

# 氰酸酯树脂在宇航复合材料中的应用

赵磊 梁国正 秦华宇 孟季茹

(西北工业大学 西安 710072)

**摘 要** 氰酸酯树脂是一种新型高性能宇航复合材料树脂基体。本文介绍了氰酸酯树脂的种类、聚合机理、性能特点及应用概况。重点综述了氰酸酯树脂基复合材料在宇航电子设备用的高性能印刷电路板、宇航结构部件、隐身材料、雷达罩和人造卫星等方面的应用情况和发展方向。

**关键词** 氰酸酯树脂, 宇航复合材料, 工艺性能, 耐热性能, 介电性能, 吸湿率

## Applications of Cyanate Ester Resin in Aerospace Composites

Zhao Lei Liang Guozheng Qin Huayu Meng Jiru

(Northwestern Polytechnical University Xi'an 710072)

**Abstract** The varieties, polymerization, properties and applications of a new aerospace composite resin matrix system - cyanate ester resin, are introduced in this article. More emphasis is given on its applications in high performance printed circuit boards for aerospace electrical systems, aerospace structure composites, stealth materials, randomes and manmade satellites. The development tendency of cyanate ester resin is also discussed.

**Key words** Cyanate ester resin, Aerospace composites, Processing property, Thermal stability, Dielectric property, Moisture absorption

### 1 前言

树脂基复合材料(resin matrix composites, RMC)的高比强度和比刚度,良好的性能及可设计特点,能有效减轻航天器的结构质量,增加有效载荷,是当今宇航材料的发展重点,正逐渐取代传统的金属和合金材料<sup>[1,2]</sup>。然而,随着现代宇航技术的新发展,六、七十年代大量使用的环氧树脂(EP),由于其介电性能、耐热性、尺寸稳定性和耐湿性不佳而使用率逐渐减小。而新近开发的聚酰亚胺(PI)、双马来酰亚胺(BMI)和聚醚醚酮(PEEK)等,虽然耐热性、介电性能有了很大提高,但却又存在着溶解性差、成型温度高等工艺上的缺陷,有待进一步改进。近年来,国外又研究出一种新的树脂,即氰酸酯树脂(CE),其性能综合了BMI等的耐高温和EP的良好工艺性,

且介电性能极佳,具有极广泛的应用前景,成为继PI和BMI之后的又一高性能宇航复合材料基体树脂。

### 2 CE简介

CE是一类分子中含有—OCN的化合物,其结构通式可用NCO—R—OCN表示<sup>[3~12]</sup>,其中R可根据需要有多种选择,常见的几种列于表1<sup>[13~15]</sup>。

CE在常温下多为固态或半固态物质,可溶于常见的溶剂如丙酮、氯仿、四氢呋喃、丁酮等,与增强纤维如玻璃纤维、Kevlar纤维、石英纤维等有良好的浸润性,表现出优良的粘性或涂覆性及流变学特性,其工艺性与EP相近,不但可用传统的注塑、模压等工艺成型,也适用于先进的宇航复合材料成型工艺如:缠绕、热压罐、真空袋和树脂传递模塑(RTM)等。CE

收稿日期:1999-07-27

赵磊,1976年出生,硕士,主要从事用于RTM的氰酸酯树脂基复合材料的研究工作

宇航材料工艺 2000年 第2期

— 17 —

在热或催化剂的作用下,于 150 ~ 350 (依据结构式的不同,其聚合温度各不相同)下环化三聚形成三

嗞环交联结构,称为氰酸酯树脂或三嗪树脂 (triazine resin)。

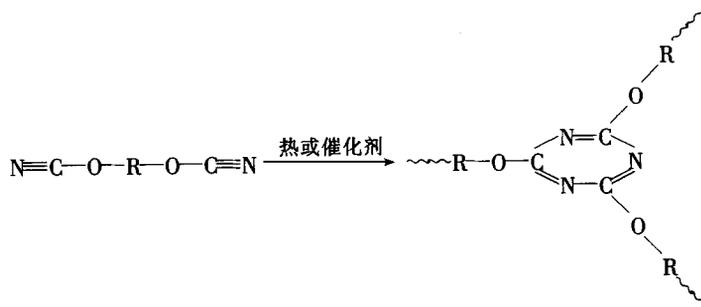
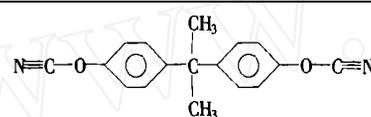
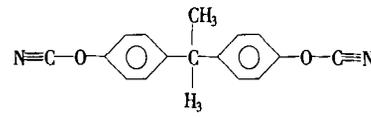
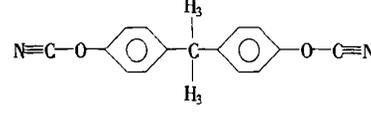
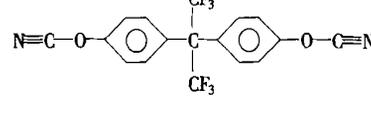
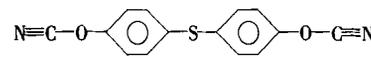
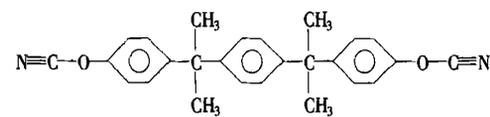
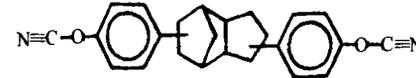


