

POSS 催化剂改性氰酸酯复合材料的性能

赵臻璐¹ 钟成¹ 黎昱¹ 董艺¹ 徐日炜²

(1 北京卫星制造厂,北京 100094)

(2 北京化工大学,北京 100081)

文 摘 通过 POSS 催化剂改性氰酸酯树脂,并采用热熔法排布制备了碳纤维/中温固化氰酸酯预浸料,验证了改性氰酸酯的工艺性。同时考察了氰酸酯树脂及其复合材料的性能。结果表明,POSS 催化剂的加入,降低了氰酸酯的固化温度,同时其使用温度、室温及-18℃的储存性能和复合材料力学性能与改性前相当。

关键词 氰酸酯,改性,力学性能

中图分类号:TQ32

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.04.008

Character of Cyanate Ester Composite Modified by POSS

ZHAO Zhenlu¹ ZHONG Cheng¹ LI Yu¹ DONG Yi¹ XU Riwei²

(1 Beijing Spacecrafts, Beijing 100094)

(2 Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100081)

Abstract A new catalyst (POSS) was used to lower the curing temperature of Cyanate ester (CE). The prepreg was prepared by hot-melt method. And the characters of CE are investigated. The results show that the modified CE composite has lower curing temperature, good storage and mechanical properties.

Key words Cyanate ester, Modified, Mechanical properties

0 引言

氰酸酯树脂(CE)是新一代航天复合材料的主要基体材料,综合性能大幅度超过环氧树脂,在国外航天结构中已经全面取代环氧树脂,得到广泛应用^[1-10]。但是,在使用过程中,氰酸酯存在固化温度高、固化压力大、固化后易产生较大的残余应力等问题,影响其在航天领域的应用。要实现在较温和条件下的固化反应,就必须调整氰酸酯树脂基体的配方,降低反应活化能,引入中温固化添加剂,降低氰酸酯的固化温度^[11-12]。

本文采用多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)作为催化剂,对氰酸酯进行改性,制备了碳纤维/改性氰酸酯预浸料,并对其储存性进行考察,同时对催化剂的加入对复合材料力学性能的影响进行分析。

1 实验

1.1 原材料

CE,自制;POSS 催化剂,北京化工大学提供;M55J 碳纤维,日本东丽公司。

1.2 改性 CE 复合材料的制备

(1)将 CE 与 1wt% 的 POSS 催化剂混合,通过预聚合工艺,制备出适用于热熔法排布的改性氰酸酯树脂基体(BS-4ER165);

(2)在热熔法排布机上制备厚度为 80 μm 的 M55J/BS-4ER165 复合材料预浸料;

(3)上述预浸料经下料、铺叠、封装、固化,得到 M55J/BS-4ER165 复合材料单向层合板,再经机械加工得到力学性能所需试样。

1.3 性能测试

1.3.1 CE 固化温度

采用 Perkin-Elmer Pyris 1 型热分析仪,测试 CE/POSS 体系的固化温度。

1.3.2 预浸料储存期

采用 Nicolet-60SXB 型傅里叶红外光谱仪,测试 M55J/BS-4ER165 预浸料的特征峰,判断预浸料的储存期。红外谱图扫描范围:400~4 000 cm⁻¹。

1.3.3 力学性能测试

收稿日期:2013-08-01;修回日期:2014-05-06

作者简介:赵臻璐,1984 年出生,工程师,博士,主要从事卫星结构复合材料研究。E-mail:milu6969@163.com

采用 INSTRON5567 万能试验机,测试 M55J/BS-4ER165 复合材料的弯曲性能,按 GB/T 3356—1999 执行。

2 结果与讨论

2.1 催化剂对树脂体系固化温度的影响

将 POSS 催化剂与 CE 混合均匀,进行 DSC 测试,得到的固化温度如表 1 所示。对数据进行线性拟合,得到体系的固化温度拟合曲线(图 1)。

表 1 不同升温速率下 CE/POSS 的固化温度¹⁾

Tab.1 Curing temperature of CE/POSS with different heating rate

升温速率/ $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$t_i/^{\circ}\text{C}$	$t_p/^{\circ}\text{C}$	$t_f/^{\circ}\text{C}$
5	154.9	170.5	207.2
10	165.9	183.1	217.9
15	174.9	192.6	224.1
20	180.3	200.8	232.2

