

耐高温树脂基复合材料研究进展及其在航空航天领域的应用

张涵其¹ 谭指² 彭飞² 王兵¹

(1 哈尔滨工业大学特种环境复合材料技术国家级重点实验室, 哈尔滨 150001)

(2 北京宇航系统工程研究所, 北京 100076)

文 摘 耐高温树脂基复合材料具有低密度、高比强度、高比模量、抗疲劳、耐腐蚀、可设计性强等优点。因其在结构轻量化中的巨大应用潜力,在航空航天领域广受关注。本文重点介绍了双马来酰亚胺、聚酰亚胺和邻苯二甲腈三种耐高温树脂及其复合材料,并对其树脂基体的历史发展脉络、复合材料成型工艺与力学性能的研究现状,以及在航空航天领域的应用进行了综述。最后,通过提炼对比三者工艺性、力学性能上的特点和工程上的典型应用场景,拟为航空航天领域中的材料选择提供参考。

关键词 树脂基复合材料,耐热性,力学性能,航空航天应用

中图分类号:TB332

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2024.02.003

The Research Progress of High-temperature Polymer Composites and Its Application in the Field of Aerospace

ZHANG Hanqi¹ TAN Zhi² PENG Fei² WANG Bing¹

(1 National Key Laboratory of Science and Technology on Advanced Composites in Special Environments, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

(2 Beijing Institute of Astronautical Systems Engineering, Beijing 100076)

Abstract High-temperature resin-based composites possess advantages such as low density, high specific strength, high specific modulus, fatigue resistance, corrosion resistance, and high design flexibility. Due to its significant potential for lightweight structural applications, a considerable attention in the aerospace field is received. This paper focuses on three high-temperature resins—bismaleimide, polyimide, and phthalonitrile, and their composite materials. A review of the historical development, processing techniques, mechanical properties, and aerospace applications of these resin matrices is provided. Finally, by comparing their processing characteristics, mechanical properties, and typical engineering applications, a insights for material selection in the aerospace industry is offered.

Key words Polymer composites, Heat resistance, Mechanical properties, Aerospace applications

0 引言

随着航天器的不断发展,大气层内长时间高超声速滑翔/巡航/机动飞行($Ma > 5$)逐渐成为多种新型中远程导弹的热点和发展趋势^[1]。飞行器在抵抗恶劣气动热环境的同时,还必须满足结构轻量化的迫切需求^[2],这对材料的研发与应用提出了更高的要

求。在导弹弹体、飞行器翼舵结构、航空发动机等先进设备中对于轻质耐温结构材料的需求日益突出。耐高温树脂基复合材料由耐高温树脂作为基体,以高性能纤维作为增强相,具有低密度、高比强度、高比模量、抗疲劳、耐腐蚀、可设计性强等优点,是最具应用潜力的轻质耐温结构材料^[3]。耐高温树脂种类

收稿日期:2023-10-26

基金项目:国家重点基础研究发展计划(973计划)

第一作者简介:张涵其,1996年出生,博士研究生,主要从事耐高温邻苯二甲腈树脂基复合材料的成型制备与高温力学行为研究工作。E-mail: zhanghanqi_hit@163.com

通信作者:王兵,1981年出生,教授,博士生导师,主要从事先进轻质复合材料/结构和多功能超材料/超结构的设计、制备和力学问题研究工作。E-mail: wangbing86@hit.edu.cn

众多^[4-5],本文将重点介绍双马来酰亚胺、聚酰亚胺和邻苯二甲腈三种具有优异耐温性能的树脂基体及其复合材料,对三种树脂的发展历程、复合材料研究进展,以及在航空航天领域的应用进行详细分析,并对未来的发展方向和主要应用场景进行总结归纳。

1 双马来酰亚胺树脂

双马来酰亚胺树脂作为聚酰亚胺树脂的一个分支,其复合材料使用温度在130~280℃内,具有优异的高低温力学性能,在战斗机非热区部件中(如蒙皮、肋条、翼梁)取得了广泛应用。

1.1 双马来酰亚胺树脂研究现状

双马来酰亚胺树脂(BMI)是由聚酰亚胺树脂体系所派生出来的一类树脂体系,该体系树脂以马来酰亚胺为活性端基,兼具环氧树脂良好的加工性能和聚酰亚胺树脂优异的耐热性能,在航空航天领域广受关注^[6]。关于双马来酰亚胺树脂的研究可以追溯到20世纪初,但在当时研究人员并未将其视为研究的重点。在第二次世界大战期间,双马来酰亚胺树脂的耐温性开始受到军方的关注,并逐渐在飞机零部件上取得应用。战后,随着工业界对高性能树脂需求的日益强烈,对于双马来酰亚胺树脂的研究逐渐增多。研究人员在双马来酰亚胺树脂的合成方法等领域开展了深入探索。1948年,美国杜邦公司的Searle Norman Edward首先发表了关于环芳基马来酰亚胺树脂的研发专利。随后,研究人员在Searle的工作基础上,对双马来酰亚胺树脂做了大量改性研究^[7]。20世纪60年代,双马来酰亚胺树脂逐渐开始商业化。1969年,法国的Rhone Poulenc公司成功研发出M-33BMI树脂,并对其复合物展开了研究。自此以后,美国、欧洲、日本、中国纷纷开展了对于双马来酰亚胺树脂的研究工作。双马来酰亚胺树脂凭借其自身优异的耐温性能、优良的电绝缘性能和耐化学腐蚀性能,在航空航天、交通运输、电子器件、电子封装等领域得到了广泛的应用。我国很早就开展了对于双马来酰亚胺树脂的研究工作,并在20世纪80年代后陆续开展了对于双马来酰亚胺树脂基复合材料的研发,获得了大量优秀的研究成果,普遍应用于航空航天领域。

双马来酰亚胺树脂单体中含有不饱和双键,具有很强的亲电子性,在高温条件下可以自发地发生固化反应,也可以在较低温度下,在氨基、羧基、羟基等多种基团的参与下,通过亲核加成反应形成高聚物。由于树脂交联密度高,且交联过程中无小分子生成,交联产生的刚性三维空间网络使得双马来酰亚胺树脂固化物具有优异的耐温性能和力学性能,同时导致了其固化物韧性差、断裂延伸率低、抗冲击

性能不足等缺点,严重阻碍了双马来酰亚胺树脂在工程实践中的应用^[8]。针对这一问题,科研人员提出了多种增韧改性方法,主要可分为分子链段设计和共混改性两类^[9]。分子链段设计是在保留双马来酰亚胺官能团的条件下,通过添加具有特定性能的官能团、杂原子,或引入某些功能链段,从而实现对整个分子性能的改善。通过分子设计改性的树脂固化物分布均匀,无明显的两相界面,但其设计难度大,对链段调控能力要求高。常见的分子链段设计改性方法包括烯丙基化合物共聚、二元胺改性等^[10-14]。ZHOU等^[12]针对双马来酰亚胺树脂韧性差、防火安全性低的问题,设计并合成了一种新型的烯丙基官能化线性聚磷腈(PMAP)。在加入质量分数为3%的PMAP后,共混物的峰值放热率和总产烟量分别下降了51.3%和17.8%,冲击强度提高85.3%,获得了良好的综合性能。共混改性是向双马来酰亚胺中添加诸如热固性树脂、热塑性树脂、无机颗粒等^[15-20]材料,利用共混后共固化反应生成的三维空间网络或形成互穿网络结构等机理,实现对双马来酰亚胺树脂固化物性能的改善。HU等^[16]制备了聚芳醚酮(PAEC)和双马来酰亚胺树脂的共混物,并采用纳米压痕和纳米划痕法研究了共混物的纳米力学行为、黏弹性和摩擦学性能。结果显示,不同于未改性双马来酰亚胺树脂明显的塑性行为,共混物表现出高弹性特性和少量不可恢复的变形。纳米划痕的结果表明,添加量为10 phr时,共混物获得最佳的耐刮擦性和耐磨性。不过,引入的共混材料与双马来酰亚胺树脂的相容性问题,以及多相界面问题仍然需要研究解决。

