

# 聚酰亚胺复合材料研究进展

赵伟栋<sup>1</sup> 王磊<sup>1</sup> 潘玲英<sup>1</sup> 刘含洋<sup>1</sup> 赵翠梅<sup>2</sup>

(1 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

(2 空间物理重点实验室,北京 100076)

**文 摘** 综述了国内外聚酰亚胺树脂基复合材料的研究现状和在航空航天等领域的应用现状,简要介绍了国内在改进聚酰亚胺基复合材料流变性能、提高耐热性和力学性能以及聚酰亚胺蜂窝夹层结构和石英增强聚酰亚胺复合材料等方面所取得的研究进展,并展望了该技术的发展方向和研究重点。

**关键词** 聚酰亚胺,耐高温,复合材料,蜂窝夹层,进展

## Recent Advances in Polyimides Matrix Structural Composites

Zhao Weidong<sup>1</sup> Wang Lei<sup>1</sup> Pan Lingying<sup>1</sup> Liu Hanyang<sup>1</sup> Zhao Cuimei<sup>2</sup>

(1 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

(2 Science and Technology on Space Physics Laboratory, Beijing 100076)

**Abstract** Recent advances on high temperature polyimide thermoset resins and the fiber reinforced composites especially their applications in aerospace industry are reviewed. The rheological mechanical and physical properties of several domestic novel high temperature polyimide matrix composites are summarized. The polyimide matrix honeycomb sandwich structural composites and quartz fiber reinforced composites are discussed. The development trends of PMR polyimide matrix composites are proposed.

**Key words** Polyimide, High temperature resistant, Composites, Honeycomb sandwich, Advance

### 0 引言

实现武器系统高性能化主要依赖于应用性能更加优异的先进材料,特别是轻质、高强、耐高温树脂基结构复合材料的应用。自20世纪70年代以来,聚酰亚胺材料就一直是各国竞相研究和开发的重点。主要有BMI型、PMR型和乙炔基封端的聚酰亚胺树脂。BMI型聚酰亚胺树脂的最高使用温度为260℃,无法满足需求。乙炔基封端的聚酰亚胺树脂虽然具有良好的热氧化稳定性,但其固有的固化反应难于控制和工艺窗口太窄等缺点限制了其进一步应用<sup>[1]</sup>。从成型工艺改进角度来讲,还出现了适合RTM工艺的聚酰亚胺复合材料,树脂的合成与成型工艺目前仍然处于实验室研究阶段。PMR型聚酰亚胺复合材料是目前制造先进飞行器结构部件工艺成熟、应用最为广泛和成熟的结构复合材料,本文将重点介绍PMR型聚酰亚胺基复合材料国内外的研究和应用进展。

### 1 国内外研究现状

#### 1.1 第一代聚酰亚胺复合材料

1972年美国NASA开发了一种全新的热固性复合材料制造方法PMR(In Situ Polymerization of Monomeric Reactants)法,合成出了PMR-15聚酰亚胺树脂,解决了以往耐热树脂不熔不溶、难加工的难题,才使得耐热性能优异的芳杂环树脂基复合材料在航空航天领域开始得以应用<sup>[2]</sup>。

PMR-15采用5-降冰片烯-2,3-二甲酸的单酯、4,4'-二氨基二苯甲烷和二苯酮四甲酸二元酯为单体。以PMR-15为代表的第二代聚酰亚胺可以在316℃下长期使用,碳纤维增强复合材料具有优异的常温和高温力学性能。中科院化学研究所生产的KH-304是国内同类产品的代表,不同的是采用了环境更为友好的乙醇溶剂。研究表明,T300/KH304复合材料在316℃的空气中经500h热氧化处理的短梁剪切强度保持率达90%。经沸水连续蒸煮60h后,T300/KH-304的短梁剪切强度没有明显降低,说明

表 1 第一代聚酰亚胺复合材料的力学性能

Tab.1 Mechanical properties of the first generation polyimide matrix composites

| 材料                      | 温度 /°C | 0°拉伸强度 /MPa | 0°拉伸模量 /GPa | 0°弯曲强度 /MPa | 0°弯曲模量 /GPa | 短梁剪切强度 /MPa |
|-------------------------|--------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| T300/KH304              | RT     | 1486        | 139         | 1619        | 117         | 108         |
|                         | 320    | 1410        | 138         | 1128        | 114         | 56          |
| AS <sub>4</sub> /PMR-15 | RT     | -           | -           | 1850        | 118         | 98          |
|                         | 320    | -           | -           | 930         | 104         | 65          |

