

高性能树脂基体的最新研究进展

刘 锋 周 恒 赵 彤

(中国科学院化学研究所,北京 100190)

文 摘 高性能热固性树脂是航空航天、交通及微电子等领域重要的基础材料。本文论述了国内外主要的高性能热固性树脂,如双马来酰亚胺树脂、聚酰亚胺树脂、氰酸酯树脂、邻苯二甲腈树脂、聚三唑树脂和有机/无机杂化树脂的研究和应用现状,并提出相应的发展趋势。

关键词 热固性树脂,复合材料,基体树脂,耐高温

Progress of High-Performance Thermosetting Resins

Liu Feng Zhou Heng Zhao Tong

(Institute of Chemistry Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract High-performance thermosetting resins are the important material for aerospace, traffic and microelectronic field etc. The research on high-performance thermosetting resins, such as bismaleimide resin, polyimide resin, cyanate ester resin, phthalonitrile resin, polytriazole resin and organic/inorganic hybrid resins, and their applications are discussed in terms of their advantages and features, difficulties and key technologies to be solved, and future development trends and directions.

Key words Thermosetting resin, Composite, Matrix resin, High-temperature resistance

0 引言

材料是先进科技发展的重要物质基础。“一代材料,一代装备”,以高科技含量的航空航天领域为例,新型航空、航天飞行器的诞生往往建立在先进新材料研制的基础上,航空、航天飞行器性能的突破很大程度上受到材料发展水平的制约^[1]。高性能树脂基复合材料以其轻质、高比强、高比模、高耐温和极强的材料—性能可设计性而成为发展中的高技术材料之一,其在航空、航天工业中的应用也显示出了独特的优势和潜力,是航空、航天材料技术进步的重要标志^[2]。

目前通用的高性能树脂基体通常可以分为两大类:热塑性和热固性树脂。典型的高性能热塑性树脂包括热塑性聚酰亚胺、聚酰胺、聚醚砜、液晶聚酯、聚醚醚酮等。由于高性能热塑性树脂一般具有高的熔点和熔体黏度,作为复合材料基体使用时成型工艺性差,高温使用时易发生蠕变,极大地限制了其作为复

合材料基体树脂的使用。

高性能热固性树脂是目前使用最广泛的先进复合材料基体,其复合材料具有优异的力学性能,可在恶劣的环境下长期使用。按树脂应用性能特点可分为结构复合材料和功能复合材料热固性树脂。结构用热固性树脂制备的复合材料力学性能较优,一般用于航空航天飞行器的主、次承力结构,包括环氧树脂、双马来酰亚胺树脂、聚酰亚胺树脂等;功能用热固性树脂制备的复合材料往往具有透波、吸波或抗烧蚀等特性,可作为航空航天飞行器功能结构部件,包括酚醛树脂、氰酸酯树脂等。此外,近年来国内外还发展了一些新型树脂体系,如聚三唑树脂、邻苯二甲腈树脂和有机/无机杂化树脂等。本文主要介绍高性能热固性树脂的研究进展。

1 双马来酰亚胺树脂

双马来酰亚胺树脂作为航空耐高温结构材料的

主力树脂,其复合材料的耐高温性能和抗冲击损伤性能是影响应用的关键因素。北京航空材料研究院研制开发了 QY260 树脂,该树脂体系经 260℃ 固化后, T_g 为 325℃,其复合材料在 260℃ 力学性能保留率 > 55%, T300 复合材料冲击后压缩强度为 202 MPa,综合性能基本达到美国氰特公司 5270 双马来酰亚胺树脂的性能水平^[3](表 1)。

表 1 QY260 双马来酰亚胺树脂的部分性能

Tab. 1 Mechanical properties of QY260 resin and Narmco5270

树脂	T_g /℃	拉伸强 度/MPa	拉伸模 量/GPa	断裂延 伸率/%	弯曲强 度/MPa	弯曲模 量/GPa	压缩强 度/MPa
QY260	325	82.5	3.5	2.8	135	4.12	217
Narmco5270	287	-	-	2.9	117	4.10	-

