

透波复合材料树脂基体的研究进展

赵红振 齐暑华 周文英 涂春潮 武 鹏

(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710072)

摘要 全面综述透波复合材料树脂基体的发展概况,介绍不饱和聚酯树脂、环氧树脂、改性酚醛树脂、氰酸酯树脂、有机硅树脂、双马来酰亚胺树脂、聚酰亚胺、聚四氟乙烯等树脂在透波复合材料中的应用,并指出了今后的发展方向。

关键词 透波材料 树脂基体 介电常数 介电损耗 复合材料

透波材料是保护航天飞行器在恶劣环境条件下通讯、遥测、制导、引爆等系统能正常工作的一种多功能介质材料,在运载火箭、飞船、导弹及返回式卫星等航天飞行器天线电气系统中得到广泛应用。透波材料通常分为两种^[1]:一种为无机材料,如氧化铝、二氧化硅、玻璃陶瓷、氮化硅、氮化硼等;另一种为耐热树脂基纤维复合材料。无机材料在厘米波范围内能满足雷达罩电气性能的要求,使用性能良好。但对于毫米波(波长1~1 000 mm,频率0.3~300 GHz范围的电磁波)则存在较大的缺点,如强度低、罩壁较厚等。因此随着高载荷、高飞行速度战术导弹的发展,多选用耐热树脂基纤维复合材料作透波材料。树脂基纤维复合材料具有优良的电性能,介电常数(ϵ)和介电损耗($\lg \delta$)都很小,而且具有足够的力学强度和适当的弹性模量,是优良的透波复合材料。

透波复合材料是由增强纤维和树脂基体构成的,两者的电性能好才能成型出电性能好的透波材料^[2,3]。通常增强材料的力学性能和介电特性均优于树脂基体,所以复合材料的透波性能主要取决于树脂基体的性能。因此必须选择具有优良电性能的树脂基体,同时树脂在复合材料中也起胶粘剂的作用,是决定复合材料耐热性的基本成分。笔者现综述透波复合材料用树脂基体的发展现状。

1 对透波材料的性能要求

在各种雷达天线中,导弹雷达天线罩对性能的要求最高,它除应具备与飞行器雷达天线使用频率耦合的透波性能、最小的插入损失外,还要具备能承受飞行器空气动力载荷和环境热气流、雨流的冲刷及其载荷的振动冲击能,其电气和力学性能应不受环境条件变化的影响。对透波材料的具体要求为^[4]:①优良的电性能。 ϵ 和 $\lg \delta$ 都要小,一般情况下,在0.3~300 GHz范围内透波材料的适宜 ϵ 为1~4, $\lg \delta$ 为 10^{-1} ~ 10^{-3} 数量级,这样才能获得较理想的透波性能;②足够的力学强度和适当的弹性模量;③良好的耐热冲击性和耐热性;④经得起雨蚀、辐射等环境条件;⑤可生产性和经济性。

2 发展概况

目前实际应用最广泛的还是纤维增强树脂基复合材料。树脂基体主要有传统的不饱和聚酯树脂(UP)、环氧树脂(EP)、改性酚醛树脂(PF)以及近年来开始研究和应用的氰

酸酯树脂(CE)、有机硅树脂、双马来酰亚胺树脂(BMI)、聚酰亚胺(PI)、聚四氟乙烯(PTFE)等新型的耐高温树脂。

2.1 UP

UP电性能、工艺性能良好, ϵ 为2.8~4.0, $\lg \delta$ 为0.006~0.026,而且价格便宜,是最早用于天线罩的树脂之一。但是其缺点是耐热性较差,固化后硬而脆,冲击性能差。目前已经出现了很多针对该树脂的改性方法。为提高UP的耐热性,美国Nangatuck化学公司于20世纪60年代初用三聚氰酸三烯丙酯对普通UP进行改性,从而将其复合材料的长期使用温度由120℃提高到150℃。该树脂曾被波音公司选用为Bomarc导弹天线罩的树脂基体^[5]。目前国内主要利用纳米级填料填充UP制备纳米复合材料,以提高UP的性能。结果表明,当纳米 TiO_2 用量为4%时,对UP的增韧增强效果最好,其拉伸强度、弯曲强度、断裂伸长率和冲击强度分别提高了102%、184%、125%和120%^[6]。地面上使用的透波复合材料的树脂基体一般为UP。孙宝华等^[7]研究了UP/玻璃纤维(GF)复合材料的透波性能,综合考虑其介电性能和使用寿命后,认为树脂用量不应高于52%。

