

耐温 400 °C、低损耗改性氰酸酯载体 胶膜的制备及性能

王冠^{1,2} 高堂铃^{1,2} 付刚^{1,2} 吴健伟^{1,2} 匡弘^{1,2}

(1 黑龙江省科学院石油化学研究院, 哈尔滨 150040)

(2 黑龙江省科学院高技术研究院, 哈尔滨 150020)

文 摘 采用双酚 E 型氰酸酯树脂 (BECE) 和端羟基聚醚砜 (Mx) 共改性酚醛型氰酸酯树脂 (Novolac-CE), 并将其与石英布复合制备出了一种耐温 400 °C、低损耗的改性氰酸酯载体胶膜。结果表明, 适量的 BECE 和 Mx 热混合加入 Novolac-CE 树脂中, 改善了 Novolac-CE 的浸润性和韧性, 其与石英纤维的接触角降至 72.8°, 冲击韧性提高到 13 kJ/m²。相比于没经过处理的石英布, 经过 0.5% KH550/乙醇溶液处理的石英布与 Novolac-CE 树脂间的粘接强度最大提高 70%, 但是过多的 KH550 加入影响胶膜的耐热性。胶膜经 200 °C/4 h 固化后, 400 °C 时剪切强度大于 5 MPa, 且连续使用 60 min 后强度保持率大于 80%, 介电损耗为 0.014。胶膜具有良好的自黏性并且室温适用期大于 15 d, 可作为耐高温 (400 °C) 透波粘接材料应用。

关键词 氰酸酯, 雷达罩, 耐高温, 增韧, 低损耗

中图分类号: O633.4

DOI: 10.12044/j.issn.1007-2330.2018.01.009

Preparation and Properties of High Temperature Resistant (400 °C) and Low Dielectric Loss Modified Cyanate Ester Resin Based Adhesive Film

WANG Guan^{1,2} GAO Tangling^{1,2} FU Gang^{1,2} WU Jianwei^{1,2} KUANG Hong^{1,2}

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

(2 Institute of Advanced Technology, Heilongjiang Academy of Sciences, Harbin 150020)

Abstract Using the bisphenol E cyanate ester (BECE) and hydroxyl-terminated polyether sulfone (Mx) to co-modify novolac-cyanate ester (Novolac-CE) resin, and laminating with quartz cloth, a 400 °C temperature resistant and low dielectric loss supported structural adhesive film for bonding advanced radar radomes is developed. The results show that the impact toughness of Novolac-CE can be increased to 13 kJ/m², and the contact angel decrease to 72.8° with the addition of suitable amount of BECE and Mx in Novolac-CE resin. The adhesion strength between the disposed quartz cloth by the KH550/ethonal solution and Novolac-CE can be 70% higher than original quartz cloth, but the excessive KH550 is negative for the thermal resistance of film. The lap shear strength of the film is measured to be more than 5 MPa at 400 °C, where it can be continuously used for 60 min, the dielectric loss is 0.014 (10 GHz). The adhesive film has a shelf life of more than 15 days at ambient temperature and suitable tackiness, which can be applied as high temperature transparent materials

Key words Cyanate ester, Radome, High temperature resistance, toughening, Low dielectric loss

0 引言

高性能、耐高温雷达天线罩是现代高马赫数飞行器的重要组成部分, 在飞行器超声速飞行过程中要承受过载载荷 (约 400 °C), 而雷达天线罩多采用蒙皮/

蜂窝夹层结构, 因此要求粘接材料须在 400 °C 具有较好的粘接稳定性和介电性能。目前, 国内外耐高温结构胶黏剂主要是改性酚醛树脂类、改性双马来酰亚胺类等, 它们具有较高的耐温等级 (200~300 °C)、粘接

收稿日期: 2017-09-14

第一作者简介: 王冠, 1980 年出生, 博士, 副研究员, 主要从事高分子胶黏剂和树脂基复合材料方面的研究工作。E-mail: wg316@sina.com

通信作者: 付刚, 博士, 研究员。E-mail: fugang2000cn@163.com

强度较高等优点,但是其固化温度较高,应力收缩对制品的尺寸精度影响较大,并且介电性能一般,耐热仍无法承受 400 °C 热载荷;具有较高耐温等级(300~400 °C)的聚酰亚胺类胶黏剂,其介电性能优异,但是其工艺性差,固化后有气孔存在,影响了其热稳定性。因此,它们不能完全满足先进雷达天线罩蜂窝夹层结构的粘接要求。

