

# 环氧改性氰酸酯复合材料工艺性研究\*

任鹏刚 梁国正 杨洁颖 宫兆合 卢婷利

(西北工业大学化学工程系,西安 710072)

**文 摘** 对环氧 E-51 改性双酚 A 型氰酸酯(BADCy) 复合材料的铺敷性进行了研究,发现 BADCy 树脂和环氧 E-51 树脂经适当预聚后在室温下具有一定的粘性,可制作出具有室温铺敷性的复合材料预浸料。研究还发现,氰酸酯的纯度对预聚反应影响较大,工业品的 BADCy 具有较高的反应活性,而提纯后的 BADCy 反应活性低。少量环氧 E-51 对 BADCy 的预聚反应有明显促进作用,但大于 5 份后,这种促进作用不明显。

**关键词** 环氧 E-51,双酚 A 型氰酸酯,预聚反应,铺敷性

## Laying Properties of Composite with Modified Cyanate Ester

Ren Penggang Liang Guozheng Yang Jieying Gong Zhaohe Lu Tingli

(Chemical Engineering Department of Northwest Polytechnical University, Xi'an 710072)

**Abstract** Laying properties of bisphenol-A dicyanate (BADCy) composite modified by epoxy E-51 are studied. It is found that appropriate pre-polymerization of BADCy with epoxy E-51 could make the mixture into adhesive state at room temperature, thus the polymerized BADCy prepreg could be made. It is also found that the effect of the purity of BADCy on the pre-polymerization reactivity is strong. Comparing with purified BADCy, the commercial BADCy has high reactivity. Lower content of epoxy E-51 could promote the polymerization, and no remarkable effect is observed when the epoxy E-51 exceeds 5 parts by weight.

**Key words** Epoxy E-51, BADCy, Pre-polymerization, Laying property

### 1 前言

氰酸酯树脂(CE)的合成可追溯到 1857 年,但直到 20 世纪 80 年代才真正生产出具有实际应用价值的氰酸酯树脂,固化后的氰酸酯树脂以优异的力学性能、低的介电系数(2.8~3.2)和介电损耗正切值(0.002~0.003)、高的玻璃化温度(240~290)、小的吸湿率(<1.5%)等,被视为新型高性能树脂;因此问世以来备受青睐,已广泛应用于高速数字及

高频印刷线路板、高性能透波结构材料和航空航天用高性能结构复合材料中<sup>[1~5]</sup>。氰酸酯的种类繁多,目前应用最广的是双酚 A 型氰酸酯树脂(BADCy),它是一种熔点为 79 的白色晶体,虽然该树脂与其它高性能树脂(如双马来酰亚胺、聚酰亚胺)相比,有良好的复合材料成型工艺性及尺寸稳定性,但使用中会从预浸料中结晶析出,在一定程度上阻碍了该树脂在复合材料领域的推广应用。本文对

收稿日期:2003-05-06;修回日期:2003-06-16

\*国家自然科学基金资助(50273029)和西北工业大学研究生创业种子基金资助(Z20030099)

任鹏刚,1972 年出生,博士研究生,主要从事高性能复合材料的研究工作

环氧 E-51 改性 BADCy 树脂的预聚工艺与预聚体软化点间的关系进行了研究,旨在改进氰酸酯树脂复合材料的成型工艺性。

## 2 实验

### 2.1 原材料及配方组成

环氧 E-51,西安树脂厂。工业品 BADCy(纯度 98%),中国航空工业济南特种结构研究所;自行提纯 BADCy(纯度 99.5%)。各组分的质量配比见表 1。

表 1 环氧 E-51 改性 BADCy 配方体系

Tab.1 Weight content of BADCy system 份数

配方	工业品 BADCy	提纯的 BADCy	环氧 E-51
C1	100		0
C2	100		2
C3	100		5
C4	100		10
P1		100	0
P2		100	2
P3		100	5
P4		100	10

