

耐高温低介电氰酸酯树脂及其复合材料的制备和性能研究

Study on Preparation and Performance of Modified Cyanate Ester Resin and Composites

中航复合材料有限责任公司 潘翠红 王新庆 梁恒亮 阳晓辉 孙占红

[摘要] 以自制新型酚醛型氰酸酯为主要原料制备 BA9915 树脂体系,对 BA9915 的介电性能、耐热性能、粘温特性进行了研究。结果表明,BA9915 树脂具有良好的工艺性能,适用于热熔法制备预浸料,介电性能和耐热性能优异,浇铸体介电常数为 2.8, T_g 为 245℃。石英/BA9915 复合材料介电性能优良,在不同频率下稳定性好,适合宽频应用,力学性能优良。

关键词: 氰酸酯 低介电 复合材料

[ABSTRACT] BA9915 cyanate ester resin system is prepared using the self-made new type novolac cyanate ester, the dielectric properties, heat-resistant properties and viscosity-temperature characteristics of the modified cyanate ester resin BA9915, are studied. The results show that the BA9915 resin has good process performance, suitable for producing hot-melt prepreg, excellent dielectric properties and heat resistance performance, and the dielectric constant of casting is 2.8, T_g is 245℃. Dielectric properties and mechanical performance of the composite material quartz-glass/BA9915 are good, the stability of different frequency is also excellent.

Keywords: Cyanate ester resin Low dielectric constant Composites

氰酸酯是一类综合性能优异的高性能树脂基体材料,具有较低的介电常数和介电损耗,高的玻璃化转变温度,低的吸湿率低和膨胀系数,并且具有较好的工艺性,国外大量采用氰酸酯体系制备雷达罩等透波结构件^[1]。

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,粘度变化大,目前大多采用溶剂法制备预浸料^[2]。

酚醛型氰酸酯是在线性酚醛的骨架上引入氰酸酯官能团(-OCN),经过三嗪环化固化反应后,在固化树脂中形成芳杂环的稳定结构,具有突出的耐热性和耐烧蚀性能^[3]。

本文的 BA9915 树脂是以自制的新型酚醛型氰酸酯与双酚 A 型氰酸酯为主要原料,通过共混改性制备而

成,并用热熔法成功制备了预浸料。BA9915 树脂及其复合材料具有良好的介电性能和力学性能,已作为高性能透波材料应用于某型雷达罩中。

1 试验部分

1.1 主要材料与试剂

双酚 A 型氰酸酯单体:纯度 > 99% (HPLC 测试);
酚醛型氰酸酯单体:中航复合材料有限公司自制。

1.2 树脂及复合材料的制备

称取一定量的氰酸酯单体,加热熔融,然后加入环氧树脂,搅拌升温至一定粘度,加入 10% 的热塑性增韧剂和固化促进剂,机械搅拌均匀即得 BA9915 氰酸酯树脂基体。

将 BA9915 树脂和增强材料(石英玻璃布等),通过热熔法制备预浸料,利用热压罐或真空袋成型,即可制得 BA9915 树脂基复合材料。

1.3 测试与表征

树脂的 DSC 分析:NETZSCH DSC 204 F1 示差扫描量热分析仪,升温速率:5℃/min;树脂流变性能:GEMINI200 型流变分析仪,测试条件:加载频率:1Hz,加载应力:10MPa,试样厚度:200μm,升温速率:3℃/min;树脂 DMA:NETZSCH DMA 242C 动态热机械分析仪,升温速率:5℃/min。

介电性能的测试:采用谐振腔法,仪器为 HP8772ES 型,按照 GB/T 5597-1999 测试,测量温度:25℃,测试湿度:50%。

力学性能测试:按 ASTM 标准进行测试。

2 结果与讨论

2.1 氰酸酯树脂性能

2.1.1 浇铸体介电性能

表 1 所示为 3 个不同批次,BA9915 树脂的单频介电性能(测试频率为 9.375GHz,常温)。从表中可以看出,BA9915 树脂具有较低的介电常数和介电损耗正切值,不同于国内外常见的氰酸酯树脂体系,BA9915 在 180℃ 固化温度下就能获得优良的介电性能,尤其是介

