

结构吸波材料的高性能树脂基体研制

欧阳国恩 王小元

(材料科学与应用化学系)

摘要 文中介绍所研制的一种高性能改性环氧树脂具有介电常数较低、损耗正切较高、耐热性好和强度较高的特点。

关键词 微波吸收材料, 基体, SiC-C 纤维

分类号 V258.5

为了提高飞行器的突防能力, 隐身技术已成为各军事大国的重要研究课题, 雷达波吸收材料是其中研究内容之一。雷达波吸收材料从形式上分为两类, 即吸波涂层和结构吸波材料^[1]。结构吸波材料是一种双功能材料, 它既具有足够的结构强度、刚度, 又能吸收电磁波。结构吸波材料克服了吸波涂层易剥落的缺点, 且节省飞行器的附加重量, 因而受到越来越多的重视^[1]。

目前, 研究结构吸波材料采用两条技术路线。一条路线是采用各种结构形式(如波纹、蜂窝夹芯结构)^[3~4], 其中填入吸收剂, 使之既具有好的结构强度与刚度, 又能吸收雷达波。另一条路线是研究既具有较高强度, 又具有进行材料设计所需电性能的基本组份材料, 经过适当的成型工艺, 制成具有吸波性能的飞行器部件。渐变式复合材料属于第二条技术路线^[5]。

渐变式复合吸波材料由三部分原材料组成: 树脂基体、吸收电磁波的高强纤维及织物、强化吸收剂。前两组分是基本成分, 强化吸收剂起补充纤维的吸收效率和扩充吸收频带的作用。因此, 研究结构吸波材料, 首先必须对三种组分材料作充分的研究, 然后通过指定性能的材料设计和工艺研究, 两部分研究完成, 才算研制成功^[1]。一种好的结构吸波材料树脂基体应具备这样性能: 树脂必须对纤维和吸收剂浸润性好, 结合才会紧密; 力学性能较好; 使用温度较高; 成型工艺性好; 雷达波频率下介电常数低, 介电损耗尽量高, 使之反射率低, 损耗率高。

E型环氧树脂具备优异的浸润性和工艺性, 但力学性能一般, 使用温度不高(约120℃)。因而对环氧树脂改性, 保留其优良的浸润性和工艺性, 提高其他性能, 成为国

* 1990年10月9日收稿

内外研究的热门, 环氧 648 即为其中一种^[6]。本研究以 SiC—C 导电纤维^[7]和接枝酰亚胺基团与环氧树脂共聚改性为基体组成新的结构吸波材料。

1 实验研究

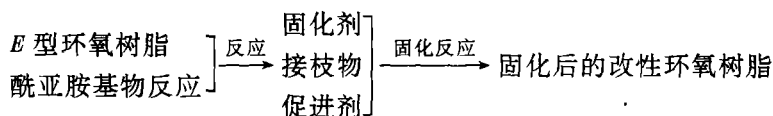
1.1 树脂改性工艺路线的确定

采用酰亚胺基团接枝于环氧树脂达到改性的目的, 从参予反应的过程, 其工艺路线有两条: 路线 I 为将酰亚胺基与固化剂反应 (控制条件), 增大固化剂的分子长度, 然后接枝于环氧树脂并同时交联固化; 路线 II 为将酰亚胺基团与环氧树脂接枝 (控制条件), 增大环氧树脂的支链, 然后与固化剂交联固化。从大量红外光谱图分析, 反应中间产物和反应最终产物是有差别的。表 1 列出它们一部分性能的比较。从它们的比较中, 可以得出, 路线 II 较为可取。

表 1

性能	路线 I 产物	路线 II 产物
未固化前软化点 / °C	115	5
常用溶剂可溶性	不溶	溶
对 SiC 粉浸润性	稍差	好
工艺性	差 (不易混匀)	好 (粘度小)
固化后产物 T _g / °C	190~200	193~203

最后选定的工艺路线表述为:



