星载低真空逸气氰酸酯树脂的制备与性能

曹洪涛 马海龙 程 涛 夏振涛 孟凡苹

(上海卫星装备研究所,上海 200240)

文 摘 通过在氰酸酯树脂中添加不同低含量环氧树脂AG80和催化剂苄基二甲胺(BDMA),分析了低 含量环氧树脂改性氰酸酯树脂的微观结构、固化热效应、真空逸气特性、力学性能、吸水率和热失重。实验结 果表明,在催化剂BDMA的作用下,当环氧树脂AG80的质量分数为5%和8%时,可以有效促进氰酸酯的固化 程度,减少未固化小分子数量,进而改善氰酸酯材料的真空逸气性能。其中BADCy-1的真空逸气性能和耐湿 性能达到最优,总质量损失(TML)和可凝挥发物(CVCM)分别为0.41%和0.03%,吸水率降低15%。BADCy-2 的力学性能达到最优,拉伸强度和弯曲强度改善效果显著,分别提高23%和20%。同时随着环氧树脂含量的 增加,材料的耐热性能有所下降。

关键词 氰酸酯,环氧树脂,微观结构,热效应,真空逸气,力学性能,吸水率 中图分类号:V45 DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2024.01.006

Preparation and Properties of Spaceborne Low Vacuum Outgassing Cyanate Ester Resin

CAO Hongtao MA Hailong CHENG Tao XIA Zhentao MENG Fanping (Shanghai Institute of Spacecraft Equipment, Shanghai 200240)

Abstract The cyanate ester resins were prepared by adding different low content epoxy AG80 and benzyl dimethylamine (BDMA). The microstructure, curing heat effect, vacuum outgassing properties, mechanical properties, water absorption and thermal weight loss of low content epoxy modified cyanate ester resin were analyzed. The experimental results show that AG80 epoxy resin with mass fraction of 5% and 8% can effectively promote the curing degree of cyanate ester, reduce the number of uncured small molecules, and improve the vacuum outgassing properties of cyanate ester resin under the action of catalyst BDMA. BADCy–1 has the best vacuum outgassing properties and moisture resistance, in which the total mass loss (TML) and collected volatile condensable material (CVCM) are 0.41% and 0.03%, respectively, and the water absorption is reduced by 15%. The mechanical properties of BADCy–2 are optimized, and the tensile strength and flexural strength are improved by 23% and 20%, respectively. At the same time, the heat resistance of the material decreases with the increase of epoxy resin content.

Key words Cyanate ester, Epoxy resin, Microstructure, Heating effect, Vacuum outgassing, Mechanical properties, Water absorption

0 引言

在空间技术中,气体与固体表面的相互作用是 必不可少的过程。航天器材料表面存在着对环境压 力响应和航天器功能性能有影响的气体释放过程^[1]。 特别是考虑到聚合物材料涉及到复杂的化学反应, 可以理解为,急剧的压力降低和温度振荡(在空间环 境中相对于标准的压力和温度等条件)可能会严重 影响聚合物的物理稳定性,导致逸气现象的发生,也 即典型空间环境的超高真空水平能够引起暴露在外 表面原子的升华和再凝华。

收稿日期:2022-12-02

基金项目:上海市启明星培育(杨帆专项)基金(项目编号:22YF1446900)

第一作者简介:曹洪涛,1993出生,硕士研究生,工程师,主要从事树脂基复合材料结构与性能的研究工作。Email:caoht0811@126.com

氰酸酯(Cyanate Ester, CE)是继环氧树脂 (Epoxy Resin, EP)、双马来酰亚胺(Bimaleimide, BMI)后,已发展数十年的新型高性能热固性树脂。 由于氰酸酯固化后形成三嗪环交联网络结构,使其 具有优异的力学性能、热性能和较低的固化收缩率、 吸水率以及超低的介电常数和介电损耗,已然在航 天器结构材料领域得到了广泛的应用^[2-6]。空间飞 行器、空间站和卫星预计将在近地轨道区域需要较 长的运行寿命,这就要求材料和部件具有在恶劣的 空间环境中长期保持其性能的优良能力^[7]。

