复 合 材 料 学 报　　第24 卷　第2 期　4 月　2007 年
Acta Materiae Compositae Sinica　　Vol. 24　No. 2　April　2007

文章编号: 1000-3851(2007)02-0055-06

环氧树脂改性双环戊二烯型氰酸酯树脂固化反应性

王金合, 梁国正*, 王结良, 张增平
(西北工业大学 理学院 应用化学系, 西安 710072)

摘　要: 采用凝胶试验、FTIR 和DSC 等手段研究了环氧E-51 与双环戊二烯型氰酸酯(DCPDCE) 共聚体系的固化反应性以及阶梯固化过程中—OCN 基、三　环、唑啉、噁唑啉酮的变化情况。结果表明, 环氧树脂既能够催化氰酸酯本身三聚成环反应, 又对氰酸酯三聚成环反应有稀释作用。当环氧树脂含量(环氧占混合物总量的质量百分比) 大于5 wt %时, 催化效果增加不明显, 稀释作用加强; 当环氧树脂含量约为25 wt %时, 以上两种作用效果基本平衡, 改性体系的固化反应活性和纯DCPDCE 相当。阶梯固化时, 低温阶段(160 ~180 ℃) 主要发生生成三　环和唑啉的反应, 高温阶段(200 ~220 ℃) 主要发生三　环和唑啉向噁唑啉酮的转化反应。另外, —OCN 基的低温转化率随着环氧树脂含量的增大而提高, 固化树脂的最终结构组成和环氧树脂的含量有关。

关键词: 双环戊二烯型氰酸酯树脂; 环氧树脂; 固化反应性
中图分类号: TB332　　**文献标识码**: A

Cure reactions in the blend of dicyclopentandiene bisphenol cyanate ester with epoxy resin

WANG Jinhe, LIANG Guozheng*, WANG Jieliang, ZHANG Zengping
(Department of Applied Chemistry, School of Sciences, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The cure reactions of dicyclopentandiene bisphenol cyanate ester (DCPDCE) associated with an epoxy resin (2,2—bis (4—glycidyloxy phenyl) propane) were investigated using gel test, FTIR and DSC dynamic scanning at different stoichiometric ratios. It was observed that the epoxy resin not only catalyzed the trimerization of the cyanate ester which decreased the gel time of the EP/DCPDCE blends, but also diluted the cyanate ester which increased the gel time of the blends. When the weight fraction of EP in the EP/DCPDCE blend was 25 wt %, the two effects of EP were balanced and the gel time of the blend was almost the same as that of the pure DCPDCE. When the blends were cured following the curing cycle, the reaction of producing triazine rings and oxazoline took place at the low temperature (160 ~180 ℃) step of the curing cycle, and the reaction of epoxy functions with the triazine rings former in the initial step as well as the isomerization of oxazoline to oxazolidinone took place at the high temperature (200 ~220 ℃) step. The structure of the final cured resin was related to the initial epoxy resin concentration of the blends.

Keywords: dicyclopentandiene bisphenol cyanate ester; epoxy resin; cure reactions

氰酸酯(CE) 树脂具有优异的介电性能、力学性能、耐湿热性能及良好的成型工艺性能, 特别适合作为高频数字印刷线路板[1,2]、高性能透波结构材料及航空航天结构材料使用。虽然氰酸酯具有良好的综合性能, 但进一步提高氰酸酯的韧性, 降低成本一直是研究的热点。较为常用的改性方法是与其它树脂进行共混或共聚, 其中包括热塑性树脂如聚砜(PS)[3,4]、聚醚酰亚胺(PEI)[5], 热固性树脂如双马来酰亚胺树脂(BMI)[6,7]、环氧树脂(EP)[8-11], 橡胶弹性体如端羧基丁腈橡胶(CTBN)[12], 并取得了一定成果。但大多数都是以双酚A 系列氰酸酯树脂为研究对象, 而对另一种已商品化的氰酸酯(DCPDCE) 研究较少。本文作者研究了环氧E-51 对DCPDCE 固化特性的影响, 以便为今后DCPDCE 的改性工作提供参考。

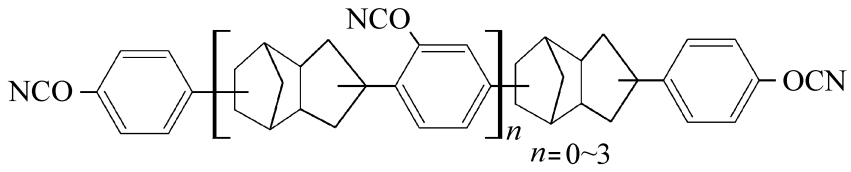
1　实　验

1.1　原材料

双环戊二烯双酚氰酸酯树脂单体(Dicyclopentandiene bisphenol cyanate ester, 简称DCPDCE),

收稿日期: 2006-05-08; 收修改稿日期: 2006-08-11
基金项目: 教育部高等学校博士学科点专项科研基金(20050699034)
通讯作者: 梁国正, 教授, 博士生导师, 主要从事高性能树脂基复合材料的研究　E-mail: lgzheng@nwpu.edu.cn

