

苯乙炔基封端聚酰亚胺材料研究进展

陈建升 左红军 杨海霞 陶志强 范琳 杨士勇^{*}

(中国科学院化学研究所高技术材料研究室, 北京 100080)

摘要: 在过去二十年中, 芳香族聚酰亚胺材料得到越来越广泛的应用, 其中苯乙炔基封端的聚酰亚胺材料因其优异的性能成为目前耐高温聚合物材料研究的热点。本文综述了苯乙炔基封端聚酰亚胺材料的研究现状与发展趋势, 着重对材料的化学结构设计 with 制备方法、以及化学结构与性能之间的关系进行介绍。

关键词: 苯乙炔基封端聚酰亚胺; 结构与性能; 热性能

引言

聚酰亚胺材料因其优异的综合性能在航空、航天、空间、电子等领域得到广泛应用, 热固性聚酰亚胺相对于热塑性聚酰亚胺具有更高的耐温等级和更好的加工性能, 因而作为树脂基复合材料和粘结剂在航空航天等领域应用更为成功^[1], 其中采用乙炔基和苯乙炔基封端的聚酰亚胺因其良好的加工性能和高温热稳定性受到广泛关注。

为满足航空航天领域快速发展的要求, 自 20 世纪 70 年代中期开始, 一些研究者就使用了乙炔基封端的聚酰亚胺材料以提高材料的热性能, 尤其是降低材料高温热氧化过程中的失重, 这些工作取得了相当的进展^[2~3]。含乙炔基的酰亚胺低聚物一般加热到 250℃ 后通过乙炔端基进行聚合和交联, 在这个过程中没有小分子的放出。通过分子设计和一定的后固化条件其玻璃化转变温度可以达到 350℃, 在氮气和空气中的热分解温度分别是 525 和 460℃, 良好的热性能使乙炔基封端的聚酰亚胺成为当时非常具有竞争力的材料。美国 National Starch and Chemical Corporation 研制成功了 Thermid 系列乙炔基封端的聚酰亚胺, 其中最具有代表性的是 Thermid MC-600, 它是由 3-乙炔基苯胺为封端剂与 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)和 1,3-双(3-氨基酚氧基)苯(1,3,3'-APB)反应得到聚合度为 DP=1-3 的酰亚胺低聚体, 该低聚体具有较好的加工性能, 在 343℃ 固化后其玻璃化转变温度为 350℃, 热分解温度为 500℃, 与同期采用降冰片烯酸酐(NA)封端制备的 LaRC-13 相比具有更好的耐热性, 并且该类材料作为胶粘剂使用在高温下具有优异的粘结性能。

但是乙炔基封端的聚酰亚胺在加工过程中存在一个严重问题, 树脂低聚物的熔点较高, 并且在熔融后立即开始聚合, 因而材料的加工窗口很窄, 在 195℃ 下的凝胶时间只有几分钟, 在制备大型和复杂部件时难度很高, 限制了材料的使用。Landis 和 Lee^[4] 在研究中发现使用异酰亚胺中间体可以有效地改善乙炔基封端聚酰亚胺材料的加工性能, 异酰亚胺在高温下会经历一个热重排反应转化为聚酰亚胺, 但是采用该方法制备得到的树脂基复合材料力学性能并不理想。在随后的研究中研究者对采用苯乙炔基封端的聚酰亚胺进行了系统的研究, 本文对近年来苯乙炔基封端聚酰亚胺材料的研究进展进行了简单综述。

1 苯乙炔基封端的聚酰亚胺

为克服乙炔基封端聚酰亚胺材料加工窗口窄的问题, Harris 等^[5~6] 最先开展了苯乙炔基封端聚酰亚胺材料的研究工作。他系统考察了低聚物固化时的固化特性, 发现采用苯乙炔基封端可以有效地改善材

基金项目: 国家杰出青年基金(59925310)资助;

作者简介: 陈建升 (1978-) 中科院化学所, 博士, 主要从事耐高温聚合物材料的研究, E-mail: cjs@iccas.ac.cn.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