### 2.2 试样的制备和测试

按表 1 的配比将 BADCy 和环氧 E-51 树脂在 80 的油浴锅中加热熔融,然后在另一温度恒定的油浴锅中预聚,预聚过程中不断搅拌,每隔 5 min 取样一次。将树脂与 KBr 粉末研细制成试片,在要求的温度下固化一定时间后,用 WQF-300 傅立叶红外光谱仪进行测试。预聚体软化点按 GB12007.6-1989 用环球法进行测定。采用 TA 公司的 MD-SC2910 仪器,在 10 /min 的升温速率下对树脂进行 DSC 测试。

## 3 结果与讨论

### 3.1 氰酸酯树脂的反应性研究

纯的氰酸酯加热是不会发生反应的,需过渡金属盐或含活泼 H 的化合物的催化。过渡金属盐反应活性强,不利于预浸料储存,因此在预浸料制备中,常用含有活泼 H 的化合物(如酚、酚醛等)作为氰酸酯树脂的催化剂<sup>[1,4~10]</sup>。

环氧树脂中含有少量的活泼 H,对氰酸酯固化有一定的促进作用。另外,少量的环氧树脂能明显消除氰酸酯中的空隙及缺陷,改善了氰酸酯树脂的

工艺性。含环氧树脂的氰酸酯反应机理比较复杂,但主要有以下反应<sup>[9]</sup>:

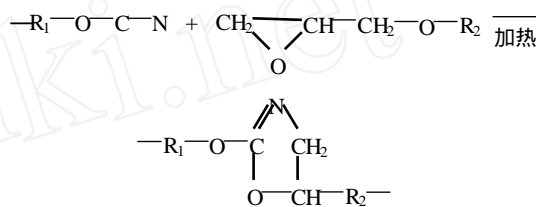
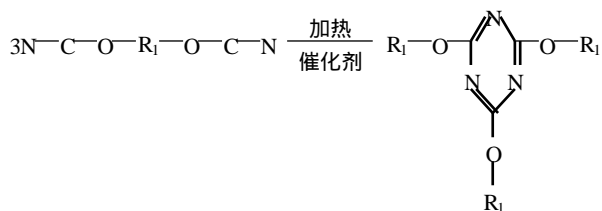


图 1 为环氧 E-51 改性 BADCy 的凝胶曲线。从图 1 可以看出,C1 与 P1 相比,有较高的反应活性,在相同的反应温度下,P1 的凝胶时间比 C1 长很多,这主要是由工业品 BADCy 单体中含有的少量水分及副产物(主要为氨基甲酸酯和亚氨基碳酸酯)造成的,这些杂质对氰酸酯有一定的催化作用,因此氰酸酯的纯度越高其反应活性越低。

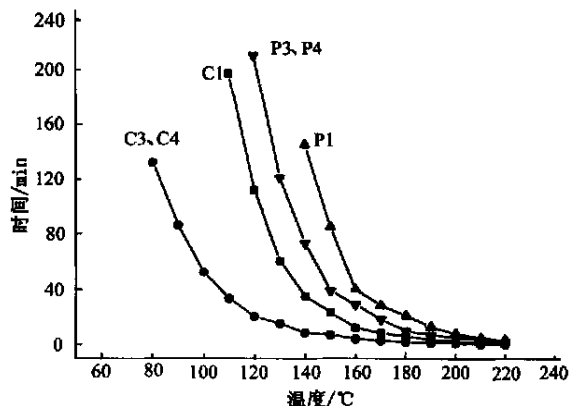


图 1 环氧 E-51 改性 BADCy 的凝胶曲线

Fig. 1 Gel curves of BADCy systems

从图 1 中还可以看出,环氧 E-51 对氰酸酯的凝胶反应有明显的促进作用,对比曲线 P4 和 C1 发现,在相同反应温度下 P4 的凝胶时间比 C1 长,表明工业品中杂质对氰酸酯的催化作用较环氧 E-51 的催化作用强。通过对比曲线 P1、P3 及 C1、C3 间的差