北京航空材料研究院张宝艳等采用烯丙基双酚 A、双酚 A 和 E51 环氧在催化剂作用下制备一种新型改性剂,并以此改性双马树脂研制了 5428、5429、6421 系列双马树脂,其树脂体系具有优异的抗冲击损伤能力,CAI 可达 260 MPa。其中 5428、5429 适用于热压罐和模压工艺,6421 可适用于 RTM 成型工艺^[4-6]。

苏州大学梁国正课题组采用端氨基超支化聚硅氧烷改性双马来酰亚胺树脂,探讨了端氨基超支化聚硅氧烷含量对树脂性能的影响。研究表明,少量聚硅氧烷的加入不仅可以显著提高固化物的韧性,而且能有效加快树脂的凝胶时间,同时大幅度提高固化树脂的耐热性、介电性能和耐湿性^[7]。

中科院化学所赵彤课题组采用烯(炔)丙基醚化酚醛树脂改性双马树脂,研制了一类可适用 RTM 成型工艺,并具有优异耐高温性能和透波性能的树脂体系。该树脂固化后 T_g > 370℃,复合材料短时使用温度可达 350℃。石英布增强复合材料介电常数为 3.3,介电损耗为 0.018,在 2 ~ 18 GHz 有良好的透波性能^[8]。此外,该课题组采用活性稀释剂改性制备一类新型的双马来酰亚胺树脂体系,该树脂室温为粘稠液体,可适用于熔融法和溶剂法制备预浸料,预浸料室温铺覆性良好。具有良好的工艺适用性,树脂经 200℃ 固化后, T_g 可达到 372℃,具有优异的耐高温性能^[9]。

目前国内双马来酰亚胺树脂主要还是基于二苯甲烷型双马来酰亚胺单体和二烯丙基双酚 A 改性剂,新型结构双马来酰亚胺单体的研究仅限于实验室,尚未实现商品化,与美国、日本存在一定差距,一定程度上限制了我国新型双马来酰亚胺树脂体系的

开发。

2 聚酰亚胺树脂

聚酰亚胺(PI)树脂是一类具有优异的耐热、力学和介电性能的先进复合材料基体树脂。改善树脂成型工艺性和进一步提高耐热等级是 PI 研究和应用的主要方向。

异构 PI(指非对称型结构的 PI)树脂是 2000 年以来 PI 研究领域最重要的发现之一。相对于对称型结构的 PI 树脂,它以更加优异的耐热等级和流动性,解决了“既能高温使用,又容易加工”的难题。这方面的研究工作在国外以美国 NASA 和日本的 JAXA 为代表,国内长春应用化学研究所首先开展研究异构 PI 的研究。采用 3,4'-联苯二酐(3,4'-BPDA)和芳香二胺,并以 4-苯炔基苯酐(4-PEPA)作为封端剂制备了短时耐 500℃ 以上高温的 YHM-500 树脂。此外,短时耐 550℃ PI 也在同步开发中^[10]。

中科院化学所杨士勇课题组在第一代耐 316℃ PI 基础上,研制开发了第二代耐 371℃ PI,主要包括: KH-305、KH-306 和 KH-307。其中 KH-305 和 KH-307 树脂具有优良的综合性能,树脂产品的标准固体含量为 (50 ± 2)%, 25℃ 的旋转黏度为 200 ~ 250 mPa·s,室温下的储存期为 2 个月,0 ~ 4℃ 下为 6 个月。与多种碳纤维(T300, T700, C6000, IM5 等)具有良好的浸渍性能,可以制备成高品质的碳纤维预浸料。其复合材料的弯曲强度 > 1 200 MPa,弯曲模量 > 110 GPa;在 371℃ 的弯曲强度 > 650 MPa,弯曲模量 > 80 GPa。在此基础上,中科院化学研究所进一步发展了耐 426℃ 的第三代 PI。研制的耐 427℃ PI(KH-309)对碳纤维具有良好的浸润性,可以制成高品质的碳纤维预浸料(带或布)。经反应性热模压成型工艺制备的 KH-309/碳纤维层压复合材料的弯曲强度 > 1 200 MPa,弯曲模量 > 100 GPa;在 450℃ 的弯曲强度 > 500 MPa,弯曲模量 > 80 GPa^[11]。

