

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20200506.001

热熔法预浸料用氰酸酯树脂的性能

霍肖蒙¹, 王帆¹, 姚卓君², 戴晶滨², 朱亚平¹, 齐会民^{*1}

(1. 华东理工大学 材料科学与工程学院 特种功能高分子材料及其相关技术教育部重点实验室, 上海 200237;
2. 上海复合材料科技有限公司, 上海 200120)

摘 要: 采用聚醚砜 (PES) 对氰酸酯树脂改性, 制备出 PM915 树脂。对 PM915 树脂的工艺性能和固化物性能进行了系统研究, 该树脂成膜性和贮存稳定性良好, 适用于热熔法预浸料工艺。研究了 PM915 树脂的流变性能及凝胶时间, 树脂在 70℃ 时的黏度为 20 Pa·s 左右, 在 120℃ 条件下可保持黏度稳定时间达 115 min, 160℃ 时凝胶时间为 40 min。PM915 树脂制备过程中部分反应热已释放, 其拥有较低的固化放热焓, 固化温度为 220℃。通过引入热塑性组分 PES, PM915 树脂的固化收缩率低至 0.16%。PM915 树脂固化物具有优良的热性能, 热失重 5% 时的温度 $T_{d5}=423^{\circ}\text{C}$, 玻璃化转变温度 $T_g=276^{\circ}\text{C}$, 热膨胀系数为 $4.4\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 。通过热塑性树脂的改性, 引入了柔性基团, 进而提高了树脂固化物的韧性, PM915 树脂固化物的弯曲强度和弯曲模量分别为 139.3 MPa 和 4.2 GPa, 拉伸强度和拉伸模量分别为 75.8 MPa 和 3.8 GPa; 扫描电子显微镜 (SEM) 表征显示 PM915 树脂固化物为韧性断裂。结果表明, PM915 树脂是一种适用于热熔法预浸料的氰酸酯树脂基体, 且具有低固化收缩率、高尺寸稳定性和优良耐热性, 可应用于卫星等航天器结构件。

关键词: 氰酸酯树脂; 热熔法; 预浸料; 流变性; 耐热性

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2020)12-3071-08

Properties of cyanate ester resin for hot melt prepreg

HUO Xiaomeng¹, WANG Fan¹, YAO Zhuojun², DAI Jingbin², ZHU Yaping¹, QI Huimin^{*1}

(1. Key Laboratory of Specially Functional Polymeric Materials and Related Technology of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China;
2. Shanghai Composite Material & Technology Co. Ltd., Shanghai 200120, China)

Abstract: PM915 resin was prepared by modifying cyanate ester resin with polyethersulfone (PES). The processability and cured resin properties of PM915 resin were investigated systematically. The PM915 resin has excellent process performance, good film-forming property and better storage stability, and could be used to prepare prepreg by hot melting method. The process properties such as rheological property and gel time of PM915 resin were measured. The results show that the viscosity of PM915 resin at 70℃ is about 20 Pa·s, the viscosity of the resin can keep stable for 115 min at 120℃, and the gelation time is 40 min at 160℃. Due to the release of some reaction heat in the preparation process, the curing exothermic enthalpy of PM915 resin decreases, and the curing temperature of PM915 resin is 220℃. The curing shrinkage of PM915 resin is as low as 0.16% due to the introduction of PES. The temperature at 5% thermal weight loss T_{d5} , glass transition temperature T_g and thermal expansion coefficient of cured PM915 resin are 423℃, 276℃ and $4.4\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$, respectively, which indicates that the cured PM915 resin possesses excellent thermal properties. After modification, the toughness of the cured resin has been greatly improved owing to the introduction of flexible groups. The flexural strength and modulus of the cured PM915 resin are 139.3 MPa and 4.2 GPa, the tensile strength and modulus of the cured PM915 resin are 75.8 MPa and 3.8 GPa respectively.

收稿日期: 2020-02-10; 录用日期: 2020-04-25; 网络首发时间: 2020-05-07 09:41:35
网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200506.001>
基金项目: 上海航天科技创新基金 (SAST2016120); 中央高校基本科研业务费专项资金 (50321041918013; 50321041917001)
通信作者: 齐会民, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为耐高温树脂及复合材料 E-mail: qihm@ecust.edu.cn
引用格式: 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 Xiaomeng, WANG Fan, YAO Zhuojun, et al. Properties of cyanate ester resin for hot melt prepreg[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(12): 3071-3078(in Chinese).

What's more, the investigation of fracture surface by scanning electron microscope (SEM) indicates that the cured PM915 resin exhibits toughness fracture. Therefore, the PM915 resin is a kind of ideal resin matrix for fiber reinforced prepreps by hot melting process, and possesses low curing shrinkage, high dimensional stability and heat resistance, which can be used in satellites and other spacecraft.

