

树脂基复合材料在雷达天线罩领域的应用及发展

王 飞¹ 石佩洛²

(1 海军驻南京地区电子设备军事代表室,南京 210012)

(2 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

摘 要 综述了国内外树脂基复合材料在雷达天线罩领域的应用和发展现状,介绍了现代高性能雷达天线罩的介电、力学、耐环境等性能要求,不同材料体系的特点,树脂的改性方法和效果。对比了四种复合材料体系的介电性能,重点介绍了石英/氰酸酯体系的性能和耐环境考核试验。

关键词 天线罩, 复合材料, 环氧, 氰酸酯

中图分类号:TB332

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2017.02.003

Application and Development of Resin Matrix Composites for Radomes

WANG Fei¹ SHI Peiluo²

(1 Navy Stationed in Nanjing Area of Military Representative of Electronic Device, Nanjing 210012)

(2 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract The application and development of resin matrix composites for radomes are reviewed. The dielectric, mechanical and environmental property required for advanced radomes are presented, and various material systems are compared. Quartz/cyanate ester composite system's properties and environmental properties are presented in particular.

Key words Radome, Composites, Epoxy, Cyanate ester

0 引言

在航天和电子设备等领域,复合材料除了作为结构材料外,有一些兼有高频介电性能和力学性能的结构/透波一体化复合材料,是制备雷达罩不可替代的材料。天线罩的蒙皮透波材料通常是玻璃类纤维(E玻璃布、D玻璃布、S玻璃布、石英布等)作为增强材料的树脂基(环氧、氰酸酯、酚醛、双马等)复合材料^[1-6]。

本文综述了国内外结构/透波一体化树脂基复合材料在雷达天线罩领域的研究发展现状,重点介绍了石英/氰酸酯体系的应用发展情况。

1 雷达天线罩材料的性能要求

天线罩材料为了达到设计要求和功能的实现,除了满足结构质量、寿命和工艺性等要求外,还应满足介电性能、力学性能和耐环境性能等特殊要求。

(1)介电性能。材料的介电性能 ϵ 和 $\tan\delta$ 是天线罩材料的核心性能。 $\tan\delta$ 体现了材料将透过其中的电磁能转化为热能的比例,这个比例越高,电磁能损耗就越大,材料温度升高越显著,进一步引起介电

和力学性能的下降。 ϵ 与材料的透波率有负相关的关系。因此,在满足一定力学性能的前提下,一般要求材料的 ϵ 和 $\tan\delta$ 都要尽可能的小。高性能雷达天线罩要求 $\epsilon < 3.5$ (10 GHz), $\tan\delta < 0.006$ 。

(2)力学性能。高性能雷达天线罩要求材料的拉伸强度 >400 MPa,拉伸模量 >19 GPa,压缩强度 >350 MPa,压缩模量 >18 GPa。

(3)耐环境性能。高性能雷达天线罩要求材料在高温、低温、交变湿热、盐雾、霉菌等环境条件下,性能无明显变化,仍需满足指标要求。

2 雷达天线罩材料体系

2.1 增强材料

目前,雷达天线罩蒙皮用树脂基复合材料的增强材料主要有玻璃纤维、芳纶纤维、石英纤维和聚乙烯纤维等,各种纤维的性能对比见表1。

芳纶纤维具有高强度和高模量,但芳纶易吸潮,影响介电性能。高模量聚乙烯纤维(Spectra 1000)的介电性能优异,另外具有低密度、高强度、高模量等优势,但是纤维与树脂的界面结合差,影响了复合材料

收稿日期:2017-01-03

第一作者简介:王飞,1982年出生,硕士,主要从事相控阵雷达制造工作。E-mail:16598842@qq.com

最终性能的发挥。玻璃纤维是传统雷达天线罩最常用的增强材料,有 E-玻纤,S-玻纤,M-玻纤,D-玻纤等。其中 D-玻纤介电性能最好,但是力学性能较差;S-玻纤的力学性能优异,使用较为广泛。石英纤维虽然价格较高,但是 $\tan\delta$ 最低,目前国外先进天线罩大多已采用石英纤维作为增强材料^[5]。