PI 苛刻的成型工艺一直是困扰其应用的关键问题。中科院长春应用化学研究所王震课题组研制了 PI-9731 的 RTM 成型 PI,该树脂的熔体黏度在 250℃ 就已经低至 0.3 Pa·s,280℃ 下低黏度树脂的适用期 > 120 min,固化后树脂 T_d^5 > 520℃,固化后树脂的 T_g 为 410℃^[12]。杨士勇课题组使用 4-苯乙炔基苯酐(4-PEPA),3,3',4,4'-二苯醚四酸二酐(ODPA),3,4-二氨基二苯醚(3,4-ODA),1,3-双(4-氨基苯氧基)苯(1,3,4-APB)和 1,4-双(4'-氨基-2'-三氟甲基苯氧基)苯(6FAPB)合成了 6 种设计分子量为 1 250 的 PI 低聚物。实验结果表明,用含有醚键及氟

原子的混合二胺合成的系列树脂,其熔体黏度较低,熔体稳定性较好,可用于 RTM 成型工艺。但树脂的 T_g 较低^[13]。

吉林大学陈春海课题组采用 4-苯乙炔苯酐(4-PEPA)、1,3'- (3-氨基苯氧基-4'-苯酰基) 苯(BABB) 和 4,4'-双(3-氨基苯氧基) 二苯甲酮(APBP) 合成了两种苯乙炔苯酐封端的 PI 预聚体。预聚物在较低温度(200℃) 时均具有很低的熔体黏度(1 Pa·s) 和良好的熔体黏度稳定性,固化后 T_g 达到 300℃ 以上,可适用于 RTM 成型制备耐高温树脂基复合材料^[14]。

西北工业大学张秋禹等采用均苯四甲酸酐(PMDA) 和 2,4,6-三氨基嘧啶(TAP) 缩聚合成超支化 PI。该研究最大的特点是 2-氨基与 4,6-位氨基具有不同的反应活性,在反应过程中能够规模化合成而不会发生凝胶化作用。所制得的聚合物具有良好的溶解性及良好的热稳定性^[15]。中南民族大学的周忠强等合成了三胺单体 1,3,5-三(4-氨基苯基) 苯,将其与 3,3',4,4'-二苯酮四酸二酐(BTDA) 缩合并经亚胺化合成了一种新型超支化 PI。结果表明聚合物的溶解性得到很好的改善,可加工性大幅提高^[16]。

陈春海课题组采用双酚 A 型二醚二酐(BPADA) 和 3-乙炔基苯胺进行缩聚反应合成了乙炔基封端的 PI 预聚体。预聚体 175℃ 熔融,熔体黏度最低值约为 0.3 Pa·s 预聚体具有较好的加工性。固化后 T_g 约为 363℃,同时显示了优异的热氧化稳定性,在氮气和空气气氛下的 T_d^5 分别达 490 和 492℃^[17]。

赵彤课题组采用 3-乙炔基苯胺,异构二酐和 3,4-二氨基二苯醚合成了乙炔基封端异构异酐亚胺树脂。树脂封端剂、二酐和二胺均为非对称结构,同时引入了非对称的异酐亚胺结构,制备的树脂具有好的溶解性和更低的熔融温度。本树脂可溶于丙酮,120℃ 时熔融黏度 < 1 Pa·s,具有较宽加工窗口。250℃ 固化后,树脂 T_g 为 355℃,在氮气下 T_d^5 为 482℃^[18]。

3 氰酸酯树脂

氰酸酯树脂(CE) 以其优异的介电性能、良好耐高温性能和力学性能广泛应用于航空航天及微电子领域。

梁国正课题组开展了 CE 合成、固化行为及改性系统研究。针对 CE 固化温度高、时间长的问题,研究了有机锡化合物催化 CE 的固化,结果表明有机锡化合物与 CE 单体的相容性好,不需要其他助催化剂就可以催化 CE 的聚合反应,催化剂不改变 CE 的固化反应历程。采用有机锡化合物催化固化的 CE 及宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2012 年 第 4 期

