

树脂基体

张凤翻 于华

2020 11 25-27 常州

LOGO



- 1 概述.....
- 2 不饱和聚酯树脂.....
- 3 环氧树脂.....
- 4 乙烯基酯树脂.....
- 5 酚醛树脂.....
- 6 氰酸酯树脂.....
- 7 双马来酰亚胺树脂.....
- 8 聚酰亚胺树脂.....
- 9 苯并噁嗪树脂.....
- 10 热塑性树脂.....
- 11 树脂基体的选择.....

一、树脂基体概述



树脂基体作为预浸料第二个主要组分，在复合材料中起着多种重要的作用，主要包括：

- ✦ 作为粘接剂浸渍增强纤维，并使其固定在适当的位置；
- ✦ 传递增强纤维应力；
- ✦ 保护增强纤维避免磨擦及磨损；
- ✦ 决定复合材料部分力学性能；
- ✦ 决定复合材料的工作温度；
- ✦ 决定复合材料成形工艺性能；树脂基体的粘度、熔点、固化温度和时间、贮存期等都与复合材料成形工艺和模具设计有关。



聚合物基复合材料基体包括热固性树脂和热塑性树脂，热固性树脂分子通过化学交联结合在一起，形成一种刚性、三维网状结构，固化产物不可能通过热和压力熔融和再成形。热塑性树脂单分子是线型的，他们之间没有化学键合，通过范德华力（Vander Wools）氢键，在热和压力作用下，分子可能相对移动、流动，在冷却时，分子可在流动的位置上冻结，成为一种新的固体状态。因此，热塑性树脂可加热变软、熔化，根据需要多次成形。用于复合材料的树脂基体无论是热固性树脂还是热塑性树脂都必须具有以下性能：

- ④ 良好的力学性能和断裂韧性
- ④ 良好的粘结性能
- ④ 良好的耐环境性能
- ④ 良好的工艺性能，成形温度低、压力小、时间短、成形过程无挥发性物质产生。



复合材料 常用树脂基体

热固性树脂

不饱和聚酯、乙烯基酯、酚醛、环氧、氰酸酯、双马来酰亚胺（BMI）、聚酰亚胺等

热塑性树脂

普通热塑性树脂：尼龙（PA-6、PA-66）、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、聚碳酸酯（PC）、聚丙烯（PP）、高密度聚乙烯（HDPE）、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物（ABS）、丙烯腈-苯乙烯共聚物（SAN）、不饱和聚酯（PBT）

高性能热塑性树脂：聚苯硫醚（PPS）、聚芳硫醚（PAS-2）、聚醚醚酮（PEEK）、聚砜（PSU）、聚醚砜（PES）、聚醚酰亚胺（PEI）、聚酰胺酰亚胺（PAI）、热塑性聚酰亚胺（LARC-TPI）、K-聚合物（K-polymer）、N-聚合物（N-polymer）、液晶（LCP XYDAR）



二、不饱和聚酯树脂



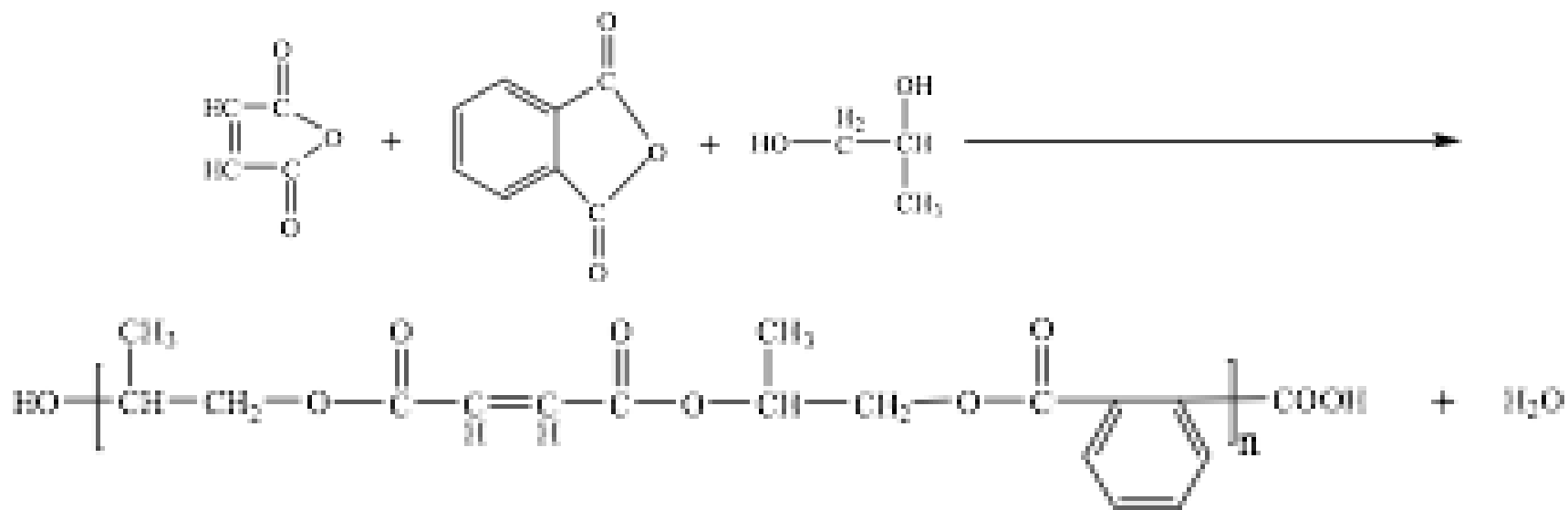
不饱和聚酯树脂概述

不饱和聚酯树脂是指不饱和二元羧酸或酸酐、饱和二元羧酸或酸酐与二元醇的缩聚物加入乙烯基类单体（如苯乙烯）配成的粘稠状液体树脂，由于不饱和聚酯分子链中含有不饱和双键，在过氧华物引发剂、有机酸钴促进剂存在下，能够室温固化，成形工艺简单，适合于多种成形工艺，如手糊、模压、喷射、缠绕、拉挤、RTM等，是室温下制备纤维增强塑料非常重要的一类合成树脂，广泛应用于民用工业各部门，制造玻璃纤维增强塑料。

不饱和聚酯的合成



不饱和聚酯是由不饱和二元酸酐、饱和二元酸或酸酐与二元醇经缩聚反应合成，所用的二元酸，如邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢苯二甲酸酐、马来酸酐、富马酸等；二元醇有：乙二醇、丙二醇、一缩乙二醇，具体反应如下：



不饱和聚酯的特性



- ❁ 不饱和聚酯树脂可在室温或高温下交联
- ❁ 快速固化、容易使用、成本最低
- ❁ 刚性好、阻燃、抗化学腐蚀
- ❁ 交联的基体，一般情况下，玻璃化温度较环氧树脂低，大多数不饱和聚酯热变形温度在50~60℃
- ❁ 固化时收缩率大，约为7~8%（环氧体系2~3%）
- ❁ 固化物脆性大
- ❁ 低粘度和中等反应放热性
- ❁ 与玻璃纤维有优异的浸润性
- ❁ 只有中等力学性能，非结构应用
- ❁ 工作期有限
- ❁ 苯乙烯的气味，对人体健康有潜在的影响



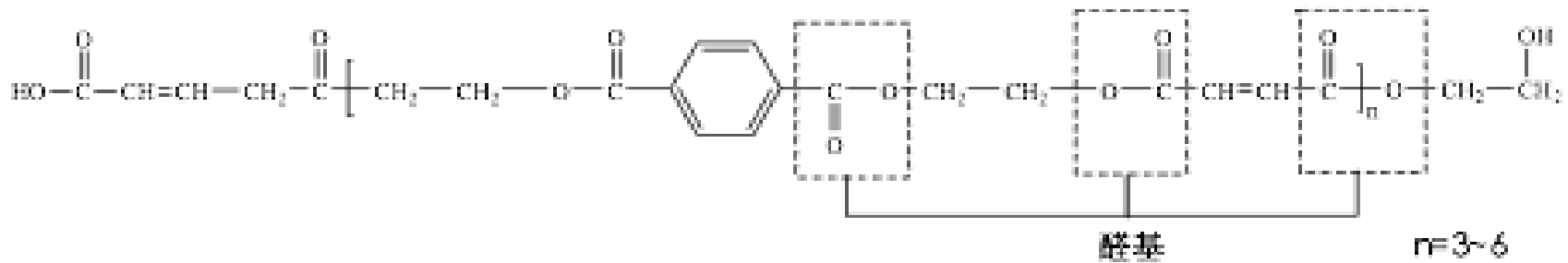
不饱和聚酯树脂
浇铸体的典型物理力学性能

项目	单位	性能
密度	g/cm^3	1.1~1.4
拉伸强度	MPa	34.5~103.5
拉伸模量	GPa	2.1~3.45
断裂伸长率	%	1~5
弯曲强度	MPa	82.7
压缩强度	MPa	103
热变形温度	$^{\circ}\text{C}$	60~205
固化收缩率	%	5~12



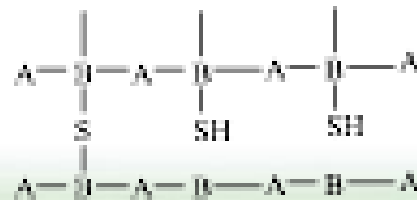
不饱和聚酯的固化反应

不饱和聚酯树脂典型理想的化学结构如下：



不饱和聚酯树脂的合成中由于使用不饱和酸，结构中有：

$A-B-A-B-A-B-A$ ，这种结构含有规则相间的双键，可以通过苯乙烯进行交联，形成固化的刚性网络结构，如下图：





通常含有苯乙烯的聚酯树脂还需要加入以下组分，以便引发交联反应，成功地制造具有不同性能模塑零件。

- ✦ **固化剂**——引发和促进室温或高温下的交联反应
- ✦ **流动性控制剂**——控制树脂流动性，防止浇铸或垂直层板制造中，树脂垂流
- ✦ **紫外线吸收体**——改善紫外线对树脂的降解性
- ✦ **填料**——降低成本，减小固化收缩率，提供防火、阻燃等特殊性能
- ✦ **颜料**——给予不同颜色、美化制品
- ✦ **润湿剂**——促进树脂和增强材料的相互润湿，以得到良好的粘接性能
- ✦ **脱泡剂**——促进产品脱泡、减少空隙
- ✦ **增稠剂**——使树脂具有需要的稠度以满足制品的需求

不饱和聚酯树脂基复合材料常用的制造工艺



- ✦ 手糊工艺
- ✦ 树脂传递模塑工艺 (RTM)
- ✦ 浇铸
- ✦ 拉挤成形
- ✦ 片状模塑料 (SMC)
- ✦ 团状模塑料 (BMC)
- ✦ 注射成形

不饱和聚酯树脂基复合材料的应用领域



✦ SMC、BMC制品

✦ 汽车部件：保险杠、前后车门、轿车、面包车体、挡泥板等

✦ 船艇：救生艇、轮船、游艇、渔船等

✦ 建筑器材：玻璃钢瓦、浴缸、门窗、装饰浮雕

✦ 运动器材：钓竿、皮划艇、赛艇、桨、雪橇等

✦ 环保设施：空调器、风机、吸尘器、净化槽等

✦ 其他：冷却塔、缠绕管材、拉挤制品、各种罐制品等



三、环氧树脂

环氧树脂概述



环氧树脂是指分子结构中含有两个或两个以上环氧基团的有机高分子化合物，这些环氧基团可以位于分子结构内部，而更多的是在分子末端。环氧树脂的分子量比较小，属于低聚物（或齐聚物），为区别固化后的环氧树脂，常把它们称为环氧树脂低聚物。