2.2 EP

EP的 ϵ 为3.7, $\lg \delta$ 为0.019,是最常用的天线罩用复合材料基体之一,EP具有优良的粘接强度、耐化学药品性和电性能,固化收缩率低,尺寸稳定,因而在很多领域得到了广泛的应用^[8]。但传统的EP固化后韧性较差,使其应用受到一定的限制。为此国内外对EP进行了大量的改性研究。早期采用橡胶弹性体增韧EP,可有效地改善固化树脂的韧性,但却降低了EP的耐热性和模量,不宜用于对尺寸和温度要求较高的场合^[9,10]。20世纪80年代末,研究热点转向用高模量、耐热性好的热塑性树脂改性EP,热塑性树脂作为增韧剂加入到EP中能形成与EP互锁的共连续相或颗粒分散相,使EP的韧性得到提高^[11],但热塑性树脂溶解性较差、流动性不好,导致改性体系的工艺性变差,固化树脂的粘接强度降低。目前还有人用互穿网络结构(IPN)、柔性链段固化剂和热致液晶聚合物(TLCP)增韧EP,具有IPN结构的EP与聚氨酯(PUR)的质量比为70:30时,二者互穿充分,可有

效地提高 EP 的韧性;用摩尔质量为 7 000 g/mol 的柔性链段固化剂端氨基聚双酚 A 醚二苯酮(BPAPK) 增韧改性 EP (Epon828) /二氨基二苯基砒(DDS) 体系, 当 BPAPK 质量分数为 40% 时, 材料的断裂能达 2. 3 kJ/m², 与增韧前的 0. 3 kJ/m² 相比, 提高了 6 倍多; 与其它添加型增韧剂相比, 只需少量的 TLCP 就可使改性 EP 的韧性得到显著改善, 同时还能提高 EP 的模量和耐热性^[12]。

2.3 改性 PF

PF 具有良好的耐热性、力学性能和在各种环境下的耐候性, 使用温度可达 250℃。其电性能优异(ε 为 4. 5 ~ 5. 0) , 但由于其固化反应会产生低分子挥发物, 因而成型压力大, 后固化时间长, 而且其 tg δ 较大(为 0. 015 ~0. 030) 。但考虑其综合性能, 在一些对材料耐热性要求较高的场合常采用改性 PF, 如硼 PF/GF 复合材料具有较低的 ε 和 tg δ 可作透波复合材料使用^[13]。Hexel 公司生产各种纤维的 PF 预浸料, PF 干态使用温度为 80 ~200℃^[14]。通过在 PF 中引入多环酚-苯基苯酚, 所得改性 PF 在 900℃ 的残炭率为 58. 6%, 高于普通 PF 的残炭率(40% ~50%) ^[15]。但 PF 的 ε 因温度的升高而明显增大, 从而限制了它在高性能超音速导弹上的应用。