Keywords: cyanate ester resin; hot melt processing; prepreg; rheology; heat resistance

氰酸酯树脂是一种具有优异的耐热性能、介电性能和力学性能的高性能树脂^[1-2], 可广泛应用于航空航天及电子电气领域^[3-4]。目前, 现代卫星等航天器不断发展, 高性能航天器结构对材料的要求也越来越高, 正朝着具有更加高的耐热性和尺寸稳定性的高性能树脂方向发展, 而传统的以环氧树脂为基体的复合材料固化收缩大、耐湿热差; 氰酸酯树脂具有耐湿热优、固化收缩率低、尺寸稳定性好等特点, 在航空航天领域的应用受到各方面的重视^[5-6]。

国内外应用最广泛的氰酸酯是双酚 A 型氰酸酯树脂, 双酚 A 型氰酸酯单体 (BACy) 在室温下为粉状晶体, 需要经过预聚或改性制成适用于模压或树脂传递模塑 (RTM) 等各种成型工艺的树脂基体, 才可用于复合材料制备^[7-11]。氰酸酯的聚合反应温度较高, 多采用活泼氢化合物、过渡金属化合物及有机锡化合物等催化剂催化, 常采用的改性物质可分为热固性树脂、热塑性树脂、弹性体及无机粒子等^[4, 12]。在制备预浸料方面, 相比于溶液浸渍法, 热熔预浸工艺更环保、精确、材料缺陷更少、力学性能更高, 是一种制备预浸料的新型成型工艺^[13-16]。热熔法要求树脂基体具有成膜性、熔融流动性及胶膜均一性与稳定性等特点, 需要对氰酸酯单体进行预聚, 制备成预聚物后才可用于热熔法制备预浸料。但是, 在氰酸酯预聚过程中, 加热或加入催化剂后, 反应速率大, 成膜保持时间短, 工艺操作窗口窄^[17-21], 目前适用于热熔法预浸料的氰酸酯树脂基体品种很少。

为了改善氰酸酯的加工性能, 制备出适用于热熔法预浸料的氰酸酯树脂, 推进氰酸酯在卫星等航天器中的应用, 本实验室采用热塑性树脂对氰酸酯改性, 制备了改性氰酸酯树脂 PM915, 该树脂在预浸工艺温度下具有良好流动度和可成膜性, 而且加工工艺窗口宽等特点。本文系统研究了该树脂基体的流变性能、凝胶时间随温度的变化、固化行为及固化收缩等性能; 并对该树脂固化物的热稳定性能、热机械性能、介电性能、力学性能及微观形貌进行了研究。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

双酚 A 型氰酸酯单体 (BACy), 纯度 99.2%, 熔点 80~82℃, 本实验室自制; 聚醚砜 (PES): 日本住友集团; 乙酰丙酮镍, 纯度>97%, 北京华威锐科化工有限公司; 二氯乙烷, 上海凌峰化学试剂有限公司。BACy 和 PES 的结构式如图 1 所示。

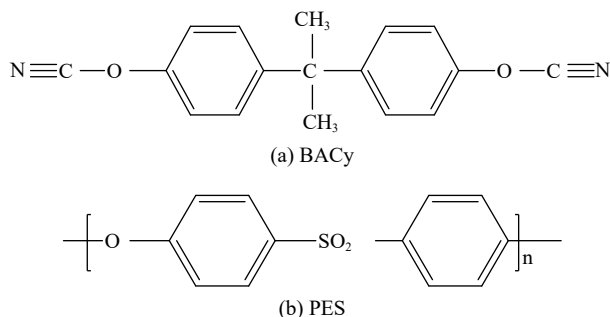


图 1 双酚 A 型氰酸酯单体 (BACy) 和聚醚砜 (PES) 的结构式
Fig. 1 Structures of bisphenol A cyanate monomer (BACy) and polyethersulfone (PES)

1.2 BACy-P 和 PM915 树脂及其固化物的制备

先将 10 g PES 溶解在 200 mL 的二氯乙烷溶剂中, 配成 PES 的二氯乙烷溶液。

将 100 g BACy 加入 500 mL 三口烧瓶, 加热熔融, 在机械搅拌下, 在 130~140℃ 下进行预聚约 35 h, 采用旋转黏度计追踪树脂的黏度, 得到黏度 (70℃) 约为 12 Pa·s 的预聚物, 简称 BACy-P。然后加入 PES 二氯乙烷溶液, 搅拌混合均匀。再加入 0.5 g 乙酰丙酮镍, 继续搅拌混合均匀。最后在旋转蒸发器上, 减压蒸馏除去溶剂, 得到浅亮绿色改性氰酸酯树脂, 记作 PM915, 70℃ 黏度约为 20 Pa·s。

将 BACy-P 与 PM915 树脂分别按 140℃/2 h+160℃/2h+180℃/2h 的程序进行固化, 之后按 210℃/1 h+230℃/2 h 的程序进行后处理, 得到 BACy-P 与 PM915 树脂的固化物, 分别命名为“BACy-C”和“PM915-C”。

