

RTM成型用聚酰亚胺树脂及其复合材料研究进展

吴嘉宁¹ 赵光辉² 陈薇¹ 潘玲英¹ 左小彪¹

(1 航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

(2 火箭军装备部驻北京地区第一军事代表室, 北京 100076)

摘 要 聚酰亚胺复合材料因其优异的耐高温性能和机械性能,在航空航天领域获得了广泛应用,但复杂、高成本的热压罐成型工艺难以满足聚酰亚胺树脂基复合材料快速加工成型,限制了其进一步的应用。本文综述了适用于树脂传递模塑成型(RTM)技术的聚酰亚胺树脂及其复合材料的研究现状与发展趋势,重点论述了苯乙炔基封端的聚酰亚胺树脂及其复合材料的国内外研究情况,提高RTM技术成型聚酰亚胺树脂及其复合材料耐温等级的同时保持低充模黏度和高韧性将会是重要的发展方向。

关键词 RTM,聚酰亚胺,复合材料,耐高温树脂

中图分类号:TQ323.6

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2023.06.001

Research Progress on Polyimide Resin and Their Composites for RTM Technique

WU Jianing¹ ZHAO Guanghui² CHEN Wei¹ PAN Lingying¹ ZUO Xiaobiao¹

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

(2 The 1st Military Representative Office of the Armament Department of Rocket Army Stationed in Beijing, Beijing 100076)

Abstract Polyimide composites have been widely used in the aerospace field due to their excellent high temperature resistance and mechanical properties. However, the complexity and high cost of autoclave forming process make it difficult to meet the rapid processing of polyimide resin matrix composites, which limits its further application. In this manuscript, the research status and development trend of polyimide matrix resin and its composites suitable for RTM technology have been reviewed, with emphasis on the domestic and foreign research of phenylethynyl terminated polyimide and its composites. It is an important developing direction to improve the temperature resistance of RTM polyimide resin and its composites while maintaining its low molding viscosity and high toughness.

Key words RTM, Polyimide, Composites, High temperature resistant resin

0 引言

随着先进武器系统的快速发展,航天航空高速飞行器在高马赫数飞行过程中,由于强烈的气动热和严酷的外力环境,需要仪器舱、舱段等重要部段在高温下保持良好的整体结构性能。传统的环氧树脂材料、双马复合材料已无法满足使用要求,因此,迫切需要在高温下具有优异综合性能的聚酰亚胺树脂及其复合材料^[1-3]。然而,聚酰亚胺复合材料多采用预浸料铺层模压和热压罐高压成型的成型工艺,模

压成型工艺存在完全充模难度大的技术难题,不适于薄壁、深孔及结构形状复杂的产品成型;热压罐成型工艺存在真空袋系统易泄露且升/降温速率慢的问题,容易导致制品疏松或分层;同时,两者均存在成型过程繁琐、生产周期长、能源消耗大的缺点,无法满足航天航空新型号产品“高密度”研制及快速批量化生产的应用需求。

近年来,迅速发展的液体成型技术可以达到结构整体化减重和降低复合材料制造成本的目的,成

收稿日期:2023-02-24

第一作者简介:吴嘉宁,1990年出生,高级工程师,研究方向为耐高温树脂基结构复合材料及工艺。E-mail:wjn425wycf@163.com

为了继预浸料/热压罐工艺之后又一可工程化应用于树脂基复合材料构件制造的成型工艺技术^[4-5]。其中,树脂传递模塑成型(RTM)技术由于低成本、高效率、工艺可设计性强、产品尺寸精度高、产品质量易把控等优点被广泛研究与发展,环氧、双马等多种中温树脂基复合材料也已经成功应用于RTM工艺成型螺旋桨桨叶、垂尾整体盒段等典型航空复合材料结构件。然而,不同于热压罐成型工艺,RTM工艺是通过低黏度树脂在闭合模具中的流动来完成对纤维预制体的浸渍,如果树脂流动性不好、树脂与纤维匹配性较差或模具设计不够合理,易导致构件成型过程中出现气泡难以排尽、纤维浸润性差、树脂流动出现死角等问题,致使构件孔隙率增加、出现干斑等表面瑕疵,这些缺陷均会降低构件的整体性能。因此,应用于RTM工艺的树脂需满足以下两个条件:(1)工作温度下具有较低的熔体黏度(一般为0.5~1.5 Pa·s)及足够长的工作时间(>2 h);(2)对增强材料具有良好的浸润性、匹配性,能顺利、均匀地通过模腔、浸透纤维,并快速充满整个模具型腔。但低黏度类型的树脂,相较于预浸料树脂,通常意味着最终成型零件的韧性较低及树脂含量较高(结构质量较高),限制了其在结构减重和高韧性需求领域的应用。

表1 碳纤维增强PMR-15聚酰亚胺复合材料的力学性能

Tab. 1 Mechanical properties of polyimide matrix composite

材料牌号	测试温度 /°C	0°弯曲		层间性能		冲击后压缩强度 ¹⁾ /MPa
		强度/MPa	模量/GPa	剪切强度/MPa	断裂韧性 $G_{IC}^{1)}/J \cdot m^{-2}$	
AS ₄ /PMR-15 ^[11]	室温	1850	118	98	-	-
	320	930	104	65	-	-
IM7/PMR-15 ^[10]	室温	1509	121	85	170	150

