

# 耐高温异氰酸酯/环氧树脂固化历程与性能

王成忠<sup>1,2</sup> 王连毅<sup>1</sup> 付晓琦<sup>1</sup> 黄丽<sup>1,2</sup>

(1 北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029)

(2 北京市水性聚合物合成与应用工程技术研究中心,北京 100029)

**文 摘** 以异氰酸酯为固化剂固化环氧树脂,通过比较不同固化条件下固化物结构的差异,研究了异氰酸酯与环氧树脂的反应历程;改变异氰酸酯/环氧树脂体系的化学计量比(I/E),采用 FTIR/ATR、DSC、DMTA 等研究了固化产物的结构与性能。结果表明,异氰酸酯与环氧树脂的固化历程随着温度的升高可分为三个阶段,第一阶段为异氰酸酯的三聚反应;第二阶段是一个复杂的过程,首先环氧树脂和异氰酸酯可反应生成噁唑烷酮结构,通过噁唑烷酮环扩链得到端异氰酸酯基低聚物,可继续发生三聚反应;第三阶段为异氰酸酯与残余的环氧基团反应生成噁唑烷酮结构,异氰酸酯六元环向噁唑烷酮五元环的转化是一个可逆的过程。不同的 I/E 比例可得到结构不同的固化物,不同的结构导致固化物性能的差异:当(I/E)=1.8 时,综合力学性能良好,异氰酸酯/环氧树脂/玻璃纤维复合材料的弯曲强度、弯曲模量、层剪强度分别为 652.53、33270.63 和 31.66 MPa,优于甲基四氢苯酐/环氧树脂/玻璃纤维复合材料力学性能;当 I/E=2.0 时,固化物  $T_g$  达到了 305℃,明显优于传统的环氧树脂固化体系。

**关键词** 环氧树脂,噁唑烷酮,异氰酸酯,固化历程,耐热性能

中图分类号:TB33,TQ43

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2015.03.007

## Curing Process and Performances of High Heat Resistant Isocyanate/Epoxy Resin

WANG Chengzhong<sup>1,2</sup> WANG Lianyi<sup>1</sup> FU Xiaoqi<sup>1</sup> HUANG Li<sup>1,2</sup>

(1 College of Materials Sciences and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

(2 Beijing Engineering Research Center of Syntheses and Applications of Waterborne Polymers, Beijing 100029)

**Abstract** Isocyanate can be used as hardener of epoxy resin. The curing process was studied by comparing the differences of the final structures under different curing conditions. Altering the molar ratio of isocyanate to epoxide groups, the changes of structure during curing and final properties of the cured materials were investigated by using FTIR/ATR, differential scanning calorimetry (DSC), dynamic thermal mechanical analysis (DMTA) and so on. As the results indicated, the curing process of epoxy/isocyanate formulations can be divided into three stages in order of increasing temperature. Trimerization of isocyanate took place at first. And the following stages are a complex process; oxazolidone rings are prepared by Isocyanate and epoxy resin firstly. Trimerization of isocyanate took place among the oligomers terminated by isocyanate groups with oxazolidone rings as linear chain extenders. Oxazolidone rings were prepared by isocyanurates and remanent epoxy resin at the last stage. And the transition between oxazolidone rings and isocyanurate rings is a reversible process. Different structures ascribed to initial ratios lead to the different performances. When I/E=1.8, the isocyanate/epoxy resin/glass fiber formulation composition appeared a good comprehensive mechanical property. The bending strength, bending modulus and interlaminar shear strength of the isocyanate/epoxy resin/glass fiber formulation composition are 652.53 MPa, 33270.63 MPa, 31.66 MPa, respectively, better than those MeHTPA/epoxy resin/glass fiber composites. When I/E=2.0, the  $T_g$  reached 305℃, higher than the temperature of traditional epoxy resin curing formulations, obviously.