1.3 测试与表征

1.3.1 流变性能测试

采用美国 Thermo Hakke 公司的 MARS3 型旋转流变仪测量该树脂的流变特性。测试温度为室

温至 120℃, 升温速率为 1℃/min; 之后 120℃ 保温; 剪切速率为 0.01 r/s。

1.3.2 凝胶时间测试

采用平板小刀法, 测试树脂在不同温度下的凝胶时间, 测试温度分别为 130℃、140℃、150℃、160℃。

1.3.3 DSC 测试

树脂固化行为采用美国 TA 公司 Q2000 差示扫描量热仪, 在 N₂ 气氛下进行测试, 样品用量约为 1~2 mg, 测试温度范围为 30~350℃, 升温速率为 10℃/min。

1.3.4 固化收缩率测试

采用 METTLER TOLEDO ME204E 型密度仪测试树脂固化前后的密度, 再用密度法计算树脂的固化收缩率:

$$V_s = \frac{\rho_2 - \rho_1}{\rho_1} \times 100\%$$

式中: V_s 为树脂固化收缩率 (%); ρ₁ 为未固化树脂的密度 (g/cm³); ρ₂ 为树脂固化物的密度 (g/cm³)。

1.3.5 TGA 测试

采用德国 NETZSCH(耐驰) 仪器制造有限公司的 STA409PC 型综合热分析仪, 将树脂固化物研磨成小颗粒, 样品用量为 8~15 mg, 测试气氛为 N₂, 气体流量为 70 mL/min, 温度范围为室温至 1 000℃, 升温速率为 10℃/min。

1.3.6 DMA 测试

采用瑞士 METTLER 公司的 METTLER TOLEDO DMA1 型动态热机械分析仪以三点弯曲模式进行测试, 样条尺寸为 45 mm×8.5 mm×2.5 mm, 测试频率为 1 Hz, 气氛为 N₂, 温度范围为 30~350℃, 升温速率为 5℃/min。

1.3.7 热膨胀系数测试

采用德国 L75PlatinumSeries 型热膨胀仪进行测试, 样条尺寸为 34 mm×5 mm×5 mm, 测试温度范围为室温至 226℃, 升温速率为 3℃/min。

1.3.8 介电性能

采用 NOVOCONTROL 公司的 Concept40 型宽频介电阻抗谱仪, 样品尺寸为 Φ30 mm×2 mm 的圆片, 用丙酮将其表面冲洗干净, 在 80℃ 烘箱中干燥 2 h 取出, 进行介电性能测试。

1.3.9 力学性能测试

采用深圳新三思材料检测有限公司的 2T/CMT 4204 型万能拉力试验机测试材料的力学性能, 根据 GB/T 2567—2008^[22] 进行测试, 弯曲性能测试

样条尺寸为 80 mm×15 mm×4 mm, 每组至少 6 个样, 取平均值, 夹具跨距为 60 mm, 加载速度为 2 mm/min; 拉伸性能测试样品标距为 50 mm, 厚度为 4 mm, 每组至少 6 个样, 取平均值, 夹具跨距为 120 mm, 试样加载速度为 2 mm/min。

1.3.10 扫描电子显微镜 (SEM) 测试

采用日本日立公司的 S-4800 型场发射扫描电子显微镜, 测试固化物的断面, 观察表面喷金, 加速电压为 15 kV, 放大倍数为 1 000 倍。

2 结果与讨论

2.1 PM915 树脂的工艺性能

图 2 为 PM915 树脂的流变曲线。反映了树脂基体黏度、温度和时间三者之间的关系。在升温阶段, 随温度的升高, 树脂黏度逐渐降低, 当温度达到约 70℃ 时, 树脂有比较低的黏度, 约为 20 Pa·s, 在 t=35~220 min 内, 树脂的黏度都较低, 约为 10~20 Pa·s, 具有良好的加工流动性, 加工窗口很宽。从室温升温至 120℃ 后, PM915 树脂保温 115 min 时, 发生交联固化反应, 流变曲线上出现拐点, 黏度开始增加, 然后迅速增大, 表明 PM915 树脂有较宽的加工窗口, 适用于热熔法制备树脂预浸料。

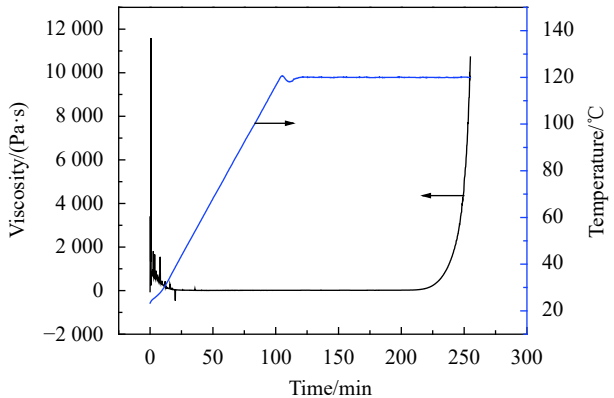


图 2 PES 改性氰酸酯树脂 (PM915 树脂) 的流变性能
Fig. 2 Rheological properties of cyanate ester resin modified by PES (PM915) resin

