

适于 RTM 的氰酸酯树脂制备及性能

欧秋仁^{1,2} 嵇培军² 肖军¹ 赵亮²

(1 南京航空航天大学材料科学与技术学院,南京 210016)

(2 航天特种材料及工艺技术研究所,北京 100074)

文 摘 采用流变仪、DSC、DMA、TGA 和介电性能测试方法研究了用于 RTM 工艺的改性氰酸酯树脂的流变、固化反应特性、耐热性和介电性能。结果表明:改性氰酸酯树脂在 90~170℃ 温度范围内黏度 $<500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, 90℃ 时黏度为 $280 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, 适用期 $>10 \text{ h}$; 固化反应活化能为 39.5 kJ/mol , 反应级数为 0.89; 树脂固化后玻璃化转变温度为 294℃, 热分解温度为 420℃; 9.375 GHz 的介电常数为 2.85, 损耗角正切 $<5\times 10^{-3}$ 。

关键词 RTM, 氰酸酯树脂, 流变特性, 玻璃化转变温度, 介电性能

中图分类号: TB34

DOI: 10.3969/j.issn.1007-2330.2015.04.018

Properties of Modified Cyanate Ester for RTM

OU Qiuren^{1,2} JI Peijun² XIAO Jun¹ ZHAO Liang²

(1 College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016)

(2 Research Institute of Aerospace Special Materials and Processing Technology, Beijing 100074)

Abstract The rheological behavior, curing reaction characteristic, heat resistance and dielectric properties of modified cyanate ester have been studied by rheometer, differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical analyzer (DMA), thermogravimetric analysis and dielectric properties testing. The results show that the viscosity of modified cyanate ester is lower than $500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ when the temperature is between 90℃ and 170℃, and the viscosity is $280 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ and pot life is longer than 10 h at the temperature of 90℃. The activation energy and the reaction order of the curing reactions are 39.5 kJ/mol and 0.89, respectively. The glass transition temperature and the thermal decomposition is 294℃ and 420℃. The dielectric constant is 2.85 and loss tangent is less than 5×10^{-3} .

Key words RTM, Cyanate ester, Rheological behavior, Glass transition temperature, Dielectric property

0 引言

树脂传递模塑 (RTM) 是复合材料液体成型的一个重要分支^[1], 采用 RTM 工艺制备的产品具有表面质量好、尺寸精度高的特点^[2-3], 与采用预浸料模压成型或者热压罐成型的传统工艺相比, 减少了预浸料生产环节, 无须投资压机或者热压罐等大型昂贵的设备和消耗真空袋等辅助材料, 是实现先进复合材料低成本化生产的重要手段, 是先进复合材料成型工艺的重要发展方向之一。

氰酸酯树脂具有优异的介电性能、耐热性能、综合力学性能及极低的吸水率等特点, 在高性能电子印刷板、透波或吸波功能材料、航空航天结构复合材料等领域得到了广泛应用^[4-6]。目前获得广泛应用的

氰酸酯树脂主要用于制备预浸料, 关于 RTM 工艺的改性氰酸酯树脂报道较少, 主要集中在适用于室温 RTM 工艺的改性氰酸酯树脂研究^[7-8] 和高耐热性 ($>350^\circ\text{C}$) 的酚醛型氰酸酯树脂的研究^[9]。前者为了得到较低的黏度, 一般采用含不饱和双键的化合物 (如苯乙烯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯等) 对氰酸酯进行改性, 改性后氰酸酯树脂的耐热性有较大幅度的下降, 其玻璃化转变温度一般不高于 230℃; 酚醛型氰酸酯树脂虽然同时具有酚醛树脂的耐热性和阻燃性, 又具有氰酸酯树脂的介电和力学性能, 但其合成工艺复杂, 目前仅处于实验室研究阶段, 尚无商业化的产品供应。

本文以商品化的双酚 A 型氰酸酯树脂为原料,

收稿日期: 2015-04-20

作者简介: 欧秋仁, 1983 年出生, 博士研究生, 主要从事高性能树脂及其复合材料工艺研究。E-mail: qiurenou@126.com

通过对改性氰酸酯树脂体系的分子结构设计,研究出一种适合于 RTM 工艺、具有良好耐热性能的改性氰酸酯树脂,并对该树脂的流变特性、固化反应特性、耐热性和介电性能等进行了研究。

