reactive activity of them is higher. Gel temperature, solidification temperature and temperature of post treatment are obtained by linear relationship of T and β for novolac cyanate ester resin.

Key words Cyanate ester, Epoxy resin, DSC, Curing reaction kinetics

1 前言

氰酸酯树脂(CE)是力学性能、耐热性和耐湿热性良好,介电性能优异,其介电常数和介电损耗在比较宽的温度(-50~230℃)和电磁波频率范围内变化较小;具有良好的溶解性,可以溶解在丙酮中,且熔点较低,在100℃左右预聚即可得到软化点低(接近室温)的预聚体,与其他树脂的相容性良好,可在90~220℃内进行热固化,生成综合性能优异的三嗪环。适用于模压、传递模塑、热压、缠绕和挤拉等各种成型工艺,可作为高性能复合材料树脂基体、耐高温胶黏剂、电子绝缘材料等。其缺点是,由于CE单体聚合后的交联密度大,加上分子中三嗪环结构高度对称,结晶度高,造成其固化物较脆,其预浸料在常温下的铺覆性较差^[1~2]。为此,人们提出了许多改良的途径^[3~9]。对CE的改性国外已经有人做了大量研

究^[10~14]。国内对CE的研制应用较晚^[15~17],主要分析了改良后树脂的韧性、介电性能。树脂的固化反应,直接影响到复合材料的物理性能,而树脂的固化又遵循反应速度理论。对于环氧树脂和有机锡与CE共混体系的固化过程,哪种改良更易进行,目前没有文献。本文通过对F44、E51改性CE以及有机锡催化CE,进行不等温DSC实验,并对曲线进行固化动力学分析,了解树脂的固化反应性能参数,为优化固化反应工艺条件和产品质量提供基础信息。

2 实验

2.1 主要原材料及设备

双酚A型氰酸酯树脂,济南特种结构研究所;F44型酚醛环氧树脂,无锡树脂厂;E51型环氧树脂,无锡树脂厂;二月桂酸二丁基锡,天津市科密欧化学试剂开发中心。差示扫描量热仪,DSC-FC200,德国

收稿日期:2008-12-17

基金项目:天津市自然科学基金资助项目(06YFJMJC03100,08JCZDJC24500)

作者简介:徐可,1986年出生,硕士研究生,主要从事树脂固化动力学方面的研究

NETZSCH 公司。

2.2 测试

取树脂 10 mg, 置于铝坩埚内, 加盖密封, 放入 DSC 样品池中在 50 ~ 310℃ 进行等速升温测试, 以空样品盘作参比, 氮气保护 20 mL/min。

3 结果与讨论

3.1 DSC 分析

CE 难以固化, 加入环氧树脂和有机锡后, 固化过程有很大改变。图 1 是 CE 分别与 F44 和 E51 型环氧树脂及有机锡混合体系按照质量比为 70:30 的比例混合的 DSC 曲线。

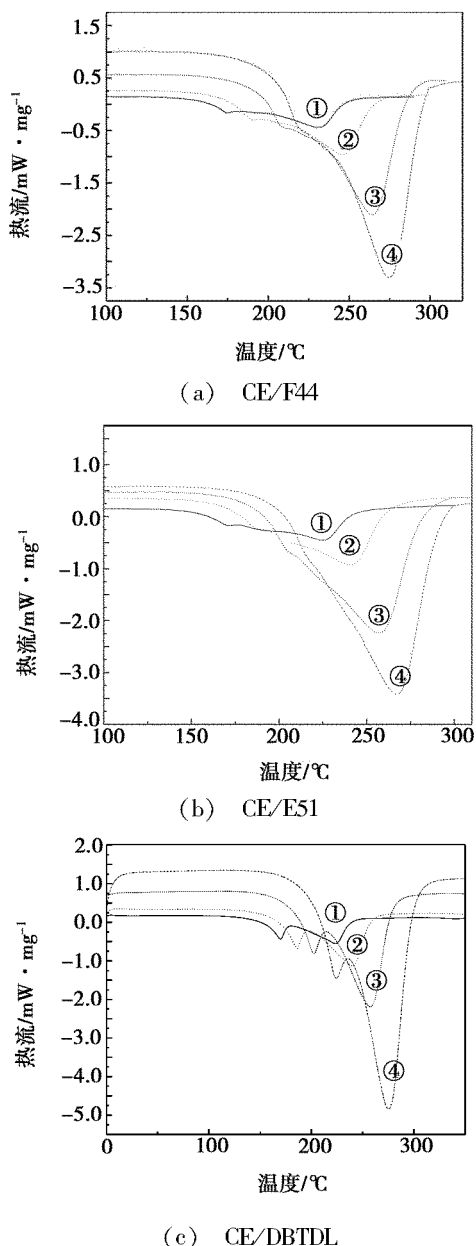


图 1 不同升温速率的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves at various heating rate

