

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.02.002

雷达罩用高性能氰酸酯树脂制备及性能

侯燕¹,徐志财¹,黄赤¹,杨鸿帆¹,李自东²,刘志林¹,张运湘²

(1. 洛阳尖端技术研究院,河南洛阳 471000; 2. 深圳光启高端装备技术研发有限公司,广东深圳 518110)

摘要:采用马来酸酐(MAH)改性低分子量聚苯醚(PPE),通过熔融共混法将改性聚苯醚(MAH-PPE)与氰酸酯(CE)树脂进行共混,分析研究 MAH-PPE 添加量对 CE 体系热性能、力学性能和介电性能的影响。研究表明, MAH-PPE 对 CE 树脂的固化具有明显催化作用,动态热机械和热重分析表明,加入 MAH-PPE 对 CE 的耐热性影响不大,随着 MAH-PPE 添加量的增加,CE 体系的玻璃化转变温度和最大热分解温度与纯 CE 相比基本保持不变。扫描电子显微镜分析表明,当 MAH-PPE 质量分数低于 10% 时, MAH-PPE 与 CE 具有良好的界面作用,表现出典型的韧性断裂,随着 MAH-PPE 添加量的增加,CE/MAH-PPE 体系呈现微观相分离。冲击强度测试结果表明,当 MAH-PPE 质量分数为 10% 时,CE/MAH-PPE 体系的冲击强度达到 43.36 kJ/m²,比纯 CE 提高 140.9%,增韧效果达到最佳。介电性能测试结果表明,随着 MAH-PPE 质量分数的增加,CE/MAH-PPE 体系呈现出较好的介电性能,当 MAH-PPE 质量分数为 30% 时,CE/MAH-PPE 体系在 10 GHz 下的介电常数和介电损耗角正切值分别为 2.84 和 9.35‰,比纯 CE 分别降低 7.5% 和 30.8%。

关键词: 氰酸酯;聚苯醚;马来酸酐;介电性能;热性能;力学性能

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)02-0007-07

Preparation and Properties of High Performance Cyanate Ester Resins for Radome

Hou Yan¹, Xu Zhicai¹, Huang Chi¹, Yang Hongfan¹, Li Zidong², Liu Zhilin¹, Zhang Yunxiang²

(1. Luoyang Institute of Cutting-edge Technology, Luoyang 471000, China;

2. Shenzhen Kuang-Chi High-end Equipment Technology R & D Co., Ltd., Shenzhen 518110, China)

Abstract : The low molecular weight polyphenylene ether (PPE) was modified by maleic anhydride (MAH), and then the modified PPE (MAH-PPE) was blended with cyanate ester (CE) resin by melt-mixing method. The effects of MAH-PPE content on the thermal stabilities, mechanical and dielectric properties of CE system were investigated. The results show that MAH-PPE can obviously catalyze the curing reaction of CE resin. The thermal performances of CE/MAH-PPE system were investigated by dynamic thermomechanical and thermogravimetric analysis. The results show that the addition of MAH-PPE has little effect on the thermal properties of CE/MAH-PPE system. Compared with pure CE, the glass transition temperature and the temperature of maximum degradation rate keep a relatively stable level with the increase of MAH-PPE content. SEM analysis shows that the fracture surface of CE/MAH-PPE system exhibits typical toughness fracture and good interface adhesion between MAH-PPE and CE. With the increase of MAH-PPE content, CE/MAH-PPE system exhibits microphase separation. The impact strength result shows that when the mass fraction of MAH-PPE is 10%, the toughening effect is the best and the impact strength is 43.36 kJ/m² which increases by 140.9% in comparison to that of pure CE. The results of dielectric properties show that CE/MAH-PPE system exhibit better dielectric properties with the increase of MAH-PPE content, when the mass fraction of MAH-PPE is 30%, the dielectric constant and the tangent value of dielectric loss angle at 10 GHz are 2.84 and 9.35‰, which are 7.5% and 30.8% lower than those of pure CE, respectively.

Keywords : cyanate ester ; polyphenylene ether ; maleic anhydride ; dielectric property ; thermal property ; mechanical property

通信作者: 张运湘,博士,高级工程师,从事高分子复合材料研究 E-mail: yunxiang.zhang@kuang-chi.com

收稿日期: 2020-12-18

引用格式: 侯燕,徐志财,黄赤,等. 雷达罩用高性能氰酸酯树脂制备及性能[J]. 工程塑料应用,2021,49(2): 7-13,21.

Hou Yan, Xu Zhicai, Huang Chi, et al. Preparation and properties of high performance cyanate ester resins for radome[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(2): 7-13, 21.

随着现代作战技术的发展,对先进战斗机雷达罩材料的要求越来越高,除了强度和耐热性要求之外,还要求材料具有优异的介电性能,以实现最大传输和最小反射的目的^[1-2]。目前,国内外雷达天线罩常用的树脂基体主要有聚酰亚胺树脂(PI)、高性能环氧树脂(EP)和双马来酰亚胺树脂(BMI),但是均存在不同程度的缺陷,限制了其应用^[3-4]。氰酸酯(CE)作为一种高性能树脂,其结构中含有大量高度交联的三嗪环及芳香环,这使得CE具有优异的介电性能、较高的耐热性能、较低的吸水率及良好的尺寸稳定性。然而,CE存在固化温度高、固化后体系交联密度大等缺点,使得单独使用时其固化物的韧性较差,因而需要对CE进行增韧改性,拓宽其应用范围^[5-6]。目前,主要采用热塑性树脂^[7]、热固性树脂^[8-10]、不饱和双键化合物^[11]、橡胶弹性体^[12-13]以及纳米粒子^[14-15]等方法来增韧CE,但是这些方法在增韧的同时不同程度上牺牲了CE的介电性能及其他优异性能。

