

氰酸酯基耐高温低介电载体胶膜的制备与性能

王冠 付刚 吴健伟 匡弘 付春明

(黑龙江省石油化学研究院, 哈尔滨 150040)

文 摘 为了满足现代高性能雷达天线罩结构粘接的要求,本文研制了氰酸酯基耐高温、低介电载体结构胶膜。以烯丙基化酚醛/双马树脂改性,在保持该胶膜耐高温性能的同时,改善了室温力学性能。通过加入贮存稳定剂解决了胶膜常温贮存期差的问题。胶膜在 380 °C 下的剪切强度大于 5 MPa。测试频率为 9.375 MHz 时,胶膜在 380 °C 下的介电常数变化率小于 5%。实验结果表明,该胶膜可用于耐高温透波材料的结构粘接。

关键词 雷达天线罩,氰酸酯,稳定剂,贮存期,耐高温,介电性能

Preparation and Properties of High Temperature Resistant and Low Dielectric Loss Cyanate Ester Resin Based Structural Adhesive Film

Wang Guan Fu Gang Wu Jianwei Kuang Hong Fu Chuming

(Heilongjiang Institute of Petrochemistry, Harbin 150040)

Abstract High temperature resistant and low dielectric loss cyanate ester (CE) resin based supported structural adhesive film for bonding advanced radar radomes was developed. The CE resin was modified by using an allylated novolac/bismaleimide resin to improve the room temperature mechanical properties of the film, while retaining its elevated temperature properties. Ambient shelf life of the film was improved by introducing a stabilizer into the base resin. Mechanical properties and dielectric properties of the film were studied. Lap shear strength of the film at 380 °C is over 5 MPa. Dielectric constant change rate of the film at 380 °C under the frequency of 9.375 MHz is less than 5%. Experimental results indicate that the film can be applied for structural bonding of high temperature transparent materials.

Key words Radome, Cyanate ester, Stabilizer, Shelf life, High temperature resistance, Dielectric property

1 前言

雷达天线罩是现代作战飞机、导弹、舰艇的重要功能部件,其主要功能是保护罩内雷达天线在各种环境条件下正常工作。蜂窝夹层结构是雷达天线罩的一种重要结构形式,具有结构质量轻、透波率高、宽频特性好的特点。胶膜用于复合材料蒙皮与蜂窝夹芯的粘接。胶膜的性能对蜂窝夹层结构雷达罩的可靠性、介电性能及制造工艺产生直接的影响。目前,国内雷达天线罩蜂窝夹层结构粘接用胶多为酚醛和环氧树脂体系,但其介电性能及耐高温性能已经不能满

足雷达天线罩的高性能要求。

氰酸酯(CE)树脂与环氧树脂、酚醛树脂和双马来酰亚胺树脂等相比,具有良好的耐热性,出色的介电性能和介电稳定性^[1]。国内已研制出 CE 型复合材料基体树脂,并成功地应用于高透波雷达天线罩复合材料蒙皮的制造^[2]。而与 CE 型基体树脂性能(耐高温、低介电等)相匹配的胶膜材料的研制,国内尚未见报道。为此,本文采用酚醛型氰酸酯树脂作为主体树脂,研制了氰酸酯基耐高温、低介电载体胶膜(载体胶膜),可用于高透波雷达天线罩复合材料蒙

收稿日期:2007-10-17;修回日期:2007-11-26

作者简介:王冠,1980年出生,硕士研究生,主要从事高分子胶黏剂和高分子复合材料方面研究

皮与蜂窝夹芯的粘接。本文介绍了载体胶膜的力学性能、耐久性能、工艺性能及贮存稳定性能,通过红外光谱探讨了酚醛型氰酸酯树脂的反应机理,通过热重分析法研究了载体胶膜的耐热性能。

2 实验

2.1 原料

酚醛型氰酸酯树脂,上海慧峰科贸有限公司;烯丙基化酚醛/双马树脂、石英布载体,航天特种材料及工艺技术研究所提供;气相法 SiO_2 ,德国瓦克公司。

2.2 仪器和设备

高速剪切分散机,上海上微金丽电机厂;力学性能试验机,Instron 4467,4505 万能拉力机,Instron 公司;TGA/DTA 6300,PE 公司;傅里叶转换红外光谱仪,德国布鲁克公司。