1.2 双马来酰亚胺树脂基复合材料研究现状

双马来酰亚胺复合材料具有优异的耐热性能和力学性能。根据双马来酰亚胺树脂种类的不同,以及所制备复合材料结构的几何特点,可以选择不同的成型工艺。常用的成型工艺有适用于制备大面积薄壁结构热压罐成型工艺、针对低黏度树脂制备复杂结构件的真空导入工艺(RTM)以及制备结构相对简单制品的模压工艺等。充分考虑材料性能与工艺特点,选择合适的成型工艺,并对工艺参数加以优化,是制备性能稳定、品质优良的复合材料产品的必要条件。

双马来酰亚胺树脂固化后形成稳定的刚性三维空间网络,能够有效的抵抗外界环境,尤其是温度的影响,因此针对双马来酰亚胺复合材料的研究主要考虑环境因素的影响。YANG等^[21]采用模拟环境试验法对碳纤维增强双马来酰亚胺复合材料在不同空间环境温度(-120、室温、150、170和200℃)下的力

学响应进行研究。实验结果显示,横向拉伸和压缩,以及平面内剪切的力学响应与基体树脂性能密切相关,对温度,尤其是玻璃化转变温度以上的高温十分敏感。在失效形式上,基体在高温下容易发生断裂和分层。树脂的耐温等级决定了其复合材料的使用温度,如表1所示是Cytec公司的CYCOM5250-4复合材料与北京化工大学研发的热塑性聚酰亚胺增韧双马来酰亚胺(BDPI)复合材料力学性能对比。

表1 碳纤维增强双马来酰亚胺复合材料力学性能对比^[6]

Tab. 1 Comparison of mechanical properties of carbon fiber reinforced bismaleimide composites^[6]

复合材料	$t/^\circ\text{C}$	σ_t/MPa	E/GPa	σ_{\max}/MPa	E/GPa	ILSS/MPa
IM7/	室温	2 897	169	1 723	157	139
CYCOM52	232	2 550	-	1 170	144	78
50-4	保持率/%	88.0	-	67.9	91.7	56.1
T800H/	室温	2 440	148	1 810	152	107
BDPI	280	1 620	129	1 140	147	47
	保持率/%	66.4	87.2	63.0	96.7	44.1

高温老化研究可以验证材料的可靠性和使用寿命,对需在高温下长期使用的双马来酰亚胺复合材料至关重要。WANG等^[22]研究了碳纤维增强双马来酰亚胺复合材料在200℃空气中老化1 000 h对其静态力学性能和低速冲击性能的影响。结果显示,在老化过程中,基体的降解、纤维基体界面的损伤,以及热老化导致的微裂纹的形成,使得复合材料横向拉伸强度和层间剪切强度随老化时间的增加而逐渐降低。并且,热老化后,复合材料冲击损伤模式从几乎不可见演变为视觉可检测。杨晓东^[23]研究了双马来酰亚胺复合材料在200℃高温环境长时间老化后静态力学性能和疲劳性能的变化。 $[45/0/-45/90]_s$ 铺层的多向CCF800H/AC631双马来酰亚胺复合材料在老化1 000 h后,弯曲强度和拉伸强度分别下降39.3%和32%,弯曲模量和拉伸模量分别下降52.6%和13.5%。疲劳测试结果显示,经高温老化后,复合材料损伤明显,疲劳寿命缩短。此外,考虑到飞行器服役过程中可能受到来自湿热环境、冷热循环交替、辐照、盐雾等多种复杂环境因素的影响,研究人员针对双马来酰亚胺复合材料开展了大量的研究工作。SUN等^[24]研究了湿热老化条件下,双马来酰亚胺复合材料层间剪切强度(ILSS)的变化情况。结果显示,CCF300/QY9511双马来酰亚胺复合材料因湿热老化而产生的ILSS退化可以在约14 d时达到稳定状态。WANG等^[25]对比了真空热循环和湿热循环对碳纤维增强双马来酰亚胺复合材料纤维/基体界面特性的影响。红外光谱结果显示,300次真空

热循环后,复合材料的化学结构并未出现明显变化,而300次湿热循环后,复合材料的化学结构因热氧化和分解发生改变。对复合材料横向拉伸断口的观察发现,真空热循环后,断口处纤维表面光滑,有少量树脂黏附,表明纤维/基体脱黏为主要失效形式;而湿热循环后,断口纤维表面可以观察到明显的树脂碎片,纤维被树脂包围或黏附,证明基体开裂为其主要失效形式。

1.3 双马来酰亚胺树脂在航空航天领域的应用

双马来酰亚胺树脂因其高温下力学性能保持率高、粘接稳定,最早被应用于制造电路板基板,并于20世纪70年代开始在航空航天领域取得应用。1976年,美国通用动力公司将Polymeric公司的双马来酰亚胺(V378A)复合材料应用于F-16XL战斗机的机翼蒙皮,这是有报道的双马来酰亚胺复合材料在飞机结构中的首次应用^[26]。1982年,双马来酰亚胺复合材料被再次应用于AV-8B战斗攻击机的襟翼后缘。20世纪90年代,美国Narmco公司研制的双马来酰亚胺系列树脂凭借其低孔隙率、高玻璃化转变温度、可在130℃条件下长期使用等特点而受到广泛关注^[27]。其系列中5245C双马来酰亚胺树脂基复合材料先后被应用在欧洲EF2000台风战斗机(IM6/5245C)的机翼、前后身和垂尾蒙皮,和法国阵风战斗机(T800/5245C)的机翼、垂尾、鸭翼和副翼蒙皮。其系列中另外两个牌号,5250-2和5250-4则在美国取得广泛应用,例如美国C-17运输机和F-22“猛禽”战斗机等。尤其是在F22战斗机中,24%的复合材料用比中,双马来酰亚胺复合材料(IM7/5250-4)的占比达到了50%^[28]。F-22战斗机所有蒙皮均为双马来酰亚胺复合材料制造,工艺主要为手工铺设和自动铺带技术铺设。“猛禽”战斗机的机身也成为了双马来酰亚胺复合材料加工技术的重要试验平台,采用树脂传递模塑(RTM)技术制备的机翼内部肋条、翼梁、“T”形梁等部件广泛应用于机身、管道、骨架、机翼和安定面等各部位。复合材料在F-35战斗机上的应用主要集中于蒙皮部分。Lockheed Martin公司在设计F-35战斗机时,在服役温度允许的情况下,主要使用Cytec公司的碳纤维/环氧复合材料,而对于飞行过程中受到气动热影响的大部分蒙皮结构,则选用耐热性能更好的CYCOM 5250-4(Cytec公司)双马来酰亚胺复合材料。F-35战斗机中的双马来酰亚胺部件除一些较小的零件采用手工铺设工艺铺设外,大部分部件采用自动铺放技术制造,并统一采用热压罐进行固化。我国对于双马来酰亚胺树脂及其复合材料的研究与应用并不晚,早在1986年,北京航空工艺研究所的赵渠森先生就研发出国内首例QY8911

双马来酰亚胺树脂基体,并于1990年成功在某型号飞机垂尾整流壁上实现应用,并逐步拓展在鸭翼、方向舵等关键部件。此外,航天材料及工艺研究所开发的802、803及西北工业大学开发的5405、4501等型号的双马来酰亚胺树脂基复合材料均已在航空航天领域取得广泛应用^[29-30]。