工业品, 75 % 丁酮溶剂, 型号 XU71787, 水分含量小于0.1 %, 酚含量小于0.05 %, 低黏度棕褐色液体; 环氧 E-51, 环氧值0.51, 工业品, 黏稠状无色透明液体, 西安树脂厂生产; 丙酮为西安化学试剂厂提供的工业品, 无色透明液体。XU71787 分子式:



1.2　样品的制备

先称取 DCPDCE 丁酮溶液30 g 左右, 然后按预定比例加入环氧树脂, 精确到0.01 g, 充分搅拌使之充分互溶, 然后在室温下挥发溶剂(由于后续试验中温度远高于溶剂沸点, 剩余少部分未除尽的溶剂会在试验开始后一小段时间内进一步除去), 得到不同比例的 DCPDCE 和环氧的混合体系备用。

1.3　性能测试

凝胶时间参照 GB 12007.7 环氧树脂凝胶时间测定方法, 采用自制设备在空气氛围中用平板小刀法测定; 红外跟踪用 KBr 切片法在 WQF-310 傅立叶红外光谱仪上进行; DSC 测试采用德国生产的 NETZSCH DSC 200 PC, N_2 气氛, 升温速率: 10 K/min。

2　结果与讨论

2.1　环氧树脂对 DCPDCE 凝胶特性的影响

2.1.1　凝胶时间测定

纯的氰酸酯很难反应, 但工业品的氰酸酯含有少量的水分和单体酚残余杂质, 所以不加催化剂也能发生反应。图1 给出了纯 DCPDCE 和 EP 改性 DCPDCE 体系的凝胶曲线。从图1 中可以看出, 凝胶时间随着温度的升高而减少; 随着环氧树脂含量的增加, 体系的凝胶时间增加, 并且在环氧含量为25 wt % 时, 改性体系的凝胶时间和纯 DCPDCE 的凝胶时间相接近。其原因可能在于如下两个方面: (1) 环氧树脂中的羟基可以对 DCPDCE 中—OCN 基的三聚成环反应起催化作用, 从而使氰酸酯交联速度加快, 表现为凝胶时间的减少; (2) 环氧 E-51 在没有催化剂的情况下很难固化, 且环氧 E-51 的黏度比纯 DCPDCE 的黏度低, 尚未反应的环氧树脂单体, 对改性体系起到一种稀释作用[13], 降低了改性体系的黏度, 宏观表现为凝胶时间的延长。这

