

# 7501 氰酸酯树脂及其复合材料性能

张朋<sup>1</sup> 张斌<sup>2</sup> 钟翔屿<sup>1</sup> 包建文<sup>1</sup> 刘刚<sup>1</sup>

(1 中航工业复合材料技术中心,北京航空材料研究院,先进复合材料重点实验室,北京 100095)

(2 国家国防科技工业局协作配套中心,北京 100081)

**文 摘** 研究了 7501 氰酸酯树脂的工艺和耐热性能,以 EW220 布为增强材料,采用 RTM 成型工艺制备了 EW220/7501 复合材料层板,研究了其室温和高温力学性能。结果表明:7501 氰酸酯树脂的最低黏度为 87 mPa·s,开放期大于 10 h,300℃ 固化后,热分解温度为 431℃,  $T_g$  可达 421℃;EW220/7501 复合材料室温下具有良好的力学性能,其中拉伸强度为 393 MPa,压缩强度为 356 MPa,弯曲强度为 602 MPa,层间剪切强度为 43 MPa,在 300℃ 下,各项力学性能保持率均  $\geq 80\%$ 。

**关键词** RTM, 氰酸酯树脂, 复合材料, 工艺性能, 耐热性能, 力学性能

## Properties of 7501 Cyanate Ester Resin and Its Composites

Zhang Peng<sup>1</sup> Zhang Bin<sup>2</sup> Zhong Xiangyu<sup>1</sup> Bao Jianwen<sup>1</sup> Liu Gang<sup>1</sup>

(1 AVIC Composite Center, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Science and Technology on Advanced Composites Laboratory, Beijing 100095)

(2 The Center of Coordination & Support of SASTIND, Beijing 100081)

**Abstract** The processability and heat-resistant properties of 7501 Cyanate ester were investigated. And the EW220/7501 laminates were then produced through RTM process for evaluation of mechanical properties. The results showed that the lowest melt viscosity of the resin is 87 mPa·s, and the processable time is more than 10 hours. After being cured at 300℃, the  $T_g$  is 421℃ and the 5% decomposition temperature is 431℃. The mechanical properties of EW220/7501 composites is well at room temperature, the tensile strength is 393 MPa, the compression strength is 356 MPa, the flexural strength is 602 MPa, the interlaminar shear strength is 43 MPa. And the retention rates of mechanical properties at 300℃ is more than 80%.

**Key words** RTM, Cyanate ester, Composites, Processability, Heat-resistant properties, Mechanical properties

### 0 引言

氰酸酯树脂具有优异的介电、耐热及综合力学性能和极低的吸水率,在高性能电子印刷板、透波及隐身材料、航空航天承力结构等领域有着广泛的应用前景<sup>[1-3]</sup>。酚醛型氰酸酯树脂综合了酚醛和氰酸酯树脂两者的优点,既具有酚醛的耐热性、阻燃性,又具有氰酸酯树脂的介电及力学性能等,可以作为耐烧蚀及介电功能材料应用于航空、航天和军事高技术领域,尤其是作为瞬时耐高温和耐烧蚀结构材料有着非常重要的用途<sup>[4-8]</sup>。

传统的氰酸酯树脂复合材料主要采用预浸料/热压罐工艺制备,所获得的制件质量稳定,但成本较高。为了降低复合材料的制造成本,树脂传递模塑(RTM)工艺发展成为复合材料低成本制造工艺中最为广泛的

一种<sup>[9]</sup>。本文开发了一种适用于 RTM 工艺、耐高温的酚醛型氰酸酯树脂(7501),并深入研究了该树脂的工艺、耐热性能及其复合材料的力学性能。

### 1 实验

#### 1.1 原材料

7501 氰酸酯树脂,自制;EW220 玻璃布,南京玻璃纤维研究设计院。

#### 1.2 RTM 氰酸酯树脂复合材料层板的制备

将 EW220 玻璃布按照 $[0^\circ]$ 的铺层顺序铺放于模腔厚度为 2 mm 的模具中,控制纤维含量为 45 vol%,并合上模具;将完成合模的模具及装有树脂的树脂罐预热到 100 ~ 110℃,并恒温抽真空至少 30 min,将 7501 氰酸酯树脂以 0.05 ~ 0.2 MPa 的压力注