聚苯醚(PPE)是一种热塑性树脂,其玻璃化转变温度(T_g)高达210℃,且非极性结构使其具有较好的介电性能,但是PPE分子量大,熔融黏度大,流动性差。颜红侠等^[16]采用热塑性PPE改性CE,发现PPE与CE的相容性较差,且随着PPE含量的增加,共混体系的黏度增大;当PPE的添加量为10%时,冲击强度为15.8 kJ/m²。降低PPE的分子量,以及对PPE进行热固性改性,分子链上引入活性基团等手段可以改善PPE与CE的相容性,且对PPE进行热固性改性,不仅可以保持PPE耐热性、低介电性能的优点,而且可以降低其熔融黏度,提高其耐溶剂性和成型加工性能,拓宽其使用范围^[17]。PPE热固性改性主要通过PPE分子结构中引入可交联的活性基团,或通过共混改性、互穿网络技术引入其它热固性树脂,形成相容共混体系^[18]。Weng Ling等^[19]通过制备不同分子量的PPE改性CE,发现低分子量PPE端羟基数量越多,越有利于提高PPE与CE分子间反应程度和相容性,但是PPE的羟基增加了体系的极性,使得材料的介电性能下降。低介电材料结构的设计原则是尽量避免引入羟基,羟基具有较高的极性,易于吸潮,水的介电常数通常为80左右,会进一步增加材料的介电常数。马来酸酐(MAH)对PPE进行改性制备得到的MAH改性PPE(MAH-PPE)具有不饱和双键的活性基团,在对CE进行改性时,可以与CE树脂基体发生共聚反应,

同时MAH-PPE的非极性,可以有效提高改性CE体系的介电性能,两者协同作用,在树脂成型温度、热性能、韧性和介电性能之间能够达到较好的平衡。笔者用MAH对PPE进行改性制备一种具有活性端基的低分子量MAH-PPE,采用熔融共混的方法对CE进行改性,加入CE质量1%的环氧树脂(EP)促进纯CE以及CE与MAH-PPE的共聚反应,并研究了MAH-PPE对CE固化温度、耐热性能、力学性能和介电性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

双酚A型CE:(CY-1),工业级,吴桥树脂厂;

PPE:SA90,工业级,沙伯基础创新塑料有限公司;

EP:E-51,工业级,南通星辰合成材料有限公司;

MAH、过氧化二苯甲酰(BPO)及NaHCO₃:分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司。

1.2 主要仪器及设备

差示扫描量热(DSC)仪:DSC25型,美国TA公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet 6700型,美国赛默飞世尔科技公司;

动态热机械分析(DMA)仪:DMA1型,瑞士梅特勒托利多集团;

热重(TG)分析仪:TG-209 F3型,德国耐驰仪器制造有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):Inspect F50型,美国FEI公司;

摆锤冲击试验机:EBC-4C型,深圳市尊翔科技有限公司;

矢量网络分析仪:N5071C型,美国是德科技公司;

谐振腔测试夹具:QWED-SPDR-10型,深圳市艾蒙特科技有限公司。

1.3 MAH-PPE的制备

称取100 g PPE,250 mL甲苯于三口烧瓶中,以甲苯为溶剂,加热至90℃使其完全溶解,然后加入15 g MAH,待其溶解后缓慢滴加1%(相对PPE和MAH的总质量)BPO的甲苯溶液,充分反应12 h,整个反应过程通入N₂,反应结束后冷却至室温,用甲醇沉析,用NaHCO₃水溶液洗涤,然后于110℃真空干燥,并对产物用去离子水洗涤多次,

70℃干燥,得到纯化的 MAH-PPE。

1.4 CE/MAH-PPE 体系的制备

CE/MAH-PPE 体系配方各组分质量分数列于表 1。按照表 1 分别称量 CE 与 MAH-PPE,将 CE 放入 $(140 \pm 5)^\circ\text{C}$ 的油浴中加热 0.5~1 h,直至完全熔融,搅拌,并控制搅拌速度为 500~1 000 r/min,称取 1% (相对 CE 的质量) 的 EP 加入体系中,搅拌 0.5~1 h 后,加入称量好的 MAH-PPE,充分搅拌 1 h,得到混合均一的熔融液体。将 CE/MAH-PPE 体系倒入预热模具中,在 140℃真空烘箱中除气泡 0.5~1 h,然后按固化工艺 140℃/2 h+180℃/2 h+200℃/2 h 程序化升温进行固化,得到 CE/MAH-PPE 体系固化样品。

