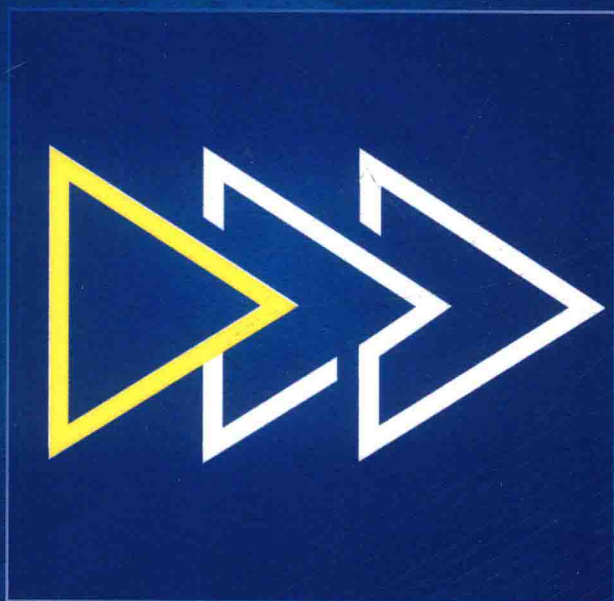


氰酸酯树脂应用研究

祝保林 编著



科学出版社

氰酸酯树脂应用研究

祝保林 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书以国内外氰酸酯树脂研究领域大量的学位论文、期刊论文、会议论文及专利文献为基础,阐明了氰酸酯树脂的应用现状;重点介绍了目前国内外针对氰酸酯树脂在应用方面的缺陷,采用的不同改性方法、工艺,以及改性后新材料的性能。全书共6章,包括绪论、双马来酰亚胺改性氰酸酯树脂、热塑性树脂改性氰酸酯树脂、不饱和双键化合物改性氰酸酯树脂、弹性体改性氰酸酯树脂和纤维改性氰酸酯树脂。

本书借鉴国内外相关领域的研究成果,对氰酸酯树脂改性前后理化性能的变化、添加剂的预处理、成型工艺等方面进行了阶段性总结,可作为材料学相关研究领域的基础性资料,也可作为教材供相关专业的本科生和研究生参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

氰酸酯树脂应用研究/祝保林编著. —北京:科学出版社, 2017.3

ISBN 978-7-03-052095-1

I. ①氰… II. ①祝… III. ①聚异氰酸酯—应用—研究 IV. ①O633.4

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第050378号

责任编辑:祝 洁 孙静惠/责任校对:杜子昂

责任印制:张 伟/封面设计:迷底书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2017年3月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2017年3月第一次印刷 印张:15 1/2

字数:310 000

定价:90.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

氰酸酯树脂 (CE) 是继环氧树脂 (EP) 和双马来酰亚胺树脂 (BMI) 之后出现的一种新的高性能热固性树脂, 对氰酸酯的研究当前已形成了“氰酸酯化学”学科。

CE 不仅具有优异的理化性能, 还具有良好的工艺性, 可与多种热塑性树脂、橡胶弹性体共混, 也可与 EP 或 BMI 共聚, 从而满足应用方面的不同要求。在工艺性方面, CE 可灵活地适应多种成型工艺。与 EP 和 BMI 相比, CE 的力学性能与两者相当, 耐热性略低于 BMI 而高于 EP, 耐候性优于 EP 和 BMI。因此, CE 既综合了 EP 与 BMI 的优点, 又在某些理化性能及工艺性等方面超过了它们。正是由于这些独特优势, CE 在航空航天、电子工业、胶黏剂制造、阻燃材料、光学材料、医用材料等领域得到了广泛应用。

国外对 CE 的开发不仅起步较早, 而且研究力度较大。20 世纪 70 年代, 已实现了氰酸酯的商品化及在印刷电路板中的应用。但由于对 CE 固化机理不甚明了, 其在应用方面有所停滞。1986 年, Ciba 公司的 Shimp 首先发现了 CE 固化的高效催化剂, 解决了 CE 单体的聚合问题, 并明晰了其聚合机理, 从而为 CE 及其复合材料的研究和应用奠定了理论基础。到目前为止, 国外不仅掌握了大量不同结构氰酸酯的合成技术, 而且部分产品已实现了工业化生产。