2.4 CE

人们对 CE 的研究始于 20 世纪 60 年代末, 直至 80 年代后才在天线罩方面逐渐得到应用。CE 具有优良的力学性能、耐热及耐湿热性能, 在很宽的温度范围(- 160 ~220℃) 和频率范围(10⁴ ~10¹¹ Hz) 内具有稳定且极低的 α (2. 8 ~3. 2) 和 tg δ (0. 002 ~0. 006) 。对树脂基复合材料天线罩而言, 材料的密度越小, 则孔隙率越大, 从而导致天线罩强度的下降, 吸湿性增大, 严重影响天线罩的介电性能。而 CE 的密度为 1. 1 ~1. 5 g/cm³, 较为适当, 吸湿率在现有雷达罩用复合材料基体中最佳^[16]。国外已经商品化的品种有^[5]: Fiberite 公司的 X54、954 - 2A 和 954 - 3, Hexcel 公司的 1553、1562 和 561 - 66, 以及 Dow Chemical 公司的 XU71787 等。国内有关研究者已成功合成出双酚 A 型 CE, 并对其进行了性能表征和应用改性研究, 填补了我国在高性能复合材料基体树脂领域的一项空白。CE 的介电性能具有明显的宽带特性, CE 基复合材料是未来透波复合材料的发展方向。但是 CE 的缺点是韧性差, 针对这一缺陷, 国内外很多研究者已经做了大量的工作并取得了很好的效果^[17-20], 通过引入 EP 和 BMI 使 CE 的冲击强度提高了 2 倍, 热变形温度高达 235℃, 并具有优异的介电性能, 如在 10 kHz 下的 ε 为 2. 25, tg δ<1 ×10⁻⁴^[18]。

2.5 有机硅树脂

有机硅树脂突出的优点是具有优良的耐热性和介电性能, 在各种环境条件下的介电性能都比较稳定, 其 ε 为 3. 0 ~5. 0, tg δ 为 0. 003 ~0. 050。它的缺点是力学强度较低, 且需高压成型。俄罗斯对有机硅树脂进行了多年研究, 已将其复合材料成功地应用于战术导弹、火箭及航天飞机中^[21]。

在有机硅树脂中添加少量的高温除炭剂, 在 1 200℃ 能放出氧, 降低树脂的残炭率, 对电性能十分有利。表 1 给出俄罗斯研制的有机硅树脂基透波复合材料的主要性能^[22]。

表 1 俄罗斯的有机硅树脂基透波复合材料性能

项 目	模压硅树脂/纤维	模压硅树脂/高厚布	有机硅树脂裂解 3D SiO ₂ /SiO ₂
密度/kg·m ⁻³	1 700 ~1 900	1 500 ~1 600	1 500 ~1 600
压缩强度/MPa	64	120 ~140	30 ~40
拉伸强度/MPa	23	30 ~50	10 ~15
弯曲强度/MPa	60	60 ~80	10 ~25
热导率/W·(m·K) ⁻¹ (50℃)	0. 45	0. 49	0. 36
比热容/kJ·(kg·K) ⁻¹	0. 88	0. 88	0. 84
线胀系数/10 ⁻⁴ K ⁻¹	10. 0	3. 2	2. 0
α(10 ¹⁰ Hz, 300 K)	4. 0	3. 0	3. 0
α(10 ¹⁰ Hz, 1 300 K)	5. 0	3. 2	3. 0
tg δ(10 ¹⁰ Hz, 300 K)	0. 10	0. 01	0. 01
tg δ(10 ¹⁰ Hz, 1 300 K)	0. 15	0. 01	0. 01

曾剑平等^[23]研究了有机硅树脂对添加 SiO₂ 的复合材料介电、烧蚀和力学性能的影响。经过有机硅树脂处理后, 复合材料的介电稳定性和耐烧蚀性明显提高, 并且提高了复合材料的力学性能。

2.6 BMI

BMI 具有良好的耐热性、优异的力学性能和电性能, 其 ε 为 3. 1 ~3. 5, tg δ 为 0. 005 ~0. 020, 耐潮湿、耐化学药品、耐宇宙射线, 而且加工性能良好, 是一类理想的先进复合材料用树脂基体, 应用于透波复合材料的主要障碍是 tg δ 较大(原因是树脂纯度不够, 杂质太多), 目前这个技术难关已被攻克。西北工业大学化工系研制成功的 4501A、4501B 及 4503 等牌号的 BMI 具有良好的力学性能、耐热性和介电性能, 是综合性能较好的透波复合材料用树脂基体。但由于 BMI 存在溶解性差、固化物脆性大, 以及宽频带电磁波透过性还不够理想等, 从而大大限制了 BMI 在雷达天线罩中的应用。宫兆合等^[24]利用 TDE - 90 EP 与 4501A BMI 共混, 获得了适于缠绕成型和手糊成型的高性能树脂基体, 具有优异的工艺性和耐热性, 在 155℃ 下复合材料的强度、模量保留率明显高于 TDE - 85 EP 基透波复合材料, 并具有优异的介电性能, 有利于提高透波率和降低反射率。