表 1 CE/MAH-PPE 体系配方各组分质量分数 %

样品编号	CE+EP	MAH-PPE
CE-0	100	0
CE-5	95	5
CE-10	90	10
CE-20	80	20
CE-30	70	30

注:EP 为 CE 质量的 1%。

1.5 性能测试

(1) FTIR 测试。

对样品粉末进行溴化钾压片,在 600~4 000 cm^{-1} 范围进行 FTIR 测试。

(2) DSC 分析。

称取样品约 5~10 mg 放入坩埚中, N_2 氛围,测试温度范围为室温~350℃,升温速率 10℃/min。

(3) SEM 观察。

对浇注样品断面进行清洗后,表面进行喷金处理,用 SEM 进行观察,扫描加速电压 20 kV。

(4) DMA 分析。

用双悬臂法测试,样品尺寸为 50 mm×9.5 mm×3 mm,温度范围为室温~320℃,升温速率 5℃/min,频率 1 Hz。

(5) TG 分析。

称取 8~10 mg 样品, N_2 氛围,测试温度范围为室温~800℃,升温速率 10℃/min。

(6) 冲击强度测试。

按照 GB/T 2567-2008 测试,样品尺寸为 100 mm×10 mm×4 mm。

(7) 介电性能测试。

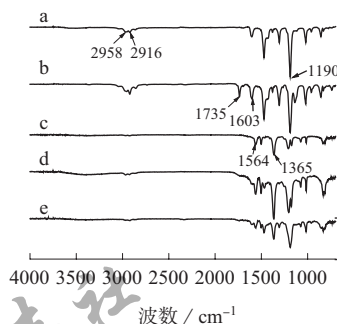
采用谐振腔法测试 CE/MAH-PPE 在 10 GHz 下的介电性能,样品尺寸为 100 mm×100 mm×

0.6 mm。

2 结果与讨论

2.1 MAH-PPE 及 CE/MAH-PPE 体系的 FTIR 分析

通过控制反应条件制备 MAH-PPE,利用 MAH-PPE 的活性端基提高 CE 体系的反应活性,同时提高其与 CE 的界面作用。不同样品的 FTIR 谱图如图 1 所示。



a—PPE; b—MAH-PPE; c—CE-0; d—CE-10; e—CE-20

图 1 不同样品的 FTIR 谱图

由图 1 中 PPE 和 MAH-PPE 的 FTIR 谱图 a 和 b 可以看出,2958 cm^{-1} 和 2916 cm^{-1} 处为饱和 C—H 的伸缩振动峰,1190 cm^{-1} 处为 PPE 中 C—O—C 键的振动吸收峰,1603 cm^{-1} 处为芳环伸缩振动吸收峰。对比可见,MAH-PPE 的谱图 b 比未改性 PPE 谱图 a 在 1735 cm^{-1} 处多出 C=O 伸缩振动峰,表明 MAH 成功接枝于 PPE 的末端。

为了研究 MAH-PPE 对 CE 固化体系的影响,对固化体系进行 FTIR 分析。由图 1 中 CE-0, CE-10 和 CE-20 的 FTIR 谱图 c, d 和 e 可以看出,2270 cm^{-1} 与 2235 cm^{-1} 处的—OCN 基团基本消失,表明 CE 基本完全固化。当 MAH-PPE 质量分数为 10% 时,活性端基在加热条件下产生自由基,与 CE 发生了共聚反应,从图 1 中的谱图 d 可以看到,1598 cm^{-1} 处峰强较弱的吸收峰可能是共聚反应所生成的结构;随着体系中 MAH-PPE 含量的增加,体系固化物中 1190 cm^{-1} 处的 PPE 中 C—O—C 键的振动吸收峰和 1603 cm^{-1} 处的芳环伸缩振动吸收峰强度逐渐增强,三嗪环官能团 (1564 cm^{-1} 和 1365 cm^{-1}) 红外吸收峰强度先增加后减小,表明随着 MAH-PPE 添加量的增加,体系中生成的三嗪环结构先增加后减少,即适量的 MAH-PPE 可提高 CE 体系的反应活性,促进 CE 单体的自聚,有利于三嗪环结构的生成;而过量的 MAH-PPE 会破坏 CE 的三嗪环结构,降低 CE 的交联密度。

2.2 CE/MAH-PPE 体系的固化行为分析

为了探究 MAH-PPE 的加入对 CE 体系固化温度的影响,在 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率下,对不同 CE/MAH-PPE 体系进行 DSC 测试,结果如图 2 所示,相应的特征温度列于表 2。

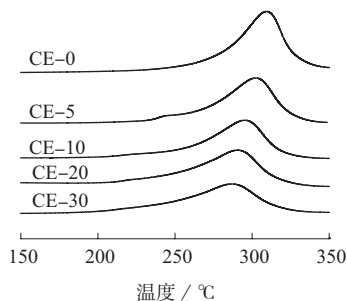


图 2 不同 CE/MAH-PPE 体系的 DSC 曲线

表 2 不同 CE/MAH-PPE 体系的特征温度 $^{\circ}\text{C}$

样品编号	固化起始温度	固化峰温度	固化终止温度
CE-0	274.67	309.16	330.35
CE-5	269.16	302.08	327.27
CE-10	259.84	295.65	316.85
CE-20	257.56	290.67	312.62
CE-30	252.85	287.48	315.26

由图 2 和表 2 可以看出,随着 MAH-PPE 含量的增加,CE/MAH-PPE 体系的特征温度均向低温方向移动。纯 CE 的固化峰温度为 $309.16\text{ }^{\circ}\text{C}$;当 MAH-PPE 的质量分数增加到 30% 时,其固化峰温度从 $309.16\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下降到 $287.48\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这是由于 MAH-PPE 含量的增加使得改性 CE 体系中活性端基的含量增大,相比于 CE-0 体系,改性 CE 体系的反应活性提高,从而使得固化峰温度降低;随着 MAH-PPE 含量的增加,CE 体系固化峰温度下降幅度有所减小,表明适量的 MAH-PPE 对 CE 体系具有很好的催化固化效果。

