

改性氰酸酯胶膜的制备与性能

王冠¹ 付刚^{1,2} 高堂玲¹ 匡弘¹ 付春明¹

(1 黑龙江省科学院石油化学研究院,哈尔滨 150040)

(2 哈尔滨工程大学材料科学与化学工程学院,哈尔滨 150001)

文 摘 为了满足现代高性能雷达天线罩结构粘接的要求,采用环氧树脂和热塑性树脂改性氰酸酯树脂的方法研制了改性氰酸酯胶膜。利用 FTIR 谱图法测定固化反应过程中—OCN 基的转化率。胶膜有良好工艺黏性,室温贮存期为 20 d。胶膜在 200℃ 下的剪切强度>10 MPa。测试频率为 9.375 GHz 时,胶膜的介电常数为 3.09,介电损耗为 0.014。

关键词 氰酸酯,增韧,耐高温,介电性能,雷达天线罩

Preparation and Properties of Modified Cyanate Ester Resin Adhesive Film

Wang Guan¹ Fu Gang^{1,2} Gao Tangling¹ Kuang Hong¹ Fu Chunming¹

(1 Institute of Petrochemistry, Heilongjiang Academy of Sciences, Harbin 150040)

(2 College of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001)

Abstract By using epoxy resin and thermoplastics resin to modify cyanate ester resin, a modified cyanate ester resin adhesive film for bonding advanced radomes was developed. Conversion rate of —OCN groups was determined by FTIR spectra after curing. The adhesive film is of desirable process adhesion and its shelf life is 20 days at ambient temperature. Lap shear strength of the adhesive film at 200℃ is larger than 15 MPa. Under the frequency of 9.375 GHz, dielectric constant of the adhesive film is 3.09, and dielectric loss $\tan\delta$ is 0.014.

Key words Cyanate ester, Toughening, High temperature resistance, Dielectric property, Radome

0 引言

雷达天线罩在航天、航空领域有着重要的作用,蜂窝夹层结构是雷达天线罩的一种重要结构形式,具有质量轻、透波率高、宽频特性好的特点。对于现代高性能雷达天线罩蜂窝夹层结构的粘接材料,要求有更高的耐热稳定性、综合的力学性能和优异的介电性能。复合材料蒙皮与蜂窝夹芯的粘接主要采用胶膜,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,国内广泛用于航天、航空领域蜂窝夹层结构粘接材料多为酚醛树脂类和环氧树脂类胶黏剂,但因其介电性能和耐热性能的不足,已经不能完全满足现代高性能雷达天线罩蜂窝夹层结构的要求。

氰酸酯树脂与环氧树脂、酚醛树脂和双马来酰亚胺树脂等相比,有良好的耐热性,出色的介电性能和介电稳定性能^[1]。氰酸酯基复合材料基体树脂,已应用于高透波雷达天线罩复合材料蒙皮的制造^[2],如帝国化学公司的 954-3 氰酸酯树脂/碳纤维预浸

料。国外氰酸酯胶黏剂已经形成系列化产品,如 EX1510、EX1516、FM-2555 等。国内的黑龙江省科学院石油化学研究院率先研制了 J-245A 耐 380℃ 改性氰酸酯载体结构胶膜^[3]。J-245A 具有较好耐温性,380℃ 剪切强度>3 MPa,介电性能良好,但是韧性不足。本文以环氧树脂改性双酚 A 型氰酸酯为主体,采用热塑性树脂增韧、石英纤维织物为载体,研制了耐温等级在 200℃ 以下,具有良好的介电、力学和工艺性能的改性氰酸酯胶膜(以下简称胶膜),可用于高透波雷达天线罩复合材料蒙皮与蜂窝的结构粘接。本文介绍了胶膜的研制和各项性能。

