

环氧 TDE - 90/ 双马来酰亚胺共混树脂基透波复合材料的研究

宫兆合^{1,2} 周文胜¹ 梁国正¹ 卢婷利¹ 王旭东²

(1 西北工业大学化学工程系,西安 710072)

(2 空军驻济南地区军事代表室,济南 250023)

文 摘 利用 TDE - 90 环氧树脂与 4501A 双马来酰亚胺树脂共混体系,获得了适于缠绕成型和手糊成型的高性能树脂基体。通过对粘度曲线、凝胶特性曲线及 DSC 分析确定了成型工艺。共混树脂与 TDE - 85 环氧树脂、4501A 树脂的浇铸体及相应复合材料性能的比较,表明共混树脂具有较好的工艺性、较低的介电损耗;在 155 ℃ 时,其强度、模量的保留率均高于 TDE - 85 环氧树脂。共混复合材料适合于高温、高速机载雷达罩生产。

关键词 TDE - 90 环氧,4501A 双马来酰亚胺,透波,复合材料,雷达罩

Study on Compound Matrix of TDE - 90 Epoxy and 4501A Bismaleimide for Wave Transmission Composite Materials

Gong Zhaohe^{1,2} Zhou Wensheng¹ Liang Guozheng¹ Lu Tingli¹ Wang Xudong²

(1 Chemical Department, North-Western Polytechnical University, Xi'an 710072)

(2 The Representative Office for The Air Force in Ji'nan Area, Ji'nan 250023)

Abstract A new resin suitable for winding and hand lay-up molding for high performance composites in aerospace application has been developed by using TDE - 90 epoxy compound and 4501A bismaleimide. The formation technology was worked up by analyzing viscosity profile, gel characteristics and differential scanning calorimeter (DSC). The new resin compared to TDE - 85 resin, 4501 A casting and their composites has appropriate technics and lower dielectric loss. The remaining ratio of strength and modulus is higher than TDE - 85 epoxy's at 155 ℃. And it fits to high performance radome.

Key words TDE - 90 epoxy, 4501A bismaleimide, Wave transmission, Composite materials, Radome

1 引言

高性能机载雷达罩工作在高温、高速、大过载的恶劣环境下,要求材料具有更加优良的力学性能和介电性能。环氧树脂以其优异的力学性能、电性能和工艺性被广泛地应用于透波复合材料^[1],然而该种材料在湿、热环境下,力学性能和介电性能显著下降^[2]。双马来酰亚胺树脂以其良好的耐高温性能和较低的介电损耗被应用于结构及功能复合材料,而其均聚物交联密度高、分子链刚性大等原因造成双

马来酰亚胺溶解性差、熔点高及固化物脆性大等缺点^[3,4]。笔者利用环氧树脂对双马树脂共混改性^[5],制得了耐高温、低介电、成型工艺满足要求的高性能机载雷达罩材料体系。

2 试验

2.1 材料

双马来酰亚胺 4501A 树脂,西北工业大学研制;环氧 TDE - 90 树脂,天津津东化工厂生产;Hardener-HY906 - MNA 酸酐,进口;添加剂,市购;D32

收稿日期 2003 - 06 - 02;修回日期:2003 - 12 - 03

宫兆合,1967 年出生,博士生,主要从事吸波材料、透波材料的研究工作
宇航材料工艺 2004 年 第 3 期

玻璃布,南京玻纤研究院生产。

2.2 仪器

密闭鼓风干燥箱:107型,上海第二五金厂;电子试验机:INSTRON1185型,美国INSTRON公司;介质材料电参数测量系统,自制;DSC-7型差示扫描量热仪,PEKIN-ELMER公司生产;DNJ-79型旋转粘度计,同济大学生产。

2.3 材料的制备

(1) 树脂的制备

环氧 TDE-90 树脂、双马来酰亚胺 4501A 树脂、MNA 酸酐、添加剂以适合的比例混合预聚制得共混树脂 I。

(2) 浇铸体的制备

将树脂 I 注入模具,在 120 / 5 h + 130 / 5 h + 150 / 4 h + 180 / 4 h + 205 / 3 h 条件下固化,后处理工艺为 230 / 10 h。

(3) 复合材料的制备

树脂 I 与 D32 玻璃布按质量分数比为 37 / 63 配胶,缠绕成型或手糊成型,按 120 / 5 h + 130 / 5 h + 150 / 4 h + 180 / 4 h + 205 / 3 h,压力 (0.69 ± 0.1) MPa 条件固化,230 / 12 h,压力为 - 0.1 MPa 后处理。