注:1)冲击能量为6.7 J/mm。

1.1 PETI系列聚酰亚胺树脂及其复合材料

20世纪90年代,NASA Langley研究中心成功开发了系列苯乙炔基苯酞(PEPA)封端的聚酰亚胺树脂(命名为PETI系列)^[11-13],这类树脂避免了致癌性原料单体及溶剂残留,交联温度为350~370°C,比NA封端聚酰亚胺树脂的交联温度高了100°C左右,即将固化反应温度向高温一侧扩展,使PEPA封端树脂的加工窗口大大拓宽。此外,PEPA封端的聚酰亚胺树脂还具有交联反应无挥发性物质析出、固化后具有较高的玻璃化转变温度(T_g)、高强度、中等模量、良好的耐水性和耐溶剂性等优点。

PETI系列树脂中具有代表性的树脂是PETI-5[图1(a)],以3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA)、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯(1,3,3-APB)、3,3',4,4'-联苯四羧基二酐(s-BPDA)和端封剂4-苯乙炔基苯酞(4-PEPA)为原料,预聚物分子量控制在5 000 g/mol,

对于聚酰亚胺树脂,经过国内外科研人员的多年研究,形成了耐温等级从低到高的多层级树脂及其复合材料体系,其中不乏满足RTM成型工艺的树脂体系;对于RTM技术成型复合材料韧性不足的问题,研究人员也提出了一些改进方法。本文主要介绍了适用于RTM成型技术的聚酰亚胺树脂及其复合材料的国内外研究进展。

1 国外研究情况

1972年,美国NASA Lewis中心开发出降冰片烯酸酐(NA)封端的单体原位聚合型(PMR)聚酰亚胺树脂,该类树脂以PMR-15为代表,可在320°C下长期使用,并且以其为树脂基体的碳纤维增强复合材料具有优异的室温及高温力学性能(表1),由此开始了聚酰亚胺基复合材料在航空航天领域的实际应用^[6-9]。但是,该类型树脂亚胺化反应后熔体黏度较大,仅适用于预浸料铺层模压和热压罐成型工艺,不适用于高尺寸精度构件的净尺寸成型;同时,由于封端剂NA在交联固化后形成的脂肪结构热稳定性较差且交联密度高,致使树脂的耐热性和韧性相对差,难以满足航空航天领域对更高耐温等级树脂的应用需求。因此,本文重点介绍热稳定性更强的苯乙炔基封端聚酰亚胺树脂及其复合材料的研究情况。

具有良好的加工性能和优良的机械性能,但由于其固有的高熔体黏度,无法在RTM成型技术中使用^[13]。研究团队通过调整PETI-5的单体配比和降低预聚物分子,设计出低黏度树脂PETI-RTM,并通过RTM技术制造出高质量的长度为2.4 m的F型曲线框架^[14]。该树脂流动性明显改善,在280°C下2 h后的最低黏度为0.6 Pa·s,但耐热性有所降低,固化后 T_g 为256°C。

在维持树脂低熔体黏度的基础上,为了进一步提高树脂的使用温度,HERGENROTHER等人将PETI-5中的1,3,3-APB替换为1,3-双(4-氨基苯氧基)苯(1,3,4-APB),开发了PETI-298[图1(b)],该树脂与PETI-RTM的熔体黏度相似,在280°C下2 h内保持在0.1~1 Pa·s,固化后树脂的 T_g 值提高至298~300°C^[11,13,15-16]。随后,Langley研究中心的