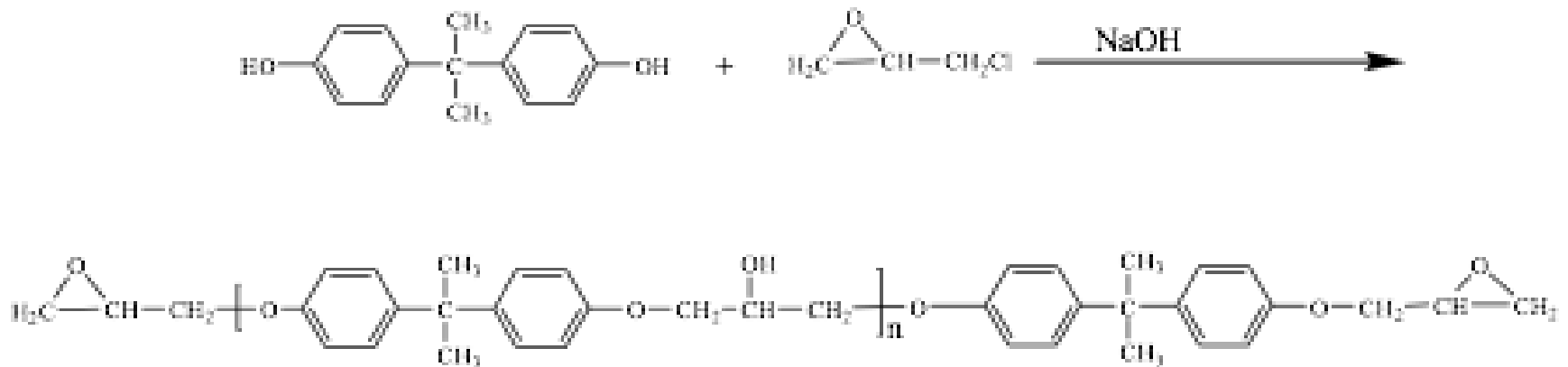
环氧树脂在不同固化剂存在下，可以常温或高温固化，以满足不同的使用要求。

环氧树脂尽管有脆性大、韧性不足的缺点，但通过对低聚物进行改性，选择合适的固化剂，开发科学的树脂配方，不仅在很大程度上克服了上述缺点，而且得到的改性树脂体系，具有力学性能优、耐热、耐化学、耐老化性能好、粘接强度高，适于多种成形工艺等优点，是热固性树脂中使用最多、用量最大的品种之一，既用于航空航天高科技领域，也用于民用工业的各个部门。

环氧树脂的合成



以广泛应用的双酚A环氧树脂为例，合成方法为双酚A（BA）和环氧氯丙烷（ECH）在碱（NaOH）存在下缩聚而成，反应如下：





环氧树脂的特性

环氧树脂和固化剂不是典型配方仅有的成分，未改性的环氧树脂往往具有一些缺点：如脆性大，柔韧性差、工艺性能不好，不能满足多种使用要求。合理地选择环氧树脂、固化剂和各种添加剂，能使固化环氧树脂的性能得到改善，从而具有以下特性：

- ◆ 对增强材料具有优异的粘接性能
- ◆ 力学性能好，很高的拉伸、压缩和弯曲强度
- ◆ 低的固化收缩率，产生的内应力小
- ◆ 良好的尺寸稳定性能
- ◆ 优异的电绝缘性
- ◆ 优异的抗化学性能，特别是对碱性环境抗耐性好
- ◆ 暴露于苛刻环境和老化条件下，性能保持率高
- ◆ 固化温度范围宽广，成形工艺性能好
- ◆ 高的抗疲劳强度
- ◆ 吸水率低
- ◆ 固化物脆性大，耐机械冲击和热冲击性能差
- ◆ 粘度较大，往往施工不便

环氧树脂的技术指标



- ✦ 环氧值：是指每100g环氧树脂中所含环氧基物质的量
- ✦ 环氧当量：含1 mol环氧基的环氧树脂的质量（g）
环氧当量=100/环氧值
- ✦ 粘度和软化点：在一定程度反映平均相对分子量和其分布的大小
- ✦ 无机氯含量：氯离子能与胺类固化剂起作用，影响树脂固化，对固化树脂电性能影响也非常明显
- ✦ 有机氯含量：与树脂分子中未起闭环反应的氯醇基团含量有关，他会影响树脂固化及固化物的性能
- ✦ 挥发分：表示树脂中溶剂和水分的含量，希望尽可能低

$$\text{环氧当量} = \frac{100}{\text{环氧值}}$$

$$\text{环氧值} = \frac{\text{环氧质量分数}}{\text{环氧基分子量}}$$

典型环氧树脂浇铸体物理力学性能

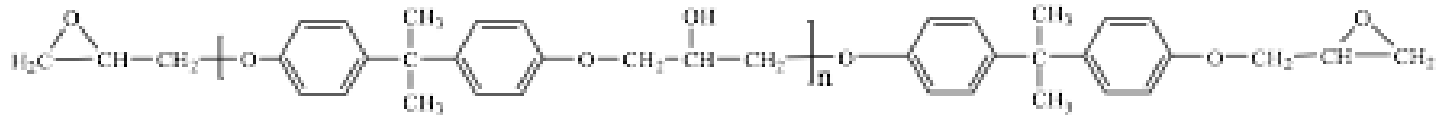


性能	单位	中温固化			高温固化		
		913	M10	Hexply ES70	My720/PPS	977-2	5208
密度	g/cm ³	1.23	1.2	1.27	1.26	1.31	--
拉伸强度	MPa	65.5	85	70	85	81	58.3
拉伸弹性模量	GPa	3.4	3.2	2.9	3.8	3.5	3.7
断裂伸长率	%	--	3.7	2.7	1.8	--	1.8
泊松比	--	--	--	0.35	0.35	--	--
弯曲强度	MPa	--	136	--	91	197	--
弯曲弹性模量	GPa	--	3.2	--	3.5	3.4	--
线膨胀系数	10 ⁻⁶ /K	--	--	75	70	--	--
玻璃化温度T _g	°C	131	110-135	100	220	212	--
吸水率 (88°C水中48h)	%	--	--	--	2.8	--	--
断裂韧性G _{ic}	KJ/m ²	--	--	--	--	0.487	--
固化		125°C 2h	120°C 2h	120°C 1.5h	177°C 3h	180°C 3h	177°C 3h
应用		通用	通用	工业、体育用品	结构	航空航天	结构

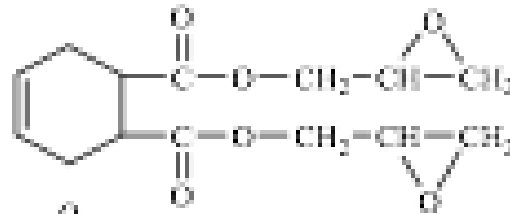


环氧树脂的种类

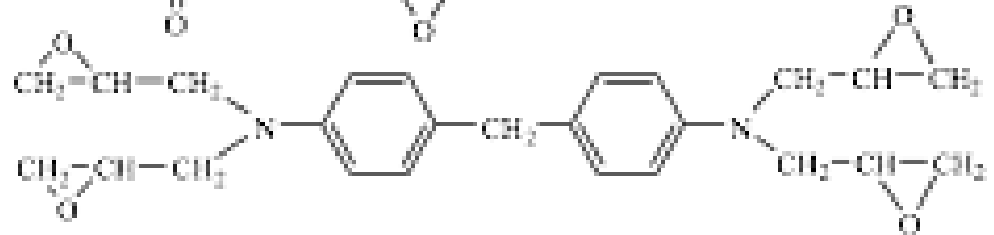
缩水甘油醚类



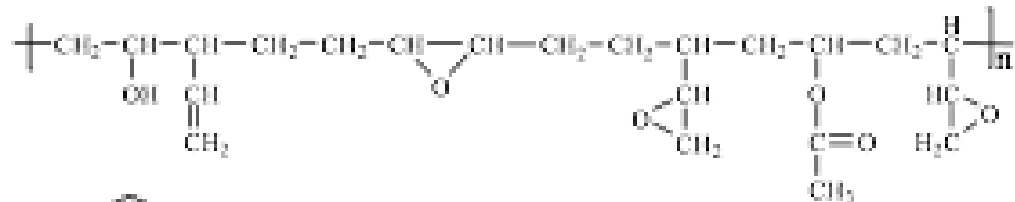
缩水甘油酯类



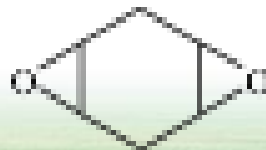
缩水甘油胺类



线型脂肪族类



脂环族类





环氧树脂常用固化剂

环氧树脂通过固化剂实现交联反应，固化物的性能在很大程度上取决于固化剂，固化剂种类繁多，按化学结构分为碱性和酸性两类，前者如胺类固化剂和咪唑类，后者为酸酐和三氟化硼。按固化机理分为加成型和催化型，前者如胺类和酸酐类，后者为咪唑类，常用固化剂见表。

固化剂	代号	固化条件	用量 (%)	热变形温度 (°C)	
				双酚A	酚醛环氧
二乙烯三胺	DTA	25°C, 24h ; 4d	9-12	95-115	
三乙烯四胺	TTA	25°C, 24h ; 4d	10-14	127	150
四乙烯五胺	TPA	室温4天, 或100°C, 2-4h	14	95-115	
N,N--二乙氨基丙胺	DEAPA	68-80°C, 4h ; 120°C, 1h	8	78-94	
六次甲苯四胺		177°C, 18h	100	196	210
间苯二胺	MPDA	85°C, 2h ; 175°C, 1h	16-20	160	205
4,4'--二氨基二苯甲烷	DDM	80°C, 2h ; 150°C, 2h	27-30	167	206
4,4'--二氨基二苯砜	DDS	125°C, 2h ; 200°C, 2h	34	190	220
二氰二胺	DICY	150-160°C, 3h	6-12	100-150	
内次甲苯四氢苯二甲酸酐	NA	80°C, 3h ; 120°C, 3h	80-90	160	206
磷苯二甲酸酐	PA	120°C, 24h ; 160°C, 4h	50-65 101	128 228	298
二甲苯内次甲基四氢邻苯二甲酸酐	MNA	120°C, 24h	80	160	
三氟化硼单乙胺	BF ₃ -400#	93°C, 2h ; 177°C, 18h	3-5	160	239
2-乙基-4-甲基咪唑	2E4M7	80°C, 1h ; 120°C, 4h	2-10		260

环氧树脂的增韧



弹性体
增韧

原理为形成海岛结构，方法包括添加法（物理法）和原位生成法（化学法），所用弹性体主要是丁腈橡胶、聚氨酯、聚丙烯酸酯、有机硅等，典型增韧剂有：端羧基丁腈橡胶（CTBN）

、端羟基丁腈橡胶（HTBN）、端氨基丁腈橡胶（ATBN）、端乙烯基丁腈橡胶（VTBN）、聚氨酯、有机硅弹性体、聚丙烯酸酯弹性体等

热塑性树脂
增韧

于环氧树脂中加入热塑性树脂形成，颗粒分散相，使环氧树脂韧性得到提高，且不影响固化物的模量和耐热性。使用热塑性树脂主要有聚砜（PSF）、聚醚砜（PES）、聚醚酮（PEK）类、聚醚酰亚胺（PEI）、聚碳酸酯（PC）、芳香族聚酯（PBI）等。

合成
柔韧性
环氧树脂

在环氧树脂结构中引入柔性链段，以改善其柔韧性。主要品种有缩水甘油酯型柔韧性环氧树脂，包括二聚酸缩水甘油酯、二聚酸与环氧树脂的部分加成物；缩水甘油醚型柔韧性环氧树脂，如道化学公司的DER-732、DER-736、XZ92465.00、XZ02466.00等。

