

# 双酚 A 二炔丙基醚/氰酸酯共混树脂 固化反应与性能

李川<sup>1</sup>, 王晓蕾<sup>1</sup>, 田杰<sup>1</sup>, 唐靳梅<sup>1</sup>, 夏军<sup>2</sup>, 叶清<sup>2</sup>, 袁莽龙<sup>2</sup>

(1. 上海复合材料科技有限公司, 上海 201112; 2. 华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237)

**摘要:** 环氧树脂/氰酸酯共混树脂已用作液氧贮箱复合材料的基体树脂。本文选用低吸水性双酚 A 二炔丙基醚(DPEBA)与氰酸酯等摩尔共混, 研究以不同催化剂对 DPEBA 与氰酸酯共混树脂体系固化反应的影响, 并考察了催化固化的共混树脂体系的热稳定性和冲击性能。研究表明: 过渡金属的乙酰丙酮盐和二丁基二月桂酸锡可降低双酚 AF 型氰酸酯(BAFDCy)的固化温度, 质量分数为 0.2% 的乙酰丙酮铜可明显使 BAFDCy 的固化温度降至 200 °C 以下。双酚 A 二炔丙基醚(DPEBA)预聚后与氰酸酯等摩尔共混, 在 0.3% 的 Cu(acac)<sub>2</sub> 催化下, 可在 200 °C 以下固化, 与双酚 E 型氰酸酯、双酚 A 型氰酸酯和双酚 AF 型氰酸酯共混树脂的固化物在空气中 600 °C 的残留率分别为 38%、36% 和 0.7%, 浇铸体的冲击强度分别为 5、6 和 8 kJ·m<sup>-2</sup>。

**关键词:** 双酚 A 二炔丙基醚; 氰酸酯; 催化固化; 热稳定性; 冲击强度

中图分类号: TQ 326.6

文献标志码: A

DOI: 10.19328/j.cnki.2096-8655.2021.05.019

## Curing Reaction and Properties of Blended Resins of Bisphenol a Dipropargyl Ether and Cyanate Esters

LI Chuan<sup>1</sup>, WANG Xiaolei<sup>1</sup>, TIAN Jie<sup>1</sup>, TANG Jinmei<sup>1</sup>, XIA Jun<sup>2</sup>,  
YE Qing<sup>2</sup>, YUAN Qiaolong<sup>2</sup>

(1. Shanghai Composites Science and Technology Co., Ltd., Shanghai 201112, China; 2. School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** The blended resins of epoxy/cyanate esters have been used as matrix for composites of liquid oxygen tank. In this paper, the bisphenol A dipropargyl ether (DPEBA) with low water-absorption is blended with cyanate esters in solution at an equimolar ratio, and the effects of catalysts on the curing reaction of the blended DPEBA/cyanate esters are studied. The thermal stability and impact strength of the blended resins are further investigated. The results show that the transition metal acetylacetonate and dibutyl ditin laurate can decrease the curing temperature of the bisphenol AF-type cyanate ester (BAFDCy). The copper acetylacetonate (Cu(acac)<sub>2</sub>) can reduce the curing temperature of the BAFDCy to lower than 200 °C markedly. The DPEBA is prepolymerized and blended with the bisphenol A-type cyanate ester (BADCy) and bisphenol E-type cyanate ester (BEDCy) in solution at an equimolar ratio. The blended resins could be catalytically cured with 0.3% mass fraction of Cu(acac)<sub>2</sub> at a temperature lower than 200 °C. The residual yields of the cured blended resins of prepolymerized DPEBA with BEDCy, BADCy, and BAFDCy at 600 °C in air are 38%, 36%, and 0.7%, respectively, and the impact strength is 5, 6, and 8 kJ·m<sup>-2</sup>, respectively.

**Key words:** bisphenol a dipropargyl ether (DPEBA); cyanate ester; catalytic curing; thermal stability; impact strength

收稿日期: 2020-05-05; 修回日期: 2020-07-20

基金项目: 上海航天科技创新基金(SAST2018-070)

作者简介: 李川(1988—), 女, 工程师, 主要研究方向为树脂基复合材料制备与性能。

通信作者: 袁莽龙(1964—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为高性能树脂的制备与应用。

## 0 引言

大型运载火箭在星空探索中发挥着重要作用,商业运行的火箭需采用无毒的液氧/液氢、液氧/煤油和液氧/甲烷等作为推进剂,对火箭液氧贮箱的轻量化可提高其运载效率和回收重复使用率<sup>[1]</sup>。树脂基复合材料的高效减重特性,是液氧低温贮箱材料的发展方向。目前国内外液氧贮箱复合材料的基体树脂主要为环氧树脂和环氧树脂/氰酸酯共混树脂,这两类树脂体系对液氧有较好相容性<sup>[2-4]</sup>。环氧树脂是加工性能和力学性能优异的树脂,但其较高的吸水率和配方计量的准确性,会影响复合材料的加工成型和性能的稳定。氰酸酯是含2个或更多氰酸酯基团(—OCN)的高性能热固性树脂,氰酸酯基团三聚环化反应形成对称的三嗪环。交联结构中刚性的三嗪环和苯环使得氰酸酯聚合物有优异的力学性能和热性能,阻燃和宽温宽频下稳定且低的介电常数和耗散因子,低温力学性能和绝缘性能优,使氰酸酯树脂能应用于航空航天、电子线路板和低温绝缘材料中<sup>[5-7]</sup>。氰酸酯树脂的固化需在相对高的温度或催化剂下进行,酚羟基和端炔氢也可促进氰酸酯的固化反应<sup>[8-11]</sup>。