收稿日期:2013-08-01;修回日期:2013-09-23

作者简介:张朋,1985 年出生,硕士,工程师,主要从事耐高温树脂基复合材料相关研究。E-mail:050131zhangpeng@163.com

通讯作者:包建文,1969 年出生,博士,研究员,主要从事树脂基复合材料相关研究。E-mail:baojianwen@hotmail.com

入模具中,完成充模。然后按照如图 1 所示的固化工艺进行固化,固化反应结束后冷却至室温,脱模,得到 EW220/7501 复合材料,经机械加工获得力学性能测试试样,每组试样数量不少于 6 根。

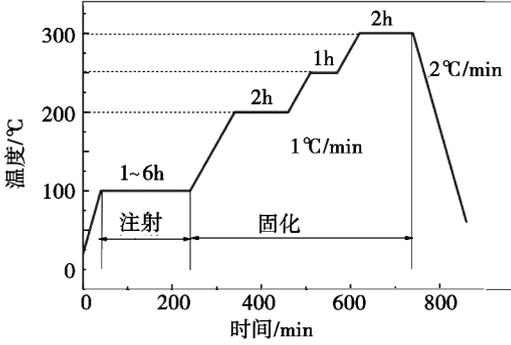


图 1 注射及固化工艺曲线

Fig. 1 Curve of injection and curing process

### 1.3 性能测试

(1)流变性能:采用美国 TA 公司的 AR2000 平行板流变仪,升温速率  $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,测试温度为:RT ~  $400\text{ }^\circ\text{C}$  和  $100$ 、 $110$  及  $120\text{ }^\circ\text{C}$  保温一定时间;

(2)DMA:采用 DMA Q800 系列热分析仪,升温速率为  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,RT ~  $500\text{ }^\circ\text{C}$ 。

(3)TGA:采用 TA 公司的 TGA2050 热分析仪, $\text{N}_2$  保护和空气,升温速率为  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,测试温度为:RT ~  $1\text{ }000\text{ }^\circ\text{C}$ ;

(4)力学性能测试:采用 Instron 3365 型万能试验机,拉伸性能按 GB/T3354—1999,压缩性能按 GB/T3856—2005,弯曲性能按 GB/T3356—1999,层间剪切性能按 GB/T3357—2005,测试温度为室温和  $300\text{ }^\circ\text{C}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 7501 氰酸酯树脂的工艺性能

图 2 为 7501 氰酸酯树脂的升温流变曲线,可看出,随着温度的升高树脂的黏度呈下降趋势,在  $118\text{ }^\circ\text{C}$  下,树脂的黏度达到最低为  $87\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。树脂黏度  $<1\text{ Pa}\cdot\text{s}$  比较容易实现 RTM 工艺,而 7501 树脂在  $66\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$  的黏度均  $<1\text{ Pa}\cdot\text{s}$ ,说明它的工艺窗口较宽,其中

$100\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$  为最佳注射温度范围。

图 3 为 7501 氰酸酯树脂在不同温度下的恒温流变曲线,可见树脂在  $110$  和  $120\text{ }^\circ\text{C}$  下黏度最低,不同温度下恒温  $10\text{ h}$  后的黏度均  $<140\text{ mPa}\cdot\text{s}$ , $100\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$  均具有较长的开放期,远大于  $10\text{ h}$ ,均能够满足注射工艺的要求。所以,可以根据制件的结构形式来选择相应的注射温度,例如对于纤维体积分数较高的制件结构,则可选用树脂黏度较低的工艺温度( $120\text{ }^\circ\text{C}$ )。