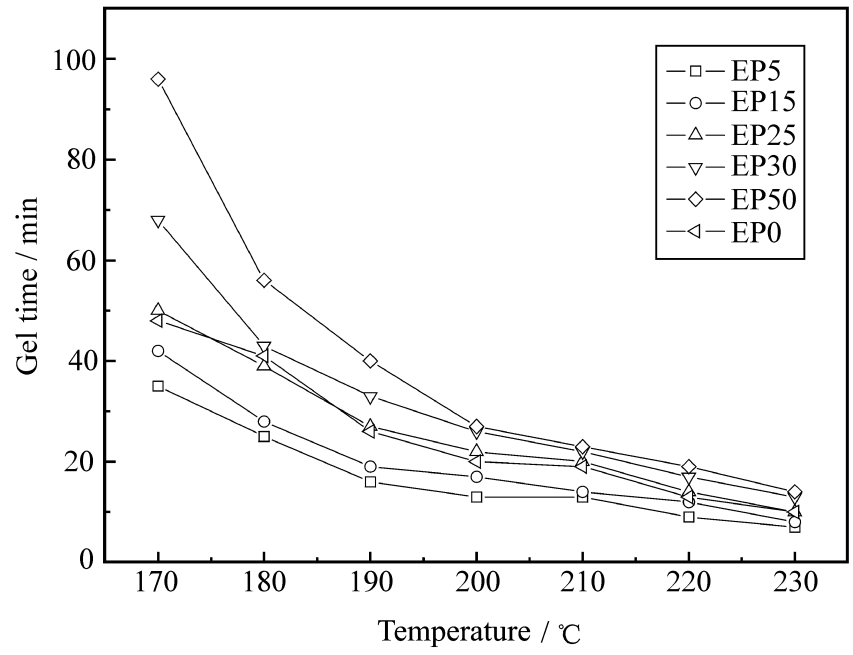


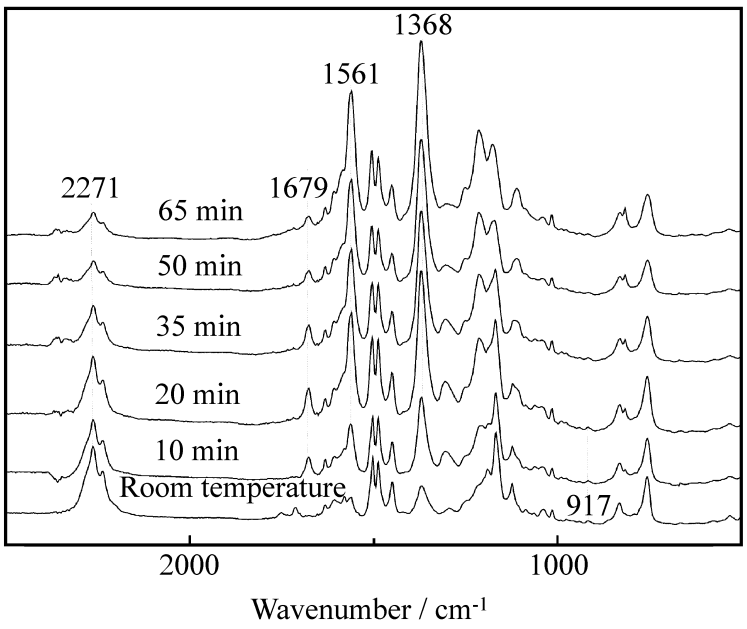
图1　EP/DCPDCE 体系的凝胶曲线

Fig.1　Gel test of the EP/DCPDCE systems

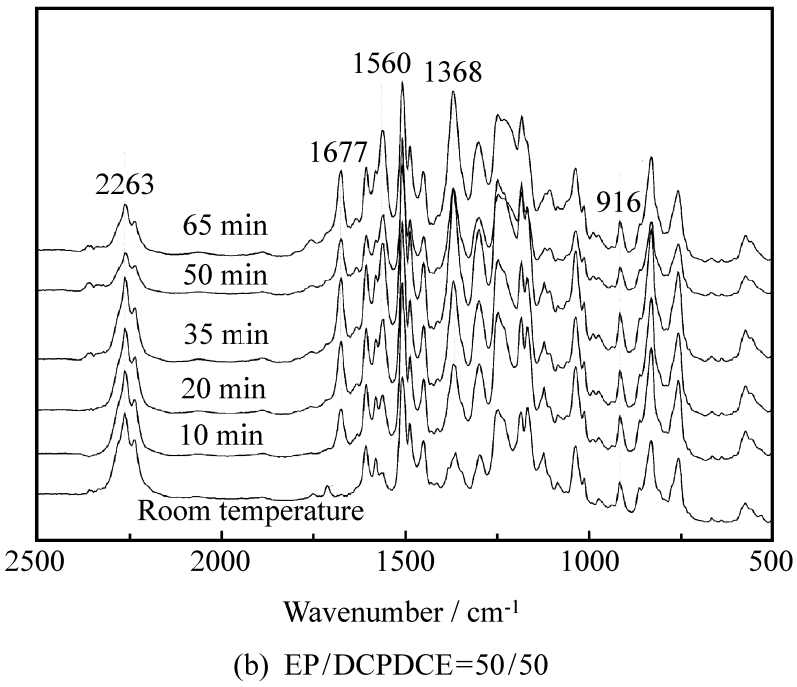
两种作用同时影响着改性体系的凝胶时间。环氧含量大于5 wt % 时, 催化作用增加不明显, 稀释作用逐渐加强; 环氧含量小于25 wt % 时, 催化作用为主要作用, 改性体系的凝胶时间比纯 DCPDCE 的凝胶时间短; 环氧含量大于25 wt % 时, 稀释作用为主要作用, 改性体系的凝胶时间比纯 DCPDCE 的凝胶时间长; 环氧含量等于25 wt % 时, 这两种作用基本平衡, 改性体系的凝胶时间与纯 DCPDCE 的凝胶时间相接近。