**Key words** Epoxy resin, Oxazolidone, Isocyanurate, Curing process, Heat resistance

收稿日期:2014-10-16

作者简介:王成忠,1971 年出生,副教授,主要从事复合材料研究。E-mail: czwang@mail.uct.edu.cn

## 0 引言

环氧树脂具有优良的力学、粘结和介电性能,使其得到了广泛应用,但其固化物耐热性不高的缺点,限制了环氧树脂在航空航天等高端领域的应用。利用异氰酸酯固化环氧树脂,可以得到含有噁唑烷酮环及异氰脲酸酯环的三维网络结构。有利于  $T_g$  的提升<sup>[1-7]</sup>,并且两刚性环的热解温度均高过  $300^\circ\text{C}$ <sup>[8]</sup>,能显著提高环氧树脂固化物的耐热性能。国内外的研究人员<sup>[9-10]</sup>通过恒温固化或恒速升温固化的方法对异氰酸酯/环氧树脂体系的固化机理和历程做了研究。但在树脂基复合材料的制备工艺中,一般采用逐步升温的固化方法,恒温固化和恒速升温固化研究的反应历程往往不能反映其真实固化过程。

本文以甲苯二异氰酸酯作为固化剂直接固化缩水甘油醚类环氧树脂,以逐步升温的固化方法,采用红外光谱表征不同的固化阶段得到的固化物结构,以官能团红外特征峰的吸光度表征官能团的相对含量,分析异氰酸酯/环氧树脂体系的固化历程,通过控制异氰酸酯基与环氧基团的比例(L/E)和反应条件,研究了树脂固化物结构与其复合材料性能的关系,得到力学性能及耐热良好的材料。

## 1 实验

### 1.1 原料

环氧树脂 WSR-618,环氧值 0.51,南通星辰合成材料有限公司;甲苯二异氰酸酯(TDI-80),烟台万华化学集团股份有限公司;2-乙基-4-甲基咪唑(2,4-EMI):天津乐泰化工有限公司;甲基四氢苯酐(MeTHPA):常熟佳发化学有限公司;无碱玻璃纤维:南京玻璃纤维研究设计院。

### 1.2 全反射法红外光谱试样的制备

将 TDI 与脱水的环氧树脂按 L/E=1.6 混合,加入 0.3% 的 2,4-EMI 作为促进剂,按照 6 种不同的制度在烘箱中固化(1<sup>#</sup>为  $80^\circ\text{C}/3\text{ h}$ ,2<sup>#</sup>为  $80^\circ\text{C}/3\text{ h}+120^\circ\text{C}/2\text{ h}$ ,3<sup>#</sup>为  $80^\circ\text{C}/3\text{ h}+120^\circ\text{C}/2\text{ h}+160^\circ\text{C}/1\text{ h}$ ,4<sup>#</sup>为  $80^\circ\text{C}/3\text{ h}+120^\circ\text{C}/2\text{ h}+160^\circ\text{C}/2\text{ h}$ ,5<sup>#</sup>为  $80^\circ\text{C}/3\text{ h}+120^\circ\text{C}/2\text{ h}+160^\circ\text{C}/2\text{ h}+200^\circ\text{C}/1\text{ h}$ ,6<sup>#</sup>为  $80^\circ\text{C}/3\text{ h}+120^\circ\text{C}/2\text{ h}+160^\circ\text{C}/2\text{ h}+200^\circ\text{C}/2\text{ h}$ ),间隔一定时间取样,利用全反射法测定红外光谱。

### 1.3 单向玻璃纤维复合材料的制备

将 TDI 与脱水的 WSR-618 按一定的比例混合均匀,并加入 0.3% 的 2,4-EMI 作为促进剂,真空脱泡后,在单向玻璃纤维丝束上涂胶并给予一定的张力,在层压模具中按照  $80^\circ\text{C}/3\text{ h}+120^\circ\text{C}/2\text{ h}+160^\circ\text{C}/2\text{ h}+200^\circ\text{C}/1\text{ h}$  的制度加压固化(其中玻璃纤维为 60wt%),制备单向纤维增强复合材料。

以 MeTHPA/E/G<sub>r</sub> 复合材料的力学性能作为对宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2015 年 第 3 期