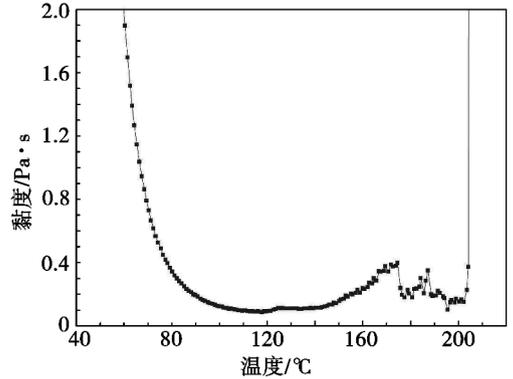


图 2 7501 氰酸酯树脂升温流变曲线

Fig. 2 Viscosity curve of 7501 cyanate ester

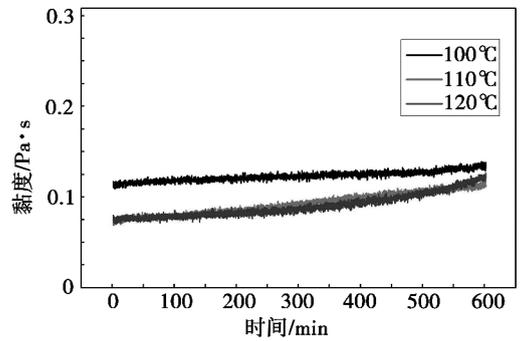
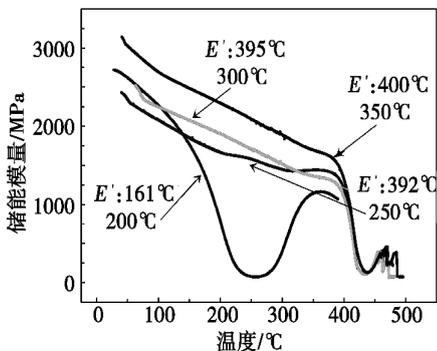


图 3 7501 氰酸酯树脂恒温流变曲线

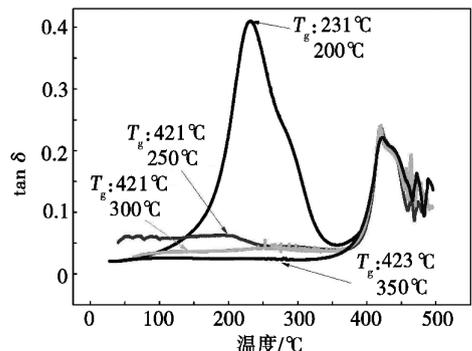
Fig. 3 Homothermal viscosity curve of 7501 cyanate ester at different temperature

### 2.2 7501 氰酸酯树脂的耐热性能

图 4 为 7501 氰酸酯树脂在不同固化温度下的 DMA 曲线。



(a) storage modulus ( $E'$ )



(b)  $T_g$  ( $\tan\delta$ )

图 4 不同固化温度的 7501 氰酸酯树脂的 DMA 曲线

Fig. 4 DMA curves of 7501 cyanate ester at different cured temperature

可见在不同的固化温度下树脂基体的耐热性能差距明显,随着温度的升高,树脂  $T_g$  相应提高。200℃固化时,其储能模量在 250℃ 以前显著下降,但在 250℃ 以后又出现上升,表明该温度下的固化程度不高,随着温度的升高,树脂发生进一步交联;而 250℃ 固化时,从储能模量变化上来看,固化程度明显提高,但仍未达到完全固化,在 300℃ 以后仍有略微上升的趋势;而当固化温度上升到 300℃ 时,储能模量变化不再有上述现象,固化程度趋于完全,储能模量拐点温度为 395℃,  $T_g$  达到 421℃,与 350℃ 的固化效果相当,所以 300℃ 固化即可。

图 5 为 7501 氰酸酯树脂树脂的 TGA 曲线,可以看出 7501 树脂的  $T_d^5$  仅为 431℃,所以虽然其  $T_g$  可达 421℃,但是其使用温度远达不到这个水平。进一步结合 TGA 曲线可以发现 300℃ 的失重仅为 0.49%,所以初步断定,在干态环境下,7501 氰酸酯树脂树脂的使用温度有望 >300℃。