1.2 最佳化配方确定

由于在加温状态下, 固化剂与环氧基团反应, 随着反应的深化, 体系的介电损耗角正切也不断变化, 介电损耗正切达最小时表示反应已基本完成。不同配方的介电损耗正切的最小值进行比较, 其中较小者的反应处于较佳匹配状态, 此时的配方较为合理。反之, 配方比例失调。基于此, 我们用介电分析仪确定最佳化配比。表 2 和表 3 分别是固化剂和促进剂配比比较。最后经过选定的配方为:

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \text{接枝产物} \quad 100 \text{ 重量份, 固化剂} \quad 14.4 \text{ 重量份} \\
 \text{促进剂} \quad 0.32 \text{ 重量份。}
 \end{array} \right.$$

表 2 固化剂配比确定 (重量份)

	100	100	100	100	100
接枝产物	100	100	100	100	100
固化剂	12.3	13.3	14.4	15.4	16.5
促进剂	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26
tgδ (相对格)	18.2	12.8	9.0	13.9	19.4

表 3 促进剂配比确定 (重量份)

接枝产物	100	100	100	100	100
固化剂	14.4	14.4	14.4	14.4	14.4
促进剂	0.21	0.26	0.31	0.37	0.42
tg δ (相对格)	11.5	9.0	2.5	8.2	13.0

该配方用 DSC 热分析知, 起始反应温度为 85℃, 反应激烈温度为 130℃, 后固化温度 210℃。至此, 用接枝改性环氧树脂的配方与工艺条件基本确定。

1.3 固化后改性环氧树脂性能

结构吸波材料吸收电磁波功能主要由导电纤维和吸收剂提供。树脂基体的主要作用是吸波材料提供足够的粘接强度。但在电磁波入射方向的材料表面, 吸收剂少, 因此要求树脂不仅强度好, 而且表面反射尽量小, 进入树脂的电磁波尽量多损耗一部分。即树脂的介电常数应小, 介电损耗正切应尽量大。下面分别将此树脂的性能测试结果表述如下。

(1) 浇铸体电性能: 如表 4 所示, 改性环氧树脂的综合电性能较环氧 648 和 618 均略优。

表 4

性能名称	改性环氧树脂	环氧 618	环氧 648
相对介电常数	3.02~3.29	3.00	3.39
介电损耗正切	0.02	0.013	0.015
能量反射率 %	7.26	7.18	8.80
驻波比	1.73	1.72	1.83
厘米厚透过程 %	50.9	60.5	56.1
Tg °C	203	120	133~141

(2) 浇铸体力学性能: 从表 5~表 8 可以看到, 改性环氧树脂不仅常温下具有很好的力学性能, 而且在较高温度下仍保持好的力学性能, 这是一般聚合物所不具备的。从填加不同含量的 SiC 和铁氧体后, 浇铸体弯曲性能变化趋势看, 该种树脂对无机粉末的浸润性较好。但当填充料达 70phr 时弯曲强度开始下降, 说明混合分散技术较差。正如桥本康雄^[5]所指出, “今后要研究的问题是开发与吸收剂能结合良好的聚合物, 以及进行均匀混合的装置。”

表 5 常温力学性能测试结果

性能名称	改性环氧树脂	环氧 618	环氧 648
拉伸强度 MPa	90.6	85.0	88.1
弯曲强度 MPa	112.8	78.4	83.0

(3) 改性环氧树脂对吸收剂的相容性。作为吸波材料基体, 应对吸收剂不产生化学反应和侵蚀, 对电性能不产生干扰。经过差热分析知道, 改性环氧树脂对 SiC 和铁氧体等吸收剂没有任何热效应发生, 说明它们是相容的。另一方面, 介电常数和导磁率等随填加吸收剂含量增加而逐渐递增, 没有明显的波动起伏 (表 9)。

表 6 SiC 粉含量对浇铸体弯曲强度的影响

SiC 粉含量 phr (每百份树脂的份数)	填充改性环氧树脂 的弯曲强度 MPa	填充环氧 648 的 弯曲强度 MPa
0	96.8	93.1
10	114.3	110.4
20	145.8	102.3
30	208.5	111.1
40	125.2	120.5
50	116.7	120.1
60	104.2	109.1
70	98.6	102.2