我国对 CE 的研究起步较晚, 20 世纪 90 年代中期才有相关领域的介绍性报道, 经过 20 多年的发展, 目前已接近国际水平。当前, CE 及其复合材料的研究单位有北京航空材料研究院、西北工业大学、西北大学、哈尔滨理工大学、华南理工大学、哈尔滨工程大学、浙江大学、同济大学、渭南师范学院等十多家。在生产方面, 能够生产氰酸酯单体的单位除了中国航空工业济南第 637 研究所, 还有西北工业大学、山东济南 621 厂、上海慧峰科贸有限公司、上海雅本化学公司、上海仰天生物科技公司、浙江上虞盛达生物化工有限公司、中国科学院成都有机化学有限公司、北京玻璃钢研究设计院和北京航空材料研究院先进复合材料国防科技重点实验室等。我国在 CE 改性方面, 不仅涉及了热固性树脂、热塑性树脂、含不饱和双键化合物、橡胶弹性体、纤维、晶须等研究领域, 而且在应用方面也卓有成效, 但与发达国家相比, 仍然有许多不足。为了在我国更广泛地开展 CE 的基础研究和应用开发, 也为了更进一步将 CE 研究推向新的高潮, 渭南师范学院军民两用材料重点实验室课题组组织人员编写了本书。

在编写本书过程中，渭南师范学院丁德科教授、王君龙教授，浙江大学梁国正教授等审阅了初稿，提出了许多宝贵意见；梁国正教授的科研团队在编著过程中提供了许多数据及技术支持，在此，课题组全体同仁表示衷心感谢！特别要提出的是我国多年来在 CE 及其复合材料方面的研究者，正是他们的工作为本书的编写提供了基础资料，对他们也表示衷心感谢。

由于 CE 发展迅猛，内容极为丰富，且在我国研究仍处于起步阶段，加之编者水平有限，书中难免出现一些纰漏，敬请学者同仁批评指正！

编 者

2016 年 11 月

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 氰酸酯树脂简介	1
1.1.1 氰酸酯树脂的合成	2
1.1.2 氰酸酯树脂的性能	5
1.1.3 氰酸酯树脂的反应	11
1.1.4 氰酸酯树脂的发展历程	14
1.2 氰酸酯树脂的特性	15
1.3 氰酸酯树脂的应用	16
1.3.1 在改性剂方面的应用	16
1.3.2 在雷达罩中的应用	17
1.3.3 在宇航结构部件中的应用	17
1.3.4 在高性能印刷电路板中的应用	18
1.3.5 在隐身材料中的应用	19
1.3.6 在人造卫星上的应用	19
1.3.7 在耐高温有机胶黏剂方面的应用	20
1.3.8 在阻燃材料方面的应用	23
1.3.9 氰酸酯树脂在电子封装领域的应用	23
1.3.10 在其他方面的应用	24
1.4 氰酸酯树脂在应用方面的发展趋势	24
1.5 氰酸酯树脂的改性现状	27
1.5.1 采用橡胶类弹性体改性	27
1.5.2 互穿聚合物网络改性氰酸酯	28
1.5.3 氰酸酯与环氧树脂的共聚改性	30
1.5.4 氰酸酯与热塑性树脂和橡胶弹性体的共混改性	31
1.5.5 采用无机刚性填料改性	33
1.6 增韧机理	34
1.6.1 早期定性的增韧机理	34
1.6.2 增韧机理的分类化和模型化	36

1.6.3 增韧机理的微观化和量化	39
参考文献	40
第2章 双马来酰亚胺改性氰酸酯树脂	50
2.1 聚酰亚胺树脂的发展	50
2.1.1 聚酰亚胺树脂简介	50
2.1.2 BMI 的结构与合成	52
2.1.3 聚酰胺酸的酰亚胺化新工艺	55
2.1.4 马来酰亚胺结构材料的发展	57
2.2 BT 树脂	58
2.2.1 新型 BT 树脂的合成	58
2.2.2 BT 树脂的新发展	63
2.3 CE/BMI 共聚机理	65
2.3.1 BMI 与 CE 直接共聚反应	65
2.3.2 BMI 和 CE 互穿网络结构	66
2.3.3 BT 树脂的环状聚合结构反应	68
2.3.4 Barton 烯丙基 CE 与 BMI 共聚反应机理	68
2.3.5 闫红强的新型含萘 CE/BMI 固化反应机理	70
2.3.6 方芬的 CE/BMI 三步聚合反应	72
2.4 CE/BMI 固化动力学	74
2.5 CE/BMI 共聚物 (BT 树脂) 的合成、性能及应用	76
2.5.1 BT 树脂的应用领域	76
2.5.2 新型 BMI 和 CE 的合成	76
2.5.3 新型 BT 树脂耐热性能的研究	77
2.5.4 BT 树脂的特性	78
2.5.5 双马来酰亚胺树脂改性氰酸酯树脂的研究	79
2.5.6 双马来酰亚胺三嗪环树脂的应用	79
2.5.7 热固性树脂改性氰酸酯树脂	80
2.6 CE/BMI/EP 固化机理及性能	81
2.6.1 固化工艺对三元体系性能的影响	82
2.6.2 CE/BMI/EP 共聚机理	85
2.6.3 CE/BMI/EP 共固化动力学	88
2.6.4 CE/BMI/EP 共聚物的性能	89
2.6.5 CE/EP/BMI 三元改性体系	91
2.7 BT 树脂的其他改性	93
2.7.1 BT 树脂的改性研究	93