其复合材料,在力学性能、耐热性等方面均比单纯热固化体系要高^[19-20]。

该课题组研究了采用热塑性聚苯醚、苯乙烯、液体端羧基丁腈橡胶改性 CE,结果表明当聚苯醚的加入量为 10% 时,在热变形温度基本保持不变的情况下,材料的冲击强度可提高 30.6%^[21]。而苯乙烯的加入可以改善氰酸酯的力学性能,冲击和弯曲强度分别提高了 45.3% 和 18.7%,基乙炔基化合物(苯乙烯、二乙炔基苯) 改性双酚 A 型氰酸酯(BADCy) 树脂体系,通过加入含 N、O 等杂原子增容剂的方法得到解决树脂的低温分相和黏度增大问题。改性树脂具有低黏度、良好的贮存稳定性和适宜的贮存期,能够满足室温下的 RTM 工艺操作要求。固化后的树脂 T_g 为 235℃,较好地达到了改性的目的^[22-23]。采用液体端羧基丁腈橡胶(CTBN) 对双酚 A 型 CE 进行增韧改性,发现当 CTBN 含量为 15% 时,改性体系的弯曲和冲击强度分别提高了 39.47% 和 21.92%,改性体系综合力学性能最佳,但电和热性能稍有下降^[24]。采用水解法合成超支化聚硅氧烷(HPSiE) 并增韧剂改性 CE,系统研究了 HPSiE/CE 体系的力学、热和介电性能。研究表明,HPSiE 对 CE 的固化反应具有明显的催化作用,并可以显著提高 CE 的冲击强度,16% HPSiE/CE 体系的冲击强度为 20.38 kJ/m,约为纯 CE 树脂的 2.1 倍,冲击断口也表现出明显的韧性断裂特征。HPSiE/CE 体系的耐热和介电性能与纯 CE 树脂相当^[25]。

此外,该课题组采用原位聚合法合成一种新型的聚脲微胶囊(PUMC) 进行增韧改性 CE。结果表明 PUMC 的加入在较低温度下对树脂体系的凝胶时间影响较大,明显缩短了体系的凝胶时间。PUMC 的加入使得树脂体系的 T_g 和热分解温度有所降低,但降幅较小。同时,树脂体系的介电常数虽然稍有上升,但较为稳定,PUMC 对体系的介电性能影响不大^[26]。

除热塑性聚合物外,采用无机材料改性也可有效提高 CE 性能。宝鸡教育学院张智峰等采用纳米碳化硅(nm-SiC) 对 CE 进行了改性,经硅烷偶联剂 KH-560 处理的 nm-SiC 有效地改善 CE 的力学性能和耐热性。相对纯 CE,经 KH-560 处理的 nm-SiC 质量分数为 1.00% 的 CE/nm-SiC 复合材料的冲击和弯曲强度分别提高 86.26% 和 29.56%, T_g 由 246 提高到 287℃, T_d^5 由 388 提高到 455℃^[27]。

梁国正课题组采用多壁碳纳米管增韧改性 CE,结果表明碳纳米管在树脂中保持较好的分散状,对 CE 的固化反应有明显的促进作用。当碳纳米管的质

量分数为 1% 时,复合材料的弯曲和冲击强度分别提高约 15% 和 8%^[28]。同济大学刘琳等也开展了碳纳米管改性 CE 研究,将羧基、乙二胺、二氨基二苯甲烷、二氨基二苯醚和对氨基苯甲酸等官能团接枝到碳纳米管表面,制备了碳纳米管/氰酸酯复合材料,并研究了碳纳米管对 CE 性能的影响。结果表明碳纳米管的加入对 CE 的固化有一定促进作用。与纯 CE 体系相比,采用对氨基苯甲酸修饰的碳纳米管/氰酸酯树脂复合材料其弯曲强度提高了 17.6%,冲击强度提高了 24.6%;碳纳米管的加入并未明显改变 CE 的 T_g ,因此并不影响其作为耐高温材料的使用^[29]。