比,在环氧树脂中加入 85 份 MeTHPA 和 0.3% 的 2,4-EMI,真空脱泡后,再将玻璃纤维丝束涂胶并给予一定的张力,在层压模具中按照  $100^\circ\text{C}/2\text{ h}+120^\circ\text{C}/2\text{ h}+150^\circ\text{C}/4\text{ h}$  的程序固化,制备单向纤维增强复合材料。

## 1.4 测试与表征

采用 PYRIS-1 差示扫描分析仪监控异氰酸酯/环氧树脂体系反应放热,升温速度为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。采用 Nicolet 6700 型红外分析仪(美国 Nicolet 公司)分析异氰酸酯/环氧树脂体系各基团的变化,其中,分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ ,波数为  $500\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ ,10 次扫描的平均值为每个频谱。在万能材料试验机(深圳三思纵横科技有限公司)上按照 GB3356—1999 和 JC/T773—2010 测试复合材料的弯曲和层剪性能。采用 V 型动态热机械分析仪(DMTA, Rheometric Scientific 公司)测试树脂固化物的热力学性能,频率为 1 Hz,升温速度为  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 异氰酸酯/环氧树脂体系反应历程

将 TDI 与 WSR-618 混合(加入 0.3% 的 2,4-EMI),进行 DSC 测试,结果如图 1 所示。可以观察到 DSC 曲线有 3 个放热峰,第一个放热峰在  $75\sim 105^\circ\text{C}$ ;第二个放热峰在  $105\sim 165^\circ\text{C}$ ;第三个放热峰在  $165\sim 295^\circ\text{C}$ 。由 DSC 分析可知,在异氰酸酯固化环氧树脂的反应过程中至少存在 3 个阶段。

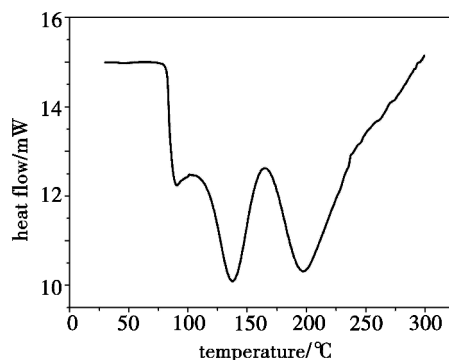


图 1 TDI/环氧树脂体系 DSC 曲线

Fig. 1 DSC thermogram of TDI/epoxy resin

为了了解固化反应中每个基团随着固化过程的变化规律,将 TDI 与脱水的环氧树脂按一定的摩尔比(L/E)混合,进行红外光谱的检测(图 2)。树脂体系在  $80^\circ\text{C}$  下反应 3 h,在  $1\,709\text{ cm}^{-1}$  附近出现强烈的异氰脲酸酯环(IS 环)吸收峰,没有噁唑烷酮环(OX 环)的特征吸收峰( $1\,755\text{ cm}^{-1}$ ),说明在该温度下异氰脲酸酯只发生了三聚反应;升温至  $120^\circ\text{C}$  反应 2 h 后,异氰酸酯基特征峰( $2\,270\text{ cm}^{-1}$ )的透过率明显增加,并且出现了一个酰胺中—NH 基的特征峰( $3\,200\sim 3\,500\text{ cm}^{-1}$ ),并且此时依然没有 OX 环的特征峰,表明在该温度下的主反应是异氰酸酯与环氧树脂中

的羟基反应,生成了氨基甲酸酯基;继续升温,在160℃下保温1 h后,出现了微弱的OX环的特征峰,环氧环、异氰酸酯基、仲胺基的特征峰削弱,160℃继续加热1 h,可以看出异氰酸酯基、仲胺基的特征峰基本消失,OX环的特征峰变强,说明该温度下有OX环的生成;观察5<sup>#</sup>、6<sup>#</sup>试样,环氧基团、异氰酸酯基已经基本消失。