电常数达到了 2.8, 远远低于常见的环氧和双马树脂体系(见表 2), 这是由于在氰酸酯树脂体系中, 高度对称的三嗪环结构使得分子极性很低, 介电性能优良^[4]。

表1 不同批次下BA9915树脂介电性能

样品名称	介电常数 ϵ	介电损耗 $\tan\delta (\times 10^{-4})$
1	2.98	145
2	2.82	143
3	2.72	144

表2 各类树脂单频介电性能^[5]

样品名称	测试条件	介电常数	介电损耗正切值
BA9915 浇铸体	25℃, 9.375 GHz	2.8	0.0144
双马树脂浇铸体		2.91	0.021
环氧树脂浇铸体		2.94	0.0117

2.1.2 树脂耐温性能

从图 1 可以看出, 树脂固化后玻璃化转变温度 T_g 达到 245℃, 具有较高的耐热性。这是由于酚醛型氰酸酯的引入, 使得树脂体系具有较高的交联密度, 同时由于固化后结构中存在大量的苯环、三嗪环这种刚性结构, 使得氰酸酯树脂体系具有高的耐热性。

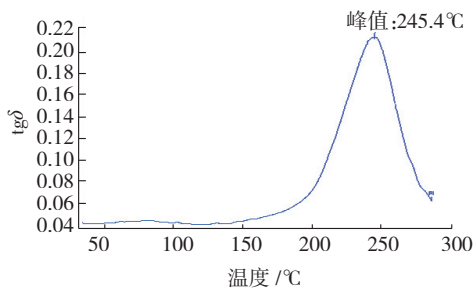


图1 树脂固化后DMA图

Fig.1 T_g of resin system BA9915 (DMA)

2.1.3 树脂流变性能

由图 2 树脂的流变曲线可以看出, 随着温度的上升, 受温度影响树脂粘度逐渐降低, 随着温度的继续上升, 树脂开始发生固化反应, 树脂粘度逐渐增加, 至 140℃ 以上, 树脂固化反应加快, 很快达到凝胶阶段, 树脂的粘度迅速增加, 树脂固化。这种动态的流变特性使

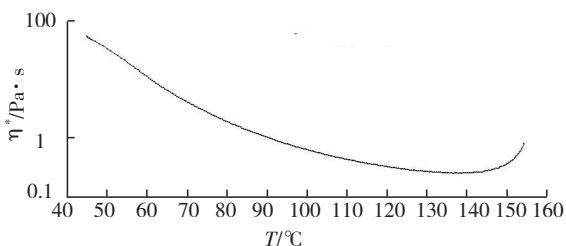


图2 树脂粘度-温度曲线

Fig.2 Viscosity along with temperature change

得树脂易于制备预浸料, 适用于热压罐直接加压固化工 艺, 不需选择加压点, 具有较好的工艺简便性。

2.2 复合材料性能

2.2.1 热熔法制备预浸料

BA9915 氰酸酯树脂体系适用于热熔法制备预浸料, 解决了溶剂法制备预浸料带来的成本高、污染环境、效率低、性能差等问题, 同时保证了预浸料的高精度, 满足复合材料在航空、航天上的要求。