别还可以发现,环氧 E-51 对提纯的 BADCy 的影响不如工业品 BADCy 的明显,这可能是因为氰酸酯中的杂质和环氧 E-51 在反应中有相互促进的作用,从而导致含环氧 E-51 的工业品 BADCy 反应活性较高。另外,当环氧 E-51 大于 5 份时,环氧 E-51 的加入量对氰酸酯的凝胶反应影响不明显(C3、C4 和 P3、P4 的凝胶曲线重合)。由此可见,环氧 E-51 改性 BADCy 树脂体系的反应活性主要由杂质含量决定。

图 2 为几种环氧 E-51 改性氰酸酯的 DSC 曲线。低温处的峰为树脂体系的熔融吸热峰,高温处的峰为树脂体系固化时的放热峰。可以发现,环氧 E-51 加入后,氰酸酯的熔点降低,但工业品 BADCy 的熔点下降较为明显。P1 的最大放热峰在 230 左右,比 C1 的相应温度(195)高 35,这进一步证实了杂质对 BADCy 具有较强的催化作用,环氧 E-51 的加入可使 BADCy 反应温度前移,但对工业品 BADCy 的影响更加明显,表明环氧 E-51 和杂质对氰酸酯的聚合反应的确有相互促进作用。

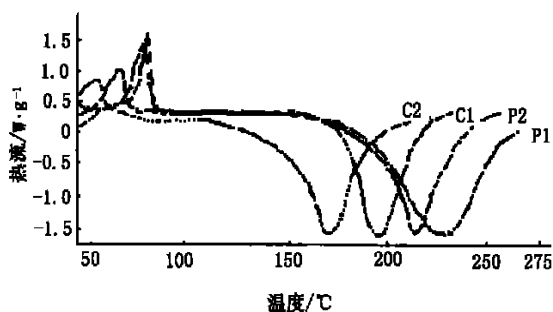


图 2 不同改性 BADCy 体系的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of several BADCy systems

BADCy 在凝胶前转化率与  $\ln t$  成直线关系<sup>[7]</sup>, 由 Arrhenius 公式:

$$dx/dt = A \exp(-E_a/RT) \quad (1)$$

可得:

$$\ln t_2 - \ln t_1 = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2)$$

式中,  $x$  为氰酸酯的转化率,  $t$  为反应时间,  $A$  为常数,  $E_a$  为活化能,  $R$  为气体常数,  $T$  为开氏温度。利用(2)式及凝胶时间可近似计算出 C1、P1 的平均活

化能( $E_a$ )分别为: 68.5 kJ/mol 和 75.10 kJ/mol (按 140 到 180 之间的时间计算)。可以发现:提纯后氰酸酯的平均活化能与 Ciba Spec Chem Inc. 生产的 B10 型双酚 A 氰酸酯 [ $E_a = (71 \pm 4)$  kJ/mol] 相当<sup>[7]</sup>。

### 3.2 BADCy 预聚反应对预浸料性能的影响

制作 BADCy 树脂基复合材料时,一般采用溶剂法或熔融法先制成预浸料,然后进行铺层,但预浸料在存放过程中,BADCy 会结晶析出,致使预浸料在室温下失去粘性,给室温铺敷造成很大的困难。研究发现,经过部分反应的 BADCy 树脂,由于产生的三嗪环及五元环破坏了氰酸酯的规整结构,使氰酸酯失去结晶性,且在室温下有一定的粘性,室温铺敷性良好。图 3 为 80 下工业品 BADCy 的软化点与预聚时间的关系。