2.4 性能测试

介电性能按 Q/3100—47—84《介质材料电参数测量——短路波导测量方法》测试,频率为 10 GHz。

浇铸体力学性能按 GB/T2570—1995 和 GB/T2569—1995 规定的方法测试。

复合材料的力学性能按 GB1447—1983、GB1449—1983 和 GB1448—1983 规定的方法测试。

DSC 测试时,升温速率为 10 / min。

3 结果与讨论

3.1 环氧 TDE-90/4501A 双马来酰亚胺共混树脂的特性

3.1.1 粘度特性

图 1、图 2 分别为树脂的粘—温、60 时的粘—时曲线。由图 1 可以看出,当温度低于 40 时,粘度随温度几乎直线下降,对温度敏感;而在温度高于 70 ,粘度随温度变化较小。在温度为 90 时, $\eta = 0.031$ Pa·s。由图 2 可看出,在 60 时,树脂体系的粘度随时间的延长增加缓慢,该体系树脂选用缠绕成型或者手糊成型,温度在 60 左右比较合适。

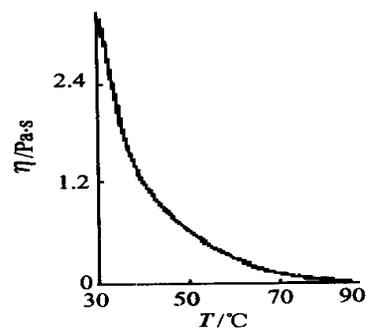


图 1 树脂的粘—温曲线

Fig. 1 Viscosity vs temperature curve of resin

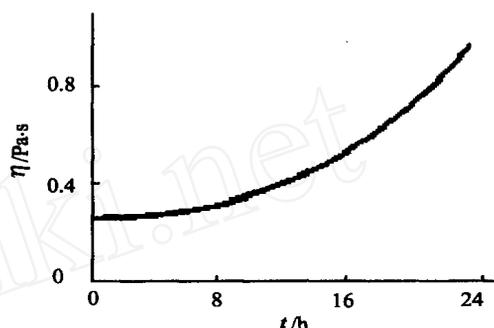


图 2 60 时树脂的粘—时曲线

Fig. 2 Viscosity vs time curve of resin at 60

3.1.2 凝胶时间

由图 3 树脂的凝胶温度曲线可知,120 时,树脂体系的凝胶时间长达 120 min,这表明树脂体系在 120 以下比较稳定。在 120 ~ 160 间,凝胶时间随温度变化很大,证明在该温度范围反应速率对温度极敏感,所以在成型中应采取阶梯式升温方式。温度继续升高,凝胶时间变短,200 时凝胶时间仅为 1.5 min。

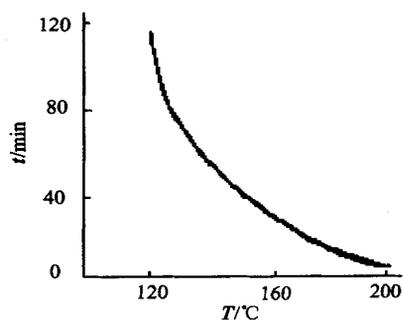


图 3 树脂的凝胶—温度曲线

Fig. 3 Gel time-temperature curve of resin

3.1.3 DSC 曲线分析

图 4 为树脂的 DSC 曲线。

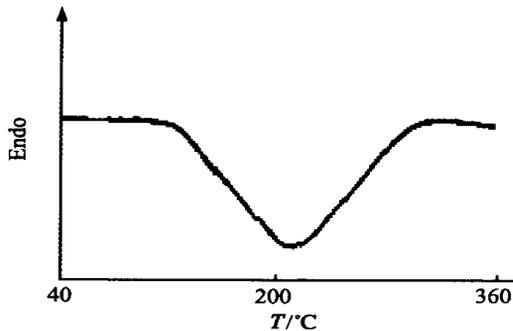


图 4 树脂的 DSC 曲线
Fig. 4 DSC curve of resin

可以看出,树脂在 130 ~ 280 范围有一放热较为缓慢的单一峰。这有利于复合材料的成型,因为温度的波动对固化反应影响较小,在复合材料成

型时,可具有较宽的加压带,以避免由于固化反应过快造成的局部过热;另一方面,DSC 曲线上的峰底温度和峰终温度较环氧高,表明为得到高交联密度的固化树脂要对树脂进行长时间高温后处理。

3.1.4 固化工艺的确定

从树脂的凝胶特性和 DSC 分析可以初步确定树脂的固化工艺参数,通过进一步实验,确定固化工艺为 130 / 5 h + 150 / 2 h + 180 / 4 h + 205 / 3 h,后处理工艺定为 230 / 12 h。

3.2 环氧 TDE-90/双马来酰亚胺 4501A 树脂浇铸体的性能

共混树脂浇铸体的性能见表 1。由表 1 可以看出,在常温下,环氧 TDE-90/双马来酰亚胺树脂的力学性能满足高性能机载雷达罩的要求,具有较低的介电性能和介电损耗。

表 1 共混树脂浇铸体的性能¹⁾

Tab. 1 Properties of cured resin

树脂	弯曲强度/MPa		弯曲模量/GPa		压缩强度/MPa		压缩模量/GPa		tg	
	20	155	20	155	20	155	20	155	20	20
TDE-90/4501A	140	-	3.7	-	200	127(63.5%)	4.49	3.66(81.5%)	2.86	0.018
TDE-85/MNA	124	73(59%)	-	-	-	-	-	-	2.8	0.024
4501A ²⁾	112	70	-	-	-	-	-	-	3.3	0.0118