### 1.2 第二代聚酰亚胺复合材料

美国继 PMR-15 之后又开发出了耐热性更好的第二代聚酰亚胺<sup>[4-5]</sup>。如 NASA 研制的长期使用温度为 371°C 的 PMR-II-50 树脂。其特征采用了六氟酞(6FDA)、对苯二胺(p-PDA)和降冰片烯(NA)封端剂。与第一代树脂所采用的酮酐相比,6FDA 具有更好的化学稳定性,同时赋予主链更好的柔顺性。6FDA 还可使树脂在具有良好工艺性能的前提下具有较长的主链结构,从而降低树脂中热稳定性较弱的封端基含量,提高了复合材料的抗热氧化稳定性。

美国空军材料实验室研制的 AFR-700B 树脂也是由 6FDA、p-PDA 和 NA 形成聚合物主链<sup>[6-7]</sup>。与 PMR-II-50 不同,AFR-700B 采用 NA 单封端路线,主链的另一端是反应性的胺封端,更有利于交联反应趋于完全,成型工艺更优。V-CAP-75 树脂也是以 6FDA 和 p-PDA 为原料,但采用对氨基苯乙烯(PAS)代替 NA 封端。研究发现 PAS 可以使树脂具有更好的流动性,在一定程度上改善了复合材料的成型工艺性,但是固化产物的 T<sub>g</sub> 与使用 NA 封端的相比要低一些<sup>[8]</sup>。第二代聚酰亚胺复合材料具有更好的抗热氧化稳定性,主要力学性能见表 2。

表 2 国外第二代耐高温聚酰亚胺复合材料的力学性能<sup>[6]</sup>

Tab.2 Mechanical properties of the second generation polyimide matrix composites

| 材料             | 弯曲强度/MPa |       | 层间剪切强度/MPa |       |
|----------------|----------|-------|------------|-------|
|                | RT       | 371°C | RT         | 371°C |
| T650/PMR-II-50 | 1434     | 666   | 77.5       | 32.0  |
| T650/V-CAP-75  | 1278     | 462   | 68.6       | 27.9  |
| C6/LARC-RP46   | 1724     | 793   | 131.0      | 32.4  |
| 石英纤维/AFR-700B  | 848      | 420   | 59.0       | 51.7  |

与第一代相比,第二代聚酰亚胺复合材料虽然在室温下具有很好的力学性能,但是其高温力学性能不太高。树脂的分子量大,交联密度低,T<sub>g</sub> 相对较低,宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2013 年 第 4 期

而且熔体黏度高,流动性很差,易造成较大的孔隙率。这些因素可能是造成力学性能不太理想的主要原因。另外,以上几种聚酰亚胺树脂中均有昂贵的含氟单体,也限制了其应用范围的扩大。随着航空航天技术的发展,国内对材料耐温等级的需求也越来越高。自 1980 年始,航天材料及工艺研究所与中国科学院化学研究所合作开展了第二代 PMR 聚酰亚胺树脂的研制工作。重点开展了改善树脂的工艺性能和复合材料成型技术方面的研究。目前,已经开发出 KH-305<sup>[9]</sup>、KH-320B、KH-330、KH-370 等系列新型聚酰亚胺树脂及其复合材料。新型树脂的主要特点之一是熔体黏度较低,成型工艺性能得到很大改善;特点之二是减少了六氟酞的比例或采用新的单体,在一定程度上降低了树脂成本;特点之三是树脂的 T<sub>g</sub> 没有降低或得到了提高。UT500/KH370 复合材料在 370°C 下的弯曲强度和模量保持率分别达到了 61% 和 96%,显示了优异的耐热性和高温力学性能。主要的力学性能见表 3。

表 3 国内第二代聚酰亚胺复合材料的力学性能

Tab.3 Mechanical properties of the second generation novle polyimide matrix composites

| 复合材料         | 温度 /°C | 弯曲强度 /MPa | 弯曲模量 /GPa | 短梁剪切强度 /MPa |
|--------------|--------|-----------|-----------|-------------|
| UT500/KH330  | RT     | 1820      | 126       | 95          |
|              | 370    | 436       | 71        | 25          |
| UT500/KH320B | RT     | 1560      | 137       | 56          |
|              | 370    | 820       | 126       | 32          |
| UT500/KH370  | RT     | 1700      | 132       | 91          |
|              | 370    | 1050      | 127       | 36          |

