

适用于热熔法制备预浸料的氰酸酯树脂的制备

王帆 王家樑 朱亚平 张中云 焦扬声

(华东理工大学特种功能高分子材料及其相关技术教育部重点实验室,上海 200237)

文摘 为改进纤维增强氰酸酯树脂基复合材料的制备工艺,研制了一种适用热熔法制备预浸料的氰酸酯树脂体系。以旋转黏度计确定了适用热熔法浸渍纤维的树脂黏度为 $1.5 \text{ Pa}\cdot\text{s}/80^\circ\text{C}$ 、最佳加工温度为 $(90 \pm 2)^\circ\text{C}$ 、工艺适用期为 2 h。利用 DSC 及哈克流变仪确定了树脂的固化工艺、纤维增强树脂基复合材料的制备工艺等。结果表明此树脂体系具有良好的热熔加工性能,适宜的工艺适用期,树脂体系在 -10°C 下贮存 6 个月后,树脂黏度基本保持不变,应用热熔浸渍法制备的 M40J 碳纤维/氰酸酯复合材料,具有优异的力学性能,拉伸强度和模量分别为 $2\ 037 \text{ MPa}$ 和 226 GPa ,弯曲强度和模量分别为 $1\ 580 \text{ MPa}$ 和 217 GPa 。

关键词 聚合物基复合材料,氰酸酯,M40J 碳纤维

Preparation of Cyanate Ester Resin for Hot Melt Impregnation

Wang Fan Wang Jialiang Zhu Yaping Zhang Zhongyun Jiao Yangsheng

(Key Laboratory for Specially Functional Polymeric Materials and Related Technology of the Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract Cyanate resin for hot melt impregnation was studied to improve the technology of preparation composites. The optimal operating temperature, process time and shelf life of the resin were studied by rotary viscosimeter. DSC and Thermo-Hakko rheometer were used to determine cure technique of the resin and preparation method of composite. The results showed that the resin had good hot melt process performance, the viscosity is $1.5 \text{ Pa}\cdot\text{s}/80^\circ\text{C}$, the shelf-life is 6 months at -10°C . The composite of M40J intensified resin system made by hot melt method had excellent mechanical behavior. The tensile strength and modulus are $2\ 037 \text{ MPa}$ and 226 GPa , respectively. The flexural strength and modulus are $1\ 580 \text{ MPa}$ and 217 GPa respectively.

Key words Polymer composite, Cyanate resin, M40J carbon fiber

1 前言

目前,许多发达国家的宇航器结构大都选用氰酸酯树脂作为高模量、超高模量碳纤维复合材料的基体树脂,如Bryte的EX系列,HEXEL的954系列等,广泛用于抛物面天线,支撑结构、相机光学系统等器件中。氰酸酯树脂具有耐热性好、吸湿率低、尺寸稳定性好、耐辐射能力强等特点,在航空航天用材料等方面可取代传统的环氧树脂、酚醛树脂基体,成为新一代高性能树脂基体^[1~4]。

国内应用较多的树脂品种为双酚A型氰酸酯树脂。由于氰酸酯树脂对热敏感,在热催化下易发生聚合反应,黏度变化大,在所见报道中,双酚A型氰酸酯树脂基体及其改性树脂基体的复合材料制备过程

均采用溶剂法制备预浸料,工艺落后,并带来生产成本高、污染环境、效率低等负面影响。同时用溶剂法制备预浸料会将挥发份引入复合材料体系中,不利于材料的固化成型和提高材料的综合性能^[5~8]。

本文制备了一种适于用热熔法制备预浸料的双酚A型氰酸酯树脂体系,目的是为了充分发挥增强纤维的优异性能,满足不同构件的要求。

2 实验

2.1 原材料

双酚A型氰酸酯树脂(BADCy),上海慧峰化工科技有限公司,工业级,白色颗粒状晶体,熔点: 80°C 。酚醛型环氧树脂(EP648),工业级,上海树脂厂,淡黄色黏稠体。M40J-6000K碳纤维,日本东丽公司。