2.3 主体树脂和稳定剂的制备

2.3.1 主体树脂的制备

以酚醛型氰酸酯树脂为主体,以烯丙基化酚醛/双马树脂为第二组分。将一定量的酚醛型氰酸酯树脂、气相法 SiO_2 加入到容器中,加热反应得到预聚体氰酸酯 A。将一定量的烯丙基化酚醛/双马树脂加入到另一容器中,加热反应得到预聚体 B 树脂。将上述两种预聚物按一定比例混合均匀,得到主体树脂。

2.3.2 贮存稳定剂 T 的合成

自制的稳定剂和分散好的纳米级 SiO_2 、有机溶剂加入到三口瓶中,装好回流装置。搅拌一定时间后,经脱溶剂、水洗、过滤、干燥、研磨后得到稳定剂 T。

2.4 载体胶膜的制备

将主体树脂、一定量的贮存稳定剂 T 和填料、气相法 SiO_2 混合均匀制成胶料,将胶料制成一定厚度的胶膜。将胶膜敷到已预处理过的石英布载体上。

2.5 试验方法

实验所用试片均为铝合金 LY12CZ。

表面处理,剪切试片按化学氧化法处理或按 HB/Z-197 结构胶黏剂铝合金磷酸阳极化工艺规范有关规定执行,45°钢试片采取喷沙、除油处理。

湿热老化试验,按法国宇航标准 A R4108 一类 B 级材料进行。相对湿度 95%~100%,温度 70。

流淌性能测试,按 GJB 1480—92 铝蜂窝芯材拼接用发泡结构胶黏剂规范进行。

耐液压油试验,将试片浸于盛有液压油的磨口瓶中,在 70 下恒温浸泡 90 d。液压油标号:10#航空

液压油。

耐碳氢化合物试验,将试片浸于盛有碳氢化合物的磨口瓶中,在 40 下,恒温浸泡 90 d。

70 水煮试验,将试片浸于 70 的恒温水浴中,恒温浸泡。

载体胶膜的固化条件:(200 ±5) ×(4~6) h。

力学性能测试,剪切强度按 GB—7124 胶黏剂拉伸剪切强度试验方法;高温剪切强度按 GJB—444 胶黏剂高温拉伸剪切强度测试方法。

介电常数、介电损耗按波导短路法测定,测试频率 9.375 GHz。

3 结果与讨论

3.1 酚醛型氰酸酯的反应机理

一般认为,纯度为 100%的氰酸酯单体在加热条件下,生成三嗪环比较困难^[3],氰酸酯树脂单体中一般都存在水等微量杂质,这些杂质对氰酸酯的热自催化聚合起着重要作用^[4]。氰酸酯树脂在热引发下发生成环三聚的加成反应,形成以氧连接的六元三嗪环结构。反应式如图 1 所示。

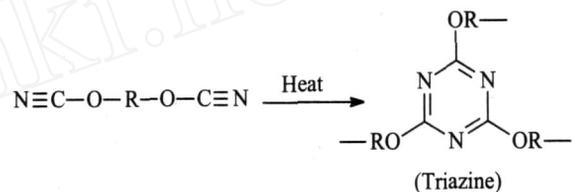


图 1 氰酸酯树脂热聚合反应

Fig 1 Thermal polymerization of CE resin

酚醛型氰酸酯树脂预聚前、预聚后、固化后的红外光谱图,如图 2 所示。固化前酚醛型氰酸酯树脂中含有较多的酚羟基 ($3400 \sim 3300 \text{ cm}^{-1}$),氰酸酯分子中的 $-\text{CH}_2-$ ($2950 \sim 2912 \text{ cm}^{-1}$),大量氰基 (2270 cm^{-1} , 2235 cm^{-1}),以及三嗪环结构 ($1550 \sim 1565 \text{ cm}^{-1}$, 1235 cm^{-1})。加热预聚后的氰酸酯树脂在 $3400 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰减弱,说明羟基含量相对减少; A_{1550}/A_{2916} 的比例增加,说明三嗪环含量相对增加;在 1761 cm^{-1} 处出现的尖峰为羰基吸收峰,说明部分的 $-\text{OCN}$ 基生成亚胺基碳酸酯或氨基甲酸酯。在氰酸酯树脂中亚胺基碳酸酯不易稳定存在,易和 $-\text{OCN}$ 基团反应生成三嗪环结构^[5]。200 热固化后羟基的含量变化程度不大,在 2270 cm^{-1} 处有未反应的氰基吸收峰; $1550 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 出现缔合峰,说明三嗪环含量增加;同时 1761 cm^{-1} 处的尖峰消失,说明亚胺基碳酸酯中间体的消失。