表 7 铁氧体含量对浇铸体弯曲强度的影响

铁氧体含量 phr	填充改性环氧树脂的 弯曲强度 MPa	填充环氧 648 的 弯曲强度 MPa
0	96.8	93.1
10	115.4	114.3
30	127.8	98.1
50	104.2	101.5
70	97.6	89.6

表 8 不同温度下树脂性能比较

温 度 ℃	改性环氧树脂 拉伸强度 MPa	改性环氧树脂 搭接强度 MPa	环氧 648 拉伸强度 MPa
20	90.6	18.83	84.0
80	90.2	18.63	67.3
150	88.6	18.24	39.5
180	—	12.94	—
200	61.3	10.30	—
230	42.4	5.43	—

2 实验结果

通过采用含酰亚胺基团物接枝于环氧树脂,使树脂体系中引进了耐热酰亚胺基团,有效地改进了环氧树脂的耐热性和力学性能。通过控制比例、反应温度和时间、聚合程度等条件,选择合理的改性工艺路线,顺利地解决了树脂与纤维和吸收剂在复合过程中产生的问题。

检验结果表明:

(1) 改性环氧树脂具有较环氧 648 树脂好的耐热性和力学性能。以它制作的结构吸波材料可大大改进在较高温度的结构性能。

(2) 改性环氧树脂具有较环氧 648 树脂好的电学性能,表面一次反射率低。

(3) 改性环氧树脂与其他环氧树脂一样,分子结构中没有与吸收剂发生反应的基团,与吸收剂相容性好。

表 9 吸收剂对浇铸体电磁性能的影响

吸收剂	含量 phr	相对介电常数 ϵ'	$\text{tg}\delta_e$	相对导磁度 μ'	$\text{tg}\delta_\mu$
1# 铁 氧 体	0	3.290	0.0192	1	—
	10	—	—	—	—
	20	3.44	0.0198	1.050	0.028
	30	3.68	0.025	1.080	0.054
	40	3.91	0.029	1.080	0.056
2# 铁 氧 体	10	3.35	0.031	1.056	0.028
	20	3.44	0.043	1.060	0.040
	30	3.48	0.058	1.064	0.089
	40	3.77	0.067	1.081	0.156
超 细 钴 粉	10	3.44	0.036	1.113	0.0102
	20	5.27	0.086	1.190	0.065
	30	11.68	0.160	1.289	0.404
	40	—	—	—	—
超 细 镍 粉	10	3.60	0.022	1.008	0.034
	20	4.03	0.050	1.065	0.064
	30	9.21	0.079	1.464	0.135
	40	13.73	0.12	1.98	0.230

参 考 文 献

- [1] Ю·К·科夫涅里斯特等; 蔡德泉译. 微波吸收材料. 科学出版社, 1985
- [2] 熊大爻. 美国航空复合材料的进展. 621 所出国考察报告, 1982
- [3] 华宝嘉等. 单层和多层蜂窝结构吸波材料. 宇航材料工艺, 1989, (4~5)
- [4] 史俊芳. 薄壁型多层结构吸波材料. 宇航材料工艺, 1989 (4~5)
- [5] 桥本康雄. 电磁波吸收材料. ヒム协会志 1984, 57(4)
- [6] 王俊山等. 树脂体系对微波吸收材料吸波性能的影响. 宇航材料工艺, 1989, (4~5)
- [7] 刘心慰, 欧阳国恩. 结构吸波材料 SiC—C 纤维研究, 国防科技大学学报, 1991, 13(3)

A Study of a High Performance Resin Matrix Used in Structure EM Wave Absorbers

Ouyang Guoen Wang Xiaoyuan

(Department of Material Science and Applied Chemistry)

Abstract

This paper introduces a high performance modified epoxy resin. It has lower dielectric constant, higher dielectric losses tangent, better heat proof and higher strength. It is a better matrix for structure EM wave absorber.

Key words microwave absorbing material, matrix, SiC—C fiber