形成
互穿网络
增韧

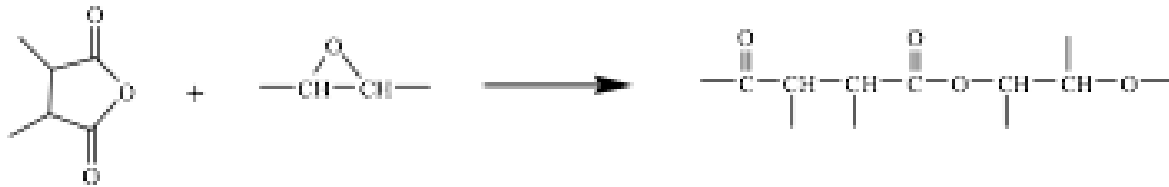
使环氧树脂形成互穿网络聚合物（IPN），是将环氧树脂与其他聚合物相互贯穿，缠结形成聚合物的混合物，即一种材料无规则地贯穿到另一种材料中去，使其体系受到冲击时断裂形变提高，从而韧性增加。主要互穿网络聚合物体系包括：环氧/聚氨酯、环氧/丙烯酸酯、环氧/聚苯硫醚、环氧/酚醛等

柔韧性
固化剂
增韧

酸酐固化剂有聚己二酸酐、聚壬二酸酐、聚癸二酸酐、顺丁二烯酸酐、十二煤基琥珀酸酐等。胺类固化剂代表性品种是huntsman公司Jaffamine系列聚醚胺类化合物



环氧树脂同具有环状结构的二羧酸或酸酐进行固化，得到聚醚酯结构。与酸酐的反应常用叔胺或其他催化剂催化，固化的树脂抗氧化性能比胺固化的体系好，但不耐水，在加热条件下尤其如此。反应如下：



环氧树脂的应用

- 环氧树脂是复合材料基体，是高性能树脂基复合材料中使用最多的基体，用于航空航天、工业及体育休闲用品复合材料的制造
- 胶粘剂：广泛的用于工业领域
- 环氧树脂是涂料工业应用最多的树脂
- 电子电气工业：用作电气绝缘材料、电视机、变压器中使用阻燃环氧树脂
- 建筑业：耐酸、耐碱、防水材料



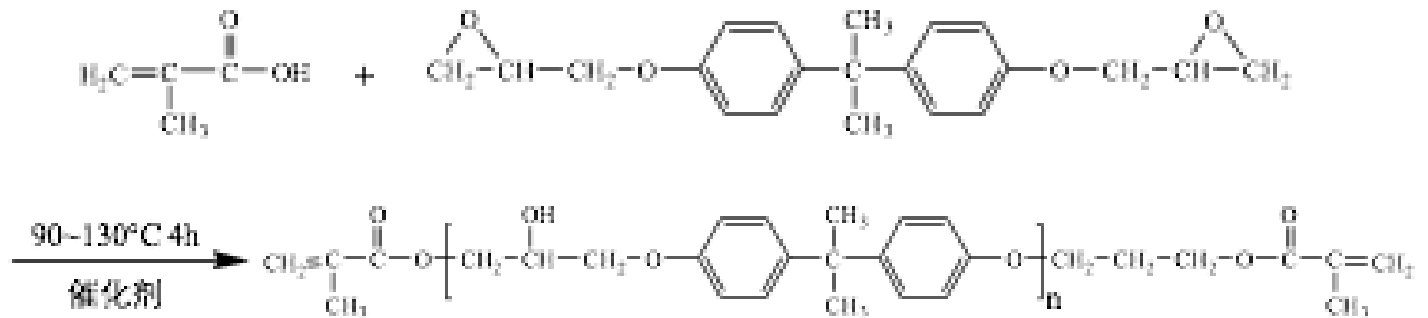
四、乙烯基树脂



乙烯基树脂概述

乙烯基酯树脂通常是指饱和一元酸与环氧化合物加成制得的端基带有不饱和双键的一类聚合物。这类树脂兼有环氧树脂与不饱和聚酯两种树脂的优点，工艺性能与不饱和聚酯类似，粘度低，操作方便，可用引发剂、促进剂室温固化。树脂中含有羟基、对玻璃纤维有优良的浸润性和粘合力，具有较高热变形温度，优异的耐腐蚀性能，耐酸、碱性都比较好。

乙烯基酯树脂是由不饱和一元酸与环氧化合物加聚制得的，常用的不饱和一元酸有丙烯酸、丁烯酸、甲基丙烯酸等，常用的环氧化合物为环氧树脂，典型反应如下：





乙烯基树脂的分类

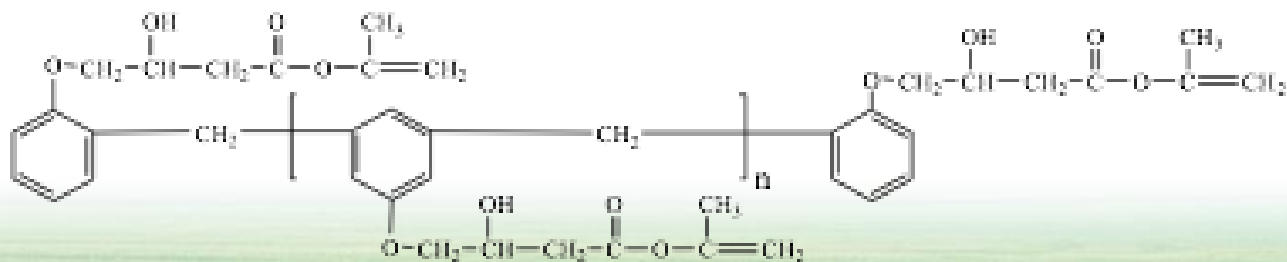
双酚A环氧丙烯酸类



双酚A环氧甲基丙烯酸类



酚醛环氧乙烯基酯类



乙烯基酯树脂特性



乙烯基酯树脂兼有不饱和聚酯树脂与环氧树脂两种树脂的优点，主要特点是：

- 工艺性能好：和聚酯树脂类似，粘度低，操作方便，可用引发剂、促进剂常温固化，施工不受季节限制
- 树脂结构中含有羟基，对玻璃纤维等浸润和粘结力强
- 改性余地大，增韧后，韧性明显增大
- 抗腐蚀性能优异，耐碱，耐酸性好
- 耐溶剂性良好
- 耐热性好，尤其酚醛环氧乙烯基酯，多个脂基，交联密度大，热变形温度 155°C ，耐热性是乙烯基酯中最高的
- 固化收缩率高
- 较高的苯乙烯含量，对环境有影响

典型乙烯基酯树脂浇铸体物理力学性能

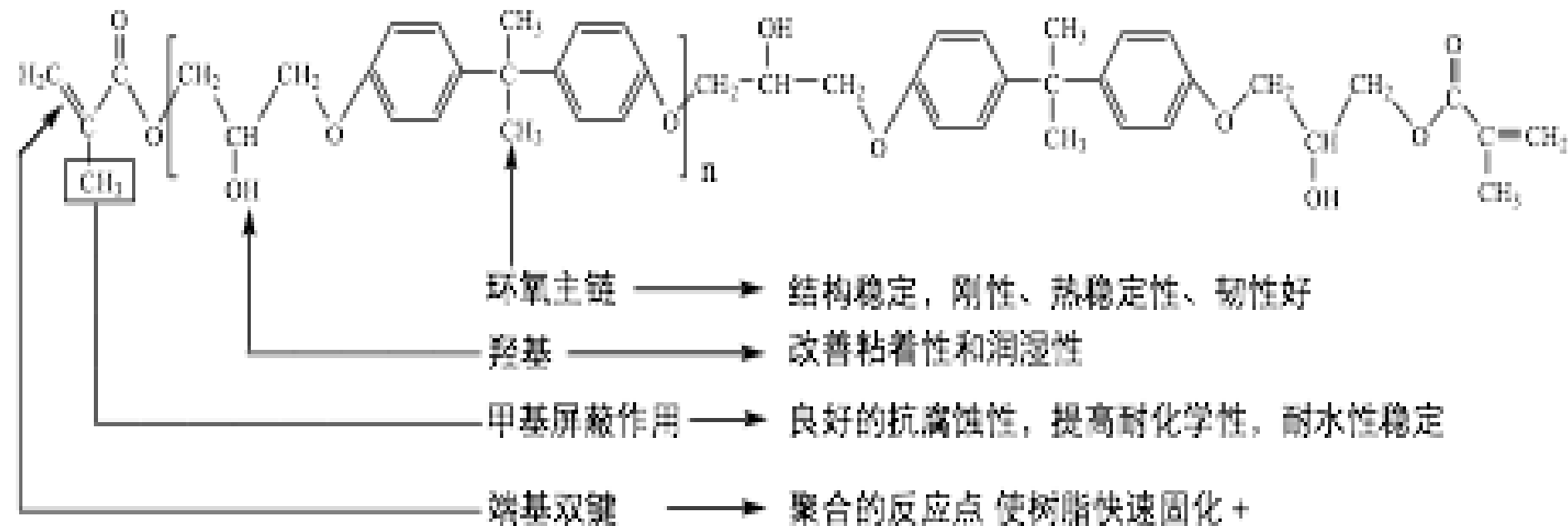


性能	单位	环氧乙烯酯 411-350	环氧酚醛乙烯酯 470-300	乙烯基酯胺基 甲酸酯混合树脂
密度	g/cm ³	1.14	1.17	--
拉伸强度	MPa	86	85	75
拉伸弹性模量	GPa	3.2	3.6	3.2
断裂伸长率	%	5-6	3-4	2-2.5
弯曲强度	MPa	150	130	--
弯曲弹性模量	GPa	3.4	3.8	3.2
热变形温度*	℃	105	150	--
Tg	℃	120	165	220
体积收缩率	%	7.8	8.3	--
硬度, 巴氏		35	40	--

*最大应力: 1.8MPa



乙烯基酯树脂化学结构与性能的关系





五、酚醛树脂

酚醛树脂概述

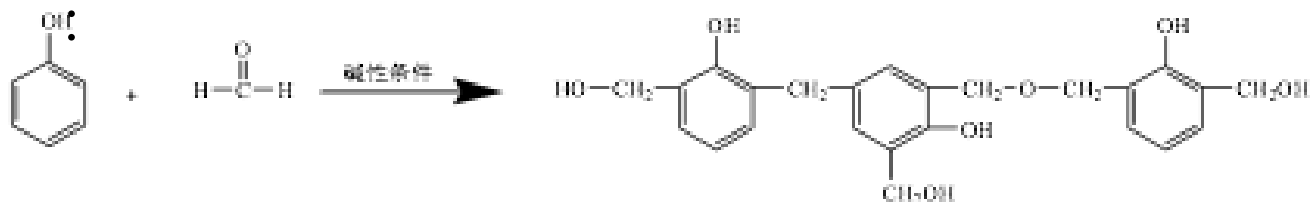


酚醛树脂通常是指苯酚和甲醛经缩聚反应而得到的酚类和醛类缩聚产物的通称。一般可分为两类：一类是热固性酚醛树脂（Reslo型），采用碱作催化剂，加工成形时不需要加固化剂，也称一步法树脂，通常为液状；另一类是线型热塑性酚醛树脂（Novolak型），采用酸作催化剂，加工成形时需加入固化剂，因此称两步法树脂，通常为固态。酚醛树脂价格便宜、生产工艺成熟、成形容易，可加入有机或无机填料制成模塑料，也可浸渍各种织物制成层压制品，还可用作磨擦材料、绝热绝缘材料。酚醛树脂不需添加阻燃剂，本身具有良好的阻燃性能，燃烧时具有低烟雾化。Hexcel公司开发的低烟无害酚醛复合塑料，阻燃性能远低于美国波音公司材料规范指标，特别是具有突出的瞬时耐高温烧蚀性能，广泛用于工业部门。