表 1 几种商品化的 CE 树脂

Tab. 1 Some commercial cyanate ester resins

结构式	牌号	供应商	相态	熔点/℃
	AROCY B BT-2000	Ciba-Geigy Mitsubishi GC	晶体	79
	AROCY M	Ciba-Geigy	晶体	106
	AROCY F	Ciba-Geigy	晶体	86
	AROCY L-10	Ciba-Geigy	液体	-
	RTX-366	Ciba-Geigy	半固态	-
	Primaf PT REX-371	Allied-Signal Ciba-Geigy	半固态	-
	XU-71787	Dow Chemical	半固态	-

三嗪环交联结构高度对称,再加上高度位阻,使少量的极性基团只能在很小的范围内旋转,使得 CE 的极性很低,介电性能极其优异,可在宽广的温度 (0 ~ 220 ) 和频率 (0 ~ 10<sup>11</sup> Hz) 的变化范围内保持低且稳定的介电常数 (2.5 ~ 3.1) 和介质损耗因子

(0.003 ~ 0.006), 这一点是 EP、PI、BMI 等其它基体树脂均无法比拟的,使其成为高透波宇航材料(如雷达天线罩)的首选基体树脂。

### 3 CE 的应用

优异的综合性能使 CE 在宇航复合材料中倍受

人们的青睐,其应用愈来愈广泛。目前 CE 在宇航材料中主要用于:高频高速宇航通讯电子设备的印刷电路板(PCB),航空航天结构部件,隐身材料,高性能雷达天线罩,通讯卫星等。

### 3.1 CE在高性能 PCB中的应用

宇航电子技术的发展,要求信号传输的速度更快,而其损失更小。作为电子元器件的载体,PCB 必须具有极佳的电绝缘性能<sup>[6,7,16]</sup>,即其介电常数和介质损耗因子必须控制在一个较低的范围。同时由于电路集成密度的提高,电子元器件因为功率耗损而放热,为保证电路工作的可靠性,PCB 应具有耐高温性能(玻璃化转变温度  $T_g > 180$  )、较好的尺寸稳定性(热膨胀系数 CTE 要低)、低吸湿率和良好的耐腐蚀性能。传统的 PCB 采用的是 EP、PI 和聚四氟乙烯(PTFE),前两者存在着介电性能较差、吸湿率高的缺陷。而 CE 基 PCB 与 PTFE 基 PCB 相比,虽然其介电性能和耐热性不如后者,但 CE 基 PCB 具有与 EP 相近的工艺性、高尺寸稳定性和无须使用昂贵的萘化钠蚀刻液,且其介电性能和耐热性已足以满足当前高性能 PCB 的要求,完全可以取代 PTFE 基 PCB<sup>[13,14,17~19]</sup>。CE 基 PCB 与其它树脂基 PCB 的主要性能比较及当前宇航电子设备对 PCB 的性能要求列于表 2。

表 2 CE 基 PCB 与其它树脂基 PCB 性能比较

Tab.2 Property comparison of CE and other resin matrix PCBs

项目	介电常数 (1MHz)	介质损耗因子 (1MHz)	$T_g$ /	吸湿率 / %	CTE / $10^{-6}K^{-1}$
指标要求	<3.5	<0.01	>180	<3.0	<80
CE					
BT-2000	2.9	0.005	289	2.5	64
AROCY M	2.8	0.003	252	1.4	71
AROCY F	2.7	0.005	270	1.8	54
RTX-366	2.6	0.001	192	0.7	70
XU-71787	2.8	0.003	256	1.4	60
PI	4.1	0.009	260	4.0	60
FR-4 EP*	4.5	0.022	125	6.0	110
PTFE	2.2	0.001	300	1.5	150