2 聚酰亚胺树脂

聚酰亚胺树脂是目前应用最为广泛的先进聚合物材料之一。作为耐高温树脂基体,聚酰亚胺复合材料可以在280~400℃内长期使用,具有优异的高温力学性能,大量应用于航空发动机等热区次承力结构中。

2.1 聚酰亚胺树脂研究现状

聚酰亚胺树脂(PI)是一类主链中含有酰亚胺基团(—CO—NR—CO)的化合物的总称^[31]。早在1908年,Bogert和Rebshaw就利用4-氨基邻苯二甲酸酐通过熔融自缩聚反应成功合成了聚酰亚胺树脂,但在当时并未引发广泛关注。直到20世纪50年代,随着科技的发展与进步,具有优异耐温性能、介电性能、力学性能的聚酰亚胺树脂才逐渐回到研究人员的视野。美国Du Pont(杜邦)公司于1955年申请了关于均苯四甲酸聚酰亚胺的发明专利,也是世界上第一篇聚酰亚胺的应用专利。在此基础上,杜邦公司于1961年和1964年先后开发出了聚均苯四甲酰亚胺薄膜和聚均苯四甲酰亚胺模塑料,标志着聚酰亚胺树脂的发展进入快速发展阶段^[7]。20世纪70年代开始,美国的杜邦、Amoco、通用电气,日本的三井东压、宇部工业,欧洲的BASF等全世界各大公司纷纷推出各自品牌的聚酰亚胺树脂,并逐步应用于薄膜、涂料、纤维、光刻胶、先进复合材料等诸多领域。

根据聚合物单体端基是否具有反应活性,可将聚酰亚胺树脂分为热固性聚酰亚胺树脂(PI)^[32-33]和热塑性聚酰亚胺树脂(PEI)^[34-35]。由于热固性聚酰亚胺树脂发生化学交联后可以生成具有稳定结构的刚性三维网络,其耐热性能也一般优于热塑性聚酰亚胺,被更加普遍地应用于制备耐高温聚酰亚胺复合材料。热固性聚酰亚胺拥有丰富的可供选择的端基,常见的端基如降冰片烯、乙炔基、苯乙炔基、马来酰胺、氰基等,而其中研究最多、应用最广泛的是降冰片烯封端聚酰亚胺和苯乙炔封端聚酰亚胺^[36]。降冰片烯封端聚酰亚胺树脂以降冰片烯二酸酐(NA)作为封端剂,通常采用单体原位聚合法(PMR)进行制备,是最早应用于航空航天领域的耐高温树脂之一^[37]。PMR型聚酰亚胺起源于1970年,最早形成的牌号为P13N聚酰亚胺。在此基础上,随着PMR技术的逐渐发展,最终形成了以PMR-15为代表的第一代

耐高温聚酰亚胺树脂。在第一代的基础上,为了进一步提升聚酰亚胺树脂的耐热性能,美国国家航天局(NASA)和美国空军研究实验室(NFRL)分别研发出了以NA双封端的PMR-II和AFR-700。二者作为第二代耐高温聚酰亚胺树脂的代表,其耐温等级从315℃提升到了370℃^[38]。后续研发的以苯乙炔基封端的聚酰亚胺树脂,耐温等级超过了370℃。例如以苯乙炔苯酐(4-PEPA)为封端剂的ADRPE-4型聚酰亚胺,其玻璃化转变温度可达445℃^[39-40]。而将硅烷、硅氧烷或碳硼烷等引入聚酰亚胺分子链,从而提高耐热性能的有机无机杂化聚酰亚胺树脂,其耐温等级可以达到426℃以上。目前,已形成牌号的P2SI900HT聚酰亚胺树脂玻璃化转变温度高达489℃,可在400℃下长期使用^[41]。耐高温聚酰亚胺树脂的耐温等级及代表性牌号如表2所示。

表2 耐高温聚酰亚胺树脂耐温等级及代表性牌号^[36]
Tab. 2 Temperature resistance grade and representative grades of high-temperature resistant polyimide resin^[36]

耐温等级/℃	聚酰亚胺牌号
280~315	PMR-15
315~370	PMR-II-50, AFR-700A, AFR-700B, PETI330
370~426	AFRPE-4, RP-46, DMBZ-15
426~500	P2SI900HT

2.2 聚酰亚胺树脂基复合材料研究现状

分子链上存在的大量苯环和酰亚胺环,导致聚酰亚胺树脂存在明显的电子极化现象。电子极化使聚酰亚胺分子相互吸引,有较强的分子间作用力。因此,聚酰亚胺分子通常紧密有序的排列堆积,表现为显著的结晶行为。这些特点为聚酰亚胺带来独特性能的同时,也导致早期的聚酰亚胺树脂不熔不溶,难以加工^[7]。1972年,美国航空航天局刘易斯研究中心(NASA Lewis),现格伦研究中心(Glenn)的Serafini利用PMR(Polymerization of Monomer Reactants)技术,改善了聚酰亚胺树脂的工艺性能,为聚酰亚胺复合材料的制备提供了可行方案。早期的PMR技术通过将芳香四甲酸二甲酯、芳香二胺及降冰片烯封端剂以一定比例混合溶解在低沸点的醇类溶剂中,制成低黏度、高浓度的单体溶液。进而,采用湿法预浸工艺或热熔预浸工艺,完成聚酰亚胺树脂单体溶液对增强纤维的浸渍,获得聚酰亚胺复合材料预浸料。在固化成型前,还需要对聚酰亚胺预浸料进行前处理,以充分去除残余溶剂及预聚过程产生的醇类和水等小分子挥发物。最后,采用热压成型工艺(热压罐成型或模压成型)完成聚酰亚胺

树脂的原位固化,形成高密度交联网络,获得具有优异耐热性能和力学性能的聚酰亚胺复合材料制品。对于难以采用热压工艺制备的复杂结构,可先采用溶剂辅助树脂模塑成型工艺(SaRTM)将含有一定溶剂的聚酰亚胺单体溶液注射到预成形体中,去除溶剂后再转移到热压罐或热压机中完成固化。为了获得更好的耐热性能,通常还需要对聚酰亚胺复合材料进行后固化处理。研究人员对固化及后固化的工艺参数,包括温度、压力、时间、气氛等进行了深入的研究。赵伟栋等^[42]系统性地研究了KH370聚酰亚胺复合材料的固化工艺与性能之间的关系。选择合适的加压时机可以有效降低制品的孔隙率,提高成品质量。而后固化工艺参数对性能的影响较为复杂,需要综合考虑确定。最终复合材料的玻璃化转变温度为417 °C,370 °C下弯曲强度保持率为64.7%,剪切强度保持率为53.4%。近年来,苯乙炔基封端聚酰亚胺树脂因其更好的工艺性能和耐热性能,固化反应过程无挥发性产物溢出而逐渐成为研究热点,并形成了热压成型工艺(热压罐、模压)和液态成型工艺(RTM、VARTM、VARI、RTI)两大类树脂体系^[43]。其复合材料成型工艺流程与降冰片烯封端聚酰亚胺类似,并均可通过时间-温度-转化图(TTT图)进行工艺参数设计^[44]。对于聚酰亚胺复合材料力学性能的研究早在20世纪70年代第一代PMR聚酰亚胺树脂合成时就已经开始。在过去的数十年中,研究人员对不同增强纤维(碳纤维、玻璃纤维、芳纶纤维等),不同增强纤维形态(连续纤维、短纤维、纤维毡等),不同聚酰亚胺树脂体系(降冰片烯封端、苯乙烯基封端、氰基封端等),不同成型工艺(热压成型、液态成型等)的聚酰亚胺复合材料高温力学性能及高温老化后力学性能开展了丰富的研究^[45-47]。肖沅谕等^[45]开展了对QWB200石英纤维增强KH370聚酰亚胺复合材料制备工艺、力学性能和介电性能的研究。文章首先研究了不同工艺参数对复合材料力学性能的影响以此确定最佳工艺参数。随后的性能测试显示,QWB200/KH370复合材料拥有优异的力学性能和介电性能。400 °C下,复合材料拉伸强度保持率为68%,弯曲性能保持率为58.5%,其余具体力学性能参数如表3所示。PAN等^[46]采用湿法渗透和热成型工艺制备了聚酰亚胺织物增强聚酰亚胺复合材料。实验结果表明,复合材料拥有优异的热、力和介电性能。玻璃化转变温度高于320 °C,5%质量损失温度高于600 °C。其剪切强度大于35 MPa,弯曲强度大于400 MPa,并且在300 °C热处理2 h或80 °C湿热处理48 h后,依然保持力学性能稳定。部分聚酰亚胺复合材料室温及高温力学性能如表4所示^[36]。

