双酚 B 型氰酸酯的制备与性能

轩立新 王志强 王洪玮

(中国航空工业集团公司 济南特种结构研究所, 济南 250023) (空军驻济南军事代表室, 济南 250023)

刘艳明

(中国航空工业集团公司 济南特种结构研究所, 济南 250023)

摘 要: 研究了碱性催化法合成非晶态双酚 B 型氰酸酯的制备工艺,利用红外光谱(FTIR)、核磁共振(NMR)、热分析(DSC)、流变仪等方法分析了双酚 B 型氰酸酯的结构性能和工艺特性,研究和测试了树脂固化物介电性能、耐热性能和力学性能. 研究结果表明,制备的双酚 B 型氰酸酯纯度高,200 ℃时的凝胶时间在 100 min 以上;该型氰酸酯具有较低的粘度($\eta_{25℃}$ = 470 mPa · s, $\eta_{40℃}$ = 210 mPa · s),适于室温树脂传递模塑(RTM, Resin Transfer Molding)成型工艺;250 ℃固化后的介电常数为 2.75,介质损耗角正切 0.007(10 GHz),玻璃化转变温度 299 ℃,弯曲强度 174 MPa,模量 3.2 GPa,综合性能优异.

关 键 词: 双酚 B 型氰酸酯; 树脂传递模塑; 耐热; 介电性能

中图分类号: TB 332

文献标识码: A **文 章 编 号**: 1001-5965(2012)05-0707-04

Synthesis and properties of bisphenol B dicyanate ester resin

Xuan Lixin Wang Zhiqiang

(Research Institute for Special Structure of Aeronautical Composite, China Aviation Industry Corporation, Jinan 250023)

Wang Hongwei

(China Airforce Representative Office in Jinan, Jinan 250023)

Liu Yanming

(Research Institute for Special Structure of Aeronautical Composite, China Aviation Industry Corporation, Jinan 250023)

Abstract: The preparation process of non-crystallized BBDCy(bisphenol B dicyanate ester resin) by alkaline catalyzer was researched. The structure and processing property of BBDCy monomer were characterized by FTIR, NMR, DSC and Rheometer. The dielectric property, heat resistance and mechanical properties of cured resin were also studied. The results show that the prepared BBDCy has high purity, and the gel time at 200 ℃ exceeds 100 min. This type of Cyanate has lower viscosity($\eta_{25℃}$ = 470 mPa · s, $\eta_{40℃}$ = 210 mPa · s), which is suitable for RTM(resin transfer molding) processing at room temperature. After cured at 250 ℃, the dielectric constant of resin is 2.75, and the dielectric loss is 0.007 at 10 GHz. The cured resin exhibits excellent comprehensive with the glass-transition temperature is 299 ℃, the flexural strength is 174 MPa and the flexural modulus is 3.2 GPa.

Key words: bisphonel B dicyanate ester resin; resin transfer molding; heat resistance; dielectric property

氰酸酯树脂通常定义为含有 2 个或 2 个以上氰酸酯(—O—C≡N)官能团的酚类衍生物. 根据其主链化学结构一般分为芳香族氰酸酯和脂肪族氰酸酯等,是继环氧树脂、双马来酰亚胺树脂后,于 20 世纪 90 年代逐渐获得推广应用和发展的一类高性能热固性树脂[1]. 因其固化物具有优

收稿日期: 2012-02-14; **网络出版时间**: 2012-05-22 15:57

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.2625.V.20120522.1557.010.html

作者简介: 轩立新(1969 -),男,山东济南人,研究员,xlxtjx@163.com.

异的介电性能、耐热性能、机械性能及耐吸湿性能等,备受国内外研究者的关注. 已商品化的氰酸酯树脂主要应用于宇航(功能透波复合材料、航空航天承力结构件)、电子(高频高 T_g 覆铜板、封装基板)和胶粘剂工业.

