

新型改性氰酸酯及其复合材料性能

王磊 林娜 潘玲英 杨智勇

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文摘 采用新型催化剂、增韧剂制得了一种改性氰酸酯树脂,对新型改性氰酸酯树脂的工艺性、耐热性、力学性能进行了评价,并对其复合材料的介电、力学性能进行了研究。结果表明新型改性氰酸酯树脂具有良好的工艺性,适合热熔法制备预浸料;树脂及其复合材料的力学及介电性能优良,可在180℃下使用,适合高性能透波材料和高频电路板使用。

关键词 树脂基复合材料,氰酸酯树脂,力学性能,介电性能

Performance of A New Type of Cyanate Ester Resin and Composite Materials

Wang Lei Lin Na Pan Lingying Yang Zhiyong

(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract The processing, heat-resistance and mechanical properties of novel modified cyanate ester were evaluated in this article. The dielectric property and mechanical properties of cyanate ester matrix composite materials were also studied. The results showed that the cyanate ester adapted to madding prepreg by hot-melt methods because of its good process. All of the cyanate ester and composite materials had nice mechanical properties and could be used under 180℃. The composite materials are suitable for use as for high performance microwave-transparent materials and high frequency circuit boards.

Key words Resin matrix composites, Cyanate ester resin, Mechanical property, Dielectric property

0 引言

氰酸酯(CE)复合材料具有优良的力学、耐热及耐湿热性能、耐空间环境性,且在很宽的温度(-160~220℃)和频率范围($10^4 \sim 10^{11}$ Hz)内具有稳定且极低的 ϵ (2.8~3.2)和 $\tan\delta$ (0.002~0.006),成为高性能天线罩及空间结构的首选材料^[1-3]。目前国外已经商品化的CE透波材料品种有BASF公司的5575-2、ICI Fiberite公司的X54-2、Hexcel公司的HX1584-3、Dow化学公司的XU-71787等^[4-5]。国内对氰酸酯树脂的研究起步较晚,研究对象主要是双酚A型氰酸酯树脂体系,由于氰酸酯树脂在热催化下易发生自聚合反应,目前国内商品化的氰酸酯树脂预浸料制备多采用溶剂法,该方法生产成本低、产品性能分散性大,污染环境、效率较低。同时用溶剂法制备预浸料会将挥发份引入复合材料体系中,不利于材料的固化成型和提高材料的综合性能^[6]。

本文对一种采用新型催化剂、增韧剂制得的改性

氰酸酯树脂体系工艺性、耐热性、力学性能进行了研究,并对其复合材料的力学性能及介电性能进行了全面评价,以评价新型改性氰酸酯复合材料在高性能结构-透波一体化复合材料构件上应用的可能性。

1 实验

1.1 原料

改性氰酸酯树脂及热熔预浸料,自制。预浸料增强体为QW220C-90a石英纤维织物,南京玻璃钢研究院生产。

1.2 浇注体试样制备

把树脂置于120℃烘箱预热60 min,然后倒入模具于125℃的真空烘箱中抽除气泡,按以下制度固化:120℃/1 h→160℃/1 h→190℃/4 h。

1.3 复合材料试样制备

将QW220/氰酸酯预浸料按所需的厚度放入热压罐中模具内固化,具体固化工艺为:120℃/1 h→160℃/1 h→190℃/4 h。

1.4 性能测试

树脂黏度测定采用 THERMOSEL DV-Ⅱ 型旋转黏度计,升温速率为 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$;DMA 测试采用 Perkin-Elmer7 系列热分析仪, N_2 气氛,升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$;树脂浇铸体力学性能测试采用英国 Instron 公司 Instron 1122 型万能材料试验机,拉伸、弯曲、冲击性能测试参照 GB/T 2567—2008;复合材料力学性能测试采用英国 Instron 公司 Instron 1122 型万能材料试验机,拉伸、压缩、弯曲、层间剪切性能测试分别参照 GB/T 3354—1999、QJ/1403A—2004、GB/T 3356—1999、JC/T773—96;复合材料介电性能测试采用谐振腔法,参照 DqES432—2006。

2 结果与讨论

2.1 树脂黏—温特性

图 1 为 CE 树脂体系的黏—温曲线,由图 1 可见,CE 树脂在 70°C 时黏度开始迅速降低,在 $88 \sim 95^{\circ}\text{C}$ 的黏度为 $10 \sim 20 \text{ Pa}\cdot\text{s}$,较适合树脂体系的成膜和热熔预浸料的浸渍。此外,树脂在 $100 \sim 160^{\circ}\text{C}$ 的黏度较低且稳定,有利于复合材料中纤维与树脂的浸润,为复合材料的固化提供较宽的加压温度和时间范围。