表 1 为 PM915 树脂在不同温度下的凝胶时间。表征树脂在一定温度下由能流动的液态转变成固体凝胶所需的时间, 对确定固化工艺和复合材料加压点具有重要的参考价值^[23]。可以看出, 随温度升高, PM915 树脂的凝胶时间缩短, 在 160℃ 凝胶时间为 40 min, 适合模压成型方法制备树脂基复合材料。

热固性树脂的固化制度影响着树脂的交联网

表 1 PM915 树脂凝胶时间
Table 1 Gelation time of PM915 resin

Sample	Gelation time <i>t</i> /min			
	130℃	140℃	150℃	160℃
PM915	151	115	75	40

络结构，进而影响树脂最终的性能。图 3 为 BACy 及 PM915 树脂的 DSC 曲线，特征数据如表 2 所示。从图 3 可以看出 BACy 的起始固化温度 T_i 为 216.2℃，而 PM915 树脂的 T_i 为 142.6℃，并且放热量也由 703.8 J/g 降低至 387.2 J/g，这表明 PM915 树脂的固化过程会更加温和。通过树脂的特征温度确定固化制度为 140℃/2 h+160℃/2 h+180℃/2 h；后处理：210℃/1 h+230℃/2 h。

2.2 BACy 和 PM915 树脂的固化收缩率

表 3 为 BACy 和 PM915 树脂的固化收缩率。

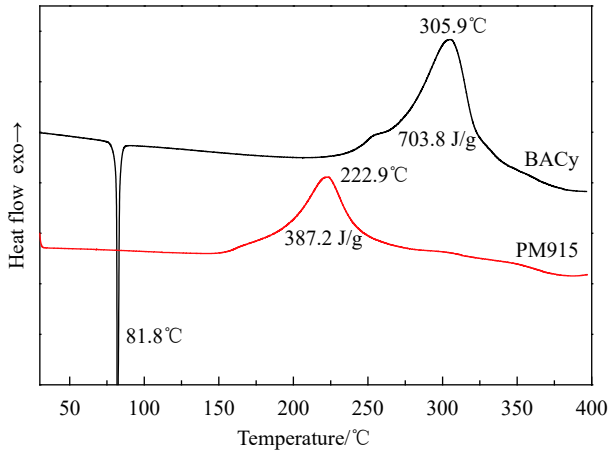


图 3 BACy 及 PM915 树脂的 DSC 曲线
Fig. 3 DSC curves of BACy and PM915 resin

表 2 BACy 及 PM915 树脂的 DSC 数据
Table 2 DSC date of BACy and PM915 resin

Sample	T_i /℃	T_p /℃	T_f /℃	ΔH /(J·g ⁻¹)
BACy	216.2	305.9	361.5	703.8
PM915	142.6	222.9	288.3	387.2

Notes: T_i , T_p and T_f —Initial curing temperature, peak curing temperature and final curing temperature, respectively; ΔH —Curing exothermic enthalpy.

BACy 的固化收缩率为 2.11%，PM915 树脂的固化收缩率低至 0.16%。可以看出，PM915 树脂固化前的密度大于 BACy，这是由于 PM915 树脂的制备过程中存在 BACy 的预聚，在预聚过程已发生部分收缩；而 PM915 树脂固化物的密度小于 BACy 树脂固化物的密度，可能是由于较低密度的热塑性改性物质存在于 PM915 树脂固化物之中，因此 PM915 树脂的固化收缩率低于 BACy 的固化收缩率。

表 3 BACy 及 PM915 树脂的固化收缩率
Table 3 Shrinkage of BACy and PM915

Sample	ρ_1 /(g·mL ⁻¹)	ρ_2 /(g·mL ⁻¹)	V_s /%
BACy	1.208	1.234	2.11
PM915	1.218	1.220	0.16

Notes: ρ_1 —Density of uncured resin; ρ_2 —Density of cured resin; V_s —Cure shrinkage rate.

2.3 树脂固化物 BACy-C 和 PM915-C 的热性能

图 4 为在 N₂ 气氛下测得的两种树脂固化物 BACy-C 和 PM915-C 的热重曲线。可以得出，PM915-C 热失重 5% 时的温度 T_{d5} 为 423℃，1 000℃ 的热解残留率 Y_c 为 38%；BACy-C 的 T_{d5} =421℃，1 000℃