热固性酚醛树脂

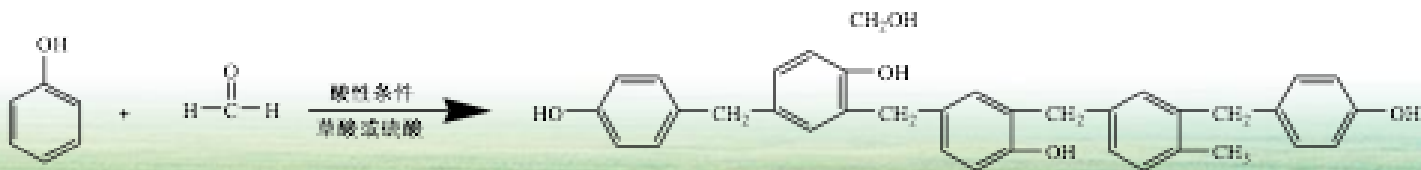
含有可进一步反应的羟甲基活性基团，可进一步反应形成不溶、不熔的三维网状结构的固化树脂，这类树脂又称一阶树脂。这类树脂合成反应如下



合成

热塑性酚醛树脂

线型结构，要加入固化剂后才能进一步反应形成三维网状结构，又称二阶树脂，合成反应如下：



酚醛树脂的特性



- 良好的耐热性
- 优异的阻燃自熄性，且低毒
- 非常好的尺寸稳定性
- 高抗蠕变性
- 容易模塑，工艺性好
- 良好的电绝缘性
- 低的吸水性
- 良好的耐候性
- 良好的抗化学性能
- 高抗变形性能
- 良好的加工性能
- 脆性大
- 不透明，从琥珀到黑色，限制了广泛使用

酚醛树脂类型



由于酚醛是脆性的，通常要加入填料和其他添加剂以得到需要的特性，加入填料不同，酚醛树脂的性能也不一样，通常有以下几类：

- ✦ 通用级，填充木粉的酚醛树脂
- ✦ 耐热级，填充矿物、云母的酚醛树脂
- ✦ 耐冲击级，填充纤维素、橡胶、织物等的酚醛树脂
- ✦ 专用和电性能级，填充云母、玻璃的酚醛树脂
- ✦ 液体树脂，RTM工艺使用的酚醛树脂

酚醛树脂的应用



酚醛树脂原料易得，合成方便，固化树脂的性能可满足多种使用要求。因此，在工业上得到广泛应用：

- ✦ 宇航工业：用于空间飞行器、火箭、导弹等作为瞬时耐高温和耐烧蚀结构材料，飞机舱内阻燃材料
- ✦ 电器工业：绝缘材料
- ✦ 磨擦材料：齿轮、轴承等
- ✦ 装饰材料：芯材、面板材料
- ✦ 模压和层压制品，涂层，结构粘合剂，浇铸料等

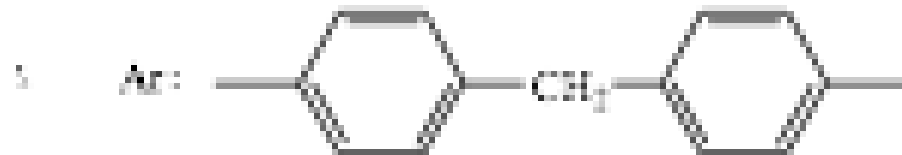


六、氰酸酯树脂

氰酸酯树脂概述



氰酸酯树脂是指含有两个或两个以上氰酸酯官能团的酚衍生物，能在热和催化剂作用下发生环化反应，生成含有三嗪环高交联密度网络结构的大分子。下图给出了单体化学结构通式。这类树脂是先进复合材料树脂基体的新成员，它的性能可同经增韧的双马来酰亚胺体系相媲美，177℃固化，可用类似环氧树脂的工艺方法成形，既可用于结构复合材料，也可用于功能复合材料。



合成


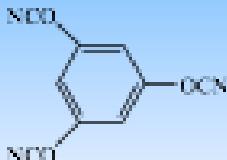
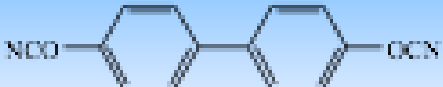



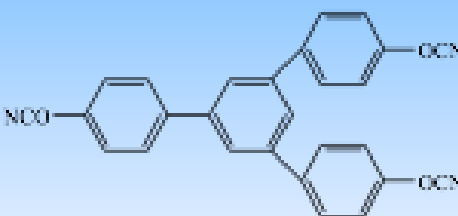


合成氰酸酯单体的方法很多，但是产率较高、性能较高、适合于工业化生产的合成方法是卤化氰与酚类化合物在碱存在条件下反应，卤化物可以用Cl、Br、I等的化合物，而使用最多的是溴化氰，酚可以是单酚，也可是多元酚，碱多用三乙胺，反应通式如下：





常见的氰酸酯树脂

典型氰酸酯	熔点 (°C)
	78-79.5
	102
	133
	108
	88
	低粘度液体
	晶体

氰酸酯树脂特性



- ✦ 突出的电性能，低且稳定的介电常数，约2.8-3.2；极低的损耗因子，约0.002-0.008
- ✦ 耐热性优良，尤其含有大量三嗪环及芳香环的树脂， T_g 达到240-290°C
- ✦ 吸湿率低，小于1.5%，耐湿热性能好，湿态和干态热变形温度相差较小
- ✦ 阻燃性能好，是不燃性树脂
- ✦ 较好的力学性能，尤其抗冲击性能优异，这与分子结构中含有C-O-C和C-O键有关
- ✦ 工艺性好，和环氧树脂相当，可制成预浸料，可湿法缠绕，也可RTM法成形，能于177°C固化，固化过程中无挥发性小分子产生
- ✦ 在固化时体积基本不变
- ✦ 低放气性
- ✦ 能抵抗因热循环引起的微裂纹

典型氰酸酯树脂的物理力学性能



项目	单位	通用树脂	EX-1551	RS-14
密度	g/cm^3	--	1.23	1.20
拉伸强度	MPa	86.8	58.9	82-90
拉伸弹性模量	GPa	2.9	4.7	2.6-3.0
断裂伸长率	%	3.8	1.2	4.1-5.5
弯曲强度	MPa	162	137	
弯曲弹性模量	GPa	3.9	3.86	
Gic	J/m^2	192		
ϵ	10GHz	2.9	3.0	
tan	10GHz	0.005	0.015	
压缩强度	MPa		175.7	
压缩弹性模量	GPa		4.1	
CTE	$10^{-6}/^\circ\text{C}$		62	
Tg				
标准固化			185	
后固化204°C, 2h	°C		207	242-255
206°C, 2h			275	
316°C, 2h			330	
329°C, 2h			347	



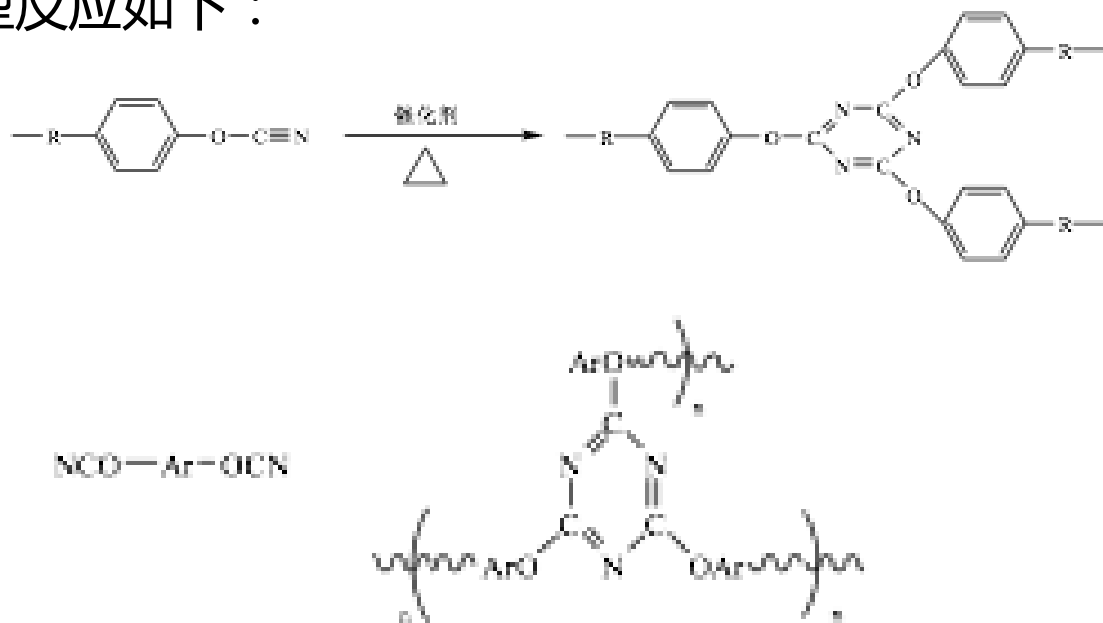
主要氰酸酯树脂的结构和物理性能

结构 (Ar)	商业名称			熔点 °C	介电常数 (1MHz)	介电损耗角正切 (1MHz)	固化温度 °C	吸湿率 %	玻璃化温 度°C
	中国	国外							
- C(CH ₃) ₂ -	HF-1	Arocy B-10	双酚-A氰酸酯	79	<3	<0.005	177	2.5	257
- C(CF ₃) ₂ -		Arocy F-10	六氟双酚-A氰酸酯	88			177	1.8	
- CH(CH ₃) ₂ -	HF-9	Arocy L-10	双酚E型氰酸酯	液体 140CPS,25°C	<3	<0.005	177	2.4	259
— CH ₂ —	HF-8	Arocy M-10	四甲基双酚-F氰酸酯	108	<3.2	<0.006	177	1.3	>250
— S —		Arocy T-10		94					270
	HF-3	XU-71787.02L	双环戊二烯双酚型氰酸酯	半固体	<2.9	<0.003	177	1.2	
	HF-7	Arocy XU-366	双酚-M氰酸酯	68	<3.0	<0.004			>180
		Arocy RD98-228	双酚-C氰酸酯	700CPS/85°C					223
		Arocy XU-371							
	HF-5	PT-30 n=1 PT-60 n=4 PT-90 n=7	多官能氰酸酯 (酚醛氰酸酯)	250-350MPa 25°C	<3.2	<0.008			>360



氰酸酯树脂的固化

纯的氰酸酯单体固化比较慢，然而加入催化剂，固化速度呈指数增加，有效的催化剂是金属化合物如锌（Zn）、铜（Cu）、镁（Mg）、钴（Co）等化合物，和带有活泼氢的化合物，如酚、水等。典型反应如下：



氰酸酯树脂固化温度通常为177℃，3h，为了提高耐热性，可进行后处理，后处理温度204℃-250℃，一般为1h。

氰酸酯树脂及其在复合材料上的应用



- ✦ 航空航天结构复合材料的高性能树脂基体，飞机发动机结构件，高温持续工作温度 232°C ，短时 316°C
- ✦ 高性能透波结构材料，低损耗的雷达罩、天线
- ✦ 高速数字及高频用印刷电路板
- ✦ 电子通讯领域
- ✦ 烧蚀材料

氰酸酯树脂和环氧树脂性能比较



性能	单位	氰酸酯	环氧
密度	g/cm^3	1.24	1.21
拉伸强度	MPa	80.3	72.6
拉伸弹性模量	GPa	3.49	3.2
断裂伸长率	%	2.6	2.9
弯曲强度	MPa	163	120
弯曲弹性模量	GPa	3.95	3.39
压缩强度	MPa	158	118
压缩弹性模量	GPa	3.74	3.39
Tg	$^{\circ}\text{C}$	158	121