在耐温等级超过 320°C 的复合材料基体树脂中,KH-304 树脂是目前最适合热压罐成型工艺的耐高温树脂。KH305-50 树脂与国外 PMR-II-50 性能相当,同样存在树脂的流动性差,复合材料成型困难的问题。新型树脂的黏度较 KH305-50 树脂下降了 3

个数量级,与 KH-304 接近,表明新型树脂的工艺性能得到很大的提高。研究表明,具有良好工艺性能的 KH320B、KH330 和 KH370 树脂的  $T_g$  均大于  $390^{\circ}\text{C}$ ,较 KH304 树脂的耐热性有较大幅度的提高,接近和高于 KH305 树脂的  $T_g$ 。新型树脂较好地解决了成型工艺与耐热性的突出矛盾。

### 1.3 第三代聚酰亚胺复合材料

第三代 PMR 型聚酰亚胺复合材料的研究目标是长期(1 000 h)使用温度为  $426^{\circ}\text{C}$ 。目前,关于此类材料的研究鲜见报道。对于  $400^{\circ}\text{C}$  以上的高温环境下空气的氧化作用非常强,不但基体树脂的化学结构,而且所使用的增强纤维都会受到很大影响。为了满足航空航天对轻质耐高温复合材料的日益迫切需求,航天材料及工艺研究所目前也初步探索了长时(20 ~ 30 min)耐  $500^{\circ}\text{C}$  以上的聚酰亚胺树脂基复合材料的研究,并获了阶段性成果。

由其制备的碳纤维增强复合材料在  $500^{\circ}\text{C}$  高温下的弯曲强度保持率为 44.3%,弯曲模量保持率为 90.3%,其  $T_g$  超过  $500^{\circ}\text{C}$ ,说明材料具有突出的耐高温性能和高温力学性能。因此,该基体树脂可望作为第三代聚酰亚胺结构复合材料的基体树脂。

### 1.4 聚酰亚胺复合材料的热物理性能

耐高温聚酰亚胺复合材料的密度为  $1.60 \sim 1.90 \text{ g/cm}^3$ ,  $450 \sim 550^{\circ}\text{C}$  温域内的比热容为  $1.67 \sim 1.75 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$ 、热导率  $0.86 \sim 0.95 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 。RT ~  $500^{\circ}\text{C}$  时横向平均线胀系数为  $8.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ ,纵向为  $0.19 \times 10^{-6}/\text{K}$ 。

### 1.5 聚酰亚胺复合材料的介电性能

聚酰亚胺树脂具有优异的介电性能,1 ~ 20 GHz,纯树脂的介电常数为 2.9 ~ 3.2,介电损耗为 0.004 ~ 0.008。选用玻璃纤维或者性能更优的石英纤维作为增强体,与聚酰亚胺复合制得的复合材料,在保持了优异的介电性能的同时,大幅度提高了结构的机械性能,由于其高温热导率低,因此还兼具隔热功能,显示了作为多功能材料的巨大潜力。航天材料及工艺研究所在透波树脂基复合材料研究方面也开展了系统的研究。除了常规的环氧、酚醛玻璃钢之外,还开展了石英增强氰酸酯、石英增强双马树脂和石英增强聚酰亚胺等高性能介电复合材料。值得一提的是制备的石英增强聚酰亚胺复合材料在  $450^{\circ}\text{C}$  高温下仍然具有优异的介电和力学性能。拉伸强度  $450^{\circ}\text{C}$  时的保持率为 45.6%,拉伸模量保持率达到 73.9%;层剪强度  $450^{\circ}\text{C}$  的保持率 35.3%。说明该材料在  $450^{\circ}\text{C}$  的高温下仍然具有优异的力学性能。 $450^{\circ}\text{C}$  的介电性能随温度和频率的变化见图 1。

