

缠绕用低温快速固化氰酸酯树脂的改性

韩晓艳 肖军 李金焕 刘丽

(南京航空航天大学材料科学与技术学院,南京 210016)

文 摘 针对湿法缠绕工艺,在不影响固化温度条件下用 TDE-85 对氰酸酯树脂进行改性,对改性前后树脂性能进行对比研究。结果表明:环氧与催化剂混合物在 40℃ 时黏度低于 1 Pa·s,且能维持超过 214 min,能够满足湿法缠绕的工艺需求;环氧含量低于 10 wt% 时,起始固化温度不超过 77℃,在 80℃ 的凝胶时间为 30 min 左右,仍满足低温快速固化要求;当 TDE-85 含量为 10 wt% 时,树脂浇铸体力学性能最优,其拉伸强度、弯曲强度、冲击强度分别为 46.2、83.4 MPa、10.8 kJ/m²;但环氧的加入对氰酸酯的吸湿性和耐热性能均有一定负面的影响。

关键词 氰酸酯树脂, TDE-85 环氧树脂, 低温快速固化, 力学性能, 纤维缠绕

中图分类号: TQ323.9, TB332

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2019.02.008

Modification of Low Temperature Rapid Curing Cyanate Ester Resin Used for Wet Winding Molding

HAN Xiaoyan XIAO Jun LI Jinhuan LIU Li

(College of Material Science & Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 210016)

Abstract TDE-85 was used to modify cyanate resin without affecting curing temperature. The modification was investigated by the test of viscosity-temperature characteristics, differential scanning calorimetry, fourier transform infrared spectroscopy, mechanical test, water absorption, and thermal gravimetric analysis. The results show that the viscosity of epoxy and catalyst mixture at 40℃ is less than 1 Pa·s, and the sustaining time is longer than 214 min that is suitable for the wet winding molding. When the epoxy content is less than 10%, the initial curing temperature does not exceed 77℃, and the gel time at 80℃ is about 30 minutes that meet the requirements for low-temperature rapid curing. The modified cyanate ester resin castings with 10% of TDE-85 epoxy resin has the best overall performance and the tensile strength, flexible strength and impact strength are 46.2 MPa, 83.4 MPa and 10.8 kJ/m², respectively. However, the addition of epoxy has a negative effect on the moisture resistance and heat resistance of cyanate esters.

Key words Cyanate ester, TDE-85 Epoxy resin, Low-temperature rapid curing, Mechanical properties, Wet winding molding

0 引言

氰酸酯(CE)树脂交联固化后含有高度对称的三嗪环结构,因而具有优异的力学性能、低介电常数(2.8~3.2)、高的 T_g (240~290℃)、低的吸湿率(<1.5%)等特点^[1],在航空结构部件、隐身材料、雷达罩、人造卫星等领域应用广泛^[2]。

湿法缠绕要求树脂的最佳黏度在 0.35~1 Pa·s 之间^[3]以保证纤维的浸渍。国外 YLA 公司的 RS-14

氰酸酯 76.7℃ 的黏度 0.053 Pa·s,起始固化温度需 132℃^[4];西安航天复合材料研究所制备的卫星结构件用氰酸酯-环氧树脂基体起始固化温度为 125℃,常温下黏度约 0.6 Pa·s 且适用期 5~6 h^[5];黑龙江科学院石油化学研究所生产的 J-245R 氰酸酯起始固化温度为 125℃^[6];哈尔滨玻璃钢研究院^[7-8]针对缠绕用氰酸酯做了系列的改性研究,先后制备了 3 种树脂体系,其室温下的黏度均不超过 1 Pa·s,适用期均可维

收稿日期: 2018-07-09

基金项目:国家重点基础研究发展计划(2014CB046501)