2.7 PI

PI 是近年来研究报道较多的一种耐高温树脂, 具有优异的介电性能, 是理想的透波复合材料用树脂基体。PI 分为共聚型 PI 和缩聚型 PI 两种。共聚型 PI 有美国 NASA Lewis 研究中心研制的 PMR - 15 预浸料。由于该预浸料储藏时间短、树脂流动性不够, 且含有游离 4, 4-二氨基二苯甲烷致癌物质, NASA 研究中心又研制出第二代 PMR 树脂, 即 PMR - 1 和 LaRCTM - 160 等。这几种树脂是含有酰亚胺键的可交联树脂, 在加热条件下可交联固化成型。缩聚型 PI 有美国 Du Pond 公司开发的 Avimid K、Avimid N 系列, Cyana-

mid 公司的聚醚酰亚胺 CYPAC 等。这种 PI 可在 300℃ 长期使用,短期使用温度达 540℃。它们的介电性能十分优良, ϵ 为 3.4, $\tan \delta$ 为 10^{-3} , 而且在较宽的温度和频率范围仍能保持较好水平。以 PI 为基体的复合材料的力学强度与 EP 复合材料相当或超过 EP 复合材料,是一种理想的高性能导弹天线罩材料。它的缺点是固化困难,往往需要高温高压和复杂的升温程序,由于反应生成的水或溶剂的存在导致孔隙率较高,易吸潮而使电性能降低。对于这种情况,人们常采用的方法是将各种杂环引入 PI 链中,以提高其对于酸碱的稳定性^[25,26]。在 PI 分子结构中引入苯并恶 酮可提高 PI 的耐水解性,但以往合成聚苯并恶 酮-酰亚胺的工艺路线长,且加工困难^[27,28]。近年来有人用一种新方法合成了含苯并恶 酮杂环的 PI,工艺简单、省时,产物易加工应用,所得 PI 有非常高的稳定性和力学性能^[29]。

2.8 PTFE

随导弹飞行速度的提高,人们正大力研究可用于马赫数大于 4 的超高音速导弹天线罩。介电性能独树一帜的氟塑料已开始进入天线罩领域。以非炭化烧蚀的 PTFE 为基体制备的耐烧蚀透波复合材料具有起点高、廉价、质轻、设计灵活等特点。PTFE 由于其独特的化学惰性,从低温到高温的热稳定性,最低的表面自由能和最小的摩擦系数,以及在宽频范围内优异的介电性能,是高速宽频带防空导弹天线罩理想的蒙皮材料^[30]。但 PTFE 的力学性能在常温下不如其它树脂,需采用增强剂进行增强,而且 PTFE 不能熔融,一般需要烧结成型,工艺复杂,尤其是环境湿度对其介电性能影响较大^[30],这在很大程度上限制了它的应用。目前国内在这方面的研究取得了一定的成果。在 GF 增强 PTFE 中加入有机和无机粒子,可以用分散粒子阻止基体间晶格滑移,提高 PTFE 复合材料的强度^[31]。房红强等^[32]对 PTFE 透波复合材料的性能、成型工艺及研究应用现状进行了全面综述,目前国外对 PTFE 基透波复合材料的研究主要集中在环境因素对介电性能的影响、成型工艺及界面改性、耐热性等方面,同时指出 PTFE 今后的研究方向将集中在成型工艺和复合材料改性方面。