近年来,氰酸酯树脂(CE)因其固化物具有三嗪环结构和较高的交联密度,已被用作耐高温和低介电材料使用,尤其是在高性能先进雷达天线罩的结构件粘接中成为首选材料^[1-2]。在早期研究工作中,采用低黏度环氧树脂和热塑性塑料共改性双酚 A 型氰酸酯树脂的方法,有效提高氰酸酯树脂的韧性和粘接性,研制了 J-245CQ 和 J-321 改性氰酸酯载体胶膜等产品,J-321 胶膜具有较好的韧性,最高耐温等级为 250 °C;采用含烯丙基醚双键化合物与改性酚醛型氰酸酯树脂,提高了酚醛型氰酸酯的冲击强度,研制了 J-245A 耐温 380 °C 改性氰酸酯胶膜,最大耐温 380 °C 时,剪切强度约为 5 MPa^[3-4]。本文采用了双酚 E 型氰酸酯树脂和耐热工程塑料共改性酚醛型氰酸酯树脂制备了胶膜用树脂,并利用热熔成膜技术将其与处理过的石英载体复合成膜,制备了耐温 400 °C、低介电常数载体胶膜(胶膜),用于耐高温先进雷达天线罩复合材料蒙皮与蜂窝夹芯的粘接,分析了胶膜用树脂的组成与结构及石英布处理工艺对胶膜性能的影响。

1 实验

1.1 主要原料

双酚 E 型氰酸酯树脂(BECE),端羟基聚醚砜(Mx),酚醛型氰酸酯树脂(Novolac-CE),石英布($\delta=0.14$ mm),均为工业级;偶联剂,自制。

1.2 仪器和设备

高速剪切分散机,力学性能试验机,Instron 5969 万能拉力机,Instron 4505 万能拉力机,Q2000 差热分析仪,TG/DTA 6300,热失重分析仪,傅里叶转换红外光谱仪 Vector 22,DMS 6100 动态机械热分析仪,X 射线电子扫描仪 PHI ESCA 5700,E5071C 型介电性能测量仪,SEM 电子显微镜 Quanta210F,高效液相色谱 Waters2489。

1.3 胶膜用树脂的合成

在 1 L 反应容器内,加入一定量的酚醛型氰酸酯树脂,升温至 130~150 °C 后加入一定量的热塑性树脂 Mx,预聚 3~5 h 后,加入一定量的双酚 E 型氰酸酯树脂反应 1~2 h,反应完毕后降温,经真空处理,趁热倒出树脂,即得胶膜用树脂。

1.4 石英布的处理

将石英布置于(200±5) °C 烘箱中,热处理一定时间,降至室温取出,将其浸泡在已配置好的 KH550/乙醇溶液中,浸泡 1~2 h 后取出,在(120±5) °C 烘箱中烘干 2~4 h,降温,处理完毕密封保存,待用。

1.5 胶膜的制备

将胶膜用树脂、自制的促进剂、表面改性剂和填料机械混合均匀制成胶料,将胶料和处理过的石英布载体在宽幅制膜机上制备载体胶膜。

1.6 试验方法

剪切试片材质均为铝合金 2A12;铝合金表面处理按结构胶黏剂铝合金表面处理工艺相关规范执行。室温、高温剪切强度分别按 GB/T-7124—1986 和 GJB444—1988 执行。胶接接头耐久性试验包括湿热老化和盐雾老化试验,胶接试样在不同环境中老化 30 d。耐热老化试验:将剪切试片分别置于 380、400 °C 的恒温干燥箱中分别老化 1 h;DSC 测试,在空气气氛下,升温速率分别为 10 °C/min;热失重测试,在空气气氛下,升温速率为 10 °C/min;FTIR 测试,采用 ATR 全反射测量技术;介电性能测试频率 10 GHz;静态接触角测试,石英布织物尺寸 60 mm×30 mm,测定温度 90 °C,保持时间 20 s;利用 SEM 扫描电镜测试破坏断口,形貌试样在液氮中脆断,涂金;界面元素分析利用 X 射线电子能谱(XPS)测试,Al Ka(1 486.6 eV)靶作为辐射源,工作室背底真空度保持在 10⁻⁶ Pa。