第一作者简介:韩晓艳,1993 年出生,硕士研究生,主要从事先进树脂基复合材料研究。E-mail:han_xy@nuaa.edu.cn

持在 8 h 以上;李树茂^[9]等人自制了液态的双酚 A 型氰酸酯,其固化温度为 190℃。

综上可知目前湿法缠绕氰酸酯体系大多属于高温固化体系(固化温度>120℃),而低温快速固化体系(40~80℃,30 min 凝胶)具有成型温度低、固化周期短、尺寸稳定性好等特点。但由此会带来树脂适用期短、纤维浸润性差的问题,对此南京航空航天大学研制了动态在线配胶技术,系统将氰酸酯和催化剂作为 A、B 两个组分分开放置,在缠绕过程中按照计量比混合实现在线配胶-浸渍过程。

目前南京航空航天大学已经制备出起始固化温度为 75℃ 的氰酸酯树脂体系,但不满足湿法缠绕的工艺要求且力学性能有待改善。本文在前期研究的低温固化树脂体系基础上针对湿法缠绕用氰酸酯,采用 4,5-环氧己烷-1,2-二甲酸二缩水甘油酯(TDE-85)在不影响固化温度的基础上对其进行增韧改性,对 A、B 组分的黏温特性及最终改性树脂体系的固化特性、力学性能、吸水率、耐热性等方面进行了研究。

1 实验

1.1 原材料

低黏度氰酸酯树脂 P, 自制;TDE-85 环氧树脂,天津晶东化学复合材料有限公司;催化剂 R, 自制。

1.2 树脂配制

改性树脂:将 TDE-85 与氰酸酯树脂 P 按照质量分数(氰酸酯的总量为 100)0%、5%、10%、15%、20%的比例分别进行配制,控制氰酸酯与催化剂相同比例加入催化剂 R(自制),放置于 50℃ 的水浴锅中搅拌 5~10 min 混合均匀,得到环氧改性氰酸酯。

A 组分:自配低黏度氰酸酯;B 组分:将上述各改性树脂体系中的环氧树脂与催化剂 R 单独混合均匀得到 B 组分。

1.3 浇铸体的制备

将配置好的树脂浇注于预热好的模具中并抽真空至气泡不再产生;然后按照 $T_i/1\text{ h}+T_p/2\text{ h}+T_f/2\text{ h}$ 的固化制度进行固化;将固化好的树脂脱模,并用砂纸将其打磨至标准尺寸即得到浇铸体试样。

1.4 分析与测试

采用上海衡平仪器仪表制造厂 SNB-2 黏度计对树脂进行黏温特性测试。采用德国 NETZSCH 公司 DSC200F3 型差示扫描量热仪测定树脂的固化过程,氮气气氛;采用 DSC 两次 20℃/min 扫描,取比热变化中点(T_{midpoint})作为树脂的 T_g 。采用平板小刀法测试树脂凝胶时间。采用 Nexus670 型傅里叶变换红外光谱仪检测固化树脂特征官能团的变化。采用深圳新三思材料检测有限公司 CMT5105 型万能试验机按照 GB/T2570—1995 和 GB/T2568—1995 进行浇铸

体弯曲测试和拉伸测试。采用吴忠材料试验机有限公司的 XJ-300A 型冲击试验机,按照 GB/T2571—1995 进行冲击测试。将尺寸为 80 mm×15 mm×4 mm 的浇铸体浸泡在 85℃ 的水浴锅中,水煮 100 h 后取出,擦干表面水分按称重法计算吸水率。采用德国 NETZSCH 公司 TG209F1 型热失重分析仪对树脂热失重温度进行分析,氮气气氛,升温速率 10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 A、B 组分的黏温特性

动态配胶设备要求 A、B 两个组分黏度足够低以保证可以被连续抽出混合,且树脂黏度也决定了浸透纤维的效果,从而决定了缠绕制品的质量。图 1 为自配的低黏度氰酸酯,其在高于 40℃ 下黏度低于 1 Pa·s,并随着温度升高黏度逐渐降低,因此该组分在高温条件下能够满足动态配胶设备及纤维浸渍的要求。