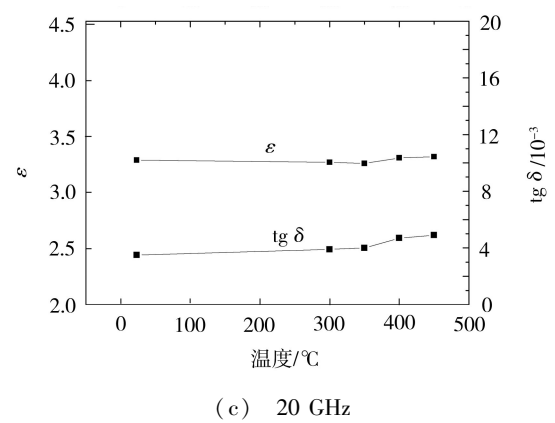
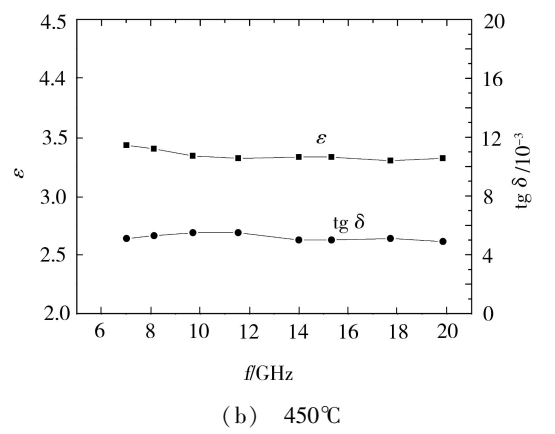
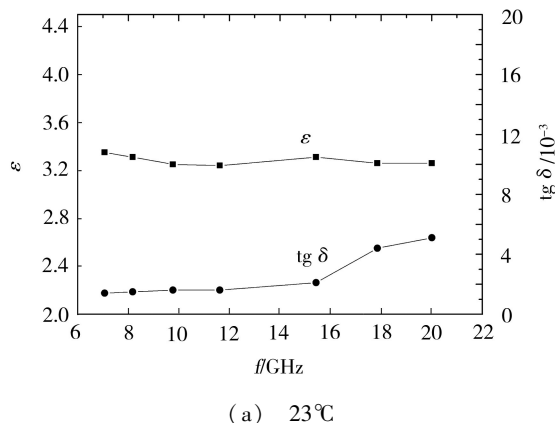


图 1 石英/聚酰亚胺在不同温度和频率的  $\epsilon$ 、 $\text{tg } \delta$   
 Fig. 1 Dielectric constant ( $\epsilon$ ) and dielectric ( $\text{tg } \delta$ ) vs temperature and frequency of quartz/polyimide composites

### 1.6 聚酰亚胺蜂窝夹层结构复合材料

在航天结构设计中,要求设计的构件尽可能轻,同时又要满足强度刚度要求。对于某些次承力结构可以使用夹层结构设计来满足强度、刚度要求,达到明显减轻质量的效果。蜂窝夹层结构不但具有质量轻、强度高、抗弯性能好等优点,而且通过控制成型工艺可得到光滑平整的外型,从而具有优良的气动性能,同时蜂窝夹层结构还具有力学性能、电性能、隔热性能可设计性,使其作为结构功能一体化材料广泛应用于航空航天领域。

常用的蜂窝芯为铝蜂窝、Nomex 蜂窝和玻璃蜂窝,面板可以是铝合金、碳/环氧复合材料、玻璃钢等。  
 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2013 年 第 4 期

但是上述蜂窝夹层结构使用温度不高于 200℃,对于温度要求更高的情况,就显得无能为力了。聚酰亚胺复合材料具有优异的耐热性和力学性能,但聚酰亚胺蜂窝夹层结构在国内研究较少。航天材料及工艺研究所近年来开展了聚酰亚胺蜂窝夹层结构复合材料的探索研究,开发出了轻质耐高温聚酰亚胺蜂窝夹层

结构。面板选用聚酰亚胺复合材料,蜂窝芯选取玻璃布增强聚酰亚胺复合材料。蜂窝夹层结构采用二次固化工艺,分别固化成型面板和蜂窝芯,最后将面板和芯子胶接,形成聚酰亚胺复合材料蜂窝夹层结构。