2.7.2 烯丙基物对 BMI/CE 的改性	94
2.7.3 双烯封端棒状聚酰亚胺和聚苯醚对 BMI/CE 的改性	94
2.7.4 改性剂对 BMI/CE 的改性	94
参考文献	95
第 3 章 热塑性树脂改性氰酸酯树脂	101
3.1 基本概况及其发展	101
3.1.1 改性体系对共混物性能的影响	101
3.1.2 相形态和相分离对改性效果的影响	103
3.2 热塑性聚苯醚改性 CE	107
3.2.1 PPO 用量对共混体系性能的影响	107
3.2.2 增韧机理研究	108
3.3 热塑性聚醚酰亚胺改性 CE	110
3.3.1 PEI 改性 CE 体系的反应诱导相分离	110
3.3.2 CE/PEI 的力学性能和断面形态	112
3.3.3 CE/PEI 的介电性能	114
3.4 聚醚型聚氨酯预聚体改性 CE	115
3.4.1 BCE/BA 的静态力学性能	115
3.4.2 BCE/BA 的动态力学性能	115
3.4.3 BCE/BA 体系的耐热性	116
3.5 聚乙烯基吡咯烷酮改性 CE	117
3.5.1 改性 BADCy 的力学性能	117
3.5.2 固化树脂的吸湿性能	118
3.5.3 湿热老化对力学性能的影响	119
3.6 改性体系性能比较及存在的问题	120
3.7 甲基丙烯酸甲酯改性氰酸酯树脂	125
3.7.1 同步合成法与异步合成法	125
3.7.2 同步合成法与异步合成法对 BADCy/MMA-IPN 力学性能的影响	126
3.7.3 MMA 质量分数对 BADCy/MMA-IPN 力学性能的影响	127
3.7.4 MMA 质量分数对体系密度的影响	128
3.7.5 红外图谱分析	128
3.7.6 DSC 图谱分析	129
3.8 苯乙烯改性氰酸酯树脂	130
3.9 丙烯腈改性氰酸酯树脂	131
3.9.1 同步合成法与异步合成法对 BADCy/AN-semi-IPN 力学性能的影响	131
3.9.2 AN 质量分数对 BADCy/AN-semi-IPN 力学性能的影响	132

3.10 三种热塑性树脂改性氰酸酯树脂的性能对比	133
3.10.1 改性用热塑性树脂的选择	133
3.10.2 改性体系的力学性能	134
3.10.3 改性体系的玻璃化温度	134
3.10.4 相分离过程中的 CE 转化率	134
3.10.5 PMMA/CE 改性体系的相图	135
3.10.6 PMMA/CE 改性体系的相结构	136
3.10.7 催化剂对改性体系相结构的影响	137
3.10.8 不同固化温度下改性体系的相结构	138
参考文献	140
第 4 章 不饱和双键化合物改性氰酸酯树脂	144
4.1 CE/St 改性体系	144
4.1.1 反应性及动力学参数	144
4.1.2 CE/St 的性能	147
4.1.3 CE/St/二乙烯基苯的性能	148
4.2 CE/MMA 改性体系	151
4.2.1 MMA 质量对 IPN 力学性能的影响	151
4.2.2 MMA 质量分数对 IPN 体系密度的影响	151
4.2.3 IPN、CE、PMMA 的力学性能对比	152
4.3 CE/MMA/St 改性体系	152
4.3.1 静态力学性能	152
4.3.2 动态力学性能	155
4.3.3 热性能分析	156
4.3.4 改性体系的吸湿性能	157
4.4 CE/MMA/St/E-玻璃布	159
4.4.1 力学性能和介电性能	159
4.4.2 后处理对复合材料性能的影响	161
4.4.3 改性体系的吸湿性能	162
4.4.4 湿热老化对断面形貌的影响	162
4.4.5 含不饱和双键的化合物改性氰酸酯树脂	163
4.5 性能比较及存在的问题	164
4.5.1 含不饱和双键化合物改性 CE	164
4.5.2 含不饱和双键的化合物改性氰酸酯树脂的不足	164
参考文献	165

