



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112409756 A

(43) 申请公布日 2021.02.26

(21) 申请号 202011128630.9 *C08K 3/36* (2006.01)

(22) 申请日 2020.10.20 *C08K 7/28* (2006.01)

(71) 申请人 中电科芜湖钻石飞机制造有限公司 *C08K 7/14* (2006.01)

地址 241100 安徽省芜湖市芜湖县新芜开 *C08J 5/24* (2006.01)

发区航空产业园钻石路

申请人 中电科芜湖通用航空产业技术研究  
院有限公司

(72) 发明人 黄登亮 尚仰宏 王飞 沈旭望

(74) 专利代理机构 北京律和信知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11446

代理人 谢清萍 武玉琴

(51) Int. Cl.

*C08L 63/00* (2006.01)

*C08L 23/06* (2006.01)

*C08L 53/00* (2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

低介电环氧树脂组合物及其制备方法、复合  
材料

(57) 摘要

本发明提供了一种低介电环氧树脂组合物及其制备方法、复合材料。该制备方法包括以下步骤：将第一基体环氧树脂与固化剂混合均匀，获得第一组分；将第二基体环氧树脂与第一介电改性剂混合、熔炼，获得第二组分；将第三基体环氧树脂与第二介电改性剂混合均匀，获得第三组分；在加热的条件下，将第四基体环氧树脂与增韧改性剂进行混合，直至增韧改性剂完全溶解，获得第四组分；在加热的条件下，将第一组分、第二组分、第三组分加入第四组分中，混合均匀，获得低介电环氧树脂组合物。本发明通过添加一定的介电改性剂，并改进增韧剂种类，及特定顺序制得的介电改性树脂体系具有较低的介电性能，同时具有较高的力学性能，能满足电子设备的低介电、高强度的要求。

1. 一种低介电环氧树脂组合物的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:  
将第一基体环氧树脂与固化剂混合均匀,获得第一组分;  
将第二基体环氧树脂与第一介电改性剂混合、熔炼,获得第二组分;  
将第三基体环氧树脂与第二介电改性剂混合均匀,获得第三组分;  
在加热的条件下,将第四基体环氧树脂与增韧改性剂进行混合,直至所述增韧改性剂完全溶解,获得第四组分;  
在加热的条件下,将所述第一组分、所述第二组分、所述第三组分加入所述第四组分中,混合均匀,获得所述低介电环氧树脂组合物。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在60℃~150℃的温度下,将所述第二基体环氧树脂与所述增韧改性剂进行混合,直至所述增韧改性剂完全溶解,获得所述第四组分。
3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在60℃-90℃的温度下,将所述第一组分、所述第二组分、所述第三组分加入所述第四组分中,混合均匀,获得所述低介电环氧树脂组合物。
4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述第一基体环氧树脂、所述第二基体环氧树脂、所述第三基体环氧树脂、所述第四基体环氧树脂为双酚A环氧树脂和/或双酚F环氧树脂或其混合物;  
所述固化剂为双氰胺及其脲类促进剂的混合物;  
所述增韧改性剂为聚烯烃及其极性嵌段共聚物中的一种或多种;  
所述第一介电改性剂为联苯结构环氧树脂,所述第二介电改性剂为气相二氧化硅和/或真空玻璃微珠。
5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述第一基体环氧树脂、所述第二基体环氧树脂、所述第三基体环氧树脂、所述第四基体环氧树脂共40-85份、所述固化剂4-15份、所述第一介电改性剂5-25份、所述第二介电改性剂0.1-5份、所述增韧改性剂5-15份。
6. 一种低介电环氧树脂组合物,其特征在于,由以下重量份的组分组成:  
基体环氧树脂40-85份、固化剂4-15份、介电改性剂5.1-30份和增韧改性剂5-15份。
7. 根据权利要求6所述的低介电环氧树脂组合物,其特征在于,所述介电改性剂包括5-25份第一介电改性剂及0.1-5份第二介电改性剂。
8. 根据权利要求7所述的低介电环氧树脂组合物,其特征在于,所述基体环氧树脂为双酚A环氧树脂和/或双酚F环氧树脂或其混合物;  
所述固化剂为双氰胺及其脲类促进剂的混合物;  
所述增韧改性剂为聚烯烃及其极性嵌段共聚物中的一种或多种;  
所述第一介电改性剂为联苯结构环氧树脂,所述第二介电改性剂为气相二氧化硅和/或真空玻璃微珠。
9. 一种单向或织物复合材料,其特征在于,由权利要求6-8中任一所述的低介电环氧树脂组合物与高强玻璃纤维或者石英纤维制成。
10. 根据权利要求9所述的复合材料,其特征在于,所述复合材料的介电常数小于4.0,介电损耗小于0.015,玻璃化转变温度超过130℃。