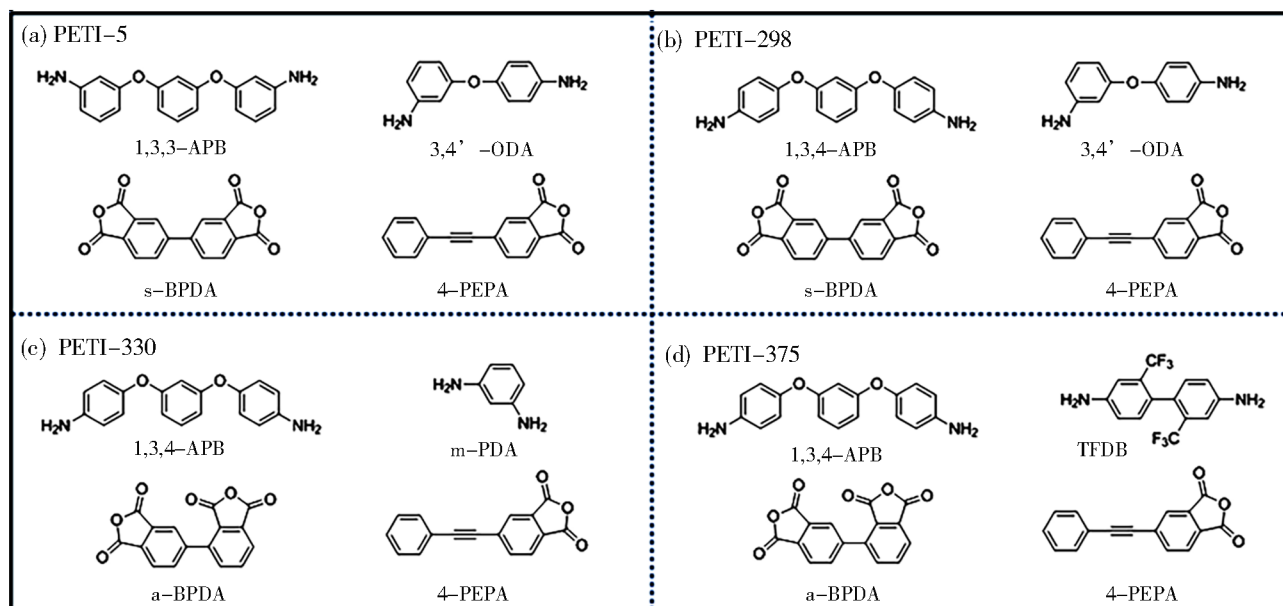


图1 PETI系列聚酰亚胺树脂使用的单体

Fig. 1 Monomers used in PETI series polyimide resins

CONNELL 等人^[11,15]采用非对称的2,3,3',4'-联苯四羧酸二酐(a-BPDA)替代了PETI-298配方中的s-BPDA,同时用刚性更大的m-PDA代替3,4'-ODA合成了PETI-330[图1(c)]。相较于PETI-298,PETI-330具有更低的熔体黏度和更高的 T_g ,在280℃下2h内熔体黏度保持在0.06~0.9 Pa·s,固化后 T_g 提高至330℃。在PETI-330配方的基础上,引入含氟单体2,2-双(三氟甲基)联苯胺(TFDB)替代m-PDA制备了PETI-375[图1(d)],含氟基团的引入提高了树脂的熔体流动性及使用温度,在280℃下2h内熔体黏度保持在0.1~0.4 Pa·s,固化后树脂 T_g 高达375℃,通过RTM技术成型的层合板缺陷率仅为0.75%^[12]。以PETI-298、PETI-330和PETI-375为树脂基体,通过RTM工艺成型的碳纤维织物增强复合材料力学性能优异(表2),使用温度为260~315℃,已经在发动机结构、导弹结构、空间往返式飞行器上验证与应用。

表2 碳纤维增强PETI系列聚酰亚胺复合材料的力学性能^[12,15]

材料牌号	测试温度 /℃	开孔压缩强度 /MPa	开孔压缩模量 /GPa	层间剪切强度/MPa
AS ₂ /PETI-298	23	244	40	39
	288	161	38	23
T650-35/PETI-330	23	250	42	38
	288	218	40	34
T650-35/PETI-375	23	297	46	52
	288	235	45	32

1.2 RTM系列聚酰亚胺树脂及其复合材料

21世纪初,NASA Glenn研究中心公开了一系列基于a-BPDA、多种二胺及4-PEPA封端的低黏度聚酰亚胺树脂(图2),该系列树脂在260~280℃下可以保持60min的低黏度状态(1~3 Pa·s),固化后 T_g 分别为370、350和330℃,并根据 T_g 值分别命名为RTM370、RTM350和RTM330^[17-20]。

基于RTM树脂的T650-35碳纤维织物增强复合材料,具有较好的室温及高温力学性能(表3),在288℃热处理1000h后性能保持率达到55%以上。相较于RTM350和RTM330由于分子链中的亚甲基易促进分子链进一步交联导致熔体黏度增长,RTM370具有较低的熔体黏度和较宽的加工窗口,在加工过程中具有良好的流动性(图3)。因此T650-35/RTM370复合材料具有非常均匀的树脂分布和较少的孔隙(图4),表现出了良好的力学性能。

表3 RTM系列聚酰亚胺树脂及其碳纤维增强复合材料力学性能^[17]

材料牌号	温度 /℃	开孔压缩强度 /MPa	开孔压缩模量 /GPa	层间剪切强度 /MPa
T650-35/RTM330	23	252	43	57
	288	220	45	38
	315	185	50	33
T650-35/RTM350	23	285	43	58
	288	216	44	32
	315	199	45	31
T650-35/RTM370	23	306	50	62
	288	223	47	43
	315	166	42	32

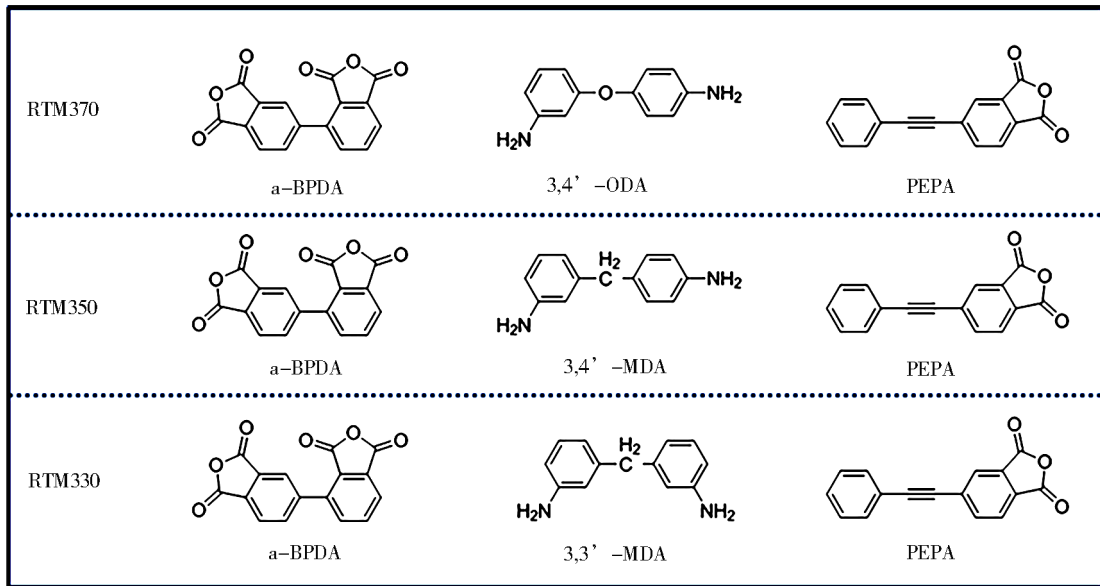
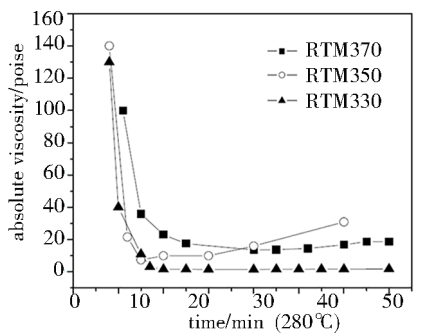
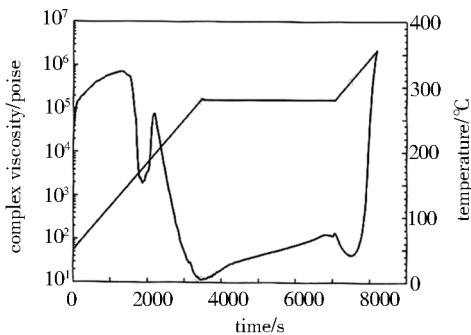