近期还开展了聚酰亚胺复合材料蜂窝夹层结构石英灯隔热试验研究<sup>[10]</sup>,试验结果见表 4。

表 4 石英灯隔热试验结果<sup>1)</sup>

Tab. 4 Test of heat insulation heating with static quartz lamp

| 实验对象           | 前表面温度/℃ | 背温/℃ | 实验现象                                  |
|----------------|---------|------|---------------------------------------|
| 2 mm 厚的碳板      | 1000    | 398  | 表面树脂分解,着火后很快熄灭,                       |
| 蜂窝夹层板(H=30 mm) | 1000    | 320  | 前表面树脂分解,着火后很快熄灭,蜂窝芯子和背板结构完整,整体结构基本无变形 |
| 6 mm 厚的酚醛玻璃钢板  | 1000    | 324  | 燃烧时间长,严重层间开裂、严重变形,背面全黑,分解严重           |
| 蜂窝夹层板(H=30 mm) | 800     | 296  | 前表面树脂分解,着火后很快熄灭,蜂窝芯子和背板无变化            |
| 6 mm 厚的酚醛玻璃钢板  | 800     | 227  | 燃烧时间较长、严重层间开裂、严重变形,背板颜色加深,有分解现象       |

注:1)石英灯隔热试验的热流密度分两种:168 kW/m<sup>2</sup>(前表面温度 800℃)和 300 kW/m<sup>2</sup>(前表面温度 1 000℃),加热时间 3 min。

试验结果表明,聚酰亚胺复合材料蜂窝夹层结构具有较好的隔热性能,并且具有良好的阻燃性能。试验过程中没有发生层间开裂和严重变形的情形,而对比试验件酚醛玻璃钢板材出现了燃烧和严重的层间开裂和严重变形的现象。试验结果表明聚酰亚胺蜂窝夹层结构具有良好的隔热性能和抗热变形能力。

目前,聚酰亚胺蜂窝夹层结构复合材料存在蜂窝芯子的节点胶耐温性与聚酰亚胺复合材料的成型工艺不匹配,芯子固化过程中,节点胶分解炭化,造成结点强度严重下降,导致了整个蜂窝夹层结构的力学性能下降。因此需要研制开发适合耐高温聚酰亚胺复合材料的成型工艺的高温节点胶,提高结构整体性能。聚酰亚胺蜂窝夹层结构具有良好的隔热性能和力学性能,能够减少隔热层的厚度和提高结构刚度,实现结构轻质化和功能化,有望应用于导弹和运载火箭特殊场合等的隔热板、天线罩、整流罩等。

### 1.7 研究新动向

热固性聚酰亚胺复合材料虽然具有优异的耐热性、力学和介电性能等,但是也存在着一些不足,制约了其更大的发展。为此国内外开展了大量的树脂改进研究,主要集中在以下几个方面:(1)提高抗热氧化稳定性,耐温和工艺性能具佳的含异构联苯酐的聚酰亚胺、苯乙炔基封端的聚酰亚胺及其复合材料<sup>[11-13]</sup>成为新的研究热点;(2)改进成型工艺性能,发展 RTM 专用聚酰亚胺树脂及其复合材料<sup>[14-16]</sup>;(3)增加树脂及其复合材料的韧性;(4)改善树脂的毒性。出现了低毒 AVIMID 系列<sup>[17]</sup>、联苯型 DMBZ-15<sup>[18-19]</sup>;(5)有机无机杂化聚酰亚胺树脂基及其复宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2013 年 第 4 期

合材料。将硅烷或硅硼烷等无机结构引入聚酰亚胺主链中,提高树脂的耐热性能。如 P2SI-900HT 树脂等, $T_g$  可达 489℃ 以上<sup>[20-23]</sup>。

### 2 航空航天领域的应用现状

目前耐温等级最高、应用技术最成熟的高性能树脂基复合材料是 PMR 型聚酰亚胺树脂基复合材料。主要用于制造航天、航空飞行器中的各种耐高温结构部件,从小型的热模压件(如轴承、套管等)到大型的承力结构件,如发动机外涵道、风扇叶片、导弹仪器舱和弹翼等。

国外第一代聚酰亚胺已经实现商业化,并得到了广泛的应用。美国空军采用了纤维增强 PMR-15 复合材料制造了近程空空导弹的弹体和弹翼,风洞试验表明该材料完全满足各项性能要求<sup>[24]</sup>。沃特公司采用石墨纤维/PMR-15 复合材料制造了 4 Ma 超声速空面导弹(ASM)的进气道、整流罩和尾翼等,验证了其优异的高温性能<sup>[25]</sup>。另外,在航空发动机零部件也得到大量应用,如 F404 外涵道、CF6 芯帽等<sup>[1]</sup>。

