

国外耐高温聚合物基复合材料基体树脂研究与应用进展

刘金刚 沈登雄 杨士勇

(中国科学院化学研究所高技术材料实验室,北京 100190)

文 摘 综述了国外近年来在耐高温聚合物基复合材料基体树脂研究与应用领域内的最新进展情况。重点阐述了聚酰亚胺(PI)、双马来酰亚胺(BMI)、氰酸酯(CE)、苯并噁嗪(BX)以及氰基树脂的基础与应用研究现状。

关键词 耐高温复合材料,基体树脂,聚酰亚胺,双马来酰亚胺,氰酸酯,苯并噁嗪,氰基树脂

Recent Research and Development of Matrix Resins for High Temperature Polymer Composites

Liu Jingang Shen Dengxiong Yang Shiyong

(Laboratory of Advanced Polymer Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract Recent research and development of matrix resins for high temperature polymer composites has been summarized in the present paper. The current status of several characteristic high temperature matrix resins, including polyimide (PI), bismaleimide (BMI), cyanate ester (CE), benzoxazine (BX), and phthalonitrile polymers is emphatically presented.

Key words High temperature composites, Matrix resins, Polyimide, Bismaleimide, Cyanate ester, Benzoxazine, Phthalonitrile resin

0 引言

近年来,耐高温聚合物基复合材料(HTPMCs)在航空航天飞行器中的应用受到了越来越广泛的重视^[1]。传统的碳纤维/环氧复合材料可满足121℃下长期使用的要求,而且可以短期应用于204℃高温环境中。然而,新型航天器、商用飞机以及第五代军用飞机的设计目标已经将复合材料的工作温度推向了

316~538℃,甚至更高。这远远超过了碳纤维/环氧复合材料的承受力。因此,从20世纪70年代以来,众多耐高温聚合物基体树脂,包括聚酰亚胺(PI)、双马来酰亚胺(BMI)、聚芳基乙炔(PAA)、碳硼烷-炔基树脂、氰酸酯(CE)、酚醛、聚苯并噁嗪以及氰基树脂(PN)等得到了广泛的研究^[2-3]。图1给出了上述基体树脂的典型化学结构。

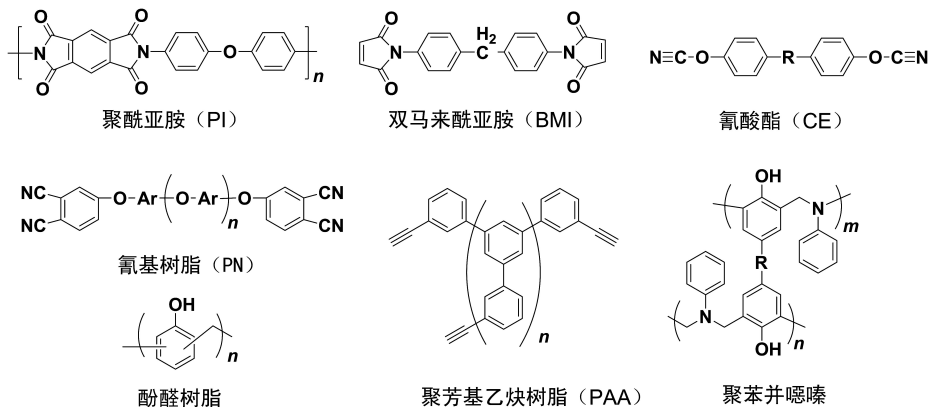


图1 常见耐高温聚合物基体树脂的典型化学结构

Fig. 1 Typical chemical structures of matrixes for common high temperature polymer composites

收稿日期: 2013-06-18

作者简介: 刘金刚, 1973 年出生, 副研究员, 主要从事耐高温聚酰亚胺基体树脂及复合材料的研究。E-mail: liujg@iccas.ac.cn

对于上述材料的发展历史、基础研究以及在航空航天领域内的应用情况在文献中已多有报道^[4-6]。本文综述了几类典型耐高温聚合物基体树脂在航空航天领域(包括四代机、五代机以及先进武器制备等)中的最新研究与应用进展情况。

1 国外耐高温聚合物基体树脂的研究与应用进展

1.1 聚酰亚胺(PI)