2 结果与讨论

2.1 胶膜用树脂的选择

胶膜材料应用在耐高温(400 °C)和低介电损耗的特殊环境下,采用了高 T_g (≥400 °C)、低损耗的酚醛氰酸酯树脂(Novolac-CE)为主体。由于酚醛型氰酸酯的分子量较大与被粘接基材的浸润性较差,其固化物交联密度较大,韧性较差,因此需要对其改性使用。文献[5-6]表明,环氧树脂能明显改善氰酸酯树脂的固化网络结构,增加其韧性和工艺性,但是环氧树脂的聚醚结构明显降低了酚醛型氰酸酯的热稳定性,使其无法用于耐高温材料中。综合考虑,采用了低黏度、二官能度的双酚 E 型氰酸酯树脂(BECE)改性 Novolac-CE,由于 BECE 固化物的交联密度远低于 Novolac-CE,其可有效改善 Novolac-CE 树脂固化网络结构,提高冲击韧性。另一方面,BECE 具有较高的极性和极低熔融黏度,其加入到 Novolac-CE 树脂中可增加混合物与石英载体的浸润性。表 1 为不同比例的 Novolac-CE/BECE 混合物的热性能、浸润性和力学性能数据。由表 1 可知,随着 BECE 的加入,混合物的冲击强度明显提高,其与石英布载体的接触角减小,浸润性改善,尤其是 20%(质量分数)的宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2018 年 第 1 期

BECE 的加入使混合物的冲击强度提高近 2 倍,接触角下降约 30°,过多的 BECE 加入导致 Novolac-CE/BECE 混合物的热性能略有下降,其中 20% 的 BECE 的混合物 IDT 温度下降约 10%。综合考虑,BECE 的加入量控制在 5%~10%,得到的混合树脂的综合性能较好。

表 1 不同比例的 Novolac-CE/BECE 混合物的热性能、浸润性和力学性能数据

Tab.1 Thermal properties, wet-ability and mechanical properties of different Novolac-CE/BECE blends

| Novolac-CE /BECE | IDT ¹⁾ /°C | 接触角 / (°) | 24℃ 冲击强度 ²⁾ /kJ·m ⁻² |
|------------------|-----------------------|-----------|--------------------------------------------|
| 100/0 | 441 | 87.6 | 5.4 |
| 95/5 | 433 | 75.3 | 6.8 |
| 90/10 | 416 | 72.8 | 8.6 |
| 80/20 | 407 | 63.5 | 10.1 |

注:1)混合物失重 5%时的温度;2)固化工艺为 150 °C/1 h+200 °C/4 h。

2.2 增韧材料的筛选及对 Novolac-CE/BECE 混合物性能的影响

采用 BECE 改性 Novolac-CE 得到的树脂混合物,尽管其力学性能和浸润性大幅提高,但是用于粘接材料而言其强度稳定性仍不够,需要进一步提高混合物韧性。一般采用在氰酸酯树脂固化网络中引入工程塑料或橡胶弹性体等第二相物质的方法提高其固化物的抗外载荷的能力^[7-8],但是由于这类物质的玻璃化温度较低,其对氰酸酯树脂的耐热性有不利影响,尤其是它们无法与酚醛型氰酸酯形成稳定的热熔混合物。综合考虑,采用了耐热性较高的端羟基聚醚砜 Mx ($T_g \approx 262 \text{ }^\circ\text{C}$) 为第二组分增韧改性 BECE/Novolac-CE 混合物,为了研究方便,Novolac-CE/BECE 比例选定为 90:10 (质量比),表 2 为不同 Mx 含量对 Novolac-CE/BECE 混合物粘接强度和耐热性的影响。