收稿日期:2008-09-20

作者简介:王帆,1977年出生,博士,讲师,主要从事高性能树脂基复合材料的研究。E-mail:imagelab@vip.sina.com

2.2 试样制备和测试

BADCy 晶体熔融后,与 EP648 树脂按照表 1 所示配比混合,在 140℃ 下进行预聚,一定时间后冷却,并用旋转黏度计测定预聚后树脂在 80℃ 下的黏度。最后在树脂中加以一定量的催化剂,搅拌均匀,并将 BADCy/EP648 树脂体系按照如下程序固化:160℃/2 h + 180℃/4 h。

表 1 BADCy/EP648 树脂配方体系

Tab.1 Formula of BADCy/EP648

样品	BADCy	EP648
1 [#]	9	1
2 [#]	8	2
3 [#]	7	3

单向 M40J 碳纤维增强树脂基复合材料试样的制备。图 1 为热熔法制备预浸料示意图。其中槽内温度为 (90 ± 2)℃。

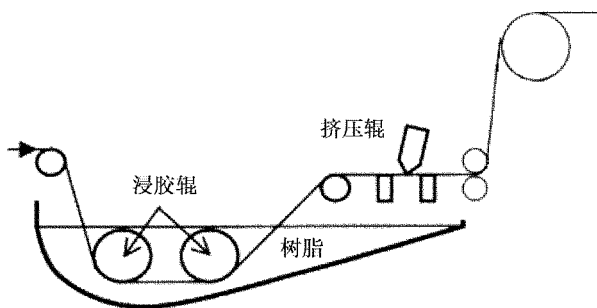


图 1 热熔法制备预浸料操作示意图
Fig.1 Scheme of hot melt impregnation

将预浸料裁剪成一定尺寸,按 0° 方向铺于涂有脱模剂的模具中。压制工艺为以 1℃/min 的速率从室温升至 160℃,保温 60 min,后再以同样速率升至 180℃,在此升温过程中施加 1.5 MPa 的压力,在 180℃ 下保温、保压 240 min,然后自然冷却至室温,裁成测试要求的尺寸。

2.3 性能测试

DSC:TA 公司 MDSC2910 型差示扫描量热分析仪,氮气气氛,温度范围 30 ~ 400℃,升温速率为 10℃/min。树脂动态流变分析:用 Thermo - Hakke RS600 型平板流变仪。升温速率为 1℃/min,频率 1 Hz,剪切速率 0.000 1/s。黏度测试用同济大学机电厂 NDJ - 79 型旋转黏度计。力学性能测试采用万能测试机。

3 结果与讨论

3.1 BADCy/EP648 树脂体系的反应性

氰酸酯树脂与环氧树脂的反应机理十分复杂,至今仍没有明确的结论。Bauer 等人对其固化反应进行跟踪考察,对共固化过程中的反应类型作以相应的

推断,主要反应如图 2 所示,包括(1)氰酸酯的三聚反应;(2)缩水甘油醚插入氰脲酸酯环;(3)烷基氰脲酸酯异构化为烷基异氰脲酸酯;(4)烷基异氰脲酸酯与缩水甘油醚生成咯唑烷;(5)烷基消除生成酚;(6)缩水甘油醚与酚加成反应等。

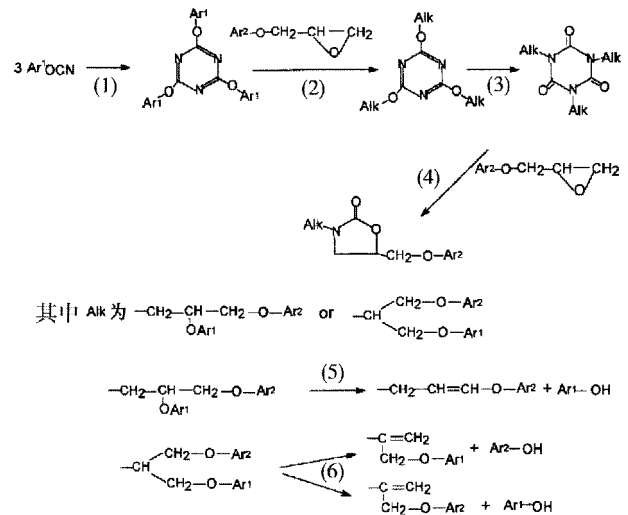


图 2 氰酸酯/环氧树脂主要共聚反应机理
Fig.2 Reaction mechanism of cyanate/epoxy

氰酸酯树脂与环氧树脂的共聚存在着相互催化的作用,发生反应生成的噁唑啉酮等芳杂环结构可降低氰酸酯自聚生成的三嗪环的交联密度,提高固化树脂的性能。不同质量配比的 BADCy/EP648 树脂浇铸体的弯曲性能测试结果见表 2。