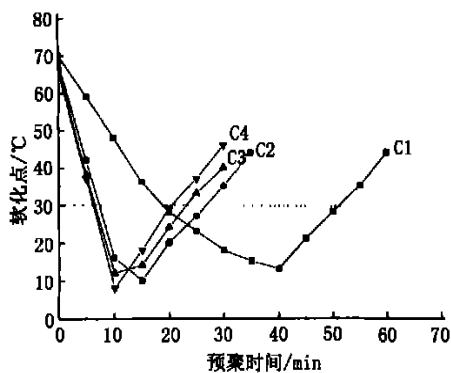


图 3 80 下改性工业品 BADCy 体系的软化点与预聚时间的关系

Fig. 3 Relation of soft-point and polymeric time for commercial BADCy at 80

由图 3 可以看出,C1 在 80 下即发生聚合反应,聚合后的树脂出现一最低软化点,在最低点前,其软化点随预聚时间的延长而下降,过了最低点后,软化点随预聚时间的延长而增大,这是因为在最低软化点前,随着预聚反应的进行,BADCy 树脂的规整性被破坏,结晶度会越来越小,表现为软化点的不断下降。在最低软化点时,BADCy 预聚体正好处于结晶与非结晶的临界状态,此后,预聚体的分子量会随反应时间的延长而增大,表现为图 3 中反应后期软化点的不断增加。

对比 C1 ~ C4 曲线可以发现:增加环氧 E-51 宇航材料工艺 2003 年 第 5 期

的含量,预聚体的最低软化点下降,这主要是由环氧 E—51 低的软化点造成的;另外,图 3 中曲线的斜率随环氧 E—51 含量的增加有微量增加,当环氧 E—51 的含量大于 5 份时,斜率几乎没有变化,这与凝胶时间的测定一致。

提纯的 BADCy 在 120 下的软化点与预聚时间关系见图 4。对比图 3 和图 4 可以发现;工业品 BADCy 反应活性较高,C1 在 80 下预聚 18.8 min ~ 51.4 min 时,树脂体系的软化点就会低于 30 ,因此,工业品 BADCy 在 80 下进行预聚,预聚时间应控制在 18.8 min ~ 51.4 min 之间时,制备成的预浸料才具有最佳的室温铺敷性,其最佳的预聚时间范围只有 32.6 min,而提纯的 BADCy 反应活性明显不如工业品 BADCy,P1 在 120 下预聚体的软化点在 30 以下的预聚时间为 161.7 min ~ 267.5 min,最佳预聚时间范围为 105.8 min,比工业品 BADCy 的范围宽的多,因此就预浸制备而言,提纯的 BADCy 具有良好的工艺性。

此外,环氧 E—51 的加入对 BADCy 预聚反应影响较大,2 份和 5 份的环氧 E—51 使 80 下工业品 BADCy 的最佳预聚时间变为 7.3 min ~ 26.9 min 和 6.5 min ~ 23.3 min,使 120 下提纯 BADCy 的最佳预聚时间变为 75.6 min ~ 134 min 和 39.2 min ~ 101.4 min,比不加环氧 E—51 的反应时间短了很多。从图 3 和图 4 还可以看出,当环氧 E—51 超过 5 份时,对预聚体软化点的影响就很小了,这与凝胶曲线的测定结果相吻合。

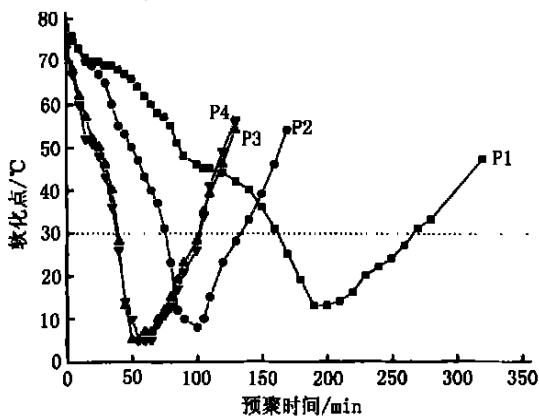


图 4 120 下改性提纯 BADCy 体系的软化点与预聚时间的关系

Fig. 4 Relation of soft-point and polymeric time for purified BADCy at 120

图 5 为提纯的 BADCy 树脂在 145 下的软化点与预聚时间的关系,可以发现,与 120 下的曲线相似,但 145 下最佳预聚范围会相应缩短。由此可见,预聚温度越低,预聚反应越易控制,且制作的预浸料性能也越稳定,但预聚温度过低,所需的预聚时间会延长,从而导致制作周期加长;因此实际使用中,应根据需要选择一个合适的预聚温度。