图2 RTM系列聚酰亚胺树脂使用的单体

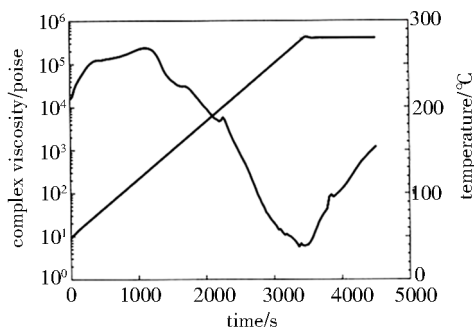
Fig. 2 Monomers used in RTM series polyimide resins



(a) Absolute Viscosities of RTM Resins



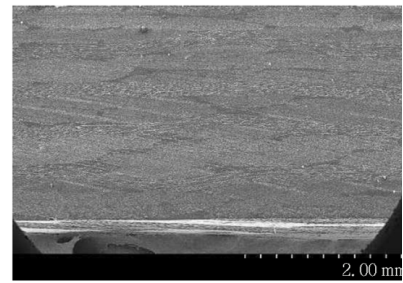
(b) RTM370



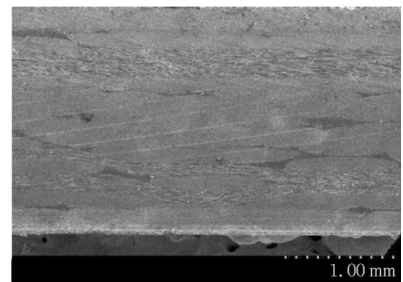
(c) RTM 330

图3 复合材料的流变曲线^[17]

Fig. 3 Rheological measurement of composites^[17]



(a) RTM370



(b) RTM350

图4 复合材料的扫描电子显微镜^[17]

Fig. 4 Scanning electron micrographs of composites^[17]

1.3 其他RTM聚酰亚胺树脂及其复合材料

除了NASA的研究中心,一些大学及公司也致力于开发RTM用聚酰亚胺树脂。美国Renegade Materials公司已经进行了RTM树脂MVK-10的商业化生产,其在260°C下2 h内熔融黏度保持在0.5~0.8 Pa·s,固化后树脂 T_g 为308°C。

近期,瑞典吕勒奥理工大学与Nexam Chemical AB公司合作开发了一种基于4,4'-(六氟异丙烯)二酞酸酐(6-FDA)、乙基双邻苯二甲酸酐(EBPA)及封端剂4-PEPA的新型热固性聚酰亚胺树脂,命名为NEXIMID MHT-R^[21]。该树脂在250~320°C时熔体黏度可维持在0.6 Pa·s以下且在290°C下保持2.5 h后

无凝胶,经过370℃固化后 T_g 可达370℃,经过>400℃的后固化处理, T_g 最高可达466℃。以该树脂为基体的T650碳纤维增强复合材料(T650/MHT-R)^[22],其室温和320℃下的力学性能如表4所示,相较于T650/RTM系列复合材料,T650/MHT-R的开孔压缩强度提升明显,高达(393.0±20.3)MPa,且在320℃下的保持率可达69.4%。

表4 T650/MHT-R复合材料的力学性能^[22]

Tab. 4 Mechanical properties of T650/MHT-R composite^[22]

温度 /℃	开孔压缩强度 /MPa	开孔压缩模量 /GPa	层间剪切强度 /MPa
室温	393.0±20.3	46.2±1.6	41.3±1.7
320	272.6±31.6	37.0±0.8	28.1±3.7

Dow-UT公司研发的RTM型碳纤维增强聚酰亚胺复合材料,已应用于F119发动机外涵机匣的制造,通道表面光滑且满足尺寸要求,工作温度316℃。外环、内毂、叶型支板模塑成一整,减少了零件总数和装配工序,质量减轻15%~20%,成本降低30%~35%。