表 1 常用纤维性能表

Tab. 1 Properties of some fibers

品 种	密度 /g·cm ⁻³	拉伸强度 /GPa	弹性模量 /GPa	ϵ (10GHz)	$\tan\delta$ (10GHz)
E 玻璃	2.54	3.50	73.5	6.10	0.0038
S 玻璃	2.49	4.66	82.9	5.20	0.0068
M 玻璃	2.49	3.70	91.6	7.00	0.0039
D 玻璃	2.16	2.45	52.5	4.00	0.0026
石英	2.20	3.60	78.0	3.80	0.0002
高硅氧	2.20	2.50	73.5	4.00	0.0048
Kevlar 49	1.45	3.60	131.0	3.80	0.0015
Spectra 1000	0.97	3.00	172.4	2.23	0.0004

2.2 树脂基体

雷达天线罩蒙皮用复合材料的树脂基体及其性能见表 2。

表 2 几种透波树脂基体的典型性能

Tab. 2 Properties of typical resins

品 种	ϵ (10GHz)	$\tan\delta$ (10GHz)/10 ⁻³
环氧树脂(EP)	3.0~3.4	10~30
氰酸酯树脂(CE)	2.7~3.2	4~10
不饱和聚酯树脂(UP)	2.7~3.2	5~20
聚酰亚胺(PI)	2.7~3.2	5~8
有机硅树脂	2.8~2.9	2~6
聚四氟乙烯(PTFE)	2.1	0.4
双马来酰亚胺树脂(BMI)	2.8~3.2	5~7
聚醚醚酮(PEEK)	3.2	3
酚醛树脂	3.1~3.5	30~37

传统树脂基体主要有酚醛树脂、环氧树脂和不饱和聚酯树脂,其中环氧树脂具有优良的工艺性和粘接性以及优异的力学性能,因而成为使用最为广泛的树脂基体材料。近年来由于先进雷达天线罩对全频带、低介电损耗、耐高温,耐候性等性能要求的不断提升,天线罩需要抵抗更加恶劣的环境,尤其是高温环境。对于在 100 GHz 频率附近工作的雷达罩,一般要求基体树脂的 $\epsilon < 3.5$, $\tan\delta < 0.006$, $T_g > 150^\circ\text{C}$, 并且具有优良的耐湿热性能。环氧树脂不能同时满足这些要求。介电性能更好、耐环境性能更优的高性能树脂基体材料的实现一方面是通过传统环氧树脂基体材料的改性来实现,另一方面通过选用一些先进树脂基体,例如氰酸酯树脂、双马来酰亚胺树脂和聚酰亚胺树脂等^[7]。

环氧树脂的改性以降低 ϵ 和 $\tan\delta$ 同时提升材料耐热性为目标。Hwang 等^[8]采用双环戊二烯改性环氧树脂,改性后树脂的 ϵ 由 3.70 降低至 2.63, $\tan\delta$ 由 0.020 4 降低至 0.010 4,吸水率由 1.98% 降低至 0.65%。Lin 等^[9]采用一种含苯并噁嗪的炔醚类分子作为固化剂,固化物中高极性的羟基基团数量大幅度降低,改性树脂的 ϵ 低至 2.62。Yu 等^[10]和任强等^[11]通过引入多面笼形聚倍半硅氧烷(POSS 用量为 3%~15% phr)降低了材料的 ϵ 和 $\tan\delta$ 同时大幅改善了耐热性。值得注意的是,关于各种改性后的环氧树脂的黏度变化及操作工艺性的报道较少,并且 $\tan\delta$ 仍然大于 0.01,高于氰酸酯等高性能树脂基体。

氰酸酯树脂分子结构以氰酸酯官能团($-\text{OCN}$)为特征。这种结构的树脂在固化反应中可以生成稳定的三嗪环(Triazine)网状结构,赋予其极低的 ϵ 和 $\tan\delta$,并且性能对频率和温度的变化不敏感,具有较宽的频带使用范围。美国的 SATCOM 是较早使用氰酸酯作为主体树脂基体的现代高频透波天线罩。