2.3 CE/MAH-PPE 体系的热性能分析

雷达天线罩工作环境恶劣,对材料的耐热性能要求严格, T_g 和热降解温度是雷达天线罩选择基体树脂的两个重要指标。通过 DMA 测试得到损耗因子-温度曲线的峰值温度定义为 T_g ,不同 CE/MAH-PPE 体系的损耗因子-温度曲线如图 3 所示, α 峰对应 CE/MAH-PPE 体系的 T_g ,结果列于表 3。

从图 3 和表 3 可看出,纯 CE 的 T_g 为 $286.7\text{ }^{\circ}\text{C}$,当 MAH-PPE 质量分数为 5% 和 10% 时,CE/MAH-PPE 体系的 T_g 分别为 $283.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $285.4\text{ }^{\circ}\text{C}$,且 DMA 曲线峰形与纯 CE 保持一致,只存在一个 α 单峰;当 MAH-PPE 质量分数为 20% 和 30% 时,CE/MAH-PPE 体系的 T_g 分别为 $285.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $282.0\text{ }^{\circ}\text{C}$,且 DMA 曲线在 $171.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现了 β 峰,说

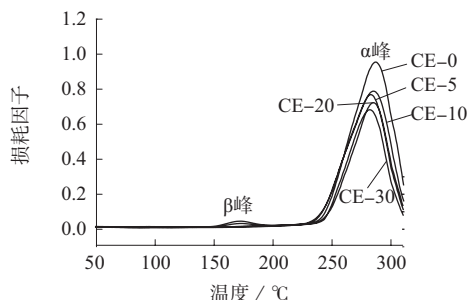


图 3 不同 CE/MAH-PPE 体系的 DMA 曲线

表 3 不同 CE/MAH-PPE 体系的 T_g $^{\circ}\text{C}$

样品编号	T_g
CE-0	286.7
CE-5	283.1
CE-10	285.4
CE-20	285.2
CE-30	282.0

明 MAH-PPE 与 CE 发生了相分离。这主要归因于 MAH-PPE 添加量较低时,MAH-PPE 的活性端基在加热条件下产生自由基,与 CE 发生了交联反应,增加了两相界面的结合力,使得 CE/MAH-PPE 体系拥有比较均匀单一的相结构;随着 MAH-PPE 含量的增加,体系反应活性增大,反应速率加快,使得两相之间界面的粘结性能下降,MAH-PPE 与 CE 树脂发生了相分离,但相对于纯 CE 的 T_g ($286.7\text{ }^{\circ}\text{C}$),CE/MAH-PPE 体系的 α 峰对应的 T_g 变化均较小,基本保持不变,这说明 MAH-PPE 对 CE 体系的热性能没有产生明显影响。

表征材料耐热性的另一种方法是 TG 分析。在氮气气氛中以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 程序升温,不同 CE/MAH-PPE 试样的 TG 曲线和微商热重 (DTG) 曲线如图 4 所示。

从图 4a 可以看出,CE/MAH-PPE 体系在低于 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,CE 树脂质量损失较小,主要是碳氢断链以及交联链的随机断裂;在 $400\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,三嗪环降解; $500\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时固体残留物开始裂解。CE-0 失重 5% 时的温度即初始分解温度为 $417\text{ }^{\circ}\text{C}$,当 MAH-PPE 质量分数为 10% 时,初始热分解温度提高到 $427.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。主要是 MAH-PPE 与 CE 基体界面作用较强,CE/MAH-PPE 体系的初始分解温度有所提高;随着 MAH-PPE 含量的继续增加,初始分解温度有所降低,但仍在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上。主要是 MAH-PPE 与 CE 基体的相容性较差,MAH-PPE 增加了体系的自由体积,破坏了 CE 的三嗪环结构,降低了体系的交联密度。从图 4b 可以看出,CE-0, CE-5, CE-10, CE-20, CE-30 的最大分解速率对

