

适用于热熔法预浸料生产氰酸酯树脂的制备

王大伟 林凤森 黄海超

(威海光威复合材料股份有限公司,威海 264200)

摘 要 对两种不同改性氰酸酯树脂的介电性能、玻璃化转变温度、流变性及力学性能进行了研究。结果表明:70℃下树脂体系黏度为 20Pa·s,具有良好的工艺性,适用于热熔法生产预浸料;树脂具有优异的介电性能,介电常数为 3.1~3.6,介电损耗角正切值为 0.005~0.009;耐温性优异,B 类树脂玻璃化转变温度达到 240℃。该树脂体系是适合耐高温高性能透波材料应用的树脂基体。

关键词 氰酸酯,热熔法预浸料,介电性能,耐温性

Preparation of cyanate resin for the production of melting prepared prepreg

Wang Dawei Lin Fengsen Huang Haichao

(Weihai Guangwei Composites Co.,Ltd., Weihai 264200)

Abstract The dielectric performance, glass transition temperature, rheological and mechanical properties of two kinds of modified cyanate ester resin were studied. The results indicated that the resin viscosity under 70℃ for 20Pa·s had good manufacturability to suit for melting prepared prepreg. The resin had excellent dielectric properties, that the dielectric constant reached 3.1~3.6, and the dielectric loss of 0.005~0.009 was shown. The glass transition temperature of B resin reached 240℃. The resin could be used for the resin matrix of high temperature resistance and high performance microwave-transparent materials.

Key words cyanate ester, melting prepared prepreg, dielectric performance, heat resistance

氰酸酯树脂开发于上世纪 80 年代,是含有两个或两个以上氰酸酯官能团($\text{—O—C}\equiv\text{N}$)的酚类衍生物基体树脂。研究表明,氰酸酯树脂的介电常数通常为 2.8~3.2,介电损耗角正切值仅为 0.002~0.008^[1-2]。因其拥有优良的耐湿热性、高玻璃化转变温度、较好的力学性能、极小的介电常数和介电损耗角正切值,被视为最有发展前景的新一代高性能透波复合材料的树脂基体,并被广泛应用于雷达天线罩等航空、航天领域当中^[3-4]。

由于氰酸酯树脂单体聚合后的交联密度较大,并且分子内存在大量对称的三嗪环状结构,使分子间刚性作用力较大,造成树脂固化脆性大、固化过程中流变性较差,影响树脂的工艺性^[5-6]。为解决以上问题,国内外很多专家学者都会对氰酸酯树脂进行增韧改性,或利用环氧树脂和双马树脂进行共聚改性^[7-8]。本研究中所制作的氰酸酯树脂是采用自制改性剂对双酚 A 型氰酸酯树脂进行改性并经过自制固化剂进行交联固化的树脂体系,该树脂具有较高的玻璃化转变温度,工艺性、力学性能优异,具有极低的介电常数和介电损耗角正切值,适用于热熔

法制作预浸料,其复合材料的优异性能在耐高温高性能透波材料中可以更好体现。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

双酚 A 型氰酸酯树脂,扬州天启新材料股份有限公司;改性剂、催化剂,自制;石英布(QW100),湖北鑫友泰光电科技有限公司。

动态热机械分析仪(DMA, Q800 型, 1Hz, 3℃/min)、流变仪(AR2000 型, 2℃/min),美国 TA 公司;万能试验机(2382 型),英斯特朗(上海)试验设备贸易有限公司;介电常数检测仪(BQS-37 型),北京北广精仪仪器有限公司。

1.2 样品制备

将双酚 A 型氰酸酯树脂在 190℃下预聚 6h,降温到 140℃,加入 8%(wt,质量分数,下同)改性剂,搅拌均匀后,降温到 90℃,混合均匀后,放料,标记为样品 A。

将双酚 A 型氰酸酯树脂在 190℃下预聚 6h,降温到 140℃,加入 3%改性剂,搅拌均匀后,降温到

90℃, 然后加入催化剂, 混合均匀后, 放料, 标记为样品 B。

2 结果与讨论

2.1 玻璃化转变温度分析

图 1 为样品 A 和样品 B 的玻璃化转变温度曲线图。由图可知, 样品 A 的玻璃化转变温度明显低于样品 B, 原因是样品 A 中改性剂含量高于样品 B, 而改性剂的玻璃化转变温度较低, 影响了整个体系的玻璃化转变温度。但样品 A 及样品 B 的玻璃化转变温度均在 200℃ 以上, 表现出良好的耐温性。目前, 市场上氰酸酯树脂的玻璃化转变温度普遍在 200℃ 左右, 样品 B 的玻璃化转变温度在 240℃ 左右, 耐温性尤其突出。