2.1.2　凝胶红外跟踪

为了进一步解释上述凝胶曲线变化趋势, 本文作者对170 ℃的凝胶实验进行了红外跟踪, 结果如图2 所示。2270 cm^{-1} 左右处的峰为—OCN 基的特征吸收峰, 1680 cm^{-1} 左右处的峰为唑啉结构的特征吸收峰, 1560 cm^{-1} 和1368 cm^{-1} 处的峰为三　环的特征吸收峰, 916 cm^{-1} 处的峰为环氧基团的吸收峰。170 ℃下, 环氧树脂含量为5 wt % 和50 wt % 体系的凝胶时间分别为35 min 和96 min, 而从图2 可以看出, —OCN 基峰高(经苯环的峰高为内标计算得) 降低一半的时间分别约为35 min 和50 min, 可见环氧树脂虽然能够对氰酸酯的固化起催化作用, 但—OCN 基的消耗速率并不是随着环氧树脂含量的增加而加强, 反而由于环氧树脂单体对氰酸酯的稀释而使—OCN 基自身碰撞的几率减小, 与环氧基团的碰撞几率变大, 从而使大量消耗—OCN 基的生成三　环的反应速率降低, 生成唑啉的反应速率增大, 从而交联密度减小, 黏度降低。这就从微观上解释了凝胶曲线的变化趋势。



(a) EP/DCPDCE=5/95



(b) EP/DCPDCE=50/50

图2 170 ℃ EP/DCPDCE 体系凝胶跟踪

Fig.2 FTIR spectra during the gel test at 170 ℃

2.1.3 DSC 测试

图3 为不同体系的 DSC 曲线。当环氧树脂含量为5 wt %时，体系的放热峰出现分离，并且第一放热峰的位置在纯 DCPDCE 放热峰前，第二放热峰的位置与纯 DCPDCE 放热峰基本相同；而当环氧树脂含量为50 wt %时，体系的放热峰为单峰，并且略向后移。这说明当环氧树脂含量较少时，环氧树脂可以催化临近的氰酸酯单体的自聚反应，从而出现前一放热峰[14]；然而由于环氧分子较大，不易自动迁移，使大部分氰酸酯的自聚反应与纯 DCPDCE 体系相似，从而出现第二放热峰。当环氧树脂含量增大时，环氧树脂的催化效果增加得并不明显[15]，稀释作用成为主要作用，使氰酸酯自聚反应性降低，从而使放热峰后移。这与凝胶实验的结果也基本吻合。

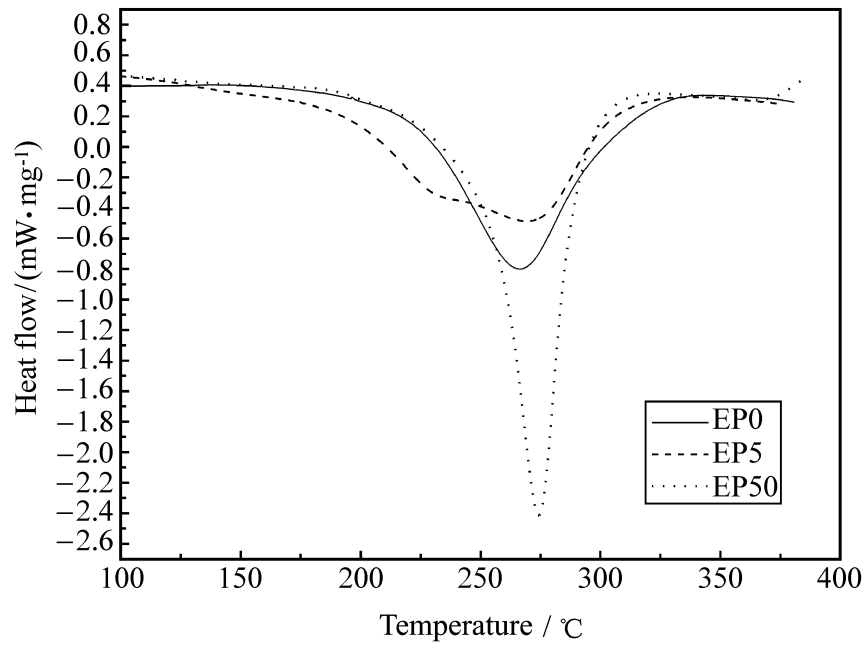


图3 EP/DCPDCE 体系的 DSC 曲线

Fig.3 The DSC curves of the EP/DCPDCE systems

2.2 阶梯固化过程跟踪

图4 为原氰酸酯体系和加入环氧树脂体系的阶梯固化红外跟踪曲线，固化周期为160 ℃/2 h + 180 ℃/1 h + 200 ℃/1 h + 220 ℃/2 h。1760 cm^{-1} 左右为噁唑啉酮结构的特征峰，1680 cm^{-1} 处为唑啉结构的特征峰(试验过程中发现随着固化温度和时间的增大，噁唑啉酮结构的特征峰和唑啉结构的特征峰有相互靠近的趋势，致使前者的峰偏小而后者的峰偏大，原因还不清楚)。从2270 cm^{-1} 处和916 cm^{-1} 处峰高的降低可以看出，低温阶段主要发生了生成三 环和唑啉的反应；随着固化温度和固化时间的增加，—OCN 基已基本消耗完，则主要发生由三 环和唑啉向噁唑啉酮转化的反应。