1 实验

1.1 原料

双酚 A 型氰酸酯树脂,热塑性树脂 S,环氧树脂 E,石英布载体,斜纹($\delta=0.11$ mm),均为工业级。

1.2 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 万能拉力机,Instron 4505 万能

收稿日期:2011-09-26;修回日期:2011-11-07

作者简介:王冠,1980 年出生,硕士,主要从事高分子胶黏剂和树脂基复合材料的研究。E-mail:wg316@sina.com

拉力机, Instron 公司; DSC6220, 差热分析仪, 日本精工株式会社; TG/DTA 6300, 热失重分析仪, PE 公司; 傅里叶转换红外光谱仪, 德国布鲁克公司。

1.3 主体树脂的制备

在 1 000 mL 反应容器内, 加入一定量的氰酸酯树脂, 在一定温度下与一定量的热塑性树脂 S 共混预聚, 得到树脂 A; 在 1 000 mL 反应容器内, 加入一定量的环氧树脂, 在一定温度下与热塑性树脂 S 共混, 得到树脂 B。

1.4 胶膜的制备

将树脂 A、树脂 B 和自制的促进剂机械混合均匀制成胶料, 将胶料和石英布载体在制膜机上制备载体胶膜。

1.5 试验方法

实验所用试片材质均为铝合金 LY12CZ。

常温剪切强度按 GB/T7124—86 进行; 高温剪切强度按 GJB444—88 进行; 90° 板-板剥离强度 GJB446—88 进行; 滚筒剥离强度按 GB/T1457—2005 进行。铝合金表面处理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、紫铜、黄铜试片采取喷沙、除油处理; 湿热老化试验, 温度 50℃, 相对湿度 98% ~ 100%; 盐雾试验, 温度 35℃, 5% NaCl 水溶液; 耐 BMS3-11 液压油试验, 浸泡温度 70℃, 浸泡时间 30 d; 耐 MIL-H-5606 液压油试验, 浸泡温度 24℃, 浸泡时间 100 d; 耐碳氢化合物试验, 甲苯 (30)/异辛烷

(70), 浸泡温度 40℃, 浸泡时间 100 d; 蒸馏水浸泡试验, 将试片浸于 24℃ 的蒸馏水中, 恒温浸泡 60 d; 100℃ 沸水浸泡试验, 将试片浸于 100℃ 的沸水中 72 h; 150℃ 热老化试验, 将试片置于 150℃ 的恒温干燥箱中 3 000 h; DSC 测试, 空气气氛, 升温速率为 10℃/min; 热失重测试, 空气气氛, 升温速率为 10℃/min; FTIR 测试, 采用漫反射测量技术; 介电性能采用波导短路法, 测试频率 9.375 GHz。

2 结果与讨论

2.1 主体树脂的确定

双酚 A 型氰酸酯树脂受热或在催化剂作用下, 固化形成三嗪环结构^[4-5]。本文选用环氧树脂 E 为第二单体, 对氰酸酯树脂改性, 少量的环氧树脂能明显消除氰酸酯中的孔隙及缺陷, 可以改善氰酸酯树脂的工艺性^[6]。环氧树脂 E 中少量的羟基对氰酸酯有一定的促进作用。一般氰酸酯的树脂预聚成有黏性的半固体的单体转化率为 25% ~ 40%, 预聚程度过低或过高对胶膜的工艺性均有影响^[7]。环氧树脂 E 与双酚 A 型氰酸酯的主要反应见图 1。双酚 A 型氰酸酯的 DSC 分析数据见表 1, 从表 1 看出, 随着环氧树脂 E 加入量的增加, 反应放热峰温度呈下降趋势。同时, 环氧树脂 E 的加入改善了胶膜的成膜性能, 增加了胶膜的工艺性, 本体系选择环氧树脂 E 的加入量为 30wt%。