## 低介电环氧树脂组合物及其制备方法、复合材料

### 技术领域

[0001] 本发明属于电子设备技术领域,具体地,涉及一种低介电环氧树脂组合物及其制备方法,及由其制得的、用于电子设备的单向或织物复合材料。

### 背景技术

[0002] 聚合物复合材料广泛用于制备电子设备的制件,例如天线罩、雷达罩等。一般,为了能够有效保障电子设备的使用,这种聚合物复合材料都有低介电、高强度的要求。

[0003] 一般,这些聚合物复合材料都是环氧树脂组合物制成的。然而,现有的、用于制备电子设备制件的环氧树脂组合物的刚性都比较大。由于其刚性大,传统的增韧改性方式,如添加丁腈橡胶、丁苯橡胶等,使得材料固化后分子链段的自由空间大,从而导致环氧树脂固化后介电性能差,其制备的相关复合材料不能满足制件的低介电、高强度的要求。

### 发明内容

[0004] 针对现有技术的不足,本发明提供了一种低介电环氧树脂组合物的制备方法,其包括以下步骤:

[0005] 将第一基体环氧树脂与固化剂混合均匀,获得第一组分;

[0006] 将第二基体环氧树脂与第一介电改性剂混合、熔炼,获得第二组分;

[0007] 将第三基体环氧树脂与第二介电改性剂混合均匀,获得第三组分;

[0008] 在加热的条件下,将第四基体环氧树脂与增韧改性剂进行混合,直至所述增韧改性剂完全溶解,获得第四组分;

[0009] 在加热的条件下,将所述第一组分、所述第二组分、所述第三组分加入所述第四组分中,混合均匀,获得所述低介电环氧树脂组合物。

[0010] 在本发明的一些实施例中,在60℃~150℃的温度下,将所述第二基体环氧树脂与所述增韧改性剂进行混合,直至所述增韧改性剂完全溶解,获得所述第四组分。

[0011] 在本发明的一些实施例中,在60℃-90℃的温度下,将所述第一组分、所述第二组分、所述第三组分加入所述第四组分中,混合均匀,获得所述低介电环氧树脂组合物。

[0012] 在本发明的一些实施例中,所述第一基体环氧树脂、所述第二基体环氧树脂、所述第三基体环氧树脂、所述第四基体环氧树脂为双酚A环氧树脂和/或双酚F环氧树脂或其混合物;

[0013] 所述固化剂为双氰胺及其脲类促进剂的混合物;

[0014] 所述增韧改性剂为聚烯烃及其极性嵌段共聚物中的一种或多种;

[0015] 所述第一介电改性剂为联苯结构环氧树脂,所述第二介电改性剂为气相二氧化硅和/或真空玻璃微珠。

[0016] 在本发明的一些实施例中,所述第一基体环氧树脂、所述第二基体环氧树脂、所述第三基体环氧树脂、所述第四基体环氧树脂共40-85份、所述固化剂4-15份、所述第一介电改性剂5-25份、所述第二介电改性剂0.1-5份、所述增韧改性剂5-15份。