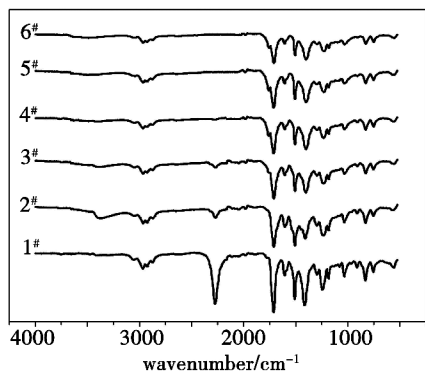


图2 不同固化条件下各试样的红外光谱

Fig. 2 FTIR spectra of samples under different curing conditions  
基团的吸光度与基团浓度呈正比,以基团的吸光度定量的表征反应历程。定义  $N$  表示各基团的相对

数量。各基团的相对数量如表1所示。

$$N = \frac{A_n}{A(1510 \text{ cm}^{-1})} \quad (1)$$

式中,  $n=1, 2, 3, 4, 5, 6$ ,  $A_n$  为各试样官能团特征峰的吸光度;  $A$  为吸光度。

基团的透过率  $T$  与吸光度  $A$  的关系为

$$A = -\lg T \quad (2)$$

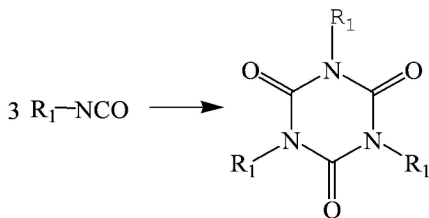
表1 不同固化条件下各试样中基团的相对含量

Tab. 1 Relative contents of the groups in each sample

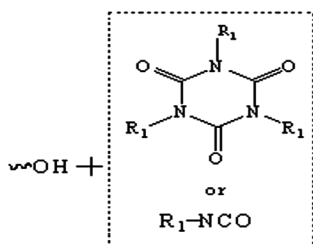
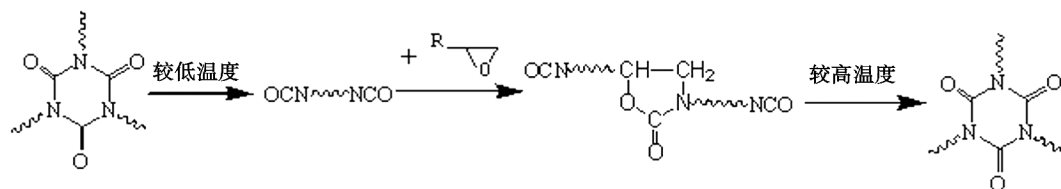
with different curing conditions					wt%
试样	OX	IS	OX/IS	—NCO	
1 <sup>#</sup>	-	1.766	-	1.174	
2 <sup>#</sup>	-	1.029	-	0.229	
3 <sup>#</sup>	0.349	1.354	0.258	0.153	
4 <sup>#</sup>	0.492	1.512	0.325	0.102	
5 <sup>#</sup>	0.650	1.411	0.461	-	
6 <sup>#</sup>	0.628	1.432	0.439	-	

将固化反应历程按照 DSC 放热情况分为三个阶段,其中:第一阶段对应着试样 1<sup>#</sup>,第二阶段对应着试样 2<sup>#</sup>~4<sup>#</sup>,第三阶段对应着试样 5<sup>#</sup>、6<sup>#</sup>。分析各基团的相对数量可知各个阶段的反应(图3)。