表 2 不同含量的热塑性树脂 Mx 对 Novolac-CE/BECE 粘接强度和耐热性的影响

Tab.2 Effects of introducing various contents of thermoplastic Mx into Novolac-CE/BECE blends on adhesion strength and heat resistance of film adhesive

| 热塑性树脂 Mx/% | 剪切强度 ¹⁾ /MPa | | 混溶时间(150℃) ²⁾ /min |
|------------|-------------------------|------|-------------------------------|
| | 室温 | 400℃ | |
| 1 | 9.8 | 5.6 | 58 |
| 1.5 | 12.2 | 6.1 | 75 |
| 2 | 13.1 | 6.5 | 126 |
| 2.5 | 14.7 | 6.0 | 162 |
| 5 | 16.2 | 4.8 | >240 |

注:1)固化工艺为 150 °C/1 h+200 °C/4 h; 2) 150 °C 混合体系达到均一状态所需的时间。

由表 2 中可看出,随着 Mx 含量增加混合物的宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2018 年 第 1 期

温剪切强度呈线性增加,最大值为 17.8 MPa,400 °C 剪切强度也呈现增加趋势,但是当 Mx 含量超过 2% 时,其 400 °C 的剪切强度呈现下降趋势,Mx 含量超过 5%,混合物 400 °C 剪切强度小于 4 MPa。进一步通过混溶时间数据可知,Mx 含量超过 2.5% 时,Mx 在 Novolac-CE/BECE 混合物中溶解性变差。综合考虑,耐温塑料 Mx 的加入量应控制在混合物总质量的 1.5%~2.5%。

2.3 偶联剂的含量对胶膜粘接强度的影响

载体结构胶膜在组成中存在树脂和石英载体两种不同的相界面。因此,影响胶膜粘接强度(采用胶膜接头剪切强度表征)的因素除了树脂与基材的粘接效果外,树脂和石英布载体两相间的结合力也是关键因素。一般商品化的石英布在成型过程中均涂有浸润剂,其存在影响了树脂与石英纤维的界面结合力和胶膜的耐热性。采用 KH550 偶联剂对石英布预处理。图 1 为石英纤维处理前后表面 XPS 图。图 2 为石英布处理前后制备的胶膜的粘接性能和断面 SEM 形貌图。由图 1 看出,石英纤维经过处理后,表面的 N 和 Si 的含量明显增多,而 C 含量降低,说明石英布原有的浸润剂层已被处理掉,KH550 与石英纤维有效键合形成新的增强层。由图 2 中 SEM 图看出,未处理石英布载体胶膜的破坏断口的残胶量较少,纤维表面光滑,而经过 KH550 处理的石英布载体胶膜的断口含量较多,纤维表面粗糙且呈现河床状条纹,说明树脂与石英纤维间有较好的键合力。进一步分析表明,石英布经过处理后的载体胶膜的粘接强度和耐温性明显提高,尤其是经过 0.5% KH550 溶液处理的石英布载体胶膜的室温剪切强度达到 17 MPa,400 °C 剪切强度为 6.5 MPa,而随着 KH500 浓度的增加,处理后的载体胶膜的粘接强度和耐温性略有下降。因此,综合考虑采用 0.5% KH550 溶液处理石英布较为合理。