1.1.1 PMR型PI基体树脂

从20世纪70年代美国国家航空航天局(NASA)开发出单体反应物原位聚合(PMR)工艺以来,PI复合材料一直受到广泛关注。PMR-15与PMR-II-50已经成为航天工业的基础材料。碳纤维/PMR复合材料在242~342℃具有比金属更高的比强度,在大功率涡轮发动机、直升机齿轮箱、机翼蒙皮、巡航导弹进气罩、尾翼、整流罩以及雷达天线罩等领域都得到了应用。第一代PMR型树脂的典型代表为PMR-15,其 T_g 为348℃,可以长期应用于288℃的高温环境中。由于PMR-15具有成本低、易加工、高温稳定性优良等特点,因此在很长时间里一直是航空发动机用耐高温碳纤维增强树脂基复合材料的首选基体树脂。

尽管PMR树脂至今仍然大量使用,但其成分中的4,4'-二氨基二苯甲烷(MDA)具有潜在的致癌性。因此,多年以来人们一直在寻求其替代物。NASA目前已经开发出了几类PMR-15的替代物,其中最具有代表性的为RP46。该材料在1991年获得了专利,由于采用了更为柔性的、低毒性的3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA)代替了MDA,RP46不仅解决了PMR-15的毒性问题,而且基体树脂的综合性能也得到了提升^[7]。例如,RP46纯树脂的 T_g 为310℃,虽然较PMR-15有所降低。但其断裂韧性(235 J/m²)较PMR-15有了大幅度的提高。上述特性使得RP46在雷达天线罩、发动机叶片、高温轴承、高温电路板等领域有着广泛的应用前景。在获得NASA授权后,Unitech公司于2001年开始RP46的商业化生产,目前正在开发可注射成型的RP46材料。

另外一类PMR-15的替代材料为DMBZ-15,目前由NASA授权的Maverick公司商业化生产。Maverick公司是目前世界上最大的PI预浸料生产与供应商。DMBZ-15采用了低毒性的二胺单体2,2'-二甲基二氨基联苯(DMBZ)替代MDA,有效解决了PMR-15的安全与环境问题^[8]。同时,DMBZ的刚性结构赋予了其更高的 T_g ,达到了418℃。因此,DMBZ宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2013年 第4期

-15的长期使用温度达到了343℃左右,较PMR-15提高了55℃。因此在导弹雷达天线罩、导弹弹体、航空发动机、可重复使用运载器(RLV)等领域中均得到了应用。

1.1.2 PETI型PI基体树脂

在成功地开发了PMR型PI复合材料后,NASA又开发了另外一类PI复合材料——苯乙炔基封端型PI(PETI)。这类材料主要是针对美国高速民用运输计划(HSCT)而开发的,旨在采用低成本的树脂传递模塑(RTM)工艺制备大型结构部件。PETI材料采用4-苯乙炔基苯酞(PEPA)作为封端剂,PEPA不仅降低了PI的分子量与熔体黏度,而且有利于提高树脂的 T_g 与热氧化稳定性(TOS)。该项研究工作使得人们认识到了封端剂对于PI基体树脂的重要性。主链单体也许可以决定PI树脂的热稳定性,但封端剂却可以同时影响树脂的热稳定性和加工性能(熔体黏度)。

20世纪90年代中期,美国空军研究实验室与Dayton大学合作研制开发了PMR-15的替代物—AFR-PE-4^[9]。这类材料采用PEPA作为封端剂,并且不含MDA成分,二酐采用了含氟二酐4,4'-六氟异亚丙基邻苯二甲酸酐(6FDA)。上述组分赋予了这类材料更高的工作温度。AFR-PE-4可以采用热压罐或模压工艺成型加工。2000年以后,Maverick公司已经为美国空军生产了超过3 600 kg的AFR-PE-4。这些材料被美国国防部客户广泛用于先进推进与结构系统的制造。例如,美国San Diego复合材料公司目前正在使用IM7/AFR-PE-4复合材料生产新型导弹的全尺寸弹脊,该导弹在运行过程中会经受260~271℃/60 s的冲击。Cobham复合材料公司目前也正在使用AFR-PE-4来替代其原来使用的PMR-15以及Avimid N材料。AFR-PE-4良好的批次稳定性以及优于Avimid N的加工性能和低毒性是该公司选择它的主要原因。目前美国JFC技术公司为美国国内PETI树脂厂商提供超高纯度PEPA单体,它也是具有美国空军认证资格的AFR-PE-4材料供应商。