根据反应过程中苯环数量没有增减的规律，以1500 cm^{-1} 处的苯环吸收峰为内标，和2270 cm^{-1} 处氰酸酯吸收峰对比，按下式计算—OCN 基的转化率：

$$X = 1 - \frac{H_{i\,2270} / H_{i\,1500}}{H_{o\,2270} / H_{o\,1500}}$$

其中：X 为反应程度；$H_{i\,2270}$ 和 $H_{i\,1500}$ 分别为体系i时间时红外谱图上2270 cm^{-1} 和1500 cm^{-1} 处的峰高；$H_{o\,2270}$ 和 $H_{o\,1500}$ 分别为未固化体系时红外谱图上2270 cm^{-1} 和1500 cm^{-1} 处的峰高。把1560 cm^{-1} 处的三 环的特征峰和1760 cm^{-1} 处的噁唑啉酮环的特征峰的峰高的比值(TR/OR)也列于表1。从表1 中可以看出，随着环氧树脂含量的增加，—OCN 基低温阶段转化率逐渐增大；当环氧树脂含量为50 wt %时，160 ℃下加热2 h 后—OCN 基基本上消耗完。这说明环氧树脂可以提高—OCN 基在

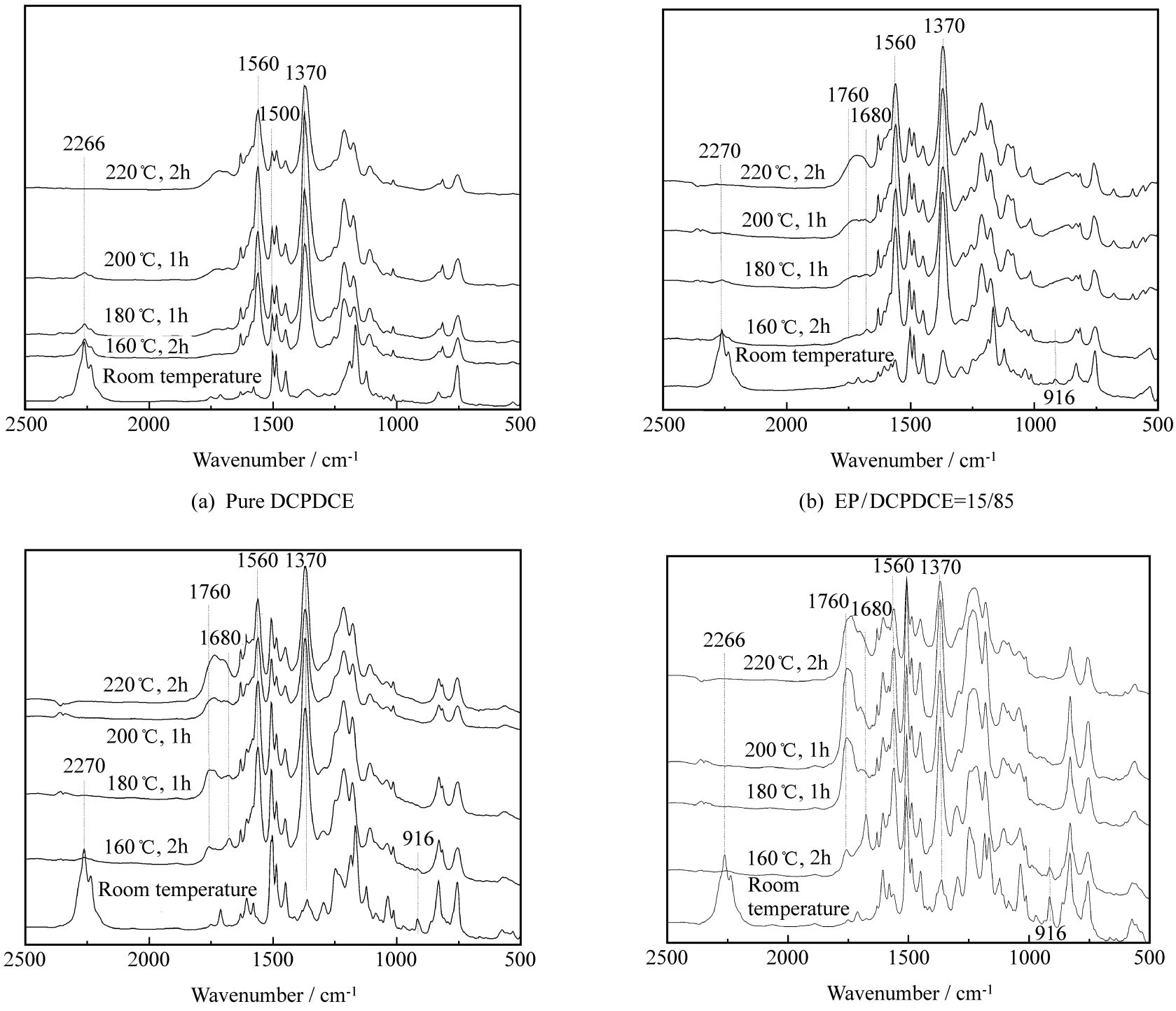


图4　EP/DCPDCE 体系固化红外跟踪