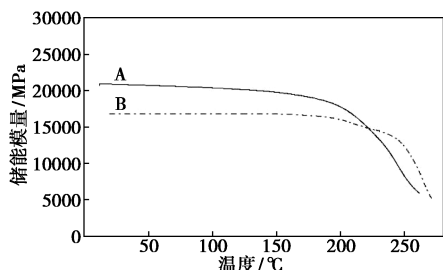


图 1 样品 A 和样品 B 的玻璃化转变温度曲线图

2.2 流变性分析

由于氰酸酯树脂可以自反应, 在制备胶膜时的温度不能太高, 因此制备胶膜时在保证满足工艺要求的情况下温度越低越好。制备胶膜时的适宜黏度是在一定范围内, 黏度太高则难以控制胶膜的厚度甚至不能涂胶, 黏度太低则树脂容易流挂, 同样不能控制胶膜的厚度及制备高精度的胶膜。样品 A 和样品 B 的黏度-温度曲线见图 2。由图可知, 样品 A 及样品 B 的树脂体系, 70℃ 时黏度均在 20 Pa·s 附近, 具有很好的工艺性, 利于涂膜工序的开展。100℃ 时黏度均在 1 Pa·s 附近, 黏度低, 利于树脂浸润纤维, 保证产品质量及其后续制品的品质。两种配方均表现出良好的流变性, 适合预浸料的生产。

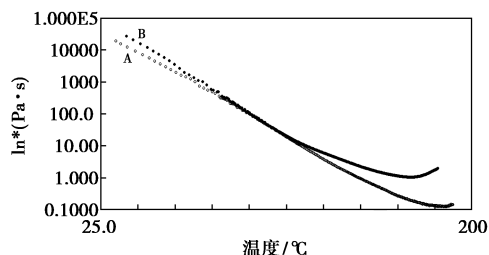


图 2 样品 A 和样品 B 的黏度-温度曲线图

2.3 复合材料层压板性能分析

两种树脂分别与石英布 QW100 制成预浸料, 然后通过热压罐进行固化, 制备层压板, 其力学性能见表 1, 介电性能见图 3。由图表可知, A/QW100 和 B/QW100 的介电常数在 3.1~3.6 之间, 介电损耗角正切值 0.005~0.009 之间, 适用于生产透波材料。而 A/QW100 的力学性能略优于 B/QW100, B/QW100 的介电性能优于 A/QW100, 这是因为 A/QW100 中改性剂含量高于 B/QW100, 提高了体系的力学性能, 但改性剂的介电性能差, 降低了 A/QW100 的介电性能, 所以 B/QW100 表现出优异的介电性能。与国内某型号氰酸酯树脂/石英布层压板相比, A/QW100 和 B/QW100 的力学性能略低, 但层间剪切强度略高, 而且 B/QW100 的介电性能更加优异。

表 1 复合材料层压板性能

性能	A/QW100	B/QW100	国内某型号氰酸酯树脂/石英布层压板
拉伸强度/MPa	708	625	740
拉伸模量/GPa	24	21	22
弯曲强度/MPa	797	700	870
弯曲模量/GPa	22	21	20
压缩强度/MPa	580	520	550
压缩模量/GPa	22	21	24
层间剪切强度/MPa	74	73	70
介电常数(ϵ_r')	3.51	3.11	3.30
介电损耗角正切值($\tan\delta$)	0.0071	0.0053	0.0040

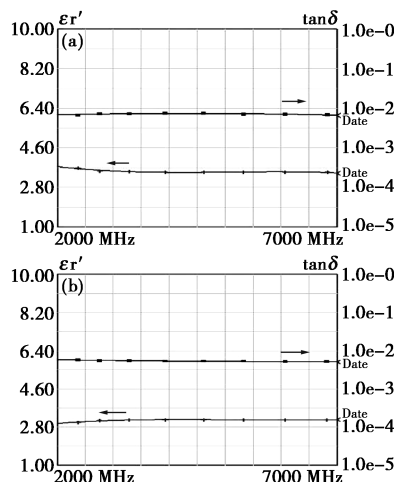


图 3 A/QW100(a) 和 B/QW100(b) 的介电性能变化情况图

3 结论

经过对两种改性双酚 A 型氰酸酯树脂的玻璃化转变温度、流变性能及其复合材料层压板力学

(下转第 242 页)