第 5 章 弹性体改性氰酸酯树脂	168
5.1 研究进展及增韧机理	168
5.1.1 研究进展	168
5.1.2 增韧机理	170
5.2 BADCy/CTBN 改性体系	172
5.2.1 固化工艺	172
5.2.2 反应体系特性	172
5.2.3 静态力学性能	174
5.2.4 动态力学性能	175
5.2.5 热性能分析	175
5.2.6 介电性能	176
5.2.7 微相结构及增韧机理	177
5.3 DCPDCE/CTBN 改性体系	179
5.3.1 CTBN 对固化温度的影响	179
5.3.2 静态力学性能	179
5.3.3 动态力学性能	180
5.3.4 断面微观结构	180
5.3.5 耐湿热性能	181
5.4 BADCy/CTBN/玻璃纤维改性体系	181
5.4.1 固化树脂的性能	181
5.4.2 复合材料的力学性能	183
5.5 不同弹性体改性 CE 的性能比较	183
5.5.1 不同弹性体对共混物力学性能的影响	184
5.5.2 CTBN 用量对共混物力学性能的影响	185
5.5.3 不同 CE/弹性体共混物热性能的分析	186
参考文献	188
第 6 章 纤维改性氰酸酯树脂	190
6.1 纤维的特点及其改性研究进展	190
6.1.1 纤维的特点	190
6.1.2 改性 CE 研究进展	196
6.2 玻璃纤维和碳纤维改性 CE 的性能比较	201
6.2.1 CE/玻璃布 (EW210) 的性能	201
6.2.2 CE/S ₂ 及 CEm/S ₂ 的力学性能	202
6.2.3 两种纤维改性 CE 的性能比较	203
6.2.4 纤维改性 CE 的微观结构	205

6.3 缓冲层对 BADCy/T300 性能的影响	206
6.3.1 E51 涂层对 BADCy/T300 力学性能的影响	206
6.3.2 BADCy/T300 的断口 SEM 分析	207
6.4 HF-1/F-48/M40JB 复合材料	208
6.4.1 催化共聚体系的反应性	208
6.4.2 热熔法缠绕复合材料的性能	210
6.5 HF-1/E51/CF 复合材料	210
6.5.1 复合材料的吸湿行为	211
6.5.2 湿热环境对复合材料力学性能的影响	211
6.5.3 湿热环境对复合材料破坏模式的影响	212
6.6 BADCy/E51/M40J 复合材料	213
6.6.1 复合材料成型工艺	213
6.6.2 复合材料力学性能	214
6.6.3 环境对复合材料性能的影响	214
6.7 BADCy/M40-T300 复合材料	215
6.7.1 复合材料纵向拉伸性能	216
6.7.2 复合材料弯曲性能	217
6.7.3 复合材料层间剪切强度	218
6.8 三种碳纤维改性 BADCy 的性能比较	221
6.8.1 力学性能	222
6.8.2 耐水煮性	223
6.8.3 耐高温冲击性	224
6.8.4 耐紫外线	224
6.9 玻璃纤维增强氰酸酯树脂基复合材料的介电性能	225
6.9.1 玻璃纤维增强树脂基复合材料介电性能的影响因素	225
6.9.2 树脂基体选择对介电性能的影响	225
6.9.3 界面对介电性能的影响	226
6.9.4 吸湿性对复合材料介电性能的影响	228
6.9.5 温度对复合材料介电性能的影响	230
6.9.6 玻璃纤维增强树脂基复合材料介电性能研究进展	231
参考文献	233

