

# 含硅芳炔树脂改性氰酸酯树脂的性能

叶清 袁莽龙 黄发荣

(华东理工大学特种功能高分子材料及相关技术教育部重点实验室, 上海 200237)

**文 摘** 将双酚E型氰酸酯(BEDCy)与含硅芳炔树脂(PSA)用溶液共混的方法制备了共混树脂(BEDCy/PSA);通过DSC和原位红外研究了共混树脂的固化反应,使用TGA和DMA表征了树脂的耐热性能;还考察了共混树脂的介电性能和力学性能。结果表明,PSA树脂能够降低BEDCy树脂的固化温度;随着PSA树脂的添加,氮气和空气氛围下共混树脂固化物的 $T_d^{5}$ 高于450℃,800℃的残留率分别在80%和19%以上;PSA树脂可以降低BEDCy树脂的介电常数和介电损耗。

**关键词** 含硅芳炔树脂,双酚E型氰酸酯,共混,介电性能

中图分类号:TB35

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2021.02.009

## Properties of Cyanate Ester Modified by Silicone-Containing Arylacetylene Resin

YE Qing YUAN Qiaolong HUANG Farong

(Key Laboratory of Specially Functional Polymeric Materials and Related Technology of Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

**Abstract** Bisphenol E cyanate ester (BEDCy) was blended with silicone-containing arylacetylene resin (PSA) to prepare a blended resin (BEDCy/PSA) via solution mixing and evaporation process. The curing reaction of the BEDCy/PSA was studied by DSC and in situ infrared monitoring, the heat resistance of the cured blended resins was characterized by TGA and DMA. The dielectric and mechanical properties of the cured blended resins were further evaluated. The results show that PSA can catalyze the curing reaction of BEDCy. With the addition of PSA resin, the temperature of 5% weight loss and residual yield at 800℃ of the cured blended resins under nitrogen and air atmospheres are higher than 450℃, 80% and 19%, respectively. The dielectric constant and dielectric loss of the cured BEDCy resin decreases upon addition of PSA resin.

**Key words** Silicone-containing arylacetylene resin, Bisphenol E cyanate ester, Blend, Dielectric properties

### 0 引言

氰酸酯树脂通常是指含有氰酸酯官能团(—OCN)的一类酚衍生物,具有良好的力学性能、耐热性能、低吸水性、低介电性能和低可燃性等,因而被广泛应用于航空航天和电子封装领域的透波材料、烧蚀材料和耐辐射材料等,氰酸酯基复合材料还可用作高温结构材料<sup>[1-3]</sup>。氰酸酯受热后发生三聚环化生成三嗪环网络结构,在无催化剂的条件下这种交联反应需要高于250℃的高温<sup>[4]</sup>。但在高固化温度下,由于光学仪器和电子元件的尺寸稳定性的下降,可能会产生变形和残余应力<sup>[5]</sup>。氰酸酯树脂不能在低温下完全固化,强极性—OCN基团保留在未聚合

的单体中,导致氰酸酯固化物的介电性能、耐热性和机械性能下降,从而限制了它们在电子产品和高温条件下的应用。郭颖等<sup>[6]</sup>采用二烯丙基双酚A和二苯甲烷型马来酰亚胺与双酚A型氰酸酯(BADCy)共聚,改性后的氰酸酯固化温度降低了约60℃,且具有良好的耐热性能和介电性能。李晓丹等<sup>[7]</sup>研究了苯并噁嗪/氰酸酯共混体系,发现苯并噁嗪开环后催化BADCy的聚合反应,共聚体在不同的电场频率下均保持了较低的介电常数和介电损耗。热塑性聚合物可增韧氰酸酯树脂<sup>[3]</sup>,含酚羟基的N-(4-羟基苯基)马来酰亚胺与苯乙烯的共聚物改性氰酸酯还可降低氰酸酯的固化物温度<sup>[8]</sup>。