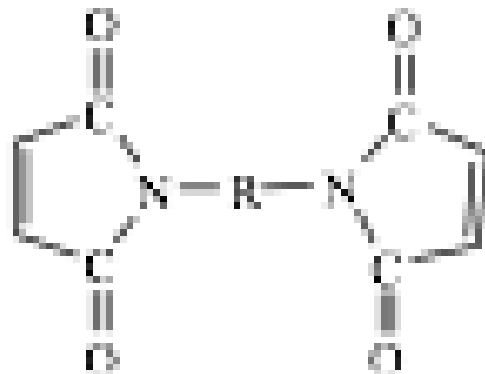
七、 双马来酰亚胺树脂



双马来酰亚胺树脂概述

双马来酰亚胺，简称双马（BMI），具有与典型热固性树脂近似的流动性和可模塑性，可采用与环氧树脂类似的加工成形方法，耐热性、耐湿热性和抗辐射性优于环氧树脂，而且也克服了聚酰亚胺树脂成形温度高、成形压力大、加工工艺较差的缺点。因此，双马（BMI）树脂得到了迅速发展和广泛的应用。

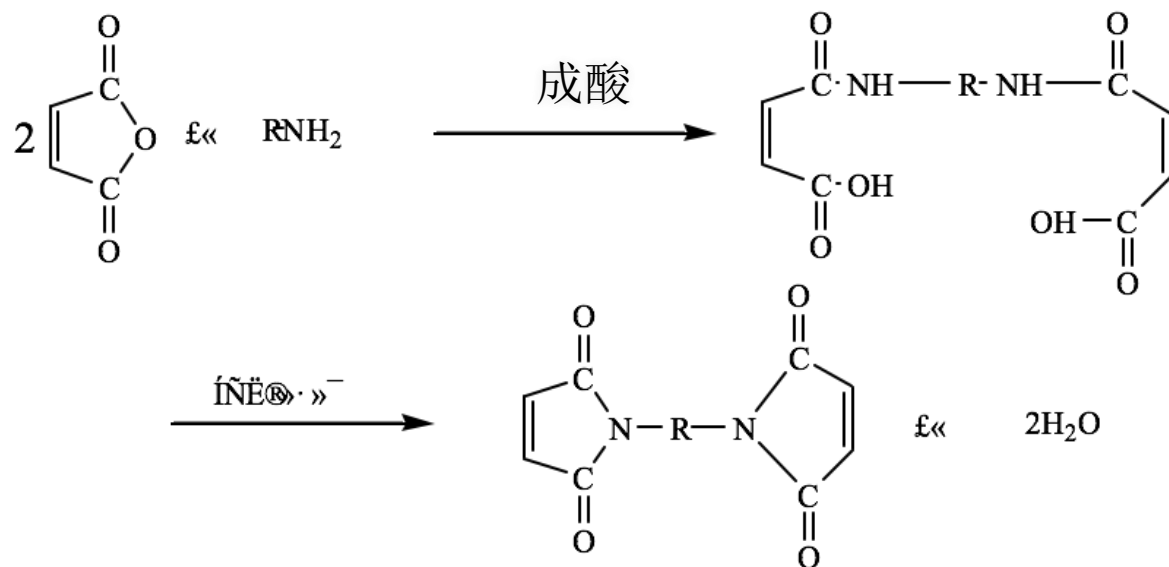
BMI树脂的结构通式如下：





双马来酰亚胺（BMI）树脂的合成

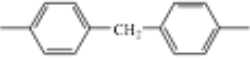
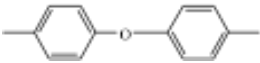
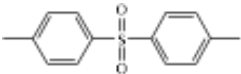

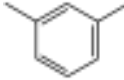

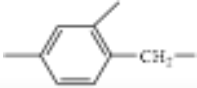
双马来酰亚胺树脂是以马来酸酐和二元胺为主要原料，经缩聚反应合成的，反应方程式如下：



选用不同结构的马来酸酐和二元胺，可以获得不同结构和性能的BMI单体，常用BMI单体的结构和熔点见下表：



常见的BMI单体

R	熔点 (°C)
CH_2	156-158
$(\text{CH}_2)_2$	190-192
$(\text{CH}_2)_6$	137-138
$(\text{CH}_2)_{12}$	110-112
	154-156
	180-181
	251-253
	>340
	198-201
	307-309
	172-174



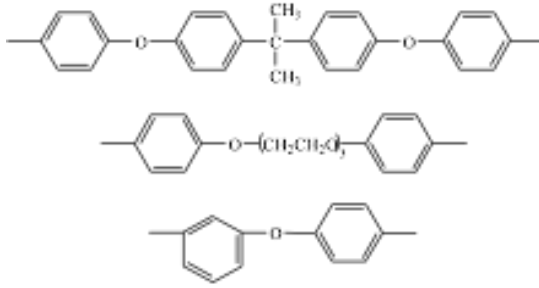
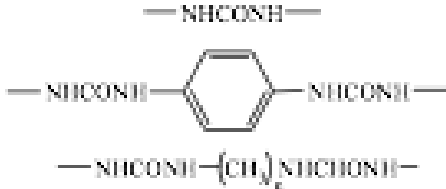
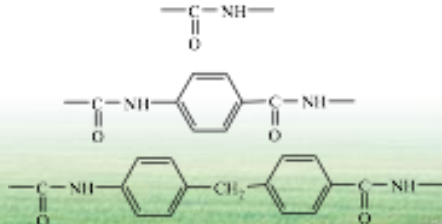
BMI树脂特性



- ❧ 优异的耐高温性能， T_g 一般大于 250°C ，使用温度一般在 $127-232^{\circ}\text{C}$
- ❧ 良好的力学性能，强度和弹性模量都比较高
- ❧ 良好的耐温和抗湿/热性能
- ❧ 低的介电性能和损耗因子
- ❧ 良好的工艺性和可操作性
- ❧ 纯树脂脆性较大，经改性后，具有良好的韧性
- ❧ 低的粘性，在室温通常是固态
- ❧ 低的导热性
- ❧ 成形温度相对较高，超过 200°C ，时间较长，超过4h



BMI树脂的类型和性能的关系

类型	R 代表性结构	特点
醚型		柔韧性较好，熔点低 固化温度升高，T _g 降低
脲型		固化温度高，热稳定性好
酰胺型		耐热、耐燃、耐磨 力学性能高、电绝缘性好
芳酯型		热稳定性好
稠环型		热稳定性好、阻燃

典型双马来酰亚胺树脂的物理力学性能



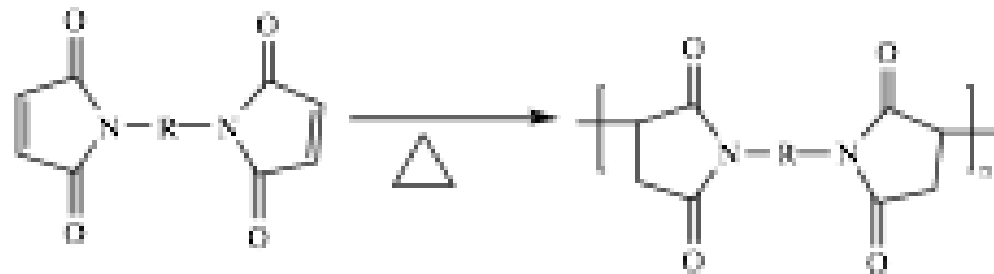
项目	单位	性能
密度	g/cm^3	1.35-1.40
拉伸强度	MPa (干态)	70-90
	(湿态)	88
拉伸弹性模量	GPa	3-4.3
断裂伸长率	%	<3
吸湿率	%	4-5
Tg	°C	250-300
ϵ		3.5



BMI树脂的固化

BMI在适当的温度条件下，可发生自聚和交联反应，固化物结构致密，缺陷少，具有高强度、高模量，由于交联密度大，表现出脆性大，断裂韧性低，抗冲击性差。

固化过程的基本反应如下：



典型固化工艺为：

180°C 2小时

200°C 2小时

250°C 后处理6小时



主要用于高新技术领域，是先进复合材料工业广泛使用的热固性树脂。

- ✦ 航空航天结构材料：和高性能纤维一起制成复合材料，作结构件，如机翼蒙皮、机身骨架、尾翼、垂尾等
- ✦ 耐磨材料：作为粘合剂，制造各种重负荷砂轮、刹车片和轴承
- ✦ 绝缘材料：制造耐高温层压板、覆铜板、模塑料等
- ✦ 功能复合材料：用于电磁/介电结构
- ✦ 人造卫星结构

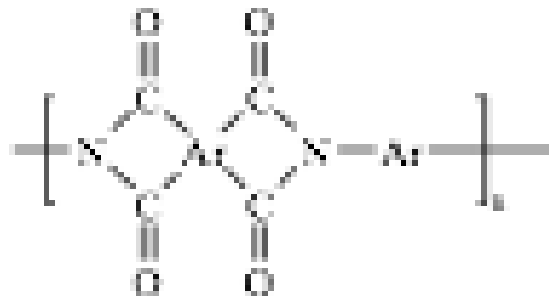


八、聚酰亚胺树脂

聚酰亚胺树脂概述



聚酰亚胺是适应高新技术发展对耐高温树脂的需求，60年代开发成功的，很快即商品化，聚酰亚胺的一般结构如下：



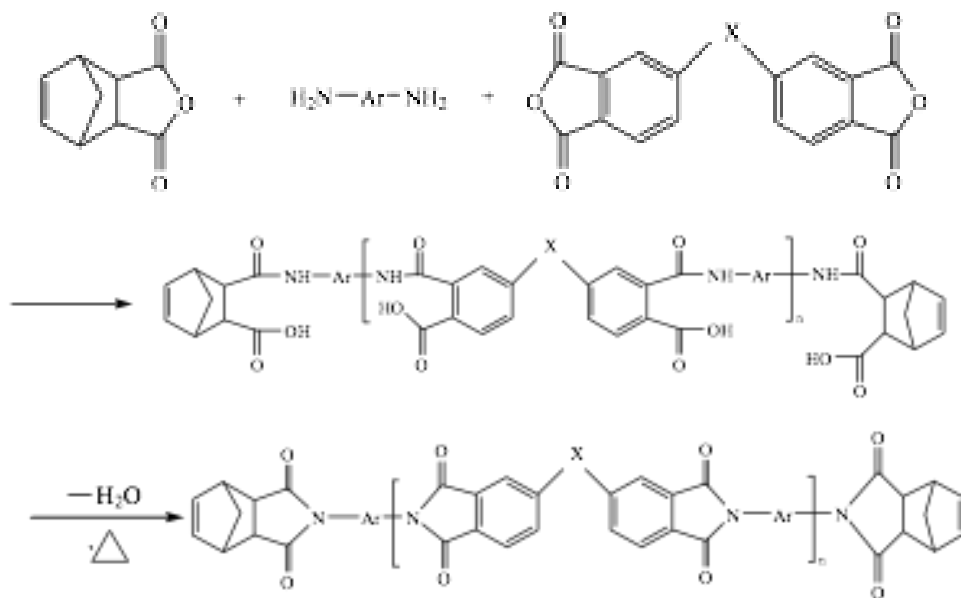
聚酰亚胺树脂最具吸引力的地方是能于300°C以上的温度长期工作，这是环氧、氰酸酯、双马等树脂不能达到的；缺点是脆性大，抗损伤性差，成形温度高，价格贵。

聚酰亚胺树脂可分为热固性和热塑性两种类型，本节着重介绍热固型聚酰亚胺，特别是PMR型聚酰亚胺。

PMR聚酰亚胺合成



合成PMR聚酰亚胺所用的单体为芳香族二胺、芳香族二酐和Nadic酸酐，反应先生成中间体酰胺酸，加热脱水生成聚酰亚胺预聚体，反应如下：



PMR-15是最常用的PMR聚酰亚胺，采用的二胺为4, 4'-二甲基二苯胺（MDA），由于MDA有致癌作用，为了使用安全，用其他芳香二胺代替MDA，如Jeftamine AP-22.....