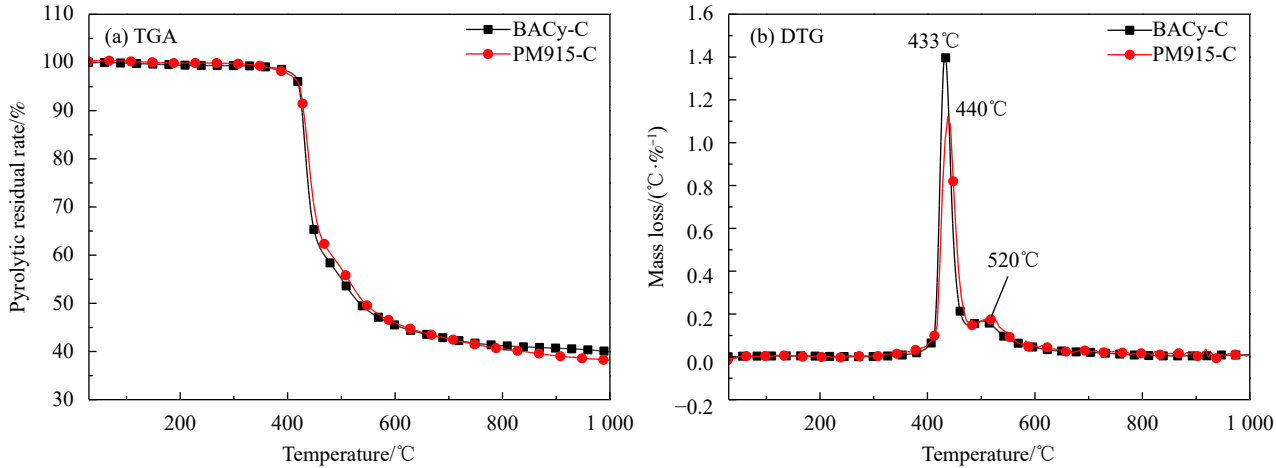


图 4 BACy-C 和 PM915-C 的 TGA 曲线和 DTG 曲线
Fig. 4 TGA and DTG curves of BACy-C and PM915-C

的热解残留率为 40%，表明两种树脂固化物具有相似的热稳定性能。从 DTG 曲线进一步分析树脂固化物的热分解过程，两种树脂固化物均在 440℃ 和 520℃ 附近出现两个峰，表明BACy-C 和 PM915-C 的热分解主要分两个阶段，分别发生在温度为 440℃ 和 520℃ 附近。综上得出，PM915-C 与纯氰酸酯树脂固化物具有相似的热分解过程，保持了纯氰酸酯树脂固化物较高的热稳定性能。

图 5 为树脂固化物 BACy-C 和 PM915-C 的储能模量和损耗因子 $\tan\delta$ 随温度的变化曲线。从图 5(a) 可以看出，随温度的升高，PM915-C 的储存模量

呈现出比 BACy-C 更快的下降趋势，这可能是由于热塑性组分 PES 的加入，引入了醚键柔性基团，分子开始运动的温度降低。以 $\tan\delta$ 曲线的峰值温度作为树脂固化物的玻璃化转变温度 T_g ，PM915-C 的 T_g 为 276℃，BACy-C 的 T_g 为 283℃，表明氰酸酯改性后固化物的玻璃化转变温度稍有降低，这可能是由于热塑性 PES 引入了醚键，增加了树脂柔韧性，同时交联密度也有所降低。总之，PM915-C 具有较高的玻璃化转变温度，保持了纯氰酸酯树脂固化物优异的热机械性能。

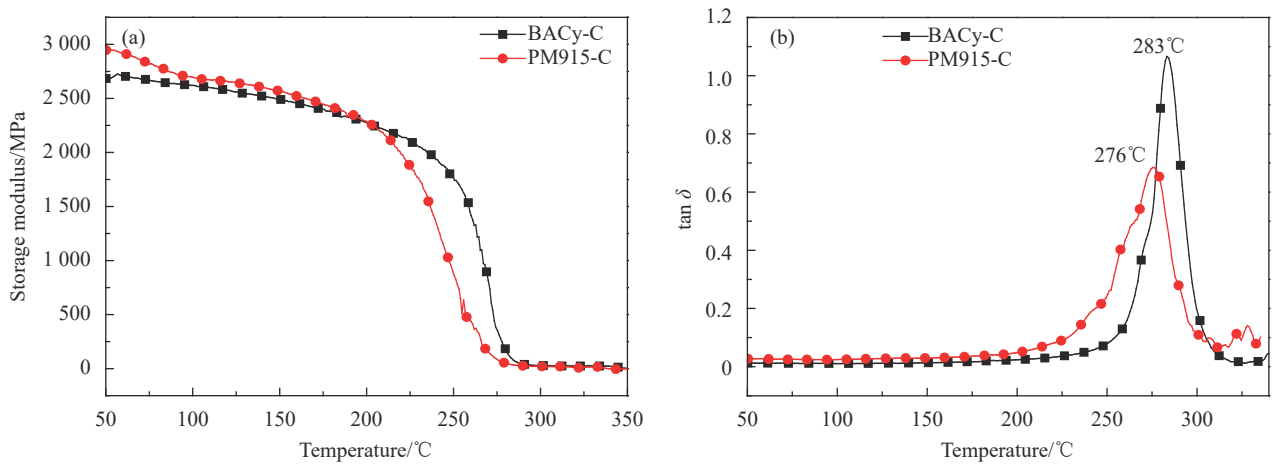


图 5 BACy-C 和 PM915-C 的 DMA 曲线

Fig. 5 DMA curves of BACy-C and PM915-C

图 6 为树脂固化物 PM915-C 的热膨胀系数 α 随温度的变化曲线。可以看出，在室温至 80℃ 范围内，PM915-C 的热膨胀系数变化较大，这是由于开始测试时树脂固化样条较难达到热平衡，造