收稿日期:2020-09-16

第一作者简介:叶清,1995年出生,硕士,主要从事耐高温树脂研究。E-mail:qingye06@qq.com

通信作者:袁莽龙,1964年出生,博士,教授,主要从事耐高温树脂的制备改性与应用研究。E-mail:qlyuan@ecust.edu.cn

含硅芳炔树脂是一类硅烷与芳基二炔缩聚而得的树脂,具有优异的热稳定性和低介电常数<sup>[9-11]</sup>,高温下可陶瓷化<sup>[12]</sup>。ITO<sup>H</sup>等<sup>[10]</sup>以三甲基硅烷封端制备了含硅芳炔树脂 MSP;张健等<sup>[13]</sup>合成了乙炔基封端的含硅芳炔树脂 PSA,固化后树脂  $T_g$  高于 600°C (氮气中),该树脂的端炔氢对氰酸酯的固化能够起到催化作用<sup>[14-15]</sup>。双酚 E 二氰酸酯(BEDCy)是过冷液体,室温下为蜡状单体,可适用于树脂转移模塑(RTM)、真空辅助树脂注射模塑(VARIM)和湿法缠绕(WFW)等树脂基复合材料加工对树脂黏度的要求<sup>[16]</sup>。为提高氰酸酯的耐热性,本文将含硅芳炔树脂 PSA 与液态氰酸酯 BEDCy 共混,研究了 BEDCy/PSA 共混树脂的固化性能、共混树脂固化物的热性能、介电性能和力学性能,得到了一种耐热性提高和介电常数与介电损耗降低的氰酸酯共混树脂体系。

## 1 实验

### 1.1 原料

PSA 树脂,  $M_n=2\ 200$ , PDI=2.0, 实验室自制; BEDCy 树脂,扬州天启新材料股份有限公司,结构见图 1;四氢呋喃(THF),分析纯,上海泰坦科技股份有限公司。

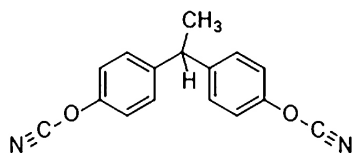


图 1 BEDCy 的结构式

Fig. 1 Structure of BEDCy

### 1.2 共混树脂的制备

以 BEDCy/PSA-1 为例,将 BEDCy 树脂和 PSA 树脂按照 9:1 摩尔比溶于 THF 中,搅拌混匀 2 h,然后在 35~90°C 减压旋蒸除去 THF 得到 BEDCy/PSA-1 树脂。共混树脂的配比列于表 1。

表 1 共混树脂的摩尔比

Tab. 1 Molar ratio of BEDCy/PSA blended resins

coded resin	BEDCy	PSA
BEDCy	10	0
BEDCy/PSA-1	9	1
BEDCy/PSA-2	8	2
BEDCy/PSA-3	7	3
PSA	0	10

### 1.3 浇铸体的制备

将制备好的共混树脂浇注于 100°C 预热好的模具中并抽真空除去残余的溶剂,然后升温固化, BEDCy 树脂的固化工序为 170°C/2 h+210°C/2 h+250°C/2 h+280°C/4 h。其他共混树脂和 PSA 树脂的固化工序为 170°C/2 h+210°C/2 h+250°C/4 h。固化结束后脱模,用砂纸将浇铸体打磨成标准尺寸的测试样条。

250°C/2 h+280°C/4 h。其他共混树脂和 PSA 树脂的固化工序为 170°C/2 h+210°C/2 h+250°C/4 h。固化结束后脱模,用砂纸将浇铸体打磨成标准尺寸的测试样条。

### 1.4 分析与测试

采用美国 TA 公司的 Q2000 型差式扫描量热分析仪测定树脂的固化行为,  $N_2$  气氛,气流量 50 mL/min,升温速率 10°C/min。采用美国 Thermo Fisher Scientific 公司 Nicolet iS10 型红外光谱仪进行原位红外测试来观察树脂特征官能团的变化,升温速率 5°C/min。采用瑞士 Mettler Toledo 公司 TGA/DSC1 型热重同步热分析仪测定树脂固化物的热稳定性,  $N_2$  气氛和空气气氛,气流量 60 mL/min,升温速率 10°C/min。采用瑞士 Mettler Toledo 公司 DMA1 型动态力学分析仪分析树脂浇铸体黏弹性随温度的变化,模式为三点弯曲,频率 1 Hz,升温速率 5°C/min。采用德国 NOVO-CONTROL 公司 Concept40 宽频介电阻抗谱仪测定树脂固化物的介电性能。采用长春机械科学研究院有限公司的 CCSS-44100 型电子万能试验机按照 GB/T 2567—2008 进行树脂浇铸体弯曲性能测试。采用意大利 CEAS 公司研制的 CEAST 9050 型冲击强度测试仪按照 GB/T 1843—2008 进行树脂浇铸体冲击性能测试。采用日本日立 S-4800 型冷场发射的扫描电子显微镜(SEM)观察断面形貌,并用德国布鲁克 AXS 有限公司的 Quantax 400-30 型能谱仪扫描断面上的 N 元素分布。