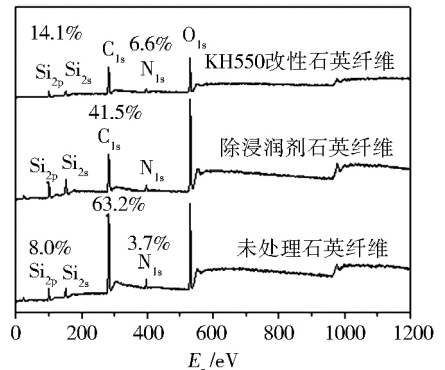


图 1 石英纤维处理前后表面 XPS 图

Fig.1 XPS curves of untreated quartz fiber and those treated by KH550

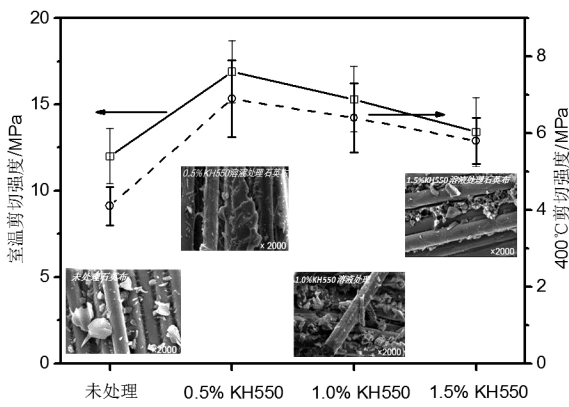


图2 石英布处理前后制备的载体胶膜(200 °C/4 h 固化)的剪切强度和断面 SEM 形貌图

Fig.2 Shear strength curves and failed morphologies of laminated adhesive film with untreated quartz cloth and treated by different concentration of KH550 solution

2.4 胶膜的固化行为表征

胶膜(不含载体)的 DSC 数据见表 3,流变曲线见图 3。结合表 3 和图 3 分析,胶膜的起始反应温度为 193.1 °C,反应峰(peak)温度为 251.2 °C。在 170 °C 体系达到最低黏度值,约 250 Pa·s,这要求胶膜的固化温度至少应该在 190 °C 以上。

表 3 胶膜固化前后 DSC 数据

Tab.3 DSC data of adhesive film before and after curing

| 处理工艺 | onset/°C | peak/°C | endpoint/°C |
|----------------|----------|---------|-------------|
| 未固化 | 193.1 | 251.2 | 305.1 |
| 固化(200 °C/4 h) | 268.2 | 325.8 | 359.8 |

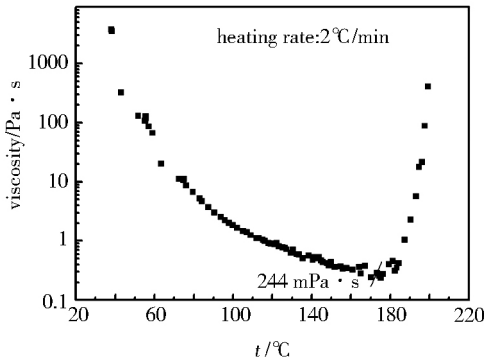


图 3 胶膜的流变曲线

Fig.3 Rheology curve of adhesive film

选取了三种固化工艺 180 °C/4 h、200 °C/4 h、200 °C/4 h+230 °C/2 h 分别对胶膜进行固化,固化后的 FTIR 谱图见图 4,固化后的力学性能和固化度数据见表 4。结合图 4 和表 4 分析得出,180 °C 固化后,在 2 235~2 270 cm⁻¹处—OCN 吸收峰明显减弱,同时 1 570 cm⁻¹处三嗪环特征峰明显增加,固化温度至 200 °C 固化后,—OCN 吸收峰几乎消失,三嗪环特征峰进一步增加,说明氰酸酯单体转化较完全,形成了三嗪环结构,胶膜 200 °C 固化后,其剪切强度和单

体转化率均好于 180 °C 的固化后结果,胶膜 230 °C 固化后,其高温强度没有明显提升,但是单体转化率进一步增加,可以推断出 200 °C 固化后残留单体进一步反应,固化网络的交联密度加大。进一步由图 3 看出,胶膜的起始固化温度约在 190 °C,固化后的反应放热峰起始温度延后至 268 °C,这可能是残留活性基团反应受空间位阻效应影响,胶膜 200 °C 固化后的固化度为 95.9%,证明了胶膜 200 °C/4 h 固化后,反应程度高,残留的极性基团较少。综合考虑,选取 200 °C/4 h(试件温度)为胶膜的固化工艺。

表 4 胶膜经不同温度固化后的固化度和力学性能

Tab.4 Conversion α and mechanical properties of adhesive film by different curing process

| 固化工艺 | 剪切强度/MP | | 固化度/% |
|-------------------|---------|-------|-------|
| | 室温 | 400°C | |
| 180°C/4h | 11.0 | 4.9 | 89.3 |
| 200°C/4h | 13.6 | 5.9 | 95.9 |
| 200°C/4h+230°C/2h | 15.9 | 5.9 | 97.8 |