表3 QWB200/KH370复合材料高温力学性能^[45]

Tab. 3 The high-temperature mechanical properties of QWB200/KH370 composite materials^[45]

$t/^\circ\text{C}$	σ_t/MPa	E/MPa	ILSS/MPa
室温	650	634	51
400	442	371	31.1
保持率/%	68.0	58.5	61.0

表4 部分聚酰亚胺复合材料室温及高温力学性能汇总^[36]

Tab. 4 Summary of room temperature and high temperature mechanical properties of some polyimide composite materials^[36]

聚酰亚胺 牌号	纤维 种类	t / $^\circ\text{C}$	σ_{max} 单向 /MPa	保持率 /%	$E_{\text{单向}}$ /GPa	保持 率/%
PMR-15	AS4	RT	1 850	-	118	-
PMR-15	AS4	280	1 200	64.9	115	97.5
PMR-II	Celion 6000	RT	1 654	-	121	-
PMR-II	Celion 6000	315	965	58.3	110	90.9
RP-46	IM7	RT	1 722	-	-	-
RP-46	IM7	371	792	46.0	-	-
HT-400	T300	RT	1 903	-	129	-
HT-400	T300	370	1 025	53.9	115	89.1
P ² SI900HT	T650-35/6K	316	1 371 ($[0^\circ/90^\circ]_{6s}$)	-	-	-
P ² SI900HT	T650-35/6K	371	1 095 ($[0^\circ/90^\circ]_{6s}$)	-	-	-

2.3 聚酰亚胺树脂在航空航天领域的应用

聚酰亚胺复合材料无疑是最受期待的耐高温树脂基复合材料。经历了几十年的发展,研发出了从PMR-15到P2SI900HT,使用温度涵盖280~450 °C的聚酰亚胺树脂。凭借优异的耐热性能和力学性能,聚酰亚胺复合材料在航空航天领域,尤其是在航空发动机上得到了广泛的应用^[48]。PMR-15作为第一代聚酰亚胺树脂基体,也是最早实现航空航天领域应用的耐高温复合材料树脂基体之一。PMR-15最早的应用案例是由美国航空航天局刘易斯研究中心(NASA Lewis Research Center, NASA LeRC)使用HTS碳纤维增强的聚酰亚胺树脂基复合材料制备的超高速风扇叶片^[36]。随后,美国通用电气公司(General Electric Company, GE)将T300/PMR-15耐高温聚酰亚胺复合材料先后应用于QCSEE(Quiet Clean Short-Haul Experimental Engine)试验发动机的内整流罩、F404涡轮风扇发动机(F/A-18战斗机和F117战斗攻击机)的外涵机匣、F101发动机(B-1B战略轰炸机)的内涵道前端和T700涡轴发动机(黑鹰直升机)的涡轮框架。在F404的基础上,PMR-15聚酰亚胺复合

材料进一步被通用电气公司推广到F414加力涡扇发动机(F/A-18E/F战斗机)、F110加力涡扇发动机(F14、F15、F16战斗机)、GE90-115涡扇发动机(波音777)、GENx涡扇发动机(波音747和波音787)和F136涡扇发动机(原计划应用于F-35战斗机)的外涵机匣中使用。此外,碳纤维/PMR-15复合材料还被报道应用于法国SNECMA公司的M88-2涡扇发动机(阵风战斗机)的外涵机匣和喷口调节片、美国普惠公司(Pratt & Whitney)的F119加力涡扇发动机(F22战斗机)导流叶片、F100-PW-229涡扇发动机(F15、F16战斗机)喷管外调节片、GE90涡扇发动机高压冷却管和衬套、PW1120涡扇发动机喷管外罩和机身连接环、PW4000涡扇发动机高压压气机可动叶片等发动机重要部件中。使用纤维增强聚酰亚胺复合材料代替金属材料可以有效的减轻产品结构质量,提升飞行性能,以波音747的防冰热气管为例,聚酰亚胺复合材料与钛合金方案对比,全系统质量降低125 kg,减重达35%以上。国内较早研制的KH-304(中国科学院)和BMP316(北京航空制造工程研究所)聚酰亚胺树脂,其性能与PMR-15类似,已实现了在航空发动机外涵道中的应用。北京航空材料研究所研发的LP-15/G827碳纤维增强聚酰亚胺复合材料则被应用于制造某型号航空发动机的分流环中。苯乙炔基封端聚酰亚胺树脂早期应用于高速民航客机,随着应用环境的变化及材料性能的提升,逐渐在飞机结构、发动机结构和导弹结构上取得应用。在高速民航计划的支持下,IM7/PETI-5复合材料被用于制备高速民航飞机结构中的加筋曲面壁板。IM7/PETI-5复合材料还被NASA应用于轨道试验飞行器X-37的研制中。美国空军研究实验室则采用AFR-PE-4复合材料制备了B-2隐形轰炸机的机身尾缘蒙皮,有效的减轻了结构质量,并使耐温能力得到提升。国内航空工业复合材料技术中心则将HT-400苯乙炔基苯酞聚酰亚胺复合材料应用在发动机二维矢量外罩和耐高温天线罩中。

3 邻苯二甲腈树脂

邻苯二甲腈树脂是近几十年来新兴的耐高温树脂基体。邻苯二甲腈树脂交联产生的三嗪环和酞菁环赋予了其固化物非凡的耐热性能,从而使邻苯二甲腈复合材料具有优异的高温力学性能保持率和残碳率。邻苯二甲腈复合材料可以在超过400 °C的环境中长期使用,使用温度逼近500 °C。目前,关于邻苯二甲腈复合材料的应用案例并不多,但航空航天、水面舰艇、电子封装等众多领域都对邻苯二甲腈树脂及其复合材料展现出了浓厚的兴趣。