- [0017] 本发明进一步提供了一种低介电环氧树脂组合物,其由以下重量份的组分组成:
- [0018] 基体环氧树脂40-85份、固化剂4-15份、介电改性剂5.1-30份和增韧改性剂5-15份。
- [0019] 在本发明的一些实施例中,所述介电改性剂包括5-25份第一介电改性剂及0.1-5份第二介电改性剂。
- [0020] 在本发明的一些实施例中,所述基体环氧树脂为双酚A环氧树脂和/或双酚F环氧树脂或其混合物;
- [0021] 所述固化剂为双氰胺及其脲类促进剂的混合物;
- [0022] 所述增韧改性剂为聚烯烃及其极性嵌段共聚物中的一种或多种;
- [0023] 所述第一介电改性剂为联苯结构环氧树脂,所述第二介电改性剂为气相二氧化硅和/或真空玻璃微珠。
- [0024] 本发明进一步提供一种单向或织物复合材料,其由上述低介电环氧树脂组合物与高强玻璃纤维或者石英纤维制成。
- [0025] 在本发明的一些实施例中,所述复合材料的介电常数小于4.0,介电损耗小于0.015,玻璃化转变温度超过130℃。
- [0026] 本发明通过添加一定的介电改性剂,并改进增韧剂种类,及特定顺序制得的介电改性树脂体系具有较低的介电性能,同时具有较高的力学性能,能满足电子设备的低介电、高强度的要求。
- [0027] 本发明的附加方面和优点将在下面的描述中部分给出,部分将从下面的描述中变得明显,或通过本发明的实践了解到。

### 具体实施方式

- [0028] 以下结合实施例,对本发明的具体实施方式进行更加详细的说明,以便能够更好地理解本发明的方案以及其各个方面的优点。然而,以下描述的具体实施方式和实施例仅是说明的目的,而不是对本发明的限制。
- [0029] 特别需要指出的是,所有类似的替换和改动对本领域技术人员来说是显而易见的,它们都被视为包括在本发明。本发明的方法及应用已经通过较佳实施例进行了描述,相关人员明显能在不脱离本发明内容、精神和范围内对本文所述的方法和应用进行改动或适当变更与组合,来实现和应用本发明技术。
- [0030] 需要特别说明的是,本发明中,“份”代表的是重量份。每份重量相等。
- [0031] 本发明提供的用于制备电子设备制件的低介电环氧树脂组合物包括:基体环氧树脂、固化剂、介电改性剂和增韧改性剂。其中,基体环氧树脂40-85份、固化剂4-15份、介电改性剂5.1-30份和增韧改性剂5-15份。
- [0032] 本发明通过在环氧树脂体系中添加一定的介电改性剂和增韧改性剂,以提高固化后环氧树脂的分子量紧密度,减小环氧树脂固化后链段的运动空间,增加环氧树脂体系的强度,同时改善环氧树脂体系与纤维的结合,提高整体环氧树脂体系的介电性能及结构性能。
- [0033] 可选地,本发明的基体环氧树脂为双酚A环氧树脂和/或双酚F环氧树脂或其混合物。本发明可用的双酚A环氧树脂包括但不限于:CYD-128、CYD-127、CYD-134、CYD-011、CYD-

012、BE186、BE188、BE501、NPEL128、NPEL127等。本发明可用的双酚F环氧树脂包括但不限于：BFE170、BFE235、BFE283、NPEF-170等。

[0034] 可选地，本发明的固化剂为双氰胺脲类促进剂的混合物。其中，本发明可用的脲类促进剂包括但不限于：UR200、UR300、UR500、OMICURE U-24M、OMICURE U-410M、OMICURE U-405M、OMICURE U-52M、OMICURE U-35M。此外，在本发明的一些实施例中，还可仅使用双氰胺作为固化剂。