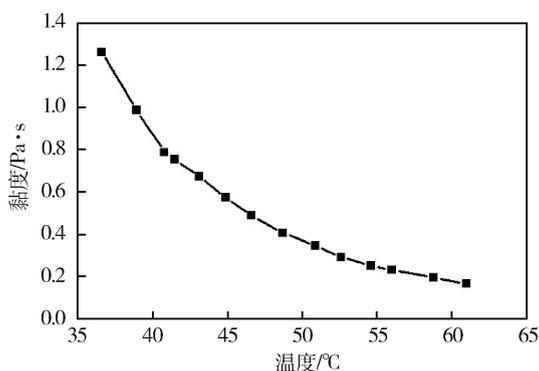


图 1 自配氰酸酯的黏温曲线

Fig.1 Viscosity-temperature curve of cyanate esters

催化剂与环氧的混合物作为 B 组分使用,需要其能够在一定时间内保持较低的黏度。图 2 为催化剂与 TDE-85 环氧树脂的黏温曲线。

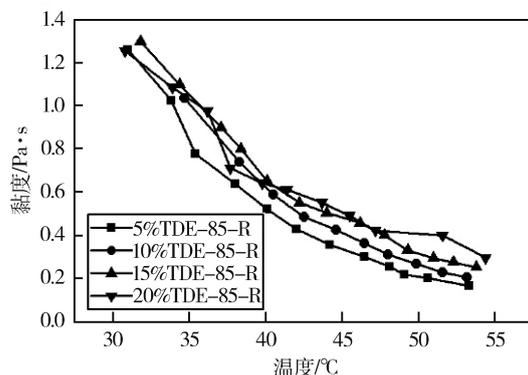


图 2 不同混合物黏度随温度变化曲线

Fig.2 Viscosity curve of different mixtures with temperature

图 2 可以看出环氧含量较多的体系黏度较大,这是因为催化剂的黏度比环氧低,但整体相差幅度并不大。黏度以 1 Pa·s 为界,测试 4 种配方不同温度下

表 1 改性氰酸酯固化特征温度及凝胶时间

Tab.1 Modified cyanate ester curing characteristic temperature and gel time

TDE-85 含量/wt%	起始固化温度 $T_i/^\circ\text{C}$	峰值固化温度 $T_p/^\circ\text{C}$	终止固化温度 $T_f/^\circ\text{C}$	凝胶时间 /min
0	74.4	104.3	111.6	22(80 $^\circ\text{C}$)
5	70.8	120.6	148.3	27(80 $^\circ\text{C}$)
10	76.8	$T_{p1}:121.3$ $T_{p2}:138.2$	164.7	31(80 $^\circ\text{C}$)
15	94.0	$T_{p1}:124.5$ $T_{p2}:141.2$	159.4	19(95 $^\circ\text{C}$)
20	95.4	$T_{p1}:128.3$ $T_{p2}:141.5$	217.0	27(95 $^\circ\text{C}$)

对不同树脂体系 T_i 附近进行凝胶时间测试,结果如表 1 所示,凝胶时间均在 30 min 左右,表明能够实现快速固化。

为进一步考察环氧对氰酸酯改性的机理,通过红外光谱对不同改性树脂体系固化后的特征官能团进行监测。图 5 显示了不同含量 TDE-85 改性氰酸酯的固化树脂红外光谱图,固化后的树脂中存在大量的三嗪环结构(官能团波数 1 560、1 367 cm^{-1})。且环氧的加入给树脂体系带入了柔性结构酯键(1 736 cm^{-1})且环氧含量越多,酯键峰值越明显。在上述固化的树脂中,均未见到明显的恶唑烷酮(1 753 cm^{-1})特征峰,但加入环氧改性的树脂中存在异氰尿酸酯特征峰(1 458 cm^{-1})说明三嗪环与环氧基团在低温阶段发生了反应,但在高温下环氧基团剩余较少,异氰尿酸酯与环氧基团反应生成的恶唑烷酮较少,红外表征不明显。该结果和双酚 A 型环氧与氰酸酯反应的结果不同,这可能与环氧结构的类型有关^[11]。