作为聚合物材料,氰酸酯不可避免地在真空环 境下会出现逸气现象,其产物包括水、吸附气体、溶 剂和低分子物质等^[8-9]。因此,为了保证此类材料在 航天结构件中应用的可靠性,必须对聚合物材料在 高热、真空条件下的逸气情况进行评估。因为逸气 产物通过再冷凝可能在航天飞行任务中造成有害影 响,而在航天飞行任务中,保护附近零部件的表面和 敏感装置不受污染是一项关键的任务^[10-12]。虽然利 用环氧树脂改性氰酸酯已有诸多研究报告,但多数 限于高含量添加环氧树脂^[13-14]。有研究表明,当环 氧树脂含量过多时,材料性能会发生弱化,不利于其 在特殊领域的应用^[15-16]。特别是当环氧树脂含量超 过10%,性能的改善程度将变得缓慢,并且部分性能 会严重下降^[17]。

本文通过在氰酸酯预聚体中添加低含量环氧树脂 AG80 和苄基二甲胺(BDMA)催化剂,以期达到改善氰酸酯真空逸气性能的目的,同时评估吸湿、力学性能和耐热性能。

1 实验

1.1 实验原料

具体原料见表1。

	表1	实验原料
Tab. 1	Expe	erimental materials

	-	
材料	规格	厂家
双酚A氰酸酯预聚体	本 工业级	扬州天启新材料股份有限公司
环氧树脂AG80	工业级	上海树脂厂有限公司
苄基二甲胺	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司

1.2 改性氰酸酯树脂的制备

利用低含量环氧树脂 AG80 和 BDMA 改性氰酸 酯树脂,各组分质量比如表2所示,并将不同的改性 体系命名为 BADCy-1 和 BADCy-2。具体制作方法 为:将双酚A氰酸酯预聚体倒入烧杯中加热至80℃, 按表中所示加入不同质量比的环氧树脂 AG80 和 - 50 - BDMA,在100 ℃继续加热搅拌2h,随后放入真空干燥箱中,在80 ℃下抽真空20 min 脱泡,最后按照140 ℃/2 h+160 ℃/2 h+180 ℃/3 h的固化制度制备树脂浇铸体。

Tah 2	The r	atio of modified cyanate ester
	表2	改性氰酸酯的配比

		-	
材料	双酚A氰酸酯 预聚体/g	环氧树脂 AG80/g	BDMA/g
BADCy	100	-	-
BADCy-1	95	5	0.1
BADCy-2	92	8	0.1

1.3 性能测试

FT-IR测试:利用 Nicolet 8700 FT-IR 光谱仪表 征三种预聚体及固化产物的结构。波数范围是400~4000 cm⁻¹,分辨率为4 cm⁻¹,扫描次数为32次。

DSC测试:采用TA公司DSC25差示扫描量热仪 分析三种改性预聚体的热效应。测试条件为: 10 ℃/min的升温速率,50 mL/min的N₂流量保护和 50~380 ℃的温度范围。

流变性能测试:利用HAAKE旋转流变仪表征三 种改性预聚体在200℃等温条件下的流变行为。采 用直径为25 mm的平行板夹具,取适量预聚物置于 圆盘中央的样品台上,将上下圆盘间距调节为1 mm。 所有样品均采用1 Hz频率和0.5%应变。

真空逸气测试:根据标准QJ 1558A—2012《真空 条件下材料挥发性能测试方法》对三种氰酸酯材料 的真空逸气性能进行测试。

吸水率测试:根据标准GB/T 1034—2008《塑料 吸水性的测定》测定氰酸酯材料的吸水率。本实验 采用23°C水中吸水量的测定方法。

力学性能测试:根据标准GB/T 2567—2021《树 脂浇铸体性能测试方法》对氰酸酯浇铸体的拉伸强 度/模量、弯曲强度/模量和压缩强度/模量在万能试验 拉力机上进行测试。