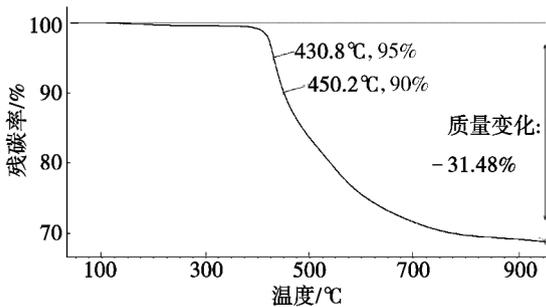


图 5 7501 氰酸酯树脂的 TGA 曲线

Fig. 5 TGA curve of 7501 cyanate ester

### 2.3 EW220/7501 力学性能

EW220/7501 的力学性能测试结果如图 6 所示,结果显示 EW220/7501 具有良好的室温和优异的高温力学性能。EW220/7501 的室温拉伸强度为 393 MPa、模量为 19.9 GPa;300℃ 的拉伸强度为 387 MPa,保持率高达 98%,这是由于复合材料的拉伸强度主要受纤维性能控制,而 300℃ 下基体的性能衰减并不明显,所以保持率较高;EW220/7501 的压缩强度为 356 MPa,300℃ 时为 295 MPa,由于在压缩载荷的作用下,压缩强度受纤维与树脂的界面性能的影响更大,而 300℃ 下 7501 树脂仍然能够与纤维保持相对良好的界面性能,所以压缩强度保持率仍然可高达 83%;EW220/7501 的室温弯曲强度为 602 MPa,300℃ 的弯曲强度为 484 MPa,保持率为 80%,弯曲性能同样受纤维与树脂的界面性能的影响,所以 300℃ 下的弯曲强度保持率仍然可保持较高,与压缩强度保持率接近;室温层间剪切强度为 43 MPa,而层间剪切性能主要受基体性能和界面性能控制,300℃ 的层间剪切强度为 38.6 MPa,保持率同样高达 89%,进一步

表明 7501 树脂在 300℃ 下仍然具有相对良好的基体性能和界面结合性能。

综合来看,EW220/7501 在室温下具有良好的力学性能,并且在 300℃ 下,各项力学性能的强度保持率均  $\geq 80\%$ ,表明在干态环境中,7501 氰酸酯树脂的长期使用温度有望 >300℃。

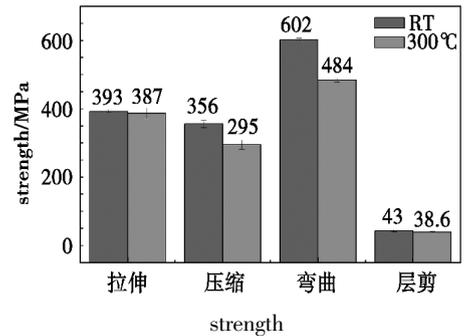


图 6 EW220/7501 的力学性能

Fig. 6 Mechanical properties of EW220/7501 composites

### 3 结论

(1) 7501 氰酸酯树脂的最低黏度可达 87 mPa·s,树脂开放期远大于 10 h,完全能够满足 RTM 工艺的适用要求;

(2) 7501 氰酸酯树脂经 300℃ 固化后,  $T_g$  可达 421℃;

(3) EW220/7501 具有良好的力学性能,其拉伸、压缩、弯曲及层剪强度分别为 393、356、602 和 43 MPa,在 300℃ 下,各项力学性能保持率均  $\geq 80\%$ 。

### 参考文献

- [1] 钟翔屿,包建文,李晔,等. 5528 氰酸酯树脂树脂基玻璃纤维增强复合材料性能研究[J]. 纤维复合材料 2007, 24(3):237-240
- [2] 陈祥宝. 高性能树脂基体[M]. 北京:化学工业出版社,1999,1:22-29
- [3] FANG T, SHIMP D A. Polycyanate esters: science and applications[J]. Prog. Polym. Sci., 1995, 20:61-118
- [4] 李文峰,陈淳,孙超明,等. 酞醛型氰酸酯树脂的性能[J]. 玻璃钢/复合材料,2008(1):6-8
- [5] Facciano A. High-temperature organic composite applications 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, 155:1-99
- [7] 孙超明,陈淳,刘锦霞. 酞醛型氰酸酯树脂树脂的工艺性能研究[C] // 第十七届玻璃钢/复合材料学术年会, 2008:221-222
- [8] 王磊,林娜,潘玲英,等. 新型改性氰酸酯树脂及其复合材料性能[J]. 宇航材料工艺,2012,42(4):45-50
- [9] 益小苏. 先进复合材料技术研究与进展[M]. 北京:国防工业出版社,2006:84-88

(编辑 吴坚)