① - 4℃/min; ② - 8℃/min; ③ - 16℃/min; ④ - 24℃/min。

图 1 中可见, 在升温速率为 4、8 和 16℃/min 时, 三种试样 DSC 曲线上均出现两个放热峰, 第一

个峰是共固化体系中 CE 均聚成三嗪环结构; 对于第二个峰, 前两种试样对应环氧基自身聚合形成聚醚结构和三嗪与环氧基共聚形成噁唑烷酮结构的两个反应^[11]。而在有机锡催化 CE 体系中, 第二个峰表示三嗪环聚合成聚氰酸酯(聚三嗪)。随着 CE 含量的增加, 其固化体系两个放热反应峰的峰值温度均向高温方向移动, 这可能与 CE 含量增加, 其固化体系中三嗪环结构增加, 需要更高的反应温度有关。随着 DSC 升温速率的提高, 共固化体系中第一个放热峰消失, 这可能与升温速率过快, 聚醚反应和形成噁唑烷酮结构的共聚反应和三嗪环自聚反应对温度的敏感性下降相关。

3.2 极值法对固化动力学参数的求解

Kissinger、Flynn-Wall-Ozawa 等方法, 只通过利用不同升温速率下的固化放热峰的峰值温度, 就能够对固化动力学参数进行求解。

3.2.1 Kissinger 法

$$\ln(\beta/T_p^2) = \ln(AR/E) - (E/R) \cdot (1/T_p) \quad (1)$$

式中, β 为升温速率, T_p 为峰顶温度, A 为指前因子, E 为反应活化能, R 为气体常数。将四个树脂体系在不同升温速率条件测试下得到的放热峰峰值温度代入 $\ln(\beta/T_p^2)$ 及 $1/T_p$ 。对所得结果进行线性回归, 通过所得直线的斜率求得活化能 E_a , 由截距得指前因子 A 。

由表 1 看出, 分别用 F44 和 E51 型环氧树脂改性 CE, 两者的反应活性相差不大, 指前因子也较接近。而有机锡催化 CE 体系活化能较前两者都低, 指前因子略高。证明有机锡对 CE 固化反应起到了催化作用。

表 1 Kissinger 公式计算出的动力学参数

Tab. 1 Apparent Kinetic Parameters Evaluated by Kissinger equation

材料	$E_a/kJ \cdot mol^{-1}$	lgA
CE/F44	85.80	5.23
CE/E51	83.22	5.38
CE/DBTDL	67.12	5.80

3.2.2 Flynn-Wall-Ozawa 法

$$\ln\beta + 0.4567E/(RT_p) = C \quad (2)$$

以升温速率的自然对数 $\ln\beta$ 对 $1/T_p$ 作图, 对结果进行线性回归, 由直线斜率得活化能 E_a 。

固化反应级数的 Crane 方程

$$d(\ln\beta) / d(1/T_p) = -(\Delta E/nR + 2T_p) \quad (3)$$

当 $E/nR \gg 2T_p$ 时, $2T_p$ 可以忽略不计。以 $\ln\beta$ 对 $1/T_p$ 作图, 利用所得直线的斜率, 根据上式即可求得反应

级数。对所得结果进行线性回归,通过所得直线的斜率求得活化能 E_a ,由固化级数方程,可得反应级数。

Flynn-Wall-Ozawa 方程与 Kinssinger 方程计算出的活化能有点差别,但结论一致,即两种环氧树脂改性 CE 的反应活性没有明显差别,有机锡催化 CE 体系的活化能较低,三者反应级数非常接近。

对比表 1 与表 2,可看出 CE 本身需要更高的活化能固化,只有在催化剂存在下才有较大的反应活性。环氧树脂的端基为羟基,而羟基上的氢恰恰对 CE 的固化有强烈的催化作用,从而降低了 CE 的反应活性,这与文献[18~19]结论是一致的。比较而言,有机锡比环氧树脂对 CE 的催化作用更强。

表 2 Flynn-Wall-Ozawa 公式计算出的动力学参数
Tab.2 Apparent Kinetic Parameters Evaluated by Flynn-Wall-Ozawa equation

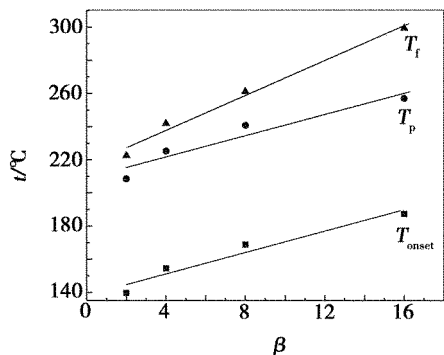
材料	$E_a/kJ \cdot mol^{-1}$	n
CE/F44	82.30	0.93
CE/E51	87.17	0.95
CE/DBTDL	71.68	0.95