预浸料的制备采用二步热熔法。如图 3 所示, 第一步将树脂制成树脂膜, 第二步将树脂膜和增强纤维复合制成预浸料。

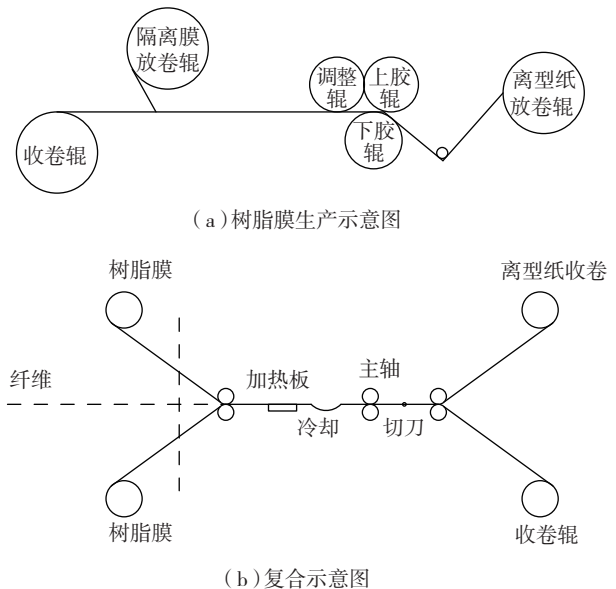


图3 热熔法预浸料制备工艺示意图

Fig.3 Scheme of producing hot-melt prepreg

2.2.2 石英 /BA9915 复合材料性能

2.2.2.1 介电性能

图 4 所示为采用热熔法制备石英 /BA9915 预浸料的固化制度, 图 5 为按此制度固化的石英 /BA9915 复合

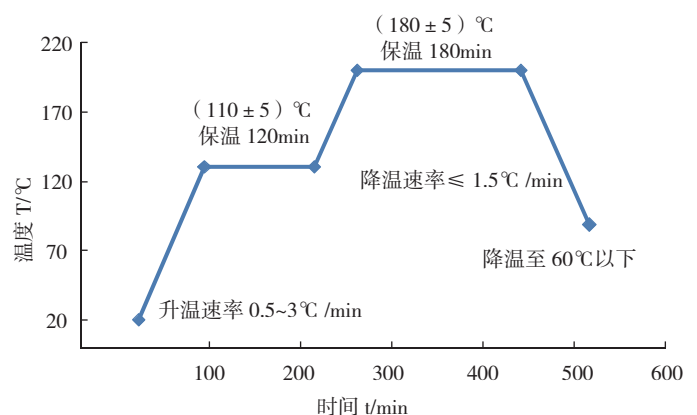
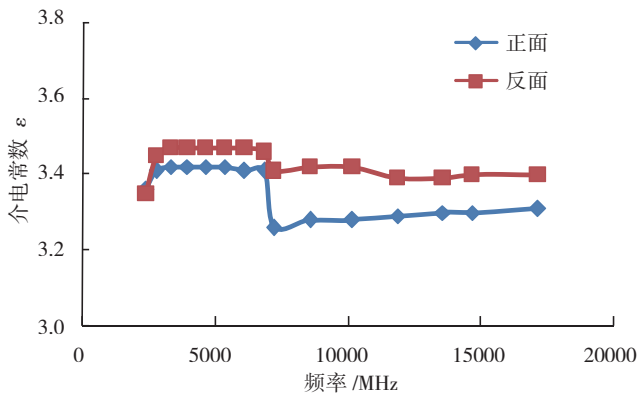
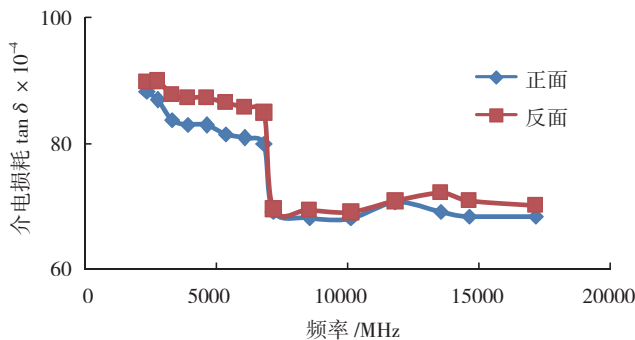