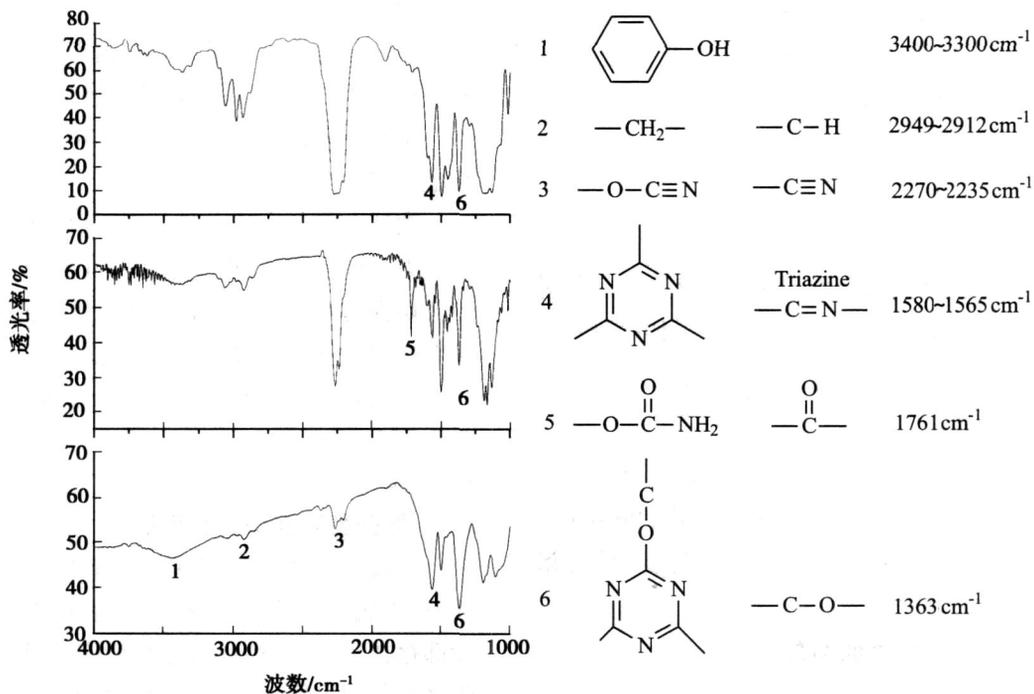


图 2 酚醛型氰酸酯树脂的红外光谱

Fig 2 FTIR spectra of novolac CE resin

3.2 载体胶膜主体树脂确定

酚醛型氰酸酯树脂固化后分子结构中含有大量的三嗪环及芳环、芳杂环结构,体现出较高的共振能,具有较高的共振稳定性,不易受热而发生键的断裂。三嗪环结构具有高度对称性,因此在较宽的温度范围内具有低且稳定的介电常数和介电损耗。但单独使

用氰酸酯树脂胶膜的综合性能不甚理想,因此使用另一组分(烯丙基化酚醛/双马树脂)组成 IPN 网络来改善氰酸酯树脂的性能,在不损失耐热性前提下,提高室温力学性能。烯丙基化酚醛/双马树脂受热反应,形成含有多元杂环、紧密的交联网状结构,其反应式见图 3。