表 2 EP648 对体系弯曲强度和弯曲模量的影响
Tab.2 Influence of EP648 on flexural strength and flexural modulus

样品	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa
纯 BADCy 体系	111	3.5
1 [#]	127	3.6
2 [#]	115	3.5
3 [#]	103	3.5

从表 2 可见,当环氧树脂加入 10% 时,明显的提高了体系的弯曲强度。这可能是因为环氧树脂的加入降低了由氰酸酯自聚产生的三嗪环的密度,从而提高了树脂的韧性。同时,体系中的环氧树脂与氰酸酯可形成部分互穿网络结构,提高了体系的弯曲强度和弯曲模量。但过多的环氧树脂的加入 (> 10%) 反而会降低树脂体系的性能。因此选取 EP648 添加 10% 质量分数的树脂体系,即 1[#] 试样。

图 3 为 1[#] 试样的 DSC 曲线。结果表明,树脂体系的起始反应温度为 179.69℃,峰值反应温度为 258.83℃。

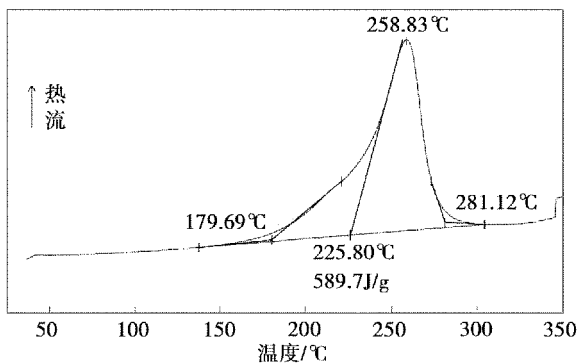


图3 1#树脂 DSC 测试结果

Fig. 3 DSC of 1# resin

根据 DSC 的测试结果,考察了树脂在 180°C 下固化不同时间对固化度的影响(图 4)。结果表明树脂在 180°C 下固化 4 h 后,固化反应基本完全。

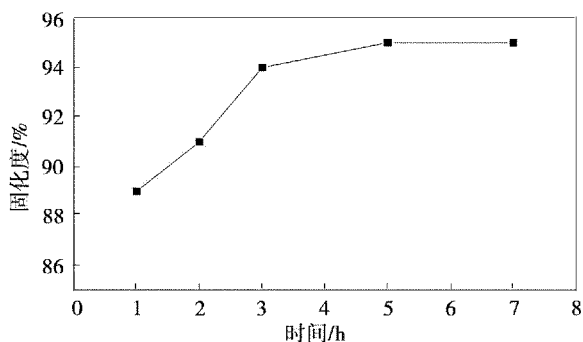


图4 180°C下1#试样固化时间与固化度的关系

Fig. 4 Cure time-cure degree of 1# resin at 180°C

3.2 1#试样的黏度

BADCy 树脂在预聚前为白色晶体,在热催化作用下,可发生聚合反应,转变为低黏度的黄色粘稠液体,随着聚合程度的不断加深,体系逐渐转变为高黏度、流动性差的粘稠体,最终变为固体物质。因此,控制树脂体系黏度,使其处于易于浸渍纤维的低黏度状态,对热熔浸渍法而言是关键的工艺之一。Cogswell 研究表明:适合熔融浸渍技术的熔体黏度应小于 300 mPa·s,当熔体黏度超过 1 Pa·s 时,浸渍纤维是十分困难的^[9]。因此,为了确定热熔浸渍温度和最佳热熔胶黏度,对树脂的黏度进行了跟踪考察。