图4 石英/BA9915固化制度示意图

Fig.4 Curve of curing quartz-glass/BA9915



(a) 介电常数



(b) 介电损耗

图5 石英/BA9915复合材料介电性能

Fig.5 Dielectric performance of quartz-glass/BA9915

材料的全频介电性能。

从图 5 (a) 上可以看出石英 /BA9915 复合材料在宽频范围内 (2~18GHz) 具有较低的介电常数和介电损耗,且介电性能较稳定。高频范围内,介电常数和介电损耗均降低,介电常数接近 3.2,介电损耗均值 0.0075,这种低的介电性能使得 BA9915 树脂成功应用于某型雷达罩中。

2.2.2.2 力学性能

表3 石英/BA9915复合材料力学性能

项目	测试温度	平均值
0° 拉伸强度 /MPa	RT	532
	82℃	489
90° 拉伸强度 /MPa	RT	463
	82℃	436
0° 压缩强度 /MPa	RT	475
	82℃	417
90° 压缩强度 /MPa	RT	366
	82℃	369
弯曲强度 /MPa	RT	699
	82℃	592
层间剪切强度 /MPa	RT	76.31
	82℃	65.53

表 3 所示的结果是石英 /BA9915 复合材料力学性能。从表中结果可以看出,复合材料具有优良的力学性能,已经实际应用于透波结构中。

3 结论

以氰酸酯为主要原料合成的 BA9915 树脂具有适宜的流变特性,适用于热熔法制备预浸料,可以采用热压罐直接加压固化。BA9915 树脂及其复合材料具有优秀的介电性能,树脂介电常数达 2.8,远低于环氧和双马树脂体系,对于不同频率的稳定性好,适合宽频应用;具有优良的耐热性能和力学性能,已成功应用于某型号中。

参考文献

- [1] 刑雅清,郭扬. 复合材料用氰酸酯树脂基体的性能与应用. 纤维复合材料,1996,3:6-14.
- [2] 王帆,王家,朱亚平,等. 适用于热熔法制备预浸料的氰酸酯树脂的制备. 宇航材料工艺,2009,1:25-28.
- [3] 李文峰,陈淳,王国建. 酚醛型氰酸酯树脂的研究与应用. 材料导报,2006,20(6):44-48.
- [4] 赵清新,寇开昌,毕辉,等. 氰酸酯树脂的研究进展. 中国交联剂,2012,19(6):49-53.
- [5] 钟翔屿,包建文,李晔,等. 5528 氰酸酯树脂性能研究. 高科技纤维与应用,2007,32(5):14-17.

(责编 小城)

(上接第 64 页)

的界面结合较弱,其中, T300 碳纤维与界面结合相对较好。

(3) 综合 CCF300/BMP316 复合材料的性能,国产 CCF300 碳纤维可以在高温下替代 T300 碳纤维使用。

参考文献

- [1] 郭慧,黄玉东,刘丽,等. T300 和国产碳纤维本体的力学性能对比及其分析. 宇航学报,2009,30(5):2068-2072.
- [2] 封彤波,肇研,罗云烽,等. 不同上浆剂的国产碳纤维复合材料湿热性能研究. 材料工程,2009,10:36-40.
- [3] 隋晓东,梁成利,刘文博,等. 高温老化对碳纤维增强双马来酰亚胺树脂基复合材料力学性能的影响研究. 纤维复合材料,2011,1:21-23.
- [4] 李书乡,马全胜,刘清田. 国产碳纤维现状及 CCF300 质量稳定性提高. 材料工程,2009, S2:207-210.
- [5] 傅惠民,杨雨松,张勇波. 国产碳纤维 CCF300 与 T300 碳纤维复合材料拉伸载荷下的失效模式分析. 航空动力学报,2010,25(10):2163-2169.
- [6] 邵英翠,闫伟,王立朋. 国产 T300 碳纤维格栅加筋圆筒轴压稳定性研究. 强度与环境,2010,37(6):46-50.
- [7] 李伟东,王岭,王云英,等. 上浆剂对国产碳纤维 / 聚酰亚胺复合材料界面性能的影响. 失效分析与预防,2010,5(3):135-139.
- [8] 张敏,朱波,王成国,等. 用 SEM 研究碳纤维的表面及断口形貌. 功能材料,2010,10:1731-1733.

(责编 谷雨)