PETI树脂良好的熔融稳定性和较宽的加工窗口十分有利于加工过程中可挥发性组分的脱除。这可以有效地降低固化物的孔隙率,从而减小由于孔隙率高而带来的强度、刚性以及断裂韧性等方面的负面影响。孔隙率目前已经成为评判某种基体树脂是否可被航空领域接受的最为重要的指标之一。因此,目前NASA Langley研究中心正在致力于PETI树脂合成化学方面的深入研究,希望将复合材料的孔隙率降低到航空标准,即低于2vol%。其中一条技术路线是通

过高温真空辅助 RTM 工艺 (HT-VARTM) 装配 PETI-330/碳纤维复合材料^[10]。近期,美国国家航天研究所(NIA)与 NASA Langley 研究中心以及洛克希德-马丁公司合作开展了 PETI-8 与 PETI-330 的 HT-VARTM 研究。截至目前为止,该项工作正在集中研究确认可挥发分的来源以及在加工过程中如何有效地释放上述可挥发分。最新研究表明,在 PETI 加工过程中新检测到了二苯基甲烷、1,2-二苯基乙烯等挥发分。由于 HT-VARTM 工艺的压差较小(~ 50.8 kPa),因此难以将小分子挥发分排除干净。通过调节真空度、脱气时间、树脂浸入温度以及固化周期和温度,目前可以将 PETI-8 复合材料的孔隙率降低到 3.0%,而 PETI-330 可以降低到 2.3%,但仍未达到航空标准的要求 (<2.0%)。

美国 San Diego 复合材料公司正在发展一种双袋辅助 RTM (DBARTM) 工艺用于飞机复杂非平面引擎舱部件的成型加工。选用的材料包括 PETI-330 树脂以及 Grafil 34-700 碳纤维,其长期工作温度超过 204℃。采用传统热压罐工艺需要 0.69 MPa 的压力,并且在很长的时间里才能够固化,而采用 DBARTM 工艺,仅需要 0.08 ~ 0.10 MPa、316℃、8 h 即可完成成型操作。日本 UBE 公司也在致力发展可一步 RTM 成型的 PETI 体系,并且成功开发了 PETI-330 与 PETI-365A (酰胺酸型) RTM 树脂以及 PETI-365E 预浸带。PETI-330 组分中用来提高 T_g 、降低熔体黏度的一个关键元素是采用了不对称二酐单体—2,3,3',4'-联苯四酸二酐(aBPDA)^[11]。此外,从毒性方面考虑,PETI-330 和 365A 均不含有任何游离芳香族二胺成分(其他 PMR-15 替代品,包括 RP46、DMBZ-15 等仍然含有游离二胺成分),因此使其真正成为了 PMR-15 的安全替代品,这对于成型大型结构件时的安全防护尤为重要。最近,以 NASA Glenn 研究中心的 Kathy Chuang 博士为首的研究组在 PI 树脂合成化学方面取得了突破。Chuang 博士是联苯二酐基 DMBZ-15 以及超高温 HFPE PI 的发明者。最近,该研究组利用另外一种不对称二酐单体—2,3,3',4'-二苯醚四酸二酐(aODPA),成功开发了一类新型 PETI 复合材料。这类材料在 316℃ 之

前具有优异的柔韧性,而且具有很低的熔体黏度,可以采用 RTM 工艺成型,甚至不需要使用溶剂^[12]。

为了考察 PI 复合材料替代钛合金以及双马来酰亚胺(BMI)用于航空飞行器组件的可能性,美国空军研究实验室资助美国国家航空研究所(NIR)下属的国家先进材料性能测试中心(NCAMP)对 MVK-14 Free Form 聚酰亚胺/碳纤维预浸料进行了评价。该预浸料是由 Renegade Materials 公司生产的,所用树脂是由 Maverick 公司与 GE Aviation 公司合作研制的低成本、不含 MDA 的 PI 树脂。该树脂长期工作温度为 288℃,并且使用了 Free Form 技术,即将两种不同类型的 PMR 型 PI 相互混合的技术。MVK-14 材料与 PMR-15 相比具有类似的力学性能、热稳定性、加工温度以及加工设备,但固化周期稍长。其可以作为替代品用于原来使用 PMR-15 的场合。例如,其可用于制作 GE F404 以及 F114 发动机的风扇管道层压板(30 层或 50 层)。F404 以及 F114 发动机分别用于驱动 F-18 以及 F-117 战机。此外,据报道,MVK-14 Free Form 预浸料还有望应用于第 5 代战机—F-35 联合攻击机的制造中。目前, Renegade Materials 公司采用 MVK-14 生产的产品形式包括复合膜(胶膜等)、预浸玻璃布(最宽为 1.5 m)、单向带(宽幅为 0.7 m)等。