注:1)括号内的数据为保留率;

2)固化工艺为 150 / 1 h + 180 / 1 h + 200 / 2 h;后处理工艺为 200 / 10 h^[3]。

3.3 复合材料的性能

复合材料的性能见表 2。由表 2 可以看出,高温条件下,环氧 TDE-90 共混双马 4501A 树脂基复合材料的力学性能明显优于环氧 TDE-85 基复合

材料;介电常数比环氧 TDE-85 树脂复合材料稍高,可以通过对电磁窗合理的结构设计补偿。介电损耗与环氧 TDE-85 树脂基复合材料接近。

表 2 三种复合材料性能的比较¹⁾

Tab. 2 Comparison of properties of three composites

树脂	拉伸强度/MPa		拉伸模量/GPa		弯曲强度/MPa		弯曲模量/GPa		压缩强度/MPa		压缩模量/GPa		泊松比		tg
	20	155	20	155	20	155	20	155	20	155	20	155	20	20	
TDE-90/4501A	230	280 (121%)	19	17 (89.5%)	420	370 (88.1%)	16	13.9 (86.9%)	315	258 (81.9%)	18.5	17.3 (93.5%)	0.168	3.5	0.019
TDE-85 ²⁾	279	244 (87.45%)	19.2	15.7 (81.7%)	461	285 (61.8%)	-	-	372	214 (57.5%)	-	-	0.13	2.966	0.02
4501A ³⁾	334	-	25	-	502	384 (76.5%) ⁴⁾	-	-	332	-	-	-	0.11	3.45	0.017

注:1)括号中数据为保留率;

2)固化工艺为 80 / 1 h + 120 / 5 h + 160 / 3 h + 180 / 10 h;

3)固化工艺为 120 / 4 h + 140 / 2 h + 160 / 2 h + 180 / 2 h + 200 / 12 h^[3];

4)测试温度为 230 。

(下转第 33 页)

4 结论

(1) 利用传统的粉末冶金技术,可以在大气中制备出具有较为明显软磁材料特征的吸收剂粉体。

(2) 结合工业设备和工艺,可以制造出在 400 MHz~1.8 GHz 具有良好吸收作用的复合电磁波吸收材料。

(3) 降低吸收剂粉体的填充率对于频带展宽有利。2 GHz~8 GHz 频段的测试结果表明,65%填充率的试样,反射系数小于 -5 dB 的带宽可达 3.6 GHz。

通过对实验样品的其他如力学、阻燃、表面等性能的进一步综合研究及改进,研制的材料有望在电磁兼容领域获得广泛的应用。

参考文献

1 李韬. 六角型吸波铁氧体材料性能的研究. 天津大学硕士学位论文, 1996: 3

2 Maeda T et al. Electromagnetic microwave absorption of a Fe microstructure produced by disproportionation reaction of Sm₂Fe₁₇ compound. Materials Transactions. JIM, 2000; 41 (9): 1 172

3 张林昌. 发展电磁兼容——历史的必然. <http://www.emcchina.org>

4 Akita K. Countermeasures against TV ghost interference using ferrite. ICF3. Kyoto, 1980: 885

5 Dixon P F. Microwave absorbers: theory, design and test. Microwave Journal, 1993;(11): 88

6 廖绍彬. 铁磁学(下). 北京: 科学出版社, 1988: 63

7 曹茂盛. 多层复合隐身材料设计及性能预报. 哈尔滨工业大学博士学位论文, 1999: 41

8 内藤喜之. フェライト吸収壁の厚さについて. 电子通信学会论文, 1969; 52 - B (1): 21

9 Tsutaoka T et al. Microwave absorbers using spinel ferrite composite materials. ICF8. Kyoto and Tokyo, 2000: 988

(编辑 李洪泉)

(上接第 29 页)

4 结论

环氧 TDE - 90 树脂共混双马来酰亚胺 4501A 树脂具有优异的耐热性能,在 155℃ 时,复合材料的强度、模量的保留率明显高于环氧 TDE - 85 树脂基透波复合材料;具有优异的介电性能,共混透波材料具有低的介电损耗,有利于提高透波率和降低反射率;具有优异的工艺性,共混树脂改善了双马来酰亚胺树脂体系的工艺性。

参考文献

1 梁国正,顾媛娟,蓝立文. 用于高性能雷达罩的树脂

基体的研究. 宇航材料工艺, 1996;26(6):14

2 丁著明,吴良义,范华,田呈祥. 环氧树脂的稳定化(1). 热固性树脂, 2001;(5):34

3 彭永利,黄志雄. 双马来酰亚胺/环氧树脂的电性能研究. 武汉化工学院学报, 2001;23(3):43

4 梁国正,顾媛娟. 双马来酰亚胺树脂. 北京:化工出版社, 1997:206~208

5 顾媛娟,梁国正,蓝立文. 环氧型双马来酰亚胺树脂的研究. 西北工业大学学报, 1995;13(4):572

(编辑 李洪泉)