炔丙基封端的树脂(Propargyl-Terminated Resins, PTR)室温下可长期存放,加工性能良好, PTR的炔丙基受热重排形成苯并吡喃环,再聚合后交联为热固性树脂。PTR树脂的玻璃化转变温度可达300℃,在空气和氮气中与ATR一样,有优异的热稳定性,且吸水性低、介电常数和损耗因子低、黏附力优,有优异的物理-力学性能<sup>[12-16]</sup>。双酚A二炔丙基醚单体(Bisphenol A Dipropargyl Ether, DPEBA)的结构与双酚A型环氧树脂(Bisphenol A Epoxy Resins, DGEBA)的结构类似,预聚发生重排形成苯并吡喃,得到B-阶段树脂,溶解性好,100℃下贮存性好,加工窗口宽,黏基力和覆盖性好。树脂经热固化后,在氮气和空气中升温至380℃,未见有失重,吸水率0.3%~0.4%,拉伸性能优于双马来酰亚胺树脂XU292。可克服环氧树脂的吸水性(~5%)导致的复合材料在湿热环境下物理-力学性能下降的不足<sup>[17]</sup>。开展双酚A二炔丙基醚/氰酸酯共混树脂的研究,有望用作低温贮箱复合材料的新型树脂体系。但双酚A二炔丙基醚和氰酸酯树脂的热固化温度高,会产生热应力影响复合材料的力学性能。本文进行双酚A二炔丙基醚/

氰酸酯共混树脂体系的催化固化和性能的研究,以获得共混树脂固化温度降低的催化体系,考察催化固化对树脂体系性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

双酚A型氰酸酯、双酚E型氰酸酯和双酚AF型氰酸酯(提供双酚AF定制),购自扬州天启新材料股份有限公司;双酚A、氢氧化钠、四丁基溴化铵、炔丙基溴、四氢呋喃、甲苯、异丙醇和硫酸钠,试剂级,购自上海泰坦科技股份有限公司;双酚AF,试剂级,购自迈瑞尔(上海)化学技术有限公司;碳酸钾和N,N-二甲基乙酰胺(N,N-Dimethylacetamide, DMAc),试剂级,购自北京华威锐科化工有限公司;氯化亚铜(CuCl),纯度99%,上海众何化学科技有限公司;乙酰丙酮铬(Chromium(III) acetylacetonate, Cr(acac)<sub>3</sub>)和二正丁基二月桂酸锡(DBDTL),纯度98%,购自萨恩化学技术(上海)有限公司;乙酰丙酮铜(Cupric(II) acetylacetonate, Cu(acac)<sub>2</sub>),纯度97%,乙酰丙酮锰(Manganese(II) Acetylacetonate, Mn(acac)<sub>2</sub>),纯度>99%,购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

### 1.2 分析与测试

高效液相色谱(High Performance Liquid Chromatography, HPLC):美国Agilent公司高效液相色谱仪Agilent 1260 SL;泵流速范围0.001~5.000 mL/min,紫外检测波长范围190~640 nm,检测限 $8 \times 10^{-8}$  g/mL 萘。核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H NMR):德国BRUKER公司超导傅里叶变换核磁共振波谱仪AVANCE III400;工作频率400 MHz。溶剂氘代氯仿,内标四甲基硅烷。红外光谱(FTIR),美国Thermo Fisher公司傅里叶红外光谱仪NICOLET6700;扫描范围4 000~400 cm<sup>-1</sup>,分辨率0.1 cm<sup>-1</sup>,扫描次数32次。差示扫描量热分析(DSC),美国TA公司差示扫描量热仪DSC-Q2000;N<sub>2</sub>气氛,流速50 mL/min,升温速率10℃/min,扫描温度室温~350℃,样品2 mg左右。热失重分析(Thermogravimetric Analysis, TGA):瑞士Mettler Toledo有限公司TGA/DSC 1型热重及同步热分析仪;N<sub>2</sub>气氛,氮气流速50 mL/min,升温速率10℃/min,扫描温度室温~900℃。

将涂有脱模剂的钢制无缺口冲击试样模具放入烘箱中预热,共混树脂熔体浇注入预加热的模具中,在烘箱中固化后,参照标准 GB/T 1843—2008 在冲击强度测试仪(意大利 CEAS 公司的 CEAST 9050 型)上测试共混树脂浇铸体的冲击强度。