1963 年,德国的 E. Grigat 和 R. Putter 等人利用向酚-卤化氰混合反应体系加入碱性催化剂的方法,成功合成了芳香族和卤代烷烃氰酸酯,该合成方法的成功使氰酸酯工业化生产成为可能,目前已商品化的氰酸酯树脂均采用上述合成方法. 芳香族双官能及多官能氰酸酯如双酚 A 型氰酸酯、酚醛型氰酸酯等使用安全性高,固化产物综合性能优异,是最具实用性的一类氰酸酯树脂,多以单体、预聚体、改性体系等商品化形式提供[2]. 因双官能氰酸酯单体分子结构对称,常温下一般为结晶固体,在工程应用中须在高温或加入催化剂条件下加工为预聚体形式,通过预聚物结构的复杂性降低树脂结晶能力,提高氰酸酯的使用工艺性[3]. 国内外也开展了乙烯基化合物(如苯乙烯、甲基丙烯酸酯)、低粘度环氧树脂、单官能氰酸酯等改性氰酸酯的研究工作,用以减小树脂体系粘度[4-6]. 西北工业大学的李文峰等采用苯乙烯、二乙烯基苯等改性剂,研制了适用于室温树脂传递模塑(RTM,Resin Transfer Molding)工艺的改性双酚 A 型氰酸酯树脂体系.

本文根据氰酸酯树脂分子结构和物理状态关系,及酚类进行氰酸酯化后熔点下降的特点,使用碱性催化法制备了非对称结构的双酚 B 型氰酸酯单体,常温下为低粘度液体,可用于氰酸酯本体的室温 RTM 成型工艺,无小分子化合物和低粘度改性剂添加,可充分发挥其固化物结构优异的介电性能和耐热性能等. 另外,这种本体低粘度特性使双酚 B 型氰酸酯在预浸料及复合材料制造、双马来酰亚胺等其它热固性树脂改性、耐高温胶粘剂制备方面具有显著的工艺性能优势.

1 实验部分

1.1 主要原材料

双酚 B:自制,熔点 152 ~ 153 ℃;氯化氰:自制;三乙胺:上海试剂厂,分析纯;其它试剂均为分析纯,市售.

1.2 主要设备

四口烧瓶:5 000 mL;恒压滴液漏斗:250 mL;分液漏斗:2 000 mL;玻璃温度计:-50 ~ 100 ℃;JD90-D 型强力搅拌器;RE-52C 型旋转蒸发器;CS-501 型恒温循环水浴.

1.3 树脂制备

在配有温度计、搅拌器的四口烧瓶内加入丙酮等有机溶剂,放入冰盐浴中降温至 -20 ~ -10 ℃;加入适当配比的双酚 B 和氯化氰,搅拌状态下滴加定量三乙胺,保持反应温度不超过 -5℃,滴加完毕后继续反应 1 h. 过滤去除反应液中的三乙胺盐酸盐,树脂溶液中加入 2 ~ 3 倍量的冷水搅拌析出树脂,再分别使用 2 倍量的冷水洗涤树脂 2 次. 将树脂中的水分尽量去除,然后加入适量二氯甲烷充分溶解,将树脂溶液移入分液漏斗中振摇后静置,取下层有机相放入旋转蒸发器中蒸出有机溶剂,得到液态双酚 B 型氰酸酯树脂.

1.4 树脂固化物制备

将双酚 B 型氰酸酯浇注入金属模具中,按照 200 ℃/1 h + 220 ℃/2 h + 250 ℃/2 h 的固化工艺进行梯度固化,然后取部分试样进行 280 ℃/2 h 的固化后处理.

1.5 性能测试

红外图谱测试,涂膜法,采用 WQF-410 傅里叶红外光谱仪;核磁共振测试,采用 AV400 核磁共振波谱仪;粘度测试,采用 NDJ-79 型旋转粘度计测量树脂 25 ℃ 和 40 ℃ 下的粘度;采用 Gemini 200 型流变仪测试 180 ℃,200 ℃ 时的粘-时曲线;固化特征温度测试,DSC 法,采用 PE 公司 DSC-7 型差示扫描量热仪;玻璃化转变温度测试,DMA 法,采用 Q800 动态热机械分析仪,升温速率 10 ℃/min,氮气保护;起始热分解温度测试,TGA 法,采用 PE 公司 TGA 热失重分析仪,升温速率 10 ℃/min,氮气保护;介电参数测试,波导短路法,10 GHz,采用三厘米波导短路法介电性能测试系统;常规力学性能测试,采用 Instron model 5882 材料试验机.