2 国内研究情况

从2000年以来,中国科学院化学研究所、中国科学院长春应用化学研究所、航空工业复合材料技术中心、航天材料及工艺研究所等单位相继开展了RTM聚酰亚胺树脂及其复合材料的研究,针对美国NASA的PETI系列和RTM系列聚酰亚胺树脂的合成技术路线进行了跟踪仿制,并对其复合材料的RTM成型工艺、性能评价等方面进行了相关研究,部分技术成熟的复合材料体系已应用于型号产品的研制,如某飞机发动机机舱尾区结构、某导弹舵面、某导弹天线罩连接环等。值得说明的是,国内RTM用聚酰亚胺树脂还未形成系列化商品牌号,因此,本文根据树脂的耐温等级对国内RTM聚酰亚胺树脂的研究情况进行分类介绍。

2.1 耐320℃级聚酰亚胺树脂及其复合材料

中国科学院化学研究所杨士勇团队长期致力于研发适用于RTM工艺的聚酰亚胺树脂^[23]。早期研制的KHRTM-350树脂(图5)最低熔融黏度可低至0.2 Pa·s,在280℃注射温度下操作窗口期在2 h以上, T_g 可达350℃^[24]。以KHRTM-350聚酰亚胺树脂为基体,T300碳纤维为增强体,经RTM工艺成型的复合材料单向板在350℃高温下表现出优异的力学性能(弯曲强度>1 GPa,弯曲模量>100 GPa,层间剪切强度>35 MPa),并成功实现了聚酰亚胺复合材料结构件的高质量近净尺寸整体成型。

中国科学院长春应用化学研究所研制的RTM树脂体系^[25-26]最低熔融黏度仅为0.08 Pa·s,注射温度280℃下操作窗口期在2 h以上, T_g 可达350℃,与航天

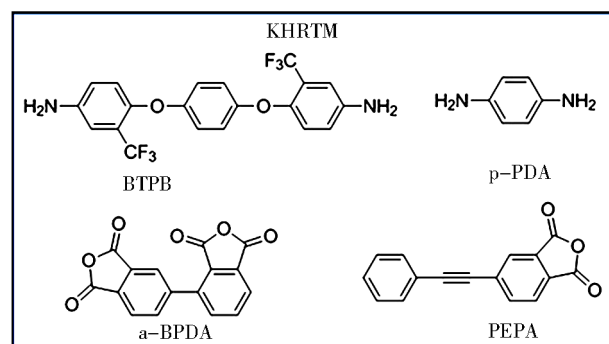


图5 KHRTM聚酰亚胺树脂使用的单体

Fig. 5 Monomers used in KHRTM polyimide resins

特种材料及工艺技术研究所联合研制的聚酰亚胺复合材料天线罩,已通过高温模拟环境试验。

北京航空材料研究院与中国科学院长春应用化学研究所合作研制的9731聚酰亚胺树脂,270~280℃下保持黏度低于1 Pa·s的时间约为4 h,经高温固化后 T_g 为385℃^[27]。以该树脂为基体的碳纤维G827增强复合材料,其室温层间剪切强度为97.9 MPa,288℃层间剪切强度为56.5 MPa。

航空工业复合材料技术中心包建文等研制的HT-350RTM树脂^[28-29]最低熔融黏度仅为0.39 Pa·s,280℃下保持低于1 Pa·s的时间大于2 h,经高温固化后 T_g 为392℃,采用RTM工艺成型的复合材料层板孔隙率仅为0.34%。该牌号树脂已应用于复合材料连接环、复合材料舵面的成型与静强度试验验证^[30-31]。此外,复材中心开发的AC729RTM聚酰亚胺树脂 T_g 可达409℃,在270℃下保持黏度低于1 Pa·s的时间大于8 h,可满足复杂制件的注射工期要求。以该树脂为基体,ZT7H3198P碳纤维织物为增强体的复合材料发动机尾舱结构已成功研制,并在静强度试验验证中,发动机舱尾区结构除局部小范围脱粘外未出现明显损伤及破坏,符合室温静强度要求^[32]。

国内各高校也针对RTM聚酰亚胺树脂开展了大量研究。杨等人以瑞典科学家研发的NEXIMID MHT-R为基础,通过单体改性,合成了与其相似的一系列聚酰亚胺低聚物,树脂在280℃时,黏度<1 Pa·s,固化后 T_g 最高可达320℃^[33]。浙江大学和中国科学院宁波工程技术研究所以1,4-双(3,4-二羧基苯氧基)苯二酐、p-ODA和封端剂4-PEPA为原料,制备了低分子量聚酰亚胺^[18]。当低聚物分子量为750 g/mol时,其熔体黏度在210℃达到最低,并在200~280℃保持黏度小于1 Pa·s的时长超过2 h,固化后树脂的 T_g 高达355℃^[34]。

2.2 耐370℃级聚酰亚胺树脂及其复合材料

在PETI系列树脂的基础上,杨士勇团队的HONG等人采用4,4'-六氟异丙基邻苯二甲酸酐

(6FDA)、3,4'-ODA、m-PDA 和 2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯(TFBD)制得的 PETI-3 树脂^[35], 在 280℃下 2 h 内熔体黏度保持在 0.46~1.72 Pa·s, 固化后, 树脂 T_g 为 391℃且具有较好的力学性能(如表 5); 并通过合成含有间苯结构的新型反应型稀释剂, 并将其与 4-PEPA 封端的酰亚胺低聚物进行物理混合, 得到 FPI-R-1 树脂^[36], 该树脂在 270℃下保持黏度低于 1 Pa·s 的时间为 2 h, 经 380℃后固化处理, 其 T_g 可达 420~426℃。