### 1.3 双酚 A 二炔丙基醚的合成

双酚 A 与炔丙基溴经威廉姆斯醚化(Williams Reaction)反应制得双酚 A 二炔丙基醚(DPEBA),反应如图 1 所示。

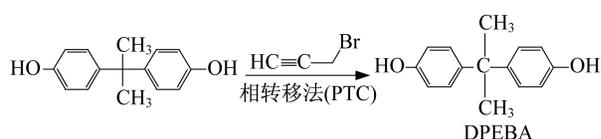


图 1 双酚 A 二炔丙基醚的合成途径

Fig.1 Synthetic route of DPEBA

DPEBA 用相转移法合成,将双酚(0.6 mol)、四丁基溴化铵(0.1 mol)和 NaOH(3.0 mol)加入到装有 600 mL 去离子水的三口烧瓶中,强力搅拌,1 h 内滴如溴丙炔(1.4 mol),滴加后,加热至 70 °C 恒温度反应 8 h。反应结束后,过滤,用去离子水洗涤固体 3 次,再用异丙醇超声洗涤固体产物 2~3 次,将产物放置真空干燥箱中,60 °C 下真空干燥 2 h,得到白色固体产物。DPEBA 产率:97%;熔点:81 °C (DSC 法);纯度(HPLC 法):99%;<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz) δ: 7.15 和 6.86 (m, 8H, aromatic), 4.65 (s, 4H, —CH<sub>2</sub>—), 2.49 (s, 2H, —C≡C—H); FTIR: 3 283 cm<sup>-1</sup> (≡C—H), 3 036 cm<sup>-1</sup> (Ph—H), 2 118 cm<sup>-1</sup> (—C≡C—), 1 610~1 500 cm<sup>-1</sup> (aromatic), 1 219 cm<sup>-1</sup> (Ph—O) 和 1 018 cm<sup>-1</sup> (CH<sub>2</sub>—O)。

### 1.4 双酚 A 二炔丙基醚/氰酸酯共混树脂

250 mL 带机械搅拌和冷凝管、温度计的四口圆底烧瓶中,加入一定体积的二氯苯,搅拌,加入 DPEBA 溶于二氯苯中,加入 50×10<sup>-6</sup> 的 CuCl 作催化剂,通氮,加热至 185 °C 下反应 6 h,降温,将黑褐色溶液滴加入大量的冷冻的石油醚,沉降分离;然后在 50 °C 下真空干燥 4 h,得预聚的双酚 A 二炔丙基醚(DPEBA-B)。DPEBA 预聚得 B-阶段树脂(双色烯结构),其在 DPEBA 预聚物中的含量由 HPLC 分析为 84%。

将一定体积四氢呋喃加入带有机械搅拌的 250 mL 三口圆底烧瓶中,搅拌下按等摩尔比加入预聚的 DPEBA 和氰酸酯,室温下搅拌 30 min 后加入一定质量分数的催化剂,继续搅拌 30 min 后,移入 250 mL 圆底烧瓶,经真空旋蒸脱除溶剂,得到 DPEBA-B/氰酸酯共混树脂。

## 2 结果与讨论

### 2.1 双酚 AF 型氰酸酯的表征

双酚 AF(六氟双酚 A)与溴化脲反应合成得到双酚 AF 型氰酸酯(Bisphenol AF-type Cyanate Ester, BAFDCy),其核磁共振谱图如图 2 所示。氢核磁谱图 2(a)中 δ7.39 附近的多重峰是苯环氢的共振峰,δ1.58 是微弱水峰;氟核磁谱图 2(b)中仅有 1 个峰,就是六氟代甲基上的氟,无其他含氟杂质。

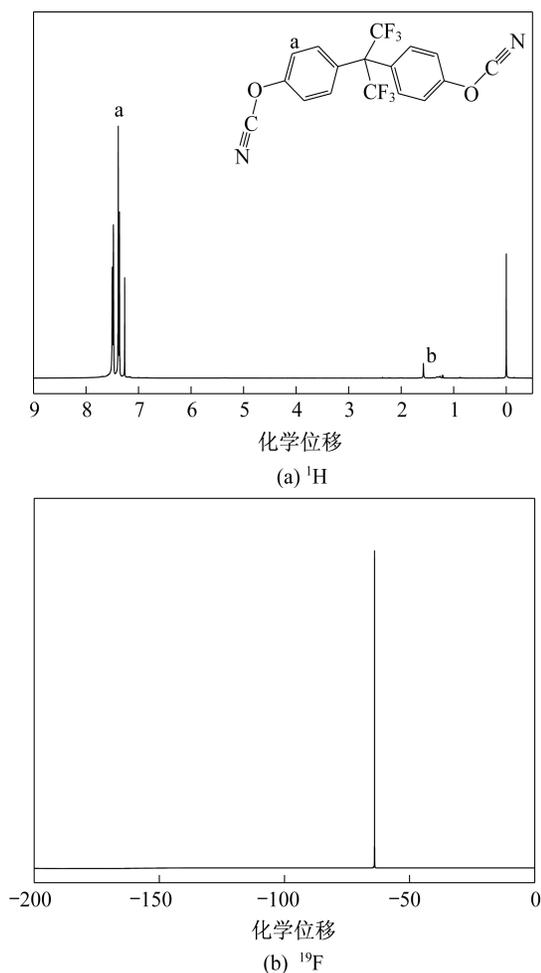


图 2 双酚 AF 型氰酸酯的核磁共振谱图

Fig.2 NMR spectra of BAFDCy

双酚 AF 型氰酸酯的傅氏变换红外光谱仪 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) 如图 3 所示。图中,  $3\ 077\ \text{cm}^{-1}$  处为苯环 C—H 伸缩振动峰,  $1\ 605$  和  $1\ 508\ \text{cm}^{-1}$  处是苯环 C—C 伸缩振动峰,  $2\ 283$  和  $2\ 250\ \text{cm}^{-1}$  为氰酸酯根的特征峰,  $1\ 180\ \text{cm}^{-1}$  处是 C—F 特征振动峰。