成低温下存在较大误差；但是，PM915-C 的热膨胀系数在 80~226℃ 的温度范围内基本保持不变，约为 $4.4\times10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 。一般热固性材料的使用温度上限为 $(T_g-50)^{\circ}\text{C}$ ，而 PM915-C 的 T_g 约为 276℃，可以得出树脂固化物 PM915-C 在使用温度范围内有良好的尺寸稳定性。

2.4 树脂固化物 BACy-C 和 PM915-C 的介电性能

BACy-C 及 PM915-C 的介电性能如图 7 所示。BACy-C 的介电常数为 2.8~3.0，PM915-C 的介电常数为 3.1~3.3，氰酸酯树脂改性后，介电常数增大，可能是由于 BACy-C 自聚形成的三嗪环结构是非极性基团并且对称性很好，而改性后，一方面 PM915-C 中包含了更多的极性基团或杂质，如催化剂等，另一方面改性组分的加入，降低了三嗪环交联网络的规整性。

2.5 树脂固化物 BACy-C 和 PM915-C 的力学性能

表 4 为 BACy-C 及 PM915-C 样条的弯曲及拉伸性能数据。可以看出，PM915-C 的弯曲强度和

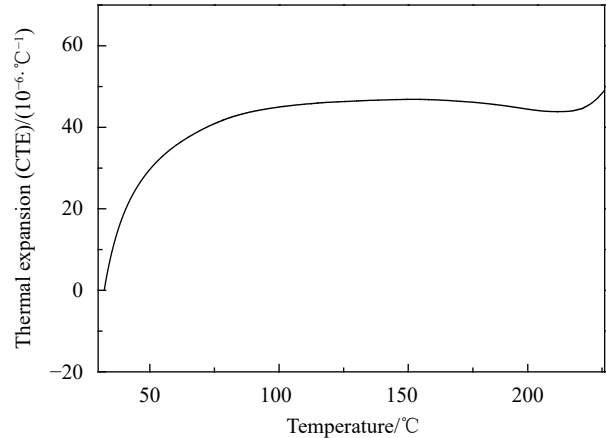


图 6 PM915-C 的热膨胀曲线

Fig. 6 Thermal expansion curve of PM915-C

弯曲模量分别提高至 139.3 MPa 和 4.2 GPa，分别提高了 40% 和 13%，这一方面是由于催化剂的加入，催化了氰酸酯的固化反应，提高了氰酸酯的固化度；另一方面经热塑性改性，PM915-C 中含有了更多的柔性基团，增加了 PM915-C 的韧性。PM915-C 比 BACy-C 的拉伸性能也进一步提高^[24]，PM915-C 的拉伸强度和拉伸模量分别为 75.8 MPa 和 3.8 GPa；断裂伸长率为 2.1%。总之，改性氰酸酯树脂固化物 PM915-C 具有较好的力学性能。

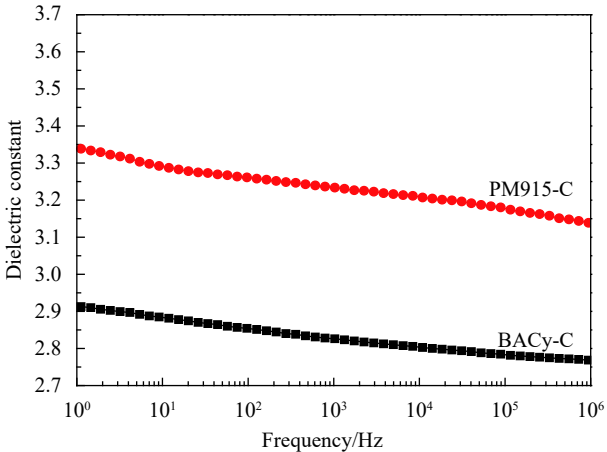


图 7 BACy-C 及 PM915-C 的介电性能
Fig. 7 Dielectric properties of BACy-C and PM915-C

表 4 BACy-C 及 PM915-C 的力学性能 Table 4 Mechanical properties of BACy-C and PM915-C		
Property	BACy-C	PM915-C
Flexural strength/MPa	97.2	139.3
Flexural modulus/GPa	3.7	4.2
Tensile strength/MPa	–	75.8
Tensile modulus/GPa	–	3.8
Elongation/%	–	2.1

2.6 PM915 树脂固化物的断面形貌

PM915-C 的断面形貌如图 8 所示。可以看出明显的剪切带，表明 PM915-C 的断裂为韧性断裂。白色颗粒为 PES，其作为分散相均匀地分布在连续相中，当材料承受载荷时，球形颗粒作为应力集中源，引发银纹和剪切带的产生，此过程吸收大量能量，并且热塑性树脂颗粒和剪切带可以控制裂纹的发展，抑制裂纹发展为破坏性裂纹，从而提高材料的韧性^[25-27]。

