

海因环氧改性氰酸酯树脂体系的固化行为研究

王莹

(哈尔滨商业大学 轻工学院, 哈尔滨 150028)

摘要: **目的** 采用非等温差示扫描量热法 (DSC) 和傅里叶红外光谱 (FT-IR) 研究海因环氧/双酚 A 型氰酸酯 (BAE) 和海因环氧/四甲基双酚 F 型氰酸酯 (TBF) 的固化反应行为。**方法** 通过 Kissinger、Ozawa 和 Crane 法对 2 种树脂体系的固化动力学参数进行了计算, 并采用热重分析 (TGA) 和热机械分析 (DMA) 评价树脂改性前后的热稳定性和热力学性能。**结果** 海因环氧改性氰酸酯树脂体系均呈现双重固化放热峰, TBF 体系具有相对更高的表观活化能, 而 BAE 体系具有更好的耐热性能, 其玻璃化转变温度 (t_g) 和在氮气下质量损失率为 5% 时的温度分别为 271.6 °C 和 403.4 °C。**结论** 海因环氧树脂可以促进氰酸酯的聚合反应, 制备的改性树脂体系可用于耐高温树脂基体和电子封装等材料。

关键词: 氰酸酯; 环氧树脂; 固化动力学; 热性能

中图分类号: TQ322.4⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2023)07-0030-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.07.004

Curing Behavior of Cyanate Resin System Modified by Hydantoin Epoxy

WANG Ying

(College of Light Industry, Harbin University of Commerce, Harbin 150028, China)

ABSTRACT: The work aims to study the curing reaction behavior of hydantoin epoxy/bisphenol A-type cyanate (BAE) and hydantoin epoxy/tetramethyl bisphenol F-type cyanate (TBF) by nonisothermal differential scanning calorimetry (DSC) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The curing kinetic parameters of the two resin systems were calculated by Kissinger, Ozawa and Crane methods. Thermogravimetric analysis (TGA) and thermo-mechanical analysis (DMA) were used to evaluate the thermal stability and thermodynamic properties of the resin before and after modification. The modified cyanate resin systems exhibited dual curing exothermic peaks, and the TBF system had relatively higher apparent activation energy, while the BAE system possessed better heat resistance and had a glass transition temperature (t_g) of 271.6 °C and a thermal decomposition temperature of 403.4 °C at a mass rate of 5% under nitrogen. The hydantoin epoxy resin can promote the polymerization of cyanate ester, and the modified resin system can be used in high temperature resistant resin matrix and electronic packaging materials.

KEY WORDS: cyanate ester; epoxy resin; curing kinetics; thermal properties

氰酸酯是一类重要的热固性树脂, 本身不仅具有优异的力学性能、良好的加工性能、较高的耐温等级, 还在宽频率和宽温区范围内拥有较低的介电常数和介电损耗, 同时吸湿率低, 阻燃性好, 与多种基材都

具有良好的界面相容性^[1-3], 因此, 氰酸酯作为高性能树脂基体被认为是 21 世纪制造“结构-功能”一体化材料的最佳候选对象, 已广泛用于航空、航天、微电子等领域^[4-5]。

收稿日期: 2022-09-28

基金项目: 博士科研启动项目 (2019DS089)

作者简介: 王莹 (1988—), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为功能材料。

尽管与其他热固性树脂相比, 氰酸酯树脂的韧性相对较好, 但在许多更高要求的应用环境中, 需要对其进行增韧改性, 而最为常用的改性方法是引入第二相物质, 主要包括热塑性树脂、热固性树脂、橡胶弹性体、无机刚性粒子和液晶聚合物^[6-10]。环氧树脂也是一类应用较为广泛的热固性树脂, 少量引入后一方面可破坏氰酸酯的交联结构规整性, 提高材料的抗冲击性能, 另一方面还可显著促进氰酸酯的聚合反应, 降低固化温度, 因此研究环氧树脂/氰酸酯共混树脂体系具有重要的理论意义和实用价值^[11-13]。