第一阶段



第二阶段  
主反应



第三阶段

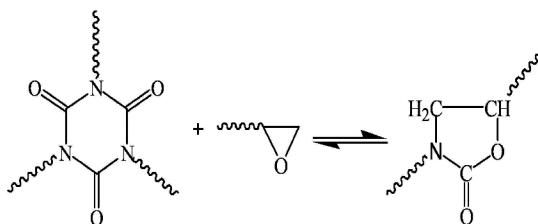


图3 环氧树脂与异氰酸酯固化过程中各阶段的主要反应

Fig. 3 Main reactions between epoxy resins and isocyanates at each stage

在第一阶段,IS 环相对数量很大,而没有 OX 环,说明 TDI 中的异氰酸酯基首先发生三聚反应。随着温度的升高,反应进入第二阶段,在 120℃ 反应 2 h 后,异氰酸酯基和 IS 环含量减少,出现氨基甲酸酯中的—NH—特征峰(3 200 ~ 3 500  $\text{cm}^{-1}$ ),但没有 OX 环的生成,当温度升高到 160℃ 时,氨基甲酸酯中的—NH—特征峰基本消失,随着时间的延长异氰酸酯基含量继续减少,IS 环和 OX 环含量同时增加,分析可能是发生了如图 3 第二阶段所示的过程:由异氰酸酯单体三聚得到的 IS 环由于空间位阻,在高温条件下不稳定,在活泼的羟基存在的情况下,异氰酸酯基和 IS 环与活泼的羟基反应生成氨基甲酸酯,在高温条件下,氨基甲酸酯部分分解,释放出的异氰酸酯继续参加反应,高温下,体系更偏向于生成稳定的噁唑烷酮结构和异氰脲酸酯结构;伴随着 OX 环的出现和相对含量的增加,IS 环的含量也在增加,表明最初的 OX 环是由异氰酸酯和环氧树脂反应得到,而非 IS 环和环氧树脂;由于 OX 环的扩链作用,空间位阻作用减弱,部分做为端基的异氰酸酯基发生三聚反应。升高温度到 200℃,进入反应的第三阶段,固化 1 h 后,异氰酸酯基消失,OX 环含量继续升高,IS 环含量降低,继续 200℃ 恒温 1 h,含量的变化出现相反的变化:OX 环含量会下降,IS 环含量上升。分析认为由 IS 环向 OX 环的转变可为可逆反应,在较活泼的环氧环存在的情况下,更加稳定的六元环结构 IS 环可以转化为 OX 环,但随着环氧环的消耗,这种转变会达到平衡,随着高温下环氧环自身或和羟基不断发生醚化交联,高温的条件将更有利于 IS 环存在。

## 2.2 (I/E) 比对异氰酸酯/环氧树脂体系结构影响

对于异氰酸酯/环氧树脂体系而言,固化物通过 OX 环扩链,由 IS 环提供交联点,因此,对性能影响最大的是 OX 环和 IS 环的含量,而对 OX/IS 影响最大的就是异氰酸酯/环氧树脂体系的化学计量比 I/E。需要研究 I/E 对 OX/IS 的影响,进而研究 I/E 比对体系性能的影响。另外,对于缩水甘油醚类的环氧树脂,在环氧低聚物中存在少量羟基,与异氰酸酯反应生成氨基甲酸酯,可以改善树脂的韧性,这是一个不可忽视的副反应。不同 I/E 比例、是否有氨基甲酸酯的生成,都会影响体系固化物的性能。

将 TDI 与事先脱水的环氧树脂分别按照 I/E = 1.2、1.4、1.6、1.8、2.0 的比例混合均匀,向体系中加入 0.3% 的 2,4-EMI 作为促进剂,搅拌均匀后浇注到模具中。由于在固化历程的第三阶段,延长时间,作为扩链基团的噁唑烷酮环含量下降,因此,固化工艺选为 80℃/3 h+120℃/2 h+160℃/2 h+200℃/1 h。在烘箱中固化,利用全反射法测定红外光谱,如图 4

所示。

由红外光谱图可知,不同比例下的固化物具有相似的特征峰,说明改变比例不会影响固化机理。其中,环氧基的特征峰消失,说明在该固化工艺条件下,体系固化完全。I/E=2.0 的试样有微弱的异氰酸酯基特征峰,可能是由于随着反应的进行,固化物中分子量运动的空间位阻增加,含量较多的异氰酸酯基参加反应困难。通过公式(1)、公式(2)计算固化物中官能团的相对含量为 N,并将各基团的相对含量列于表 2 中。