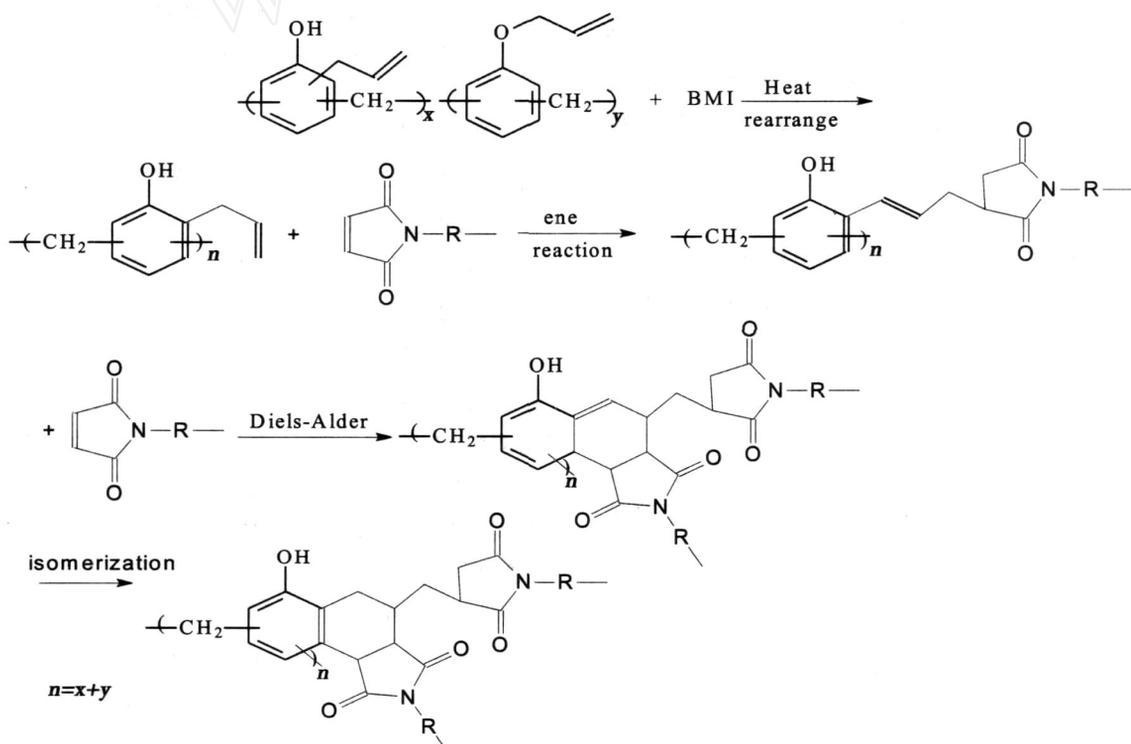


图 3 烯丙基化酚醛/双马树脂聚合反应

Fig 3 Reaction of allylated novolac/bismaleimide resin

表 1 列出了氰酸酯 A 和 B 树脂以几种不同比例 (质量比例) 混合得到的主体树脂的力学性能测试结果。

表 1 氰酸酯 A 和 B 树脂不同混合比例对力学性能的影响

Tab 1 Effects of mixing ratio of CE resin A and resin B on mechanical properties

配方	氰酸酯 A/B 树脂 (质量比)	剪切强度 /MPa		
		室温	250	380
1 [#]	100/0	9.4	9.5	5.8
2 [#]	90/10	11.3	10.7	7.3
3 [#]	70/30	10.7	8.9	2.7
4 [#]	30/70	12.7	10.8	2.1

由表 1 数据可知,加入 B 树脂的配方比没加 B 树脂的常温剪切强度有增加,但随着 B 树脂含量的增加,胶膜常温剪切强度增加不多,而 380 剪切强度则明显下降。因此,综合常温 and 高温强度两方面考虑,选择 B 树脂的加入量为胶膜树脂总量的 10%。

3.3 贮存稳定剂 T 的用量对胶膜常温贮存期的影响

研制过程中发现酚醛型氰酸酯胶膜常温贮存期很短,影响其工业化应用。从树脂结构进行分析,B 树脂对温度稳定性高,室温下不会引起分子间进一步交联反应。通过反应机理可知,线性酚醛型氰酸酯预聚物自催化,会导致酚醛型氰酸酯载体胶膜常温放置时,体系分子量逐渐增大,流动性降低,贮存期变短。因此必须加入贮存稳定剂,保持载体胶膜较长的贮存期。由于流动性能和分子量大小、体系交联密度、体系的黏度都成线性关系^[6],因此,用胶膜的流动性能表征贮存期。作者自制的贮存稳定剂 T,其作用效果和性能见图 4。从图 4 中可见加入稳定剂 T 的胶膜贮存期明显延长。