海因环氧树脂具有五元氮杂环的结构, 它不仅保持了传统环氧树脂的优异性能, 还具有加工工艺性好、适用期长、黏接强度高、阻燃等特点^[14-15], 在改性氰酸酯方面还鲜有报道。本文首先构建海因环氧/双酚 A 型氰酸酯 (BAE) 和海因环氧/四甲基双酚 F 型氰酸酯 (TBF) 2 种新型树脂体系, 拟采用非等温 DSC 法对其固化工艺特性进行研究, 分别采用热重分析 (TGA) 和热机械分析 (DMA) 评价树脂改性前后的热稳定性和热力学性能, 并借助扫描电镜 (SEM) 对改性前后树脂体系的聚集态相结构进行观察。

1 实验部分

1.1 材料及仪器

主要材料: 海因环氧树脂, 工业品, 环氧值为 0.58~0.62, 湖北锡太化工有限公司; 双酚 A 型氰酸酯, 纯度为 99%, 淄博齐风川润化工有限公司; 四甲基双酚 F 型氰酸酯, 纯度为 99%, 武汉拉那白医药化工有限公司。

主要仪器: PVD-1000B 型真空干燥箱, 上海实贝仪器设备厂; Nicolet-Nexus 670 型傅里叶红外光谱仪, 美国赛默飞世尔科技有限公司; 200F3 型差示扫描量热仪, 德国耐驰仪器制造有限公司; DMA 242 E 型动态热机械分析仪, 德国耐驰仪器制造有限公司; Q50 型热失重分析仪, 美国 TA 公司; JSM-6390 型扫描电子显微镜, 日本电子株式会社。

1.2 海因环氧/氰酸酯树脂体系的制备及固化

在 100 g 双酚 A 型氰酸酯或四甲基双酚 F 型氰酸酯中, 分别加入 30 g 海因环氧树脂, 加热至 100~120 °C 并搅拌均匀, 分别得到海因环氧/双酚 A 型氰酸酯 (BAE) 和海因环氧/四甲基双酚 F 型氰酸酯 (TBF) 2 种树脂体系, 一部分用于 DSC 分析测试; 另一部分放置于 130 °C 真空烘箱中脱泡 1 h, 然后按 150 °C/2 h+180 °C/2 h+200 °C/2 h+250 °C/3 h 程序升温固化。固化结束自然降至室温, 将固化产物切割打磨后用于 DMA 和 TGA 测试。

1.3 测试分析

1.3.1 红外光谱分析 (FT-IR)

FT-IR 采用红外光谱仪进行测试, 待测样品用

KBr 研磨压片, 扫描范围为 400~4 000 cm^{-1} , 每个样品扫描 32 次, 分辨率为 2 cm^{-1} 。

1.3.2 差示扫描量热分析 (DSC)

采用差示扫描量热仪对树脂的固化行为进行分析, 以 Al_2O_3 作为参比物, 样品质量为 3~5 mg, 氮气流速为 50 mL/min。每个样品的扫描升温速率分别为 5、10、15 和 20 °C/min。

1.3.3 热机械分析 (DMA)

固化后树脂的热力学性能采用动态热机械分析仪进行测试, 双悬臂模式, 升温速率为 5 °C/min, 测试频率为 1 Hz。

1.3.4 热重分析 (TGA)

固化后树脂的热稳定性采用热失重分析仪进行测试, 样品质量为 5~10 mg, 氮气环境下降温速率为 20 °C/min, 测试温度范围为室温~800 °C。

1.3.5 微观形貌

将固化后的树脂通过液氮冷却脆断, 断面喷金处理, 采用扫描电子显微镜放大观测。

2 结果与分析

2.1 改性树脂的聚合行为

图 1 为氰酸酯纯树脂以及海因环氧改性氰酸酯树脂在升温速率为 10 °C/min 下的 DSC 曲线。从图 1 中可以看出, 双酚 A 型氰酸酯和四甲基双酚 F 型氰酸酯纯树脂的固化放热峰温度均较高, 分别出现在 323.0 °C 和 307.4 °C。当加入质量分数为 30% 的海因环氧树脂后, 改性树脂体系的 DSC 曲线均呈现双重固化放热峰, 且起始反应温度和放热峰顶温度均向低温方向发生了移动, BAE 体系的 2 个放热峰温度分别为 211.6 °C 和 264.0 °C, 而 TBF 体系的 2 个放热峰温度分别为 223.0 °C 和 299.3 °C。分析认为, 氰酸酯纯树脂依靠自身热固化速度非常缓慢, 固化程度不够高, 而在水、酚、Lewis 酸、碱等催化剂作用下可明显加速其聚合反应^[16-17]。海因环氧树脂中由于存在少量活性羟基, 因此可催化氰酸酯的三聚成环反应并与其发生共聚反应, 整体上导致固化温度降低。