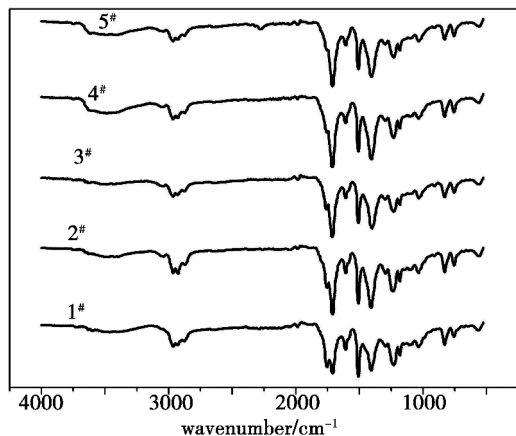


图 4 不同比例 TDI 与环氧树脂混合固化物的红外光谱图  
Fig. 4 FTIR spectra of TDI/epoxy resin mixtures cured with different initial ratios  
试样 1# ~ 5# 的 I/E 分别为 1.2、1.4、1.6、1.8、2.0。

表 2 不同 I/E 的固化物中 OX 和 IS 的相对含量

Tab. 2 Relative contents of OX and IS in final composition with different I/E ratios

I/E	OX( $N_1$ )	IS( $N_2$ )	OX/IS( $N_1/N_2$ )
1.2	0.757	0.897	0.844
1.4	0.640	1.283	0.499
1.6	0.650	1.411	0.461
1.8	0.584	1.450	0.403
2.0	0.549	1.517	0.361

通过对红外光谱图进行半定量分析可知:随着树脂体系中异氰酸酯含量的不断增加,OX 环的含量随之减少,与之对应的,IS 环的含量增加。说明高含量的异氰酸酯有利于提高固化物中的 IS 环的含量,高含量的环氧树脂有利于提高固化物中的 OX 环的含量。这与 I/E=2.0 的试样有微弱的异氰酸酯基特征峰并不矛盾,由反应历程可知,异氰酸酯首先发生三聚反应,在这一过程中大量的异氰酸酯基被消耗,在高温条件下生成的 OX 环作为扩链基团将交联点连接起来,但随着反应的进行固化物中分子量运动的空间位阻增加,OX 环生成困难,环氧基团发生副反应

消失后,体系将无法生成 OX 环。因此体系中异氰脲酸酯基团增多,而 OX 环将减少。

局部放大  $2\ 500 \sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$  的红外光谱图如图 5 所示。随着 I/E 比例的增加,在红外光谱图  $3\ 200 \sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$  位置处出现了一个较明显的红外峰,该峰为氨基甲酸酯基的一个特征峰。表明,随着体系中异氰酸酯含量的增加,固化物中会出现氨基甲酸酯基。

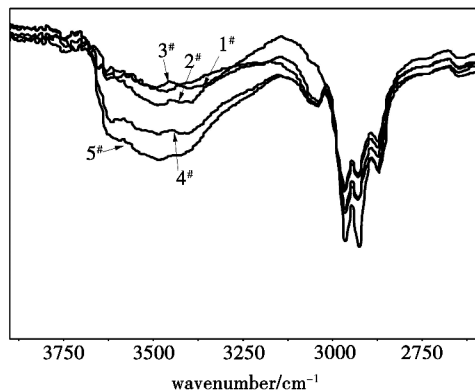


图 5 红外光谱局部放大图

Fig. 5 FTIR spectra enlarged partially

## 2.3 I/E 比对异氰酸酯/环氧树脂单向复合材料性能的影响

### 2.3.1 力学性能

将 TDI 与事先脱水的环氧树脂分别按照 I/E = 1.2、1.4、1.6、1.8、2.0 的比例混合均匀,制备复合材料,固化工艺选为  $80^\circ\text{C}/3\ \text{h}+120^\circ\text{C}/2\ \text{h}+160^\circ\text{C}/2\ \text{h}+200^\circ\text{C}/1\ \text{h}$ ,测试复合材料的弯曲和层间剪切性能。以甲基四氢苯酐/环氧树脂/玻璃纤维体系作为参比,结果如表 3 所示。