料的加工性能,其加工窗口(固化温度减去低聚物玻璃化转变温度)超过 80℃,这是由于苯环的引入使含有苯乙炔基的树脂交联温度升高。他使用 3-苯乙炔苯胺、4,4'-(六氟异丙基)双邻苯二甲酸二酐(6FDA)和 1,3,3-APB 制备了酰亚胺低聚物(如图 1 所示),低聚物玻璃化转变温度为 120℃,经过 350℃的固化后 T_g 为 190℃。

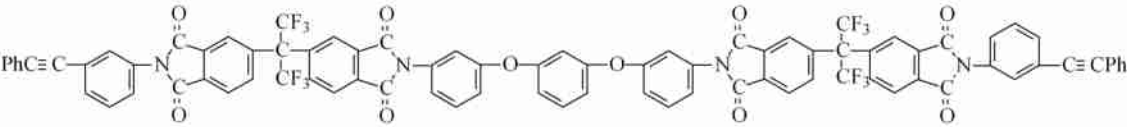


图 1 苯乙炔基封端聚酰亚胺树脂的化学结构

Figure 1 Chemical structure of polyimide resin end-capped with phenylethynyl group

Harris 最初的目的是发展具有高流动性和宽加工窗口的用于微电子领域的材料,但是随着研究的进行,苯乙炔基封端的聚酰亚胺材料得到了更广泛的应用,尤其是在航空航天领域。如图 2 示出了几种常见的苯乙炔基封端剂,其中 3-苯乙炔基苯胺和 4-苯乙炔基苯胺(合成路线如图 3 所示)是最早开始研究,也是使用最为广泛的苯乙炔基封端剂,研究者使用这两种封端剂制备了多系列的聚酰亚胺以寻找兼具优异加工性能和固化后特定性能的材料。

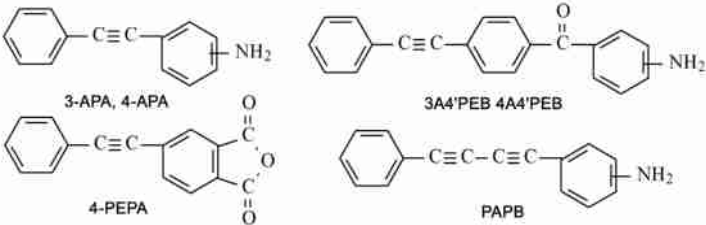


图 2 典型苯乙炔基封端剂的化学结构

Figure 2 Chemical structure of typical phenylethynyl end-capped agent

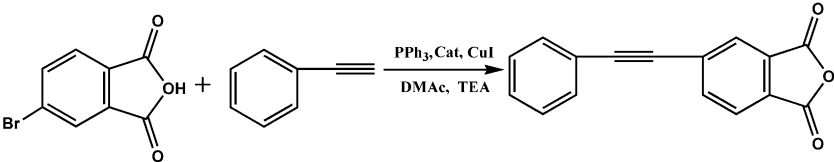


图 3 苯乙炔苯酐的典型合成路线

Figure 3 Typical synthesis pathway of PEPA

在制备苯乙炔基封端的聚酰亚胺时,使用均苯四酸二酐(PMDA)和 3,3',4,4'-联苯四酸二酐(BPDA)等刚性二酐单体,为获得良好的加工性能,很多研究者使用了二胺单体 1,3,3-APB,该单体使聚合物分子主链的柔顺性提高,加工性能改善。此外,低聚物的分子量对低聚物和固化后聚合物的性能起到很大影响,低分子量的低聚物与高分子量的低聚物相比具有低的起始 T_g ,低的熔体粘度,良好的加工性能,如果低聚物的 T_g 或者低聚物结晶区的熔融温度太高,会使低聚物加工性能劣化,同时低分子量低聚物交联后玻璃化转变温度高,耐热性能优异。