为了探究海因环氧树脂改性氰酸酯树脂体系的聚合反应机理, 采用 FT-IR 法对固化前后 BAE 和 TBF 的结构进行表征分析, 结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 固化前的树脂体系在 2 236~2 245 cm^{-1} 和 2 274~2 284 cm^{-1} 处存在异氰酸酯 ($-\text{OCN}$) 特征峰, 在 915~918 cm^{-1} 处存在环氧环特征峰。经程序固化后, 上述特征峰已完全消失, 而在 1 366 cm^{-1} 和 1 564 cm^{-1} 处出现三嗪环特征峰。根据文献报道, 环氧树脂与氰酸酯通过共聚反应, 可在 1 740~1 760 cm^{-1} 和 1 680~1 700 cm^{-1} 处分别生成恶唑烷酮环和异氰脲酸环

特征峰^[18],但在图2的红外谱图中并未观察到。这可能是由于树脂体系中环氧树脂占比较少,环氧基与—OCN的插入开环、异构化重排反应的几率较小,所生成的微弱特征峰被其他结构特征峰掩盖。当海因环氧树脂分别与双酚A型氰酸酯和四甲基双酚F型氰酸酯按质量比3:10共混固化时,产物结构主要是氰酸酯自聚形成的三嗪环和环氧开环产生的聚醚化链段。

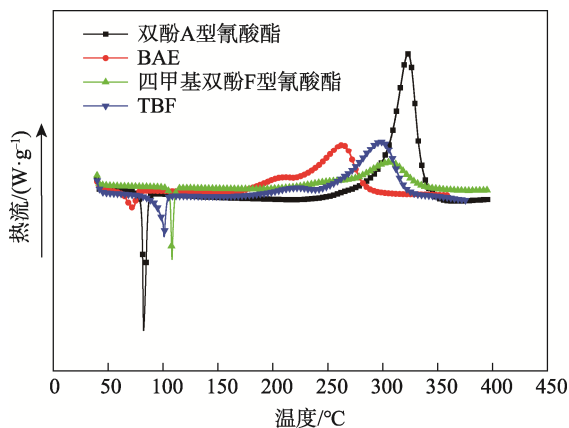
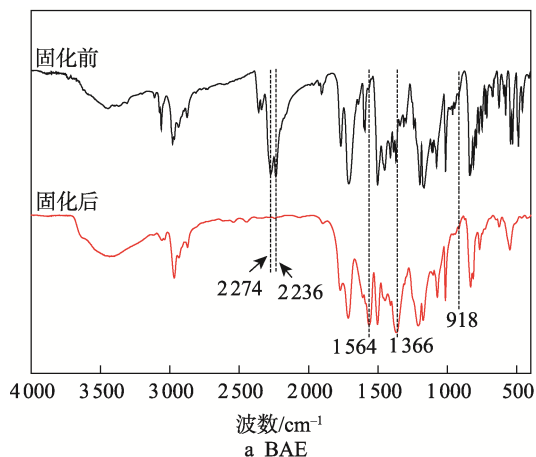
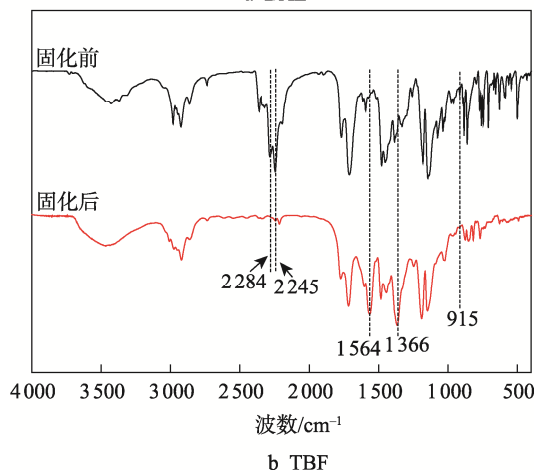