4 聚三唑树脂

华东理工大学黄发荣研究组利用二元炔基和二元叠氮化合物偶极环加成反应开发了聚三唑树脂体系。该树脂可 60 ~ 80℃ 固化。具有良好的工艺和优异的力学性能^[30-33]。其浇铸体的拉伸强度 99.0 MPa,拉伸模量 3.60 GPa,弯曲强度 200 MPa,弯曲模量 3.20 GPa;同时,树脂的 $T_g > 300^\circ\text{C}$,各种聚三唑树脂的分解温度均在 350℃ 左右。

聚三唑树脂可望在高温的航空航天结构复合材料构件,如高速飞行器的壳体及耐高温发射筒和高压气瓶等中应用。

5 邻苯二甲腈树脂

邻苯二甲腈树脂的研究始于 20 世纪 70 年代,美国 NASA 下属海军实验室(NRL)在该领域开展了大量的基础及应用研究,其研究表明其耐热温度 > 350℃,直至 450℃ 没有明确的 T_g 。该树脂体系还具有优异的力学性能,邻苯二甲腈聚合物/碳纤维复合材料与聚酰亚胺树脂 PMR-15 性能相当^[34-36]。

将氰基引入到热塑性树脂中,可有效提高其耐高温性能。电子科技大学刘孝波研究组制备了一系列聚芳醚腈聚合物(PEN),其热变形温度可达 330℃,连续使用温度可达 225℃,经过高温后处理,氰基交联后,耐热等级可进一步提高。同时,开展了 PEN 的功能化研究,为了降低 PEN 的介电常数及介电损耗,制备了 PEN/富勒烯纳米复合薄膜;为了增大介电常数,制备了 PEN/钛酸钡纳米复合薄膜;将 PEN 与酞菁铁混合后,纺出了具有“玫瑰枝”状突起的纤维,且该纤维可以很好地增强树脂基体^[37-39]。

中科院化学所合成了一系列低熔点、固化反应活性高的邻苯二甲腈新单体,并研制开发了可满足 RTM 成型工艺的邻苯二甲腈树脂体系。该树脂体系可在 140℃ 实现 RTM 注入成型,工艺适用期长。复合材料经 375℃ 后处理后, $T_g > 460^\circ\text{C}$ 。表 2 是 RTM

成型 T300 碳布增强复合材料力学性能,可以看出, APN10 复合材料在 500℃ 下力学性能保留率高于 40%,显示出优异的耐高温性能^[40-41]。

表 2 T300 碳布/邻苯二甲腈性能

Tab.2 Mechanical properties of phthalonitrile/T300 carbon fiber composite by RTM

温度/℃	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa	层剪强度/MPa
室温	641	45.4	38.3
200	627	47.3	42.3
300	540	44.1	43.9
400	379	39.8	33.9
500	264	39.1	16.9

中科院化学所研究了邻苯二甲腈树脂的耐烧蚀性能。结果表明,邻苯二甲腈树脂制备的复合材料和酚醛复合材料的烧蚀性能相近。小发动机高状态烧蚀后材料表面均匀平整,线烧蚀率和质量烧蚀率分别为 87 $\mu\text{m/s}$ 和 2.20 g/s,酚醛为 64 $\mu\text{m/s}$ 和 2.86 g/s^[42],该树脂体系有望作为结构—烧蚀一体化材料进行应用。

6 有机/无机杂化树脂

有机高分子与非有机材料的复合称为有机/无机杂化材料。杂化材料具有优良的加工性和韧性,同时保留非有机材料耐热、抗氧化与优异的力学性能,目前已成为制备高性能及功能材料的重要手段。

华东理工大学黄发荣研究组研究开发了含硅芳炔树脂(SCAA 树脂)。该树脂具有良好的成型工艺性能,常温下是低黏度液体或低熔点的固体,熔体黏度 < 500 mPa·s,溶于极性有机溶剂(如 THF、丁酮等),适用于多种复合材料的成型工艺。树脂在 160℃ 左右固化,固化放热 220 ~ 500 J/g。固化树脂的 $T_g > 400^\circ\text{C}$,在惰性气氛中热分解温度 T_d^5 达 631℃,800℃ 下残留率达到 91%,固化树脂在 1450℃ 烧结后能形成含 SiC 陶瓷^[43-46]。