Fig.4　FTIR spectra during the cure process cycle

表1　—OCN 基在不同阶段的转化率及不同结构环之间的比例关系

Table 1　Conversion of the —OCN function group and the ratio of TR/OR

	Original DCPDCE	EP/DCPDCE = 15/85		EP/DCPDCE = 70/30		EP/DCPDCE = 50/50	
Parameter	CV*/ %	CV/ %	TR/OR	CV/ %	TR/OR	CV/ %	TR/OR
160 ℃/2 h	79.6	85.3	11.6	95.2	5.7	>99	3.7
180 ℃/1 h	80.9	92.5	7.6	>99	3.9	>99	1.4
200 ℃/1 h	89.4	>99	5.8	>99	2.8	>99	1.2
220 ℃/2 h	>99	>99	3.1	>99	2.1	>99	1.1

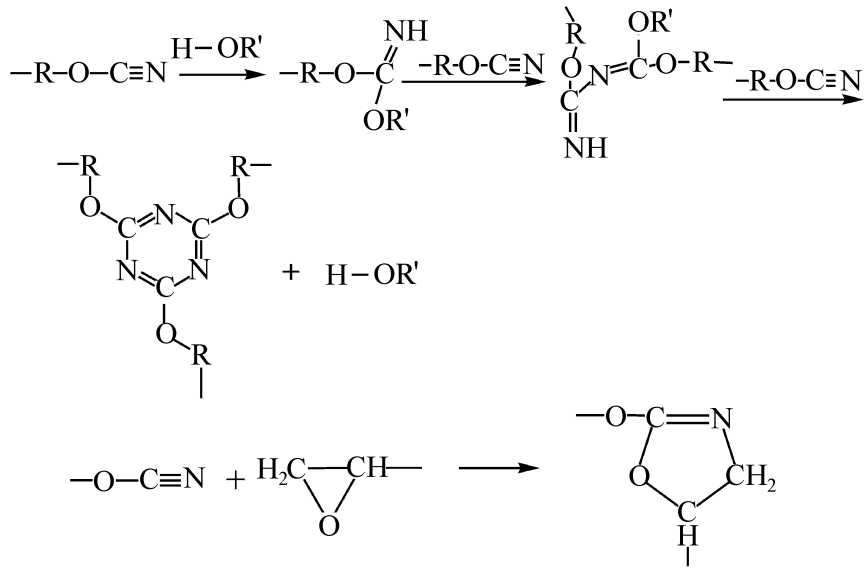
注*：CV 表示—OCN 基的转化率

低温下的固化率，降低固化温度。分析其原因可能是环氧树脂的加入降低了氰酸酯的交联密度，使原来因交联而被封在三　环形成的空穴中的单体得以释放，从而提高了转化率。另外，随着环氧树脂含