1 实验

1.1 原材料

CY-1 氰酸酯树脂:白色粒状晶体,纯度 $\geq 99\%$,江苏省江都市吴桥树脂厂;稀释剂,催化剂,自制。

1.2 仪器与设备

BrookField DV-II 黏度计,美国博力飞公司;DSC822e 测试仪,DMA/SDTA861e 测试仪,TGA/SD-TA851e 测试仪,均为瑞士梅特勒公司;高 Q 腔谐振测试仪,成都电子科技大学。

1.3 性能测试

动态黏度测试:按黏度计加热装置程序设定升温曲线,升温速率为 $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,到达测试温度点后恒温 2 min 记录数据,测试温度范围:60~190 $^\circ\text{C}$,每 10 $^\circ\text{C}$ 为一测温点。等温黏度测试:测取 90、100 和 110 $^\circ\text{C}$ 黏度随时间的变化。

DSC 测试:在氮气保护气氛下,测定树脂体系在 25~400 $^\circ\text{C}$,升温速率分别为 5、10 和 15 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 时的热流率随温度的变化曲线。

DMA 测试:温度范围 25~350 $^\circ\text{C}$,升温速率 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$,加载方式三点弯曲法,频率 1 Hz。

TGA 测试:温度范围 25~900 $^\circ\text{C}$,升温速率 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$,氮气气氛保护。

介电性能测试:测试树脂在 7~18 GHz 的介电常数和损耗角正切值。

1.4 试样制备

1.4.1 适于 RTM 的氰酸酯树脂制备

将一定量的 CY-1 氰酸酯树脂倒入三口烧瓶并将其置于油浴锅中,控制油浴锅温度在 115~120 $^\circ\text{C}$ 使树脂熔化,加入 CY-1 氰酸酯树脂 1wt% 的催化剂,升温至 150 $^\circ\text{C}$ 反应 120 min,降温至 110~115 $^\circ\text{C}$ 后加入稀释剂,稀释剂用量为 CY-1 氰酸酯树脂质量的 30wt%,反应 30 min,得到适于 RTM 的氰酸酯树脂。

1.4.2 浇铸体平板制备

称取一定量的树脂放入模具中,在 130 $^\circ\text{C}$ 熔化并抽真空至表面无气泡,按 150 $^\circ\text{C}/4\text{ h}+180\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}+200\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$ 的工艺固化,230 $^\circ\text{C}/4\text{ h}$ 进行后处理得到树脂浇铸体平板。

1.5 浇铸体试样加工

将树脂浇铸体平板机械加工成 60 mm \times 8 mm \times 2 mm 和 Φ 50.5 mm \times 3 mm 的试样分别用于 DMA 和介电性能测试。

2 结果与讨论

2.1 改性氰酸酯树脂的流变特性

改性氰酸酯树脂的动态特性如图 1 所示,随着温度的升高,树脂黏度快速降低,90 $^\circ\text{C}$ 时树脂为 280 mPa \cdot s,满足 RTM 工艺对树脂的黏度要求(小于 500 mPa \cdot s),90~170 $^\circ\text{C}$,树脂黏度均小于 500 mPa \cdot s,表明改性氰酸酯树脂具有较宽的温度工艺窗口,考虑高纤维体积含量和大尺寸的复合材料件需要较长的注胶时间及高温注胶的不便利性,改性氰酸酯树脂比较合适的注胶温度范围为 90~110 $^\circ\text{C}$ 。

图 2 为改性氰酸酯树脂在不同温度下随时间的变化关系曲线,树脂黏度随着时间延长缓慢上升,600 min 后黏度均小于 500 mPa \cdot s,表明适用期大于 10 h,树脂具有较好的工艺性,比较适合于制备高纤维体积分数和大尺寸的复合材料产品。