SCAA 树脂与增强纤维具有良好的粘接性能,复合材料亦具有优良的耐烧蚀性能(表 3),质量烧蚀率很低,作为发动机喷管扩散段材料有潜在的优势^[47]。

表 3 含硅芳炔树脂 SCAA 复合材料的烧蚀性能

Tab.3 Ablative properties of SCAA composite

增强体	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	线烧蚀率/ $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	质量烧蚀率/ $\text{mg}\cdot\text{s}^{-1}$
玻璃纤维(短)	1.49	122	31.4
碳纤维(短)	1.26	40	15.3

参考文献

- [1] 赵渠森. 先进复合材料手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2003: 23
- [2] 陈祥宝. 聚合物基复合材料手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 11
- [3] 周洪飞, 阳晓辉. 耐温 260℃ 双马来酰亚胺树脂及其复合材料研究[C]// 第十四届全国复合材料学术会议论文, 湖北宜昌, 2006
- [4] 李敏, 张宝艳. 5428/T700 复合材料的耐湿热性能[J]. 纤维复合材料, 2006, 23(1): 3
- [5] 许亚洪, 秦明, 李小刚, 等. 6421 双马来酰亚胺树脂的反应流变性及树脂传递模塑成型工艺研究[J]. 材料工程, 2002(12):
- [6] 李艳亮, 唐邦铭, 益小苏. RTM 用 6421BMI 树脂性能对时间的依赖性研究[J]. 工程塑料应用, 2008, 36(10): 66
- [7] 孟庆辉, 梁国正, 顾媛娟, 等. 超支化聚硅氧烷改性双马来酰亚胺树脂的研究[J]. 高分子学报, 2010(10): 24
- [8] Yao Y, Zhao T, Yu Y. Novel thermosetting resin with a very high glass-transition temperature based on bismaleimide and allylated novolac[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 97: 443
- [9] 刘锋, 赵彤, 李晓丽, 等. 改性双马来酰亚胺树脂及其制备方法与应用[P]. 专利申请号: 201010183317. 5
- [10] 孟祥胜, 杨慧丽, 王震, 等. 高韧性异构聚酰亚胺树脂及其复合材料[J]. 宇航材料工艺, 2009, 39(3): 53
- [11] 范琳, 陈建升, 杨士勇, 等. 高性能聚酰亚胺材料的研究进展[J]. 材料工程, 2007(增刊): 160
- [12] 刘志真. RTM 聚酰亚胺复合材料工艺和性能研究[D]. 北京: 北京航空材料研究院, 2008
- [13] 高群峰, 尹志华, 杨士勇, 等. RTM 成型聚酰亚胺树脂的合成与性能研究[J]. 材料工程, 2010(增刊 1): 360-363
- [14] 于晓慧, 赵晓刚, 周宏伟, 等. 用于树脂传递模塑成型的苯乙炔封端的酰亚胺预聚体制备[J]. 高等学校化学学报, 2009, 30(11): 2297
- [15] 陈营, 张秋禹, 孙九立, 等. A2+B'2 型超支化聚酰亚胺的合成与性能[J]. 现代化工, 2011, 31(1): 52
- [16] 宋佳, 张爱清, 周忠强. 含三(4-氨基苯基)苯的超支化聚酰亚胺的合成及表征[J]. 化学与生物工程, 2011, 28(3): 53
- [17] 杜影, 党国栋, 陈春海, 等. 新型乙炔封端聚酰亚胺的制备及性能[J]. 高等学校化学学报, 2009, 30(7): 1445
- [18] Zhou Heng, Liu Feng, Zhao Tong. Novel acetylene terminated polyisoimide with excellent processability and property comparison with corresponding polyimides[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 122: 3493
- [19] 李文峰, 辛文利, 梁国正, 等. 有机锡化合物催化氰酸酯树脂固化反应的研究——(I) 反应动力学[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20: 4

含硅芳炔树脂具有优异的耐热性、良好的力学和耐烧蚀性能、优异的介电性能, 同时也具有高温陶瓷化性能, 适用于模压、RTM 等工艺。因此, 含硅芳炔树脂在耐高温结构、耐烧蚀防热、高温宽频透波、结构功能一体化材料领域具有良好的应用前景。

