

## 高技术材料实验室发展历程及展望

### 基本情况

高技术材料实验室创建于2001年,由化学所建所以来一直承担国家重要任务并在高分子材料领域取得过显著成绩的研究队伍重新组合而成。实验室主要致力于国家急需的、有重大战略需求的先进高技术材料的基础创新及应用基础研究,并将先进高技术材料的实际应用和技术转化工作协调发展。研究工作基础研究和应用基础研究两个层次上展开。基础研究方面着重材料的分子结构设计及化学制备方法、材料的化学结构与综合性能/功能及成型工艺性能的关系研究、以及材料的新型成型工艺理论等;同时,探索高分子材料在苛刻或极端环境中的特殊性能与功能;应用基础研究着重高分子材料的成型工艺技术、批量制备的稳定化技术、结构表征与性能测试方法等。

先进高分子材料不但具有轻质、高强、高模、耐高/低温、成型工艺简便等优异性能,同时还可以具有宽频透波、耐热隔热、抗氧原子、抗辐射、低介电、低损耗、高绝缘、高导热及高导电等特殊的功能,在国防安全及高新技术领域具有不可替代的作用。实验室研究领域主要包括:(1)耐高温聚酰亚胺材料制备与性能;(2)高性能酚醛树脂制备与性能;(3)聚合物陶瓷前驱体制备与性能;(4)特种硅橡胶制备与性能;(5)界面与粘接功能材料制备与性能;(6)光电制造与封装材料。

目前,实验室研究队伍现有170多人,其中在职职工50多人,研究生40多人,项目聘任80多人,包括国家杰出青年基金获得者1人,中科院百人计划2人,正高级职称6人,副高级职称23人。

### 发展历程

化学所先进高分子材料的研究始于上世纪50年代,为国家“两弹一星”的研制,开展了酚醛树脂、环氧树脂以及推进剂、粘结剂的研究。60年代,在“任务带学科”的思想指导下,开展了“复合材料”与“感光材料”两大领域的研究。中国科学院组织了力学所、化学所、自动化所共同研究火箭技术,其中化学所承担了“科-1”和“541”任务,在怀柔建立了研究基地,成立了二部。由田夫任主任,胡亚东、陈嘉和任副主任,主要研究火箭固体推进剂和烧蚀材料,参加研究人员包括有孙树门、卢凤才、陈尚贤、黄志镗、吴人洁、崔孟元等。

自60年代开始,由黄志镗等作为学术带头人组建的研究团队,系统开展了热固性高分子材料,包括酚醛树脂、环氧树脂、聚酰亚胺树脂及其它芳杂环聚合物树脂等的基础及应用基础研究。吴瑶曼等在酚醛树脂领域、余云照等在环氧树脂领域、李家泽等在聚酰亚胺树脂领域、卢凤才等在芳杂环树脂的合成与性能等方面都做出了重要贡献。研究工作曾先后获国家发明三等奖2项、中科院科技奖1项。

为满足国防建设的需要,由吴人洁担任学术带头人组建了复合材料研究室,系统开展了利用Lewis酸处理的聚丙烯腈连续化制备碳纤维、炭素盘根、碳-碳复合烧蚀材料等研究工作,以及相应的树脂基复合材料力学性能、界面行为、热焘松弛等应用基础研究,在东方红卫星用结构材料、隔热材料的研制与应用方面取得了重大进展,获得国家科技进步特等奖;三项碳-碳复合材料及工艺获国防科工委二等奖;航空安全玻璃质量改进和催化预氧化碳纤维的研制分别获中科院科技进步三等奖。

自70年代开始,开展了满足国家战略需求的先进材料的研究,包括:(1)用于烧蚀材料的低压酚醛树脂以及随后完成的用于烧蚀材料的高纯酚醛树脂;(2)碳纤维三维增强碳-碳复合材料;(3)卫星太阳能电池透明胶和导热胶;(4)通讯卫星结构胶粘剂等。

谢择民等研制的耐高温高强度硅橡胶即应用于东方红1号等,并根据国家需求在国内率先开展了硅硼橡胶和硅氮橡胶的制备技术研究;1970~1980's年代以来,谢择民等基于硅氮化学的深入研究,发明了硅氮橡胶和室温硫化硅橡胶用聚硅氮烷交联剂,该成果使室温和高温硅橡胶耐热性取得了突破,达到国际先进水平,为耐高温硅橡胶在航空航天领域的广泛应用奠定了技术基础;并于1988年率先在国内开展了硅基陶瓷前驱体方向的研究。