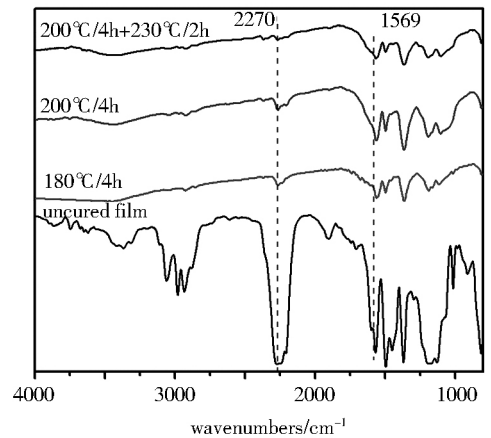


图 4 胶膜经不同固化工艺固化后的红外光谱

Fig.4 FTIR spectra of adhesive film by different curing process

2.5 胶膜的主要性能

2.5.1 胶膜的基本性能

胶膜的基本性能见表 5。其中胶膜的质量为 (320±30) g/m²,固化工艺为(200±5) °C/4 h(未经特殊说明,胶膜均采用此工艺固化)。

表 5 胶膜力学和介电性能

Tab.5 Mechanical and dielectric properties of film adhesive

| | 剪切强度/MPa | | | | | 介电性能(24 °C) | |
|--|----------|--------|--------|--------|--------|-------------|----------------------------|
| | 室温 | -55 °C | 200 °C | 250 °C | 400 °C | ϵ | Tan δ ¹⁾ |
| | 15.4 | 13.2 | 15.8 | 13.6 | 7.1 | 3.09 | 0.012 |

注:1)400 °C 时介电损耗变化小于 5%。

由表 5 可知胶膜在 -55~400 °C,有良好的力学性能,并且与复合材料蒙皮/蜂芯结构有良好的粘接效果,该胶膜介电性能优异,能满足先进雷达罩结构粘接要求。

2.5.2 胶膜的贮存稳定性

胶膜在 24 °C 密封贮存, 贮存性能见图 5。由图 5 可知, 胶膜经室温贮存 30 d, 强度变化不大且具有自粘性, 证实了胶膜具有较好的贮存稳定性, 性能可靠。

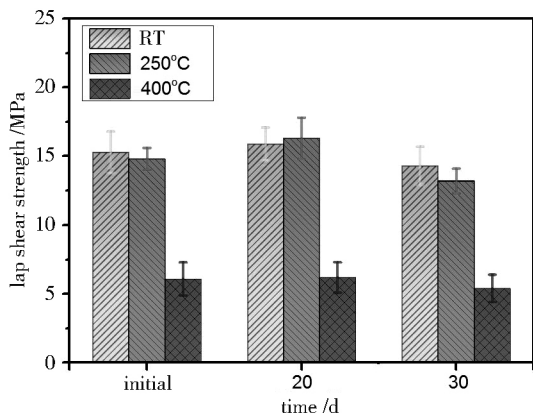


图 5 胶膜贮存期内剪切强度变化数据图

Fig.5 Histogram of lap shear strength at RT, 250°C and 400°C of adhesion samples after storage at ambient temperature

2.5.3 胶膜的耐久性

胶膜粘接接头湿热老化和盐雾老化试验的结果见表 6。表 6 表明胶膜粘接接头的剪切试样经过不同环境老化后, 剪切强度保持率均大于 85%, 表现出良好的粘接耐久性。

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/MPa | 保持率/% |
|------------------------------|----------|-------|
| 初始 | 16.3 | - |
| 湿热老化 30 d, 50°C, 98%~100% RH | 15.7 | 96.3 |
| 盐雾老化 30 d, 35°C, 5% NaCl 水溶液 | 14.1 | 86.5 |

2.6 胶膜的热稳定性

图 6 为胶膜(不含载体)经 200 °C/4 h 固化后的热失重温度曲线。图 7 为 200 °C/4 h 胶膜胶接剪切试样 400 °C 和 380 °C 恒温 1 h 过程中质量变化曲线。