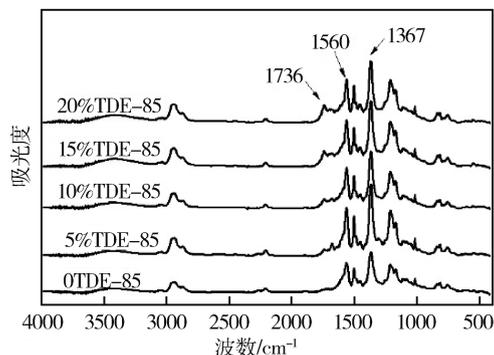


图 5 不同含量 TDE-85 改性氰酸酯的固化树脂红外光谱图
Fig.5 Infrared spectra of cured resin with different content of TDE-85 modified cyanate ester

的适用期,由图 3 可知,树脂的黏度随时间呈现先下降后增长趋势,这是因为催化剂对环氧树脂也具有一定的催化效果,随时间延长树脂发生交联反应的程度大于树脂受热黏度降低的程度致使黏度上升。催化剂含量最高的 5%TDE-85-R 体系的适用期最短为 214 min,其余体系的适用期均超过 240 min,能够满足纤维缠绕的需求。

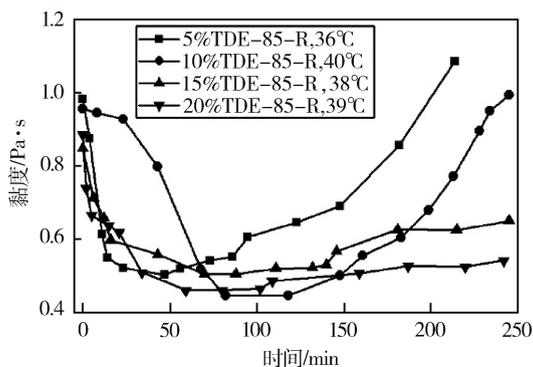
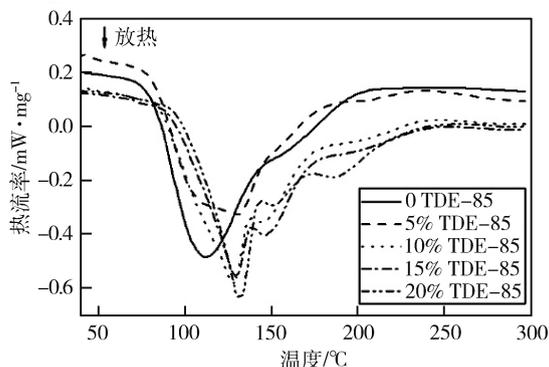


图 3 不同混合物黏度随时间变化曲线

Fig.3 Viscosity curve of different mixtures with time

2.2 改性树脂的固化特性

为考察 TDE-85 对低温固化氰酸酯体系固化温度的影响,对改性树脂体系进行了 DSC 及凝胶测试。图 4 为不同含量 TDE-85 改性氰酸酯在升温速率为 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 时的 DSC 曲线。由图可知,环氧改性氰酸酯的 DSC 曲线呈现多峰形状,表明固化反应过程是一个多反应复合的复杂过程。

图 4 改性氰酸酯升温速率为 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 时的 DSC 曲线Fig.4 DSC curves of modified resins at the heating rate of 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$

对改性氰酸酯树脂体系测试不同升温速率下的 DSC 曲线,通过外推法得到升温速率为 0 时的固化特征温度值如表 1 所示。可知环氧含量不超过 10%时,树脂体系的 T_i 没有明显变化,这是因为 TDE-85 的环氧值较高,反应活性强,而当其含量增加时,环氧树脂减少了氰酸酯官能团自身碰撞的几率,此时催化效果减弱,稀释作用增强^[10],导致 T_i 升高。