表 5 PETI-3 聚酰亚胺树脂的力学性能^[35]

Tab. 5 Mechanical properties of PETI-3 polyimide resin^[35]

拉伸性能			弯曲性能	
强度/MPa	模量/GPa	断裂伸长率/%	强度/MPa	模量/GPa
56.4	2.07	2.9	137.1	3.2

2.3 耐 420℃级聚酰亚胺树脂及其复合材料

长春理工大学的 CUI 等人利用聚异酰亚胺的良好溶解性、低熔融温度及在高温处理条件下可以转化为相应的聚酰亚胺且没有低分子挥发物放出的特性, 以 4-PEPA、 α -BPDA、3,4'-ODA、4,4'-二氨基二苯酸(4,4'-ODA)为原料合成的苯乙炔基封端的聚异酰亚胺树脂, T_g 最高可以达到 430℃, 以 DMAc 为溶剂的树脂溶液的黏度 < 1 Pa·s, 可以保持 2 h^[37]。

中国科学院化学研究所的 CHEN 等人以 4,4'-(9-芴基)二苯胺(BAFL)为二胺、4,4'-氧基二苯酐(ODPA)为二酐、4-PEPA 为封端剂制备低黏度树脂 OBP-PI-1, 310℃下最低黏度为 0.2 Pa·s, 具有较宽的加工窗口, 适用于 RTM 技术, 固化后树脂 T_g 高达 514℃; 但是该树脂力学性能较差, 弯曲强度仅有 13.4 MPa, 弯曲模量 1.8 GPa^[38]。

近期, 中国科学院化学研究所在耐高温 RTM 聚酰亚胺树脂体系分子设计方面取得突破, 在聚酰亚胺树脂主链结构中引入硅氧烷结构, 利用硅氧烷的柔顺性及高温氧化交联特性, 使得树脂在满足液体成型熔体流动性要求的同时实现固化物耐热性能的提升。预聚物在 260℃下恒温 2 h 的熔体黏度变化为 0.69~1.3 Pa·s, 450℃后处理后 T_g 可高于 550℃。该体系虽然在维持良好熔体流动性的同时兼具高耐热的特性, 但是最佳工艺窗口期较短(约 2 h), 一定程度上增加了液体成型操作难度。为改善该问题, 中国科学院化学研究所对分子结构进行了进一步的优化设计, 采用含氟单体替代了含硅氧烷单体, 将低黏度窗口期从 2 h 延长至 4 h 以上, 树脂在 260℃恒温 4 h 后黏度变化范围为 0.35~0.89 Pa·s, 基本可满足 RTM 灌注工艺要求。

3 结语

综上所述, 针对新一代高超声速、可重复使用飞行器对耐高温、轻量化和低成本的需求, 基于 RTM 工艺的聚酰亚胺树脂及其复合材料是未来发展的重点。国内外适用于 RTM 工艺的聚酰亚胺树脂及其复合材料发展历程相似, 均是在不断提高复合材料的耐温等级的同时, 降低树脂的充模黏度, 拓宽树脂的灌注工艺窗口期。经过几十年的发展, 国内外均已发展出涵盖 280~400℃使用温度范围的 RTM 聚酰亚胺树脂基复合材料, 国外工程化应用技术相对成熟, 已将 RTM 聚酰亚胺复合材料应用于航空发动机、导弹、空间往返式飞行器等结构; 而国内由于聚酰亚胺树脂的工艺操作性较差, 多数还处在材料级别的研究, 只有少量牌号实现了结构件的研制与验证, 批量化应用则鲜有报道。此外, 韧性较差是 RTM 成型聚酰亚胺复合材料的突出问题, 无法满足超声速、高超声速导弹等构件的高抗冲要求。

我国 RTM 用聚酰亚胺树脂及其复合材料的未来发展应关注: (1) 低黏高韧热固性聚酰亚胺树脂的合成; (2) 耐高温聚酰亚胺复合材料的增韧技术; (3) 耐高温聚酰亚胺复合材料的高质量成型工艺研究。

参考文献

- [1] 赵伟栋, 王磊, 潘玲英, 等. 聚酰亚胺复合材料研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2013, 43(4): 14-19.
- [2] ZHAO W D, WANG L, PAN L Y, et al. Recent advances in polyimides matrix structural composites[J]. Aerospace Materials & Technology, 2013, 43(4): 14-19.
- [3] 赵云峰, 孙宏杰, 李仲平. 航天先进树脂基复合材料制造技术及其应用[J]. 宇航材料工艺, 2016, 46(4): 1-7.
- [4] ZHAO Y F, SUN H J, LI Z P. Manufacturing technology and its application of aerospace advanced polymer matrix composites[J]. Aerospace Materials & Technology, 2016, 46(4): 1-7.
- [5] 包建文, 陈祥宝. 发动机用耐高温聚酰亚胺树脂基复合材料的研究进展[J]. 航空材料学报, 2012, 32(6): 1-13.
- [6] BAO J W, CHEN X B. Advance in high temperature polyimide resin matrix composites for aeroengine [J]. Journal of Aeronautical Materials, 2012, 32(6): 1-13.
- [7] 谢富原. 先进复合材料制造技术[M]. 北京: 航空工业出版社, 2017: 149-182.
- [8] XIE F Y. Advanced composites manufacturing technology [M]. Beijing: Aviation Industry Press, 2017: 149-182.
- [9] [5] RAJAK D K, PAGAR D D, MENEZES P L, et al. Fiber-reinforced polymer composites: manufacturing, properties, and applications[J]. Polymers (Basel), 2019, 11(1667): 1-37.
- [10] [6] SERAFINI T T, DELVIGS P, LIGHTSEY G R. Thermally stable polyimides from solutions of monomeric reactants [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1972, 16(4): 905-915.
- [11] [7] DOUGLAS W. PMR-15 processing, properties and problems—a review[J]. British Polymer Journal, 1988, 20(5): 405-416.