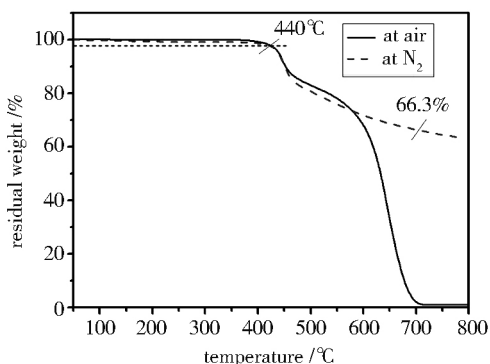


图 6 胶膜经 200 °C/4 h 固化后热失重

Fig.6 TGA curves of cured adhesive film at 200 °C for 4 h in the condition of air and N₂

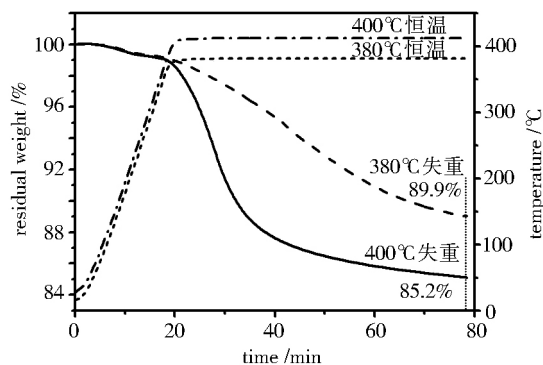


图 7 固化后胶膜在 400 °C 和 380 °C 恒温 1 h 过程中质量变化

Fig.7 Weight loss curves of cured adhesive film at 380°C and 400°C for 1 h, respectively

表 7 为胶膜粘接的剪切试样在 400 °C 热老化 50 min 剪切强度变化数据。从图 6 中看出胶膜固化物 T_d^5 大于 440 °C 的, 在 380 °C 内失重不到 1%。由图 7 看出, 胶膜经历分别 380 °C 和 400 °C 等温老化, 在 1 h 内失重均小于 85%。这些结果说明胶膜在 380~400 °C 具有较好的静态热稳定性。由表 7 看出胶膜可在 400 °C 下连续使用 1 h 后, 室温剪切强度降为 8.0 MPa, 400 °C 剪切强度为 5.7 MPa, 具有较好的粘接热稳定性。说明胶膜可在 400 °C 条件下使用, 强度稳定, 胶膜的力学性能满足指标要求。

表 7 胶膜 400 °C 热老化 50 min 剪切强度变化关系

Tab.7 Lap shear strength of film adhesive after hot aged a 400°C for 50 min

| 时间/min | 剪切强度/MPa | |
|--------|----------|-------|
| | 室温 | 400°C |
| 初始值 | 13.5 | 5.3 |
| 30 | 9.8 | 5.5 |
| 40 | 8.2 | 6.0 |
| 50 | 8.0 | 5.7 |

2.7 胶膜的工艺性

在(200±5) °C/4 h 固化工艺条件下, 胶膜反复多次固化, 固化后的胶膜强度数据见表 8, 由表 8 可知, 胶膜经过三次反复固化, 胶膜固化物的剪切强度变化很小, 保持率在 90% 以上, 说明胶膜用于结构粘接具有良好的工艺操控性。

表 8 胶膜多次固化后力学性能数据

Tab.8 Mechanical properties of film adhesive after multi curing cycles

| 固化工艺 | 剪切强度/MPa | | |
|-------|----------|-------|-------|
| | 室温 | 250°C | 400°C |
| 初始固化 | 12.5 | 11.8 | 5.1 |
| 二次固化 | 14.7 | 11.4 | 5.5 |
| 保持率/% | 117.6 | 96.6 | 107.8 |
| 三次固化 | 12.5 | 11.3 | 5.6 |
| 保持率/% | 100 | 95.7 | 109.8 |

(下转第 75 页)

[4] VASYLYEV M A, CHENAKIN S P, YATSENKO L F. Ultrasonic impact treatment induced oxidation of Ti6Al4V alloy [J]. Acta Materialia, 2016, 103:761-774.

[5] CHENG M, ZHANG D, CHEN H, et al. Development of ultrasonic thread root rolling technology for prolonging the fatigue performance of high strength thread [J]. Journal of Materials Processing Tech., 2014, 214(11):2395-2401.

[6] RAMOS R, FERREIRA N, FERREIRA J A M, et al. Improvement in fatigue life of Al 7475-T7351 alloy specimens by applying ultrasonic and microshot peening [J]. International Journal of Fatigue, 2016, 92:87-95.