氰酸酯树脂的交联密度大导致材料脆性较大。针对氰酸酯材料的改性主要以改善其力学性能的同时保持其 ϵ 和 $\tan\delta$ 为目标。研究较为成熟的改性方法是与环氧共混改性^[12]以提升其工艺性,与双马来酰亚胺共混改性^[13]以提升其耐热性。Krishnadevi 等^[14]通过有机-无机复合的六(氨基苯基)环三磷腈改性氰酸酯,改性后 $\tan\delta$ 由 0.005 下降至 0.001。Devaraju 等^[15]利用 15% 的介孔氧化硅作为增强材料加入氰酸酯树脂,复合材料的 ϵ 降低至 2.11。

国外透波材料用氰酸酯树脂体系有 BASF 公司的 5575-2, Fiberite 公司的 X54-2, Hexcel 公司的 HX 1584-3, Dow 化学公司的 XU-71787 等。国内氰酸酯树脂体系有航天材料及工艺研究所研制的 701 氰酸酯树脂体系,该体系满足热熔预浸料用树脂工艺要求, $\epsilon = 2.8$, $\tan\delta = 0.009$, $T_g = 205^\circ\text{C}$, 22°C 水中浸泡 40 d 的吸水率仅为 0.73%。

2.3 复合材料

随着雷达天线罩工作频率(X 波段或以上)的升高,特别是隐身天线罩的需求,传统的蒙皮透波材料(高强玻璃布增强环氧树脂体系)已不能满足高透过、低反射、耐高功率的要求,石英/氰酸酯体系就应运而生,可以满足现代高性能天线罩的需求。

国外复合材料产品如 BASF 公司的石英纤维/氰酸酯复合材料天线罩,其综合性能优异。与传统环氧树脂天线罩相比,其 ϵ 降低了 75%, $\tan\delta$ 降低了 10%,另外具有更低的吸水率,因此湿态介电性能更加优异^[2]。

目前国外已经商品化的预浸料树脂主要有 Hexcel 公司的 M22, Bryte 公司的 EX-1515、EX-1505 等。国内产品有航天材料及工艺研究所的 QWB/701 系列石英布/氰酸酯预浸料及复合材料,耐 180℃ 高温,

介电性能优异,已经在某些型号上得到了应用。

图 1 列出航天材料及工艺研究所生产的石英布或高强玻璃布作为增强材料,氰酸酯或环氧树脂作为树脂基体,组合得到 4 种复合材料的介电性能对比。

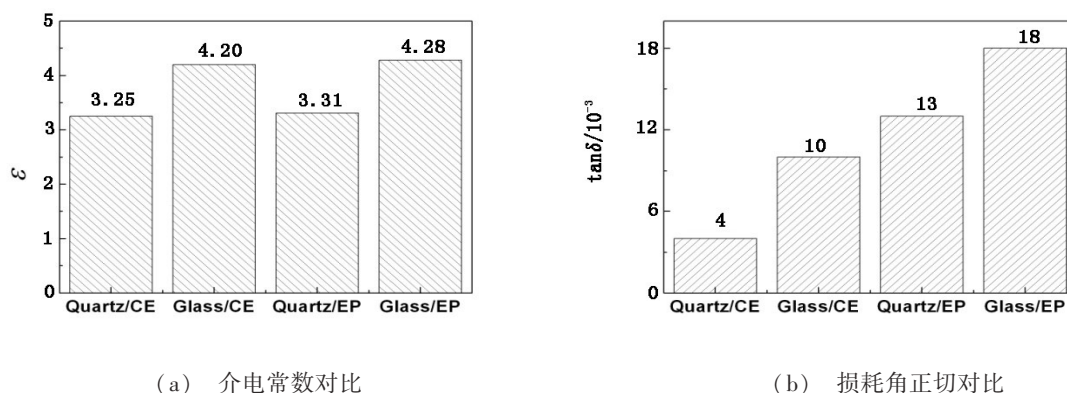


图 1 四种雷达天线罩用复合材料的介电性能对比

Fig. 1 Dielectric properties of four composites

通过对比可以看出,增强材料和树脂基体的选择均对介电常数和损耗角正切有较大的影响。氰酸酯树脂基复合材料的 $\tan\delta$ 均显著小于环氧树脂基复合材料;石英布增强复合材料 ϵ 均显著小于玻璃布增强复合材料。QWB/701 系列石英布/氰酸酯复合材料的介电性能最为优异;与传统产品玻璃布/环氧复