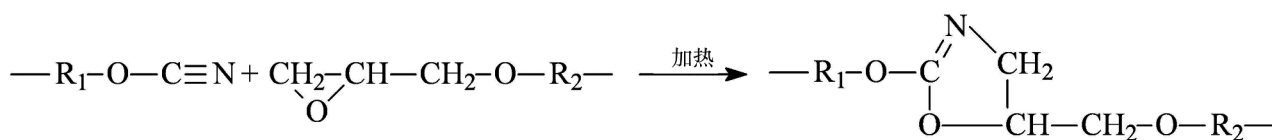


图 1 氰酸酯与环氧树脂主要反应

Fig. 1 Primary reaction of cyanate ester resin and epoxy resin

表 1 环氧树脂 E 和氰酸酯树脂不同质量比混合的 DSC 数据

Tab. 1 DSC data of mixtures of Bisphenol A cyanate ester resin and epoxy resin E

氰酸酯/环氧树脂 E (质量份数比)	$T_{\text{onset}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{peak}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{end}}/^\circ\text{C}$
100/0	220	283	318
90/10	216	280	316
80/20	210	279	307
70/30	206	270	300

2.2 增韧树脂的用量

选用耐热型热塑性树脂 S (下称 S 树脂) 对氰酸酯/环氧树脂体系进行增韧。从表 2 中可看出, S 树脂含量 < 20wt%, 剪切和剥离强度均不理想; 当 S 树脂含量达 30wt%, 剪切和剥离强度均达到理想效果; 当宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2012 年 第 3 期

S 树脂含量高于 30wt%, 剪切和剥离强度增幅不大, 从工艺上考虑, 该体系选用 S 树脂加入量为体系总量的 30wt% 为宜。

表 2 不同质量分数的 S 树脂对胶膜力学性能影响

Tab. 2 Effects of introducing various contents of S resin into system on mechanical properties of adhesive film

S 树脂/wt%	剪切强度/MPa	板-板剥离强度/ $\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$
15	15.5	23.4
20	18.5	30.4
30	34.1	87.7
35	37.6	87.6

2.3 胶膜的固化

胶膜固化物的 FTIR 谱图见图 2, —OCN 基转化率^[8]和胶膜的力学性能见表 3。

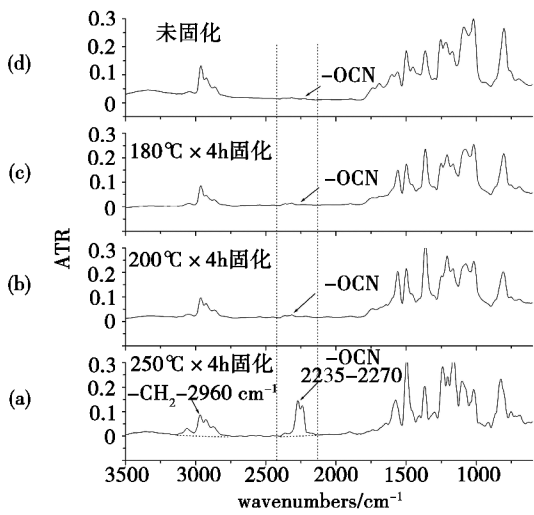


图2 胶膜的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of adhesive film

随着固化温度的升高,单体转化率增大,含有的极性基团少,对胶膜的介电性能影响小,但由于交联密度

表4 胶膜力学及介电性能

Tab. 4 Mechanical and dielectric properties of adhesive film

剪切强度/MPa					剥离强度		介电性能(24℃)	
常温	-55℃	135℃	180℃	200℃	板-板/ $N \cdot cm^{-1}$	滚筒/ $N \cdot mm \cdot mm^{-1}$	ϵ	$\tan\delta$
35.1	36.2	26.5	23.2	15.6	78.6	35.8	3.09	0.014

2.4.2 胶膜的贮存性能

胶膜室温贮存性能见表5,贮存条件为24℃下密封保存。

表5 胶膜室温贮存性能

Tab. 5 Mechanical properties of adhesive film after storage at ambient temperature

贮存时间/d	剪切强度/MPa		板-板剥离强度/ $N \cdot cm^{-1}$
	常温	180℃	
0	37.5	25.7	80.8
20	34.9	26.7	86.8
50	38.7	28.2	84.7