自 80 年代开始,由孙忠贤担任学术带头人领导的课题组开展了微电子封装用环氧塑封料的研制及产业化技术研究。先后完成了国家大规模集成电路封装材料的技术攻关、国家 863 等课题任务,技术水平达到当时国际同类产品的先进水平,所形成的生产技术至今仍为我国环氧塑封料的重要基础技术。在此基础上,王丽娟、李平等在电子封装用有机硅橡胶(白胶)、杨士勇等在电子封装用聚酰亚胺树脂(红胶)、液体环氧封装料等方面都取得了重大技术突破,实现了产业化,填补了国家空白,为推动我国微电子封装技术的发展做出了重要贡献。

## 近年来取得的重要进展

在耐高温聚酰亚胺树脂及其碳(或玻璃)纤维增强复合材料方面,经过 50 多年的系统研究,取得一系列重要进展。从 20 世纪 60~70 年代开始,针对航天、航空领域对耐高温轻质复合材料的应用需求,发展了具有优良工艺性能的反应性单体原位聚合反应(PMR)型第一代热固性聚酰亚胺树脂。碳纤维复合材料具有优异的高温力学性能和耐高温氧化稳定性,与碳纤维复合制备的碳纤维复合材料可在高温下长期使用。在此基础上,又发展了第二代聚酰亚胺基体树脂和第三代聚酰亚胺基体树脂。在适于反应性热模压和真空热压罐成型的 PMR 型树脂基础上,又发展了适于树脂传递成型的树脂等。此外,还发展了耐高温耐磨自润滑聚酰亚胺工程塑料;将反应性封端的热固性聚酰亚胺树脂与石墨或二硫化钼粉体及其短切碳纤维等混合,加热形成具有一定熔融流动性的 B-阶段模塑粉体,采用热模压成型可得到具有自润滑耐磨耗特性的耐高温聚酰亚胺工程塑料,在空间等无法采用油脂润滑的特殊应用环境中具有重要的应用价值。这些材料已广泛应用于航天、航空、空间等高新技术领域。

高性能聚酰亚胺薄膜是电机绝缘和先进微电子封装的关键性基础材料。在国家高新技术产业化项目和“863”计划的支持下,与企业合作,研制成功聚酰亚胺薄膜双向拉伸连续化生产技术,使我国聚酰亚胺薄膜的制造水平达到国际先进水平,为国家高新技术的发展解决了一大难题。另外,在高耐热聚甲基丙烯酸酯亚胺硬质闭孔结构泡沫、耐高温聚酰亚胺硬质闭孔结构泡沫等方面也取得了重要的进展,实现了多项国家重要工程的实际应用。

高性能有机硅材料是航空、航天、电子、电器、机械、船舶、建筑等高技术领域必不可少的关键材料之一。化学所自 1956 年建所始,即在国内率先开展了有机硅化学和有机硅材料的系列研究。先后在国内率先研究与开发了甲基乙烯基和苯基硅橡胶、耐油硅橡胶、高强度硅橡胶、硅氮橡胶、耐 350℃ 室温和高温硫化硅橡胶、系列空间级硅橡胶、制模硅橡胶、甲基、苯基和氨基硅油、扩散泵硅油、系列有机硅乳液、系列有机硅消泡剂、有机硅防水涂料、硅漆、硅树脂电子塑封料、环氧电子塑封料改性剂、KH 系列硅烷偶联剂等品种,对我国有机硅行业的生产和应用发展起了很好的指导作用,奠定了重要的基础,研制的系列高性能有机硅材料和转移的相关技术广泛的应用于自东方红 1 号等系列的先进装备中。

1990's 年代以来,谢择民等发明了聚硅氧烷溶解沉析的纯化制备技术,突破空间级硅橡胶制备的技术瓶颈,研制的空间级硅橡胶应用于航空航天多个领域;2000 年后,张志杰等发明了甲基苯基乙基三元共聚的耐超低温硅橡胶;通过对硅橡胶高温抗氧化机理的深入研究,使硅橡胶的使用温度大幅度提高;“十二五”期间深入开展了主链改性的硅硼硅氮橡胶的设计合成制备研究,使耐高温硅橡胶的使用温度进一步提升;并深入开展了交联剂、环二硅氮烷、碳硼烷、空间级硅橡胶、疏水化处理白炭黑等关键生胶和助剂原材料的工程化制备技术研究和能力建设。在此基础上研制的系列具有不同耐高温等级的耐高温硅橡胶和空间级硅橡胶材料,达到国际先进水平,大幅度提高了我国在特种硅橡胶材料领域的技术水平和保障能力,广泛地应用于航空航天领域,为我国航空航天事业的发展作出了卓有成效的贡献。