[0035] 可选地，本发明的增韧改性剂为聚烯烃及其极性嵌段共聚物中的一种或多种。其中，本发明可用的聚烯烃优选为聚乙烯。其极性嵌段共聚物包括但不限于：VINYL、VINYL-C。

[0036] 本发明中，介电改性剂包括第一介电改性剂和第二介电改性剂。其中，第一介电改性剂为联苯结构环氧树脂，例如：BPNE3501、BPNH9781等。第二介电改性剂为气相二氧化硅和/或真空玻璃微珠。可选地，第一介电改性剂5-25份，第二介电改性剂0.1-5份。

[0037] 本发明提供的低介电环氧树脂组合物，可以明显降低通用环氧树脂体系的介电性能，同时增加其韧性，解决了通用环氧树脂体系介电性能差，韧性低而无法应用在电子装备设备领域的问题。

[0038] 本发明还提供了一种制备上述低介电环氧树脂组合物的方法。具体地，包括如下步骤：

[0039] 将第一基体环氧树脂与固化剂混合均匀，获得第一组分；

[0040] 将第二基体环氧树脂与第一介电改性剂混合、熔炼，获得第二组分；

[0041] 将第三基体环氧树脂与第二介电改性剂混合均匀，获得第三组分；

[0042] 在加热的条件下，将第四基体环氧树脂与增韧改性剂进行混合，直至增韧改性剂完全溶解，获得第四组分；

[0043] 在加热的条件下，将第一组分、第二组分、第三组分加入第四组分中，混合均匀，获得低介电环氧树脂组合物。

[0044] 概括而说，就是先将基体环氧树脂分为四份（即第一基体环氧树脂、第二基体环氧树脂、第三基体环氧树脂、第四基体环氧树脂），然后将每份分别与固化剂、第一介电改性剂、第二介电改性剂、增韧改性剂分别混合（或混合后再熔炼等），再将制得的组分加到一起再次混合均匀，即得。

[0045] 通过本发明提供的方法，可以制得低介电、高韧性的环氧树脂组合物。

[0046] 其中，第四步和第五步中的加热，采用的是中温加热。可选地，在60~150℃的温度下，将第二基体环氧树脂与增韧改性剂进行混合，直至增韧改性剂完全溶解，获得第四组分。可选地，在60~90℃的温度下，将第一组分、第二组分、第三组分加入第四组分中，混合均匀，获得低介电环氧树脂组合物。

[0047] 需要特别说明的是，第一基体环氧树脂、第二基体环氧树脂、第三基体环氧树脂、第四基体环氧树脂的具体种类可以相同，也可以不同；其用量可以相同、也可以不同，按照实际情况确定即可。但其只能选自双酚A环氧树脂和/或双酚F环氧树脂或其混合物，且其在环氧树脂组合物中的总含量为40-85份。

[0048] 与之不同的是，第一介电改性剂和第二介电改性剂的种类不同、用量不同，具体作用也实质不同。第一介电改性剂为联苯结构环氧树脂，第二介电改性剂为气相二氧化硅和/

或中空玻璃微珠。第一介电改性剂5-25份,第二介电改性剂0.1-5份。

[0049] 进一步地,本发明还提供了一种用于电子设备的复合材料,其由高强玻璃纤维布或者石英布与上述低介电环氧树脂组合物制成。可选地,可通过预浸渍的方式进行制备。即,将高强玻璃纤维布或者石英布浸渍在上述环氧树脂组合物体系中。

[0050] 本发明所述的高强玻璃纤维布指得是由高强玻璃纤维编织而成的纤维布,可以为平纹、斜纹或者缎纹,根据美国军标(MIL-R-60346C)规定,高强玻璃纤维是指无捻粗纱浸胶束纱强度不低于2758MPa的玻璃纤维。