第 1 章 绪 论

1.1 氰酸酯树脂简介

高性能树脂基复合材料广泛地应用于航空航天、汽车、电子、建材等各个行业的各个方面。随着科技的发展,这些行业对新型材料的发展提出了更高的要求,要求其器件质量轻,可靠性好,尺寸稳定性好,这与复合材料中所用的基体树脂有着决定性的关系。基体树脂在复合材料中起着把纤维黏结在一起并传递载荷的作用,树脂的耐热性、韧性、耐湿热性、强度和耐化学介质性等是决定复合材料性能的关键。环氧树脂因其良好的综合性能和工艺性在复合材料工业中曾有着不可替代的作用,目前国内外广泛使用的热固性树脂仍以环氧树脂为主,但环氧树脂存在着耐湿热性差和韧性差的缺点。国外的著名复合材料公司都在致力于高性能树脂基体的开发,并已取得了一定的成果^[1]。

就电子工业而言,卫星通信、手提电脑、移动通信和信息产业的进一步发展,对电子产品的性能要求越来越高,高频的应用也更为普遍。新型产品性能的提高,很大程度上依赖于基板的介电性能^[2]。一般来说,相对介电系数越小,信号的传输速度越快;介电损耗因数越小,信号在传输过程中的损耗功率保持一定时,允许传输的频率就越高,即信号在相同的频率下,介电损耗值就越小,信号传输过程中失真率就越低。因此,随着电子产品向薄、轻、小型化的发展和传输频率向高频(准微波带, GHz)方向的发展,开发高性能树脂基体势在必行。

氰酸酯树脂(cyanate ester resin, CE)以其优越的结构特点、加工工艺及与其他树脂相容性好的特点,在众多高性能树脂中综合性能名列前茅。结构特点赋予其优良的电绝缘性能,极低的吸湿率,较高的耐热性,优良的尺寸稳定性,良好的力学性能,以及与环氧树脂(EP)相近的成型工艺性等。氰酸酯树脂适用于模压、树脂传递模塑、热压罐、缠绕和挤拉等各种成型工艺,既可作为功能材料,又可作为结构材料,在电子、航空航天、电器绝缘、涂料、胶黏剂、光学仪器、医疗器材等诸多领域获得了广泛的应用,是一类继环氧树脂、聚酰亚胺、双马来酰亚胺之后的高性能复合材料树脂基体^[3, 4]。

氰酸酯树脂通常定义为分子中含有两个或两个以上的氰酸酯官能团的酚衍生物。早在 19 世纪,就有人设想通过次氯酸酯与氰化物反应或通过酚盐化合物与卤化氰反应制得氰酸酯,但未获成功,得到的只是异氰酸酯或其他化合物。直到 20 世

纪 60 年代初, Parvatareddy^[5]和 Bogan^[6]才首次制得真正的氰酸酯树脂。1963 年德国化学家首次发现了采用酚类化合物与卤化氰合成氰酸酯的简单方法。但是, 当时对氰酸酯合成反应的影响因素及其聚合的机理不甚了解, 从而影响了氰酸酯的加工性能和使用, 使氰酸酯推广和应用受到很大限制。1976 年 Miles 公司推出的 70% 氰酸酯丁酮溶液产品用于电子工业, 但在 1978 年就被迫退出市场。其原因是它在蒸汽焊接浸泡测试中性能不稳定。直至 20 世纪 80 年代各公司才开发出具有商品实用价值的氰酸酯产品^[7, 8]。氰酸酯树脂是随着电子电器工业的发展而发展起来的^[9, 10]。

