

氰酸酯 - 环氧树脂共固化物性能的研究

马军鹏 李齐方*

北京化工大学材料科学与工程学院，北京 100029

关键词：氰酸酯树脂 环氧树脂 耐热性 介电性

氰酸酯树脂是一类具有低介电常数、介电损耗小、耐热性很高等综合性能优异的树脂，它可受热后直接聚合或与环氧树脂等化合物发生共聚反应。用氰酸酯树脂固化环氧树脂制得的复合材料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。

1. 实验部分

1.1 原料

溴化环氧树脂，LZ8008 型 Ciba-Geigy，工业级，广州宏昌电子材料工业有限公司提供；氰酸酯，BADCY 预聚体，济南 637 所提供；辛酸锰，自制。

1.2 共固化物的制备

将制备好的树脂在 40 ~ 110 的烘箱中搅拌抽真空脱气，将脱气充分的粘稠状共混物倒入金属模具中，在 140 /1h + 200 /2h 条件下固化。按国标 GB3354 - 84、GB1042 - 79 分别测试固化树脂拉伸、冲击性能。

2. 结果与讨论

2.1 试验配方及试验结果

Table 1 The properties of cured epoxy/cyanate blend

配方/编号	L0	L1	L2	L3	L4	L5
环氧树脂/氰酸酯	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50
拉伸强度/MPa	59.7	52.5	54.6	57.8	59.9	60.8
冲击强度/(KJ·m ⁻²)	27.6	8.7	12.2	14.4	15.8	16.0

注：北京科技新星资助

标准号：9558101200

*通讯联系人：李齐方，1968 年出生，博士，教授，博士生导师

介电常数/(1MHz)	3.9	3.2	3.0	2.8	2.6	1.8
介电损耗(1MHz)	0.163	0.155	0.151	0.147	0.134	0.130
T _g /	118	120	123	128	143	148

2.2 氰酸酯的添加量对共混体系性能的影响

2.2.1 对玻璃化温度的影响

由 Table1 可以看出,随着 CE 质量分数的增加,共固化物的 T_g 上升。其原因主要是环氧树脂与氰酸酯的固化反应一般分为氰酸酯自聚形成三嗪环,氰酸酯与环氧基反应形成恶唑啉结构和环氧基自身的聚醚反应等三个相互独立的阶段,而恶唑啉结构在加热条件下可以快速发生异构化反应生成恶唑烷酮^[1-3],随着 CE 增加,聚固化物结构中三嗪环结构增加,由于三嗪环是对称共振结构,又具有三官能度的交联状结构,使体系的结构更加稳定,从而使得共固化物的 T_g 上升。

2.2.2 对体系力学性能的影响

由Table1可知,加入少量氰酸酯时,由于氰酸酯树脂自聚反应所生成的三嗪环结构规整,结晶度高,再加上交联密度较大,使材料的韧性不足,这就使的体系的冲击强度随之降低。但随着氰酸酯的增加,两者之间发生反应生成的恶唑啉酮等杂环结构,降低了三嗪环的交联密度,提高固化树脂的韧性,同时又具有较高的刚性,这也就使体系的冲击强度开始增加。而体系的拉伸强度基本变化不大。

2.2.3对介电性能的影响

由Table1可以看出,随着氰酸酯含量的增加,介电常数和介电损耗随之相应的减少。这是由于氰酸酯自聚生成的三嗪环是一对称结构,在外电场作用下对极化松弛不敏感,表现出极低的介电常数和介电损耗,故而体系中氰酸酯质量分数增加,可较大幅度地降低树脂的介电性能。

2.3 氰酸酯/环氧树脂共固化物的热失重

由Fig 1可知,低溴环氧树脂在110 左右就开始分解,放出HBr气体。而在不同比例组成的氰酸酯/低溴环氧树脂体系中,样品的起始失重温度(T_{di})几乎没有

差别均为210 左右，分解速率最大时的温度 (T_{dp}) 大于310 。这是由于固化树脂体系中含有苯环、三嗪环等耐热基团，且交联密度较大，因而具有很好的耐热性。但残碳量随着氰酸酯含量的增加而增加。因为聚氰酸酯是一种芳香程度很高的交联网络结构，比较容易碳化，所以氰酸酯含量越多其残碳量越高。另外，溴的引入虽能使环氧树脂有较好的阻燃性，但是降低了树脂体系的热分解温度^[4]，分解反应生成的HBr进一步促进了树脂的热裂解与氧化，所以随着低溴环氧树脂的加热失重曲线越来越陡，在很窄的温度区间内很快失重。