Paul 等^[7]使用 3-(3-苯乙炔基)苯胺为封端剂,与联苯四酸二酐和对苯二胺通过缩聚反应制备了可控分子量的苯炔基封端的聚酰亚胺树脂(见图 4)。树脂固化后的 T_g 达到了 277℃,常温下的拉伸强度 84.1MPa,模量 4.5GPa,伸长率 2.4%。Paul 等还合成了一种苯炔基封端的聚酰亚胺树脂(AF-2),其固化后的 T_g 为 275℃,常温下的拉伸强度 117.9MPa,模量 3.1GPa,伸长率 11%,其结构应该更加柔顺(或者分子量更大),由碳纤维增强的 AF-2 树脂基复合材料具有优异的力学性能。

为提高聚酰亚胺材料的使用温度,在第二代耐 371℃聚酰亚胺树脂的研究中,很多研究者使用了苯乙

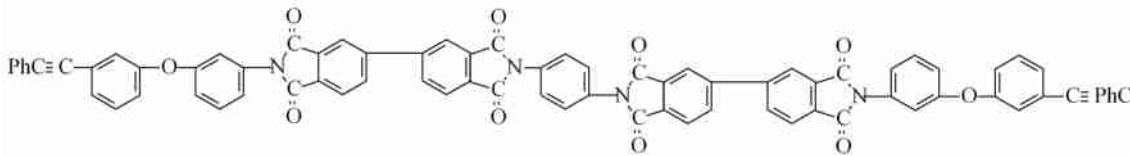


图 4 苯炔基封端聚酰亚胺树脂的化学结构

Figure 4 Chemical structure of polyimide resin end-capped with phenylethynyl group

炔基封端剂。Meyer 等^[8]使用 6FDA, p-PDA 和 3-苯乙炔基苯胺通过 PMR (Polymerization of Monomer Reactants)方法制备了酰亚胺的低聚物(如图 5 所示),该树脂体系在固化后其玻璃化转变温度为 382℃。此外他们^[9-10]还使用 4-苯乙炔基苯酐制备了其它几种聚合物,由于 4-苯乙炔基苯酐中的苯乙炔基需要在很高的温度下进行交联,因而 Harris 等^[11]将苯甲酰和三氟甲基等吸电子基团引入到苯乙炔基封端剂中苯乙炔基的对位,制备得到的低聚物可以在更低的温度下以更快的速度进行固化交联。

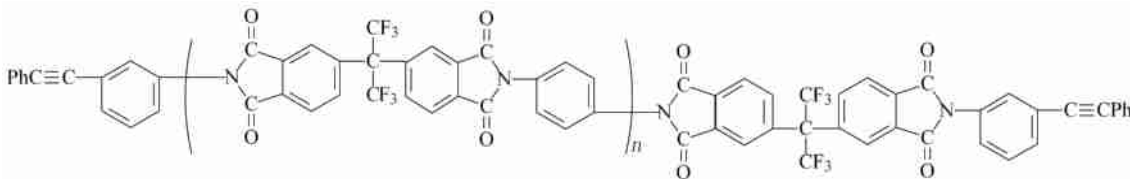


图 5 3-苯乙炔苯胺封端的聚酰亚胺树脂

Figure 5 Polyimide resin end-capped with 3-phenylethynylaniline

Terry 等^[12]使用 75mol% 的 6FDA, 25mol% 的 BPDA 以及对苯二胺,分别采用 4-苯乙炔苯酐,3-苯乙炔苯胺,NA 和对氨基苯乙烯作为封端剂制备了分子量为 3000 的低聚物,将固化后的聚合物在 371℃ 的空气下进行了热氧化失重的测试,结果表明 4-苯乙炔苯酐封端的聚合物具有最好的热氧化稳定性。

Chuang 等^[13]在 PMR-II 的基础上使用 4-苯乙炔基苯酐封端剂采用 PMR 方法制备了 HFPE 基体树脂, HFPE 相对于 PMR-II 具有更好的加工性能和热氧化稳定性,并可以采用溶剂辅助的树脂注射方法成型性能良好的缝合复合材料。碳纤维增强的 HFPE 复合材料在-254℃ 时以及经过-54~315℃ 的热循环后依然具有良好的力学性能,经过热循环后没有微裂纹的发生,复合材料在快速升温过程中也表现出了很好的抗分层和抗起泡能力。