3.3 固化制度的确定

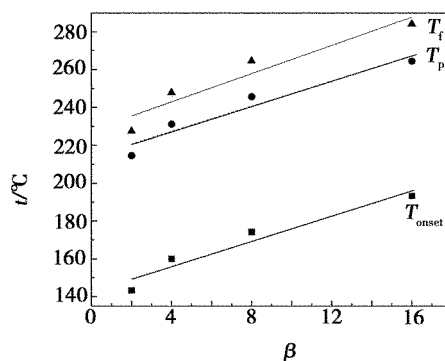
复合材料的性能很大程度上决定于树脂的固化制度。为了制定 CE/环氧树脂和有机锡催化 CE 体系的固化工艺,选用不同的升温速率对三种树脂分别进行差热分析,得到各个升温速率下的起始反应温度 T_{onset} 、峰顶温度 T_p 、峰终温度 T_f 。

采用 $T-\beta$ 外推法可近似求得。将 DSC 得到的固化放热峰的外推 T_{onset} 、 T_p 和 T_f 分别对升温速率作图,拟合出直线(图 2),然后外推得到 $\beta = 0$ 时的 T_{onset} 、 T_p 、 T_f ,即固化工艺温度,分别为树脂固化凝胶温度、固化温度和后处理温度。

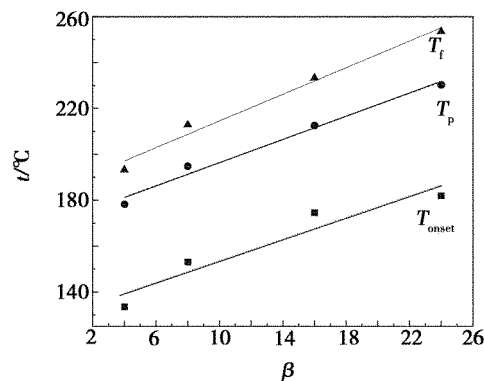
从表 3 看出,有机锡催化 CE 体系比相应的 CE/F44 体系和 CE/E51 体系的凝胶化温度低大约 $10^\circ C$,固化温度低大约 $40^\circ C$,后处理温度低大约 $35^\circ C$ 。



(a) CE/F44



(b) CE/E51



(c) CE/DBTDL

图 2 $T-\beta$ 外推拟合直线

Fig.2 Linear relationship of T and β

表 3 $T-\beta$ 外推法特征温度

Tab.3 Characteristic temperature of systems by linear relationship of T and β

材料	$T_{gel}/^\circ C$	$T_s/^\circ C$	$T_p/^\circ C$
CE/F44	138.56	208.74	216.75
CE/E51	142.82	214.07	228.03
CE/DBTDL	130.06	171.35	185.50

4 结论

(1) Kissinger 和 Flynn-Wall-Ozawa 方程计算出的反应活化能 E_a 非常相似,三种体系的指前因子、反应级数都比较接近,但有机锡催化 CE 体系活化能较前两者都小。

(2) 通过 $T-\beta$ 外推法,CE/F44 体系合理的固化制度应该是凝胶化温度为 $142.20^\circ C$,固化温度为 $213.02^\circ C$,后处理温度为 $229.36^\circ C$ 。相应的 CE/E51 体系合理的固化制度是凝胶化温度为 $142.82^\circ C$,固化温度为 $214.07^\circ C$,后处理温度为 $228.03^\circ C$ 。有机锡催化 CE 体系的凝胶化温度为 $130.06^\circ C$,固化温度为 $171.35^\circ C$,后处理温度为 $285.50^\circ C$ 。

参考文献

- 肖加余.高性能复合材料学.北京:化学工业出版社,宇航材料工艺 2009 年 第 5 期

2004:43

2 陈祥宝. 高性能树脂基体. 北京: 化学工业出版社, 1998:8

3 Hamerton I, Hay J H. Recent developments in the chemistry cyanate ester resins. *Polymer International*, 1998; 47(2):465 ~ 473

4 Shimp D A, Wentworth J H. Cyanate ester-cured epoxy resin structural composites. In: Goertzen W K ed. 37th International SAMPE Symposium and Exhibition, Anaheim: SAMPE Press, 1992:293 ~ 305