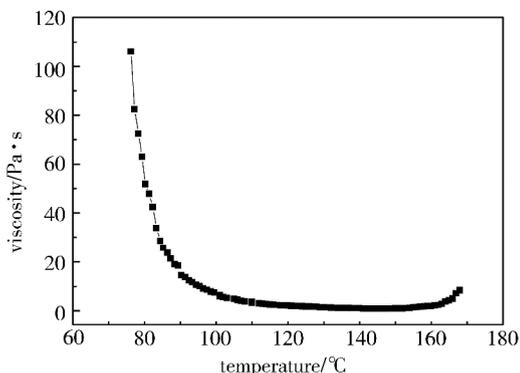


图 1 氰酸酯树脂黏—温曲线

Fig. 1 Dynamic viscosity-temperature curve of cyanate resin

2.2 树脂 T_g

图 2 给出了 CE 树脂浇铸体的 DMA 测试曲线。

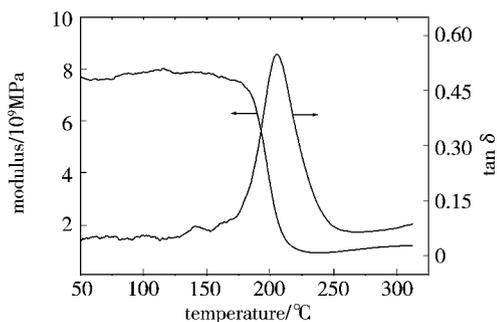


图 2 CE 树脂 DMA 曲线

Fig. 2 DMA curve of CE

可以看到树脂固化物储能模量起始下降温度约为 180°C , $\tan\delta$ 表征的 T_g 约为 205°C ,说明固化后的

CE 树脂表现出优异的耐热性。

2.3 树脂浇铸体性能

表 1 为 CE 树脂浇铸体力学性能。由表 1 可见,由于双酚 A 型氰酸酯在固化过程中形成了具有较高交联密度的三嗪环结构,树脂的脆性较大,而经改性后的 CE 树脂浇铸体具有较为优异的力学性能,其拉伸、弯曲性能和冲击韧性均较普通双份 A 型氰酸酯树脂有所提高。

表 1 CE 树脂浇铸体力学性能

Tab. 1 Mechanical properties of CE

材料	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa	断裂伸长率/%	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa	冲击强度/ $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-1}$
双酚 A 型 氰酸酯	66.8	3.38	2.18	87	3.30	9.79
氰酸酯 树脂	84.1	3.54	2.91	103	3.34	11.0

2.4 复合材料介电性能

图 3 为 QW220/CE 复合材料介电性能,由图 3 可见, 9.37 GHz 频率下,CE 树脂的 ϵ 为 3.25, $\tan\delta$ 为 4.39×10^{-3} ,略优于 QF210/5528A 复合材料 (3.41 和 4.71×10^{-3})^[7]。且在 $7 \sim 18 \text{ GHz}$ 基本稳定,可满足高性能雷达天线罩和印刷电路板对材料电性能的要求。

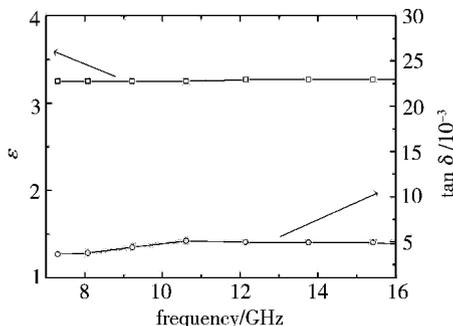


图 3 QW220/CE 复合材料介电性能

Fig. 3 Dielectric performance of QW220/CE composites

2.5 复合材料力学性能

表 2 为 QW220/CE 复合材料的力学性能。可以看出,CE 复合材料具有优良的力学性能, 180°C 下,CE 复合材料的力学性能保持率可达 70% 以上,各项力学指标超过或已达到国内同类透波树脂基复合材料,完全可以满足高性能透波材料和高频电路板的使用要求。

表 2 CE 复合材料力学性能

Tab. 2 Mechanical properties of CE composites

拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa	压缩强度/MPa	压缩模量/GPa	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa	层间强度/MPa
887	27.9	546	28.4	779	19.9	69.7
-	-	-	-	558 ¹⁾	20.2 ¹⁾	54.5 ¹⁾
-	-	-	-	700 ²⁾	18.2 ²⁾	70.1 ²⁾

注:1) 180°C 下测试;2) 湿热处理后测试。

(下转第 50 页)