20 世纪 90 年代初,美国政府实施了高速民用飞行器(HSCT, High-Speed Civil Transport)计划^[14,15], HSCT 计划制备长度在 100m 左右,可以容纳 300 名乘客,在 19km 的高度下,以 2570km/h 的速度飞行 9260km 距离的民用飞机。在这种速度下飞机表面材料会由于空气的摩擦而使温度上升到 160℃,对材料的长期耐温性能提出了苛刻要求。该计划具有巨大的市场潜力,年产值预计超过 45 亿美元,包括 NASA 在内的很多研究单位和大公司进行了该项目的系统研究工作。在选择可以满足 HSCT 计划中对复合材料和粘结剂性能要求的基体树脂时,苯乙炔基封端的预聚物和聚合物因其良好的加工性,高的使用温度和优异的热氧化稳定性受到广泛的关注,并成为首选材料。

HSCT 计划要求酰亚胺低聚物具有以下性能^[16]:可以以不同的形式(湿或干的单向预浸料,湿的织物以及粘结剂)进行加工;成型条件不能过于苛刻(太高的压力和温度);可成型结构复杂的部件;无毒且可以在室温下长期储存;可以使用不同的加工形式成型。而成型后的材料需要具有以下性能,良好的力学性能,长期的热稳定性和湿热等环境中的稳定性,经过应力下的热循环没有微裂纹的发生,在应力下具有良好的耐溶剂性能,最终部件具有可以接受的成本等。

最初 Hergenrother 等^[17-18]合成了简称为 PETI-1(Phenylethynyl terminated imide-1)的低聚物,该苯乙炔基封端的低聚物所使用的单体为 4-(3-氨基苯氧基)-4'-苯乙炔基苯甲酮、3,3',4,4'-二苯醚四酸二酐(ODPA)和 3,4'-ODA,其设计分子量在 3000~9000 之间,结构如图 6 所示。PETI-1 低聚物具有良好的加工性,在 350℃ 下固化 1h 后,玻璃化转变温度为 249℃ 在 0.34MPa 的压力下经过 350℃ 一个小时固化后,标准钛搭接的剪切试

样在室温下的拉伸剪切强度为 44.4MPa,在 177℃ 下为 34.5MPa,在空气中 177℃ 下热氧化 3 万小时后,试样在 177℃ 下的拉伸强度没有变化。碳纤维增强复合材料的开孔压缩强度室温下为 372MPa,而室温下冲击后的压缩强度为 302MPa。虽然 PETI-1 低聚物及其树脂基复合材料具有优异的性能,但是由于封端剂成本太高并且难以大量地获得 ODA 单体,因而 NASA 基本停止了 PETI-1 的研究工作。

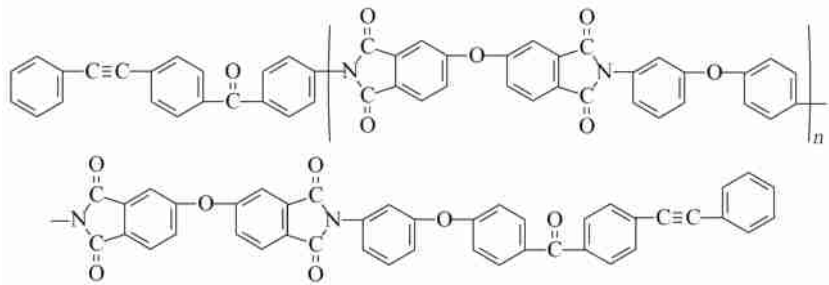


图 6 PETI-1 树脂的化学结构
Figure 6 Chemical structure of PETI-1 polyimide resin

同期,美国 NASA 的研究人员系统研究了 4-苯炔基苯酐封端的聚酰亚胺树脂的化学结构与成型工艺性能的关系,所研究的芳香族四酸二酐包括 PMDA、BTDA、BPDA 等及其混合物,芳香族二胺主要包括 *m*-PDA、*p*-PDA、3,4'-ODA、4,4'-ODA 和 1,3,3-APB 及其混合物^[19,20]。其中使用 BPDA、3,4'-ODA(0.85mol%)、1,3,3-APB(0.15mol%)和苯乙炔苯酐合成的计算分子量为 5000 的低聚物 PETI-5(见图 7)表现出良好的成型工艺性和热性能。