Maverick 公司除了生产 MVK-14 外,还生产 AFR-PE-4、PMR-II-50 以及 DMBZ-15 和其他多种 PI 树脂。目前 MVK-14 的售价约为 \$ 250/lb (BMI: \$ 100/lb; AFR-PE-4: \$ 500/lb)。预计随着 MVK-14 需求量的不断增加,其价格有望降低到 \$ 100/lb 以下。

美国 Performance Polymer Solutions Inc (P2SI) 是另外一家 PI 复合材料供应商,主要生产不含 MDA 型 PI/碳纤维、玻璃纤维、石英纤维单向带、织物以及预制品。该公司开发的 900HT 材料的 T_g 约为 426℃ (表 1),使用温度从 316℃ ~ 816℃,可以采用热压罐、模压以及某些液体模塑工艺加工^[13]。该材料还具有十分优异的热氧化稳定性,因此尤其适用于制造在高温氧气环境中长期工作的发动机以及机身部件。

表 1 900HT PI 树脂与复合材料典型性能

Tab. 1 Typical properties of 900HT PI resins and composites

材料	$T_g/^\circ\text{C}$ (tan δ)	$T_g/^\circ\text{C}$ (E')	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	ε	tan δ
900HT	489	451	1.35	-	-
900HT/石英纤维 (Astro Quartz III)	-	-	-	3.1	0.02
900HT/碳纤维 (T650-35)	-	-	-	-	-
900HT/玻璃纤维 (16781)	-	-	-	-	-

续表 1

材料	弯曲强度/MPa		层间剪切强度/MPa		弯曲强度 $[0/90]_{65}$ /MPa			双缺口剪切强度 $[0]_{48}$ /MPa		拉伸强度/MPa		
	室温	704℃/1min	室温	704℃/1min	316℃	343℃	371℃	24℃	316℃	316℃	371℃	482℃
900HT	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
900HT/石英纤维 (Astro Quartz III)	676	492	60.0	62.0	-	-	-	-	-	-	-	-
900HT/碳纤维 (T650-35)	-	-	-	-	1371	1164	1095	57	47	-	-	-
900HT/玻璃纤维 (16781)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	324	275	225

总之,目前 PI 耐高温基体树脂的研究方向集中在开发具有比 PMR-15 安全,低成本($< \$ 100/\text{lb}$)、可采用 RTM、树脂注入(RI)或其它“热压罐外”(out-of-autoclave, OOA)工艺进行加工的新型树脂体系。

1.2 双马来酰亚胺(BMI)

BMI 的耐温性能以及价格介于环氧树脂与聚酰亚胺之间,但由于 BMI 是通过加成反应,而不是缩合反应固化,因此极大地减轻了可挥发物问题,这也使得 BMI 几十年来一直在军用战机上得到应用^[14]。国外第五代战机,如洛克希德-马丁公司的 F-22 猛禽战机以及 F-35 “闪电 II”联合攻击机也都使用了 BMI 树脂。例如, F-22 机身中复合材料的质量比约为 25%,其中增强环氧与 BMI 树脂的比例大约各占 50%。BMI 主要是通过 RTM 工艺成型,包括内部的筋条、翼梁、“T”型部件与“I”型部件等。外部的蒙皮则是采用 Cytec 工程材料公司的 IM7/5250-4 BMI 预浸料成型。F-22 结构中大约有 400 个高强、承压复合材料部件是由 Cytec 公司的 CYCOM 5250-4 BMI 树脂制作的。Cytec 公司致力于 BMI 树脂的高性能化研究,最近推出了 CYCOM 5250-4HT 材料,其 T_g 值为 343℃,较 5250-4 有了较大幅度的提高。5250-4HT 的长期工作温度为 204℃。5250-5 BMI 的设计加工参数与环氧树脂类似,但其 T_g 与长期工作温度则与 5250-4 相当。增韧 5261 BMI 预浸料的韧性与高韧性环氧树脂类似,但其 T_g 与 5250-4 相当。