第二代耐 371℃ PMR 型聚酰亚胺复合材料制造技术也已经基本成熟,并开始得到应用。表 5 列出了国外 PMR 型聚酰亚胺复合材料在航空航天领域的应用情况。聚酰亚胺复合材料具有优良的介电性能,是一种理想的热透波材料。据报道,采用诸如石英/聚酰亚胺复合材料,可以制成高速飞行器宽频带雷达天线罩,应用于弹头结构/透波构件的制造。由于聚酰亚胺复合材料的热导率比金属材料低 1~2 个数量级,密度是钛合金的约 1/3,采用该材料可以减薄隔热层厚度,增加有效空间,达到大幅减重的效果,有望

实现弹头防热/结构一体化。航天材料及工艺研究所现已研制出三种耐高温聚酰亚胺树脂基复合材料,分别为耐 320℃、耐 370℃ 和耐 500℃ 聚酰亚胺复合材料。采用耐聚酰亚胺复合材料已经制造出了多种耐高温结构件,并分别进行了地面模拟试验。图 2 是航天材料及工艺研究所研制的几种聚酰亚胺复合材料典型件。耐高温聚酰亚胺复合材料在先进航空发动机上已经得到更多的应用。北京航空制造工程研究

所采用 HT3/KH-304 复合材料制造出了发动机外涵道。北京航空材料研究院采用 LP-15/G827 复合材料制备的航空发动机分流环已装机试用。北京航空材料研究院在耐 370℃ 聚酰亚胺复合材料研究方面也作了一些有益的探索,研制出了 AS4/MPI 聚酰亚胺树脂复合材料,已用于航空发动机尾喷管鱼鳞片外防护板地面试验件<sup>[25-28]</sup>。



图 2 几种耐高温聚酰亚胺复合材料结构/功能一体化典型件

Fig. 2 Several structure/function integration typical component of polyimide matrix composites

表 5 国外耐高温聚酰亚胺复合材料在航空航天结构件上的应用<sup>[1,7,21-24]</sup>

Tab. 5 Applications of high temperature resin matrix composites in aerospace structural components

| 材料          | 耐热温度/℃ | 国家或机构     | 型号       | 部段或部件          |
|-------------|--------|-----------|----------|----------------|
| GF/PMR-15   | 316    | 美国空军      | 近程空空导弹   | 弹体和弹翼          |
| CF/PMR-15   |        |           |          |                |
| CF/PMR-15   | 316    | 沃特公司      | 空地导弹     | 进气道、整流罩、鼻锥和尾翼  |
| CF/PMR-15   | 316    | 美国        | F-15 战斗机 | 襟翼             |
| CF/PMR-15   | 316    | 美国        | --       | 外鱼鳞片、风扇叶片、整流片  |
| CF/PMR-15   | 316    | Boing 公司  | B747     | 防冰气压管道系统       |
| CF/V-CAP75  | 371    | 美国空军材料实验室 | F-22 战斗机 | 整流环、压气机机匣、分流环  |
| CF/AFR-700B | 371    | 美国空军材料实验室 | --       | 涡轮压气机进气道、多功能喷管 |

### 3 结语

制约聚酰亚胺及其复合材料进一步扩大应用的主要因素有:原材料的成本,复合材料的成型工艺,性能稳定性以及材料应用经验等。未来我国聚酰亚胺树脂及其复合材料的研究重点应该主要集中在以下几个方面:

- (1) 进一步提高复合材料的耐高温性;
- (2) 大力改进聚酰亚胺树脂的工艺性能,解决工程应用中复杂构件的成型工艺难题;
- (3) 降低制造成本,包括低成本成型工艺、树脂国产化、批量化和低成本化;
- (4) 建立和丰富聚酰亚胺材料数据库,形成和完善技术规范;
- (5) 开发结构高效、特殊功能的新结构复合材料,同时开发低成本、易制造、高效率的新成型工艺,满足工程应用需求。