图1 氰酸酯纯树脂和改性树脂在10 °C/min下的DSC曲线

Fig.1 DSC curves of pure cyanate ester and modified resin at heating rate of 10 °C/min



a BAE

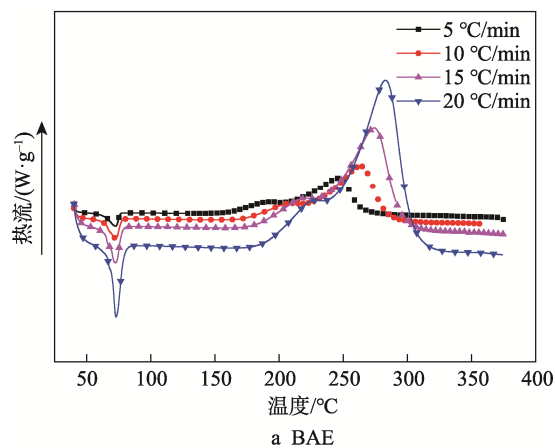


b TBF

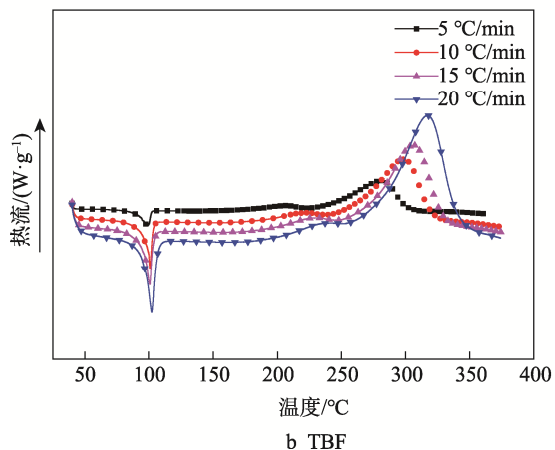
图2 BAE和TBF固化前后的FT-IR谱图
Fig.2 FT-IR spectra of BAE and TBF before and after curing

2.2 改性树脂的固化动力学

DSC法是一种研究树脂固化反应动力学的一种简易有效的手段,可以获取反应速率与固化度及温度之间的关系,计算得出的表观活化能大小能直观反映出固化反应的难易程度。本文采用非等温DSC法研究海因环氧/氰酸酯树脂体系的固化反应动力学,求取表观活化能、指前因子、反应级数等关键动力学参数。BAE和TBF树脂体系在不同升温速率下的DSC扫描曲线如图3所示。可以看出,2种树脂体系均出现了2个固化放热峰且有部分重叠。随着升温速率提高,第1个放热峰(t_{p1})和第2个放热峰(t_{p2})均向高温方向偏移,固化峰温度范围变宽,这主要是由热惯性所导致。



a BAE



b TBF

图3 BAE和TBF在不同升温速率下的DSC曲线
Fig.3 DSC curves of BAE and TBF at different heating rates

本文采用Kissinger(式(1))和Ozawa(式(2))法来计算树脂固化反应的表观活化能。这些方法的主要假设都是固化反应最大速率出现在DSC曲线放热峰顶位置,反应级数在固化过程中保持不变,优点在于不需要预先了解固化反应机制就可以量化表观活化能。

$$\ln\left(\frac{\beta}{t_p^2}\right)=\ln\left(\frac{AR}{E_k}\right)-\frac{E_k}{Rt_p}$$

(1)

$$\ln\beta=\ln\left(\frac{AE_o}{R}\right)-\ln g(\alpha)-5.331-1.052\left(\frac{E_o}{Rt_p}\right)$$

(2)

式中： β 为升温速率， $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ； t_p 为放热峰顶温度， $^{\circ}\text{C}$ ； R 为气体常数， $R=8.314\text{ J}/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{mol})$ ； A 为指前因子， $1/\text{s}$ ； E_k 为 Kissinger 法求得的表观活化能， J/mol ； E_o 为 Ozawa 法求得的表观活化能， J/mol ； $g(\alpha)$