## 2 结果与讨论

### 2.1 共混树脂的固化反应

用 DSC 表征了共混树脂的热固化行为,图 2 为共混树脂的 DSC 曲线,其分析结果列于表 2。可以看出,随着 PSA 树脂的加入,共混树脂的起始固化温度和峰值温度均降低,共混树脂的固化峰变宽;说明 PSA 树脂可以催化 BEDCy 树脂的固化反应。腈基( $-C\equiv N$ )中的氮原子所带的孤对电子和供电子的  $\pi$  键使得带有芳环的氰酸酯展现出了亲质子性。同时,芳氧基的吸电子效应使得腈基中的碳原子具有亲电子性。受到亲质子的氮原子和亲电子的碳原子的攻击,使得氰酸酯的环三聚反应可同时被阳离子和阴离子所催化。PSA 树脂的端乙炔基( $-C\equiv C-H$ )氢呈酸性,对 BEDCy 的氰酸酯上氮原子可进行亲电攻击,因而催化氰酸酯的三聚环化固化反应<sup>[15]</sup>, PSA 催化 BEDCy 固化的可能机理如图 3 所示。

为了研究共混树脂在反应过程中官能团的变化,对 BEDCy 树脂和 BEDCy/PSA-2 共混树脂的固化反应用原位红外进行跟踪,其红外谱图如图 4 所示。位于 2 267 和 2 236  $cm^{-1}$  的吸收峰为氰酸酯基团的特

表2 共混树脂的DSC分析结果

Tab. 2 DSC analysis results of BEDCy/PSA blended resins

resin	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
BEDCy	221.7	281.3	319.7	740.3
BEDCy/PSA-1	175.7	230.1	279.1	575.1
BEDCy/PSA-2	174.8	224.2	281.2	547.6
BEDCy/PSA-3	168.6	223.8	278.9	509.6
PSA	209.9	244.1	277.1	578.5

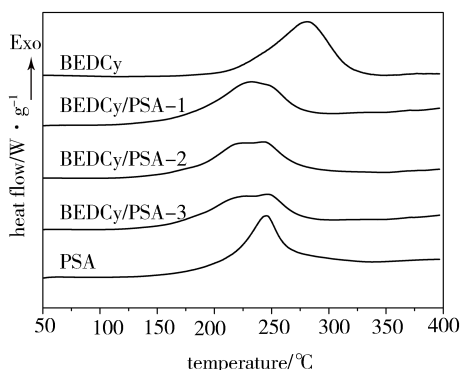


图2 共混树脂的DSC图

Fig. 2 DSC curves of BEDCy/PSA blended resins

征吸收峰, 1 558 和 1 367  $\text{cm}^{-1}$  处为三嗪环的特征吸收峰。在 BEDCy 树脂中, 氰酸酯基团的特征吸收峰在 180 $^\circ\text{C}$  后减小, 当固化温度达到 230 $^\circ\text{C}$  时, 出现了三嗪环的特征吸收峰, 直到 310 $^\circ\text{C}$  后氰酸酯基团才完全消失。在 PSA/BEDCy-2 共混树脂中, 氰酸酯基团的特征吸收峰在 120 $^\circ\text{C}$  后就开始减小, 当固化温度达到