典型热固性聚酰亚胺树脂结构和工作温度

代号、组成	结构	Tg (°C)	最高工作温度 (°C)
PMR-15 NE,MDA,BTDE		335	316
PMR-II-50 NE,P- PDA,6FDE		357-371	340
AFR-700B NE,P- PDA,6FDE		371-399	371, 1000h
V-CAP PAS,P- PDA,6FDE		371	357, 1000h 302, 10000h
LaRC=RP-46 NE,3,4' - ODA,BTDE		397	370
Thermind MC- 600,APB,APA,BTD E		349	

聚酰亚胺树脂特性



- ✦ 突出的耐热性，工作温度超过300°C
- ✦ 抗氧化稳定性、抗辐射性好
- ✦ 力学性能优，强度、模量都比较高
- ✦ 阻燃、低燃烧热和低发烟，并符合UL94V-0阻燃要求
- ✦ 低吸水性
- ✦ 抗磨损性能好
- ✦ 交联密度大，固化物脆性大，导致复合材料抗损伤性差，受热冲击树脂易开裂
- ✦ 工艺性能差，成形温度高，需300°C以上，且还需较高的压力，较长的时间
- ✦ 材料成本高

典型聚酰亚胺树脂物理力学性能

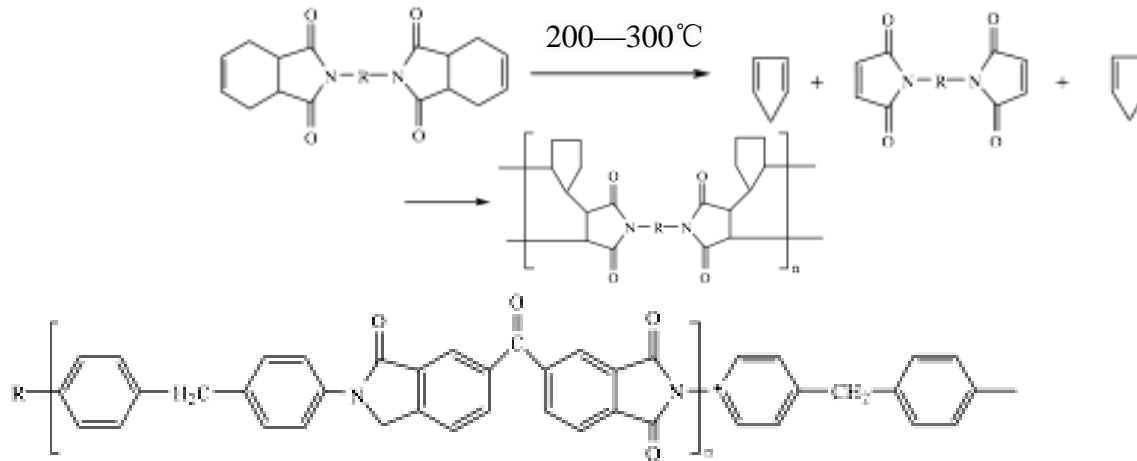


项目	单位	KH304	Thermid 600
密度	g/cm ³		
拉伸强度	MPa	89	82.8
拉伸弹性模量	GPa	4.0	3.66
断裂伸长率	%		2
弯曲强度	MPa	100-120	131
弯曲弹性模量	GPa	6-7	4.49
压缩强度	MPa		17.2
吸水率 (50°C, RH95%, 1000h)	%		2.1
介电常数 (10MHz)			3.38
介电损耗角正切 (10MHz)			0.0006
热老化 (316°C)			
500h	失重%		2.89
1000h			4.40



聚酰亚胺树脂固化

以PMR-15为例，固化反应如下：



发动机外涵道用的PMR-15碳纤维复合材料热压罐成形固化工艺如下：

- 抽真空到13KPa
- 以3.5°C/min的速度升温到204°C
- 保温12min，抽真空至最大真空度
- 以2-3°C/min的速度继续升温到238°C，加压1.28MPa，保持真空
- 于30min升温到252°C，保持压力和真空
- 保温30min，保持压力和真空
- 以1°C/min的速度，升温到307°C，保持压力和真空
- 保温180min，保持压力和真空
- 缓慢冷却到80°C以下，卸压，停止真空



- ✦ 和碳纤维、玻璃纤维、石英纤维一起制成结构复合材料，用于航空、航天工业，如发动机部件外涵道、风扇静止叶片、压气机机匣、整流片等，连续工作温度 280°C ，能耐 350°C 高温100小时以上，短时能耐 500°C 高温
- ✦ 低的排气性和优异的热稳定性，特别适于真空状态使用，如太空交通工具部件
- ✦ 极高的耐热性、抗辐射性、抗溶剂性和电性能，使其作为高性能雷达天线屏蔽器的树脂
- ✦ 可替代一些金属材料 and 陶瓷，用于原子能工业、汽车工业等，作为磨擦材料、自润滑材料，如泵、轴承、阀门



九、苯并噁嗪树脂

苯并噁嗪树脂概述



苯并噁嗪树脂又称氧氮杂四氢化萘，由酚、伯胺、甲醛为原料合成的一种苯并六环化合物，经开环聚合生成含氮类似酚醛树脂的网状结构。因此，人们也将这种树脂称为开环聚合酚醛树脂。

苯并噁嗪树脂与环氧树脂相似，具有优异的成形加工性能，适于做树脂基复合材料基体，是一种性能优良的高性能复合材料树脂基体，在航空航天领域具有广阔的应用前景。通过与环氧树脂、酚醛树脂、双马树脂混合，组成混合树脂体系，可以兼顾不同树脂的性能特点，开发出复合材料加工性能和使用性能均十分优良的多种新型高性能树脂基体。

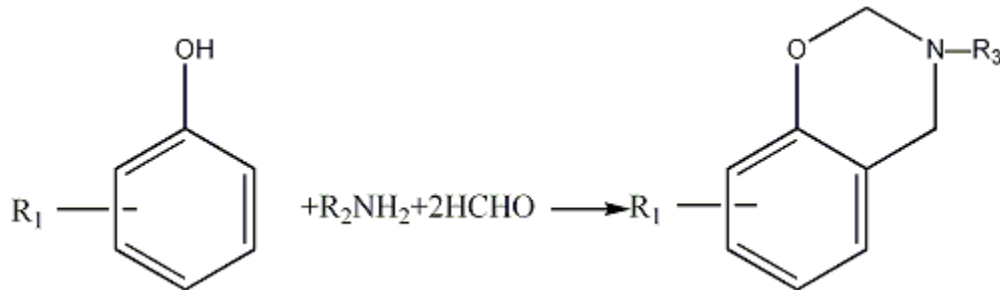
这类树脂原料来源广泛、合成工艺简单、价格低廉、开环聚合反应无小分子释放，固化收缩小（接近零收缩），易于成形加工，制品空隙率低，尺寸稳定，是一类有发展前途的新型复合材料树脂基体。

苯并噁嗪化合物是美国人1944年发现，其后进行了大量研究工作，陆续有产品投放市场，四川大学1993年开始苯并噁嗪的合成和固化研究及复合材料制品的开发，研制成功一系列树脂基体，并在车辆、电子工业、绝缘材料、复合材料等领域推广应用，展示这种材料具有广阔应用前景。