氰酸酯树脂是近几十年发展起来的高性能热固性树脂, 也是目前高性能树脂及复合材料研究领域最受研究者关注的课题之一^[11, 12]。氰酸酯树脂单体含有两个或两个以上氰酸酯官能团 ($-OCN$), 通过热固化或使用催化剂固化后形成高度交联的具有对称结构的三嗪环化聚合物。氰酸酯单体的化学特性和固化树脂的独特结构, 即结构中既有高度交联的网络也有能够自由旋转的醚键, 赋予氰酸酯树脂优异的综合性能, 包括良好的力学性能、高耐热性、极低的吸水率等^[13], 以最常见的双酚 A 型氰酸酯 (BADCy) 为例, 它的玻璃化温度 (T_g) 为 $270\sim 290^\circ\text{C}$, 热分解温度 (TGA) 高于 410°C , 弯曲强度为 170MPa , 模量为 3.2GPa , 吸水率约为 2%。更为重要的是, CE 在从 X 波段到 W 波段的宽频带范围内具有非常优异的介电性能, 介电常数 (ϵ 为 $2.64\sim 3.11$) 和介电损耗值 ($\tan\delta$ 为 $0.001\sim 0.008$) 在几种高性能热固性树脂中很小, 特别是固化树脂受空气中湿气的影响极小, 因而氰酸酯是一种优异的绝缘功能材料^[14]。与已经进入应用化生产的酚醛树脂、环氧树脂和双马来酰亚胺树脂等热固性树脂基体相比, 氰酸酯树脂具有更加优异的综合性能, 相比于其他正处于研究起步阶段的树脂 (如聚苯并环丁烯树脂、聚苯并咪唑树脂等), 氰酸酯树脂成本更低, 具有更高的性价比。因此, 我们期望在不久的将来氰酸酯树脂成为具有巨大经济效益和国防效益的一类重要树脂基体材料。目前, 氰酸酯树脂产品主要应用于航空航天及微电子工业领域^[15, 16]。在国外 CE 已得到了大量的研制和应用, 由于目前国内没有氰酸酯的商业化产品, 所以这方面的研究较少, 但随着电子工业的发展及 CE 在电子 IT 业中表现出来的良好应用前景, 国内对其也开始逐渐重视。目前, 中国航空工业济南 637 研究所、西北工业大学、中国科学院上海有机化学研究所、浙江大学、渭南师范学院已经进行了 CE 的中试合成研究。

1.1.1 氰酸酯树脂的合成

1960 年, Storh 等第一次从立构受阻酚合成得到了氰酸酯^[17]。之后人们又合成了一系列的芳基和烷基氰酸酯并开展了广泛的研究。1964 年, 德国化学家 Grigat 等^[18]

首次发现了采用酚类化合物与卤化氰合成氰酸酯的简单方法。而 Jensen 等^[19]、Martin 等^[20]几乎同时得到了一系列脂肪族及简单的芳香族氰酸酯,但这些研究都没有实现工业化生产。直到 20 世纪 80 年代,各公司才开发了具有商品实用价值的产品,如新型 CE ($\text{NCO}-\text{C}_x$ 、 F_y-OCN)、多官能团 CE,以及含有其他活性基的 CE。

关于氰酸酯的合成国外已有较多学者进行了深入的研究,我国学者对氰酸酯树脂的应用也进行了一些研究工作,到目前为止氰酸酯树脂在我国还未见有商业化产品问世。氰酸酯树脂单体的合成大体上有如下几种方法。

1. Girgat 法^[18]

在碱存在的条件下,卤化氰与酚类化合物反应制备氰酸酯单体,反应式如式 (1-1) 所示



式中: X 可采用 Cl、Br、I^[18],但通常采用常温下是固体、稳定性较好、反应活性适中且毒性相对较小的溴化氰; ArOH 可以是单酚、多元酚,也可以是脂肪族羟基化合物,反应介质中的碱通常采用能接受质子的有机碱,如三乙胺等。这类反应通常在 $-30 \sim 20^\circ\text{C}$ 的有机溶剂中进行。反应生成的粗产物经减压蒸馏或重结晶即可得到较为纯净的氰酸酯。

2. 直接碱性酚盐类化合物与卤化氰反应

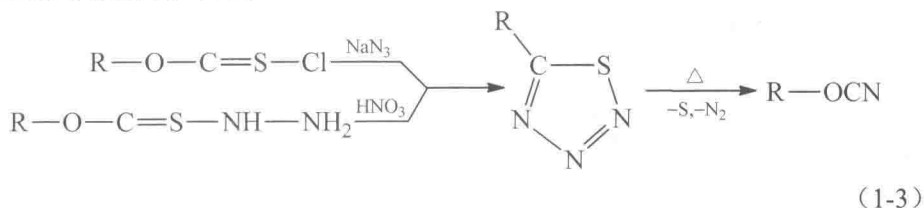
反应式如式 (1-2) 所示



在适当的工艺条件下,用此反应可制出高纯度的芳香族氰酸酯。

3. Martin 法

Martin 法即热分解苯氧基-1, 2, 3, 4-噻三唑或乙氧基-1, 2, 3, 4-噻三唑^[20],其反应方程式为式 (1-3)