2 结果与讨论

2.1 双酚 B 氰酸酯性能表征

2.1.1 红外光谱表征

图 1 为双酚 B 型氰酸酯的红外光谱图.

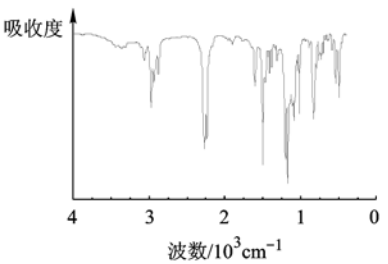


图 1 双酚 B 型氰酸酯的红外光谱图

双酚 B 经氰酸酯化后,其 3 293 cm^{-1}处的酚羟基—OH 吸收峰消失;氰酸酯—OCN 的红外特征吸收峰为 2 268 和 2 239 cm^{-1}处的强吸收峰;2 969和2 876 cm^{-1}处为甲基吸收峰,2 936 cm^{-1}处为亚甲基吸收峰;827,1 500 和 1 596 cm^{-1}处为苯环的特征吸收峰;1 764 cm^{-1}处为杂质亚胺基碳酸酯的羰基吸收峰.

2.1.2　核磁共振表征

双酚 B 型氰酸酯的 13C-NMR 谱图见图 2. 图 2中 $\delta = 108.769 \times 10^{-6}$处为—OCN 碳元素的化学位移峰.

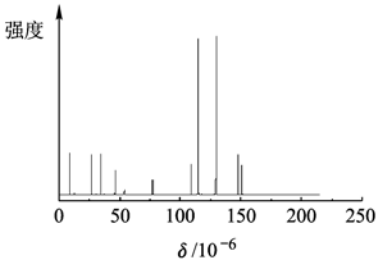


图 2　双酚 B 型氰酸酯的 13C-NMR 谱图

2.2　双酚 B 型氰酸酯的工艺性

多数氰酸酯单体为结晶固体,但熔点均低于其原料酚的熔点. 如聚碳级双酚 A 的熔点为 158 ℃,酯化后的双酚 A 型氰酸酯熔点为 80 ℃左右. 氰酸酯在其熔点温度以上为低粘度液体,并有可形成过冷液的特点;由于氰酸酯结晶能力较强,随放置时间的延长,过冷液仍会析出晶体,因此氰酸酯一般需经过高温长时间的预聚处理,才能形成稳定的胶液,获得良好的使用工艺性. 氰酸酯预聚体的室温粘度较高,一般在几十到几百 Pa · s,需加入有机溶剂或提高温度条件下使用. 笔者深入研究了氰酸酯分子结构与其物性关系,提出通过双酚 B 等非对称主链结构降低氰酸酯结晶能力,以得到非晶态、低粘度氰酸酯的思路. 双酚 A 型氰酸酯和双酚 B 型氰酸酯的分子结构见图 3.

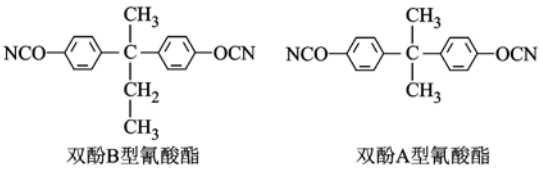


图 3　两种类型氰酸酯树脂的分子结构

2.2.1　双酚 B 型氰酸酯的粘度特性

双酚 B 常温下为白色结晶固体,熔点约 153 ℃;经氰酸酯化后,得到的双酚 B 型氰酸酯常温下为低粘度液体,其粘-温关系曲线见图 4.

采用旋转粘度计测试双酚 B 型氰酸酯的 $\eta_{25℃} = 470$ mPa · s,$\eta_{40℃} = 210$ mPa · s,适于室温 RTM 工艺操作. 因双酚 B 型氰酸酯中无需加入其它活性稀释剂,其粘度性能可保持在一个月内无变化,相对其它高性能 RTM 工艺树脂(常温下粘度适用期约 40 h)具有无可比拟的工艺优势.