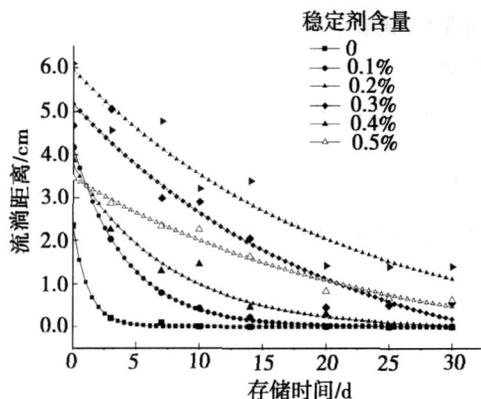


图 4 不同稳定剂含量对胶膜贮存期性能影响

Fig 4 Effects of introduced stabilizers on shelf life of supported adhesive film

贮存稳定剂 T 的加入对力学性能也有影响,表 2

列出了贮存稳定剂 T 对载体胶膜力学性能的影响。从表 2 中进一步看出,贮存稳定剂 T 的加入有利于保持粘接强度的稳定性。

表 2 贮存稳定剂 T 对载体胶膜强度的影响¹⁾

Tab 2 Effects of stabilizer T on mechanical properties of supported adhesive films

贮存 时间 /d	剪切强度 /MPa (不加贮存稳定剂 T)			剪切强度 /MPa (添加 0.4%贮存稳定剂 T)		
	室温	250	380	室温	250	380
	0	12.1	10.2	5.8	12.0	12.7
5	9.3	7.8	6.0	11.6	10.0	7.0
30	5.8	4.7	3.6	14.1	13.2	7.5

注:1)胶膜于 24 保存。

3.4 载体胶膜的主要性能

载体胶膜的基本性能见表 3。

表 3 载体胶膜的基本性能

Tab 3 Primary properties of supported adhesive film

温度	剪切性能		介电性能	
	剪切强度 /MPa	保持率 /%	tg	
常温	12.8	-	3.1	0.01
-55	11.8	92.1	-	-
250	11.5	89.9	-	-
380	6.9	53.9	3.2	0.015

由表 3 可知载体胶膜耐高、低温性能比较好,可在 -55 ~ 380 较宽的温度范围内使用。介电性能优异,介电常数在 380 下的变化率小于 5%。

贮存性能由表 2 可知,载体胶膜的室温贮存期较好,30 d 内强度变化不大,能满足实际应用要求。

载体胶膜(表 1 中 2[#]配方)经 524 h 湿热老化后,常温、250、380 下剪切强度保持率分别为 112%、86%、69%,可见载体胶膜表现出良好的耐湿热性能。

载体胶膜的耐介质性能见表 4。

表 4 载体胶膜耐介质性能

Tab 4 Mechanical properties of supported adhesive film after immersion in liquids

介质	常温剪切强度 /MPa	保持率 /%
初始值	12.9	-
航空液压油	12.7	98.9
碳氢化合物	11.5	90.9
70 水煮 14 d	16.6	133

由表 4 可见耐高温、低介电载体胶膜耐液压油、碳氢化合物及水煮性能良好。

3.5 耐热稳定性能

图 5 为载体胶膜在 390 °C 下的热降解曲线。T₁ 为升温到 380 °C 的时间,此时载体胶膜的热失重为 2.0%; T₂ 为升温到 390 °C 的时间,开始系统保温,此时载体胶膜的热失重为 3.6%; T₃ 为 390 °C 保温 3.1 min,此时载体胶膜的热失重为 5.0%; T₄ 为 390 °C 保温 15.3 min,此时载体胶膜的热失重为 9.7%; T₅ 为 390 °C 保温 5 h,此时载体胶膜的热失重为 42.4%。结合图 5 可知,载体胶膜在 390 °C 能稳定维持 15 min,失重小于 5%,随着保温时间延长,胶膜缓慢失重,6 h 后失重小于 50%。说明该胶膜具有较好的耐瞬时高温性,热降解缓慢,可用作耐高温材料。