对于 F-35 战机而言,同样使用 5250-4 BMI/碳纤维预浸料。截至目前, F-35 中的所有 BMI/碳纤维复合材料均是使用热压罐成型的。F-35 目前包括传统起飞/降落型(CTOL)、短距离起飞/垂直降落型(STOVL)以及航空母舰型三种类型。依据不同机宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2013 年 第 4 期

型, F-35 机身大约含有 20%~30% (质量比)的复合材料,而 BMI/碳纤维占据了其中的 50% 以上。随着 F-35 原有系统设计时限的延长,更给新材料以及工艺得到了评价的机会。例如,澳大利亚的 Quickstep 技术公司与美国 Vector 复合材料公司合作开展了 BMI/碳纤维复合材料的“热压罐外”(OOA)固化工艺^[15]。该工艺可以缩短 BMI 复合材料的固化周期,从而降低生产成本,减少投资。

Raptor 树脂公司在美国空军研究实验室的资助下开展了 BMI 修补材料的研究。2008 年该公司完成了该项计划,一系列适用于树脂膜注射工艺(RFI)的 BMI 材料得到了商业化。这些树脂的室温储存稳定性可以长达 24 个月。关键产品包括可热压罐固化的 BMI-1 树脂,其 T_g 为 293℃ 以及两种 OOA 型 BMI: BMI-2 与 BMI-100A。BMI-2 在 163℃ 固化,但其 T_g 达到了 371℃。BMI-100A 的韧性与 BMI-1 类似,而且具有很低的孔隙率。这些树脂的售价均较低,最低可达 \$ 50/lb。可以说, Raptor 的 BMI 系列产品改变了人们以往认为 BMI 树脂价格昂贵,只能用于高温领域的认识。目前这些 BMI 树脂已经成功应用于复合材料模具以及油田中,而在航空领域中的应用正在逐步评价中。

1.3 氰酸酯树脂(CE)

导弹以及航天器从最初发射时的极端高温环境会逐步过渡到运行过程中的极端低温环境。虽然 BMI 树脂已经在上述应用中得到了认可,但在大型结构部件中得到更多瞩目的则是氰酸酯树脂,这主要是由于其优良的耐高温性能以及抗湿热性能。AR-MAAM、海麻雀导弹与 AARGM 导弹上的复合材料整流片、弹翼以及鼻锥天线罩均广泛使用 BMI 与氰酸

酯。Ten Cate 先进复合材料公司在该领域处于领先地位,其 EX-1505 产品组分固化时会发生环三聚反应生成三嗪环,赋予了其优良的耐热稳定性以及低吸潮率。此外,使用石英纤维增强后,EX-1505 在导弹内部电路中具有优良的介电性能,在高气动力加热过程中会形成绝缘性碳。

Ten Cate 的 CE 树脂从 1994 年以来就一直应用于在轨道航天器中,包括火星探测器的热屏蔽材料等。目前该公司正在测试评价其新产品 EX-1505T CE 预浸料,它是专门针对航天器重返大气层时的高温环境而设计的,其干态时的 T_g 为 361°C 。该产品于 2009 年年底实现了商业化。

瑞士 Lonza 公司是 CE 树脂的另外一家供应商,其产品主要应用于卫星天线以及导弹组件中。该公司为波音、Raytheon、Sunstrand 等公司提供 CE 树脂,其位于瑞士 Visp 的工厂每年可生产 1 000 ~ 2 000 t CE 树脂。新一代导弹以及武器系统对于材料的耐热要求已经从最初的 $260 \sim 371^\circ\text{C}$ 提高到最高 538°C 。目前该公司的 CE 产品已经成功应用于商业飞机发动机(长期工作温度 260°C),而在 F-35 天线罩系统中的应用正在评价中。目前该公司可以固体、液体或溶液形式提供 CE 树脂,加工工艺也涵盖了 RTM、VARTM、RFI、ATP 等多种工艺。该公司的最新增韧 CE 产品包括 BTP6020 与 BTP2500。BTP6020 是 CE 与热塑性材料的共聚物, T_g 大于 277°C ,交联过程中可保持稳定的结构,此外具有高频下的低介电常数以及更高的耐潮性。因此,目前多项航空计划中均准备采用这类材料。BTP2500 具有较低的黏度,更适宜于粘接,其在三明治结构中具有优良的剥离强度。