式中: R 基可以是芳香基也可以是脂肪基。采用此种方法可以得到产率和纯度都很高的芳香族和脂肪族 CE 单体,但这种方法的工艺路线过于复杂。

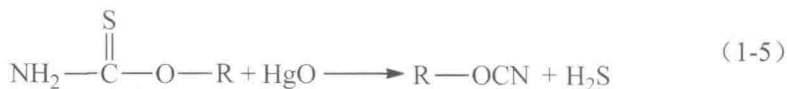
4. 间接碱性酚盐类化合物与卤化氰反应

将单质溴加入氰化钠或氰化钾的水溶液中,然后在叔胺(TA)的存在下将它分散入酚类化合物的四氯化碳溶液中反应制备氰酸酯。其反应式如式(1-4)^[21]所示



5. 硫代氨基甲酸酯与金属氧化物反应

硫代氨基甲酸酯与金属氧化物反应,消去 H_2S 制备氰酸酯,其反应式如式(1-5)^[22]所示



6. 单体合成 CE

CE 单体的官能团结构为 $-\text{O}-\text{C} \equiv \text{N}$, 由于氧原子、氮原子的电负性都很高,因而 $-\text{OCN}$ 具有很高的活性,碳、氮原子之间的双键能量较低,容易打开,使得 CE 单体受热后可直接聚合,形成带有三嗪环的均聚物,即 CE。根据 CE 单体的结构不同,其聚合温度为 $150 \sim 350^\circ\text{C}$ 。CE 单体在常温下几乎没有反应活性,要得到实用的聚合物,必须加热或使用催化剂。催化剂的使用可以改变聚合反应的速率常数及活化能,但几乎不影响反应机理^[23]。使用的催化剂包括过渡金属羧酸盐(如环烷酸盐)、乙酰丙酮金属化合物、路易斯酸等。另外 CE 中的水分在热聚合中也起催化剂的作用。乙酰丙酮金属化合物或过渡金属配合物的催化机理是通过配位络合将氰酸酯官能团聚集^[24]。

7. 双酚 A 型氰酸酯树脂的合成

1) 溴化氰的制备

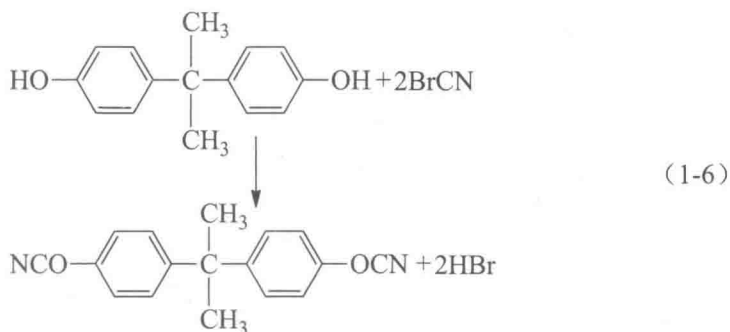
溴化氰合成的原料为液态溴单质和氰化钠,合成反应式为



根据反应机理,溴与氰化钠(或钾)的反应物质的量比为 1:1,但在实际操作中,必须使氰化钠过量,才能得到较高的产率。实验表明:当溴与氰化钠的物质的量比为 1:1.21,反应温度约为 15°C 时,合成产率可达 89.1%。

2) 双酚 A 型氰酸酯树脂的合成^[25]

4,4'-二羟基二苯基丙烷(双酚 A)与溴化氰在催化剂(碳酸钠或三乙胺等)和混合溶剂(丙酮、苯类等)作用下发生如下反应



影响合成反应的主要因素有：原料配比、溶剂和催化剂的种类与用量、反应温度和时间、加料顺序等。一般双酚 A 与溴化氰的配比为 1 : 2.5 (物质的量比)，反应温度为 $-5 \sim 5^\circ\text{C}$ ，反应时间约为 2h。通过优化配方和工艺，产率可高达 92%。

1.1.2 氰酸酯树脂的性能

1. 氰酸酯单体的性能及种类

1) 物理特性

单体是一种白色结晶的固体，纯度高，熔点低，可溶于各种常见的溶剂。树脂也可溶于各种常见的低沸点溶剂，其与不饱和聚酯、环氧树脂、双马来酰亚胺等常见的热固性树脂具有很好的相容性。

2) 化学反应特性

氰酸酯树脂和单体，可以在相对温和的条件下和含有活泼氢的化合物（如多元醇、胺、羧酸等）发生加成反应。

氰酸酯树脂和单体可单靠自身来聚合，在加热时，通过三聚成环反应，形成交联聚合物，固化过程中没有挥发性的副产物生成。固化反应可用多种金属有机化合物和壬基酚来催化，通常并用这两类催化剂。文献[15]的研究表明，在固化初始阶段，树脂链段运动能力较大时，金属催化剂十分有效，在接近玻璃化时，酚类化合物比金属离子的催化作用要有效得多。研究还发现，增加催化剂的用量，通常会降低固化物的玻璃化温度，催化剂的种类对固化物的玻璃化温度也有影响。