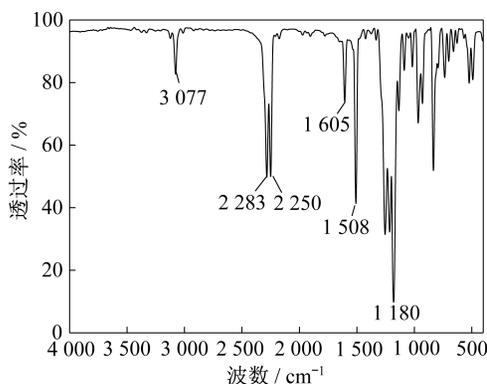


图 3 双酚 AF 型氰酸酯的 FTIR 图  
Fig.3 FTIR spectrum of BAFDCy

双酚 AF 型氰酸酯溶解在二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、二甲基甲酰胺、四氢呋喃、甲苯、丙酮和乙酸乙酯等大部分极性溶剂中(质子性溶剂除外),经高效液相色谱法(乙腈为淋洗剂)测试的纯度为 98.7%。

## 2.2 双酚 A 二炔丙基醚/氰酸酯的热分析

氰酸酯受热三聚环化形成三嗪环的固化反应,如图 4 所示。

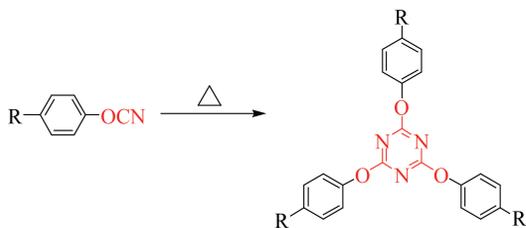


图 4 氰酸酯三聚环化形成三嗪结构

Fig.4 Curing reaction of cyclotrimerization of cyanate groups to form triazine ring

过渡金属有机盐可用作氰酸酯固化反应的催化剂,以降低固化反应温度<sup>[18-19]</sup>。加入质量分数为 0.1% 的不同催化剂,对双酚 AF 型氰酸酯固化反应的影响用差示扫描量热仪 (Differential Scanning Calorimeter, DSC) 测试,结果如图 5 所示,固化反应的起始温度 ( $T_i$ )、峰值温度 ( $T_p$ )、结束温度 ( $T_f$ ) 和反

应放热焓 ( $\Delta H$ ) 见表 1。由结果可知,BAFDCy 的熔点温度为  $87\ ^\circ\text{C}$ ,加入质量分数 0.1% 的催化剂后,固化温度下降,放热也减少了,乙酰丙酮铜、乙酰丙酮锰和二丁基二月桂酸锡可使 BAFDCy 的固化温度明显下降,而乙酰丙酮铜 BAFDCy 的固化峰值温度由  $248\ ^\circ\text{C}$  降至  $171\ ^\circ\text{C}$ ,可明显降低 BAFDCy 的固化反应温度。乙酰丙酮铜可使双酚 A 型氰酸酯、双酚 A 型环氧树脂共混树脂的固化活化能降低 30%<sup>[20]</sup>。

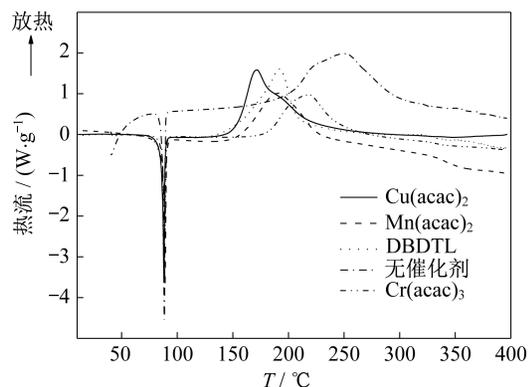


图 5 加入 0.1% 不同催化剂催化 BAFDCy 固化反应的 DSC 图  
Fig.5 DSC curves of BAFDCy with 0.1% mass fraction of catalysts

表 1 含 0.1% 不同催化剂的 BAFDCy 的 DSC 分析结果

Tab.1 DSC results of BAFDCy with 0.1% mass fraction of catalysts

催化剂	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
无	197	248	296	404
$\text{Cu}(\text{acac})_2$	153	171	220	400
$\text{Mn}(\text{acac})_2$	156	192	226	382
$\text{Cr}(\text{acac})_3$	180	219	266	352
DBDTL	162	192	208	363