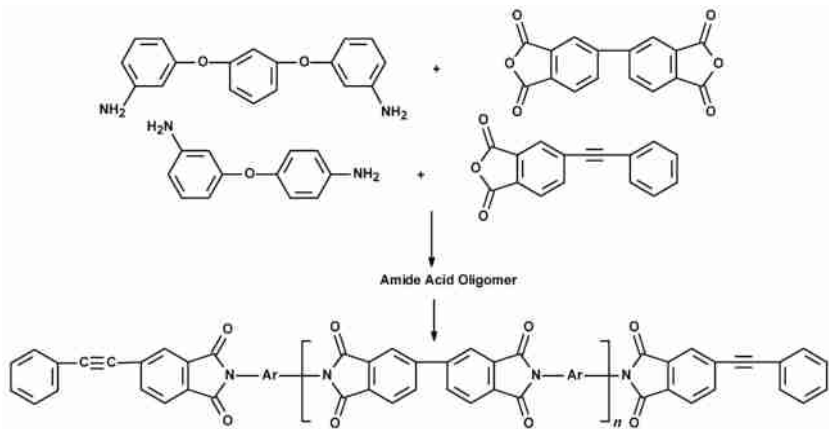


图 7 PETI-5 聚酰亚胺树脂的化学结构
Figure 7 Chemical structure of PETI-5 polyimide resin

PETI-5 低聚物的玻璃化转变温度在 209℃,熔融温度在 353℃,在 371℃ 下固化 1h 后的 T_g 为 270℃。制备得到的未经取向的 PETI-5 薄膜室温下的拉伸强度为 139.6MPa,模量 3.1GPa,伸长率为 32%;其在 177℃ 下的拉伸强度为 84.1MPa,模量 2.3GPa,伸长率为 83%,此外 PETI-5 具有高的临界应力释放速率, GIC 为 4.1kJ/m²。PETI-5 薄膜高的断裂伸长率和高断裂能量说明在实验所采用的固化条件下这些材料中苯乙炔端基的固化主要是通过线性链的增长,同时材料固化后良好的压力下的耐溶剂性能说明树脂体系发生交联反应。

Hergenrother 等^[21]对 IM7 纤维增强的 PETI-5 复合材料进行了详细的研究,他们采用不同的固化温度成型了由 A-阶段和 B-阶段预浸料制备的复合材料,发现 PETI-5/IM7 单向预浸带具有非常宽的加工窗口,不同的固化温度得到的复合材料都具有良好的力学性能,其中预浸带的制备是将 IM7 碳纤维与 PETI-5 的 NMP 树脂溶液复合,然后在 260-288℃ 之间进行 B 阶段的处理得到半结晶性的低聚物。一般情况下无定型的低聚物比半结晶的低聚物更有利于加工,这是由于它不需要在加工过程中升到很高的温度去熔融。

结晶区, PETI-1 基本是无定型的, 而 PETI-5 是半结晶性的, 最终的加工温度是 371°C , 压力为 $0.69\text{--}1.4\text{MPa}$ ^[22]。

PETI-5 在制备复合材料与粘结部件时具有良好的加工性能, 但是在成型更加复杂的结构时需要进一步改善加工性能。Hergenrother 等^[23]曾尝试通过加入一定比例的反应性添加剂, 一种由 1mol 3,5-二氨基-4'-苯乙炔基苯甲酮, 1mol 4-苯乙炔基苯酞和 1mol 苯酞反应制备的化合物, 降低了低聚物的熔体粘度, 改善了加工性, 而制备得到复合材料起始性能并没有出现下降。同时通过改变分子量, 加入苯乙炔基封端的反应性稀释剂, 使用 1,4-环己烯以及使用更柔性的二胺单体对 PETI-5 进行了改性, 得到了熔体粘度更低的树脂, 可以用于热熔涂层应用。