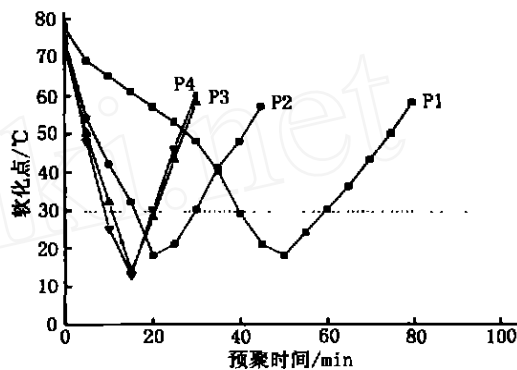
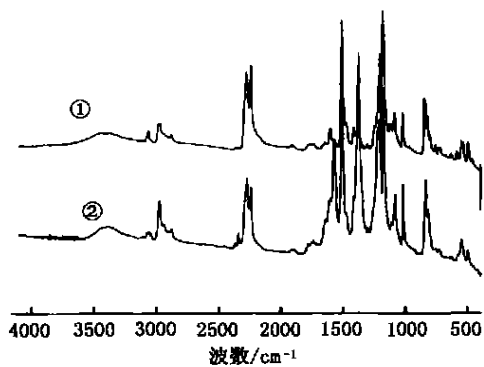


图 5 145 下改性提纯 BADCy 体系的软化点与预聚时间的关系

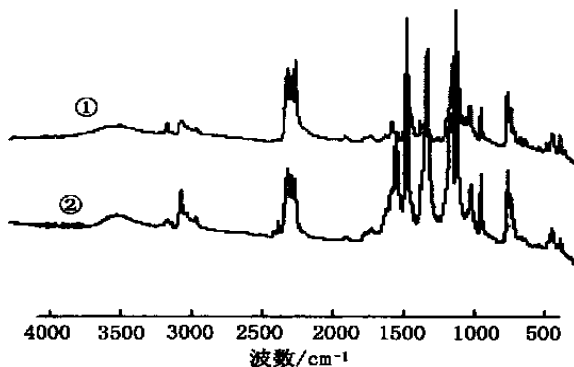
Fig. 5 Relation of soft-point and polymeric time for purified BADCy at 145

### 3.3 预聚过程中的红外光谱分析研究

用红外光谱对环氧 E—51 改性 BADCy 树脂预聚体进行了研究,BADCy + 环氧 E—51 预聚过程中红外谱图如图 6 所示,其中各基团的吸收波段见表 2。由图 6 可以看出:在低温( $< 120$ )下,氰酸酯( $2\ 270\ \text{cm}^{-1}$ )的含量有所下降,而三嗪环( $1\ 560\ \text{cm}^{-1}$ )的含量在增加,说明低温下主要发生氰酸酯的自聚反应,生成三嗪环,此时环氧基团( $915\ \text{cm}^{-1}$ )基本不参与反应。



(a) C1



(b) P1

图6 BADCy 预聚前后的红外光谱曲线

Fig.6 FTIR bands for BADCy

未预聚; 预聚到最低软化点处。

谱带的吸光度用峰高  $H$  表示,以苯环的吸收峰作内标,可由  $H(2270\text{ cm}^{-1})/ H(830\text{ cm}^{-1})$  的比值计算出最低软化点时氰酸酯预聚体的转化率  $x$ ,计算公式如下:

$$x = 1 - \frac{H(t)_{2270} \times H(t_0)_{830}}{H(t_0)_{2270} \times H(t)_{830}}$$