3.1 邻苯二甲腈树脂研究现状

邻苯二甲腈树脂属于氰基树脂一类,因其含有邻苯二甲腈基团而被称为邻苯二甲腈树脂。氰基在加热或催化剂作用下,可以加成聚合生成1,3,5-三嗪环结构和酞菁环结构。三嗪环在共轭稳定效应的作用下,共振能可以达到342.76 J/mol,远高于苯环的150.48 J/mol,从而使氰基固化物获得优异的热稳定性。邻苯二甲腈树脂的研究起源于酞菁。1934年,研究人员发现酞菁铜在氮气氛围下560 °C升华而不分解。1958年,研究人员试图将酞菁结构引入到耐高温聚合物中,但最终只得到了低分子聚合物^[49]。这是由于邻苯二甲腈树脂在无催化剂作用下的交联异常缓慢。以联苯型邻苯二甲腈为例,在无催化剂的条件下,持续高温(>280 °C)处理4~5 d才观察到明显的凝胶现象^[50]。在酞菁铜等金属酞菁的启发下,研究人员尝试使用过渡金属和过渡金属盐为催化剂加速邻苯二甲腈树脂的交联。金属及金属盐类可以提供酞菁环形成所需要的电子从而促进邻苯二甲腈树脂的固化,但是其难以在聚合物体系中实现分子级的分散,并且形成的金属氧化物会在高温下破坏苯环的结构。这些因素导致金属及金属盐作为催化剂无法得到高交联度的酞菁体系。在后续的研究中,研究人员尝试使用氢醌、联苯二酚和四氢吡啶等活泼氢源为邻苯二甲腈的固化提供必要的电子。结果表明,虽然活泼氢源可以有效促进酞菁环的生成,但是氢醌较低的分解温度会在固化物内部形成缺陷,联苯二酚的用量占比过大,只有四氢吡啶的催化效果较好。酸类催化剂同样可以提供质子氢来促进腈基聚合。酸类催化剂虽然在催化邻苯二甲腈树脂聚合上取得了很好的效果,但其较差的热稳性同样不利于复合材料结构的制备^[51]。1980年,美国海军实验室(NRL)Keller团队发现少量的芳香胺可以有效地催化邻苯二甲腈树脂的固化,其设计合成的含双醚结构的邻苯二甲腈树脂固化后具有优异的耐温性能^[50,52],引领了后续邻苯二甲腈树脂用于耐高温树脂基复合材料的研究^[53]。在Keller的研究基础上,科研人员进行了大量研发工作,通过分子链段设计、共混改性、催化剂调控等^[54-58]手段,以期在保证耐温性能的前提下,改善邻苯二甲腈树脂的加工性能、力学性能和介电性能^[59-60]。ZHANG等^[55]采用熔融共混的方式将线性酚醛树脂引入邻苯二甲腈树脂中。酚醛树脂中的羟基可以有效催化氰基的转化。当添加质量分数为10%的线性酚醛树脂时,通过红外光谱判定氰基实现了完全转化。与此同时,柔性酚醛链段的引入改善了邻苯二甲腈树脂固化物的断裂韧性,共混物复合材料拉伸断裂延伸率提高了122%。近年来,生物基邻苯二甲腈树脂因其绿色、可

持续发展的理念也受到越来越多的关注^[61-62]。LASKOSKI等^[61]使用可再生的三酚、白藜芦醇和二氢白藜芦醇制备了两种新型邻苯二甲腈树脂,每种树脂中含有三个邻苯二甲腈基团,是首次报道的由可再生原料生产的邻苯二甲腈树脂。

3.2 邻苯二甲腈树脂基复合材料研究现状

邻苯二甲腈树脂是极具应用潜力的耐高温树脂基体,其较低的熔融黏度使其有着良好的工艺适应性,并且对纤维增强体有着不错的浸渍效果^[63]。邻苯二甲腈树脂通过加成聚合反应形成三维交联网络,过程中无水、气体、挥发性小分子等副产物放出,有利于复合材料制品的质量保证^[64]。此外,邻苯二甲腈树脂固化放热量低,固化速率可控,适用于不同成型条件的制品,也适用于制备厚壁结构、复杂结构的复合材料制品。这些特点使得邻苯二甲腈复合材料既可以通过传统的模压工艺^[65]、热压罐工艺热压成型^[66],也可使用树脂传递模塑(RTM)工艺^[67]、注射

成型工艺^[68]等低成本液态成型工艺制备。

邻苯二甲腈复合材料力学性的研究可以追溯到1996年,Keller团队使用热压罐成型工艺制备了IM7/邻苯二甲腈复合材料。经测试,IM7/邻苯二甲腈复合材料室温力学性能优于IM7/PMR-15聚酰亚胺复合材料,如表5所示。Keller还探讨了后固化制度对复合材料力学性能的影响。后固化温度的增高可以有效提升复合材料的玻璃化转变温度,375 °C后固化8 h的样品在测试范围内(<450 °C)未观测到玻璃化转变的出现,450 °C下的储能模量保持率高达83%^[69]。次年,Keller采用预浸料/热压罐和注塑成型两种工艺制备了玻璃纤维织物/邻苯二甲腈复合材料,在比较加工工艺对材料力学性能影响的同时,进一步分析了后固化工艺对产品质量的影响^[70]。此外,Keller团队还对比了不同类型的二元胺催化剂对邻苯二甲腈复合材料力学性能的影响^[75]。

表5 邻苯二甲腈与PMR-15聚酰亚胺复合材料单向板力学性能对比^[69]

Tab. 5 Mechanical properties comparison of unidirectional composite panels between phthalonitrile and PMR-15 polyimide^[69]

单向板	0°拉伸			90°拉伸			0°弯曲			90°弯曲			ILSS/ MPa
	σ /MPa (±%)	E/GPa (±%)	ϵ /% (±%)	σ /MPa (±%)	E/GPa (±%)	ϵ /% (±%)	σ /MPa (±%)	E/GPa (±%)	ϵ /% (±%)	σ /MPa (±%)	E/GPa (±%)	ϵ /% (±%)	
IM7/邻苯二甲腈	2000(1)	183(2)	1.0(7)	41(10)	10(8)	0.4(12)	2350(2)	174(2)	1.3(18)	80(1.3)	11(9)	0.6(4)	85(2)
IM7/PMR-15	2500(7)	146(3)	1.6(4)	29(7)	9(3)	0.5(30)	1530(5)	122(4)	1.3(6)	-	-	-	105(2)

邻苯二甲腈复合材料发展的早期,加工窗口狭窄是制约其发展的重要问题。以Keller开发的联苯二酚型双邻苯二甲腈(BPh)为例,其单体熔点为235 °C,起始固化温度为250 °C,加工窗口仅15 °C^[69-70]。针对这一问题,研究人员主要通过分子链段设计和共混改性等方式,降低体系熔点以拓宽加工窗口,已取得不错的效果^[71-72]。Han等^[71]合成了多种含有烯丙基和/或甲氧基的双官能邻苯二甲腈树脂。其中,4-(2-烯丙基苯氧基)邻苯二甲腈(AIPN)熔点最低,为61 °C,远低于BPh的235 °C,加工窗口可以达到157 °C,加工性能显著改善。另一个问题是邻苯二甲腈复合材料需要在高温下(>300 °C)后处理

数个小时甚至十几个小时,才能获得优异的耐热性能。这在提升加工成本的同时,也会造成复合材料力学性能的下降^[66,73-74]。Sun等^[66]研究后固化温度对邻苯二甲腈复合材料性能的影响。研究结果显示,将后固化温度从315 °C提升到375 °C,复合材料的玻璃化转变温度随之升高。但是,更高的后固化温度对复合材料造成了严重的损伤,观察到更多横向裂纹的生成,导致复合材料室温力学性能下降。高温力学性能的变化则更为复杂,受到交联密度提高带来的性能改善和裂纹萌生带来的损害的共同影响。不同后固化条件的MT300/邻苯二甲腈复合材料室温及400 °C高温下力学性能汇总如表6所示。

表6 不同后固化条件的MT300/邻苯二甲腈复合材料室温及400 °C高温力学性能^[66]

Tab. 6 Mechanical properties of MT300/phthalonitrile composites under different post-curing conditions at room temperature and 400 °C high temperature^[66]

t/°C	σ_{max} /MPa			E/GPa			σ_c /MPa			σ_g /MPa		
	室温	400 °C	保持率/%	室温	400 °C	保持率/%	室温	400 °C	保持率/%	室温	400 °C	保持率/%
315	633	207	32.7	46	34	73.9	455	90	19.8	30	15	50
330	680	305	44.9	57	48	84.2	353	142	40.2	25	13	52
350	575	356	61.9	56	53	94.6	397	217	54.7	21	14	66.7
375	518	414	79.9	57	54	94.7	329	240	72.9	26	16	61.5