为常值函数， $g(\alpha)=\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$ 。

根据 Kissinger 方程，将 BAE 体系的 2 个放热峰按 $\ln(\beta/t_p^2)-1/t_p$ 作图，如图 4 所示，固化动力学参数结果列于表 1。根据拟合直线的斜率求得 BAE 的 t_{p1} 和 t_{p2} 对应的反应活化能分别为 $E_{k1}=66.4\text{ kJ}/\text{mol}$ 和 $E_{k2}=84.5\text{ kJ}/\text{mol}$ ，再根据拟合直线在 y 轴的截距求得指前因子 $A_1=4.886\times 10^6$ 和 $A_2=6.432\times 10^7$ 。根据 Ozawa 方程，将 BAE 体系的 2 个放热峰按 $\ln \beta-1/t_p$ 作图，结果如图 5 所示。根据拟合直线的斜率求得 BAE 的 t_{p1} 和 t_{p2} 对应的反应活化能分别为 $E_{o1}=70.77\text{ kJ}/\text{mol}$ 和 $E_{o2}=89.24\text{ kJ}/\text{mol}$ 。采用同样的方法，Kissinger 法求得 TBF 体系 t_{p1} 和 t_{p2} 对应的反应活化能分别为 $E_{k1}=72.75\text{ kJ}/\text{mol}$ 和 $E_{k2}=100.59\text{ kJ}/\text{mol}$ ，Ozawa 法求得 TBF 体系 t_{p1} 和 t_{p2} 对应的反应活化能分别为 $E_{o1}=77.00\text{ kJ}/\text{mol}$ 和 $E_{o2}=104.65\text{ kJ}/\text{mol}$ 。可以看出，采用不同的方法计算得出 TBF 体系的表观活化能都高于 BAE 体系的，说明 TBF 完成固化需要克服的能量壁垒更高，分析认为四甲基双酚 F 型氰酸酯分子上—OCN 基团的邻位存在大量甲基侧基结构，阻碍了其聚合反应。反应级数 (n) 可根据 Crane 法求得，如式 (3) 所示。

$$\frac{d(\ln \beta)}{d\left(\frac{1}{T_p}\right)}=-\frac{E_a}{nR}-2T_p$$

(3)

式中： E_a 为 E_k 和 E_o 的算术平均值。当 E_a/nR 远高于 $2t_p$ 时， n 可以通过 $\ln\beta-1/t_p$ 拟合直线的斜率求得，BAE 体系的反应级数分别为 $n_1=0.921$ 和 $n_2=0.928$ ，TBF 体系的反应级数分别为 $n_1=0.924$ 和 $n_2=0.932$ 。可以看出，2 种树脂体系的 n 值均小于 1，说明该类树脂体系的固化过程较为复杂，有待进一步深入研究。

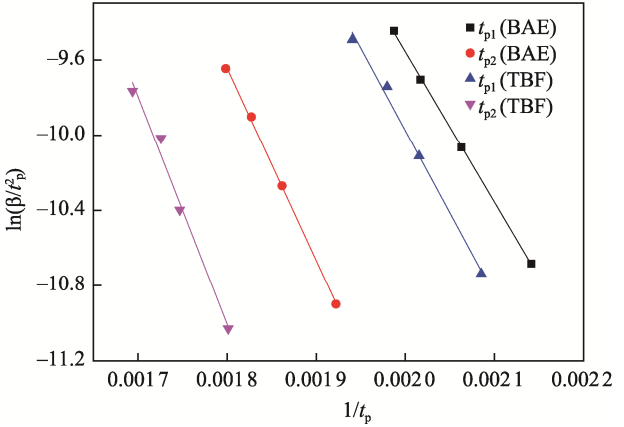


图 4 BAE 和 TBF 体系 $\ln(\beta/t_p^2)$ 与 $1/t_p$ 的线性拟合图

Fig.4 Linear fitting diagram of $\ln(\beta/t_p^2)$ versus $1/t_p$ of BAE and TBF

注：横纵标为线性拟合数据没有单位。

2.3 改性前后树脂的热性能

采用 DMA 法测得改性前后树脂体系的损耗因子 ($\tan \delta$) 与温度关系曲线，结果如图 6 所示。可以看出，与纯氰酸酯类似，BAE 和 TBF 损耗因子均为单一峰，说明海因环氧与氰酸酯相容性较好，两者固化过程中并未出现相分离现象。根据曲线峰值温度得到 BAE 的 t_g 为 $271.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，而 TBF 的 t_g 仅为 $257.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。分析认为，双酚 A 型氰酸酯空间位阻小，海因环氧树脂可以促进其在更低的温度下完成聚合，从而容易形成交联程度相对更高的三维网络结构。同时相较于双酚 A 型氰酸酯和四甲基双酚 F 型氰酸酯纯树脂，改性后树脂的 t_g 值都出现一定程度的下降，这一方面是因为海因环氧与氰酸酯树脂发生共聚反应，破坏了氰酸酯树脂结构规整性，另一方面环氧开环产生的柔韧聚醚链段也降低了树脂体系的刚性。