除应用于 HSCT 计划的苯乙炔基封端的酰亚胺低聚物外, 从造价和加工性的角度来衡量, 研究者使用 2,2-异丙基双(4-苯氧基-4'-苯酞)、4-苯乙炔基苯酞和不同含量的对苯二胺与间苯二胺制备得到的几种 Ultem 改性材料这一时期也受到了关注^[24]。

日本的研究人员^[25,26]利用非对称的 2,3,3',4'-BPDA 合成了非对称的芳香族无定形 TriA-PI (asymmetric aromatic amorphous-PI, TriA-PI) 系列聚酰亚胺树脂, 结构如图 8 所示。

相近分子量大小的 TriA-PI 树脂与 PETI-5 相比其低聚物熔体粘度更低, 固化后的玻璃化转变温度更高, 同时 TriA-PI 树脂具有良好的力学性能, 是一种十分具有发展潜力的耐高温基体树脂。

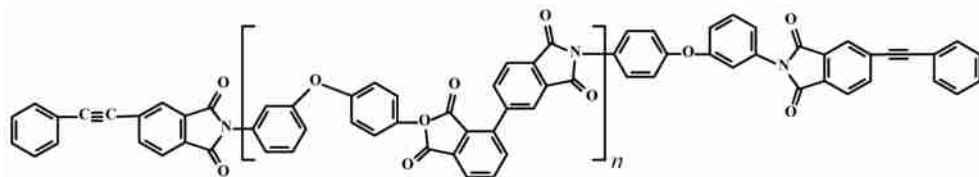


图 8 TriA-PI 的化学结构

Figure 8 Chemical structure of TriA-PI resin

HSCT 计划由于技术上的不成熟而在 1999 年中止, 但是为苯乙炔基封端聚酰亚胺材料的研究积累了丰富的数据库, 在 2000 年左右使用苯乙炔基封端剂制备适用于 RTM 成型的聚酰亚胺材料成为新的热点。Langley 研究中心的 Connell 等^[27,28]利用 4-苯乙炔基苯酞封端剂成功制备了可用于 RTM 成型的聚酰亚胺树脂, 其中最具代表性的是 PETI-298、PETI-330 和 PETI-375 (典型结构 PETI-330 如图 9 所示)。

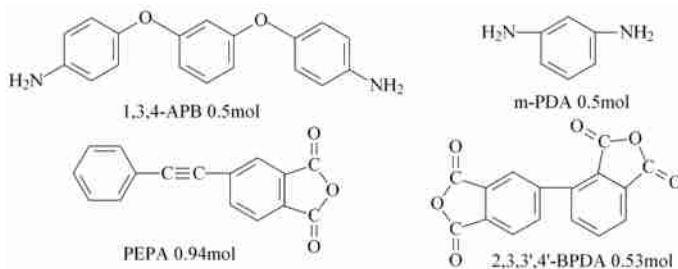


图 9 PETI-330 的化学组成

Figure 9 Chemical composition of PETI-330 polyimide resin

Connell 等的相关研究主要集中在通过改变主链的化学结构, 在不增加低聚物熔体粘度的情况下尽可能的提高低聚物固化后的 T_g , 以提高材料的使用温度^[29]。PETI-298、330 和 375 的设计分子量为 750 (不包括封端剂的分子量), 研究表明低聚物是混合物, 小分子量化合物存在有利于低的熔体粘度, 而苯乙炔基苯酞封端剂在小于 300°C 的高温下具有良好的熔体稳定性。目前美国 UBE 公司已经进行了 PETI-330 聚酰亚胺树脂的小批量商业化。在国内, 中科院化学所杨士勇等开展了适用于 RTM 成型聚酰亚胺树脂的研究工作, 并取得相当进展, 关键单体的合成等均已实现批量化生产, 进一步的工作还在进行中, 此外长春应化所的丁孟贤等也对使用苯乙炔基苯酞封端的适用于 RTM 成型的聚酰亚胺进行了研究。