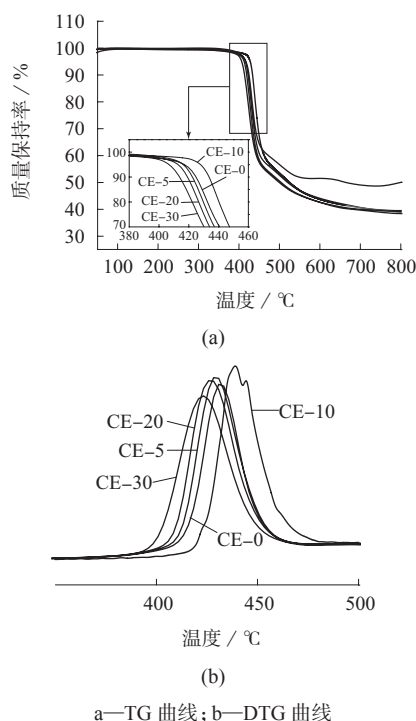


图4 不同CE/MAH-PPE体系的TG和DTG曲线

应的温度分别为431, 429, 438, 426, 423 °C, 表明MAH-PPE的加入对改性CE体系的热稳定性影响较小。

2.4 CE/MAH-PPE体系冲击强度及微相结构分析

不同CE/MAH-PPE体系的冲击强度如图5所示。

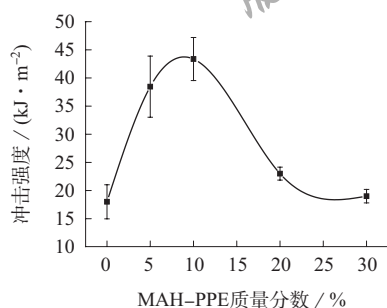


图5 不同CE/MAH-PPE体系的冲击强度

从图5可以看出,纯CE的冲击强度为18 kJ/m²。随着MAH-PPE含量的增加,CE/MAH-PPE体系的冲击强度呈现出先增大后减小的趋势。当MAH-PPE的质量分数为10%时,冲击强度达到43.36 kJ/m²,比纯CE提高140.9%,体系的断裂韧性最佳。这主要是因为,一方面,当MAH-PPE添加量较低时,刚性的三嗪环结构中引入MAH-PPE分子链可以降低CE树脂的交联密度,增强CE固化物结构的柔性,有助于提高CE的韧性;另一方面,MAH-PPE活性端基与CE的—OCN基团发生共聚

反应,增强了MAH-PPE与CE界面结合力,从而使MAH-PPE成为CE基体树脂的应力集中点,引发大量微裂纹和剪切带,两者协同效应抑制裂纹的进一步发展,从而使材料破坏前消耗更多的能量,达到提高材料韧性的效果^[14,20]。随着MAH-PPE含量继续增加,体系的冲击强度急剧下降。当MAH-PPE的质量分数为30%时,CE/MAH-PPE体系的冲击强度降至19 kJ/m²。主要归因于体系反应活性增加,反应速率加快,CE树脂的分子量逐渐增大,与增韧剂MAH-PPE之间的相容性逐渐变差,体系在热力学上不再相容,逐渐产生反应诱导相分离^[21],从而使得两相之间界面的粘结性能下降,诱导银纹的数目减少,体系的增韧效果变差。相分离的产生与DMA曲线β峰的出现相一致,且MAH-PPE以球形颗粒分散在连续的CE相中,相当于有机刚性粒子改性CE树脂,MAH-PPE颗粒的强度不高,受到冲击后脱落或破裂,从而抑制改性体系韧性的提高。

通过SEM观察不同CE/MAH-PPE体系断面的两相结构,结果如图6所示。

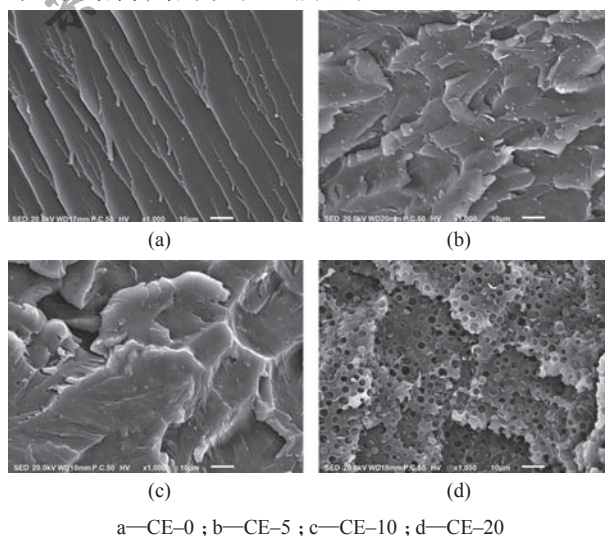


图6 不同CE/MAH-PPE体系断面的SEM照片

从图6a可以看出,纯CE树脂的断面光滑,裂纹呈直线状,为明显的脆性断裂。从图6b和图6c可以看出,CE-5和CE-10的断面粗糙,存在大量的沟壑状,表明树脂呈现韧性断裂,说明MAH-PPE使固化物受到冲击时产生的银纹发展方向发生偏离或终止,导致断面形貌发生改变,因而对CE体系具有很好的增韧效果。这与MAH-PPE质量分数为5%和10%时改性体系具有较高的冲击强度相一致。此外,MAH-PPE与CE基体界面模糊,形成良好的

界面粘结,表明 MAH-PPE 中的活性端基与 CE 中的一OCN 发生了交联反应。从图 6d 可以清晰地看到,CE-20 两相界面清晰,发生明显的相分离,且断面颗粒大部分脱落,部分镶嵌在基体中,形成大小均匀的微孔,微孔及颗粒的平均尺寸在 $2 \sim 3 \mu\text{m}$,表明 MAH-PPE 的添加量过多时与 CE 基体的相容性变差,造成许多裂纹在颗粒脱落处终止。这也是导致 MAH-PPE 质量分数为 30% 时 CE/MAH-PPE 体系冲击强度较低的原因。

2.5 CE/MAH-PPE 体系的介电性能分析

介电性能是评价雷达天线罩透波性能的最重要的性能指标之一。为实现最大传输性能,对雷达罩材料要求低的介电常数(ϵ)和介电损耗角正切值($\tan\delta$)^[2,4]。 $\tan\delta$ 是表征雷达罩材料介电性能的主要参数,其值越小,电磁波在介质传输的能量消耗越小,雷达罩的透波率越高,以保证信号的真实性和工作频率直接影响雷达罩壁厚, ϵ 增加,雷达罩壁厚减小^[22],这将对雷达罩的成型工艺提出更高的要求,使得制造成本升高,且壁厚减小导致力学性能下降,耐雨蚀性能变劣。因此,保证雷达罩材料在高频下具有较低的 ϵ 和 $\tan\delta$ 具有至关重要的作用。