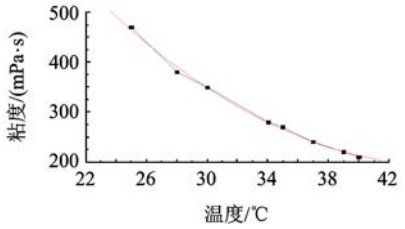


图 4　双酚 B 氰酸酯的粘-温关系曲线

2.2.2　双酚 B 型氰酸酯的等温粘度曲线

图 5、图 6 分别为流变仪测试的双酚 B 型氰酸酯在 180 和 200 ℃下的等温粘时曲线. 可见,双酚 B 型氰酸酯即使在 200 ℃高温下仍具有 1.5 h 以上的低粘度保持期. 同时也说明制备的双酚 B 型氰酸酯 200 ℃凝胶时间长,具有很高的纯度.

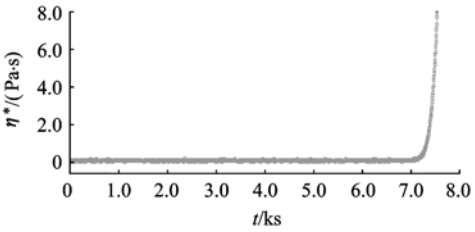


图 5　双酚 B 氰酸酯 180 ℃等温流变曲线

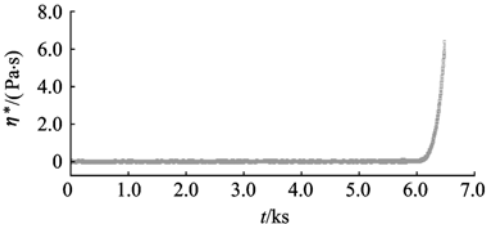


图 6　双酚 B 氰酸酯 200 ℃等温流变曲线

2.3　双酚 B 型氰酸酯的固化工艺与性能

2.3.1　DSC 曲线分析

双酚 B 型氰酸酯在不同升温速率条件下的 DSC 曲线特征反应温度见表 1.

表 1　不同升温速率下 DSC 反应温度

升温速率/(℃ · min^{-1})	温度/℃		
	T_i	T_p	T_f
5	263	289	313
10	278	306	329
15	285	318	338
20	290	326	348

注:T_i—起始反应温度;T_p—固化温度;T_f—后处理温度.

根据表 1 数据可得到外推至升温速率 $\beta = 0$ 时,树脂的固化工艺温度分别为 $T_i = 256$ ℃,$T_p = 280$ ℃,$T_f = 303$ ℃(见图 7). 表明双酚 B 型氰酸酯

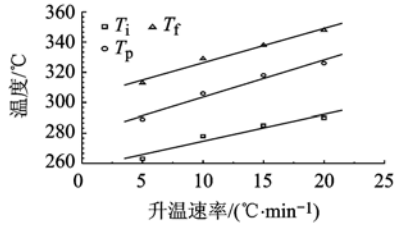


图 7 DSC 外推固化特征温度

反应活性低,需在较高温度下发生固化反应.

2.3.2 固化性能与固化工艺的优化

参照 DSC 外推法的特征固化温度,通过固化试验与性能比较,优化双酚 B 型氰酸酯的固化制度为 200 ℃/2 h + 220 ℃/2 h + 250 ℃/2 h,后处理工艺为 280 ℃/2 h,并比较了后处理前后的固化物性能,见表 2. 不同固化条件下的 DMA 测试曲线分别见图 8、图 9.

表 2 不同固化条件下的固化物性能比较

项目	固化条件		测试方法
	250 ℃/2 h	280 ℃/2 h	
ε	2.74	2.75	波导短路法,10 GHz
$\tan\delta$	0.007	0.006	
T_g/℃	299	297.6	DMA($\tan\delta$)
后固化温度/℃	424.7	422.2	TGA
σ_f/MPa	174	153	GB/T 1449
E_f/GPa	3.2	3.3	

注:ε—介电常数;$\tan\delta$—介电损耗;T_g—玻璃化温度;σ_f—弯曲强度;E_f—弯曲模量.