表 3 不同 I/E 固化产物复合材料的力学性能

Tab.3 Mechanical properties of composite materials cured with different I/E ratios MPa

I/E	弯曲强度	弯曲模量	层剪强度
1.2	385.43	16741.93	24.56
1.4	438.45	17641.93	25.73
1.6	506.16	25181.82	27.37
1.8	652.53	33270.63	31.66
2.0	618.43	22424.12	36.95
参比	644.56	15464.78	33.09

在异氰酸酯/环氧树脂体系中,由 IS 环提供交联点,通过 OX 环扩链。由表 2 可知,随着 I/E 比的增加,IS 环含量升高,而 OX 环含量下降。这就意味着,

随着 I/E 比的增加,固化产物中会有更多的交联点,交联密度提高,力学性能变好。当 I/E 由 1.2 提高到 1.8,弯曲强度由 385.43 MPa 提高到 652.53 MPa,弯曲模量由 16 741.93 MPa 提高到 33 270.63 MPa。但这种趋势并不是一成不变的,随着反应的进行,体系中可以作为交联点的 IS 环增多,但作为扩链的 OX 环减少,无法将作为交联点的基团连接起来,体系力学性能将变差。I/E 由 1.8 提高到 2.0 时,弯曲强度略有降低,由 652.53 MPa 降低到 618.43 MPa,弯曲模量由 33 270.63 MPa 降低到 22 424.12 MPa。弯曲强度下降不大时,弯曲模量下降较大,可能是由于氨基甲酸酯基的存在,导致体系强度降低,同时改善了体系的韧性。另外,层间剪切强度一直随 I/E 的提高而增大,表明随着异氰酸酯环含量的增加,复合材料界面性能提高。

与甲基四氢苯酐作为固化剂的体系相比较,I/E = 1.8 的异氰酸酯/环氧树脂体系具有相似的弯曲强度和层间剪切强度,但异氰酸酯/环氧树脂体系具有比甲基六氢苯酐/环氧树脂更高的弯曲模量,表现出更好的刚性。

### 2.3.2 热性能

DMTA 是对材料性能表征的重要手段,从 DMTA 曲线上可得到很多信息。因为 I/E = 1.2、1.4 的异氰酸酯/环氧树脂体系的力学性能较差,重点研究 I/E = 1.6、1.8、2.0 的固化体系,固化工艺与 2.2.2.1 的固化工艺相同,其 DMTA 曲线如图 6 所示。对于 DMTA 曲线,损耗因子  $\tan\theta$  的峰值反映了复合材料界面性能的好坏,并且一般将试样损耗因子峰值所对应的温度视为固化物的  $T_g$ ,反映其耐热性能。分析曲线所得结果列于表 4。

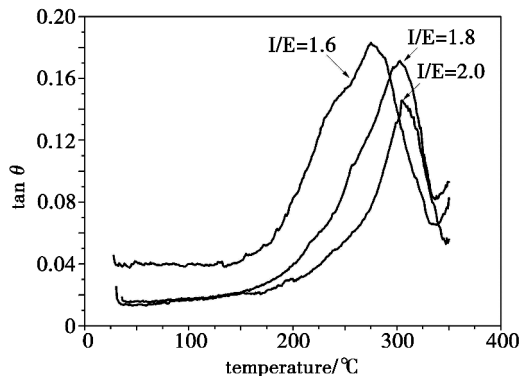


图 6 I/E = 1.6, 1.8, 2.0 的固化产物复合材料的 DMTA 曲线图

Fig. 6 DMTA curves of composite materials cured with I/E = 1.6, 1.8, 2.0

随着 I/E 的提高,固化产物的  $\tan\theta$  的峰值不断  
宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2015 年 第 3 期

降低,表明随着  $L/E$  的提高,复合材料的界面性能不断改善,这与层间剪切强度表现出来的性能是一样的。并且随着  $L/E$  的提高,固化物交联密度提高,因此固化物的  $T_g$  不断提高。虽然  $L/E=2.0$  试样的  $T_g$  比  $L/E=1.8$  的略有提高,但变化不大,可能是由于体系中作为扩链的基团 OX 环减少,无法将作为交联点的基团 IS 环连接起来,影响了交联密度。