[0051] 本发明制得的复合材料的介电常数小于4.0,介电损耗小于0.015,玻璃化转变温度超过130℃。

[0052] 下面参考具体实施例,对本发明进行说明。下述实施例中所取工艺条件数值均为示例性的,其可取数值范围如前述发明内容中所示,对于未特别注明的工艺参数,可参照常规技术进行。下述实施例所用的检测方法均为本行业常规的检测方法。除特别指出,本发明提供的技术方案中所用试剂、仪器均可由常规渠道或市场购得。

[0053] 实施例1

[0054] 本实施例制备一种由低介电环氧树脂组合物制得的低介电环氧树脂玻璃纤维预浸料。其中低介电环氧树脂组合物包括以下重量份的组分:基体环氧树脂55份、固化剂12份、介电改性剂25份和增韧改性剂8份。其中,介电改性剂包括21份第一介电改性剂和4份第二介电改性剂。基体环氧树脂为CYD-128,固化剂为85%的双氰胺和15%的UR500,增韧改性剂为VINYEL-C,第一介电改性剂为BPNE3501,第二介电改性剂为AEROSIL R812S。具体制备步骤如下:

[0055] 第一步:取12份的CYD-128与12份固化剂通过三辊研磨机研磨至混合均匀,获得第一组分。

[0056] 第二步:取10份CYD-128与21份BPNE3501在70℃下加热熔解,混合均匀,获得第二组分。

[0057] 第三步:取15份CYD-128与4份的气相二氧化硅AEROSIL R812S通过高速分散机分散混合均匀,获得第三组分。

[0058] 第四步:取18份CYD-128与8份的VINYEL在130℃加热条件下,混合1h,至完全溶解,无可见的未溶解颗粒,获得第四组分。

[0059] 第五步:在70℃条件下,将第一组分、第二组分、第三组分加入第四组分中,充分混合均匀,得低介电环氧树脂组合物。

[0060] 第六步:将所得的低介电环氧树脂组合物与高强玻璃纤维布SW220D通过预浸工艺制备得到低介电环氧树脂玻璃纤维预浸料。

[0061] 本实施例制备出的低介电环氧树脂玻璃纤维预浸料通过热压罐固化工艺,在130℃固化1.5h,全程保压不低于0.25Mpa,所得复合材料的具体性能如表1所示。

[0062] 实施例2

[0063] 本实施例制备一种由低介电环氧树脂组合物制得的低介电环氧树脂玻璃纤维预浸料。其中低介电环氧树脂组合物,包括以下重量份的组分:基体环氧树脂70份、固化剂15份、介电改性剂10份和增韧改性剂5份。其中,介电改性剂包括6份第一介电改性剂和4份第二介电改性剂。基体环氧树脂为NPEF-170,固化剂为75%的双氰胺和25%的UR500,增韧改

性剂为VINYEL-C,第一介电改性剂为BPNE3501,第二介电改性剂为中空玻璃微珠S22。具体制备步骤如下:

[0064] 第一步:取15份的NPEF-170与15份固化剂通过三辊研磨机研磨至混合均匀,获得第一组分。

[0065] 第二步:取10份NPEF-170与6份BPNE3501在70℃下加热熔解,混合均匀,获得第二组分。

[0066] 第三步:取15份NPEF-170与4份的中空玻璃微珠S22通过高速分散机分散混合均匀,获得第三组分。

[0067] 第四步:取30份NPEF-170与5份的VINYEL-C在130℃加热条件下,混合1h,至完全溶解,无可见的未溶解颗粒,获得第四组分。

[0068] 第五步:在70℃条件下,将第一组分、第二组分、第三组分加入第四组分中,充分混合均匀,得低介电环氧树脂组合物。

[0069] 第六步:将所得的低介电环氧树脂组合物与石英纤维布QWB100B通过预浸工艺制备得到低介电环氧树脂玻璃纤维预浸料。

[0070] 本实施例制备出的低介电环氧树脂玻璃纤维预浸料通过热压罐固化工艺,在130℃固化1.5h,全程保压不低于0.25Mpa,所得复合材料的具体性能如表1所示。