对于邻苯二甲腈复合材料后固化所带来的力学性能的不稳定性,目前尚没有很好的解决方法。

3.3 邻苯二甲腈树脂在航空航天领域的应用

邻苯二甲腈复合材料具有优异的耐热性能和力学性能,是在航空航天领域最具应用潜力的材料之一。由于邻苯二甲腈复合材料的发展相对较晚,目前并没有太多的应用案例。GKN Aerospace公司通过树脂传递模塑工艺制备碳纤维织物增强邻苯二甲腈树脂基复合材料,并将其应用于飞机发动机部件以替代钛合金。该公司还收集了大量关于旋翼机模拟运行条件(温度和湿度)的数据,结果表明邻苯二甲腈部件可以在 $-54\sim 343\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的宽温域内保持机械性能稳定。美国的Maverick公司推出了名为MVK-3的商品化邻苯二甲腈树脂,Eikos公司也已将邻苯二甲腈树脂商业化并获得了生产许可。航天材料及工艺研究所则采用邻苯二甲腈复合材料制备了火箭发射平台的耐热护板,可以重复使用抵抗 $2\ 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高温尾焰冲刷。美国国家航天局(NASA)下属的海军研究实验室(NRL)则提出计划将邻苯二甲腈复合材料应用于制备超高声速导弹,其开发的第二代具有成本效益的类聚醚醚酮(PEEK)邻苯二甲腈复合材料具有优异的耐热性和阻燃性,适用于包括树脂传递模塑(RTM)、树脂灌注成型(RIM)、长丝缠绕、预浸料成型等多种复合材料成型技术,已完成商业生产许可协议的签署,计划用于飞机、船舶、汽车、风力叶片、弹药外壳和储存容器等众多不同领域。除了在航空航天领域中的应用,邻苯二甲腈树脂凭借其阻燃性能优异、残碳率高、发烟量低、燃烧产生有毒有害气体少等特点,在海军舰艇材料的应用中广受关注。邻苯二甲腈树脂也是目前为止极少数几种满足美国海军易燃标准MIL-STD-2031潜艇防火性能的聚合物材料之一。美国通用动力电船(GDEB)公司对邻苯二甲腈复合材料作为海军舰艇材料使用产生了极大兴趣,与Spencer Composites公司合作对邻苯二甲腈复合材料的生产工艺等方面进行了研究。国内对于邻苯二甲腈复合材料的研究起步较晚,目前中国科学院化学所周恒团队,电子科技大学刘孝波团队,四川大学杨刚团队,大连理工大学蹇锡高团队等对邻苯二甲腈树脂及其复合材料开展了深入研究,已取得了阶段性成果。

4 结语

耐高温树脂基复合材料体系经历了从耐高温环氧复合材料,到双马来酰亚胺复合材料,再到聚酰亚胺复合材料,以及目前正在兴起的邻苯二甲腈复合材料的迭代与发展,在飞行器上的使用也从蒙皮结构拓展到能在热区工作温度下长期服役的热防护系

统和承力结构。

综合比较双马来酰亚胺、聚酰亚胺和邻苯二甲腈树脂及其复合材料可以发现:在工艺性上,双马来酰亚胺的工艺适应性最好,聚酰亚胺需要解决PMR技术中的单体溶解和溶剂去除问题,邻苯二甲腈虽然具有低黏度、固化放热量低、固化无小分子生成等优点,但仍需重点关注后固化过程对性能的影响;力学性能上,聚酰亚胺与邻苯二甲腈的玻璃化转变温度、使用温度相当,高于双马来酰亚胺。但是,邻苯二甲腈树脂的断裂韧性较低,复合材料制备过程中裂纹萌生难以抑制,其综合力学性能仍有提升空间;工程应用上,双马来酰亚胺在飞机蒙皮上已取得了普遍应用,聚酰亚胺则广泛应用于飞行器热区蒙皮及航空发动机中,邻苯二甲腈目前虽缺少相关的应用报道,但凭借其优异的耐热性能、高温力学性能,和极高的残碳率,在耐热材料和功能材料领域具有广阔的应用空间。

结合耐高温树脂及其复合材料的发展历程和趋势,在未来亟待解决的问题主要集中在:(1)在保证耐温等级和力学性能的前提下,进一步优化材料体系,完善成型工艺;(2)突破有机聚合物体系耐温极限,进一步提升复合材料的使用温度;(3)协调解决热固性聚合物耐热性和脆性间的本征矛盾;(4)提高树脂基复合材料可靠性,实现在航空航天领域的广泛应用。

参考文献

- [1] 杨亚政,杨嘉陵,方岱宁. 高超声速飞行器热防护材料与结构的研究进展[J]. 应用数学和力学,2008(1):47-56.
- [2] 杜善义. 先进复合材料与航空航天[J]. 复合材料学报,2007(1):1-12.
- [3] 王群,王婧超,李雄魁,等. 航天用轻质结构材料研究进展及应用需求[J]. 宇航材料工艺,2017,47(1):1-4.
- [4] 孙宝岗. 耐高温碳纤维增强热固性树脂基复合材料高温力学性能及断裂机理研究[D]. 重庆:重庆大学,2021.
- [5] WANG Qun, WANG Jingchao, LI Xiongkui, et al. Research progress and application requirements of lightweight structure materials for aerospace applications [J]. Aerospace Materials & Technology, 2017, 47(1): 1-4.
- [6] SUN Baogang. Research on high temperature mechanical properties and fracture mechanism of high temperature resistant carbon fiber reinforced thermosetting resin matrix composites [D]. Chongqing: Chongqing University, 2021.