为提高苯乙炔基封端聚酰亚胺的交联密度, Hergenrother 等合成了含有两个苯乙炔基团的封端剂, 在 PETI-1 的基础上合成了设计分子量为 9000 的低聚物, 但是固化后薄膜的力学性能和断裂韧性与 PETI-1 十分相近, 玻璃化转变温度提高了 8°C , 两个苯乙炔基团的引入基本上没有提高聚合物的交联密度, 原因可能在于设计分子量为 9000 的低聚物链段主要控制了聚合物的性能。

Tour 等合成了 1,2-双苯乙炔基乙烯和 1,2-双苯乙炔基苯, 前者可以形成聚苯^[30], 而后者可以形成聚萘^[31], 它们主要是用于制备电子用材料, 到目前为止可能只得到了分子量较低的非线性聚合物, 也没有任何关于物理性能的报道。使用 1,3-二氨基-4'-苯乙炔基苯酮可以合成侧基或者侧基与链端都含有苯乙炔基团的酰亚胺低聚物^[32,33]。

3 苯乙炔基封端聚酰亚胺的固化交联

苯乙炔基团的交联反应十分复杂^[34], 很多研究者认为苯乙炔基团热交联时形成多烯结构^[19,35]。通常认为首先是苯乙炔基团的碳碳叁键打开, 然后通过自由基反应使链增长, 在链增长过程中, 可能伴随着双键之间的进一步反应。美国 Connecticut 大学的 Fang 对使用 C-13 标记的乙炔基模型化合物以及 PEPA 封端低聚物的交联机理进行了详细的研究^[36,37], 并对低聚物固化程度和玻璃化转变温度, 固化温度时间的关系进行了研究。研究表明模型化合物与低聚物的反应活化能和反应级数有一定差别; 而苯乙炔在固化中的交联存在几种可能, 乙炔与乙炔之间的加成交联反应, 乙炔基之间的链延长反应, 乙炔之间的三聚四聚反应, 乙炔同烯之间的交联支化反应等。通过对固化样品的分析发现产物双键的含量由 8.3% 增加到 88.2%, 而单键由 0% 增加到 8.0%, 这表明固化过程中叁键之间加成生成双键的反应是主要的, 而双键之间或叁键与共轭叁键之间加成反应生成单键的过程为次要的。

根据 PETI-5 薄膜高的断裂伸长率和模塑料高的断裂能量可以知道其交联密度相当低, Hinkley 等^[38]用橡胶弹性理论进行了模拟, 设计分子量为 5500 的低聚物在 371°C 固化 1h 后交联点之间的分子量为 23000 左右, 这表明很少的链端发生了交联。

苯乙炔基团的热固化反应主要是通过自由基反应, 其在空气中的固化速度大于在惰性气体中的反应速度并且在空气中固化的聚合物的 T_g 要高于在惰性气体中或者与空气很少接触的情况下固化的聚合物, Hergenrother 等的研究表明 PETI-5 在 DSC 坩锅中 350°C 固化 1h 后聚合物的 T_g 为 249°C , 而在空气中 350°C 固化 1h 后的 PETI-5 薄膜其 T_g 为 270°C 。4-苯乙炔基苯酮合成过程中残留的钼会使低聚物的交联温度降低, 交联速度加快, 此外其它有机金属化合物也起到类似的作用, 但是这会降低材料的长期热氧化稳定性。Scola 等^[36]通过红外和 DSC 的研究表明其模型化合物的反应级数为 1, 而 PETI-5 固化反应的前 90% 其固化反应级数为 1, 随后的反应级数为 1.5, 并在 PETI-5 的固化交联反应过程中形成多烯, 随后多烯参与进行了更为复杂的环化和交联反应。