图 7 是改性前后树脂体系的 TGA 曲线。从图 7 中可以看出，TBF 固化物质质量损失率为 5% 时的温度为 $396.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，质量损失率为 10% 时的温度为 $411.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的残炭率为 27.5%；BAE 固化物质质量损失率为 5% 时的温度为 $403.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，质量损失率为 10% 时的温度为 $413.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的残炭率为 26.4%。由此可知，BAE 树脂体系具有相对更好的耐热性能，但是与对应的氰酸酯纯树脂相比，改性后树脂质量损失率

表 1 BAE 和 TBF 树脂体系固化动力学参数
Tab.1 Curing kinetic parameters of BAE and TBF resin systems

树脂体系	t_{p1}				t_{p2}			
	$E_{k1}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_{o1}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$A_1/(10^6\text{ s}^{-1})$	n_1	$E_{k2}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_{o2}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$A_2/(10^7\text{ s}^{-1})$	n_2
BAE	66.40	70.77	4.886	0.921	84.95	89.24	6.432	0.928
TBF	72.75	77.00	16.23	0.924	100.59	104.65	57.74	0.932

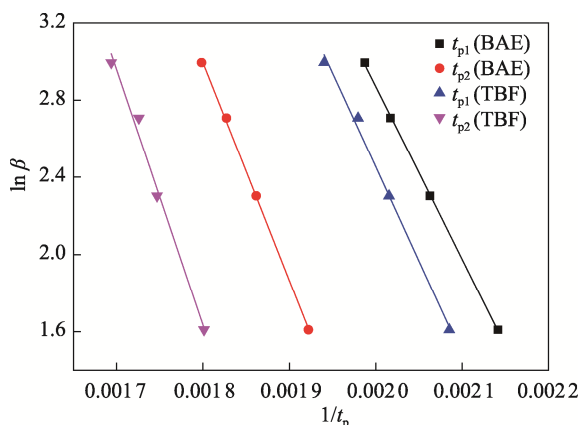


图5 BAE和TBF体系 $\ln\beta$ 与 $1/t_p$ 的线性拟合图

Fig.5 Linear fitting diagram of $\ln\beta$ versus $1/t_p$ of BAE and TBF

注：横纵标为线性拟合数据没有单位。

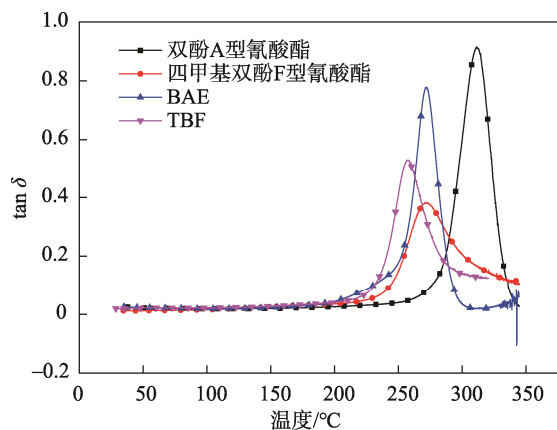


图6 改性前后树脂的损耗因子 ($\tan\delta$) 与温度关系曲线

Fig.6 $\tan\delta$ vs. temperature curves of resins before and after modification

为5%时的温度下降了约20℃,耐热性能有一定的损失,这主要归因于环氧树脂本身的耐温等级要低于氰酸酯树脂,引入后也增加了体系的自由体积,破坏了氰酸酯的三嗪环耐热结构的规整性。

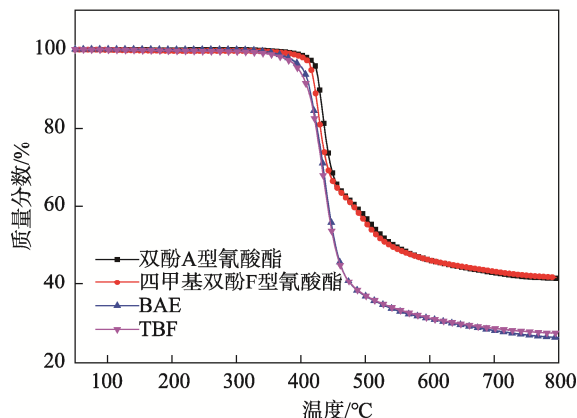
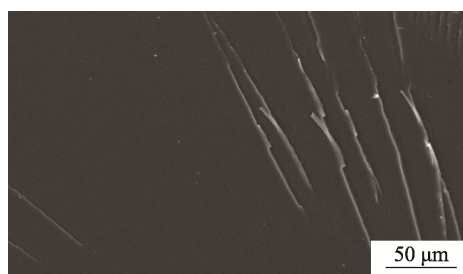