对不同质量分数的  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  催化氰酸酯 BAFDCy 固化反应的 DSC 如图 6 所示,结果分析见表 2。可看出,随乙酰丙酮铜催化剂加入的质量分数增加,BAFDCy 的固化温度呈下降趋势,加入的质量分数达 0.2% 时,BAFDCy 的固化结束温度已低于  $190\ ^\circ\text{C}$ 。采用  $120$ 、 $150$  和  $170\ ^\circ\text{C}/2\ \text{h}$  固化工序固化 BAFDCy,再分析固化的氰酸酯进行 DSC,结果如图 6 所示。由结果可知,固化的 BAFDCy 已无放热,固化完全。同样,用 0.2% 质量分数的  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  催化氰酸酯 BADCy 和 BEDCy 固化反应,结果见表 3。可看出,  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  也可催化 BADCy 和 BEDCy 2 种氰酸酯的固化反应,使固化温度明显下降。

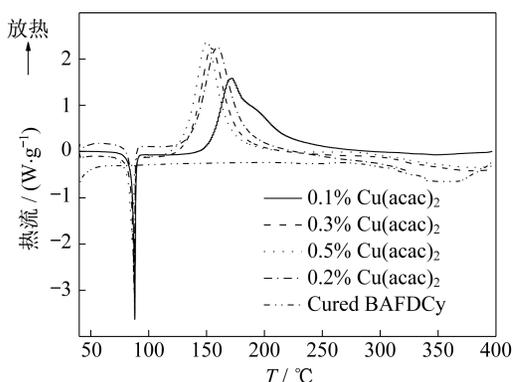


图 6 不同质量分数的乙酰丙酮铜催化 BAFDCy 的 DSC 图  
Fig.6 DSC curves of BAFDCy catalyzed by  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  with various mass fractions

表 2 不同质量分数乙酰丙酮铜催化 BAFDCy 固化的结果  
Tab.2 DSC results of BAFDCy catalyzed by  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  with various mass fractions

质量分数/%	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
0.1	153	171	220	403
0.2	138	160	185	389
0.3	135	154	175	396
0.5	131	150	171	410

双酚 A 二炔丙基醚(DPEBA)受热发生克莱森(Claisen)重排形成含色烯结构的 B-阶段树脂(双色烯结构),继续升温发生烯键的自由基聚合反应而交联<sup>[21]</sup>,反应如图 7 所示。氰酸酯和芳基二炔丙基醚不同的固化反应机理,使芳基二炔丙基醚/氰酸

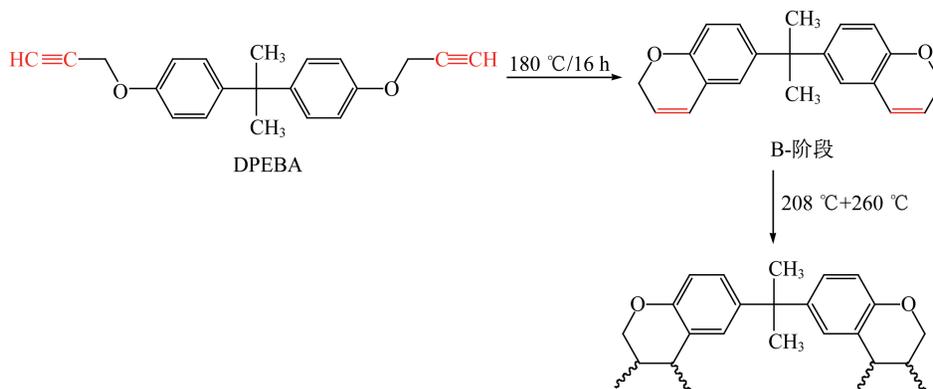


图 7 双酚 A 二炔丙基醚树脂的固化反应

Fig.7 Curing reaction of bisphenol A dipropargyl ether (DPEBA)

过渡金属有机络合物也可催化芳基二炔丙基醚的固化反应<sup>[22]</sup>。将合成的双酚 A 二炔丙基醚(DPEBA)预聚物与氰酸酯等摩尔共混后,加入质量

表 3 乙酰丙酮铜催化的氰酸酯固化反应 DSC 分析结果  
Tab.3 DSC analytical results of BADCy and BEDCy catalyzed by  $\text{Cu}(\text{acac})_2$

氰酸酯	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
BADCy	247	290	355	871
BADCy+0.2% $\text{Cu}(\text{acac})_2$	125	171	218	526
BEDCy	186	229	260	834
BEDCy+0.2% $\text{Cu}(\text{acac})_2$	136	177	211	734

酯共混树脂形成互穿网络结构,有利于共混树脂的力学性能提高。

双酚 A 二炔丙基醚(DPEBA)在 185 °C、氮气氛中预聚 6 h 后的红外和氢核磁谱图如图 8 所示。跟踪预聚反应物的红外谱图可知,预聚 6 h 后,DPEBA 结构中炔丙氧基的碳碳叁键特征峰( $2128\text{ cm}^{-1}$ 处)大部分消失,说明已发生克莱森重排。预聚后的 DPEBA 的氢核磁谱图中, $\delta 4.79$  为预聚后的苯并吡喃结构里的亚甲基氢, $\delta 5.72$  和  $\delta 6.35$  分别为苯并吡喃结构中双键上的氢,说明 DPEBA 确实通过预聚反应形成了苯并吡喃结构。