[0071] 实施例3

[0072] 本实施例制备一种由低介电环氧树脂组合物制得的低介电环氧树脂玻璃纤维预浸料。其中低介电环氧树脂组合物包括以下重量份的组分:基体环氧树脂70份、固化剂15份、介电改性剂10份和增韧改性剂5份。其中,介电改性剂包括6份第一介电改性剂和4份第二介电改性剂。基体环氧树脂为CYD-128和NPEF-170按6:4的质量比的混合物,固化剂为75%的双氰胺和25%的UR500,增韧改性剂为VINYEL-C,第一介电改性剂为BPNE3501,第二介电改性剂为AEROSIL R812S。具体制备步骤如下:

[0073] 第一步:取15份的基体树脂与15份固化剂通过三辊研磨机研磨至混合均匀,获得第一组分。

[0074] 第二步:取10份基体树脂与6份BPNE3501在70℃下加热熔解,混合均匀,获得第二组分。

[0075] 第三步:取15份基体树脂与4份的AEROSIL R812S通过高速分散机分散混合均匀,获得第三组分。第四步:取30份基体树脂与8份的VINYEL-C在130℃加热条件下,混合1h,至完全溶解,无可见的未溶解颗粒,获得第四组分。

[0076] 第五步:在70℃条件下,将第一组分、第二组分、第三组分加入第四组分中,充分混合均匀,得低介电环氧树脂组合物。

[0077] 第六步:将所得的低介电环氧树脂组合物与高强玻璃纤维布SW220D通过预浸工艺制备得到低介电环氧树脂玻璃纤维预浸料。

[0078] 本实施例制备出的低介电环氧树脂玻璃纤维预浸料通过热压罐固化工艺,在130℃固化1.5h,全程保压不低于0.25Mpa,所得复合材料的具体性能如表1所示。

[0079] 对比例

[0080] 本对比例制备一种由低介电环氧树脂组合物制得的低介电环氧树脂玻璃纤维预浸料。其中该低介电环氧树脂组合物包括以下重量份的组分:基体环氧树脂70份、固化剂15

份和增韧改性剂15份。其中基体环氧树脂为NPEF-170,固化剂为75%的双氰胺和25%的UR500,增韧改性剂为丁腈橡胶。具体制备步骤如下:

[0081] 第一步:取30份的CYD-128与15份固化剂通过三辊研磨机研磨至混合均匀;

[0082] 第二步:取40份CYD-128与15份的丁腈橡胶的在110℃加热条件下,混合1h,至完全溶解,无可见的未溶解颗粒。

[0083] 第三步:将上述各步骤的组分在70℃条件下,充分混合均匀,得低介电环氧树脂组合物。

[0084] 第四步:将所得的低介电环氧树脂组合物与高强玻璃纤维布SW220D通过预浸工艺制备得到环氧树脂玻璃纤维预浸料。

[0085] 本对比例制备出的低介电环氧树脂玻璃纤维预浸料通过热压罐固化工艺,在130℃固化1.5h,全程保压不低于0.25Mpa,所得复合材料的具体性能如表1所示。

[0086] 表1实施例和对比例所制备的复合材料的具体性能

性能	介电常数	介电损耗 角正切	玻璃化转变温 度/℃	层间剪切强度/ Mpa
测试标准	GB/T 5597		ASTM D7028	ASTM D2344
[0087] 实施例 1	3.92	0.012	136	72
实施例 2	3.17	0.0065	124	71
实施例 3	3.87	0.010	124	75
对比例	4.20	0.017	124	72

[0088] 从上述实施例和对比例可知,通过添加一定的介电改性剂,并改进增韧剂种类,可以获得介电改性树脂体系,通过与一定的增强体制备成复合材料,其具有较低的介电性能,同时具有较高的力学性能,能满足电子设备的低介电、高强度的要求。

[0089] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引申出的显而易见的变化或变动仍处于本发明的保护范围之内。