合材料相比, ϵ 降低了 24%, $\tan\delta$ 降低了 78%。该复合材料的介电常数满足 3.28 ± 0.15 ,损耗角正切值满足 ≤ 0.006 的要求,符合天线罩用蒙皮材料电性能要求。表 3 结果表明,QWB/701 系列石英/氰酸酯复合材料的力学性能同样满足高性能天线罩材料力学性能设计要求。

表 3 QWB/701 复合材料常温干态力学性能

Tab. 3 Mechanical properties of QWB/701 composites

方向	数据来源	拉伸		压缩		弯曲		层剪强度 /MPa
		强度/MPa	模量/GPa	强度/MPa	模量/GPa	强度/MPa	模量/GPa	
经向	设计值	>400	>19	>350	>18	>450	>19	>45
	实测值	741	22.6	555	24.6	877	20.2	70.1
纬向	设计值	>350	>18	>300	>17	>400	>18	>45
	实测值	649	22.8	493	24.1	736	19.7	64.1

QWB/701 系列石英/氰酸酯复合材料经过了一系列环境试验的考核验证。结果表明该复合材料在高/低温、交变湿热(参照 GJB150.9A—2009 标准)、盐雾(参照 GJB150.11A—2009 标准)、水煮(参照 GJB150.10A—2009 标准)和介质(参照 GB3857—2005 标准,采用液压油和燃油)环境试验后其力学性能和介电性能具有较好的性能保持率,均满足高性能天线罩材料的设计要求。参照 GJB150.10A 标准进行了黑曲霉、黄曲霉、杂曲霉、绳状青霉和球毛壳霉共计五种霉菌试验。结果表明恒温恒湿环境下经 28 d 试验后,未发现孢子生长,级别为 0 级。说明该复合材料具有良好的抗霉菌性能,满足天线罩材料的设计要求。

综上所述,QWB/701 系列石英/氰酸酯复合材料

的力学性能、介电性能及环境性能均满足高性能天线罩制造材料设计要求。

3 结语

现代高性能雷达天线罩对树脂基复合材料提出了更高的要求。随着雷达天线罩工作频率的升高,特别是隐身天线罩的需求,对天线罩材料的介电性能和耐高温性能提出了更高的要求。石英布/氰酸酯体系应运而生,可以满足现代高性能天线罩的需求。

参考文献

[1] 肖卫东,黄一清,蔡正燕. 潜用雷达天线罩材料及成型工艺研究[J]. 造船技术,2013(5):24-25.
 [2] 艾涛,王汝敏. 航天透波材料最新研究进展[J]. 材料导报,2004,18(11):12-15.
 [3] 姜勇刚,张长瑞,曹峰,等. 高超音速导弹天线罩透波材料研究进展[J]. 硅酸盐通报,2017,26(3):500-505.

[4] 高晓菊,王红洁. 高温微波功能复合材料研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2007,26(5):975-979.

[5] 李金刚,曹茂盛,张永,等. 国外透波材料高温电性能研究进展[J]. 材料工程,2005(2):59-62.

[6] 袁海根,周玉玺. 透波复合材料研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2006,4(5):30-36.

[7] HAMERTON I. Chemistry and technology of cyanate ester resins[M]. London: Blackie Academic & Professional,1994: 59.

[8] HWANG H J, SU W H, CHUNG C L, et al. Low dielectric epoxy resins from dicyclopentadiene - containing poly (phenylene oxide) novolac cured with dicyclopentadiene containing epoxy[J]. Reactive and Functional Polymers, 2008,68(8): 1185-1193.