2.3 力学性能

不同含量 TDE-85 改性氰酸酯浇铸体的力学性能如表 2 所示。随着 TDE-85 含量的增加,浇铸体的拉伸强度和弯曲强度均呈现出先增加后降低的趋势,当环氧含量为 10% 时,浇铸体力学性能最优,拉伸强度达 46.2 MPa,弯曲强度达 83.4 MPa,较未改性氰酸酯分别提升了 31% 和 38%。这是因为 TDE-85 本身含有酯键等柔性结构且其加入会与氰酸酯发生反应,降低了交联网络的密度,增加了树脂的韧性。当 TDE-85 含量超过 10% 时,树脂体系中环氧过量,降低了树脂的强度。对模量而言,加入环氧树脂对氰酸酯树脂拉伸模量和弯曲模量影响均不大。

表 2 不同含量 TDE-85 改性氰酸酯树脂体系的性能参数

Tab.2 Performance parameters of different content of TDE-85 modified cyanate resin system

TDE-85 含量 /wt%	拉伸性能		弯曲性能		冲击强度 /kJ·m ⁻²	吸水率 /%	残碳率 /wt%
	强度 /MPa	模量 /GPa	强度 /MPa	模量 /GPa			
0	30.6	3.36	60.3	2.78	5.35	1.35	34.57
5	40.6	3.08	68.6	2.83	10.6	1.41	31.35
10	46.2	3.37	83.4	2.95	10.8	1.50	29.75
15	39.8	3.24	72.2	3.04	10.1	2.17	27.32
20	31.3	3.26	50.2	3.09	9.78	2.70	23.05

表 2 也显示了冲击强度随 TDE-85 含量的变化。可以看出 TDE-85 的加入可以显著提升树脂的冲击性能,当 TDE-85 含量为 10% 时,树脂的冲击强度可达 10.8 kJ/m²,比未改性树脂增加了一倍,且当环氧含量增加至 20% 时,冲击强度并没有明显降低,这是因为过量的环氧树脂很好地吸收了冲击能量,使树脂保持了较好的冲击强度^[12]。

2.4 吸水率

吸水率测试可以反映树脂的耐湿热行为。不同改性树脂体系在 85℃ 的水浴锅中水煮 100 h 的吸水率如表 2 所示。可知随着环氧含量的增加,浇铸体的吸水率持续增加,这是因为 TDE-85 本身含有大量吸水官能团酯键,同时树脂反应过程中会产生活泼氢等吸水性基团,导致吸水率增大,该结果也可以由红外光谱中看出。当环氧含量低于 10% 时,环氧树脂与氰酸酯充分共聚,游离的吸水性基团较少,吸水率增加较少;当环氧含量超过 10% 时,浇铸体吸水特性更倾向表现出环氧树脂的吸水特性,这是树脂中过量的环氧树脂所导致。

2.5 耐热性能

图 6 显示了不同改性树脂体系的热失重曲线。各体系在 100℃ 左右均会出现一个较小的失重台阶,

这是由于试样中存在不稳定的杂质在低于 100℃ 时挥发所致。随着环氧含量的增加,树脂体系的耐热性表现出持续下降趋势。结合表 2 中的数据可知,当环氧含量为 10% 时,树脂的残碳率较未改性树脂降低了 14%。这是因为未改性树脂固化后主要以三嗪环为主,有较好的耐热性,而环氧的加入使固化树脂中除三嗪环结构外,还有环氧与三嗪环的反应产物,及环氧自聚的聚醚结构,这些结构在高温的下较三嗪环容易断裂分解,降低了氰酸酯的耐热性能。