不同 CE/MAH-PPE 体系在 10 GHz 下的介电性能如图 7 所示。

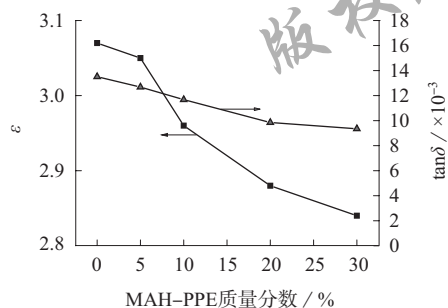


图 7 不同 CE/MAH-PPE 体系在 10 GHz 下的介电性能

从图 7 可以看出,随着 MAH-PPE 添加量的增加,CE/MAH-PPE 体系的 ϵ 和 $\tan\delta$ 呈现出整体下降的趋势,说明 CE/MAH-PPE 体系的介电性能优于纯 CE。降低 ϵ 的主要途径有降低材料的极性和增加体系的自由体积^[16]。由图 7 可知,在 10 GHz 下,纯 CE 的 ϵ 和 $\tan\delta$ 分别为 3.07 和 13.51‰;当 MAH-PPE 的质量分数为 10% 时,CE/MAH-PPE 体系的 ϵ 和 $\tan\delta$ 分别为 2.96 和 11.68‰,与纯 CE 相比分别下降 3.6% 和 13.5%。主要归因于 MAH-PPE 与 CE 的界面粘结作用较强,降低了界面处电荷的堆积,使得界面极化降低,从而减少了损耗;另一方面,MAH-PPE 本身是非极性的,具有较低的 ϵ

和 $\tan\delta$,且 MAH-PPE 的分子链增大了聚合物分子间间距,使得分子结构中的自由体积增大,两者的协同效果使得体系的 ϵ 和 $\tan\delta$ 呈现下降趋势。随着 MAH-PPE 含量的继续增加,当 MAH-PPE 的质量分数为 30% 时,CE/MAH-PPE 体系的 ϵ 和 $\tan\delta$ 分别为 2.84 和 9.35‰,比纯 CE 分别降低 7.5% 和 30.8%,仍呈现出较好的介电性能,但是 ϵ 和 $\tan\delta$ 下降幅度减小。主要是 MAH-PPE 与 CE 基体发生相分离,引入较多的缺陷,使得界面极化增加,然而 MAH-PPE 本身良好的介电性能仍能抵消界面极化的负效应,使得体系仍保持良好的介电性能。MAH-PPE 添加量的增加可以有效降低 ϵ 和 $\tan\delta$,提高改性树脂的介电性能,但当 MAH-PPE 的质量分数超过 10% 时,改性树脂体系的力学性能急剧下降。主要是由于体系的固化速度大于相分离速度,发生诱导相分离。这为进一步研究 PPE 端官能团活性与 CE 的界面反应对介电性能和韧性平衡提供了基础。

3 结论

采用 MAH 改性低分子量 PPE 制备 MAH-PPE,研究了 MAH-PPE 对 CE 树脂的热性能、力学性能和介电性能的影响,得出如下结论:

(1) MAH-PPE 对 CE 具有催化固化的效果,随着 MAH-PPE 含量的增加,CE/MAH-PPE 体系的固化峰温度有明显下降趋势,当 MAH-PPE 质量分数为 30% 时,固化峰温度从纯 CE 的 309.16℃ 降至 287.48℃;MAH-PPE 的加入对改性 CE 体系的热稳定性影响较小,初始分解温度均保持在 400℃ 以上,最大分解速率对应的温度与纯 CE 相比变化不大。

(2) MAH-PPE 增韧 CE 的机理主要是通过活性端基与—OCN 反应形成良好的界面结合作用,当 MAH-PPE 质量分数为 10% 时,MAH-PPE 与 CE 的界面粘结作用较强,CE/MAH-PPE 体系的冲击强度达到 43.36 kJ/m²,与纯 CE 相比提高了 140.9%。

(3) 随着 MAH-PPE 添加量的增加,CE/MAH-PPE 体系的 ϵ 和 $\tan\delta$ 在 10 GHz 下呈现明显下降趋势,相比纯 CE 具有较好的介电性能。在 10 GHz 下,当 MAH-PPE 的质量分数为 10% 时,CE/MAH-PPE 体系的 ϵ 和 $\tan\delta$ 为 2.96 和 11.68‰,比纯 CE 降低 3.6% 和 13.5%,当 MAH-PPE 质量分数为 30% 时,CE/MAH-PPE 体系的 ϵ 和 $\tan\delta$ 分别为 2.84 和 9.35‰,比纯 CE 降低 7.5% 和 30.8%,介电性能满足