图7 改性前后树脂在氮气下的TGA曲线

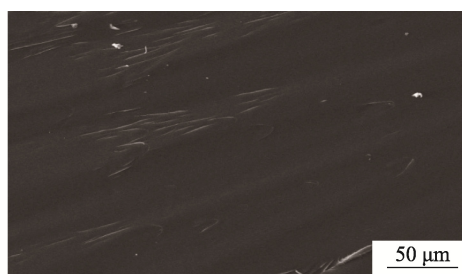
Fig.7 TGA curves of resins before and after modification under nitrogen

2.4 改性前后树脂的微观形貌

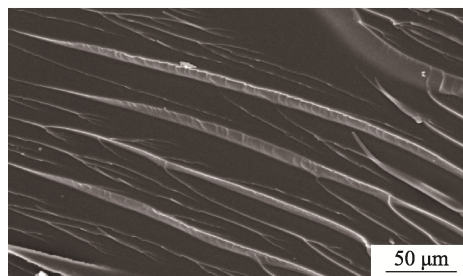
图8是改性前后树脂体系的SEM图片。从图8a和8b中可以看出,改性前氰酸酯纯树脂的断面较为光滑,裂纹方向单一,为典型的脆性断裂特征形貌。从图8c和8d中可以看出,改性后树脂断面的裂纹方向发生了偏转和歧化,裂纹方向不固定,说明引入海因环氧树脂对氰酸酯还有一定的增韧效果。此外,海因环氧树脂和氰酸酯界面模糊,未出现相分离现象,这表明2组分之间已经发生了化学交联反应。



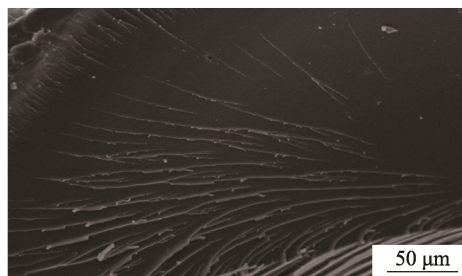
a 双酚A型氰酸酯



b 四甲基双酚F型氰酸酯



c BAE



d TBF

图8 改性前后树脂的SEM图片

Fig.8 SEM images of resins before and after modification

3 结语

本文制备了海因环氧改性双酚 A 型氰酸酯 (BAE) 和海因环氧改性四甲基双酚 F 型氰酸酯 (TBF) 2 种树脂体系。通过固化动力学和热性能研究, 主要得出以下结论:

1) 海因环氧树脂可促进氰酸酯的聚合, DSC 曲线呈现双重固化放热峰, 且随升温速率提高逐渐向高温方向偏移。

2) 根据非等温 DSC 法研究了 BAE 和 TBF 树脂体系的固化动力学, 其中 BAE 体系具有更低的表观活化能。2 个放热峰的指前因子分别为 $A_1=4.886 \times 10^6$ 和 $A_2=6.432 \times 10^7$ 。

3) BAE 固化物比 TBF 具有更好的耐热性能, 其 t_g 为 271.6 °C, 氮气下质量损失率为 5% 和 10% 时的温度分别为 403.4 °C 和 413.8 °C, 但相较于改性前略有下降, 同时改性后的树脂体系未出现明显的相分离现象。

参考文献:

- [1] MULDOON J A, GARRISON M D, SAVOLAINEN M A, et al. Ambient Temperature Cross-Linking of a Sustainable, Cardanol-Based Cyanate Ester *via* Synergistic Thiol-Ene Copolymerization[J]. *Polymer Chemistry*, 2022, 13(21): 3091-3101.
- [2] Li S, ZHU Y, WANG Y, et al. Cyanate Ester Resin Based Composites with High Toughness and Low Outgassing Performances[J]. *Composites Communications*, 2021, 23: 100574.
- [3] RAMDANI N, ZAIMECHE H, DERRADJI M. Bio-based Thermally-Stable Aromatic Cyanate Ester Thermosets: a Review[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2021, 168: 105037.
- [4] 叶清, 李川, 王晓蕾, 等. 双酚二炔丙醚/氰酸酯共混树脂的制备与性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2022, 38(6): 1-7.
YE Qing, LI Chuan, WANG Xiao-lei, et al. Preparation and Property of Propargyl Ether Modified Cyanate Esters[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2022, 38(6): 1-7.
- [5] 侯燕, 徐志财, 黄赤, 等. 雷达罩用高性能氰酸酯树脂制备及性能[J]. *工程塑料应用*, 2021, 49(2): 7-13.
HOU Yan, XU Zhi-cai, HUANG Chi, et al. Preparation and Properties of High Performance Cyanate Ester Resins for Radome[J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(2): 7-13.
- [6] WANG Chao-fan, TANG Yu-sheng, ZHOU Yu-xiao, et al. Cyanate Ester Resins Toughened with Epoxy-Terminated and Fluorine-Containing Polyaryletherketone[J]. *Polymer Chemistry*, 2021, 12(26): 3753-3761.
- [7] GUO Z, REN P, ZHANG Z, et al. Fabrication of Carbonized Spent Coffee Grounds/Graphene Nanoplates/Cyanate Ester Composites for Superior and Highly Absorbed Electromagnetic Interference Shielding Performance[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 102: 123-131.
- [8] 张学英, 祝保林. 氰酸酯树脂/纳米六方氮化硼复合材料研究[J]. *热固性树脂*, 2021, 36(1): 1-7.
ZHANG Xue-ying, ZHU Bao-lin. Study on Cyanate Ester Resin/Nano-Hexagonal Boron Nitride Composites[J]. *Thermosetting Resin*, 2021, 36(1): 1-7.
- [9] 张秀云, 王帆, 朱亚平, 等. 改性氰酸酯树脂的制备与性能研究[J]. *化工新型材料*, 2021, 49(6): 164-170.
ZHANG Xiu-yun, WANG Fan, ZHU Ya-ping, et al. Preparation and Property of Modified Cyanate Ester Resin[J]. *New Chemical Materials*, 2021, 49(6): 164-170.
- [10] LI Z, HU J, MA L, et al. High Glass Transition Temperature Shape-Memory Materials: Hydroxyl-Terminated Polydimethylsiloxane-Modified Cyanate Ester[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(18): 48641.
- [11] LI J, WANG Y, ZHAO W, et al. High-performance Quartz Fiber/Polysilazane and Epoxy-modified Cyanate Ester Microwave-transparent Composites[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2022, 5(3): 1-11.
- [12] SALUNKE A, SASIDHARAN S, CHERUKATTU GOPINATHAPANICKER J, et al. Cyanate Ester-epoxy Blends for Structural and Functional Composites[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(8): 3260-3277.
- [13] KIM B S. Effect of Cyanate Ester on the Cure Behavior and Thermal Stability of Epoxy Resin[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 65(1): 85-90.
- [14] 李玲, 信雅全, 秦旭峰, 等. 海因环氧树脂的合成及其与六氢苯酐的固化行为[J]. *表面技术*, 2018, 47(1): 230-235.
LI Ling, XIN Ya-quan, QIN Xu-feng, et al. Curing Kinetic of Hydantoin Epoxy/HHPA System by Non-Isothermal Data[J]. *Surface Technology*, 2018, 47(1): 230-235.
- [15] STROGANOV V F, MUKHAMETOVA A M, ESELEV A D. Water-soluble Hydantoin-containing Epoxy Resins and Polymers Based on Them[J]. *Polymer Science Series D*, 2015, 8(4): 257-260.
- [16] UEYAMA J, OGAWA R, TSUGE A, et al. Investigation of the Hardener with Latent and Rapid Curing Based on Phenol-Amine Salts for Applications to Cyanate Ester Resins[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(43): 51286.
- [17] IZU K, TOKORO Y, OYAMA T. Curing Acceleration of Cyanate Ester Resin by a Phenolic Compound Having a Tertiary Amino Group at the Ortho-position[J]. *Polymer Journal*, 2020, 52(11): 1245-1252.
- [18] LEI Y, XU M, JIANG M, et al. Curing Behaviors of Cyanate Ester/Epoxy Copolymers and Their Dielectric Properties[J]. *High Performance Polymers*, 2017, 29(10): 1175-1184.