210 $^\circ\text{C}$  时, 出现了三嗪环的特征吸收峰, 并且在 280 $^\circ\text{C}$  完全消失, 这进一步说明 PSA 树脂中的端炔氢降低了 BEDCy 树脂的固化温度, 加快了氰酸酯基团的固化反应。图中 3 294 和 2 155  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰分别为 PSA 树脂中端炔氢 ( $\text{C}\equiv\text{H}$ ) 和炔基 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ) 的特征吸收峰, 随着温度的升高, 这两个特征峰均逐渐减少。280 $^\circ\text{C}$  时, 端炔氢的吸收峰消失, 而炔基吸收峰在 180 $^\circ\text{C}$  有明显减小, 直到 350 $^\circ\text{C}$  炔基依然存在, 说明内炔基团还有残留。PSA 树脂的固化反应主要发生炔基的环三聚和 Diels-Alder 反应等<sup>[17]</sup>。

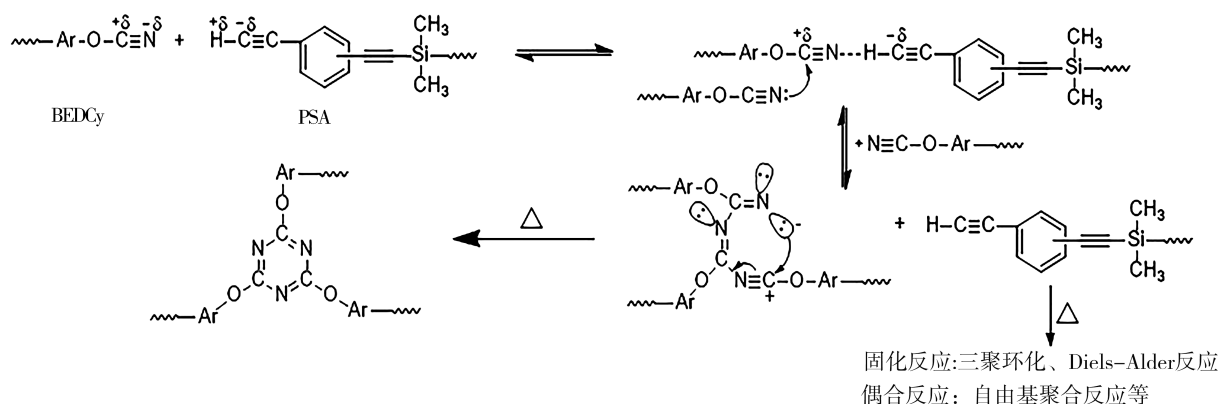


图3 PSA 树脂对 BEDCy 树脂的催化机理

Fig. 3 A proposed reaction mechanism of BEDCy catalyzed by PSA

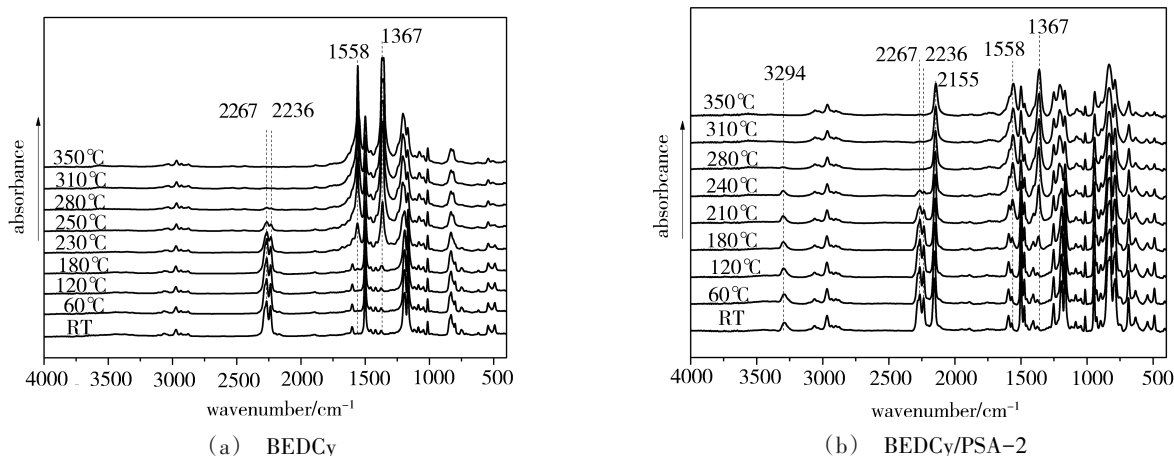


图4 BEDCy 和 BEDCy/PSA-2 树脂的原位红外跟踪谱图

Fig. 4 In situ FTIR spectra of BEDCy and BEDCy/PSA-2 resins