由表5可知,胶膜的力学强度50 d内变化不大,说明贮存期性能较稳定。

2.4.3 胶膜的耐久性

(1) 胶膜耐湿热和盐雾老化性能

由表6数据可知胶膜表现出良好的耐湿热和盐雾老化性。

表6 胶膜耐湿热老化和盐雾老化性能

Tab. 6 Hot-wet and salt spray resistance properties of adhesive film

老化条件	剪切强度	保持率	板-板剥离强度	保持率
	/MPa	/%	/ $N \cdot cm^{-1}$	/%
初始	37.1	-	85.4	-
湿热老化30 d	30.3	81.6	86.6	101.4
盐雾老化30 d	31.8	85.7	80.2	92.3

加大,分子间自由体积减少,导致室温剪切强度尤其是胶膜的韧性随着固化温度升高而降低,对粘接不利,因此,综合考虑,胶膜的固化工艺选用180℃固化。

表3 胶膜不同温度固化后的-OCN转化率和力学性能

Tab. 3 Conversion rate of -OCN group and mechanical properties after curing at different temperature for adhesive film

固化工艺	-OCN 转化率 /%	剪切强度 /MPa	板-板剥离强度 / $N \cdot cm^{-1}$
180℃/4h	88.8	37.2	83.6
200℃/4h	89.7	32.3	81.2
250℃/4h	96.2	30.3	36.8

2.4 胶膜的主要性能

2.4.1 胶膜的力学及介电性能

胶膜的基本性能见表4。胶膜的单位面积质量:(290 ± 30) g/m^2 。由表4可知胶膜在-55~200℃使用,有良好的力学性能,可作为结构粘接材料使用,同时胶膜有良好的介电性能,满足先进雷达罩结构粘接。

(2) 胶膜耐介质性能

胶膜耐介质性能见表7,由表7可知胶膜具有较好的耐介质性能。

表7 胶膜耐介质性能

Tab. 7 Mechanical properties of adhesive film after immersion in liquids

介质	剪切强度/MPa	保持率/%
初始值	37.1	-
BMS3-11 液压油	28.7	77.3
MIL-H-5056 液压油	34.2	91.6
碳氢化合物	33.4	90.0
24℃蒸馏水浸泡	31.8	85.7
100℃沸水浸泡	28.8	77.7

2.5 胶膜的热稳定性能

图3为胶膜固化物的热失重温度曲线。

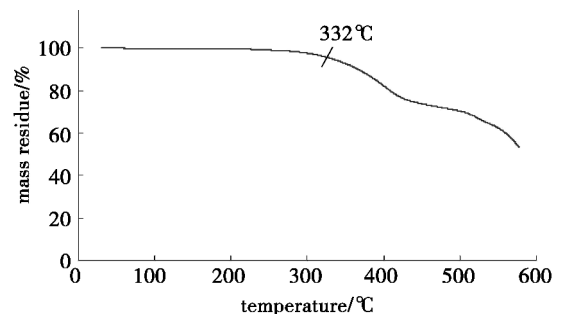


图3 胶膜固化后热失重曲线

Fig. 3 Thermogravimetric analysis curve of adhesive film after curing

表 8 为胶膜在 150℃ 下热老化的性能。从图 3 中看出 5% 的热失重时,温度为 332℃,200℃ 内失重 < 1%。由此可见,胶膜在 200℃ 内有较好的热稳定性;150℃ 热老化 3 000 h 后强度变化很小。

表 8 胶膜 150℃ 热老化性能

Tab. 8 Lap shear strength of adhesive film after hot aging at 150℃

热老化时间/h	剪切强度/MPa	150℃ 剪切强度/MPa
0	36.1	31.9
500	39.4	33.8
1000	35.2	34.6
2000	35.4	33.6
3000	36.2	32.2