近年来,赵彤等对酚醛树脂结构与烧蚀性能的关系进行了进一步的研究,确定了酚醛树脂组成、结构和分子量的表征技术体系,建立了酚醛树脂分子结构的控制合成方法,揭示了影响其烧蚀性能的关键因素,发展了适应于多种成型工艺的系列化耐烧蚀酚醛树脂,奠定了化学所在耐烧蚀酚醛树脂领域国内领先地位。成功实现了酚醛空心微球的国产化,为国家航天事业提供了关键材料。研制了硅钛杂化酚醛树脂及其高温胶粘剂,填补了我国超高温胶粘剂的空白,有力支撑了国家重大项目的实施。

自上世纪 80 年代开始,化学所在国内率先开展了由聚合物前驱体热解转化制备  $\text{Si}_3\text{N}_4$  陶瓷的研究。

经过多年的努力,在 SiC、SiCN、SiOC、SiBCN 等陶瓷前驱体聚合物的研究方面取得了很大的进展,发展了系列新型硅基陶瓷前驱体聚合物及其制备技术,并实现了数种聚硅氮烷、聚硼硅氮烷、聚碳硅氧烷、聚碳硅烷前驱体聚合物的小批量制备,为国内陶瓷前驱体应用研究的发展做出了贡献。赵彤等顺应耐烧蚀隔热技术和应用的发展趋势,研制开发了抗氧化性能优异的超高温硅一体化耐烧蚀陶瓷前驱体树脂,成功应用于国家重大项目研制。徐彩虹等研制出系列可陶瓷化耐高温粘接材料,已在高技术领域获得实际应用;同时,发展了基于可陶瓷化有机硅高分子的新型耐高温多孔材料及其制备新方法;发展了基于有机硅聚合物的特种低表面能功能涂层的制备新途径,研制的新型涂层已在军、民领域得到实际应用。

在环氧树脂研制方面,化学所自 80 年代开始,在环氧树脂的合成与增韧改性,及其在胶黏剂和纤维复合材料等领域的应用基础与应用研究。90 年代发展了独特的微凝胶原位增韧技术,其增韧效果优于传统的液体丁腈橡胶,同时增韧效果不受固化工艺影响。基于上述增韧体系,发展了多种高性能特种胶黏剂,广泛应用于汽车工业、航空航天等领域。近年来,基于碳纤维复合材料的快速发展,化学所在复合材料用高性能环氧树脂基体上开展了卓有成效的研究工作,研制成功的高强高韧环氧树脂基体性能达到国外同类产品水平,同时研制出综合性能优良的超低温用环氧树脂基体。上述材料体系已经在某些重要工程领域已经获得了实际应用。

经过多年系统深入的研究,化学所高技术材料实验室在耐高温聚酰亚胺、耐烧蚀耐热酚醛树脂、高温密封粘结有机硅材料、特种环氧树脂等先进高分子材料领域取得了一批具有重要影响的研究成果,形成了近百种系列化货架产品,支撑着我国航天、航空、空间、微电子等高新技术领域的研制与发展。近年来,实验室累计培养出 100 多名硕士和博士研究生,他们活跃在我国航天、航空、空间、微电子、平板显示等高新技术领域,发挥着重要的作用。发表论文 400 多篇,获得国家发明专利 200 多项。

## 思考与展望

经过十几年的努力,化学所基本建立起我国先进高分子材料(包括有机硅新材料、耐高温聚酰亚胺材料、耐热耐烧蚀酚醛树脂、特种功能材料、高性能工程塑料、ULSI 电路封装材料等)的基础与应用技术研究中心,以及多品种批量化生产的综合性平台,形成了有效支撑国家国防安全建设和高新技术产业发展的先进高分子材料的知识与技术创新体系,为我国国防和高新技术产业的跨越式发展建立起坚实的基础材料保障基础。

我们希望,再经过 10~15 年的努力,争取将化学所建成引导我国先进高分子材料科学与技术发展的综合研发平台,聚集一批具有国际水准的高科技研发人才,为我国高新技术产业的快速发展提供不可替代的技术源动力。

(执笔人:杨士勇)