选取了在 80°C 下,三种不同预聚程度,即不同黏度的 1# 试样,并对其黏度—温度关系进行了测试,结果如图 5 所示。由结果可知,此树脂体系最适宜的浸渍温度为 90°C 以上。综合考虑设备的适宜操作温度及树脂的工艺适用期,将浸渍温度定为 (90 ± 2)°C。为确保预浸料具有良好的铺贴工艺,选取黏度为 1.5 Pa·s/80°C 的体系。图 6 为 1# 试样于 90°C 下的工艺适用期测试。1# 试样在热熔浸渍过程中黏度会不断的增加,在 90°C 时操作 2 h 后,树脂体系的黏度会增

高至不利于纤维的浸润的程度,即 90°C 下的工艺适用期为 2 h。

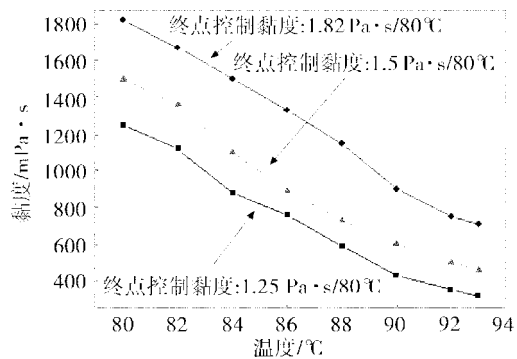


图5 不同预聚程度树脂的黏度与温度关系

Fig. 5 Viscosity-temperature curves of 1# resin with different prepolymerization

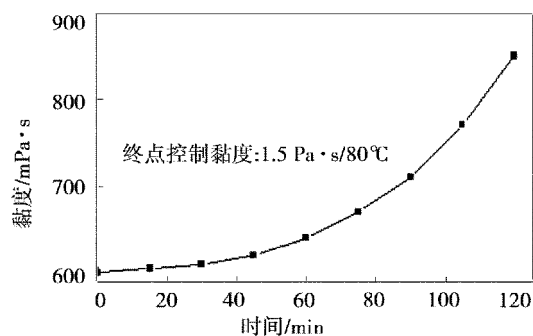


图6 1#树脂在 90°C 时工艺适用期考察

Fig. 6 Processing-life of 1# resin at 90°C

3.3 1#树脂的贮存性能

含有催化剂的氰酸酯树脂体系,即便是在室温下也会发生聚合反应。因此树脂的贮存期也是考察 1# 树脂的指标之一。将树脂在 -10°C 下贮存 6 个月后,测其黏度随温度的变化,并与树脂的初始黏度相对比,见图 7。树脂在低温下贮存,体系黏度变化不大,基本保持稳定,贮存性能良好。