5 吴雄芳, 杨光. 环氧树脂改性氰酸酯树脂的研究进展. *热固性树脂*, 2007; 22(5):38 ~ 43

6 钟翔屿, 包建文, 陈祥宝等. 氰酸酯及其改性树脂体系的反应动力学研究. *热固性树脂*, 2006; 21(1):12 ~ 15

7 郭宝春, 汪磊, 贾德民等. 氰酸酯树脂/环氧树脂共混物的化学和性能. *热固性树脂*, 2001; 16(2):26 ~ 29

8 王汝敏, 陈立新, 张双存等. 双酚 A 二氰酸酯树脂的固化特性研究. *热固性树脂*, 2005; 20(2):4 ~ 9

9 钟翔屿, 包建文, 李晔等. 双酚 A 氰酸酯自聚反应机理研究. *热固性树脂*, 2008; 23(1):8 ~ 14

10 Hayes B S, Seferis J C. Rubber toughened epoxy-cyanate ester liquid resins: Effect of rubber functionality. In: Kessler M R ed. 34th International SAMPE Symposium and Exhibition, Anaheim: SAMPE Press, 2001:1 072 ~ 1 078

11 Borrajo J. Rubber-modified cyanate esters: thermodynan-

mic analysis of phase separation. *Polymer Journal*, 1995; 36(18): 3 541 ~ 3 547

12 Shimp D A. Co-reaction of epoxide and cyanate resins. In: Maix R K ed. 33th International SAMPE Symposium and Exhibition, Anaheim: SAMPE Press, 1989:754 ~ 766

13 Loustalot M F. Influence of the stoichiometry of epoxy-cyanate systems (no-catalyzed and catalyzed) on molten state reactivity. *Polymer Science A: Polymer Chemistry*, 1997; 32(5): 3 101 ~ 3 115

14 陈平, 程子霞, 朱兴松等. 环氧树脂与氰酸酯共固化产物性能的研究. *复合材料学报*, 2001; 3(8):10 ~ 13

15 陈平, 唐忠朋, 王秀杰. 环氧树脂与氰酸酯共固化物的结构与性能. *材料研究学报*, 2004; 28(6):18 ~ 20

16 杨洁颖, 梁国正, 任鹏刚等. 氰酸酯/环氧树脂体系的研究. *航空材料学报*, 2004; 24(3):21 ~ 25

17 李文峰, 辛文利, 梁国正等. 有机锡化合物催化氰酸酯树脂固化反应的研究——(I) 反应动力学. *高分子材料科学与工程*, 2004; 20(3):68 ~ 71

18 陈平, 张岩. 潜伏性环氧树脂体系固化反应动力学参数特征的研究. *复合材料学报*, 1991; 16(1):52 ~ 57

19 Loustalot M F, Lartigau C, Grenier P. A study of the mechanisms and kinetics of the molten state reaction of noncatalyzed cyanate and epoxy - cyanate systems. *European Polymer*, 1999; 31(11):1 139 ~ 1 153

(编辑 任涛)

《宇航材料工艺》征订启事

• 中国科技论文统计用刊 • 中国中文核心期刊

• 国际宇航文摘(IAA)、美国化学文摘(CA)、金属文摘(METADEX)收录核心期刊

- 《宇航材料工艺》创刊于 1971 年, 是国内外公开发行的国家级技术类期刊
- 入《中国学术期刊(光盘版)》、中国期刊网及万方数据资源系统数字化期刊群等
- 在第二届国家期刊奖评比活动中获百种重点期刊奖
- 由航天材料及工艺研究所主办
- 主要报道我国材料及工艺的科技进展、科研成果和工程实践
- 主要栏目有: 专论、综述、计算材料学、新材料新工艺、测试分析、工程实践、知识窗、科技信息、成果简介以及会议信息等
- 适合于航空航天、冶金、石油化工、机械电子、轻工、汽车、造船等部门, 从事材料工艺研究生产的科研技术人员、管理人员及高校师生阅读。

刊号 CN 11 - 1824/V, 国际标准刊号 ISSN 1007 - 2330, 双月刊 80 页, 国际大 16 开本, 激光照排, 逢双月出版, 每期 15.00 元, 全年 90.00 元, 2010 年的征订工作已经开始, 欢迎各界读者从速订阅。

本刊参加了天津半导体杂志社的联合征订, 可汇款至天津半导体杂志社, 邮编 300220, 注明" 订阅《宇航材料工艺》, 代号 9769"。可直接在编辑部订阅, 信汇: 北京市工商银行东高地支行, 航天材料及工艺研究所, 帐号 0200006509008800374(务必将订单与银行回执复印件寄回)

邮汇地址: 100076 北京市 9200 信箱 73 分箱 18 号《宇航材料工艺》编辑部收。

电话: 010 - 68383269; E - mail: 703@ china. com 网址: <http://www.yhelgy.com>