雷达罩的使用要求。

参考文献

- [1] 高坤,孙宝岗,杨智勇,等.透波复合材料用树脂基体介电性能的改善研究进展[J].功能材料,2015,46(B12):44-48,55.
Gao Kun, Sun Baogang, Yang Zhiyong, et al. Improvement research progress in the dielectric properties of resin matrix for wave-transparent composites[J]. Journal of Functional Materials, 2015, 46(B12):44-48, 55.
- [2] 王飞,石佩洛.树脂基复合材料在雷达天线罩领域的应用及发展[J].宇航材料工艺,2017,47(2):10-13.
Wang Fei, Shi Peiluo. Application and development of resin matrix composites for radomes[J]. Aerospace Materials & Technology, 2017, 47(2):10-13.
- [3] 刘锋,周恒,赵彤.高性能树脂基体的最新研究进展[J].宇航材料工艺,2012,42(4):1-6.
Liu Feng, Zhou Heng, Zhao Tong. Progress of high performance thermosetting resins[J]. Aerospace Materials & Technology, 2012, 42(4):1-6.
- [4] 孙周强,顾媛娟,袁莉,等.耐高温有机透波复合材料用基体树脂的研究进展[J].材料导报,2008(11):43-46, 50.
Sun Zhouqiang, Gu Aijuan, Yuan Li, et al. Research progress in resin matrices of heat-resistant wave-transparent organic composites[J]. Materials Review, 2008(11):43-46, 50.
- [5] Wan Lin, Zhang Xia, Wu Guanglei, et al. Thermal conductivity and dielectric properties of bismaleimide / cyanate ester copolymer[J]. High Voltage, 2017, 2(3):167-171.
- [6] Wooster T J, Abrol S, Hey J M, et al. Thermal, mechanical, and conductivity properties of cyanate ester[J]. Composites Part A, 2004, 35:75-82.
- [7] 祝保林,王君龙,张文根.热塑性树脂改性氰酸酯树脂的研究[J].工程塑料应用,2008,36(1):12-16.
Zhu Baolin, Wang Junlong, Zhang Wengen. Study on CE modified by thermoplastics[J]. Engineering Plastics Application, 2008, 36(1):12-16.
- [8] 陶凌云.热固性树脂改性氰酸酯树脂的研究进展[J].绝缘材料,2019,52(12):10-13.
Tao Lingyun. Research progress of cyanate ester resin modified by thermosetting resin[J]. Insulating Materials, 2019, 52(12):10-13.
- [9] 侯德发,马寒冰,李秀云,等.双酚AF型环氧树脂/氰酸酯共聚物的制备与性能[J].高分子材料科学与工程,2017,33(12):48-52.
Hou Defa, Ma Hanbing, Li Xiuyun, et al. Preparation and properties of bisphenol-AF epoxy resin / cyanate resin copolymer[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(12):48-52.
- [10] 周晖,王帆,刘荣鹏,等.苯并噁嗪改性氰酸酯树脂的制备及性能[J].功能高分子学报,2018,31(6):602-608.
Zhou Hui, Wang Fan, Liu Rongpeng, et al. Preparation and performance of benzoxazine modified cyanate ester resin[J]. Journal of Functional Polymers, 2018, 31(6):602-608.
- [11] 曲春艳,肖万宝,王德志,等.乙炔基聚酰亚胺/氰酸酯互穿网络结构的固化动力学及性能[J].高分子材料科学与工程,2016,32(2):83-89.
Qu Chunyan, Xiao Wanbao, Wang Dezhi, et al. Curing kinetics and properties of ethynyl terminated polyimide and cyanate ester sequential interpenetrating polymer network system[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(2):83-89.
- [12] 樊勤,王永丽,周权,等.端环氧基丁腈橡胶增韧氰酸酯树脂[J].玻璃钢/复合材料,2014(8):22-26.
Fan Qin, Wang Yongli, Zhou Quan, et al. The toughening modification of cyanate esters resin modified by epoxy terminated butadiene-acrylonitrile[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2014(8):22-26.
- [13] 朱雅红,马晓燕,姚雪莉,等.双酚A型氰酸酯树脂/端羧基丁腈橡胶共混物的结构与性能[J].功能高分子学报,2005,18(3):441-445.
Zhu Yahong, Ma Xiaoyan, Yao Xueli, et al. Study on morphology and properties of BCE / CTBN blends[J]. Journal of Functional Polymers, 2005, 18(3):441-445.
- [14] 焦剑,赵莉珍,汪雷,等.具有低介电常数的CE/POSS-MPS复合材料的结构与性能[J].工程塑料应用,2015,43(10):1-6.
Jiao Jian, Zhao Lizhen, Wang Lei, et al. Structures and properties of CE / POSS-MPS composites with low dielectric constant[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(10):1-6.
- [15] Tang Yusheng, Xu Shuang, Xie Yunchuan, et al. Interfacial RAFT polymerization induced ultra low dielectric loss ceramic / cyanate ester composites[J]. Composites Science and Technology, 2016, 124:10-16.
- [16] 颜红侠,梁国正,马晓燕,等.聚苯醚改性氰酸酯树脂的研究[J].西北工业大学学报,2004(3):301-303.
Yan Hongxia, Liang Guozheng, Ma Xiaoyan, et al. Study on cyanate ester resin modified with polyphenylene oxide[J]. Journal of Northwestern Polytechnical University, 2004(3):301-303.
- [17] Hwang H J, Hsu S W, Wang C S. Low dielectric thermoset from redistributed poly(phenylene oxide)[J]. Journal of Macromolecular Science, Part A, 2008, 45(12):1 047-1 054.
- [18] 王耀先,李凡,施建军,等.聚苯醚热固性改性及其性能研究[J].华东理工大学学报:自然科学版,2004(3):354-357.
Wang Yaolian, Li Fan, Shi Jianjun, et al. Synthesis and properties of thermosetting modified polyphenylene ether[J]. Journal of East China University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2004(3):354-357.
- [19] Weng Ling, Zhang Yingchun, Zhang Xiaorui, et al. Synthesis and properties of cyanate mixed resin systems modified by polyphenylene oxide for production of high-frequency copper clad laminates[J]. Journal of Materials Science, 2018, 29(4):2 831-2 840.