中科院化学所在聚硅氮烷树脂基础上, 引入邻苯二甲腈树脂共聚制备了一类新型杂化树脂。该树脂体系结合了聚硅氮烷高反应活性、介电性能好及高温力学性能好的特点。树脂经 250℃ 固化后, N₂ 中热失重温度接近 500℃, T_d¹⁰ 达到了 650℃, 800℃ 残重达到 85%。即使在空气中, 其分解温度在 500℃ 以上, 800℃ 残重也达到了 70% 以上。其石英布复合材料力学性能如表 4 所示, 其弯曲强度 450℃, 保留率达到 52%, 500℃ 保留率达到 44%, 模量也没有下降。层间剪切强度高温保留率达到 47% 以上。以上数据为 250℃ 固化 1 h 的样品测得, 250℃ 固化 5 h 的样品弯曲强度达到 374 MPa, 最高达到 390 MPa, 模量为 21 GPa。

表 4 杂化树脂/石英纤维层压板的力学性能

Tab. 4 Mechanical properties of hybrid/quartz fiber composite

温度/ ℃	弯曲强度/ MPa	弯曲模量/ GPa	层剪强度/ MPa	拉伸强度/ MPa	拉伸模量/ GPa
室温	352	21	23.8	295	8.7
450	183	22	11.8	-	-
500	156	22	11.3	-	-

此外, 研究了该杂化树脂/石英纤维复合材料介电性能, 研究结果采用聚硅氮烷杂化邻苯二甲腈树脂, 有效降低了复合材料的介电常数和介电损耗。复合材料在 1~12 GHz、室温~500℃, 介电常数为 3.05~3.23, 介电损耗达到 2.5×10^{-3} ^[48]。该杂化树脂体系优异的耐高温和介电性能有望应用于航空航天耐高温透波复合材料领域。

7 结语

我国耐高温热固性树脂研究和应用取得了长足发展。环氧、双马、酚醛和聚酰亚胺等老树脂品种性能基本达到国外同类产品水平, 邻苯二甲腈树脂、有机/无机杂化树脂等新树脂体系的研究与国外基本同步。但是, 我国高性能树脂基础研究和应用研究相对脱节, 高性能树脂产业化能力不足。今后, 加强我国热固性树脂应用研究, 加快树脂从量到质的转型, 加速高端特种热固性树脂的产业化发展是高性能树脂发展的必由之路。