式中,  $t_0$  为反应初始时间,  $t$  为反应时间,由此得到氰酸酯的转化率见表3。

表2 环氧改性氰酸酯体系中各基团所对应的波段

Tab.2 FTIR bands for chemical groups in cyanate/ epoxy systems

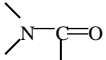
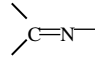
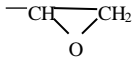

基团	波数/ $\text{cm}^{-1}$
-OCN	2 270
	1 760
	1 670
三嗪环	1 560
	915
	830

表3 最低软化点时不同 BADCy 改性体系的反应程度

Tab.3 BADCy reactivity degree at the lowest soft point

改性体系	$x(-\text{OCN})/\%$
C1	15
C3	13
P1	28
P3	24

由表3可以看出:在最低软化点时,工业品 BADCy 具有较低的转化率(13%~15%),提纯 BADCy 具有较高的转化率(24%~28%)。这是因为工业品的氰酸酯本身纯度较低,且氰酸酯有一定的转化率,从而在最低软化点时测得的转化率较低。此外,加入环氧 E-51 的 BADCy 在最低软化点时的转化率较不加环氧 E-51 的 BADCy 低,这可能是由环氧 E-51 的软化点低的缘故造成的。

#### 4 结论

(1) 国产的工业品 BADCy 含有少量的杂质及副产物,他们对氰酸酯的固化反应有较强的催化作用,提纯后的氰酸酯反应活性明显下降。

(2) BADCy 经过预聚会失去结晶性,从而能改善复合材料的铺敷工艺性,预聚后其软化点有一最低值,此时制作的复合材料预浸料有最佳的铺敷性。

(3) 环氧 E-51 能明显改善 BADCy 的预聚反应,环氧 E-51 改性提纯后的氰酸酯室温铺敷性良好。当环氧 E-51 超过 5 份后,对预聚反应的影响变得不明显。

#### 参考文献

- Hamerton I, Hay J N. Recent developments in the chemistry of cyanate esters. *Polymer International*, 1998; 47(4): 465
- Srinivasan S A, Mcgrath J E. Amorphous phenolphthalein-based poly(arylene ether) modified cyanate ester networks: 1. Effect of molecular weight and backbone chemistry on morphology and toughenability. *Polymer*, 1998; 39(12): 2 415
- Martin M D, Ormaetxea M, Harismendy I et al. Cure chemorheology of mixtures based on epoxy resins and ester cyanates. *European Polymer Journal*, 1999; 35(1): 57

(下转第 34 页)

宇航材料工艺 2003 年 第 5 期

在  $n$  级反应固化动力学模型的基础上,根据 Melak 方法计算各动力学参数,计算值见表 2。

表 2 RIM 专用双马来酰亚胺树脂的计算参数

升温速率 / $\text{min}^{-1}$	$p$	$\ln A$	$n$
5	0.4607	13.4591	0.7286
10	0.5314	13.4854	0.2843
15	0.5236	17.5007	0.4516
20	0.5613	13.1217	0.3363
25	0.4948	13.2931	0.3405

$\ln A$  和  $n$  的平均值分别为 14.1720 与 0.4283。综上所述,RIM 专用双马来酰亚胺树脂体系的固化反应动力学模型可写为:

$$d/dt = 1.428 \times 10^6 \exp(-86365/RT) (1 - )^{0.4283} \quad (16)$$

为了方便数据处理,将(16)式转变为对数形式,并将实验数据代入上述建立的固化反应动力学模型中得到的拟合曲线如图 5 所示。

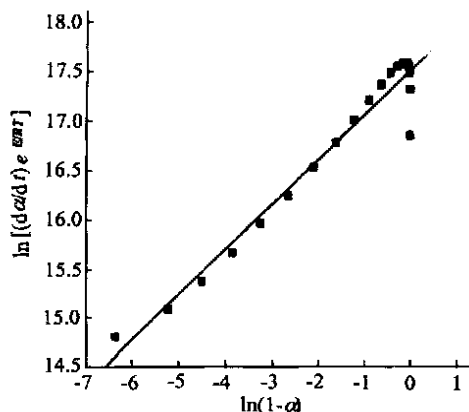


图 5 数据拟合曲线

Fig.5 Comparison of experimental data with kinetic model results

综上所述,由 Melak 方法计算的固化动力学模型拟合得较好,但在固化度小于 0.1 与大于 0.9 的情况下吻合不理想。

#### 4 结论

(1) RIM 专用双马来酰亚胺树脂体系的固化反应动力学模型符合  $n$  级反应固化动力学模型。

(2) RIM 专用双马来酰亚胺树脂体系的固化反应动力学模型为:

$$d/dt = 1.428 \times 10^6 \exp(-86365/RT) (1 - )^{0.4283}$$

#### 参考文献

- Fontana Q P V. Viscosity: thermal history treatment in resin transfer moulding process modeling. Composites, Part A, 1998; 29A:153 ~ 158
- 陈继荣,王井岗等. 改性双马来酰亚胺树脂的固化工艺研究. 玻璃钢/复合材料, 1998; 3(3): 7 ~ 9
- Shin D D, Hahn H T. A consistent cure kinetic model for AS4/3502 graphite/epoxy. Composites, Part A, 2000; 31: 991 ~ 999
- 阎业海,赵彤等. 复合材料树脂传递模塑工艺及适用树脂. 高分子通报, 2001; 2(6): 24 ~ 34
- Boey F Y C, Qiang W. Experimental modeling of the cure kinetics of an epoxy-hexaaminohydro-4-MHHPA system. Polymer, 2000; 41: 2081 ~ 2094
- Freddy Y C, Boey X L. Modeling the curing kinetics for a modified Bismaleimide resin. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2000; 38: 907 ~ 913
- Godwin A A. The curing kinetics of a modified bismaleimide. Polymer International, 1993; 32(1): 87 ~ 92
- Melek J. The kinetic analysis of nonisothermal data. Thermochimica Acta, 1992; 200: 257 ~ 269
- Kissinger D E. Reaction kinetic in differential thermal analysis. Analytical Chemistry, 1957; 29(11): 1702 ~ 1706
- Ozawa T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. Journal of Thermal Analysis, 1970; 2: 301 ~ 324

(编辑 任涛)

(上接第 30 页)

4 Mathew D, Reghunadhan Nair C P, Ninan K N. Bisphenol A dicyanate novolac epoxy blend: cure characteristics, physical and mechanical properties, and application in composites. Journal of Applied Polymer Science, 1999; 74(7): 1675

5 Grenier-Loustalot, Lartigau M F, Grenier P. A study of the mechanisms and kinetics of the molten state reaction of non-catalyzed cyanate and epoxy-cyanate systems. European Polymer Journal, 1995; 31(11): 1139

6 Chaplin A, Hamerton I, Herman H et al. Studying water uptake effects in resins based on cyanate ester/bismaleimide blends. Polymer, 2000; 41(11): 3945

7 Harismendy I, Gomez C M, Rio M D et al. Cure monitoring of catalysed cyanate ester resins. Polymer International, 2000; 49(7): 735

8 陈平,程子霞,郭昕昕等. 环氧树脂与氰酸酯共固化反应的研究. 高分子学报, 2000; (4): 472

9 秦华宇,吕玲,梁国正. 环氧树脂改性氰酸酯树脂的研究. 机械科学与技术, 2000; 19(1): 137

10 包建文,唐邦铭,陈祥宝. 环氧树脂与氰酸酯共聚反应研究. 高分子学报, 1999; (2): 151

(编辑 李洪泉)