- [8] HIRT D E. Mechanical properties of interleaved PMR-15 composites [J]. *Journal of Advanced Materials*, 1995, 26(2): 48-53.
- [9] 薛书宇, 雷星锋, 连如贺, 等. 高性能热固性聚酰亚胺树脂研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2021, 37(5): 149-162.
- XUE S Y, LEI X F, LIAN R H, et al. Progress of high-performance thermosetting polyimide resin [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2021, 37(5): 149-162.
- [10] 刘彪. 高性能聚酰亚胺树脂及其碳纤维复合材料的结构与性能[D/OL]. 北京: 中国科学院化学研究所, 2013.
- LIU B. High performance polyimides and carbon fiber composites: structures and properties [D/OL]. Beijing: Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 2013.
- [11] JOHN W C, JOSEPH G S J, PAUL M H, et al. High temperature transfer molding resins: laminate properties of PETI-298 and PETT-330 [J]. *High Performance Polymers*, 2003, 15(4): 375-394.
- [12] CONNELL J W, SMITH JR J G, HERGENROTHER P M, et al. High temperature transfer molding resins: preliminary composite properties of PETI-375 [R]. U. S. Government, 2004.
- [13] SMITH JR J G, CONNELL J W, HERGENROTHER P M, et al. High temperature transfer molding resins based on 2, 3, 3', 4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride [R]. NASA, 2002: 1-12.
- [14] YANG S Y, JI M. Advanced polyimide materials: polyimide matrices for carbon fiber composites [M]. Elsevier, 2018.
- [15] SMITH JR J G, CONNELL J W, HERGENROTHER P M, et al. Transfer molding imide resins based on 2, 3, 3', 4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride [J]. *Macromolecular Symposia*, 2003, 199(1): 401-418.
- [16] SMITH JR J G, CONNELL J W, HERGENROTHER P M, et al. High temperature transfer molding resins-II [C]//Proc. SAMPE Symposium and Exhibition, Taylor & Francis, 2001.
- [17] KATHY C C, JIM M C J, ERIC A M, et al. Low-melt viscosity polyimide resins for resin transfer molding (RTM) II [C]//Proc. SAMPE Symposium, 2007.
- [18] KATHY C C, JIM M C, ERIC A M, et al. Composite properties of RTM370 polyimide fabricated by vacuum assisted resin transfer molding (VARTM) [R]. U. S. Government, 2011.
- [19] KATHY C C, DUANE M R, CHARLES R R, et al. RTM370 polyimide braided composites: characterization and impact testing [C]//Proceeding of 58th International SAMPE Symposium, 2013.
- [20] CHUANG K, REVILOCK D, PEREIRA J, et al. High temperature RTM370 polyimide composites fabricated by rtm: characterization and impact testing [J]. *SAMPE Journal*, 2013, 49(5): 48-57.
- [21] FERNBERG P, GONG G, MANNBERG P, et al. Development of novel high T_g polyimide-based composites. Part I: RTM processing properties [J]. *Journal of Composite Materials*, 2017, 52(2): 253-260.
- [22] SPYROS T, PATRIK F, ROBERTS J. Development of novel high T_g polyimide-based composites. Part II: mechanical characterisation [J]. *Journal of Composite Materials*, 2017, 0(0): 1-14.
- [23] 杨士勇. 耐高温聚酰亚胺树脂研究[J]. *高分子通报*, 2014, 12: 23-28.
- YANG S Y. Progress in high temperature polyimide resin [J]. *Chinese Polymer Bulletin*, 2014, 12: 23-28.
- [24] 陈建升, 左红军, 杨海霞, 等. 适用于RTM成型聚酰亚胺树脂的合成与性能研究[J]. *航空材料学报*, 2006, 26(3): 183-186.
- CHEN J S, ZUO H J, YANG H X, et al. Synthesis and characterization of high temperature transfer molding polyimide resins [J]. *Journal of aeronautical materials*, 2006, 26(3): 183-186.
- [25] 王震, 杨慧丽, 孟祥胜, 等. 苯炔基封端的异构聚酰亚胺树脂 [C]. 第十四届全国复合材料学术会议论文集(上), 2006: 252-253.
- WANG Z, YANG H L, MENG X S, et al. Isomerized phenylethynyl-terminated polyimide resins [C]. *Proceedings of 14th National Conference on Composite Materials*, 2006: 252-253.
- [26] 阎敬灵, 孟祥胜, 王震, 等. 热固性聚酰亚胺树脂研究进展[J]. *应用化学*, 2015, 32(5): 489-497.
- YAN J L, MENG X S, WANG Z, et al. Progress in thermosetting polyimide resin [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2015, 32(5): 489-497.
- [27] 王震. 聚酰亚胺的复合材料制备与辐射固化[D]. 中国科学院长春应用化学研究所, 2002.
- WANG Z. The fabricating of polyimides composites and radiation effects on polyimides [D]. Changchun: Changchun Institute of Applied Chemistry Chinese Academy of Sciences, 2002.
- [28] 张朋, 周立正, 包建文, 等. 耐350°C RTM聚酰亚胺树脂及其复合材料性能[J]. *复合材料学报*, 2014, 31(2): 345-352.
- ZHANG P, ZHOU L Z, BAO J W, et al. Properties of 350°C temperature-resistant RTM polyimide matrix resin and its composites [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2014, 31(2): 345-352.
- [29] 杨涛, 包建文, 张朋, 等. 液态成形聚酰亚胺树脂及其复合材料研究进展[J]. *科技资讯*, 2019(2): 118-120.
- YANG T, BAO J W, ZHANG P, et al. Research progress of RTM polyimide resin and its composites [J]. *Science & Technology Information*, 2019(2): 118-120.
- [30] 罗楚养, 江晟达, 陈梦熊, 等. 基于高温树脂传递模塑工艺的碳纤维/聚酰亚胺复合材料连接环制备与验证[J]. *航空学报*, 2021, 42(7): 1-13.
- LUO C Y, JIANG S D, CHEN M X, et al. Preparation and evaluation of carbon fiber/polyimide composite attaching collars based on high temperature resin transfer mould process [J]. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*, 2021, 42(7): 1-13.
- [31] 江晟达, 罗楚养, 张朋, 等. 基于RTM技术的碳纤维/聚酰亚胺复合材料舵面一体化制备与验证[J]. *复合材料学报*, 2020, 37(9): 2152-2162.