2.6 胶膜的其他性能

2.6.1 胶膜多次固化性能

在(180±5)℃/4 h 固化工艺条件下,胶膜经多次固化后的强度数据见表 9,由表 9 可知,胶膜经过三次固化后,剪切及板-板剥离强度均变化不大,说明胶膜用于结构粘接有良好的工艺适应性。

表 9 胶膜多次固化后力学性能

Tab. 9 Mechanical properties of adhesive film after multi curing cycles

固化次数	剪切强度 /MPa	200℃ 剪切强度 /MPa	板-板剥离强度 /N·cm ⁻¹
一次	34.8	20.4	79.2
二次	37.5	19.4	75.4
三次	37.7	25.1	82.5

2.6.2 胶膜对不同材料的粘接性能

胶膜对不同材料的粘接强度性能见表 10,胶膜对铝合金、45#钢、黄铜有良好的粘接性能,对紫铜的粘接性能稍差。

表 10 胶膜对不同材料的剪切强度

Tab. 10 Mechanical properties of adhesive film for bonding different adherends

粘接材料	剪切强度/MPa		
	常温	180℃	200℃
铝合金	37.1	25.5	20.3
45#钢	29.7	20.2	16.2
黄铜	26.1	24.4	18.9
紫铜	15.6	13.4	10.3

2.7 胶膜的批次数据

胶膜的批次数据见表 11,由表 11 看出,胶膜几个批次的力学性能数据比较稳定。

表 11 胶膜的批次数据

Tab. 11 Mechanical properties of multi-batch adhesive film

批次	剪切强度/MPa			滚筒剥离强度 /N·mm·mm ⁻¹
	常温	180℃	200℃	
1	34.1	22.7	18.5	43.1
2	35.6	25.8	17.9	34.4
3	34.4	24.3	19.6	37.8
4	32.7	30.4	20.3	32.9
5	34.8	25.8	19.6	40.2
标准偏差 S	1.07	2.87	0.96	4.16
离散系数 c _v	0.03	0.11	0.05	0.11

3 结论

改性氰酸酯胶膜通过加入环氧树脂和热塑性树脂共同作用改性氰酸酯的方法,改善了胶膜工艺性和韧性。结果表明,胶膜具有良好的高低温剪切强度和韧性,-55℃ 和常温剪切强度均 > 30 MPa,200℃ 剪切强度 > 10 MPa,滚筒剥离强度 > 20 MPa;胶膜的室温贮存期 > 20 d,胶膜具有良好的高频介电性能,在 9.375 GHz 下,ε 为 3.09,介电损耗 tanδ 为 0.014。综合看出,该胶膜是一种性能优良的氰酸酯类结构胶黏剂,能满足高性能雷达天线罩蜂芯夹层结构粘接要求。

参考文献

- [1] 孟季茹,赵磊,等. 氰酸酯树脂在高透波雷达天线罩中的应用[J]. 工程塑料应用,2000,28(8):25-27
- [2] 郭笑坤,殷立新,等. 低介电损耗雷达罩用复合材料的研究进展[J]. 高科技纤维与应用,2003,28(6):29-33
- [3] 王冠,付刚,等. 氰酸酯基耐高温、低介电载体结构胶膜的制备与性能[J]. 宇航材料工艺,2008,38(2):12-16
- [4] 李文峰. 应用于 RTM 工艺的氰酸酯树脂基体研究[D]. 西安:西北工业大学,2000
- [5] Pascault J P, Galy J, Mechin F. Chemistry and technology of cyanate esters[M]. Edited by Hamerton I., Chapman & Hall: Glasgow, 1994
- [6] 蓝立文. 氰酸酯树脂及其胶粘剂粘接[J]. 粘接,1999(4):33-36
- [7] 任鹏刚,梁国正,等. 环氧改性氰酸酯复合材料工艺性研究[J]. 宇航材料工艺,2003,33(5):26-34
- [8] 王冠. 高邻位线型酚醛环氧树脂的合成及性能表征[D]. 哈尔滨:黑龙江省科学院,2008

(编辑 吴坚)