图 7 可以看出随环氧含量的增加,树脂的 T_g 不同程度的下降,其原因与上述原因类似,固化树脂交联密度的降低是 T_g 下降的直接因素。

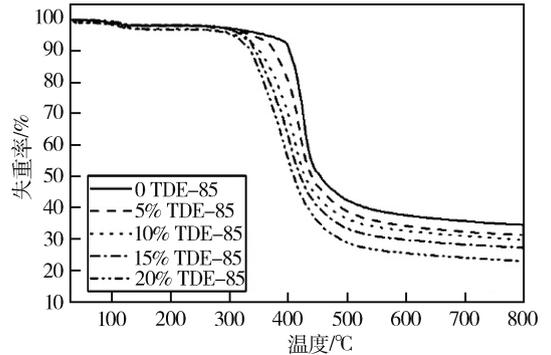


图 6 不同改性氰酸酯树脂体系的热失重曲线

Fig.6 Thermogravimetric curves of different modified cyanate ester resin system

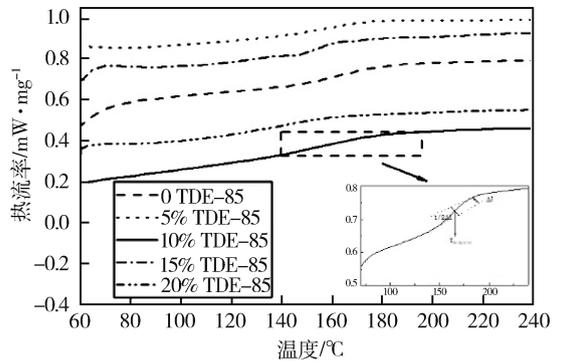


图 7 不同改性氰酸酯树脂体系的 T_g

Fig.7 Glass transition temperature of different modified cyanate ester resin system

3 结论

(1) 自配氰酸酯作为 A 组分、环氧与催化剂混合物作为 B 组分在 40℃ 时,黏度均在 1 Pa·s 以下,且 B 组分能维持的时间超过 214 min,能够满足湿法缠绕的工艺需求。

(2) 低于 10% 含量的 TDE-85 对氰酸酯的起始固化温度影响不大,在 80℃ 时其凝胶时间在 30 min

左右。

(3) 浇铸体的拉伸和弯曲性能随环氧含量先增加后降低,冲击性能随环氧含量呈增加趋势。当 TDE-85 含量为 10% 时,浇铸体综合力学性能最优,拉伸强度、弯曲强度、冲击强度分别是 46.2、83.4 MPa、10.8 kJ/m²。

(4) 随着环氧含量的增加,改性树脂基体的吸水率增加、耐热性下降。

参考文献

[1] 欧秋仁, 嵇培军, 肖军, 等. 环氧树脂改性双酚 A 型氰酸酯树脂的性能研究[J]. 功能材料, 2015(S2):129-134.
[2] 赵磊, 梁国正, 秦华宇, 等. 氰酸酯树脂在宇航复合材料中的应用[J]. 宇航材料工艺, 2000,30(02):17-21.
[3] 沃丁柱. 复合材料大全[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
[4] FRAME B J. Process study of polycyanate resin for wet-filament wound high-strength composites[R]. Office of Scientific & Technical Information Technical Reports, 1997.
[5] 秦滢杰, 韩建平, 陈书华. 一种氰酸酯-环氧树脂作

为卫星结构件复合材料基体的评价[J]. 复合材料学报, 2018(03):528-536.

[6] 魏海旭. 碳纤维/氰酸酯树脂复合材料缠绕工艺与性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
[7] 贾丽霞, 陈辉. 高性能纤维/改性氰酸酯复合材料性能研究[C]. 全国复合材料学术会议, 中国北京, 2012.
[8] 田晶, 张淑萍. 纤维缠绕用改性氰酸酯树脂体系研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2009(06):45-47.
[9] 李树茂, 林再文, 王明寅, 等. 氰酸酯复合材料缠绕成型工艺的研究[J]. 纤维复合材料, 2010(03):23-24.
[10] 王金合, 梁国正, 王结良, 等. 环氧树脂改性双环戊二烯型氰酸酯树脂固化反应性[J]. 复合材料学报, 2007(02):55-60.
[11] LIN R. In situ FTIR and DSC investigation on cure reaction of liquid aromatic dicyanate ester with different types of epoxy resin[J]. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 2015,38(16):2934-2944.
[12] 孙煜, 徐任信, 王钧, 等. 树脂传递模塑工艺用改性氰酸酯树脂体系研究[J]. 热固性树脂, 2016(05):48-51.