对该预聚物进行 DSC 分析,可得 DPEBA 预聚物进一步聚合反应的温度  $T_i$ 、 $T_p$  和  $T_f$  分别为 81、107 和 160 °C,反应放热焓为  $280\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。DPEBA 预聚后固化反应的  $T_i$  比未预聚的 DPEBA 固化反应的  $T_i$  降低近一半,固化温度已低于 200 °C。

分数 0.3% 的  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  催化共混树脂的固化反应,DSC 分析如图 9 所示。

可看出,3 种共混树脂的固化反应的结束温度低

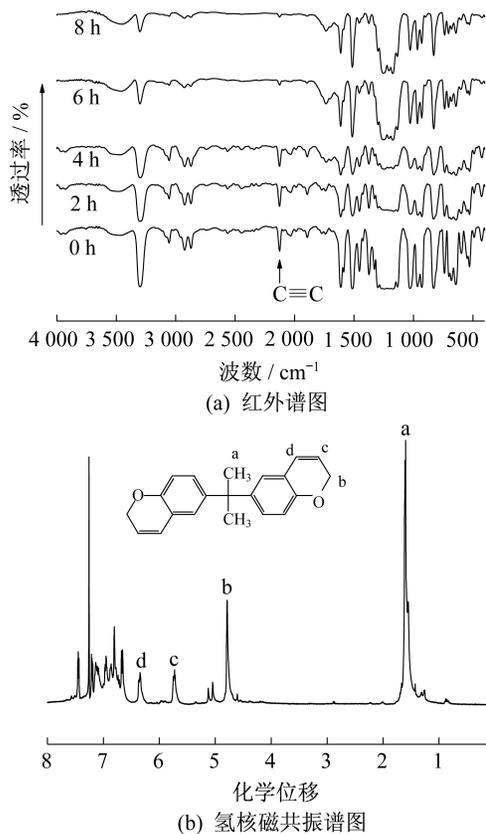


图 8 双酚 A 二炔丙基醚预聚后的 FTIR 和  $^1\text{H}$  NMR 图  
Fig.8 FTIR and  $^1\text{H}$  NMR spectra of prepolymerized DPEBA

于  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , 确定 3 种共混树脂的固化工艺为  $90\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h} + 160\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h} + 200\text{ }^\circ\text{C}/4\text{ h}$ 。

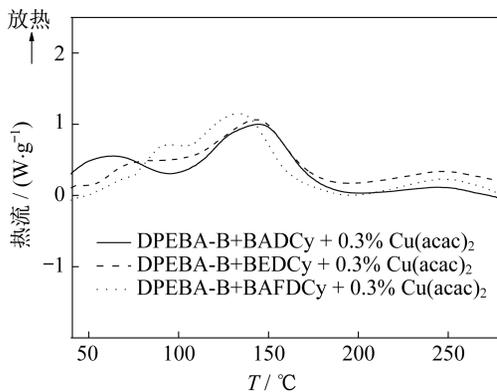


图 9 3 种共混树脂催化固化的 DSC 图  
Fig.9 DSC curves of catalytic curing of three blends

对 3 种共混树脂体系在  $200\text{ }^\circ\text{C}$  下用  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  催化固化后, 用热失重分析仪 (TGA) 进行固化树脂空气中热稳定性研究, 结果如图 10 所示, 分析数据见表 4。由结果可知, 双酚 A 二炔丙基醚预聚物与三种氰酸酯的共混树脂体系固化物, 在空气中

$5\%$  热失重温度 ( $T_{d5}$ ) 超过  $370\text{ }^\circ\text{C}$ , 在  $400\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$  都有热稳定性下降较缓的平台, 双酚 A 二炔丙基醚预聚物与双酚 A 型氰酸酯、双酚 E 型氰酸酯和双酚 AF 型氰酸酯的共混树脂固化物在  $600\text{ }^\circ\text{C}$  空气中的残留率 ( $Y_{r600\text{ }^\circ\text{C}}$ ), 分别为  $35.9\%$ 、 $37.9\%$  和  $0.7\%$ 。共混树脂固化物在空气中 TGA 分析所得的残留率 ( $Y_r$ ), 可用于树脂的有限氧指数 (Limited Oxygen Index, LOI) 估算。根据 Van Krevelen-Hoftyzer 方程<sup>[23]</sup>,