热失重测试:热失重测试在STA449F5热重分析仪 上进行,每组样品取2~5 mg,升温速率为10 ℃/min,N₂ 流量为50 mL/min,温度范围为室温至800 ℃。

2 结果与讨论

2.1 低含量环氧树脂改性氰酸酯的FT-IR

三种预聚体和固化产物的红外光谱结果如图1 和图2所示,主要官能团的吸收峰如表3所示。由图 1可知,相较BADCy预聚体,BADCy-1和BADCy-2在 910 cm⁻¹处的伸缩振动峰有所增加,这是由于环氧基 团比例增加以及氰酸酯与环氧树脂发生化学反应, 生成带环氧基团的醚键所致。由图2可知,预聚体固

宇航材料工艺 http://www.yhclgy.com 2024年 第1期

化后,2270/2236 cm⁻¹处的氰酸酯基团的伸缩振动 峰急剧减小,915 cm⁻¹处的环氧官能团密度有所下 降。与此同时,1568和1369 cm⁻¹处的谱带峰明显增 加,1680 cm⁻¹处的谱带强度也有所增加。1568和 1680 cm⁻¹处的特征峰分别与三嗪环和恶唑啉环的振 动有关。1369 cm⁻¹特征峰是由氰酸酯中—0—片段 的吸收引起的。在1750 cm⁻¹处的特征峰急剧增加, 这是恶唑烷酮环振动引起的。



图 1 BADCy、BADCy-1和BADCy-2预聚体的FT-IR 谱图





图 2 BADCy、BADCy-1和BADCy-2固化物的FT-IR 谱图

Fig. 2 FT–IR spectra of the BADCy, BADCy–1 and BADCy–2 cured materials



官能团	$\sigma/{ m cm}^{-1}$
—OCN	2 270/2 236
三嗪环	1 568/1 369
环氧基团	915
恶唑啉环	1 680
恶唑烷酮	1 750

2.2 低含量环氧树脂改性氰酸酯的热效应

图 3为 BADCy、BADCy-1和 BADCy-2预聚体在 200°C时的等温流变曲线,凝胶时间如表4所示。可 宇航材料工艺 http://www.yhclgy.com 2024年 第1期 以得出结论,随着环氧树脂含量的增加,达到凝胶点的时间减少,说明AG80对BADCy的多环三聚化具有较强的催化作用。DSC曲线也可以证实这一结果(图4),当环氧树脂AG80的质量分数为5%和8%时,改性BADCy的最大固化温度分别降低了20和45℃。低含量环氧树脂在整个固化阶段可以理解为起到了催化氰酸酯固化的作用,同时BMDA是一种 叔胺类固化剂,会催化环氧基团开环,加快环氧树脂 与氰酸酯基团之间的反应。



Fig. 3 Isothermal rheology of cyanate esters modified by epoxy resin (200 °C)



Fig. 4 DSC curves of cyanate esters modified by epoxy resin

表4 环氧树脂改性氰酸酯在200 ℃的凝胶时间 Tab. 4 Gel time of cyanate ester modified by cyanate ester

at 200 °C

材料	凝胶时间/s	峰值温度/℃
BADCy	4 028	229
BADCy-1	3 574	209
BADCy-2	3 209	184

2.3 环氧树脂改性氰酸酯的真空逸气特性

2.3.1 逸气模型

为了更好地理解逸气过程,首先对气体在固体中的扩散进行理论分析。一维气体在固体中的扩散可以用菲克(Fick)定律描述:

-51 -

$$D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t} \tag{1}$$

式中,D为扩散系数,C为气体的体积浓度,取决于气体种类和温度。

假设有一块截面均匀、厚度为*d*的平板,逸出气体的初始浓度是均匀的,在固体表面的气体被释放。 当初始浓度为*C*₀时,初始条件和边界条件为:

$$C = C_0, 0 \le x \le d, t = 0 \tag{2}$$

且在任意时刻
$$t > 0, x = 0$$
或 $x = d$ 时,
 $C = 0$ (3)