基体树脂在室温 ($20 \sim 30^\circ\text{C}$) 下的储存期可以分为两种情况进行讨论。一是未加入引发剂、催化剂的情况；二是加入了引发剂、催化剂的情况。

在第一种情况下，树脂体系的储存期为 15 天。新配制的树脂的黏度小于 $0.1\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，并在 10 天内保持黏度小于 $0.5\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。18 天时，黏度值为 $0.86\text{Pa}\cdot\text{s}$ ，随后，黏度值增大速度加快，21 天时，黏度值超过 $1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。树脂黏度的这种平稳变化一加速增大的现象，我们认为主要是由于体系中没有加阻聚剂，苯乙烯、二乙烯基苯在储存期内

发生了自由基反应造成的。

在第二种情况下,即加入了引发剂、催化剂的体系,不饱和双键的聚合反应及 BADCy 的三嗪环化反应趋势都得到加强,体系的储存期极大地缩短了。实验观察到配胶后体系的黏度缓慢变大,2 天后增大的趋势加快,3 天后,树脂的黏度 η 大于 $1\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。这说明:加入引发剂、催化剂后树脂体系的储存期至少可以达到 2 天。

对 BADCy 原料进行了 HPLC 和 FT-IR 分析。通过对不同批次的原料分析,从色谱图(图 1-1)中可以看出原料中含有三种杂质。结合 UV 和 FT-IR 分析,我们判断这三种杂质是单氰酸酯、酚型杂质和水型杂质(氰酸酯与双酚 A 的反应产物和与水的反应产物)。这三种杂质的物理行为及其对树脂的加工性能和固化树脂的最终性能的影响各不相同。单氰酸酯与二氰酸酯单体之间有非常好的相容性,几乎没有办法把它分离出去,它主要降低了固化树脂的交联密度,含量较大时,会引起耐热性和力学性能下降;酚型杂质在二氯甲烷中溶解度较小,可以将它部分地分离出来;水型杂质的分离提纯十分困难。后两种杂质的结构如下所示。

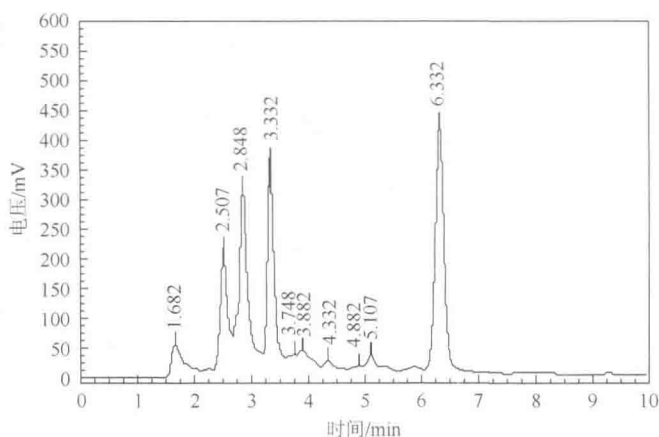
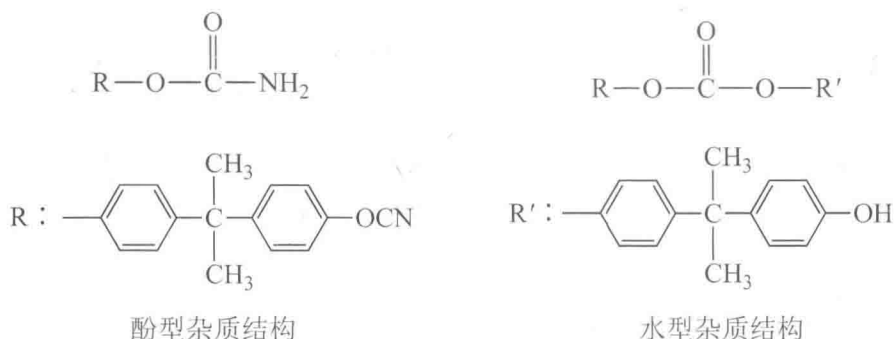


图 1-1 BADCy 的 HPLC 流出曲线