$$L_{OI} = 17.5 + 0.4 Y_r \quad (1)$$

树脂固化物的  $L_{OI}$  需高于 26 的阈值, 才能表明树脂有自熄性, 可作为好的阻燃材料应用。即树脂在一定温度下空气中残留率需高于  $21.25\%$ , 可具有阻燃性。3 种共混树脂固化物在空气中 TGA 测试结果见表 4,  $600\text{ }^\circ\text{C}$  (酒精温度) 下双酚 A 二炔丙基醚预聚物与双酚 E 型氰酸酯、双酚 A 型氰酸酯组成的共混树脂体系, 具有阻燃性。一般火焰温度 ( $400\text{ }^\circ\text{C}$ ) 下 3 种树脂体系都有阻燃性, 且双酚 AF 型氰酸酯的共混树脂固化物在空气中的残留最高。双酚 A 型氰酸酯结构中二甲基氢为氟原子全取代的双酚 AF 型氰酸酯, 与双酚 A 二炔丙基醚预聚物共混树脂固化物在  $600\text{ }^\circ\text{C}$  空气中的残留率仅有  $0.7\%$ , 远低于双酚 A 型氰酸酯共混树脂固化物的残留率。这可能是 C—F 键长 ( $0.138\text{ nm}$ ) 大于 C—H 键长 ( $0.109\text{ nm}$ ), 在空气中高温下易与氧自由基反应引起键的断裂分解。含低聚芳醚结构的双酚 AF 型氰酸酯固化物在  $600\text{ }^\circ\text{C}$  空气中的残留率, 远低于双酚 A 型的固化物<sup>[24]</sup>。聚四氟乙烯在  $500\text{ }^\circ\text{C}$  分解为挥发性单体全部放出无残留, 已用作非炭化聚合物烧蚀材料<sup>[25]</sup>。

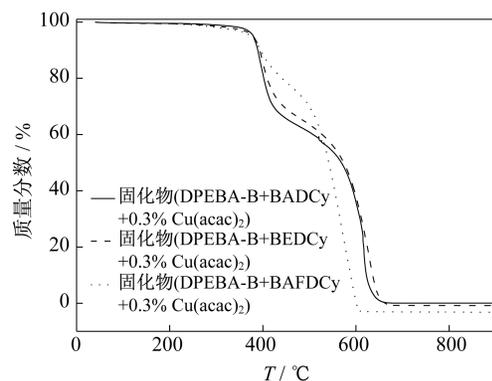


图 10 3 种共混树脂固化物在空气中 TGA 图  
Fig.10 TGA curves of three cured blends with 0.3% mass fraction of  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  in air

表 4 3 种共混树脂固化物在空气中 TGA 测试结果

Tab.4 TGA results of three cured blends with 0.3% mass fraction of Cu(acac)<sub>2</sub> in air

催化固化树脂	T <sub>5%</sub> /°C	Y <sub>r400 °C</sub> /%	Y <sub>r600 °C</sub> /%
DPEBA-B/BADCy	379	81.6	35.9
DPEBA-B/BEDCy	379	85.6	37.9
DPEBA-B/BAFDCy	374	88.6	0.7

### 2.3 双酚 A 二炔丙基醚/氰酸酯的冲击强度

对双酚 A 二炔丙基醚预聚物分别和 3 种氰酸酯等摩尔混合后,加入 0.3% Cu(acac)<sub>2</sub> 催化固化共混树脂体系,按图 9 确定的固化工艺对 3 种共混树脂的浇铸体进行冲击性能测试,结果见表 5。由冲击性能可知,共混树脂浇铸体的冲击性能都大于 5 kJ·m<sup>-2</sup>,高于一般未增韧的环氧树脂,双酚 A 二炔丙基醚预聚物与双酚 A 型氰酸酯共混树脂浇铸体的冲击性能达 6 kJ·m<sup>-2</sup>,与双酚 AF 型氰酸酯共混树脂浇铸体的冲击强度可达 8 kJ·m<sup>-2</sup>。3 种氰酸酯结构中,连接对氰酸酯基苯基的异亚丙基、六氟代异亚丙基和异亚乙基,六氟甲基的极性高于甲基,极性基团的相互作用可提高固化树脂网络的强度,因而共混树脂中双酚 AF 型氰酸酯的冲击强度较高。

表 5 3 种共混树脂浇铸体的冲击性能

Tab.5 Impact strength of three cured blends with 0.3% mass fraction of Cu(acac)<sub>2</sub>

催化固化树脂	冲击强度/(kJ·m <sup>-2</sup> )
DPEBA-B/BADCy	6.07±0.55
DPEBA-B/BEDCy	5.22±0.82
DPEBA-B/BAFDCy	7.99±1.24

## 3 结束语

本文合成了双酚 A 二炔丙基醚(DPEBA),与定制的双酚 AF 型氰酸酯和 2 种商品氰酸酯,分别在溶液中等摩尔共混制备了共混树脂,分别以乙酰丙酮铜、乙酰丙酮锰、乙酰丙酮铬和二丁基二月桂酸锡为催化剂,对催化固化树脂体系的固化反应和性能进行了研究。结果表明,过渡金属的乙酰丙酮盐

和二丁基二月桂酸锡可降低双酚 AF 型氰酸酯(BAFDCy)的固化温度,质量分数为 0.2% 的乙酰丙酮铜(Cu(acac)<sub>2</sub>)可明显使 BAFDCy 的固化温度降至 200 °C 以下。DPEBA 预聚后分别与 BAFDCy、双酚 A 型氰酸酯(BADCy)和双酚 E 型氰酸酯(BEDCy)等摩尔共混,在 Cu(acac)<sub>2</sub> 催化下 3 种共混树脂都可在 200 °C 以下固化;3 种共混树脂固化物中,BADCy 与 DPEBA 预聚物共混树脂的综合性能较好,在空气中 600 °C 的残留率和冲击强度分别为 36% 和 6 kJ·m<sup>-2</sup>。DPEBA/BADCy 共混树脂经碳纤维增强的复合材料力学性能及其液氧相容性,后续将作进一步研究。