在式(3)中,假设真空水平程度很高,以至于物体表面吸附作用可以忽略不计,使表面浓度为零。 在短时间内,通过在误差函数^[18]中引入相似度变量 $\eta = x/(4Dt)^{12}$,即可得到解:

$$C(x,t) = C_0 \operatorname{erf}\left(x/2\sqrt{Dt}\right) \tag{4}$$

逸气速率 q_{out} 可以表示为:

$$\eta_{\text{out}} = -D \frac{\partial C}{\partial x} |_{x=0}$$
(5)

根据式(4)和(5)可得短时间内的逸气速率为:

$$q_{\rm out,s} = C_0 (D/\pi t)^{1/2}$$
 (6)

过了逸气初始阶段后,出现了尺寸效应。使用 变量分离法^[18]可得到有限尺寸时式(1)的解:

$$C(x,t) = C_0 \frac{4}{\pi} \sum_{0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \frac{\pi (2n+1)x}{d} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2}{d^2} Dt\right]$$
(7)

第一个指数项不可忽略,所以式(7)可以近 似为:

$$C(x,t) = C_0 \frac{4}{\pi} \sin \frac{\pi x}{d} \exp(-\frac{\pi^2}{d^2} Dt)$$
(8)

因此,有限尺寸的逸气率可以表示为:

$$q_{\text{out,l}} = \frac{4C_0 D}{d} \exp\left(-\frac{\pi^2}{d^2}\right) Dt$$
 (9)

该公式适用于逸气出现时间较迟的情况($t > d^2/D$)。需要注意的是,逸气速率在初始阶段随着 $t^{-1/2}$ 缓慢下降,经过一段时间后,以exp(-Dt)的函数下降。

2.3.2 总质量损失(TML)分析

三种改性氰酸酯材料的真空逸气性能如表5所示。 通过对比三种氰酸酯材料的实验数据可知,改性氰酸 酯的总质量损失(TML)和可凝挥发物(CVCM)均有所 降低,其中BADCy-1材料的TML和CVCM达到最低, 分别为0.41%和0.03%,比纯BADCy材料降低了25%。

氰酸酯树脂自身具有较低的总质量损失,这是因 为氰酸脂固化后内部含有大量的苯环、三嗪环等基团, 且具有较大的交联密度,致使固化物结构致密,材料的 - 52 --

表5 BADCy与BADCy-1、BADCy-2的总质量损失率 (TML)和可凝挥发物(CVCM)

Tab. 5 The TML and CVCM of the BADCy, BADCy-1 and BADCy-2

材料	总质量损失率/%	可凝挥发物/%
BADCy	0.55	0.04
BADCy-1	0.41	0.03
BADCy-2	0.47	0.04
国际标准	<1	< 0.1

总质量损失相对较小,表现出对真空环境的不敏感性。 但是氰酸酯树脂的自聚反应条件苛刻,产生的总质量 损失主要来自于未反应完全的小分子。

当纯氰酸酯树脂中加入环氧树脂可有效降低总质 量损失,主要是以下两个原因。首先,由DSC曲线(图 4)可知,加入环氧树脂可显著降低氰酸酯树脂的固化 温度,主要是因为环氧树脂在催化剂的作用下,环氧基 团开环后形成的羟基、胺基等官能团对氰酸酯的三嗪 环聚合反应起到催化作用,降低氰酸酯的固化温度,使 得固化程度增加,减少未反应完全的小分子数量。