3 结语

未来导弹武器系统的发展对天线罩提出了更高的要求,这就要求天线罩用透波材料除了在电气上应继续满足低介电常数、低介电损耗特性外,还必须具有很宽的频带特性,具有高的结构强度和抗雨蚀能力,具有经得住马赫数大于 3 的高速气动加热的抗冲击能力、相当高的工作温度及易于成型加工等特性,国外雷达天线罩所用的树脂主要是 PI 及高性能 EP,而国内目前大多采用改性 PF 和 EP。国外正在发展

马赫数为 6 ~8 的导弹,气动加热使导弹表面温度达 1000℃ 以上。由于陶瓷较脆,耐热冲击性能差,成型加工困难,难以满足未来导弹武器系统用天线罩材料的性能要求,因此研制具有耐高温(小烧蚀量)及优良力学性能和电气性能的树脂基体及其透波复合材料将成为透波材料的发展方向。

参考文献

- 1 陈立新,等.航空材料学报,1999,19(3):57
- 2 周祝林.纤维复合材料,1996,13(2):42
- 3 夏文干,等.高科技纤维与应用,2003,28(2):39
- 4 全毅,等.材料导报,1997,11(3):1
- 5 石毓钺,等.材料工程,2000(5):36
- 6 徐冠华,等.塑料工业,2000,28(6):43
- 7 孙宝华,等.纤维复合材料,2002(2):13
- 8 陈平.环氧树脂.北京:化学工业出版社,1996.
- 9 Moschiar S M, et al. Appl Polym Sci, 1991, 42: 717
- 10 Verchere D, et al. Appl Polym Sci, 1991, 42: 705
- 11 Cui Jun, et al. Macromol Chem Phys, 1998, 199: 1 645
- 12 常鹏善,等.中国胶粘剂,2002,11(2):37
- 13 宋学智.工程塑料应用,2003,31(7):69
- 14 李世科.热固性树脂,2000,15(3):47
- 15 张衍,等.玻璃钢/复合材料,2001(1):10
- 16 孟季茹,等.工程塑料应用,2000,28(8):26
- 17 Yang Jieying, et al. Hangkong Cailiao Xuebao / Journal of Aeronautical Materials, 2004, 24(3): 21
- 18 尹剑波.工程塑料应用,1999,27(7):5
- 19 Hwang J W, et al. Polymer, 1997, 38(8): 1 835
- 20 Feng Yu, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2004, 15(10): 628
- 21 胡连成,等.宇航材料工艺,1994,24(1):48
- 22 张军,等.材料导报,2003,17(7):65
- 23 曾剑平,等.宇航材料工艺,1997,27(3):26
- 24 宫兆合,等.宇航材料工艺,2004,34(3):27
- 25 Cui Y, et al. Macromolecules, 1999, 32(11): 3 824
- 26 Rekner M J, et al. Polym Sci: Polym Chem Ed, 1987, 25(7): 2 005
- 27 Ham Ciuc C, et al. Eur Polym, 1996, 32(7): 837
- 28 Takeichi T, et al. Polym Sci(Part A): Polym Chem, 1997, 35(12): 2 395
- 29 Tarem A, et al. Polym Sci (Part A): Polym Chem, 2000, 38(9): 1 647
- 30 姜卫陵,等.宇航材料工艺,2000,30(1):34
- 31 王小群,等.复合材料学报,1999,16(3):36
- 32 房红强,等.化工新型材料,2004(5):20

RESEARCH PROGRESS ON RESIN MATRIX FOR WAVE-TRANSPARENT COMPOSITES

Zhao Hongzhen, Qi Shuhua, Zhou Wenying, Tu Chunchao, Wu Peng

(Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnic University, Xi'an 710072)

ABSTRACT The development status of resin matrix for wave-transparent composites is summarized. The application of UP, EP, PF, CE, silicon resin, BMI, PI and PTFE in wave-transparent composites is discussed. The development direction is pointed out.

KEYWORDS wave-transparent composite, resin matrix, dielectric constant, dielectric loss, composite