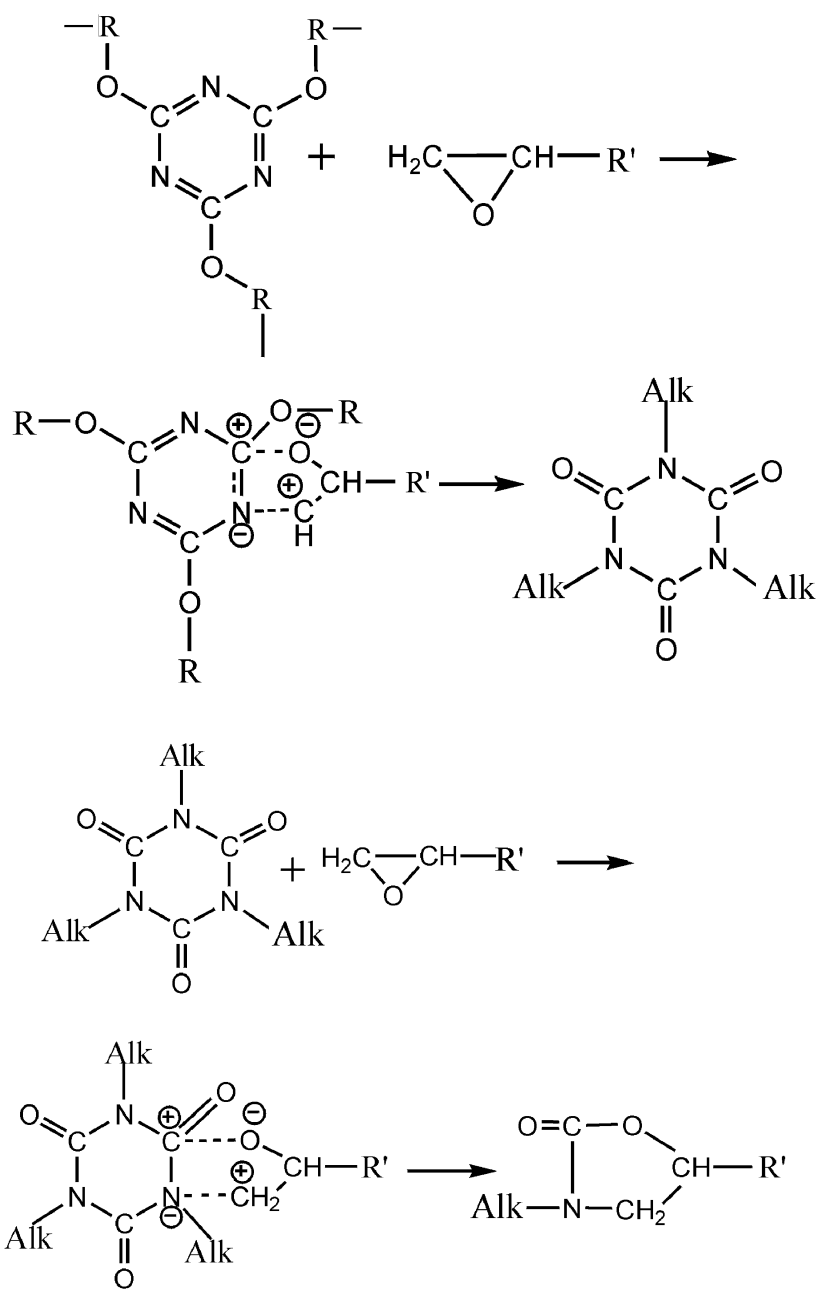
量的增加和固化温度、固化时间的增大，TR/ OR 值逐渐减小，说明环氧树脂含量、固化温度、固化时间都可以影响最终固化树脂的结构组成。

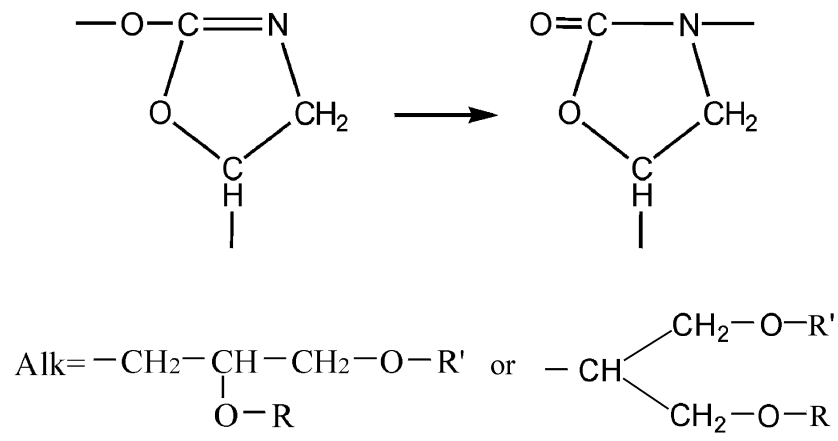
综合以上分析，认为环氧树脂和氰酸酯树脂的主要反应机理如下[1,8-10]：

(1) 低温阶段首先发生—OCN 基的三聚成环反应以及—OCN 基和环氧基生成唑啉的反应：



(2) 高温阶段发生三 环和唑啉向噁唑啉酮环转化的反应：





3 结 论

环氧 E-51 对双环戊二烯型氰酸酯三聚成环反应有催化作用，从而能够提高氰酸酯的固化速率。但当环氧树脂含量大于5 wt %时，催化作用增加不明显，而尚未反应的环氧树脂单体以及生成的唑啉会对体系起到一种稀释作用，从而降低体系的反应活性，延长凝胶时间；环氧含量为25 wt %时，催化作用和稀释作用基本平衡，改性体系的凝胶时间与纯 DCPDCE 相接近。另外，—OCN 基的低温阶段转化率随着环氧含量的增大而提高。