\* 双氰胺固化的二官能基 EP。

CE 在单、双面 PCB,多层 PCB 和挠性 PCB 中均有应用,在宇航领域中主要用在宇航仪表、卫星通宇航材料工艺 2000 年 第 2 期

讯、卫星地面站等的电子系统中。

### 3.2 CE在宇航结构部件中的应用

最早应用于宇航领域的商品化 CE 基复合材料为美国 Narmco 公司的 R-5245C<sup>[11]</sup>,它是一种用碳纤维增强的 CE 与其它树脂的混合物。随后,Scola 等人又研究出一种 EP 改性的 BT 树脂(bismaleimide triazine resin,即 BMI-三嗪树脂)<sup>[12]</sup>,它用高强度的碳纤维增强后 CAI 值(compress after impact)达 220 MPa,且可在 132 ~ 149 范围内的高湿热环境下使用。后来,一些供应 CE 基复合材料预浸料的公司<sup>[20~24]</sup>,在 CE 中加入  $T_g$  高于 170 非晶态热塑性树脂,使 CE 在保持优良耐湿热性能和介电性能的同时,CAI 值达到了 240 MPa ~ 320 MPa,有效地解决了复合材料的易开裂问题<sup>[13]</sup>,其使用温度与改性后的 PI、BMI 相当。

CE 也可制成宇航中常用的泡沫夹芯结构材料<sup>[19,13]</sup>,泡沫夹芯结构材料在使用和存放的过程中,湿气易通过表面层渗入泡沫芯,在高温环境下使用时容易导致结构性破坏。CE 基复合材料采用特殊的处理工艺:铺层前充分烘干、用再生聚芳酰胺纤维作增强材料、选用特殊的催化剂和提高固化温度可解决以上问题。Hexcel 公司在 CE 中加入热塑性树脂、发泡剂和表面剂,制得了一种泡沫结构材料,它的耐热性、耐湿性均优于常用的聚氯乙烯(PVC)和聚甲基丙烯酸酰胺(PMI)等泡沫材料<sup>[25~27]</sup>。而 Siwolop 等人报道的另一种泡沫复合材料,是在中空的陶瓷微球外包覆一层 CE 薄膜,成功地使 CE 的 CTE 降低到  $1.3 \times 10^{-5} / K$ ,并且在 173 ~ 230 能够保持较高的机械强度,用于宇航飞行器支撑板、承力结构件等<sup>[13]</sup>。

### 3.3 CE在隐身材料中的应用

在海湾战争和北约对南联盟的轰炸中,美国的 B-2A 隐身轰炸机和 F-117A 隐身战斗机引起了人们的极大兴趣,由此各国掀起了研究隐身材料的热潮。隐身的关键是减小飞行器的雷达散射截面(Radar cross-section, RCS),从而产生低可视性。隐身技术包括外形技术和材料技术,二者必须配合使用,其中材料技术又可分为雷达吸波涂层和结构吸波材料<sup>[28,29]</sup>。目前关于隐身材料的具体设计很多,其中一种较成熟的理论是:用透波性好、强度高的复合材料作表面层,以蜂窝状结构为夹芯,在夹芯壁上涂以

吸波涂层或在夹芯中填充轻质泡沫吸波材料。透波表面层的厚度应为四分之一波长的奇数倍,这样,电磁波透射到表面层,部分反射(反射波1),部分透射,透射波再经吸波基板反射(反射波2),反射波1和反射波2相位相反,于是相互抵消,从而防止了反射(显然这里的反射波1和反射波2均极其微弱),达到隐身的目的。CE的透波率极高,透明度好,是做透波层的绝佳材料。美国亨茨维尔特殊公司研制的另一类型的雷达吸波材料<sup>[30]</sup>,以高分子聚合物为基体,均匀分布氰酸酯的晶须,用晶须来切断入射雷达波信号并吸收大量能量,通过在此过程中产生的热量消耗吸收的能量,从而达到隐身的目的。此材料已应用于巡航导弹中。

### 3.4 CE在雷达罩中的应用

制造雷达罩一般选用EP、聚酯(UP)或BMI<sup>[9]</sup>,但对于在600 MHz~100 GHz的高频率范围内工作的雷达罩来讲,要求基体树脂的介电常数 $< 3.5$ ,介质损耗因子 $< 0.01$ , $T_g > 150$ ,并且具有优良的耐湿热性能。上述三中树脂不能同时满足这些要求,需要寻求新的材料。