[7] 郑建新, 罗傲梅. 6061-T6 铝合金纵-扭复合振动超声深滚加工试验研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(3):733-737.

[8] 张勤俭, 王会英, 刘月明, 等. 30CrMoA 车轴材料超声表面挤压强化技术研究[J]. 应用基础与工程科学学报, 2015(s1):177-184.

[9] DENG J L. Control problems of grey systems [J]. Sys-

tems & Control Letters, 1982, 1(5): 288-294.

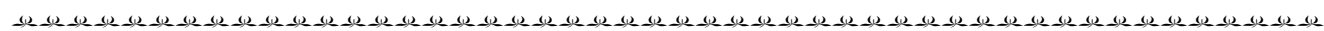
[10] DHARMALINGAM S, SUBRAMANIAN R, KOK M. Optimization of abrasive wear performance in aluminium hybrid metal matrix composites using taguchi - grey relational analysis [J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part J Journal of Engineering Tribology, 2013, 227(7):749-760.

[11] OTIM F J, CHOI S J. Influence of cutting parameters on energy consumption and material removal rate in turning process [J]. Applied Mechanics & Materials, 2015, 799-800: 282-290.

[12] 刘春景, 唐敦兵, 何华, 等. 基于灰色关联和主成分分析的车削加工多目标优化[J]. 农业机械学报, 2013, 44(4):293-298.

[13] 贾振元, 顾丰, 王福吉, 等. 基于信噪比与灰关联度的电火花微小孔加工工艺参数的优化[J]. 机械工程学报, 2007, 43(7):63-67.

[14] 东亚斌, 段志善. 灰色关联度分辨系数的一种新的确定方法[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 2008, 40(4):589-592.



(上接第 53 页)

3 结论

采用适量的 BECE 树脂和 Mx 加入的 Novolac-CE 树脂中,得到兼具韧性、耐热性和良好工艺性的胶膜用混合树脂,该树脂冲击韧性达到 13 kJ/m², 热失重温度大于 400 °C,与石英纤维的浸润较好(浸润角 72.8°),其与经过 0.5%KH550/乙醇溶液处理过的石英布复合制备得到了耐温 400 °C、低损耗的改性氰酸酯载体胶膜。该胶膜具如下特点:400 °C 剪切强度大于 5 MPa,400 °C 下连续使用 60 min,强度保持率大于 80%,介电损耗小于 0.014;胶膜具有良好的自粘性且室温适用期大于 15 d;胶膜多次固化后粘接强度保持率大于 95%,且耐久性较好。该胶膜的研制成功完善了氰酸酯类胶黏剂产品的耐温等级,在航天、航空领域上有广阔的应用前景。

参考文献

[1] NAIR C P R, FRANEIS T. Blends of bisphenola based cyanate ester and bismaleimide; cure and thermal characteristics [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 74:3665- 3375.

[2] SHIMP D A, HUDOCK F A, BOBO W S. Toughening cyanate functional resins for structural composite matrix applica-

tion[C]//18th Int. SAMPE Tech. Conf., 1986, 18:851-862.

[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):22-27.

[4] 王冠,付刚,高堂铃,等.一种先进雷达天线罩粘接用胶膜的研制[J].中国胶黏剂,2016,25(11):23-27.

[5] MATHEW D, NAIR C P R, NINAN K N. Bisphenol a dicyanate-novolac epoxy blend: cure characteristics physical and mechanical properties and application in compotie[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 74(7):1675-1685.

[6] SUDHA J D, PRADHAN S, VISWANATH H, et al. Studies on the cure parameters of cyanate ester-epoxy blend system through rheological property measurements [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014, 115(1):743-750.

[7] SUDHA J D, PRADHAN S, VISWANATH H, et al. Studies on the cure parameters of cyanate ester-epoxy blend system through rheological property measurements [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014, 115(1):743-750.

[8] WANG G, WANG R G, FU G, et al. Study on phenolphthalein poly(ether sulfone)-modified cyanate ester resin and epoxy resin blends[J]. Polymer Engineering and Science, 2015, 55(11):2591-2602.