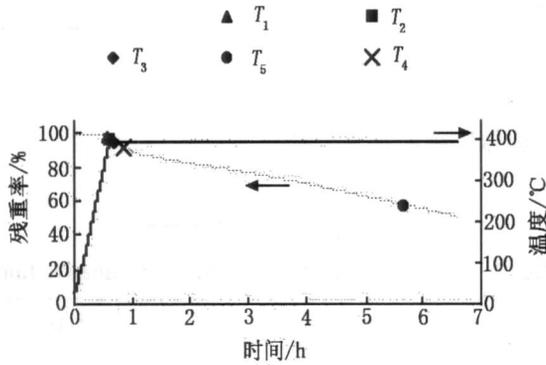


图 5 载体胶膜 390 °C 热降解曲线

Fig 5 Isothermal degradation curve of supported adhesive film

3.6 载体胶膜的其他性能

3.6.1 不同固化工艺性能

从表 5 可见,几种固化工艺对载体胶膜的粘接性能影响不大,说明载体胶膜有较宽的工艺操控性。

表 5 载体胶膜不同固化工艺的力学性能

Tab 5 Mechanical properties of supported adhesive film via various curing processes

固化工艺	剪切强度 /MPa		
	常温	250	380
80 °C × 0.5 h + 200 °C × 6 h	12.2	10.2	7.6
80 °C × 0.5 h + 200 °C × 4 h	12.6	13.5	7.5
80 °C × 0.5 h + 200 °C × 2 h	11.7	11.4	7.3
80 °C × 0.5 h + 180 °C × 2 h	13.1	12.4	7.2

3.6.2 载体胶膜的粘接性能

由表 6 数据可看出,耐高温载体胶膜对铝合金、45#钢粘接都有良好的粘接强度。

表 6 载体胶膜对不同材料的粘接强度

Tab 6 Bonding properties of supported adhesive film for different materials

粘接材料	剪切强度 /MPa				
	室温	250	保持率 /%	380	保持率 /%
铝合金 - 铝合金	12.9	11.1	86.0	7.5	58.1
45#钢 - 45#钢	10.3	9.5	92.2	6.0	58.2

4 结论

通过 FTIR 法,对酚醛型氰酸酯热聚合过程的分析,发现了导致氰酸酯贮存期不稳的因素是过渡态亚胺基碳酸酯的存在,因此,本文通过加入自制的稳定剂,解决了酚醛型氰酸酯载体胶膜常温贮存期过短的难题,可以满足实际应用要求。本文还对氰酸酯基耐高温、低介电载体胶膜的耐久性、耐热性、热稳定性、电性能进行了测试,结果表明胶膜具有较好的高温(380 °C)性能,380 °C 时剪切强度大于 5 MPa,390 °C 维持 15 min,热失重小于 5%;较低的介电常数和介电损耗,在 9.375 MHz 测试条件下,载体胶膜在 380 °C 下的介电常数变化率小于 5%,能满足高性能雷达天线罩的结构粘接。该载体胶膜在航天、航空结构粘接上有广阔的应用前景。

参考文献

- 孟季茹,赵磊等. 氰酸酯树脂在高透波雷达天线罩中的应用. 工程塑料应用, 2000; 28(8): 25~27
- 郭笑坤,殷立新等. 低介质损耗雷达罩用复合材料的研究进展. 高科技纤维与应用, 2003; 28(6): 29~33
- 李文峰. 应用于 RTM 工艺的氰酸酯树脂基体研究(硕士论文). 西安:西北工业大学, 2000
- 程帮仁. 氰酸酯树脂的结构、固化与改性研究(硕士论文). 西安:西北工业大学, 2004
- Pascualt J P, Galy J, Mechin F. Chemistry and technology of cyanate esters. Edited by Hamerton I, Chapman & Hall Glasgow, 1994
- 何曼君. 高分子物理. 上海:复旦大学出版社, 2005

(编辑 任涛)