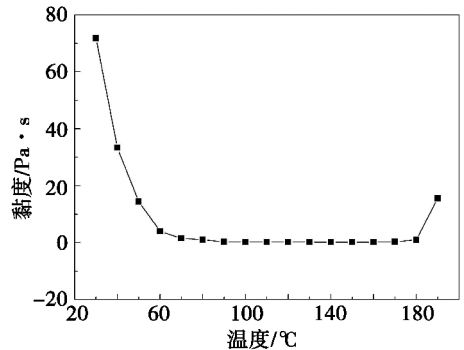


图 1 改性氰酸酯树脂的动态黏度曲线

Fig. 1 Dynamic viscosity curve of modified cyanate ester

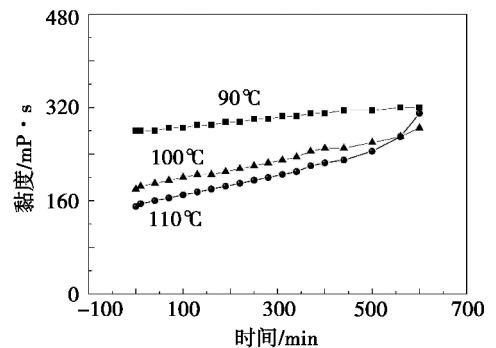


图 2 改性氰酸酯树脂的等温黏度曲线

Fig. 2 Isothermal viscosity curves of modified cyanate ester

2.2 改性氰酸酯树脂的固化反应特性

2.2.1 固化工艺确定

改性氰酸酯树脂的 DSC 曲线如图 3 所示,其曲线为单一固化放热峰,表明树脂的固化反应可能是一个单一的化学反应,或者是多个具有相近反应温度的化学反应的叠加,后续需根据固化反应级数进一步判断。放热峰位置随升温速率增大向高温方向移动,放热峰与基线所围面积也随升温速率增大而增大,表明树脂随升温速率增大固化反应更完全。这是由于升温速率越快,树脂固化反应放热聚集越集中,聚集的热量有利于树脂的进一步固化。

以不同升温速率下树脂 DSC 曲线上的特征反应温度(起始反应温度 T_i 、峰顶反应温度 T_p 和终止反应温度 T_f)对升温速率作图,利用外推法可得到树脂在恒温(升温速率 $\beta=0$)时的特征温度,为树脂及其复合材料的固化工艺提供参考。改性氰酸酯树脂的特征温度与升温速率关系如图 4 所示,升温速率 $\beta=0$ 时,树脂的起始反应温度 $T_{i0}=177^\circ\text{C}$,峰顶反应温度 $T_{p0}=212^\circ\text{C}$,终止反应温度 $T_{f0}=296^\circ\text{C}$,考虑到树脂体系交联密度高、放热量大容易引起暴聚等因素,以及过高后处理温度带来的不便。拟采取多阶段固化、低温长时间处理的固化工艺: $150^\circ\text{C}/4\text{ h}+180^\circ\text{C}/2\text{ h}+200^\circ\text{C}/2\text{ h}+215^\circ\text{C}/2\text{ h}+230^\circ\text{C}/4\text{ h}$ 。

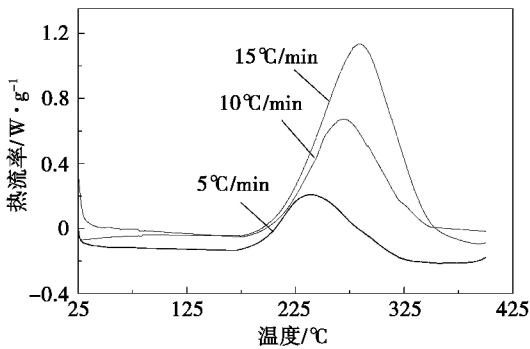


图 3 改性氰酸酯树脂的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of modified cyanate ester

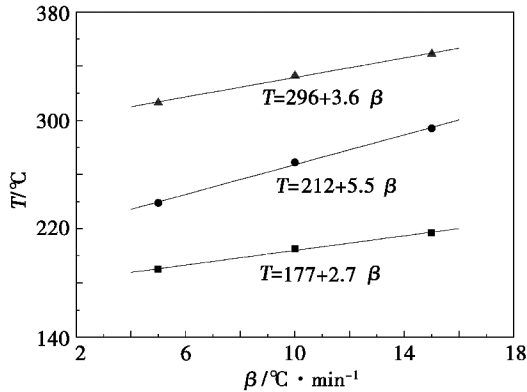


图 4 改性氰酸酯树脂的特征温度 T 与 β 关系

Fig. 4 Relationship between characteristic temperature T of modified cyanate ester and β

2.2.2 固化反应动力学参数

研究固化反应动力学方面的定理公式主要有 Kissinger 方程(1)和 Crane 方程(2),具体表达式如下:

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \frac{AR}{E_a} - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T_p} \quad (1)$$

$$\frac{d \ln \beta}{(1/T_p)} = - \left(\frac{E_a}{nR} + 2T_p \right) \quad (2)$$