### 参考文献

- [1] 陈祥宝. 高性能树脂基体[M]. 北京:化学工业出版社,1999
- [2] Serafini T T, Delvigs P, Lightsey G. Thermally stable polyimides from solutions of monomeric reactions[J]. J. Appl. Polym. Sci., 1972, 16: 905
- [3] 杨士勇, 高生强, 等. 耐高温聚酰亚胺树脂基复合材料的研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2000, 30(1): 3
- [4] Vannucci R D. PMR polyimide composites for improved performance at 371℃ [J]. SAMPE Q., 1987, 19(1): 31
- [5] Allred R E, Wesson S P, Shin E E. The influence of sizings on the durability of high-temperature polymer composites [J]. High Performance Polymers, 2003, 15(4): 395-419
- [6] 丁孟贤, 何天白. 聚酰亚胺新型材料[M]. 北京:科学出版社, 1998
- [7] Morgan R J, Shin E E, Lincoln J. Overview of polymer matrix composites performance and materials development for aer- 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2013 年 第 4 期

ospace applications[J]. SAMPE Journal, 2001, 37(2):102-107

[8] Ahn. M K, String fellow T C, Bowles K J. Investigation of stable free radicals in polyimides using EPR spectroscopy [J]. Materials Research Society Symposium Proceedings, 1993, 305: 217-227

[9] 赵伟栋, 耿东兵, 等. 耐 371℃ PMR-II 型聚酰亚胺树脂化学反应特性的研究[J]. 宇航材料工艺, 2001, 31(5):44-48

[10] 赵伟栋, 潘玲英, 蒋文革, 等. C<sub>f</sub>/PI 蜂窝夹层结构性能[J]. 宇航材料工艺, 2011, 41(4):63-71

[11] Connell J W, Smith Jr. J G, Hergenrother P M. High temperature transfer molding resins: composite properties of PETI-330[J]. SAMPE Symposium, 2003, 48(1):1076-1086

[12] Connell J W, Smith, Jr. J G, Hergenrother P M. High temperature transfer molding resins: preliminary composite properties of PETI-375[J]. SAMPE Symposium, 2004, 49(1):11-20

[13] Gray R A, McGrath L R. The development of high-temperature polyimides for resin transfer molding [J]. SAMPE journal, 2004, 40(6):23-31

[14] Johnstone J A, Li F M, Harris F W. Synthesis and characterization of imide oligomers end-capped with 4-(phenylethynyl)phthalic anhydrides[J]. Polymer, 1994, 35, 4865-4872

[15] Takekoshi T, Terry J M. High-temperature thermoset polyimides containing disubstituted acetylene end groups[J]. Polymer, 1994, 35(22):4874-4880

[16] Chuang K C, Tsotsis T K. 6F-Polyimide with phenylethynyl endcap for 315 to 370℃ applications [J]. High Performance Polymers, 2003, 15(4):459-472

[17] Steven P, James P. Tough, processable, non-MDA polyimide [M]. International SAMPE Symposium and Exhibition (Proceedings), 1999, 44(1):96-102

[18] Chuang K C. High T<sub>g</sub> PMR polyimides [R]. NASA

report 20000056866

[19] Chuang K C, Bowles K J. A high T<sub>g</sub> PMR polyimide composites (DMBZ-15) [J]. Journal of Advanced Materials, 2001, 33(4):33-38

[20] Krishnamachari P, Lou J Z, Sankar J, et al. Characterization of fourth-generation high-temperature discontinuous fiber molding compounds [J]. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 2009, 14(7):588-599

[21] Lincoln J E, Morgan R J, Curliss D B. Effect of matrix chemical structure on the thermo-oxidative stability of addition cure poly(imide siloxane) composites [J]. Polymer Composite, 2008, 29(6):585-596

[22] Lincoln J E, Hout S, Flaherty K, et al. High temperature organic/inorganic addition cure polyimide composites Part 1: matrix thermal properties [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 107(6):3557-3567

[23] P2SI-900HT-Datasheet [R/OL]. <http://www.p2si.com/prepregs/datasheets/P2SI-900HT-Datasheet>

[24] Andrew Facciano. High temperature organic composite applications for supersonic missile air frames [J]. SAMPE Journal, 2000, 36(1):9-23

[25] 刘萝威, 曹运红. 高温树脂基复合材料在超声速导弹弹体上的应用 [J]. 宇航材料工艺, 2002, 32(5):15-19

[26] 陈祥宝. 聚合物基复合材料手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004

[27] Mochizuki A, Glauser M. One-pot synthesis of aromatic polycarbodiimide by in situ activation of diamine [J]. High Performance Polymers, 1998, 10(1):51-59

[28] Gupta H, Baggett R, Caustill J. HI TEMP review, advanced high temperature engine materials development program [R]. NASA CP-10082, 1991:1-149

(编辑 李洪泉)