美国海军研究实验室(NRL)目前正在开展高性能 CE 树脂的研究计划。该机构目前拥有美国国防部(DoD)实验室唯一的高温聚合物合成计划。通过该计划,研究人员对 CE 树脂的合成化学进行了深入研究。他们将芳香醚齐聚物引入 CE 分子结构中,从而合成了液状 CE 树脂,该树脂可在室温下通过 RTM、RFI 以及拉挤成型等工艺加工。该研究结果表明,通过调整反应物的相对比例,可以显著提高 CE 复合材料的热氧化稳定性,并且可以实现对其刚性、交联密度、介电常数以及 T_g 的控制。

1.4 苯并噁嗪树脂(BX)

BX 树脂化学与酚醛树脂较为接近,其典型特征在于保持较低熔体黏度的同时可以赋予复合材料低吸潮率与低收缩率^[16,17]。此外,该树脂还具有优良的阻燃性以及介电性能。Huntsman 先进材料公司对

BX 树脂进行了基础与产业化研究,结果表明 BX 树脂复合材料的热氧化稳定性以及抗湿热性能较环氧复合材料有很大提高,与 CE 复合材料相当,同时其具有更为优良的抗腐蚀性性能以及介电性能。Huntsman 目前正在研究无卤双酚 A 以及双酚 F 型 BX 树脂的共固化以及作为环氧树脂固化剂的研究。该公司获得了 2009 年度 JEC 创新奖,以表彰其 BX/碳纤维复合材料在燃料电池双极板中的成功应用。

2008 年,Henkel 公司向市场推出了 Epsilon 99100 苯并噁嗪树脂,极大地推动了该类树脂在航天领域中的应用,该树脂体系为单组份,可在室温下储存 1 年以上时间。此外,该树脂可采用 RTM 或 VARTM 成型,且具有加工窗口宽、固化放热量低等特征。树脂固化物则具有本质阻燃、耐热及紫外老化、尺寸稳定性好等特征。随后,Henkel 公司又推出了改进型 Epsilon 99110 与 99120 树脂体系^[18]。99110 固化物的干态与湿态 T_g 分别为 191 与 161°C ,长期使用温度为 133°C 。目前,由该类材料制备的预浸树脂已经通过空客公司的认证,用于 A380 飞机辅助动力单元(APU)。2010 年,该产品获得 JEC 创新复合材料奖。

1.5 氰基树脂(PN)

对于某些导弹中的复合材料部件,要求其可在 816°C 的高温下短期使用,而且同时具有优良的压缩以及剪切强度,这种情况下,氰基树脂是可选材料之一^[3]。NRL 的 Keller 博士在过去 20 多年时间里一直致力于研究如何减小潮气环境对于材料 T_g 的影响,以及如何加强材料的加工宽容度,从而适于 RTM、RFI 等工艺成型,同时保持材料的热氧化稳定性以及机械性能。氰基树脂及其复合材料是他们的主要研究对象之一。通过控制氰基树脂分子结构中芳香族齐聚醚链段的长度,可以制得低熔点氰基树脂($40 \sim 50^\circ\text{C}$),起始加工窗口可超过 200°C 。NRL 开发的邻苯二氰基热固性树脂经过在惰性气体环境中 250°C 固化, 480°C 固化后,在 500°C 环境下测试未发现软化现象。其碳纤维复合材料在高温下显示出了很高的强度保持率以及非常低的挥发分。这些优良特性使其可以应用于导弹组件中,可以在 $371 \sim 538^\circ\text{C}$ 的高温环境中耐受 8 min。最近 NRL 开发的氰基树脂均着眼于通过树脂共混来形成交联聚合物网状结构,从而进一步加强其动态机械性能。当温度超过 550°C 时,该树脂转化为碳, $1\ 000^\circ\text{C}$ 时的残碳率超过 80%。

目前,Maverick 公司是美国氰基树脂的主要供应商,其 MVK-3 氰基树脂已经获得专利,并且进入批量化生产阶段。MVK-3 组分可以通过 RTM/VARTM 宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2013 年 第 4 期