3 结论

(1) 聚醚砜 (PES) 改性氰酸酯树脂 (PM915 树脂) 具有合适的加工流动性，加工窗口宽；在 160℃

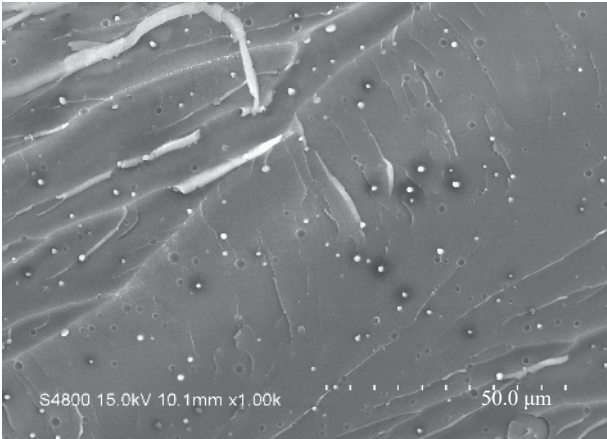


图 8 PM915-C 的断面形貌
Fig. 8 Morphology of PM915-C

下的凝胶时间为 40 min，具有良好的成型工艺性能，适用于热熔法工艺制备预浸料。

(2) PM915 树脂的起始反应温度及固化放热焓明显降低，分别为 142.6℃ 和 387.2 J/g；固化制度为 140℃/2h+160℃/2h+180℃/2h；后处理：210℃/1h+230℃/2h。

(3) PM915 制备过程中树脂的收缩及热塑性 PES 的改性使 PM915 树脂的固化收缩率低至 0.16%；PM915 树脂固化物具有良好的热稳定性和尺寸稳定性，热失重 5% 时的温度 T_{d5} 为 423℃，玻璃化转变温度 T_g 为 276℃，热膨胀系数为 $4.4 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ ，可应用于具有高加工精度、耐热性和尺寸稳定性要求的卫星等航天器中。

(4) 含有柔性基团的热塑性改性物质 PES 的引入提高了 PM915 树脂固化物的韧性，PM915 树脂固化物具有良好的力学性能，弯曲强度和弯曲模量分别为 139.3 MPa 和 4.2 GPa，拉伸强度和拉伸模量分别为 75.8 MPa 和 3.8 GPa，断裂伸长率为 2.1%；PM915 树脂固化物断面微观形貌呈现出韧性断裂。

参考文献：

[1] YUAN L, HUANG S, HU Y, et al. Poly(phenylene oxide) modified cyanate resin for self-healing[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2014, 25: 752-759.

[2] ARAO Y, FUKUI T, NIWA T, et al. Dimensional stability of epoxy-based and cyanate-based carbon fiber-reinforced plastics[J]. *Journal of Composite Materials*, 2015, 49: 1483-1492.

[3] 刘锋, 周恒, 赵彤. 高性能树脂基体的最新研究进展[J]. *宇航材料工艺*, 2012, 42: 1-6.