- [5] 张琦,张师军. 碳纤维增强热塑性复合材料的研究进展[J]. 石油化工,2020,49(12):1153-1164.
- ZHANG Qi, ZHANG Shijun. Research development on carbon fiber reinforced thermoplastic composites [J]. Petrochemical Technology,2020,49(12):1153-1164.
- [6] 许晓洲,柯红军,汪东,等. 双马来酰亚胺树脂及其纤维增强复合材料研究进展[J]. 化工新型材料,2023,51(7):32-36.
- XU Xiaozhou, KE Hongjun, WANG Dong, et al. Research progress of bismaleimide resin and its fiber reinforced composites [J]. New Chemical Materials,2023,51(7):32-36.
- [7] 周其凤. 耐高温聚合物及其复合材料:合成,应用与进展[M]. 化学工业出版社,2004.
- ZHOU Qifeng. High temperature resistant polymers and their composites: synthesis, applications and progress [M]. Chemical Industry Press, 2004.
- [8] 孙亮亮,张进,李亚婷等. 双马来酰亚胺树脂增韧改性方法研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料,2023,21(4):32-37.
- SUN Liangliang, ZHANG Jin, LI Yating, et al. Research progress of toughening modification methods of bismaleimide resin [J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2023, 21(4): 32-37.
- [9] 李蓓蓓,杨菊香,刘振等. 双马来酰亚胺树脂的改性及其应用进展[J]. 塑料,2022,51(5):55-59,140.
- LI Beibei, YANG Junxiang, LIU Zhen, et al. Research progress in modification and application of bismaleimide resin [J]. Plastics, 51(5): 55-59,140.
- [10] ZHOU X, QIU S, HE L, et al. Synthesis of star-shaped allyl phosphazene small molecules for enhancing fire safety and toughness of high performance BMI resin [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 425: 130655.
- [11] 王开翔. 新型烯丙基化合物对双马来酰亚胺树脂体系改性的研究[D]. 大连理工大学,2016.
- WANG Kaixiang. Research on bismaleimide resin system modified by novel allyl compounds [D]. Dalian University of Technology, 2016.
- [12] ZHOU X, QIU S, HE L, et al. Bifunctional linear polyphosphazene decorated by allyl groups: Synthesis and application as efficient flame-retardant and toughening agent of bismaleimide [J]. Composites Part B: Engineering, 2022, 233: 109653.
- [13] 徐懿. 含噁二唑二元胺/双马来酰亚胺改性树脂体系的研究[D]. 大连理工大学,2015.
- XU Yi. Research on modified resin systems containing oxadiazole diamine and bismaleimides [D]. Dalian University of Technology, 2015.
- [14] OZAWA M, SHIBATA M. Reprocessable bismaleimide-diamine thermosets based on disulfide bonds [J]. Reactive and Functional Polymers, 2020, 146: 104404.
- [15] JIA Y, LIU Z, SHI R F, et al. Synthesis of a benzoxazine monomer contained hyperbranched polysiloxane and the characteristics of its polymer alloys blend with bismaleimides [J]. High Performance Polymers, 2020, 32(5): 540-549.
- [16] LYU J, JI B, WU N, et al. The effect of substituent group in allyl benzoxazine on the thermal, mechanical and dielectric properties of modified bismaleimide [J]. Reactive and Functional Polymers, 2023, 191: 105673.
- [17] HU H X, DENG Y B, FAN L, et al. Anisotropic Mechanical, Viscoelastic, and Tribological Behaviors of Polyaryletherketone Modified Bismaleimide Blends [J]. Mechanics of Composite Materials,2023,59(4): 825-836.
- [18] LIU C, QIAO Y, LI N, et al. Toughened of bismaleimide resin with improved thermal properties using amino-terminated Poly (phthalazinone ether nitrile sulfone) s [J]. Polymer, 2020, 206: 122887.
- [19] CHEN Y, WU Y, DAI G, et al. Characterization and dielectric properties of bismaleimide modified by SiO₂-coated graphene composites [J]. Journal of Electronic Materials, 2020, 49: 1889-1895.
- [20] JIA Y, YANG J, HU X, et al. Enhanced tribological properties of bismaleimides with a novel hybrid silicon dioxide containing amino groups [J]. High Performance Polymers, 2020, 32(10): 1150-1159.
- [21] YANG B, YUE Z, GENG X, et al. Effects of space environment temperature on the mechanical properties of carbon fiber/bismaleimide composites laminates [J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering, 2018, 232(1): 3-16.
- [22] WANG S, DONG S, GAO Y, et al. Thermal ageing effects on mechanical properties and barely visible impact damage behavior of a carbon fiber reinforced bismaleimide composite [J]. Materials & Design, 2017, 115: 213-223.
- [23] 杨晓东. 高温老化对碳/AC631 双马复合材料力学性能的影响[D]. 沈阳航空航天大学,2022.
- YANG Xiaodong. Effects of high temperature aging on mechanical properties of carbon/AC631 BMI composites [D]. Shenyang Aerospace University, 2022.
- [24] SUN P, ZHAO Y, LUO Y, et al. Effect of temperature and cyclic hygrothermal aging on the interlaminar shear strength of carbon fiber/bismaleimide (BMI) composite [J]. Materials & Design, 2011, 32(8-9): 4341-4347.
- [25] WANG S, DONG S, GAO Y, et al. Comparison of the mechanical deterioration behavior of C/BMI composite under hygrothermal or vacuum-thermal cycling [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 119: 235-245.
- [26] 张朝鹏. 飞行器用耐高温双马树脂基复合材料成型工艺研究[D]. 沈阳航空航天大学,2018.
- ZHANG Chaopeng. Research on molding technology of high temperature resistant bismaleimide resin matrix composites for aircraft [D]. Shenyang Aerospace University, 2018.
- [27] 王国发. 耐高温树脂基复合材料力学性能及其箭体结构应用研究[D]. 北华航天工业学院,2023.
- WANG Guofa. Research on the mechanical properties of high-temperature resistant resin matrix composites and their application in rocket body structures [D]. North China Institute of Aerospace

Engineering, 2023.

[28] 刘思扬. 含氰基和Cardo结构双马来酰亚胺的设计合成与复合材料的性能[D]. 大连理工大学, 2018.

LIU Siyang. Synthesis of bismaleimides containing cardo and cyano groups and properties of their composites [D]. Dalian University of Technology, 2018.

[29] 李健芳, 郭鸿俊, 高杨等. MT300/802 双马树脂基复合材料固化工艺及高温力学性能[J]. 宇航材料工艺, 2019, 49(4): 34-40.

LI Jianfang, GUO Hongjun, GAO Yang, et al. Curing process and high temperature mechanical properties of MT300/802 bismaleimide matrix composites [J]. Aerospace Materials & Technology, 2019, 49(4): 34-40.

[30] 杨白凤. 碳纤维/双马树脂基复合材料及其连接结构在空天环境温度下的力学行为[D]. 西北工业大学, 2018.

YANG Baifeng. Mechanical behavior of carbon fiber/BMI composites and joints at space environment temperature [D]. Northwestern Polytechnical University, 2018 (in Chinese).

[31] 陈详宝. 高性能树脂基体[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.

CHEN Xiangbao. High performance resin matrix [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.

[32] HARVEY B G, YANDEK G R, LAMB J T, et al. Synthesis and characterization of a high temperature thermosetting polyimide oligomer derived from a non-toxic, sustainable bisaniline [J]. RSC advances, 2017, 7(37): 23149-23156.

[33] ZHANG P, BAO J, JIANG Z, et al. Enhancing thermo-oxidative stability of thermoset polyimide composites using nano neodymium oxide particles [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 14: 2638-2649.

[34] LIU J, FAN W, LU G, et al. Semi-interpenetrating polymer networks based on cyanate ester and highly soluble thermoplastic polyimide [J]. Polymers, 2019, 11(5): 862.

[35] LIU X, CAO X W, HE G J, et al. Preparation and properties of a novel quaternary copolymerized thermoplastic polyimide [J]. Express Polymer Letters, 2019, 13(6): 524-532.

[36] 包建文. 耐高温树脂基复合材料及其应用[M]. 北京: 航空工业出版社, 2018.

BAO Jianwen. High temperature resistant resin matrix composite materials and their applications [M]. Beijing: Aviation Industry Press, 2018.

[37] 潘宗虎. 聚酰亚胺织物增强热固性聚酰亚胺树脂复合材料制备及性能研究[D]. 北京化工大学, 2020.

PAN Zonghu. Study on the preparation and properties of polyimide fabric-reinforced thermosetting polyimide resin composite materials [D]. Beijing University of Chemical Technology, 2020.

[38] 陈建升, 左红军, 范琳等. 耐高温聚酰亚胺材料研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2006, 36(2): 7-12.

CHEN Jiansheng, ZUO Hongjun, FAN Lin, et al. Development of high temperature polyimide [J]. Aerospace Materials & Technology, 2006, 36(2): 7-12.

[39] 赵国富. 耐高温聚酰亚胺树脂的合成与性能研究[D]. 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2024年 第2期

哈尔滨工程大学, 2017.

ZHAO Guofu. Synthesis and properties of polyimide resin with high thermal resistant [D]. Harbin Engineering University, 2017.

[40] HAO J Y, HU A J, GAO S Q, et al. Processable polyimides with high glass transition temperature and high storage modulus retention at 400 °C [J]. High Performance Polymers, 2001, 13(3): 211-224.

[41] FU X, WANG J, REN Y. Research on high-temperature resistant resin matrix composites of hypersonic aircraft structure [J]// Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2022, 2228(1): 012014.

[42] 赵伟栋, 蒋文革, 孙红卫等. 新型耐370°C聚酰亚胺复合材料固化工艺与性能研究[J]. 材料科学与工艺, 2011, 19(5): 125-130.

ZHAO Weidong, JIANG Wenge, SUN Hongwei, et al. Process and properties characterization of novel polyimide matrix composites for 370 °C application [J]. Materials Science and Technology, 2011, 19(5): 125-130.