由于DSC曲线中下方的面积与固化度呈正相关 关系,因此定义α在任意时刻的固化度,也即:

$$\alpha = \frac{\Delta H}{\Delta H_0} \tag{10}$$

式中, ΔH 为任意时刻的焓变, ΔH_0 是固化反应的总焓 变。因此对图4中的三个曲线进行积分,以温度为横 坐标,以1- α 为纵坐标得到固化度曲线(图5)。





由图 5 可知,固化反应发生在 180 ℃附近,固化 程度 BADCy-2>BADCy-1>BADCy,结果与我们上 述分析的一致。同时根据曲线也可以看出,当温度 超过 300 ℃,含有环氧树脂的 BADCy-1和 BADCy-2 体系固化程度趋近于 100%,纯 BADCy树脂体系尚未 反应完全。当环氧树脂含量增加时,总质量损失略 有增大。这主要是因为环氧树脂中含有较多的链状

宇航材料工艺 http://www.yhclgy.com 2024年 第1期

结构,当其含量增大时,固化形成的交联网络结构会导致材料致密性下降,其带来的不良影响占据主导地位。因此BADCy-2的TML大于BADCy-1。 2.3.3 可凝挥发物(CVCM)分析 由于逸出的小分子包括可凝挥发物和不可凝挥发物,因此当TML降低时,相对应的CVCM也表现出降低的趋势。同时氰酸酯与环氧树脂的反应类型属于加成聚合反应(图6),反应过程中不会有小分子逸出。



Fig. 6 Chemical reaction equation of cyanate ester with epoxy resin

通过傅里叶变换红外光谱分析收集到的可凝挥发物组成,以评估所制备的氰酸酯材料中逸气和最终可 凝物质的潜在来源。通过分析收集到的三种氰酸酯材料的可凝挥发物组分,得到如图7所示的FT-IR光谱。





在3300~3600 cm⁻¹波数区域出现的宽峰与羟基的 伸缩振动有关,而1000~1100 cm⁻¹附近的峰则与C— O键的弯曲有关。这样的现象表明水蒸气和碳氧化物 是逸出气体的主要成分。在2850和2950 cm⁻¹处发现 了几个吸收带,这是C—H键伸缩振荡的特征。1600 cm⁻¹附近的峰代表了C——C的拉伸振动,—NHCO的 C——O的拉伸振动和—NH₂的N—H弯曲振动。1400 cm⁻¹处的O—H和酰胺基的拉伸振动。因此,材料中的 水蒸气、碳氧化物和氮氧化物是最主要的逸气产物。 宇航材料工艺 http://www.yhclgy.com 2024年 第1期

2.4 低含量环氧树脂改性氰酸酯的吸水率

BADCy、BADCy-1和BADCy-2的吸湿曲线如图8 所示。其中BADCy材料的吸水率最高。当AG80的质量分数为5%和8%时,改性BADCy材料的吸湿率随AG80 含量的增加而略有下降,其中BADCy-1的吸水率最低。 对于聚合物材料而言,水分子主要通过两种途径存在 于聚合物中,一种是与极性基团结合,另一种是存在于 聚合物自由体积内。氰酸酯与环氧树脂的反应过程中 由于生成三嗪环和恶唑烷酮环等结构,其自由体积和 极性不同共同作用导致吸水率的变化。





2.5 低含量环氧树脂改性氰酸酯的力学性能

表6为三种氰酸酯材料的力学性能,可以看出, 随着AG80含量的增加,BADCy-1和BADCy-2的力 - 53 - 学性能均有所提高。其中BADCy-2的力学性能更加 优异,拉伸强度和弯曲强度分别提高了30%和20%。 力学性能的提高主要是因为纯氰酸酯中的三嗪环交 联密度大,分子作用力强,固化后的材料在宏观上表 现为脆性。加入环氧树脂后,生成了恶唑烷酮结构 代替了刚性较大的部分三嗪环,形成的三维网络结 构有效降低了体系的交联密度,韧性得到提高,从而 改善了材料的力学性能。

	表6	BADCy和BADCy-1、BADCy-2的力学性能
Tab. 6	Mecha	anical properties of BADCy, BADCy–1 and BADCy–2