## 2.2 共混树脂固化物的热稳定性

共混树脂固化物在 $N_2$ 和空气氛围下的TGA曲线如图5所示,分析结果见表3。可以看出,PSA树脂具有优异的热稳定性,在 $N_2$ 和空气氛围下5%热失重温度( $T_d^5$ )分别为626和576 $^{\circ}C$ ,800 $^{\circ}C$ 的残留率( $Y_{r800^{\circ}C}$ )分别达到91.9%和29.8%。随着PSA树脂的加入,共混树脂的 $T_d^5$ 呈现上升趋势,其中在 $N_2$ 和空气下共混树脂的 $T_d^5$ 均保持在460和450 $^{\circ}C$ 以上,同时 $Y_{r800^{\circ}C}$ 也能达到80%和20%以上。当PSA树脂所占摩尔分数达到30%时,共混树脂在 $N_2$ 和空气氛围下的 $T_d^5$ 可达到525和508 $^{\circ}C$ , $Y_{r800^{\circ}C}$ 达到84.7%和23.8%。PSA共混改性的BEDCy树脂呈现出优异的热稳定性。

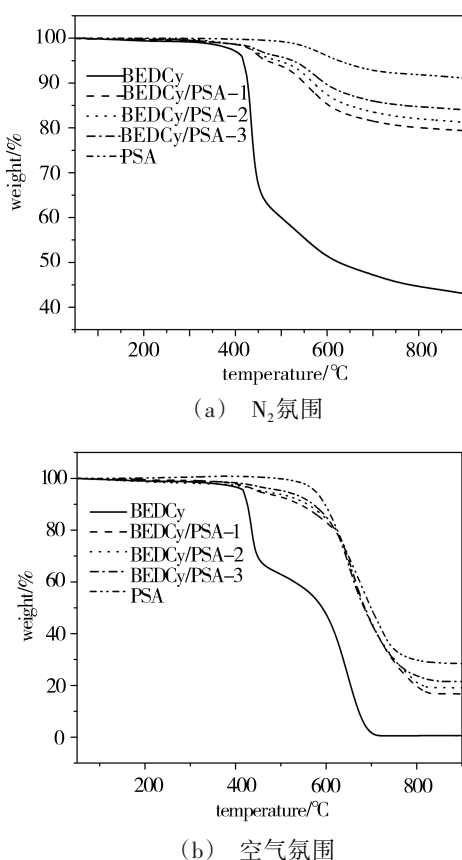


图5 共混树脂固化物的TGA曲线

Fig. 5 TGA curves of cured BEDCy/PSA blended resins

表3 共混树脂固化物的TGA分析结果

Tab. 3 TGA analysis results of BEDCy/PSA blended resins

Resin	$T_d^5$ ( $^{\circ}C$ )		$Y_{r800^{\circ}C}$ (%)	
	$N_2$	空气	$N_2$	空气
BEDCy	417	417	44.7	0
BEDCy/PSA-1	468	450	80.1	19.7
BEDCy/PSA-2	494	460	82.0	21.2
BEDCy/PSA-3	525	508	84.7	23.8
PSA	626	576	91.9	29.8