表 4  $L/E=1.6,1.8,2.0$  的固化产物复合材料的 DMTA 分析结果

Tab. 4 Analysis of composite materials cured with  $L/E=1.6,1.8,2.0$

$L/E$	$T_g/^\circ\text{C}$	$\tan\theta(T_g)$
1.6	275	0.1831
1.8	303	0.1712
2.0	305	0.1457

与传统的环氧固化体系对比(MeHHPA/环氧树脂体系<sup>[6]</sup>、DDM/E-51体系<sup>[10-11]</sup>的  $T_g$  分别是 149、180 $^\circ\text{C}$ ),异氰酸酯/环氧树脂体系具有较高的  $T_g$ ,更能适应高温领域的应用。

### 3 结论

以甲苯二异氰酸酯作为固化剂固化环氧树脂,得到含有噁唑烷酮五元环和异氰脲酸酯六元环的固化物。噁唑烷酮环首先由异氰酸酯和环氧树脂反应得到,在高温条件下异氰脲酸酯六元环向噁唑烷酮五元环的转化是可逆过程,延长反应时间,随着环氧基团参加副反应,这种转变将会逆转,异氰脲酸酯六元环含量升高。

改变  $L/E$  比可得到结构不同的固化产物,随  $L/E$  的提高,异氰脲酸酯环含量增加。固化物结构的改变影响固化物最终的性能,以异氰酸酯/环氧树脂体系为基体的单向玻璃纤维增强复合材料,弯曲强度和弯曲模量随  $L/E$  的提高出现先增大后减少的趋势,在  $L/E=1.8$  时达到最大,分别为 652.53、33270.63 MPa。

随  $L/E$  的提高,异氰脲酸酯环含量增加,复合材料的界面性能和耐热性能明显改善,当  $L/E=2.0$  时,层剪强度达到 36.95 MPa,  $T_g$  达到 305 $^\circ\text{C}$ 。

### 参考文献

- [1] 陈伟明,王成忠,梁胜彪,等. 新型噁唑烷酮环氧树脂的合成与性能研究[J]. 化工新型材料,2005,33(10):29-31
- [2] Yeganen H, Jamshidi S, Talemi P H. Synthesis, characterization and properties of novel thermally stable poly(urethane-oxazolidone) elastomers[J]. European Polymer Journal, 2006, 42: 1743-1754
- [3] Chattopadhyay D K, Webster D C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes[J]. Progress in Polymer Science, 2009, 34: 1068-1133
- [4] 顾颂华. 异氰酸酯改性环氧树脂[C]. 中国环氧树脂应用技术学会“第十五次全国环氧树脂应用技术学术交流会”(华中分会第十三次年会)论文集, 2011: 123-124
- [5] 朱祝文. 噁唑烷酮环氧玻璃布层压板的制造方法[P]. 中国, CN 101244645A, 2007
- [6] 王成忠,王连毅,黄丽. 噁唑烷酮增韧环氧树脂的研究[C]. 中国航天第十三专业信息网 2014 年学术交流会论文集, 2014: 279-284
- [7] 黄丽,石萌萌,王成忠. 噁唑烷酮改性环氧树脂的性能[J]. 化工进展, 2013, 32(10): 2459-2462
- [8] 郭亚明,袁洪福,王海侨,等. 聚(异氰脲酸酯-噁唑烷酮)改性硬质聚氨酯泡沫的反应机理及其耐热性能研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2012, 39(6): 63-68
- [9] 左浚茹,程珏,林欣,等. 异氰酸酯/环氧树脂的固化机理[J]. 化工学报, 2012, 63(8): 2629-2634
- [10] Marjorie Flores, Xavier Fernandez-Francos, Josep M. Morancho, angels serra, xavier ramis. Curing and characterization of oxazolidone-isocyanurate-ether networks[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(4): 2779-2789
- [11] 胡玉明,吴良义. 固化剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 107

(编辑 吴坚)