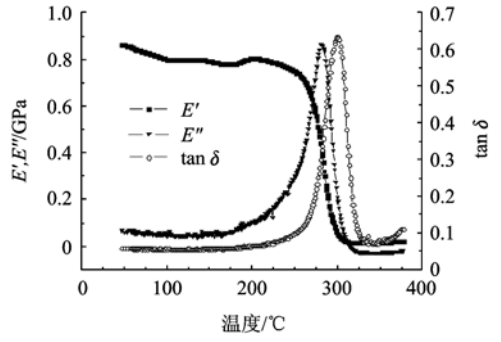


图 8 双酚 B 氰酸酯 250 ℃/2h 固化产物 DMA 曲线

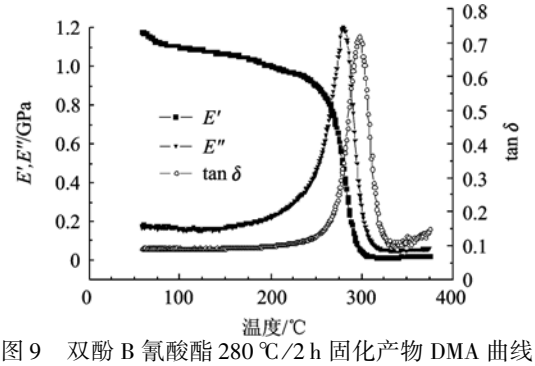


图 9 双酚 B 氰酸酯 280 ℃/2 h 固化产物 DMA 曲线

从介电性能和耐热性能测试数据分析,双酚 B 型氰酸酯经 250 ℃/2 h 后已基本固化完全,不需增加 DSC 外推的 280 ℃甚至 300 ℃的固化和后处理温度. 这可能是由于固化过程中空气中的微量水分对双酚 B 型氰酸酯的聚合反应起到的催化效果.

由表 2 数据可见,除单体的工艺粘度性能外,双酚 B 型氰酸酯因分子量略大(—CH_2CH_3 > —CH_3),相对双酚 A 型氰酸酯固化物的 T_g(270 ℃ ~289 ℃)稍高,总体来说,两型氰酸酯固化物的介电性能、耐热性能及力学性能相当.

3 结 论

1)采用碱性催化法成功合成了非对称结构的双酚 B 型氰酸酯,该型树脂具有显著的低粘度特性,在 25 ℃ ~40 ℃范围内,使用旋转粘度计测试的粘度为 210 ~470 mPa · s,适于室温 RTM 工艺操作,与分子结构设计的初衷相吻合.

2)制备的双酚 B 型氰酸酯纯度高,在 200 ℃高温下凝胶时间可达 1.5 h 以上,工艺操作期长,有利于和其它热固性树脂及热塑性树脂的改性.

3)制备的双酚 B 型氰酸酯可在 250 ℃成型固化,固化物介电性能(ε = 2.74, $\tan\delta$ = 0.007, 10 GHz)、耐热性能(T_g = 299 ℃,后固化温度为 424.7 ℃)、力学性能(σ_f = 174 MPa, E_f = 3.2 GPa)优良,与双酚 A 型氰酸酯固化物综合性能相当.

参考文献(References)

[1] Shimp D A, Christenson J R, Ising S J. Cyanate ester-anemerging family of versatile composite resins[C]//34th International SAMPE Symposium and Exhibition. Michigan: Society for the Advancement of Material and Process Engineering, 1989, 34(1): 222 - 233

[2] Hammerton I. Chemistry and technology of cyanate esters[M]. London: Chapman & Hall, 1994: 208 - 218

[3] 王志强,王婧婧,刘艳明,等. 氰酸酯树脂改性及其复合材料性能[C]//第十三届全国复合材料学术会议论文集. 北京:航空工业出版社,2004: 478 - 481
Wang Zhiqiang, Wang Jingjing, Liu Yanming, et al. The properties of modified polycyanurate ester resin and composites[C]// NCCM-13. Beijing: Aviation Industry Press, 2004: 478 - 481(in Chinese)

[4] H D, Kubens R, Heine H. Hardenable mixtures containing polyfunctional aromatic cyanic acid esters: USA, 4116946[P]. 1978-09-26

[5] Holte M D. Terpolymer from (1) a poly(vinylbenzylether) of a polyphenol (2) a cyanate ester of a polyphenol and (3) alkenyl aryl compound: USA, 4777226[P]. 1986-06-12

[6] Hefner Jr Robert E. Polymer modified cyanate mixture and epoxy resins thereof: USA, 4546131[P]. 1985-08-08

(编 辑:文丽芳)