## 2.3 共混树脂固化物的动态力学性能

BEDCy/PSA共混树脂固化物的动态热力学分析如图6所示。PSA树脂固化物的储能模量在50至350 $^{\circ}C$ 基本没变,275 $^{\circ}C$ 后还略有上升,这是PSA的内炔高温固化交联所致。PSA树脂固化物的损耗角正切值 $\tan\delta$ 在50~350 $^{\circ}C$ 没有出现明显的主松弛峰,即与主损耗峰峰值温度对应的树脂玻璃化转变温度 $T_g$ 尚未出现,这表示PSA树脂固化物的 $T_g$ 在350 $^{\circ}C$ 以上。BEDCy固化树脂的储能模量在50至225 $^{\circ}C$ 基本没变,继续升温则快速下降。由BEDCy固化树脂的损耗峰峰值温度可知,其 $T_g$ 为270 $^{\circ}C$ ,氰酸酯树脂的大部链段参与运动。将PSA共混改性BEDCy,共混树脂固化物的储能模量在150 $^{\circ}C$ 后就开始随温度升高而缓慢下降,275 $^{\circ}C$ 后受PSA树脂内炔固化交联影响,共混树脂的储能模量又上升了。另一方面,共混树脂固化物的损耗峰高明显低于氰酸酯树脂的损耗峰,且随共混树脂PSA的增加而下降显著。说明BEDCy的三嗪网络和PSA树脂固化网络相互影响,出现了结构不完善,氰酸酯树脂中部分链段在小范围内作有限运动。随着PSA在氰酸酯树脂中加入量的增加,PSA树脂固化网络逐渐增加,其刚性的交联结构也限制了氰酸酯树脂链段的有限振动,270 $^{\circ}C$ 后也未出现主松弛峰。

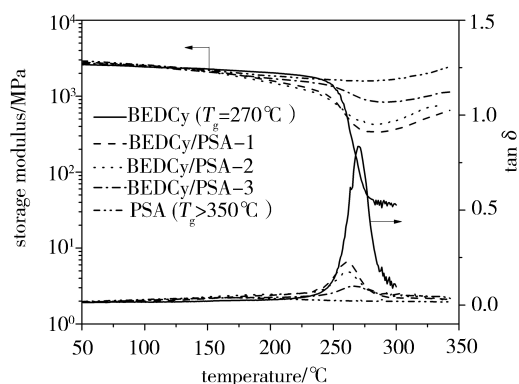


图6 共混树脂固化物的DMA曲线

Fig. 6 DMA curves of cured BEDCy/PSA blended resins

## 2.4 共混树脂固化物的介电性能

图7显示了共混树脂固化物在较宽频率范围内的介电常数( $\epsilon'$ )和介电损耗( $\tan\delta$ )。可以看出随着PSA树脂的加入,共混树脂的 $\epsilon'$ 和 $\tan\delta$ 均有所下降,这是因为PSA树脂中仅含有C、H、Si三种原子,极性很低,降低了共混树脂的极性,且PSA树脂固化结构中刚性芳环多,限制了氰酸酯树脂结构中部分链段和基团的运动,导致固化树脂的介电常数和介电损耗的下降,也在1~10 $^6$  Hz频率范围内保持稳定。

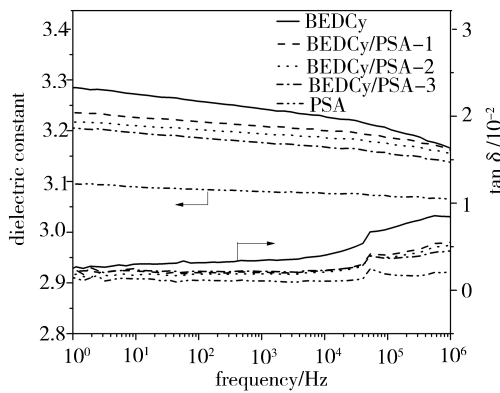


图7 共混树脂固化物在不同频率下的介电性能

Fig. 7 Dependence of dielectric properties on frequency of cured BEDCy/PSA blended resins

### 2.5 共混树脂浇铸体的力学性能

共混树脂浇铸体的力学性能列于表4。可以看出, BEDCy树脂浇铸体的弯曲强度和冲击强度均高于PSA树脂。随着低极性的、脆性PSA树脂加入, 氰酸酯树脂分子链间相互作用减少, 共混树脂的弯曲

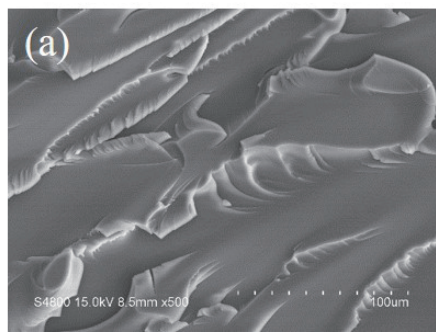
强度和冲击强度均有所下降。而共混树脂浇铸体的弯曲模量高于BEDCy树脂且变化不大, 与刚性的PSA树脂相近。