材料	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa	压缩强度/MPa	压缩模量/GPa
BADCy	57	2.7	123	3.0	135	3.2
BADCy-1	66	2.9	137	3.2	149	3.3
BADCy-2	74	3.0	148	3.3	152	3.4
BADCy-2的提高率/%	30	11	20	10	13	6

2.6 低含量环氧树脂改性氰酸酯的耐热性能

BADCy、BADCy-1和BADCy-2的热失重曲线如 图9所示,失重达到5%和10%的温度如表7所示。



图 9 BADCy与BADCy-1、BADCy-2的热失重曲线 Fig. 9 TGA curves of BADCy, BADCy-1 and BADCy-2

表7 BADCy和BADCy-1、BADCy-2失重达5%和10%时 的温度

Tab. 7 Temperature at the 5% and 10% weight loss rate of BADCy, BADCy–1 and BADCy–2

材料	$T_{\rm d}^5/^\circ C$	$T_{\rm d}^{10}$ /°C
BADCy	408	433
BADCy-1	403	428
BADCy-2	398	426

可以得出结论,三种氰酸酯材料在300°C之前发 生的失重不明显,均小于1%。显著的失重发生在 400~600 ℃间,这主要是由聚合物链的降解引起的。 将失重5%的温度定义为初始降解温度(IDT),并与 失重达到10%的温度进行比较。由表7的结果可知, BADCy的IDT高于改性的BADCy-1和BADCy-2,且 环氧树脂含量越多,IDT越小。当三种材料的失重达 到10%时,温度变化趋势与IDT基本一致。耐热性 能的下降主要是因为环氧基团与氰酸酯基团生成的 恶唑烷酮结构代替了部分三嗪环结构,而恶唑烷酮 - 54 - 的耐热性低于三嗪环结构,因此随着环氧树脂含量 的增加,材料的耐热性能呈现下降趋势。

3 结论

通过在氰酸酯预聚体中添加低含量环氧树脂 AG80和催化剂苄基二甲胺,制备了两种改性氰酸酯 材料,研究了低含量环氧树脂改性氰酸酯预聚体的 微观结构、热效应真空逸气特性、力学性能和吸水 率,并建立了气体扩散数学模型,有助于理解气体逸 出的变化趋势。结果表明低含量环氧树脂在整个固 化阶段可以理解为起到了催化氰酸酯固化的作用, 减少小分子的产生,从而改善真空逸气性能。通过 对比试验,可以得出结论,当AG80的质量分数为5% 时,改性氰酸酯材料的总质量损失(TML)、可凝挥发 物(CVCM)和吸水率性能最优,为0.47%、0.04%和 0.66%。当AG80的质量分数为8%时,力学性能要 优于质量分数为5%的体系。这主要归因于三嗪环 与环氧基团生成的恶唑烷酮结构有关。热失重测试 表明,随着环氧树脂含量的增加,材料的耐热性能 下降。

参考文献

[1] CHEN P. Contamination effects due to space environmental interactions [C]//39th Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, Reno, NV, USA, 2001: 95.

[2] 霍肖蒙, 王帆, 姚卓君, 等. 热熔法预浸料用氰酸酯 树脂的性能[J]. 复合材料学报, 2020, 37(12): 3071-3078.

HUO X P, WANG F, YAO Z J, et al. Properties of cyanate ester resin for hot melt prepreg [J]. Acta Materiae Composite Sinica, 2020, 37(12): 3071-3078.

[3] 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.

HOU Y, XU Z C, HUANG C, et al. Preparation and properties of high performance cyanate ester resins for radome [J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(2): 7–13.

[4]梁垠, 兰天, 郭世峰, 等. 基于乙炔基封端酰亚胺和 氰酸酯树脂的互穿网络聚合物[J]. 北京航空航天大学学报,

宇航材料工艺 http://www.yhclgy.com 2024年 第1期

2021,47(5):977-982

LIANG Y, LAN T, GUO S F, et al. Interpenetrating polymer networks derived from ethynyl-terminated imide oli gomers and cyanate ester [J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2021, 47(5): 977–982.