环氧 E-51 与双环戊二烯型氰酸酯固化时，低温阶段主要为三 环和唑啉结构的生成；随着固化温度和固化时间的增加，三 环和唑啉逐步向噁唑啉酮转化，固化树脂的最终结构构成与环氧含量、体系固化温度和固化时间有关。

参考文献：

[1] Nair C P R, Mathew D, Ninan K N. Cyanate ester resins, recent developments [J]. Advances in Polymer Science, 2001, 155: 1-99.

[2] 王结良，梁国正，赵 雯，等. 高频印刷线路板覆铜板用树脂基体的研究进展[J]. 中国塑料, 2004, 18(3): 6-10.
Wang Jieliang, Liang Guozheng, Zhao Wen, et al. Advances of some substrate materials used in high frequency printed circuit boards [J]. China Plastics, 2004, 18(3): 6-10.

[3] Chang Jer-Yuan, Hong Jin-Long. Polycyanurates modified with hydroxyl-terminated or cyanated poly (ether sulfone) [J]. Polymer, 2001, 42(4): 1525-1532.

[4] Suman N John, Kathi John, Tammishetti Shekharam. Thermoplastic modification of monomeric and partially polymerized bisphenol a dicyanate ester [J]. European Polymer Journal, 2005, 41(12): 2963-2972.

[5] Tao Qingsheng, Gan Wenjun, Yu Yingfeng, et al. Viscoelastic effects on the phase separation in thermoplastics modified cyanate ester resin [J]. Polymer, 2004, 45(10): 3505-3510.

[6] Hamerton I, Herman H, Mudhar A K, et al. Multivariate analysis of spectra of cyanate ester/bismaleimide blends and

correlations with properties [J]. Polymer, 2002, 43(11): 3381-3386.

[7] Lin Rong-Hsien, Lu Wei-Hua, Lina Chih-Wei. Cure reactions in the blend of cyanate ester with maleimide [J]. Polymer, 2004, 45(13): 4423-4435.

[8] 李文峰. 改进的卤化氰-酚法合成氰酸酯研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2004: 89-91.

[9] Bartonlomeo P, Chailan J F, Vernet J L. Curing of cyanate ester resin: A novel approach based on FTIR spectroscopy and comparison with other techniques [J]. European Polymer Journal, 2001, 4(37): 659-670.

[10] renier-Loustalot M F, Grenier P. A study of the mechanisms and kinetics of the molten state reaction of non-catalyzed cyanate and epoxy-cyanate systems [J]. European Polymer Journal, 1995, 11(31): 1139-1153.

[11] 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[J]. 复合材料学报, 2001, 18(3): 10-13.
Chen Ping, Cheng Zixia, Zhu Xingsong, et al. Study on the properties of cured compound in cyanate ester/epoxy co-curing system[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2001, 18(3): 10-13.

[12] 王结良, 梁国正, 赵 雯, 等. 液体端羧基丁腈橡胶增韧改性氰酸酯树脂[J]. 复合材料学报, 2005, 22(1): 1-5.
Wang Jieliang, Liang Guozheng, Zhao Wen, et al. Cyanate esters modified by carboxyl-terminated liquid butadiene-acrylonitrile [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(1): 1-5.

[13] artin M D, Ormaetxea M, Harismendy I, Remiro P M, Mondragon I. Cure chemo-rheology of mixtures based on epoxy resins and ester cyanates [J]. European Polymer Journal, 1999, 35(1): 57-68.

[14] 朱兴松, 刘丽丽, 程子霞, 等. 环氧树脂与氰酸酯共固化反应的研究[J]. 纤维复合材料, 2001, 8(3): 8-10.
Zhu Xingsong, Liu Lili, Cheng Zixia, et al. Study on co-curing system of epoxy resin and cyanate ester [J]. Fiber Composites, 2001, 8(3): 8-10.

[15] 任鹏刚, 梁国正, 杨洁颖, 等. 环氧改性氰酸酯复合材料工艺性研究[J]. 宇航材料工艺, 2003(5): 26-34.
Ren Penggang, Liang Guozheng, Yang Jieying, et al. Laying properties of composite with modified cyanate ester [J]. Aerospace Materials & Technology, 2003(5): 26-34.