- LIU Feng, ZHOU Heng, ZHAO Tong. Progress of high-performance thermosetting resins[J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2012, 42: 1-6(in Chinese).
- [4] 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: 4479-4504.
- [5] 宋健朗. 先进聚合物基结构复合材料在导弹和航天中的应用[J]. *工程塑料应用*, 2008(7): 50-54.
- SONG Jianlang. Application of advanced polymer matrix composites in missile and aerospace[J]. *Engineering Plastics Application*, 2008(7): 50-54(in Chinese).
- [6] 余训章. 高性能树脂基体在航空航天复合材料上的应用[J]. *玻璃钢*, 2006(4): 14-17.
- YU Xunzhang. The application of high performance resin on aeronautical and spacecraft composites[J]. *Fiber Reinforced Plastics*, 2006(4): 14-17(in Chinese).
- [7] GUAN Q B, GU A J, LIANG G Z, et al. Curing kinetics and mechanism of novel high performance hyperbranched polysiloxane/bismaleimide/cyanate ester resins for resin transfer molding[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 122: 304-312.
- [8] HE S B, LIANG G Z, YAN H X, et al. High performance toughened cyanate ester resin with low injection temperature for RTM process[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2009, 20: 143-146.
- [9] 赵臻璐, 钟成, 黎昱, 等. POSS催化剂改性氰酸酯复合材料的性能[J]. *宇航材料工艺*, 2014, 44: 44-45, 49.
- ZHAO Zhenlu, ZHONG Cheng, LI Yu, et al. Character of cyanate ester composite modified by POSS[J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2014, 44: 44-45, 49(in Chinese).
- [10] HAN B J, JEONG Y C, KIM C M, et al. Forming characteristics during the high-pressure resin transfer molding process for CFRP[J]. *Advanced Composite Materials*, 2019, 28: 365-382.
- [11] MAJI P, NEOGI S. Development of kinetics sub-model of cyanate ester-based prepreps for autoclave molding process simulation[J]. *High Temperature Materials and Processes*, 2018(8): 769-776.
- [12] FAINLEIB A, GRIGORYEVA O, VASHCHUK A, et al. Effect of ionic liquids on kinetic parameters of dicyanate ester polycyclotrimerization and on thermal and viscoelastic properties of resulting cyanate ester resins[J]. *Express Polymer Letters*, 2019, 13(5): 469-483.
- [13] 田文平. 氰酸酯树脂改性及其碳纤维复合材料的性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2016.
- TIAN Wenping. Study on properties of modified cyanate resin and its carbon fiber composites[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2016(in Chinese).
- [14] 韩成智, 张艺萌, 凌辉, 等. 热熔预浸料预浸工艺研究[J]. *玻璃钢/复合材料*, 2014(5): 59-63.
- HAN Chengzhi, ZHANG Yimeng, LING Hui, et al. Study on the preimpregnation process of hot-melt prepreg[J]. *Fiber Reinforced Plastics/Composites*, 2014(5): 59-63(in Chinese).
- [15] 徐燕, 李炜. 国内外预浸料制备方法[J]. *玻璃钢/复合材料*, 2013(Z3): 3-7.
- XU Yan, LI Wei. Manufacturing methods of prepreg material[J]. *Fiber Reinforced Plastics/Composites*, 2013(Z3): 3-7(in Chinese).
- [16] 王大伟, 林凤森, 黄海超. 适用于热熔法预浸料生产氰酸酯树脂的制备[J]. *化工新型材料*, 2019, 47: 233-234, 242.
- WANG Dawei, LIN Fengsen, HUANG Haichao. Preparation of cyanate resin for the production of melting prepared prepreg[J]. *New Chemical Materials*, 2019, 47: 233-234, 242(in Chinese).
- [17] LI X D, ZHOU F, ZHENG T, et al. Blends of cyanate ester and phthalonitrile-polyhedral oligomeric silsesquioxane copolymers: Cure behavior and properties[J]. *Polymers*, 2019, 11(1): 54.
- [18] 姜雪, 刘锋, 雷子莹, 等. 热熔预浸工艺及热熔热固性树脂的研究进展[J]. *材料导报*, 2017, 31: 94-100.
- JIANG Xue, LIU Feng, LEI Zixuan, et al. Advances in hot-melt thermosetting resin and its prepreg technology[J]. *Materials Reports*, 2017, 31: 94-100(in Chinese).
- [19] 王磊, 林娜, 潘玲英, 等. 新型改性氰酸酯及其复合材料性能[J]. *宇航材料工艺*, 2012, 42: 45-46, 50.
- WANG Lei, LIN Na, PAN Lingying, et al. Performance of a new type of cyanate ester resin and composite materials[J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2012, 42: 45-46, 50(in Chinese).
- [20] 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: 1563-1571.
- [21] 杨依依, 王晓洁, 刘锋, 等. 氰酸酯MCE-085树脂固化行为和浇铸体性能研究[J]. *化工新型材料*, 2018, 46: 36-39.
- YANG Yiyi, WANG Xiaojie, LIU Feng, et al. Curing behavior and casting property of MCE-085 cyanate ester[J]. *New Chemical Materials*, 2018, 46: 36-39(in Chinese).
- [22] 中国国家标准化管理委员会. 树脂浇铸体性能试验方法: GB/T 2567—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Test methods for properties of resin casting body: GB/T 2567—2008[S]. Beijing: China Standards Press,

2009(in Chinese).

[23] 党凯. 高模碳纤维预浸料用氰酸酯树脂体系的研制[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.

DANG Kai. The research on cyanate ester resin system for high modulus carbon fiber prepreg[D]. Beijing: Beijing University Of Chemical Technology, 2017(in Chinese).

[24] 王冠. 液氧环境用改性氰酸酯树脂体系的制备与性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.

WANG Guan. Preparation and investigation of modified cyanate ester resin systems used in liquid oxygen[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017(in Chinese).

[25] 黄智勇, 崔宝军, 陈维君, 等. 酚酞基聚芳醚砜改性双酚A型氰酸酯预聚体的制备及性能研究[J]. 化学与黏合, 2013, 35: 22-26.

HUANG Zhiyong, CUI Baojun, CHEN Weijun, et al. Preparation and study on the property of bisphenol A cyanate prepolymer modified with polyarylethersulfone with cardo group[J]. Chemistry and Adhesion, 2013, 35: 22-26(in Chinese).

[26] IIJIMA T, KATSURAYAMA S, FUKUDA W, et al. Modification of cyanate ester resin by poly(ethylene phthalate) and related copolyesters[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 76: 208-219.

[27] 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): 301-303.

YAN Hongxia, LIANG Guozheng, MA Xiaoyan, et al. Study on cyanate ester resin modified with polyphenylene oxide[J]. Journal of Northwestern Polytechnical University, 2004, 22(3): 301-303(in Chinese).