[5] FINK J K. Reactive Polymers: Fundamentals and Applications: A Concise Guide to Industrial Polymers[M]. New York: William Andrew, 2017.

[6] CHEN X, LIANG G, GU A, et al. Flame retarding cyanate ester resin with low curing temperature, high thermal resistance, outstanding dielectric property, and low water absorption for high frequency and high speed printed circuit broads [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(6): 1806–1815.

[7] 冯伟泉. 航天器材料空间环境适应性评价与认定准则研究[J]. 航天器环境工程, 2010, 27(2): 139-143.

FENG W Q. Evaluation and validation of space environmental applicability of spacecraft materials [J]. Spacecraft Environment Engineering, 2010, 27(2): 139–143.

[8] 黄本诚, 童靖宇. 空间环境工程学[M]. 北京: 中国 科学技术出版社, 2010.

HUANG B C, TONG J Y. Space Environment Engineering [M]. Beijing: Science and Technology of China Press, 2010.

[9] LEE B L, HOLL M W. Effects of moisture and thermal cycling on in-plane shear properties of graphite fibre-reinforced cyanate ester resin composites [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 1996, 27(11): 1015–1022.

[10] KHASSANCHINE R H, GRIGOREVSKIY A V, GALYGIN A N. Simulation of outgassing processes in spacecraft coatings induced by thermal vacuum influence [J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 2004, 41(3): 384–388.

[11] 赵小虎, 沈志刚, 邢玉山, 等. 空间环境分子污染 对航天器的影响[J]. 航空学报, 2009, 30(1): 159-164.

ZHAO X H, SHEN Z G, XING Y S, et al. Effect of

molecular contamination on spacecraft [J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica, 2009, 30(1): 159–164.

[12] 斯沃曼. 低地球轨道(LEO)航天器材料选用指南 [M]. 北京:中国宇航出版社, 2011.

SWARMAN E M. Space Environmental Effect on Spacecraft: Leo Materials Selection Guide [M]. Beijing: China Astronautic Publishing House, 2011.

[13] 吴金剑,谢佳武,王志娟,等.F-48环氧树脂改性 双酚A型氰酸酯树脂的研究[J].材料导报,2014,28(14): 91-94.

WU J J, XIE J W, WANG Z J, et al. Study of F-48 epoxy resin modified bisphenol a cyanate ester resins [J]. Materials Reports, 2014, 28(14): 91-94.

[14] 陈青,魏伯荣,宫大军,等. 氰酸酯改性环氧树脂的研究[J]. 绝缘材料,2012,45(1):49-51.

CHEN Q, WEI B R, GONG D J, et al. Epoxy resin modified by cyanate ester [J]. Insulating Materials, 2012, 45 (1): 49-51.

[15] 洪旭辉, 李亚锋. 氰酸酯改性环氧树脂耐热性研究 [J]. 热固性树脂, 2009,24(5): 14-16.

HONG X H, LI Y F. Study on the thermal properties of cyanate ester modified epoxy resin [J]. Thermosetting Resin, 2009,24(5): 14–16.

[16] 梁岩, 杨澜义, 陈铁, 等. 环氧树脂改性酚醛型氰 酸酯树脂的研究[J]. 纤维复合材料, 2017, 34(3): 17-20.

LIANG Y, YANG L Y, CHEN T, et al. Study of epoxy resin modified novolac cyanate ester resin [J]. Fiber Composites, 2017, 34(3): 17–20.

[17] REN P, LIANG G, ZHANG Z. Epoxy - modified cyanate ester resin and its high-modulus carbon-fiber composites [J]. Polymer composites, 2006, 27(4): 402-409.

[18] POIRIER D R, GEIGER G H. Conduction of Heat in Solids[M]. New York:Springer International Publishing, 2016.