[43] 雷帅, 付善龙, 邹齐等. 工艺因素对RTM成型聚酰亚胺复合材料性能的影响[J]. 热固性树脂, 2023, 38(1): 44-49.

LEI Shuai, FU Shanlong, ZOU Qi, et al. Effect of process factors on the properties of polyimide composites prepared by RTM [J]. Thermosetting Resin, 2023, 39(01): 44-49.

[44] 刘长威. 苯乙炔封端三分支酰亚胺基体树脂及其碳纤维复合材料的研究[D]. 吉林大学, 2013.

LIU Changwei. New phenylethynyl terminated trifunctional imide matrix resin and carbon fiber reinforced composites [D]. Jilin University, 2013.

[45] 肖沅谕, 高龙飞, 陈博等. 石英纤维/聚酰亚胺复合材料的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2020, 37(10): 2394-2400.

XIAO Yuanyu, GAO Longfei, CHEN Bo, et al. Preparation and performance of quartz fiber/polyimide composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(10): 2394-2400.

[46] PAN Z, HAN S, WANG J, et al. Polyimide fabric-reinforced polyimide matrix composites with excellent thermal, mechanical, and dielectric properties [J]. High Performance Polymers, 2020, 32(10): 1085-1093.

[47] JIANG S, LUO C, ZHANG P, et al. Thermo-mechanical properties of RTM-made carbon fibre/polyimide composite attaching collar under transient heating [J]. Chinese Journal of Aeronautics, 2023, 36(3): 393-405.

[48] 张鹏, 朱强, 秦鹤勇等. 航空发动机用耐高温材料的研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(11): 27-31+37.

ZHANG Peng, ZHU Qian, QIN Heyong, et al. Research process of high temperature materials for aero-engines [J]. Materials Reports, 2014, 28(11): 27-31, 37.

[49] 徐明珍. 含苯并噁嗪基树脂的反应行为及性能[D]. 电子科技大学, 2016.

XU Mingzhen. Curing behaviors of phthalonitrile-based resin containing benzoxazine and their properties [D]. University of Electronic Science and Technology of China, 2016.

[50] KELLER T M, PRICE T R. Amine-cured bisphenol-

linked phthalonitrile resins[J]. *Journal of Macromolecular Science—Chemistry*, 1982, 18(6): 931–937.

[51] KELLER T M. Strong organic acid cured phthalonitrile resins for high temperature applications [J]. *Polymer Preprints (USA)*, 1992, 33(1): 422–423.

[52] KELLER T M. Phthalonitrile-based high temperature resin[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1988, 26(12): 3199–3212.

[53] 雷雅杰. 双邻苯二甲腈树脂改性及功能复合材料研究[D]. 电子科技大学, 2013.

LEI Yajie. Modification and functionalization research of bisphthalonitrile resin[D]. University of Electronic Science and Technology of China, 2013.

[54] TEREKHOV V E, BOGOLYUBOV A A, MOROZOV O S, et al. High-temperature phthalonitrile matrix containing silane fragments[J]. *Mendelev Communications*, 2020, 30(6): 796–798.

[55] ZHANG H, WANG B, WANG Y, et al. Novolac/phenol-containing phthalonitrile blends: curing characteristics and composite mechanical properties[J]. *Polymers*, 2020, 12(1): 126.

[56] WANG G, GUO Y, HAN Y, et al. Enhanced properties of phthalonitrile resins reinforced by novel phthalonitrile-terminated polyaryl ether nitrile containing fluorene group [J]. *High Performance Polymers*, 2020, 32(1): 3–11.

[57] XU X, XU M, LIU T, et al. Understanding the curing behaviors and properties of phthalonitrile containing benzoxazine with a new type of aniline curing agent[J]. *Polymer Testing*, 2022, 107: 107487.

[58] WENG Z, HU Y, QI Y, et al. Enhanced properties of phthalonitrile resins under lower curing temperature via complex curing agent[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020, 31(2): 233–239.

[59] 陆浩, 李峥, 夏雨等. 改性邻苯二甲腈树脂及复合材料体系研究进展[J]. *化工新型材料*, 2023, 51(2): 60–64.

LU Hao, LI Zheng, XIA Yu, et al. Research process of modified phthalonitrile resin and composite material system[J]. *New Chemical Materials*, 2023, 51(2): 60–64.

[60] 吉贝贝, 吴楠, 刘姣等. 高性能邻苯二甲腈树脂分子结构调控研究进展[C]//*稀土与稀有金属材料创新发展论坛论文集*, 2023: 10–19.

Ji Beibei, WU Nan, Liu Jiao, et al. Research process in molecular structure regulation of high-performance phthalonitrile resin[C]//*Proceedings of the Rare Earth and Rare Metal Materials Innovation and Development Forum*, 2023: 10–19.

[61] LASKOSKI M, CLARKE J S, NEAL A, et al. Sustainable high-temperature phthalonitrile resins derived from resveratrol and dihydroresveratrol[J]. *ChemistrySelect*, 2016, 1(13): 3423–3427.

[62] HE X, QI J, CHEN M, et al. Preparation of novel bio-based imine-containing phthalonitrile resin through the nucleophilic

reaction in green solvent[J]. *Polymer*, 2022, 253: 124973.

[63] SASTRI S B, KELLER T M. Phthalonitrile cure reaction with aromatic diamines[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1998, 36(11): 1885–1890.

[64] GU H, GAO C, DU A, et al. An overview of high-performance phthalonitrile resins: fabrication and electronic applications[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2022, 10(8): 2925–2937.

[65] LASKOSKI M, SHEPHERD A R, MAHZABEEN W, et al. Sustainable, fire-resistant phthalonitrile-based glass fiber composites [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2018, 56(11): 1128–1132.

[66] SUN B G, LEI Q, GUO Y, et al. Enhanced mechanical properties at 400° C of carbon fabric reinforced phthalonitrile composites by high temperature postcure[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 166: 681–687.

[67] SUN B G, SHI H Q, YANG K X, et al. Effects of 3-aminophenylacetylene on mechanical properties at elevated temperatures of carbon fiber/phthalonitrile composites [J]. *Composites Communications*, 2020, 18: 55–61.

[68] BULGAKOV B A, SULIMOV A V, BABKIN A V, et al. Phthalonitrile-carbon fiber composites produced by vacuum infusion process[J]. *Journal of Composite Materials*, 2017, 51(30): 4157–4164.

[69] SASTRI S B, ARMISTEAD J P, KELLER T M. Phthalonitrile-carbon fiber composites[J]. *Polymer Composites*, 1996, 17(6): 816–822.

[70] SASTRI S B, ARMISTEAD J P, KELLER T M, et al. Phthalonitrile-glass fabric composites [J]. *Polymer Composites*, 1997, 18(1): 48–54.

[71] HAN Y, TANG D, WANG G, et al. Low melting phthalonitrile resins containing methoxyl and/or allyl moieties: synthesis, curing behavior, thermal and mechanical properties[J]. *European Polymer Journal*, 2019, 111: 104–113.

[72] TEREKHOV V E, BOGOLYUBOV A A, MOROZOV O S, et al. High-temperature phthalonitrile matrix containing silane fragments[J]. *Mendelev Communications*, 2020, 30(6): 796–798.

[73] WARZEL M L, KELLER T M. Tensile and fracture properties of a phthalonitrile polymer[J]. *Polymer*, 1993, 34(3): 663–666.

[74] SASTRI S B, KELLER T M. Phthalonitrile polymers: cure behavior and properties[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1999, 37(13): 2105–2111.

[75] DOMINGUEZ D D, JONES H N, KELLER T M. The effect of curing additive on the mechanical properties of phthalonitrile-carbon fiber composites[J]. *Polymer composites*, 2004, 25(5): 554–561.