目前CE已成功应用于雷达罩<sup>[31]</sup>。如BASF公司的一种CE/石英纤维预浸料,以这种预浸料作蒙皮,以X6555泡沫为芯层,以METALBOND2555结构膜为胶粘剂做成的雷达罩,比EP和BMI做的雷达罩介质损耗减小三倍,介电常数降低10%,吸湿率更小,湿态介电性能更优。三者的介电常数和介质损耗比较见图1、图2。

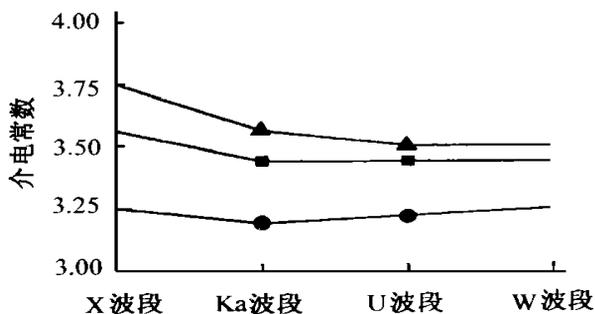


图1 CE、EP、BMI的石英纤维增强复合材料的介电常数

Fig. 1 Dielectric constants of quartz fiber reinforced CE, EP and BMI laminates  
5575 → CE; EP; BMI.

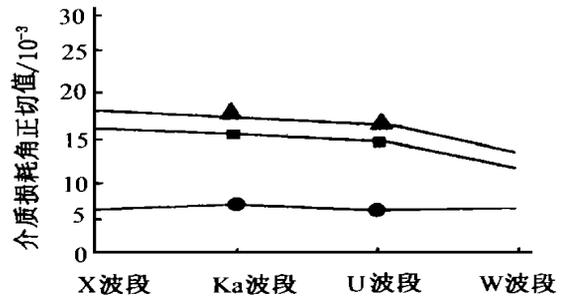


图2 CE、EP、BMI的石英纤维增强复合材料的介质损耗

Fig. 2 Dissipation of quartz fiber reinforced CE, EP and BMI laminates  
5575 → CE; EP; BMI.

Fiberite公司的X54 → CE/石英纤维雷达罩,可在150的湿热环境下使用,CAI值达到258 MPa,性能优良。此外如Hexcel公司的HX1553和1562、Dow化学公司的Xu-71787 → 等都是性能优良的雷达罩材料。

### 3.5 CE在人造卫星中的应用

卫星结构材料与其它宇航结构材料有明显的差别<sup>[32]</sup>。卫星结构材料要解决的主要问题是在满足强度要求的条件下,尽量提高刚度。为提高刚度,其结构设计往往较为复杂,这样就加大了制造的难度,因此要求材料具有较好的成型工艺性。卫星在大气层外真空和高低温交替的环境下,易于受树脂中残余挥发分的损害<sup>[9]</sup>,挥发物质覆盖在光学和电子部件的表面而使其失去功能。氰酸酯的聚合反应属于加聚反应,聚合过程中无小分子等挥发分放出,因而可避免此问题。此外,CE基复合材料的高尺寸稳定性、抗辐射能力、抗微裂纹能力等优异的性能使其在卫星材料中的应用日益扩大,广泛用作先进通讯卫星构架、抛物面天线、太阳电池基板、支撑结构、精密片状反射器和光具座等。如Fiberite公司的Arnold报道了一种用活性端基聚硅氧烷增韧改性的CE,可在复合材料表面形成一层SiO<sub>2</sub>膜,从而防止了材料因接触到原子氧而受腐蚀<sup>[33]</sup>。此种材料在不易用金属化膜保护复合材料的场合下尤为适用。