表4 共混树脂浇铸体的力学性能

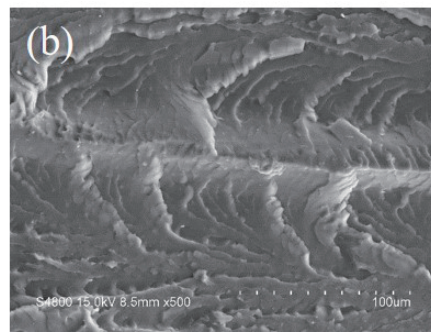
Tab. 4 Mechanical properties of cured BEDCy/PSA blended resins

cured resin	flexural strength /MPa	flexural modulus /GPa	impact strength /kJ·m <sup>-2</sup>
BEDCy	122.1±2.08	2.4±0.12	30.4±2.65
BEDCy/PSA-1	71.1±0.68	2.9±0.16	12.6±1.20
BEDCy/PSA-2	61.5±1.55	2.9±0.14	9.3±1.05
BEDCy/PSA-3	48.9±1.78	2.9±0.13	6.2±0.45
PSA	22.5±1.21	2.9±0.14	2.6±0.21

图8为BEDCy、BEDCy/PSA-2树脂浇铸体的冲击断面SEM图。可以看出BEDCy和BEDCy/PSA-2树脂浇铸体的断面都比较粗糙, 也有光滑的表面, 说明BEDCy树脂和共混树脂浇铸体发生的是脆性和韧性的混合断裂。



(a) BEDCy



(b) BEDCy/PSA-2

图8 树脂浇铸体的冲击断面SEM图

Fig. 8 SEM images of fracture surfaces of cured BEDCy/PSA resins

图9为BEDCy/PSA-2树脂浇铸体冲击断面EDS能谱图, 其中红点代表N元素。可以看出, N元素在树脂基体中分散较均匀, 没有出现聚集分离的现象, 说明BEDCy树脂和PSA树脂的相容性较好, 在固化过程中没有出现团聚或者相分离的现象。

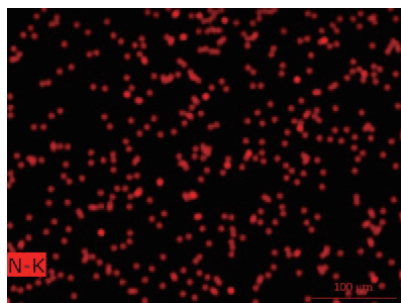


图9 BEDCy/PSA-2浇铸体断面EDS能谱图

Fig. 9 EDS image of fracture surface of cured BEDCy/PSA-2 resin

### 3 结论

(1) 制备了PSA树脂改性的BEDCy树脂, DSC和原位红外分析表明PSA树脂可以催化BEDCy树脂的环三聚反应, 且随着温度的升高, BEDCy/PSA树脂同时发生氰酸酯基环三聚反应、炔基的环三聚反应以及Diels-Alder反应;

(2) 10%摩尔PSA改性BEDCy的共混树脂固化物的 $T_d^5$ 保持在450℃以上,  $Y_{i800℃}$ 在氮气和空气中分别高于80%和19%, 共混树脂中PSA树脂耐热网络可限制氰酸酯树脂链段的运动, 可提高氰酸酯树脂的热稳定性;

(3) 共混树脂固化物的介电常数和介电损耗低于氰酸酯树脂, 且在宽频范围内稳定, 显示了较好的介电性能;