注:1) t_i 为固化起始温度, t_p 为固化峰顶温度, t_f 为固化终止温度。

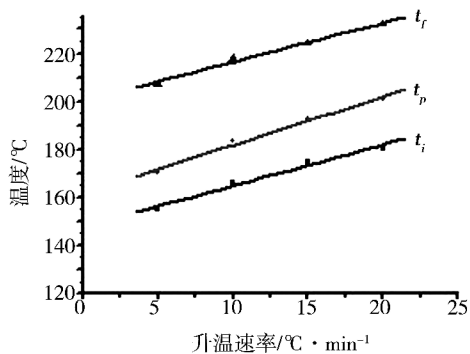


图 1 CE/POSS 固化温度拟合曲线

Fig. 1 Curing temperature of CE/POSS

根据图 1 曲线得到升温速率为 0 时 CE/POSS 体系的固化工艺参数:起始温度为 147.7 $^{\circ}\text{C}$,峰顶温度为 161.8 $^{\circ}\text{C}$,终止温度为 200.1 $^{\circ}\text{C}$ 。比不加 POSS 催化剂的氰酸酯,其固化峰值温度降低了近 30 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.2 催化剂对复合材料体系使用温度的影响

从图 2 中可以看出,CE/POSS 体系 T_g 为双峰,第一个峰约 200 $^{\circ}\text{C}$,第二个峰约 299 $^{\circ}\text{C}$ 。CE/POSS 体系的 T_g 比 190 $^{\circ}\text{C}$ 固化的树脂提高了近 20 $^{\circ}\text{C}$,这是由于 POSS 的加入促进了树脂的固化速度、提高了交联密度,从而提高产物的 T_g 。

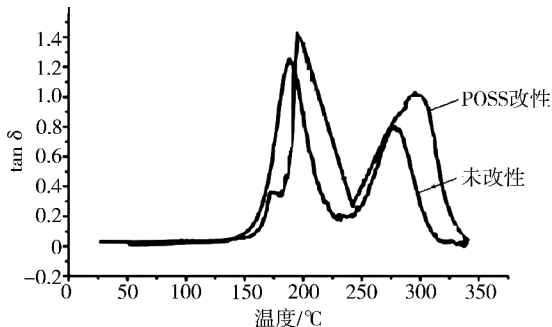


图 2 CE 改性前后固化产物的 $\tan\delta$ 与温度关系

Fig. 2 Relationship between temperature and $\tan\delta$ of CE

实验结果表明,POSS 催化剂的加入不会降低树脂体系的使用温度。

2.3 改性 CE 储存期研究

对室温和 -18 $^{\circ}\text{C}$ 两种储存条件下的预浸料定期进行红外光谱测试,并与排布完立即进行的红外光谱进行比对,分析氰酸酯的特征基团吸收峰的相对值,得到主要官能团(氰酸酯基团、环氧基团)的强度、相对固化度,以确定预浸料在一定储存时间内的化学反应情况,据此给出预浸料的储存期(有效期)。

CE/POSS 树脂体系室温及低温下的相对固化度变化如表 2 和表 3 所示。

表 2 CE/POSS 体系室温下的相对固化度

Tab.2 Relative curing degree of CE/POSS (room temperature) %

时间	加 3wt% 时	加 4wt% 时	加 5wt% 时
6 周	6.1	4.1	1.5
8 周	6.5	6.8	6.4

表 3 CE/POSS 体系 -18 $^{\circ}\text{C}$ 下的相对固化度

Tab.3 Relative curing degree of CE/POSS (-18 $^{\circ}\text{C}$) %

时间	加 3wt% 时	加 4wt% 时	加 5wt% 时
2 月	0.52	0.51	0.52
4 月	0.52	0.53	0.53
5 月	0.56	0.54	0.54

从表 2 和表 3 可以看出,POSS 含量在 3wt% 以上的改性 CE 在室温储存 2 个月或在低温储存 5 个月,固化度变化不大。可以推测出,POSS 含量为 1wt% 的改性氰酸酯同样在室温及 -18 $^{\circ}\text{C}$ 下具有良好的储存性。

2.4 改性 CE 复合材料力学性能

M55J/BS-4ER165 复合材料单向层合板的弯曲性能考察结果如表 4 所示。可以看出,改性前后复合材料的弯曲强度及模量变化不大。

表 4 M55J/CE 力学性能数据

Tab.4 Mechanical properties of M55J/CE composite

材料体系	弯曲强度	弯曲模量
M55J/BS-4	1.19	269
M55J/BS-4ER165	1.17	276

3 结论

通过 POSS 催化剂对 CE 进行改性,降低了其固化温度,同时其使用温度、室温及 -18 $^{\circ}\text{C}$ 的储存性能和力学性能与改性前相当。

(下转第 49 页)