## 4 结束语

国外对CE基复合材料进行了广泛而深入的研究,其应用领域涉及宇航、电子、胶粘剂、涂料等行业,取得许多实质性的进展。国外专家一致认为,

宇航材料工艺 2000年 第2期

CE是颇具应用潜力的复合材料基体树脂,尤其是用作宇航材料,是具有其它基体树脂所无法比拟的优点。笔者认为,展开对CE的研究,对我国宇航复合材料的进展大有裨益。

### 参考文献

- 1 江辉. 国外航天结构新材料发展简述. 宇航材料工艺, 1998; 28(4): 1
- 2 马宏林. 航空航天用树脂基复合材料. 宇航材料工艺, 1996; 26(2): 36
- 3 闫福胜, 梁国正. 氰酸酯树脂的增韧研究进展. 材料导报, 1997; 11(6): 60
- 4 闫福胜, 王志强, 张明习. 氰酸酯树脂的性能及应用. 工程塑料应用, 1996; 91(6): 11
- 5 闫福胜, 张明习, 王志强, 梁国正, 蓝立文. 氰酸酯树脂的研究进展. 高分子材料, 1997; 4(2): 14
- 6 王胜杰, 许元泽, 杨振中, 愈洁, 赵得禄. 氰酸酯聚合物的研究. 化学通报, 1996; (12): 8
- 7 王仲群, 宁荣昌, 李爱红. 氰酸酯树脂的性能和应用. 玻璃钢/复合材料, 1997; 133(2): 22
- 8 郭扬, 邢雅清. 氰酸酯改性环氧树脂的合成. 纤维复合材料, 1996; 47(3): 1
- 9 邢雅清, 郭扬. 复合材料用氰酸酯树脂基体的研究与应用. 纤维复合材料, 1996; 47(3): 6
- 10 蓝立文. 氰酸酯树脂. 玻璃钢/复合材料, 1996; 132(6): 29
- 11 何鲁林. 氰酸酯树脂的发展概况. 航空材料学报, 1996; 16(4): 54
- 12 马健文. BT树脂的开发和应用. 化工新型材料, 1990; 207(5): 30
- 13 Fang T, Shimp D A. Polycyanate ester resins: science and applications. Prog. Polym. Sci., 1995; 20: 61 ~ 118
- 14 Bogan G W et al. Unique polyaromatic cyanate ester for low dielectric printed circuit boards. SAMPE Journal, 1988; 24(6): 19
- 15 Shimp D A et al. Low temperature curable dicyanate esters of dihydric phenols. US Pat. Appl., 501231 1990: 14
- 16 Seibold R W et al. Advanced in materials and processes for high performance electronics fabrication and assembly-part II. SAMPE Journal, 1997; 33(2): 9
- 17 文汉译. 理想的覆铜板即将到来. 电子材料, 1991; 10(1): 21

- 18 Ising S J et al. Moisture resistant cyanate formulations for PCB. In: 5th Int. SAMPE Electronics Conf., Los Angeles, 1991; 288 ~ 299
- 19 Ising S J et al. Solventless polycyanate ester bath for prepreg processing. Can. Pat., 779844, 1991: 17
- 20 Rusehagen L J et al. Hydrolysis and blistering of cyanate ester networks. J. Appl. Polym. Sci., 1997; 64(1): 107 ~ 119
- 21 Rau A V. Processing of toughened cyanate ester matrix composites (liquid molding). Diss. Abstr. Int. B, 1997; 57(10): 6 354
- 22 Shimp D A et al. Moisture effects and their controls in the curing of polycyanate resins. Polym. Mater. Sci. Eng., 1992; 66: 504 ~ 505
- 23 Snow A W et al. Composites cyanate and epoxy resin hydrogen bonding studies. Polym. Mater. Sci. Eng., 1992; 66: 508 ~ 509
- 24 Woo F M et al. Phase structure and toughening mechanism of a thermoplastic modified aryl dicyanate. Polymer, 1994; 35(8): 1 658 ~ 1 665
- 25 Wang Y S et al. Foamable cyanate ester-thermoplastic blend composition. US Pat. Appl., 524868, 1990: 13
- 26 Wang Y S et al. Development of high-performance cyanate esters foam. In: 36th Int. SAMPE Symp. Exhib., San Diego, 1991: 1 430 ~ 1 436
- 27 Wang Y S et al. High-performance cyanate esters foam. Mater. Sci. Monogr., 1991; 72: 461 ~ 469
- 28 Stonier R A. Stealth aircraft & technology from world war II to the gulf part I: history and background. SAMPE Journal, 1991; 27(4): 9
- 29 Stonier R A. Stealth aircraft & technology from world war II to the gulf part II: applications and design. SAMPE Journal, 1991; 27(5): 9
- 30 邱惠中, 江辉. 国外巡航导弹用材料及工艺. 宇航材料工艺, 1998; 28(4): 9
- 31 Speak S C et al. Novel cyanate ester-based products for high performance radome. In: 36th Int. SMPE Symp. Exhib., San Diego, 1991; 336 ~ 347
- 32 肖少伯, 刘志雄. 卫星结构轻型化与复合材料应用. 宇航材料工艺, 1993; 23(4): 1
- 33 Arnold C et al. Siloxane-modified cyanate ester resins for space applications. In: 37th Int. SAMPE Symp. Exhib., Anaheim, 1992: 128 ~ 136