- 尔滨:东北林业大学,2017.
- Fan Hao. Numerical simulation and experimental study on resin filling process in VARTM [D]. Harbin:Northeast Forestry University,2017.
- [11] 徐硕. 植物纤维真空辅助模塑下树脂浸润流动过程的研究 [D]. 哈尔滨:东北林业大学,2019.
- Xu Shuo. Study on resin infiltration flow process under vacuum assisted molding of plant fiber[D]. Harbin:Northeast Forestry University,2019.
- [12] 王德盼. 纤维增强复合材料 VARTM 工艺树脂充填模拟及实验研究 [D]. 南昌:南昌大学,2014.
- Wang Depan. Numerical simulation and experiment study on resin filling of fiber reinforced composites with VARTM process[D]. Nancheng:Nanchang University,2014.
- [13] 赖家美,王德盼,陈显明,等. 工艺参数对 VARTM 中树脂充填流动的影响研究 [J]. 工程塑料应用,2013,41(12):49-53.
- Lai Jiamei, Wang Depan, Chen Xianming, et al. Effects of technological parameters on resin molding flow process in vacuum assisted resin transfer molding[J]. Engineering Plastics Application, 2013,41(12):49-53.
- [14] Xia Changlei, Shi S Q, Cai Liping, et al. Property enhancement of kenaf fiber composites by means of vacuum-assisted resin transfer molding (VARTM)[J]. Holzforschung,2015,69(3):307-312.
- [15] Agwa M A, Youssef S M, Ali-Eldin S S, et al. Integrated vacuum assisted resin infusion and resin transfer molding technique for manufacturing of nano-filled glass fiber reinforced epoxy composite[J]. Journal of Industrial Textiles,2020.doi:10.1177/1528083720932337.
- [16] 张曼曼. 真空辅助树脂注射成型技术的实验与模拟研究 [D]. 上海:东华大学,2014.
- Zhang Manman. Experimental and simulation study on vacuum assisted resin infusion process[D]. Shanghai:Donghua University, 2014.
- [17] Francucci G, Rodriguez E S, Moran J. Novel approach for mold filling simulation of the processing of natural fiber reinforced composites by resin transfer molding[J]. Journal of Composite Materials,2014,48(2):191-200.
- [18] Nguyen V H, Deléglise-Lagardère M, Park C H, et al. Permeability of natural fiber reinforcement for liquid composite molding processes[J]. Journal of Materials Science,2014,49(18):6 449-6 458.
- [19] Francucci G, Rodríguez E S, Vázquez A. Study of saturated and unsaturated permeability in natural fiber fabrics[J]. Composites Part A,2010,41(1):16-21.
- [20] Rassmann S, Paskaramoorthy R, Reid R G. Effect of resin system on the mechanical properties and water absorption of kenaf fibre reinforced laminates[J]. Materials & Design,2011,32(3):1 399-1 406.
- [21] 李先德,党晓东. 耐高温可增稠乙烯基树脂的合成及应用 [J]. 绝缘材料,2014(4):49-52.
- Li Xiande, Dang Xiaodong. Synthesis and application of high temperature resistance and thickening vinyl ester resin[J]. Insulation Materials,2014(4):49-52.
- [22] 金保宏,王柏臣,陈平. 活性稀释剂对 T700 / BMI 复合材料湿热性能的影响 [J]. 固体火箭技术,2012,35(1):118-122.
- Jin Baohong, Wang Baochen, Chen Ping. Effect of reactive diluent on hydrothermal properties of T700 / BMI composites[J]. Journal of Solid Rocket Technology,2012,35(1):118-122.
- [23] Rawal A, Sayeed M M A. Tailoring the structure and properties of jute blended nonwoven geotextiles via alkali treatment of jute fibers[J]. Materials & Design,2014,53:701-705.
- [24] Loudad R, Saouab A, Beauchene P, et al. Numerical modeling of vacuum-assisted resin transfer molding using multilayer approach[J]. Journal of Composite Materials,2017.doi:10.1177/0021998316687145.
- [25] 郑澎. VARTM 工艺浸润过程及其应用基础研究 [D]. 太原:中北大学,2011.
- Zheng Peng. Study of impregnation process and application foundation on the VARTM molding process[D]. Taiyuan:North University of China,2011.
- ~~~~~
- (上接第 13 页)
- [20] 王汝敏,郑水蓉,陈立新,等. 聚醚砜增韧双马来酞亚胺树脂研究 [J]. 西北工业大学学报,2002(1):145-150.
- Wang Rumin, Zheng Shuirong, Chen Lixin, et al. Further reduction of undesirable brittleness of bismaleimide resins[J]. Journal of Northwestern Polytechnical University,2002(1):145-150.
- [21] 曾凯. EP / SAN 共混物反应诱导黏弹相分离研究 [J]. 塑料科技,2015,43(7):45-51.
- Zeng Kai. Study on reaction-induced viscoelastic phase separation in EP / SAN blends[J]. Plastics Science and Technology,2015,43(7):45-51.
- [22] 宋雪峰. 新型宽频透波材料技术研究 [D]. 北京:中国运载火箭技术研究院,2019.
- Song Xuefeng. Research on new type of broadband wave-transparent material technology[D]. Beijing:China Academy of Launch Vehicle Technology,2019.