### 参考文献

- [1] 张小平,严伟. 蓝箭航天液氧甲烷发动机研制进展[J]. 上海航天,2019,36(6):83-87.
- [2] 张辰威,张博明. 复合材料贮箱在航天飞行器低温推进系统上的应用与关键技术[J]. 航空学报,2014,35(10):2747-2755.
- [3] ROBINSON M J. Composite cryogenic propellant tank development [C]//35th AIAA Structures, Structural Dynamics and Material Conference. Hilton Head, SC, USA: AIAA, 1994:544-551.
- [4] MALLICK K, CRONIN J, RYAN K, et al. An integrated systematic approach to linerless composite tank development [C]//46th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics & Material Conference. Austin, Texas, USA: AIAA, 2005:1-18.
- [5] HAMERTON I. Chemistry and technology of cyanate ester resins[M]. New York: Springer, 1994.
- [6] FANG T, SHIMP D A. Polycyanate esters: science and application[J]. Progress in Polymer Science, 1995, 20(1): 61-118.
- [7] HUMER K, SEIDL E, WEBER H W, et al. Gas evolution measurements on reactor irradiated advanced fusion magnet insulation systems[C]//AIP Conference Proceedings. 2006:335-341.
- [8] KOH H C Y, DAI J, TAN E, et al. Catalytic effect of 2, 2'-diallyl bisphenol A on thermal curing of cyanate esters[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101(3):1775-1786.
- [9] KUMAR K S S, NAIR C P R, NINAN K N. Investigations on the cure chemistry and polymer properties of benzoxazine-cyanate ester blends [J]. European Polymer Journal, 2009, 45(2):494-502.

- [10] CAI M C, YUAN Q L, HUANG F R. Catalytic effect of poly (silicon-containing arylacetylene) with terminal acetylene on the curing reaction and properties of a bisphenol A type cyanate ester [J]. *Polymer International*, 2018, 67(11):1563-1571.
- [11] 杜峰可,袁莽龙,黄发荣.含硅芳炔树脂/苯并噁嗪/氰酸酯三元聚合体系研究[J].*高分子学报*,2018(3):410-418
- [12] HAY A S. Photosensitive acetylenic polymers: US3594175 A[P].1971-07-20.
- [13] INBASEKARAN M N, DIRLIKOV S K. Process for making propargyl ethers of phenolic compounds: EP 293768 A1[P]. 1988-12-07.
- [14] DOUGLAS E P, LANGLOIS D A, BENICEWICZ B C. Bispropargyl thermosets: US 5475133 [P].1995-12-12.
- [15] DIRLIKOV S K. Propargyl-terminated resins-A hydrophobic substitute for epoxy resins [J]. *High Performance Polymer*, 1990, 2(1):67-77.
- [16] 董仕堃,袁莽龙,黄发荣.芳基二炔丙基醚改性含硅芳炔树脂的性能[J].*华东理工大学学报(自然科学版)*, 2019,45(3):411-418.
- [17] BROWNING C E. The Mechanisms of elevated temperature property losses in high performance structural epoxy resin matrix materials after exposures to high humidity environments [J]. *Polymer Engineering and Science*, 1978, 18(1):16-24.
- [18] OSEI-OWUSU A, MARTIN G C. Analysis of the curing behavior of cyanate ester resin systems [J]. *Polymer Engineering and Science*, 1991, 31(22):1604-1609.
- [19] HARISMENDY I, GOMEZ C M, DEL R M, et al. Cure monitoring of catalyzed cyanate ester resins [J]. *Polymer Engineering and Science*, 2000, 49 (7) : 735-742.
- [20] 张学恒,袁莽龙,张丹枫,等.环氧/氰酸酯体系的固化反应动力学[J].*华东理工大学学报(自然科学版)*, 2006,32(6):718-723.
- [21] DOULAS W E, OVEREND A S. Curing reactions in acetylene terminated resins (I) : uncatalyzed cure of arylpropargyl ether terminated monomers[J]. *European Polymer Journal*, 1991, 27(11):1279-1287.
- [22] DOULAS W E, OVEREND A S. Cyclotrimerization versus non-aromatic polyene formation in catalyzed cure of an arylpropargyl-ether-terminated monomer [J]. *Polymer*, 1993, 34(7): 1544-1545.
- [23] KREVELEN D W V. Some basic aspects of flame resistance of polymeric materials [J]. *Polymer*, 1975, 16(8):615 -620.
- [24] YAMEE B, DURAN H, BEST A, et al. Polycyanurate thermoset networks with high thermal, mechanical, and hydrolytic stability based on liquid multifunctional cyanate ester monomers with bisphenol A and AF units[J]. *Macromol ChemPhys*, 2008, 209 (16):1673-1685.
- [25] NATALI M, KENNY J M, TORRE L. Science and technology of polymeric ablative materials for thermal protection systems and propulsion devices: a review [J]. *Progress in Materials Science*, 2016, 84:192-275.