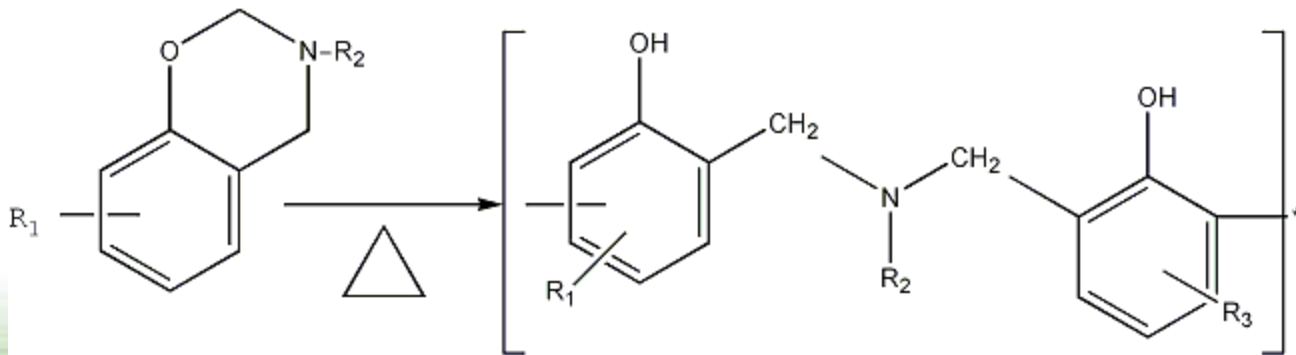
树脂的合成



苯并噁嗪由伯胺化合物、酚类化合物和甲醛经缩合环化而成，是六元杂环化合物，合成反应式如下：



在加热或催化剂作用下，发生开环聚合反应，生成交联网状结构，类似于酚醛树脂的交联网状结构，开环聚合反应如下：

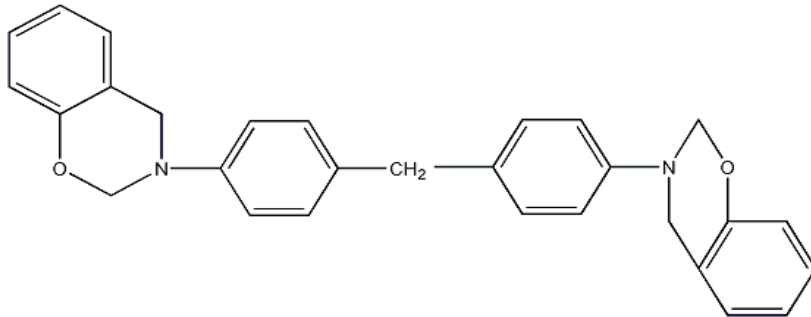




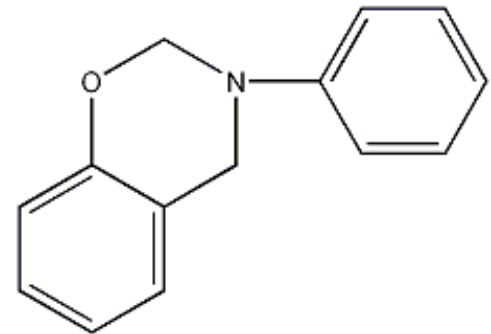
常见的苯并噁嗪树脂

通过分子设计，改变酚类化合物，伯胺类化合物的分子结构，以及工艺控制合成了多种苯并噁嗪中间体，满足了不同复合材料成形工艺对树脂的要求，主要有：

双环苯并噁嗪 B-BOZ

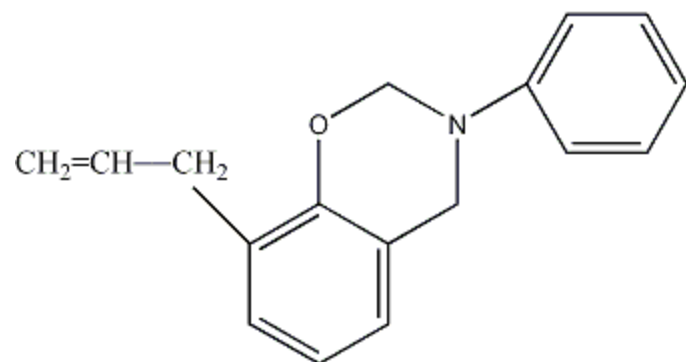


单环苯并噁嗪 S-BOZ

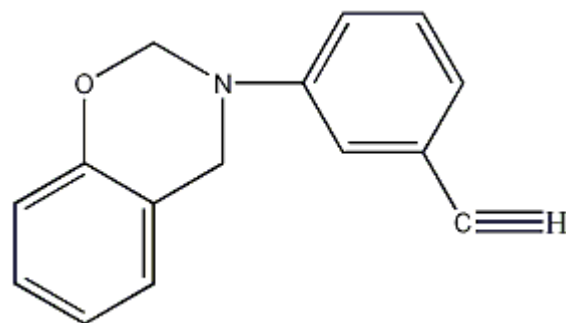




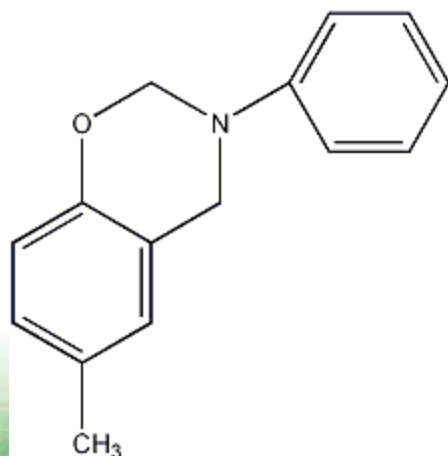
含烯丙基苯并噁嗪 AP-BOZ



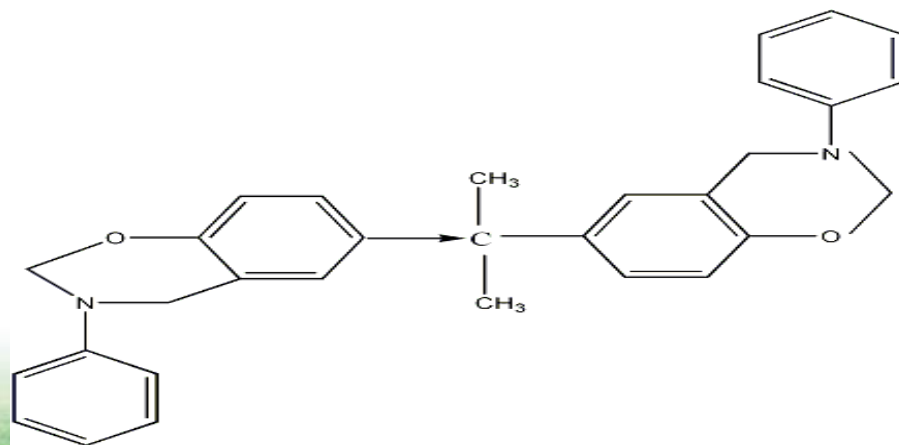
含乙炔基苯并噁嗪 EP-BOZ



含苯甲醛基苯并噁嗪 Ald-BOZ



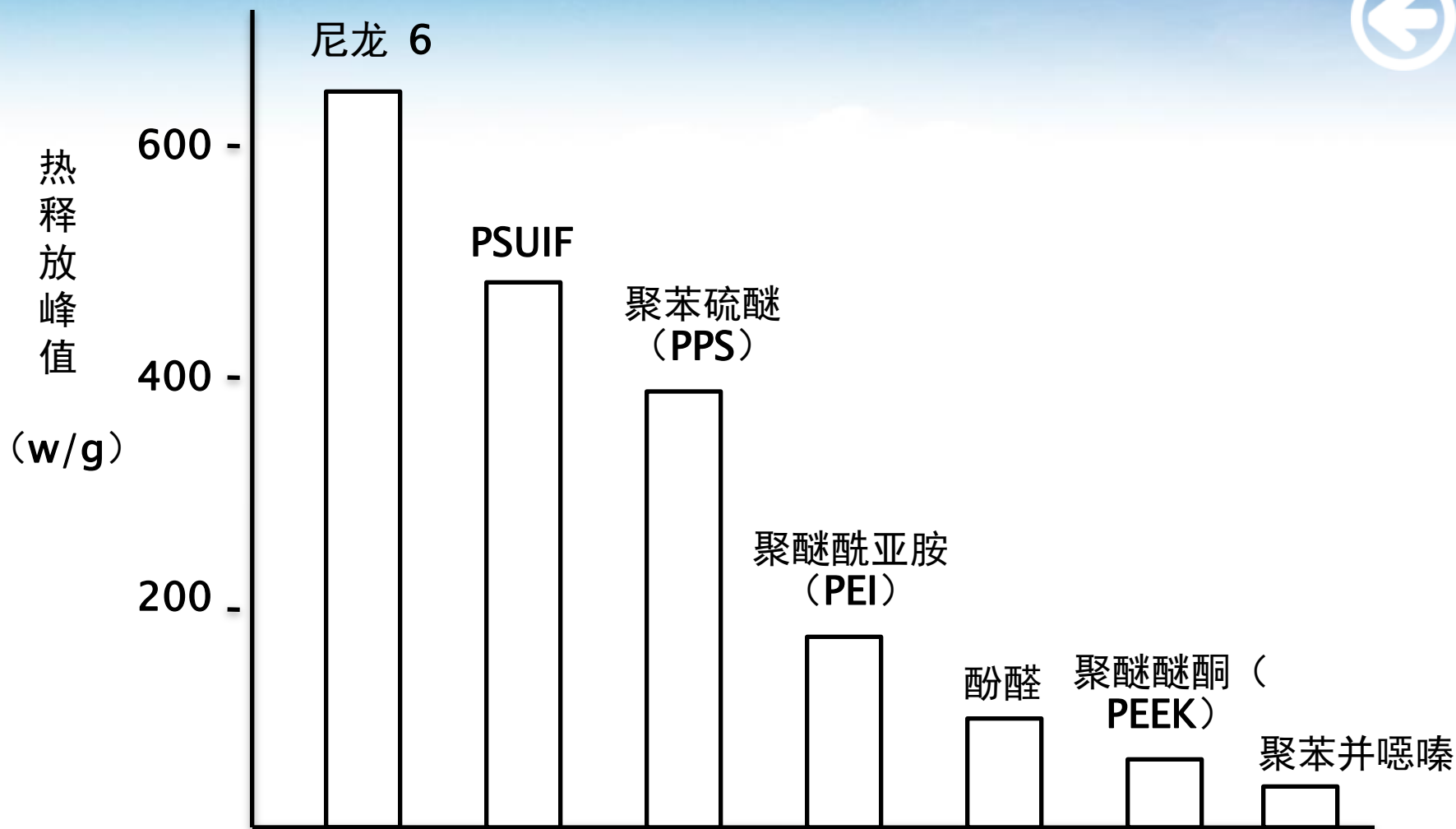
双酚A型苯并噁嗪



苯并噁嗪树脂的特性



- † 固化过程无小分子释放，避免了传统酚醛树脂缩聚时放出水分子的缺点。
- † 热膨胀系数低，热收缩性小，制品空隙率低。
- † 耐热性能好， T_g 超过 200°C 。
- † 吸水性低，优于环氧和酚醛。
- † 室温下（ $0\sim 40^{\circ}\text{C}$ ）非常好的储存稳定性。
- † 高的性价比，成本和环氧树脂相当，但综合性能优于环氧。
- † 优异的加工性能，中间体通常熔融粘度低，有利于加工。
- † 阻燃性能好，燃烧时烟密度、毒性和腐蚀性等都比卤化环氧低得多，不同聚合物燃烧性能见图。



高性能聚合物的燃烧性能

典型苯并噁嗪树脂的物理力学性能



序号	项目	单位	性能
1	密度	g/cm ³	1.09~1.21
2	固化收缩率	体积%	-1.8~1.0
3	吸湿量*	重量%	1~2
4	Tg	onset °C	160~267
5	压缩强度	Mpa	214~234
6	压缩弹性模量	Gpa	4.1~4.7
7	Gic单边缺口弯曲	J/m ²	160~500
8	拉伸强度	Mpa	60~125
9	拉伸弹性模量	Gpa	3.8~5.2
10	阻燃性		阻燃
11	热膨胀系数	10 ⁻⁶ /°C	45~58

*吸湿条件：浸入沸水中3天

苯并噁嗪树脂与其它树脂的比较



序号	性能项目	单位	环氧树脂	双马树脂	酚醛树脂	苯并噁嗪树脂
1	密度	g/cm ³				
2	玻璃化转变温度 Tg	°C	120~220	180~280	170	160~340
3	拉伸强度	Mpa	60~120	50~90	24~45	60~125
4	拉伸弹性模量	Gpa	3.1~3.8	3.4~4.5	3.8	3.8~5.2
5	固化收缩率	%	1~3	≈2	8~10	≈0
6	吸水性, 24h	%	0.12	—	0.23	0.11
	120h	%	1.8	—	—	0.98
7	热膨胀系数	10 ⁻⁶ /°C	65	—	68	45~58
8	阻燃性	易燃	易燃	可燃	阻燃	阻燃

苯并噁嗪树脂的应用



苯并噁嗪树脂综合性能优良，价格相对便宜，加工成形方便，因此有广阔的应用前景，其主要应用领域是：

- ✦ 航空航天工业作为高性能树脂基体用于制备先进树脂基复合材料。
- ✦ 可制备各种预浸料用于成形结构材料。
- ✦ 利用其阻燃性做飞机舱内材料，如A380机舱基体。
- ✦ 利用其良好的工艺性，可作RTM、RFI工艺的树脂基体。
- ✦ 用作无卤素覆铜板的树脂基体，制成的覆铜板具有良好的耐锡焊性、阻燃性、耐热性、电绝缘性、耐水性等。
- ✦ 是制造制动材料的优良粘合剂，如汽车刹车片、火车闸瓦、碳纤维复合材料摩擦片等，具有摩擦系数稳定、耐热温度高（可达350℃）、摩耗小、使用寿命长、造价低等特点。用于拖拉机、载重汽车、火车等。
- ✦ 多个噁嗪环的苯并噁嗪树脂固化成碳率60%以上，耐烧蚀性能良好，可作为烧蚀树脂。
- ✦ 150~180℃耐高温电绝缘材料。
- ✦ 高强度、高刚度机器零件。



十、热塑性树脂

热塑性树脂概述



热塑性树脂通常是指高分子量的线性或分枝结构的高分子化合物，与热固性树脂不同，这类树脂加热时，不会发生化学反应，交联成三维体型网络结构，只能熔化与流动，处于塑性状态，冷却时可发生诸如结晶、部分结晶等物理变化，重新变成竖纹固态。

作为热塑性树脂复合材料的热塑性树脂有两类，即普通型热塑性树脂如聚丙烯、聚乙烯、尼龙、聚甲基丙烯酸甲酯等，这类树脂玻璃化转变温度低，高温下力学性能保持率低，抗蠕变性差，耐介质性能不好，刚性差，使用受到一定限制。高性能热塑性树脂如聚醚酮、聚醚砜、聚苯硫醚、聚酰亚胺等，这类树脂克服了普通型热塑性树脂的一系列弱点，具有优异的韧性，良好的耐环境、耐介质性能，阻燃性好，成形周期短，可重复成形等优点，受到人们的青睐。



特点

- 高冲击韧性和损伤容限
- 无限贮存寿命，不要求特别的贮存条件
- 工艺过程速度快，可自动化加工
- 可以反复加工和使用
- 易于修理
- 废料可回收使用，没有或很少有环境污染
- 高性能热塑性树脂，具有以下性能