式中: β 为升温速率, T_p 为峰顶温度, E_a 为表观活化能, R 为摩尔气体常数, A 为指前因子, n 为反应级数, K 为反应速率常数。

根据 Kissinger 方程,以 $\ln(\beta/T_p)$ 对 $1/T_p$ 作图(图 5),求解可得到改性氰酸酯树脂固化反应表观活化能 $E_a=39.5\text{ kJ/mol}$,表明树脂具有较大的反应活性,需要进行低温储存。根据 Crane 方程,以 $\ln\beta$ 对 $1/T_p$ 作图(图 6),求解达到改性氰酸酯树脂的反应级数为 0.89,表明树脂的固化是一个复杂的化学反应过程,DSC 曲线上的单一放热峰是由多个具有相近反应温度的化学反应放热峰的叠加。

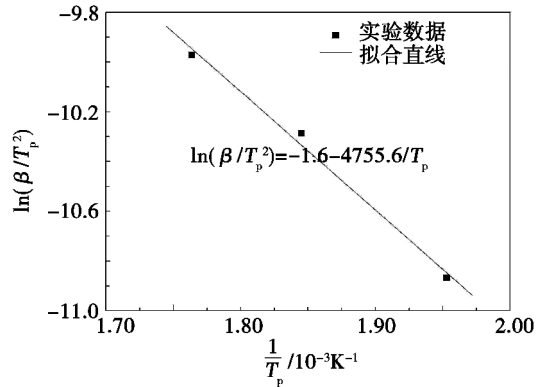


图 5 改性氰酸酯树脂的 $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 关系
Fig. 5 Relationship between $\ln(\beta/T_p^2)$ and $1/T_p$ of modified cyanate ester

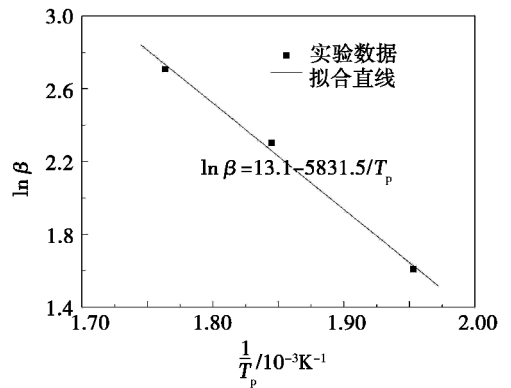


图 6 改性氰酸酯树脂的 $\ln\beta$ 与 $1/T_p$ 关系
Fig. 6 Relationship between $\ln\beta$ and $1/T_p$ of modified cyanate ester

2.3 改性氰酸酯树脂的耐热性

树脂及其复合材料的耐热性通常以玻璃化转变温度和热分解温度来衡量,玻璃化转变温度为结构复合材料的最高使用温度,超过该温度后,树脂分子链从玻璃态的刚性链变为橡胶态的柔性链,热分解温度代表了材料的极限使用温度,超过该温度后树脂分子链断裂、炭化。改性氰酸酯树脂的 DMA 曲线如图 7 所示,树脂的玻璃化转变温度为 294°C ,储能模量快速下降的拐点温度为 253°C ,表明树脂及其复合材料可在 250°C 长期使用,在 290°C 下短时间使用。图 8 为改性氰酸酯树脂的 TGA 曲线,树脂失重 5% 对应的温度为 410°C ,失重 10% 对应的温度为 420°C , 900°C 残碳率为 50% 左右,表明树脂具有良好的耐热性能