[9] LINC H, HUANG C M, WONG T I, et al. High- $\tan\delta$ and low-dielectric epoxy thermosets based on a propargyl ether-containing phosphinated benzoxazine[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2014, 52(9): 1359-1367.

[10] YU W, FU J, DONG X, et al. A graphene hybrid material functionalized with POSS: synthesis and applications in

low-dielectric epoxy composites [J]. Composites Science and Technology, 2014, 92: 112-119

[11] 任强,韩玉,李锦春,等. 低介电高耐热环氧树脂/聚苯醚/POSS 纳米复合材料[J]. 功能材料,2013, 44(9):1320-1323.

[12] 杜谦,张学军. 环氧树脂改性氰酸酯树脂的研究[J]. 塑料科技,2010(6):31-35.

[13] HWANG H J, SHIEH J Y, LI C H, et al. Dielectric and thermal properties of polymer network based on bismaleimide resin and cyanate ester containing dicyclopentadiene or dipentene [J]. Appl Polym Sci, 2007,103(3):1942-1951

[14] KRISHNADEVI K, GRACE A N, ALAGAR M, et al. Development of hexa (aminophenyl) cyclotriphosphazene-modified cyanate ester composites for high-temperature applications [J]. High Performance Polymers, 2013,24(5):405-417

[15] DEVARAJU S, VENGATESAN M R, SELVI M, et al. Mesoporous silica reinforced cyanate ester nanocomposites for low dielectric applications [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2013, 179: 157-164.

(上接第4页)

[21] 孟宪东. 丁腈/石棉/SiO₂ 绝热材料性能的改进[J]. 固体火箭技术,1999,22(2):56-60.

[22] 白湘云,王立峰,吴福迪. 耐烧蚀填料对三元乙丙橡胶内绝热材料性能的影响[J]. 宇航材料工艺,2004,34(4):25-28.

[23] 时圣波,梁军,刘志刚,等. 高硅氧/酚醛复合材料烧蚀环境下的吸热机理[J]. 固体火箭技术,2013,36(1):113-118.

[24] BOURY D, et al. Ariane 5 SRM nozzle evolution[R]. AIAA 2002-4193.

[25] RAJAMOCHAN A, et al. Development of nozzle for PSLV booster. AIAA, 91-2588.

[26] BOURY D, et al. P80 nozzle development & qualification synthesis[R]. AIAA, 2008-4968.

[27] BOURY D, et al. From P80 nozzle demonstration to A5 SRM nozzle evolution[R]. AIAA, 2007-5811.

[28] MARCO BIAGIONI, et al. P80 FW SRM-new technologies for solid rocker motor-status of development [R]. AIAA, 2004-4220.

[29] E. GAUTRONNEAU, et al. Vega program - the P80 FW SRM nozzle[R]. AIAA, 2004-4219.

[30] Gautronneau E, Boury D, Chevrollier A, et al. P80 Nozzle Low Cost Technologies[C]. IAC-06-C4. 2. 5, 2006.

[31] SCOCCIMARRO D, et al. Zefiro 40 solid rocket motor: from a technological demonstrator to vega evolution flight stage [R]. AIAA 2015-3877.

[32] DI TRAPANI C, et al. Zefiro 40 solid rocket motor technological and programmatic development status [R]. AIAA 2014-3890.

[33] 刘遗冰,胡涛,董大州,等. 薄壁复合模压制工艺对产品界面影响研究[J]. 高科技纤维与应用,2013,38(4):38-41.

[34] 郭亚林,刘毅佳,李瑞珍,等. 固体发动机喷管扩张段斜向缠绕成型技术研究进展[J]. 宇航材料工艺,2014,44(3):12-15.

[35] 郭亚林. 缠绕参数对斜向缠绕布带相对变形率的影响[J]. 航天动力材料,2012(1):17-18.

[36] 郭亚林. 布带斜向缠绕方法研究[C]. 四院科技委材料与工艺专业组 2012 年度学术研讨会论文集, 2012.

[37] MICHEL BERDOYES, et al. A new ablative material offering nozzle design breakthroughs[R]. AIAA, 2011-6052.