JIANG S D, LUO C Y, ZHANG P, et al. Integration manufacturing and testing verification for RTM able carbon fiber/polyimide composite rudder [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(9): 2152-2162.

[32] 张庆茂, 金东升, 甘建, 等. 基于AC729RTM聚酰亚胺复合材料的发动机舱尾区结构研制与验证[J]. 复合材料学报, 2022, 39(6): 2631-2638.

ZHANG Q M, JIN D S, GAN J, et al. Manufacturing and verification research for engine compartment rear structure based on AC729RTM polyimide composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(6): 2631-2638.

[33] YANG M, WANG D, SUN N, et al. Rheological behaviour and cure kinetic studies of a trifunctional phenylethynyl-terminated imide oligomer [J]. High Performance Polymers, 2014, 27(4): 449-457.

[34] WANG W, CHEN G, FANG X. Phenylethynyl-terminated oligoimides with ultra-low melt viscosity derived from 1, 4-bis(3, 4-dicarboxy phenoxy) benzene dianhydride [J].

High Performance Polymers, 2019, 31(5): 580-589.

[35] HONG W, YUAN L, MA Y, et al. Resin transfer moldable fluorinated phenylethynyl-terminated imide oligomers with high T_g : structure-melt stability relationship [J]. Polymers (Basel), 2021, 13(903): 1-23.

[36] HONG W J, YUAN L L, ZHANG H Y, et al. Phenylethynyl-terminated imide oligomers modified by reactive diluent for resin transfer molding application [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2021, 40(1): 107-120.

[37] 崔婷婷. 适用于RTM工艺聚酰亚胺基体树脂的研究[D/OL]. 长春: 长春理工大学, 2012.

CUI T T. Research on polyimide matrix resins for transfer molding [D/OL]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2012.

[38] CHEN W, JI M, YANG S Y. High thermal stable polyimide resins derived from phenylethynyl-terminated fluorenyl oligoimides with low melt viscosities [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2016, 34(8): 933-948.

《宇航材料工艺》征订启事

·中国科学引文数据库核心期刊 ·中国中文核心期刊 ·中国科技论文统计源期刊
·国际宇航文摘(IAA)、美国化学文摘(CA)、金属文摘(METADEx)收录核心期刊

·《宇航材料工艺》创刊于1971年,是国内外公开发行的国家级科技期刊
·入《中国学术期刊(光盘版)》、中国期刊网及万方数据资源系统数字化期刊群等
·在第二届国家期刊奖评比活动中获百种重点期刊奖
·2022年度中国航天科技期刊优秀奖
·在航空航天领域高质量科技期刊分级目录中排在T3区
·由航天材料及工艺研究所主办
·主要报道我国材料及工艺的科技进展、科研成果和工程实践
·主要栏目有:专论、综述、计算材料学、新材料新工艺、测试分析、工程实践、知识窗、科技信息、成果简介以及会议信息等

·适合于航空航天、冶金、石油化工、机械电子、轻工、汽车、造船等部门,从事材料工艺研究生产的科研技术人员、管理人员及高校师生阅读。

·中国标准连续出版物号 $\frac{\text{ISSN } 1007 - 2330}{\text{CN } 11 - 1824/V}$, 双月刊102页,国际大16开本,逢双月出版,每期20.00元,全年120.00元。

欢迎各界读者订阅!

本刊参加了天津半导体杂志社的联合征订,可汇款至天津半导体杂志社,邮编300220,注明“订阅《宇航材料工艺》,代号9769”。

也可直接在编辑部、淘宝或微店订阅。

开户银行:工商银行东高地支行

账户名称:航天材料及工艺研究所

账号:0200006509008800374(务必将订单与银行回执发至编辑部邮箱)

通信地址:100076 北京市9200信箱73分箱18号《宇航材料工艺》编辑部

联系人:王琪,电话:010-68383267;传真:010-68383237, E-mail:703@china.com