(上接第 40 页)

[9] HOCHET N, BERGER M H, BUNSELL A R. Micro-structure evolution of the latest generation of small-diameter SiC-based fibers tested at high temperature [J]. J. Microsc-oxford., 1997,185:243-258.
[10] OKAMURA K, SEGUCHI T. Application of radiation curing in the preparation of polycarbosilane derived SiC fibers [J]. J. Inorg. Organomet. P., 1992,2:171-179.
[11] YAMAOKA H, ISHIKAWA T, KUMAGAWA K. Excellent heat resistance of Si-Zr-C-O fibre [J]. J. Mater. Sci., 1999,34:1333-1339.
[12] SHIMOO T, OKAMURA K, MORISADA Y. Active-to-passive oxidation transition for polycarbosilane-derived silicon carbide fibers heated in Ar-O₂ gas mixtures [J]. J. Mater. Sci., 2002,37:1793-1800.
[13] SHIMOO T, MORISADA Y, OKAMURA K. Oxidation behavior of Si-M-C-O fibers under wide range of oxygen partial pressures [J]. J. Mater. Sci., 2002,37:4361-4368.
[14] MO R, YIN X, YE F, et al. Mechanical and microwave absorbing properties of Tyranno® ZMI fiber annealed at elevated temperatures [J]. Ceram. Int., 2017,43:8922-8931.
[15] BUNSELL A, PIANT A. A review of the development of three generation of small diameter silicon carbide fibers [J]. J. Mater. Sci., 2006,41:823-839.
[16] 李亮, 简科, 王亦菲. 惰性气氛下低氧化碳化硅纤维结构和性能的演变[J]. 有机硅材料, 2017,31:15-18.
[17] 李亮, 简科, 王亦菲. KD-I 和 KD-II 连续 SiC 纤维在空气中的抗氧化性能研究[J]. 材料导报, 2016,30:308-312.

[18] TRESSLER R. Recent developments in fibers and interphases for high temperature ceramic matrix composites [J]. Compos. Part. A-Appl. S., 1999,30:429-437.
[19] 李亮, 简科, 王亦菲. KD-II 和 Hi-Nicalon 纤维热处理后的力学性能[J]. 有机硅材料, 2017,31:252-256.
[20] 姚荣迁, 唐学原, 王艳艳, 等. Hi-Nicalon SiC 纤维高温热处理后的断裂机理研究[J]. 宇航材料工艺, 2007,32:55-58.
[21] SHIMOO T, OKAMURA K, TSUKADA I, et al. Thermal stability of low-oxygen SiC fibers fired under different conditions [J]. J. Mater. Sci., 1999,34:5623-5631.
[22] SHIMOO T, OKAMURA K, TAKEUCHI H, et al. Effect of reduced pressure on oxidation and thermal stability of polycarbosilane-derived SiC fibers [J]. J. Mater. Sci., 2003,38:4973-4979.
[23] SCHNEIDER B, GUETTE A, NASLAIN R, et al. A theoretical and experimental approach to the active-to-passive transition in the oxidation of silicon carbide: Experiments at high temperatures and low total pressures [J]. J. Mater. Sci., 1998,33:535-547.
[24] KUECK A M, De JONGHE L C. Two-stage sintering inhibits abnormal grain growth during β to α transformation in SiC [J]. J. Eur. Ceram. Soc., 2008,28:2259-2264.
[25] LODHE M, CHAWAKE N, YADAV D, et al. On correlation between β - α transformation and densification mechanisms in SiC during spark plasma sintering [J]. Scripta. Mater. 2016, 115: 137-140