- ① 耐湿热性能优异
- ② 吸水量低
- ③ 极好的抗溶剂性能和抗化学性能
- ④ 抗蠕变和抗疲劳性能好
- ⑤ 杰出的阻燃性能，燃烧时生烟量少

使用中的问题

- ① 高性能热塑性树脂价格昂贵
- ② 高性能热塑性树脂，成形温度高，成形压力大
- ③ 缺口敏感性和压缩强度尚存在问题
- ④ 和热固性树脂相较，使用经验少，数据还不充分
- ⑤ 预浸料难以制造，且制得的预浸料无粘性，铺复困难

高性能热塑性树脂及结构



树脂名称	商品名	结构
聚醚醚酮 (PEEK)	Victrex PEEK	
聚苯硫醚 (PPS)	Ryton PPS	
聚醚酰亚胺 (PEI)	Uitem	
聚酰胺酰亚胺 (Larc-TPI)	Torlon	
聚酮酰亚胺	Larc-TPI	
聚酰胺	J-Z	
聚醚砜 (PES)	Victrex PES	
聚砜 (PSU)	Udel	
液晶 (LCP)	Xydar	
聚苯并咪唑 (PBI)	Celagole	
聚苯基喹喔啉 (PPQ)		

高性能热塑性树脂基本物理力学性能



性能	单位	Victrex PEEK	Ryton PPS	Ryton PAS-2	Victrex PES	Ultem
密度	g/cm ³	1.30	1.35	1.40		1.27-1.29
形态		结晶	结晶	无定形	无定形	无定形
拉伸强度 23℃	MPa	100	82.5	100	84	105
100-140℃		66(100℃)	--	63(120℃)	--	69(100℃)
150℃		35	--	54	--	55
拉伸弹性模量	GPa	3.1	4.3	2.8	2.4	3.0
断裂伸长率	%	40	3-5	7.3	40	30-60
弯曲强度 23℃	MPa	110	96	149	129	145
100-140℃		--	--	94(121℃)	--	--
150℃		--	--	73	--	60(200℃)
弯曲弹性模量 23℃	GPa	3.9	3.8	3.2	2.6	3.3
100-140℃		3.0(100℃)	3.0(121℃)	--	2.5(100℃)	3.1(100℃)
150℃		2.0	2.5	--	2.5	2-7
压缩强度 23℃	MPa	118	110	--	108	140-150
压缩弹性模量	GPa	--	--	--	2.1	3.3
缺口冲击强度	J/M	--	100	1344-1348	--	1300
线型热膨胀系数	10 ⁻⁶ /℃	47	59.7	215	55	52-56
玻璃化温度, T _g	℃	143	85	--	220	219-234
熔点, T _m	℃	343	285	315-330	--	--
工艺温度, T _p	℃	370-400	330	--	--	--
热变形温度, HDT	℃	152	135	--	203	200-216
连续使用温度, T _s	℃	--	--	--	180	--
粘度	P	34000	25000	--	--	20000



性能	单位	Udel PSU	Lcp Xydar	Torlon PAI	K-Polymer	N-Polymer	Larc-TPI
密度	g/cm ³	1.24-1.25	1.35	1.40	1.31	1.43-1.45	1.40
形态							
拉伸强度 23°C		70.3	126	152	102	110	113
100°C	MPa	52	62	--	--	90	--
149°C		41	35	--	--	76	--
拉伸弹性模量	GPa	2.5	8.3	4.5	3.8	4.1	4.5
断裂伸长率	%	75	5	--	14	6	3
弯曲强度	MPa	106	131	207	--	117	159
弯曲弹性模量	GPa	2.7	11-14	4.3	--	4.2	--
压缩强度	MPa	96	--	172	--	--	--
压缩弹性模量	GPa	26	--	--	--	--	--
缺口冲击强度	J/M	64-69	--	--	42	--	21.3-21.4
GIC	KJ/m ²	2.4	--	--	1.8-1.9	2.4	--
线型热膨胀系数	10 ⁻⁶ /°C	51	--	35	--	90	24-33
玻璃化温度, T _g	°C	185	--	288	251	340-370	261
熔点, T _m	°C	--	421	--	--	--	270-340
工艺温度, T _p	°C	--	360-430	350	360	370	--
热变形温度, HDT	°C	174	355	--	--	--	--
连续使用温度, T _s	°C	160	240	200	232	--	--
粘度	P	2000	--	>100000	>100000	>1000000	>100000

普通热塑性树脂基本物理力学性能



性能	单位	ABS	PBT	PPO	PC	PMMA
密度	g/cm ²	1.04-1.07	1.31-1.32	1.06	1.2	1.2
拉伸强度	MPa	38-55	56	66	65	35-64
拉伸弹性模量	GPa	--	--	--	--	--
断裂伸长率	%	5-25	150-300	60	90	--
弯曲强度	MPa	65-90	83-90	93	93	90-120
弯曲弹性模量	GPa	2.1-7.8	2.3	2.5	2.3	--
压缩强度	MPa	55-86	83-90	114	86	--
缺口冲击强度 (厚度6.3mm)	J/M	160-321 (12.7mm)	54	64	144	--
线型热膨胀系数	10 ⁻⁵ m/m°C	7.9-9.9	7.2-10.8	6.0	6.8	--
模塑收缩6.3mm	m/m	0.005-0.008	0.017-0.023	0.005-0.007	0.007	--
注射模塑温度	°C	220-260	240-250	245-300	250-345	204
注射模塑压力	MPa	21-172	55-159	96-138	69-138	--
模压温度	°C	150-230	225-250	205-240	250-325	--
模压压力	MPa	6.9-13.8	6.9-27.6	3.4-6.9	6.9-13.8	--
热变形温度 (1.8MPa)	°C	85-105	55	130	140	--
玻璃化温度, Tg	°C	--	--	--	39-150	105



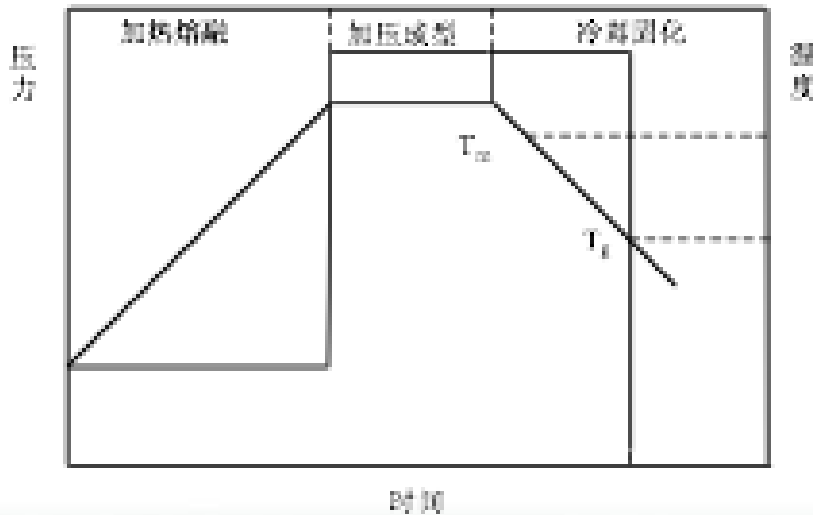
性能	单位	HDPE	PP	Nylon 6	Nylon 66	SAN
密度	g/cm ²	0.94-0.96	0.90-0.91	1.13-1.15	1.13-1.15	1.04-1.10
拉伸强度	MPa	21-35	35	81	81	60-83
拉伸弹性模量	GPa	--	--	--	--	--
断裂伸长率	%	20-1000	200-700	80	60	1.5-3.7
弯曲强度	MPa	21	48	103	103	96-131
弯曲弹性模量	GPa	0.7-1.4	1.2-1.7	2.8	2.8	≤3.8
压缩强度	MPa	19-25	38-48	61	34	96-117
缺口冲击强度 (厚度6.3mm)	J/M	27-1069 (12.7mm)	27-107 (12.7mm)	54	48	16-27 (12.7mm)
线型热膨胀系数	10 ⁻⁵ m/m°C	11-13	6.9-105	8.3	8.1	6.5-6.9
模塑收缩6.3mm	m/m	0.02-0.05	0.01-0.025	0.016	0.018	0.002-0.007
注射模塑温度	°C	200-280	205-280	230-290	260-300	190-270
注射模塑压力	MPa	67-138	67-138	--	--	67-227
模压温度	°C	150-230	170-280	220-230	260-270	150-205
模压压力	MPa	3.5	3.5-6.9	13.8-34.5	13.8-34.5	6.9-13.8
热变形温度 (1.8MPa)	°C	43-55	55-60	70	70	88-105
玻璃化温度, T _g	°C	-122	-10~-18	50-59	49-261	--



热塑性树脂成形

热塑性树脂及其复合材料成形，只是简单的物理过程，没有复杂的化学反应，成形速度快，周期短，主要是以下三个过程：

- ★ 加热，使树脂熔融
- ★ 熔融的树脂在压力下流动，浸渍增强材料，并使其均匀分布
- ★ 降温，使树脂成坚硬的固态



左图为热塑性树脂和其复合材料成形过程示意图。在加热阶段，对于非结晶态热塑性树脂，升温速度较快，而结晶性树脂要求有足够的时间使结晶结构消除。在降温阶段，非结晶性热塑性树脂，没有严格要求，对于结晶性热塑性树脂，往往要求快速冷却，使结晶不能长大，形成小的晶粒，以提高材料的韧性。

成形方法主要是：热压罐法、拉挤法、热压、真空压实、缠绕法、注射成形、挤出成形、焊接层合法、片状模塑料冲压成形等。



热塑性树脂及其复合材料应用

- ✦ 工业零件：电动工具、齿轮、轴承、阀门、活塞等
- ✦ 船舶工业：到目前为止，小艇、游艇、渔船等大都是聚酯复合材料制成的
- ✦ 建筑：门、窗。各种器具、浴缸
- ✦ 汽车零件
- ✦ 纺织机械
- ✦ 海上作业应用
- ✦ 医疗器械
- ✦ 石油工业用
- ✦ 电气零件
- ✦ 运动器械
- ✦ 日用器具
- ✦ 航空领域：高性能热塑性树脂及其复合材料韧性好，损伤容限优异，耐湿热性能好，是航空航天工业结构材料的选材对象，用于制造飞机水平安定面、机翼蒙皮、副翼前缘、起落架舱门、发动机整流罩、机身、升降舵、导弹弹翼等。



十一 高性能复合材料树脂基体的选择



概述

选择复合材料树脂基体主要根据使用对性能的要求，如强度、弹性模量，韧性、耐热性、抗溶剂性等。高性能基体树脂必须具有最佳的复合材料强度和足够的剪切模量。另外，还应能吸收能量并减少应力，以提供断裂韧性或柔性，具有最大的损伤容限和长的使用寿命。树脂基体还必须有良好的湿热性能。高性能复合材料树脂基体要求的性能：

1. 力学性能

- 高拉伸强度
- 高拉伸弹性模量
- 高拉伸应变
- 高剪切和冲击强度



2. 热性能

- 高热变形温度 (HDT)
- 高热降解温度
- 高玻璃化温度 (T_g)
- 热膨胀系数低
- 在工作温度下低蠕变
- 合适的导热性

3. 化学性能

- 低吸水性
- 良好的抗溶剂性能和抗化学性能
- 能直接或通过上浆剂、偶联剂与增强材料发生键合



4. 工艺性能

- 低的固化或成形温度
- 短的成形周期
- 长的贮存或工作期
- 成形中和成形后具有低的收缩率
- 合理的熔融粘度对增强材料浸润性好
- 能溶于合适的溶剂中，表面张力低
- 成形中不产生和放出低沸点化合物

5. 和上浆剂的相容性

- 和增强材料上浆剂相容性好
- 和上浆剂工作温度匹配



6. 其他性能

- 低价格
- 低密度
- 低介电常数
- 良好的阻燃性能



谢谢大家

Thank You !

LOGO