(4) 氰酸酯/含硅芳炔树脂共混树脂有望在耐热高频覆铜板和宽温宽频透波材料中获得应用。

## 参考文献

- [1] GOERTZEN W K, KESSLER M R. Thermal and mechanical evaluation of cyanate ester composites with low-temperature processability [J]. *Composites: Part A*, 2007, 38(3): 779-784.
- [2] 赵云峰, 孙宏杰, 李仲平. 航天先进树脂基复合材料制造技术及其应用[J]. *宇航材料工艺*, 2016, 46(4): 1-7.
- ZHAO Y F, SUN H J, LI Z P. Manufacturing technology and its application of aerospace advanced polymer matrix composites [J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2016, 46(4): 1-7.
- [3] INAMDAR A, CHERUKATTU J, ANAND A, et al. Thermoplastic-toughened high-temperature cyanate esters and their application in advanced composites [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(13): 4479-4504.
- [4] KOH C Y, DAI J, TAN E, et al. Catalytic effect of 2, 2'-diallyl bisphenol A on thermal curing of cyanate esters [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 101(3): 1775-1786.
- [5] RUIZ E, TROCHU F. Numerical analysis of cure temperature and internal stresses in thin and thick RTM parts [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2005, 36(6): 806-826.
- [6] 郭颖, 刘锋, 陈聪慧, 等. 二烯丙基双酚A共聚双马来酰亚胺改性氰酸酯树脂的性能[J]. *宇航材料工艺*, 2016, 45(6), 45-48.
- GUO Y, LIU F, CHEN C H, et al. Performance of cyanate ester modified by o-o'-diallylbisphenol A and bismaleimide [J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2016, 45(6), 45-48.
- [7] 李晓丹, 罗小勇, 夏益青, 等. 苯并噁嗪/氰酸酯共聚体的结构与性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(8): 101-106.
- LI X D, LUO X Y, XIA Y Q, et al. Structures and properties of benzoxazine/cyanate ester copolymer [J]. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 2015, 31(8): 101-106.
- [8] IZU K, TOKORO Y, OYAMA T. Simultaneous improvement of mechanical properties and curing temperature of cyanate ester resin by in situ generated modifier polymer having phenolic OH group [J]. *Polymer*, 2020, 202: 122611.
- [9] ITOH M, INOUE K, IWATA K, et al. A heat-resistant silicon-based polymer [J]. *Advanced Materials*, 1997, 9(15): 1187-1190.
- [10] ITOH M, INOUE K, IWATA K, et al. New highly heat-resistant polymers containing silicon: poly (silyleneethynylene-phenyleneethynylene)s [J]. *Macromolecules*, 1997, 30(4): 694-701.
- [11] WANG F, ZHANG J, HUANG J X, et al. Synthesis and characterization of poly (dimethylsilylene ethynylene-phenyleneethynylene) terminated with phenylacetylene [J]. *Polymer Bulletin*, 2006, 56(1): 19-26.
- [12] 鲁加荣, 黄发荣, 袁莽龙, 等. 用含硅芳炔树脂制备 C/C-SiC 复合材料 [J]. *宇航材料工艺*, 2016, 46(3): 55-60.
- LU J R, HUANG F R, YUAN Q L, et al. Preparation of C/C-SiC composites by using silicon-containing arylacetylene resin as a precursor [J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2016, 46(3): 55-60.
- [13] ZHANG J, HUANG J X, YU X J, et al. Preparation and properties of modified silicon-containing arylacetylene resin with bispropargyl ether [J]. *Bulletin-Korean Chemical Society*, 2012, 33(11): 3706-3710.
- [14] 杜峰可, 袁莽龙, 黄发荣. 含硅芳炔树脂/苯并噁嗪/氰酸酯三元聚合体系研究 [J]. *高分子学报*, 2018(3): 410-418.
- DU F K, YUAN Q L, HUANG F R. Studies on the terpolymer of poly (silyleneacetylene-aryleneacetylene) /benzoxazine/cyanate ester [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2018(3): 410-418.
- [15] CAI M C, YUAN Q L, HUANG F R. Catalytic effect of poly (silicon-containing arylacetylene) with terminal acetylene on the curing reaction and properties of a bisphenol A type cyanate ester [J]. *Polymer International*, 2018, 67(11): 1563-1571.
- [16] TSIAMIS A, IREDALE R J, BACKHOUSE R, et al. Liquid processable, thermally stable, hydrophobic phenolic triazine resins for advanced composite applications [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 1(6): 1458-1465.
- [17] SHEN Y, YUAN Q L, HUANG F R, et al. Effect of neutral nickel catalyst on cure process of silicon-containing polyarylacetylene [J]. *Thermochemica Acta*, 2014, 590(31): 66-72.