和较高的残碳率。对 TGA 曲线进一步分析可发现 250℃ 树脂的失重率仅为 1%，进一步证明了树脂可在 250℃ 长期使用。

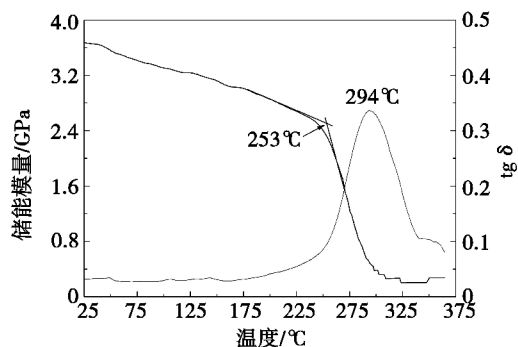


图 7 改性氰酸酯树脂的 DMA 曲线

Fig. 7 DMA curve of modified cyanate ester

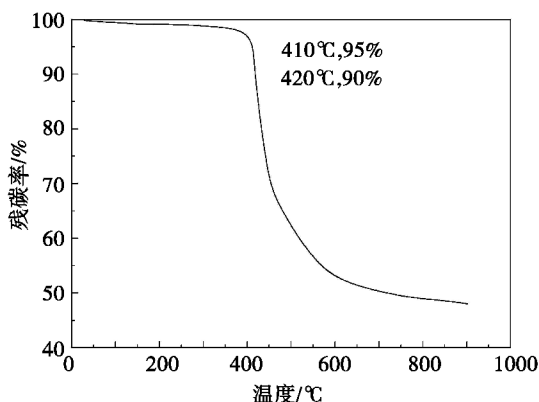


图 8 改性氰酸酯树脂的 TGA 曲线

Fig. 8 TGA curve of modified cyanate ester

2.4 改性氰酸酯树脂的介电性能

改性氰酸酯树脂的介电性能如图 9 所示。

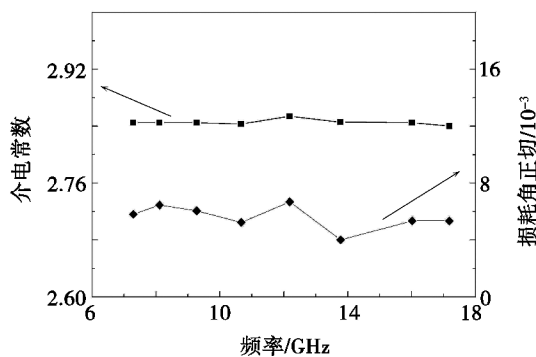


图 9 改性氰酸酯树脂的介电性能

Fig. 9 Dielectric properties of modified cyanate ester

树脂的介电常数随频率变化波动很小, 7 ~ 18 GHz 介电常数为 2.84 ~ 2.86, 损耗角正切随频率变化稍有波动, 7 ~ 18 GHz 损耗角正切均 $< 6.5 \times 10^{-3}$, 表明该树脂具有良好的介电性能, 可用作为高性能雷达罩或者吸波复合材料的树脂基体。

3 结论

(1) 改性氰酸酯树脂在 90 ~ 170℃ 黏度 $< 500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 90℃ 时为 $280 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 适用期 $> 10 \text{ h}$, 该树脂适合于制备高纤维体积分数和大尺寸复合材料制件。

(2) 改性氰酸酯树脂的 DSC 曲线只有一个固化反应放热峰, 其形成是由多个具有相近反应温度的化学反应放热峰的叠加, 树脂的固化工艺为 $150^\circ\text{C}/4 \text{ h} + 180^\circ\text{C}/2 \text{ h} + 200^\circ\text{C}/2 \text{ h} + 215^\circ\text{C}/2 \text{ h} + 230^\circ\text{C}/4 \text{ h}$ 。树脂的固化反应活化能为 39.5 kJ/mol , 反应级数为 0.89。

(3) 改性氰酸酯树脂的玻璃化转变温度为 294°C , 储能模量快速下降的拐点温度为 253°C , 失重 5% 对应的温度为 410°C , 900°C 残碳率为 50% 左右, 树脂具有较好的耐热性能。

(4) 改性氰酸酯树脂在 7 ~ 18 GHz 具有稳定的介电性能, 介电常数为 2.84 ~ 2.86, 损耗角正切值 $< 6.5 \times 10^{-3}$ 。

参考文献

- [1] 益小苏. 先进复合材料技术研究与发展[M]. 北京: 国防工业出版社, 2006: 84-88
- [2] 赵磊, 梁国正, 孟季茹, 等. 用于 RTM 工艺的改性氰酸酯树脂的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17: 175-178
- [3] 陈祥宝. 高性能树脂基体[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999: 22-29
- [4] 欧秋仁, 嵇培军, 周勇, 等. 酚醛型环氧树脂改性氰酸酯共聚物固化反应动力学研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2010 (5): 20-23
- [5] Facciano A. High-temperature organic composite application for supersonic missile airframes [J]. SAMPE Journal, 2000, 36: 9-23
- [6] Nair C P R, Mathew D, Nian K N. Cyanate ester resins recent developments [J]. Advanced Polymer Science, 2001 (1): 155-199
- [7] 李文峰, 梁国正, 于秋霞, 等. 适用于室温 RTM 工艺的氰酸酯树脂基体的研究[J]. 航空材料学报, 2001, 22(3): 26-29
- [8] 李文峰, 梁国正, 于秋霞, 等. 适用于 RTM 在室温传递的低粘度改性氰酸酯树脂研究[J]. 复合材料学报, 2003, 20(5): 53-56
- [9] 张朋, 张斌, 钟翔屿, 等. 7501 氰酸酯树脂及其复合材料性能[J]. 宇航材料工艺, 2003, 33(6): 58-60

(编辑 吴坚)