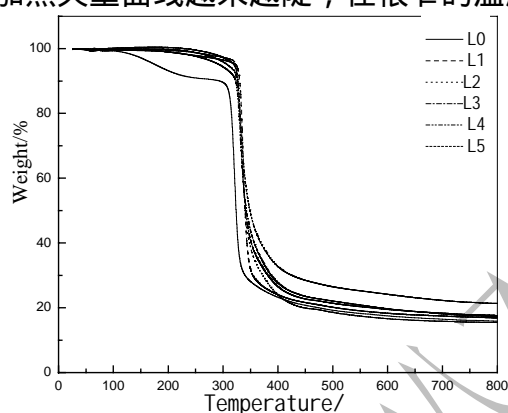


Fig 1 Weight residue cures of cured epoxy/cyanate

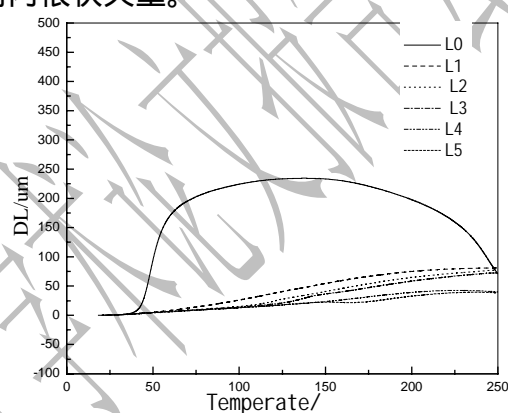


Fig 2 The relation between the deformation of cured epoxy/cyanate with temperature

2.4 氰酸酯/环氧树脂共固化物的热机械分析

由Fig 2可知，纯环氧树脂在30 左右开始膨胀，最大形变量达到240μm。而在加入氰酸酯树脂后，固化树脂体系的形变量急剧下降，并在70 左右才开始有较大的膨胀。另外，随着氰酸酯含量的增加，体系的最大形变量逐渐减少，固化树脂的耐热性和尺寸稳定性也越来越好，但当含量到达40%时，再增加氰酸酯树脂的含量对固化树脂体系的热稳定性影响不大。这是由于固化体系中含有苯环、三嗪环等耐热基团，且交联密度较大，因而具有良好的耐热性。

3.结论

研究结果表明，氰酸酯与环氧树脂共聚将降低环氧树脂某些方面的性能，如冲击性能的下降，但是氰酸酯的添加，改善了环氧树脂的耐热性和尺寸稳定性，大

幅提高了树脂玻璃化转变温度和起始分解温度，同时极大的降低了环氧树脂的介电常数和介电损耗，并且降低了纯氰酸酯的使用成本。通过适当调整两者的配比，可获得综合性能较优良的树脂材料，以满足特定的需求。

参考文献

- [1] L.M.F. Grenier, L.Christine. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 1997, 35(15):3101
- [2] L.M.F. Grenier, L.Christine. Eur. Polym. J., 1995, 31(11): 1139
- [3] 陈平, 唐忠鹏, 王秀杰. 材料研究学报, 2004, 18(3): 265
- [4] 纪丽, 阎红强, 戚国荣. 浙江大学学报(理学版), 2003, 30(6): 657

A STUDY ON THE PROPERTIES OF CURED COMPOUND IN CYANATE ESTER/EPOXY CO-CURING SYSTEM

Ma Junpeng Li Qifang

College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical
Technology, Beijing, 100029

Abstract: Epoxy resin was modified by cyanate ester resin, and the modified resin system was analyzed by DSC and TGA. Dielectric and mechanical properties of resin system made up of various cyanate modified epoxy resin were studied. In addition, thermostability of co-curing system was also studied by TMA. The modified system showed much higher thermostability. Inclusion of 40% cyanate resin led to 20% and 90% increase in T_g and initiative temperature of decomposability(T_{di}), respectively added up to 143 and 210. In addition, deformation decreased more than 80%, only reached 39um. At the same time, Glass transition temperature increased with increasing content of cyanate, dielectric performance and impact strength were improved.

Key words: cyanate ester epoxy thermostability dielectric performance