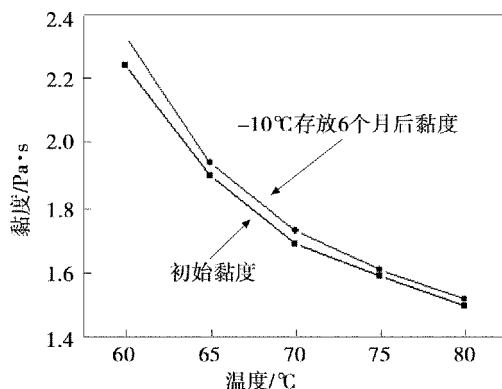


图7 不同贮存时间的树脂黏度—温度变化曲线

Fig. 7 Curves of viscosity with different storage

3.4 热熔法制备 M40J/树脂复合材料的性能

图 8 为 1# 树脂的动态流动曲线。升温速率为 1°C/min。当体系温度升至 160°C,并在此温度下保持

83 min 后,体系黏度急剧上升,发生凝胶现象。图 9 为根据此流变曲线制定的复合材料热压工艺流程图。

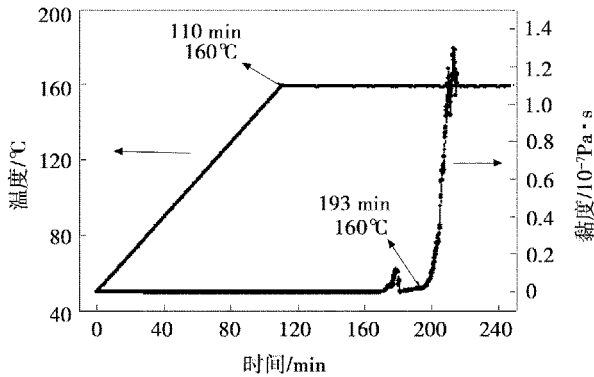


图 8 1#树脂的动态流动曲线

Fig. 8 Rheological curves of 1# resin

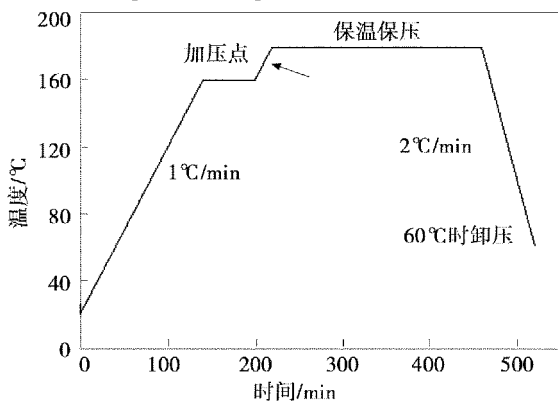


图 9 碳纤维增强 1#树脂基复合材料制备工艺曲线

Fig. 9 Preparation curve of fibre reinforced 1# resin composite

将得到的复合材料加工成要求尺寸的试样,测试材料力学性能。结果见表 3,可以看出,材料的力学性能优异。

表 3 M40J/1#树脂复合材料的力学性能

Tab. 3 Mechanical property of M40J/1# resin composite

拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /GPa	弯曲强度 /MPa	弯曲模量 /GPa	压缩强度 /MPa	剪切强度 /MPa
2037	226	1580	217	872	69.8

4 结论

研制了适用于热熔法制备纤维增强复合材料的氰酸酯树脂体系。采用双酚 A 型氰酸酯树脂为基体,当其中添加质量分数为 10% 的酚醛型环氧 (EP648) 和一定量的催化剂时,体系的力学性能最佳。当树脂预聚到黏度为 $1.5 \text{ Pa}\cdot\text{s}/80^\circ\text{C}$ 时,最适合用热熔法制备预浸料,加工温度为 $(90 \pm 2)^\circ\text{C}$,工艺适用期为 2 h。此树脂体系在 -10°C 下可贮存 6 个月,确定了 M40J 碳纤维增强树脂基复合材料的制备工艺,此工艺制备的复合材料具有优异的力学性能。

参考文献

- Hanerton I, Herman H, Rees K T et al. Water uptake effects in resins based on alkenyl modified cyanate ester-bismaleimide blends. *Polymer International*, 2001; 50: 475 ~ 483
- 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 ~ 2 427
- Liang G Z, Zhang M X, Enhancement of processability of cyanate ester resin via copolymerization with epoxy resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002; (5): 2 377 ~ 2 381
- Isabel H, Clara M G, Marcos D R et al. Cure monitoring of catalysed cyanate ester resins. *Polymer International*, 2000; 49(7): 735 ~ 742
- 任鹏刚,梁国正,杨洁颖等. 环氧改性氰酸酯复合材料工艺性研究. *宇航材料工艺*, 2003; 33(5): 26 ~ 34
- 任鹏刚,梁国正,顾媛娟. 卫星用 M40/BADCy 复合材料研究. *材料科学与工艺*, 2005; 35(6): 582 ~ 585
- 杨洁颖,梁国正,任鹏刚等. 改性氰酸酯树脂基复合材料的研究. *功能材料*, 2004; (5): 582 ~ 584
- 任鹏刚,梁国正,杨洁颖等. 高性能 M40J/BADCy 复合材料的研究. *航空学报*, 2004; (4): 411 ~ 415
- Coggwell F N, Hezzell, Williams P J. Fibre-reinforced composites and methods for producing such composites. EPO 0056703, 1982

(编辑 吴坚)