- [20] 李文峰,梁国正,轩立新,等. 有机锡化合物催化脲酸树脂的性能[J]. 航空学报,2004,25:3
- [21] 颜红侠,梁国正,马晓燕,等. 聚苯醚改性氰酸酯树脂的研究[J]. 西北工业大学学报,2004,22:3
- [22] 何少波,梁国正,张麟,等. 氰酸酯/苯乙烯体系的反应性及固化树脂的性能研究[J]. 中国胶黏剂,2007,16(2):1
- [23] 李文峰,梁国正,于秋霞,等. 适用于RTM在室温传递的低黏度改性氰酸酯树脂研究[J]. 复合材料学报,2003,20(5):53
- [24] 王结良,梁国正,杨洁颖,等. 液体端羧基丁腈橡胶增韧改性氰酸酯树脂[J]. 复合材料学报,2005,22:5
- [25] 季立富,顾媛娟,梁国正. 超支化聚硅氧烷改性氰酸酯树脂的研究[C]//特种化工材料技术交流暨新产品、新成果信息发布会论文集,苏州,2010
- [26] 王卫. 新型微胶囊改性氰酸酯树脂的研究[D]. 苏州:苏州大学硕士学位论文,2010
- [27] 张智峰,张学英,张文根. 纳米碳化硅改性氰酸酯树脂研究[J]. 热固性树脂,2009,24:3
- [28] 杨莉蓉,何少波,梁国正. 多壁碳纳米管改性氰酸酯树脂体系的研究[J]. 中国胶黏剂,2007,16:4
- [29] 刘琳,戴光宇,蒋璠. 碳纳米管/氰酸酯复合材料的研究[J]. 建筑材料学报,2010,14(4):457
- [30] 罗永红,黄发荣,陈祥宝,等. N,N,N',N'-四炔丙基-4,4'-二氨基-二苯甲烷与4,4'-联苯二苯叠氮固化动力学研究[J]. 高等学校化学学报,2006,27(1):170
- [31] 万里强,黄发荣,陈祥宝. 3,3-双(叠氮甲基)环氧丁烷-四氢呋喃共聚醚与二炔基化合物的固化反应研究[C]//第13届全国复合材料学术会议论文,北京:航空工业出版社,2004:327
- [32] Tian Jianjun, Hu Yanhong, Huang Farong, et al. Synthesis and characterization of a novel polytriazole resin with low-temperature curing character[J]. Polymers for Advanced Technologies,2007,18(7):556
- [33] 杜磊,黄发荣,黄建智. 一种以三叠氮化合物与多炔基化合物为原料的低温固化三唑树脂及其制备方法[P]. 中国发明专利(国防),ZL 200610055771.6
- [34] Dominguez D D, Keller T M. Low-melting phthalonitrile oligomers: preparation, polymerization and polymer properties[J]. High Performance Polymers,2006,18(3):283
- [35] Keller T M, Rolland C M. Substrate assembly which can withstand elevated temps-comprises at least two substrates adhesively bonded with cured thermosetting polymer derived from di: phthalonitrile monomer etc [P]: USA, US7841945 - N; US5242755-A
- [36] Laskoski M, Dominguez D D, Keller T M. Synthesis and properties of aromatic ether phosphine oxide containing oligomeric phthalonitrile resins with improved oxidative stability[J]. Polymer,2007,48(21):6234
- [37] Li C, Gao N, Liu X. Compatibility, rheological, and thermal properties of the melt blends of PEN (HQ/PP) with PEN (HQ/RS) [J]. Journal of Applied Polymer Science,2008,108(5):2934-2939
- [38] Li C, Gu Y, Liu X. Synthesis and properties of phenolphthalein-based polyarylene ether nitrile copolymers[J]. Materials Letters,2006,60(1):137
- [39] Li C, Liu X. Mechanical and thermal properties study of glass fiber reinforced polyarylene ether nitriles [J]. Materials Letters,2007,61(11/12):2239
- [40] Zhou Heng, Liu Feng, Zhang Yongsheng, et al. Novel acetylene terminated polyisoimide with excellent processability and property comparison with corresponding polyimides[J]. Journal of Applied Polymer Science,2011,122(5):3493
- [41] Zhou Heng, Amir Badashah, Luo Zhenhua, et al. Preparation and property comparison of ortho, meta, and para autocatalytic phthalonitrile compounds with amino group [J]. Polymer for Advanced Technology,2011,22(10):1459
- [42] Zhou Heng, Liu Feng, Li Yuehai, et al. Study on ablation properties of composites based on one high-temperature resistant phthalonitrile resin and short high silica glass fibre [J]. High Performance Polymer, Accepted
- [43] 严浩,齐会民,黄发荣. 新颖含硅芳基多炔树脂的合成与性能[J]. 石油化工,2004,33(9):880
- [44] 黄发荣,杜磊,郭卫红. 含硅芳炔树脂及其制备方法与应用[P]. 中国发明专利(国防),ZL 200410029147. X
- [45] Wang Fan, Huang Farong, Du Lei. Synthesis and characterization of poly (dimethylsilylene ethynylene phenylene ethynylene) terminated with phenylacetylene [J]. Polymer Bulletin, 2006,56:19
- [46] Wang Fan, Huang Farong, Du Lei. Synthesis and thermal cure of diphenyl ethers terminated with acetylene and phenylacetylene [J]. Polymer International,2006,55:1063
- [47] Zhang Jian, Huang Farong, Du Lei. Fiber reinforced silicon-containing arylacetylene resin composites [J]. Express Polymer Letters,2007,1(12):831
- [48] 张宗波. 聚硅氮烷基透波材料的研究[D]. 北京:中国科学院化学研究所,2012

(编辑 吴坚)