工艺加工。Renegade 材料公司则可以提供氰基树脂预浸料。另外一家供应商是 JFC 技术公司。

2 结语

航空航天飞行器的快速发展迫切需要耐高温、质量轻、强度高、刚度高的解决方案,这为耐高温聚合物基体树脂的发展提供了良好的契机。国外经过多年的基础研究积累,目前已经有系列化产品推向市场,其产品的耐温等级也涵盖了较宽的温度范围。我国的耐高温聚合物基体树脂研究经过几代人的努力也取得了长足的进步^[19]。目前已经有若干商业化产品服务于我国的国防建设中。但目前在产品的耐温等级方面尚不如国外产品丰富。因此加强相关薄弱环节的基础与应用研究对于提升我国的耐高温复合材料水平具有重要的意义。

参考文献

- [1] Hanley D, Carella J. Advanced high temperature polymer matrix composites for gas turbine engines program expansion [R]. NASA/CR 1999-208889
- [2] McConnell V P. Resins for the hot zone, part 1: polyimides [J]. High Perform Composites, 2009(7): 31-42
- [3] McConnell V P. Resins for the hot zone, part 2: BMIs, CEs, Benzoxazines & Phthalonitriles [J]. High Perform Composites, 2009(9): 31-42
- [4] Mangalgi P D. Composite materials for aerospace applications [J]. Bull Mater. Sci., 1999, 22(3): 657-664
- [5] Wilson D. PMR-15 processing, properties and problems-a review [J]. Brit. Polym. J., 1988, 20(5): 405-416
- [6] Stenzenberger H. Recent advances in thermosetting polyimides [J]. Brit. Polym. J., 1988, 20(5): 383-396
- [7] Pater R H. The 316°C and 371 °C composite properties of an improved PMR polyimide: LaRC - RP46 [C]//36th Int SAMPE Symposium and Exhibition, San Diego, CA, 15-18, 1991:78
- [8] Chuang K C, Bowles K J, Papadopoulos D S, et al. A high T_g PMR polyimide composites (DMBZ-15) [J]. J. Adv. Mater., 2001, 33(4): 33-38
- [9] Whitley K S, Collins T J. Mechanical properties of T650-35/AFR-PE-4 at elevated temperatures for lightweight

aeroshell designs [R]. NASA-20060013437_2006014400

- [10] Ghose S, Cano R J, Watson K A, et al. High temperature VARTM of phenylethynyl terminated imides [C]//Proceedings of 17th International Conference on Composite Materials (ICCM17). 2009, Edinburgh, UK
- [11] Connell J W, Smith J G, Hergenrother P M, et al. High temperature transfer molding resins: laminate properties of PETI-298 and PETI-330 [J]. High Perform Polym, 2003, 15(4): 375-394
- [12] Chuang C H. Solvent free low-melt viscosity imide oligomers and thermosetting polyimide composites [P]. US Patent 7015304, 2006
- [13] Krishnamachari P, Lou J Z, Sankar J, et al. Characterization of fourth-generation high-temperature discontinuous fiber molding compounds[J]. Int. J. Polym. Anal. Charact., 2009, 14(7): 588-599
- [14] Mangalgi P D. Polymer-matrix composites for high-temperature applications [J]. Defence Sci. J., 2005, 55(2): 175-193
- [15] Coenen V, Hatrick M, Law H, et al. A feasibility study of quickstep processing of an aerospace composite material [C]//Proceedings of SAMPE-EUROPE, Paris, 2005
- [16] Yagci Y, Kiskan B, Ghosh N N. Recent advancement on polybenzoxazine—A newly developed high performance thermoset [J]. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 2009, 47: 5565-5576
- [17] Kiskan B, Ghosh N N, Yagci Y. Polybenzoxazine-based composites as high performance materials [J]. Polym Int., 2011, 60: 167-177
- [18] Li W H, Wong A, Leach D. Advances in benzoxazine resins for aerospace applications [J]. Proceedings SAMPE International Symposium, Seattle, 2010
- [19] Yi X S. Research, development and enhancement of high-performance polymer matrix composite for aerospace in China [C]//Proceedings of 17th International Conference on Composite Materials (ICCM17). 2009, Edinburgh, UK

(编辑 任涛)