苯乙炔基团的交联温度与苯乙炔的位置, 基团的密度等相关。Johnstone 等^[11]利用 PEPA 及其衍生物代替 NA 用于 PMR-II, 并研究了树脂的热性能、固化温度及粘结性能, 发现若封端剂上含有吸电子基团会促进交联, 此外聚合物同模型化合物的交联产物有所不同, 在氮气和空气中的交联情况不同, 在空气中交联的速度更快, 产物的玻璃化转变温度更高。Schorzman 等^[39]研究了含有萘环结构的苯乙炔基封端剂 NEPA, 并对模型化合物的交联动力学进行了研究, 发现 NEPA 的热交联活化能比 PEPA 约低 2.5kcal/mol , 交联温度低 30°C , 而两者的交联过程和产物的耐热氧化稳定性相似。Hawthorne 等^[40]在苯乙炔基封端的酰亚胺低聚物中通过双(4-氨基苯硫基)引入二氧化硫降低了固化的温度和时间, 低聚物可以在 250°C 引发固化反应转化成线型的热塑性聚合物, 然后在 320°C 下形成交联的聚合物。

PETI-5 树脂基复合材料的加工工艺相对于 PMR-15 更为简易, 但是需要经过 371°C 高温下的步骤, 因而对设备提出了较高的要求, Scola 等^[41]对采用微波固化 PETI-5 的方法进行了研究, 但是该方法的局限性很大。此外 Connell 等^[42]对微波合成和固化的 PETI-298 基体树脂和复合材料也进行了研究, 希望在一定程度上可以降低成本。研究结果表明采用微波固化合成的酰亚胺低聚体其 GPC 数值与常规方法基本相同, 而力学性能除高温下的弯曲强度有所降低外其它相近。

虽然对于苯乙炔端基固化交联反应的机理进行了大量研究,但是到目前为止没有得到确切的结果^[43]。在实际的苯乙炔基封端聚酰亚胺的固化过程中其产物与模型化合物有很大的区别,同时固化的条件也影响产物。此外没有任何研究结果说明苯乙炔基封端聚合物的力学性能与固化反应温度与时间的关系。

3 苯乙炔基封端聚酰亚胺材料的发展趋势

苯乙炔基封端的聚酰亚胺具有优异的性能和良好的加工性能,经过 20 多年的发展在航空、航天、电子等领域得到越来越广泛的应用,是当前耐高温聚酰亚胺材料研究的热点之一,目前除美国外,中国和日本也加大了对苯乙炔基封端聚酰亚胺材料的研究力度。根据对近年来聚酰亚胺材料和苯乙炔基封端聚酰亚胺材料发展的分析和总结,作者认为苯乙炔基封端聚酰亚胺的研究今后将集中在以下几个方面:

1. 对苯乙炔基封端剂及相关单体的合成深入研究,降低单体的制备成本,实现大规模的批量化生产;
2. 进一步开展适用于 RTM 成型聚酰亚胺树脂的研究工作,明晰聚合物结构与性能的关系,降低材料成本,实现树脂的商品化,扩大应用领域的深度和广度;
3. 深入考察苯乙炔基封端聚酰亚胺材料在 371℃ 及以上温度时的性能,希望获得可在 371℃ 高温下长期使用的树脂基复合材料;
4. 加强对作为高温胶粘剂使用的苯乙炔基封端的聚酰亚胺材料的研究,提高胶粘剂的使用温度和高温下的粘结强度;
5. 对苯乙炔基封端聚酰亚胺材料的固化交联机理深入研究以获得更有效控制热固化工艺的方法。

参考文献:

- [1] Meador M A. Ann Rev Mater Sci, 1998, 28: 599~630.
- [2] Landis A L, Bilow N, Boschan R H. Polym Prep, 1974, 15(2): 537~541.
- [3] Bilow N. USP 3845018. 1974.
- [4] Lee C Y C. National SAMPE Symposium and Exhibition (Proceedings), 1985, 30: 1665~1671.
- [5] Harris F W, Pamidimukkala A, Gupta R. Poly Prep, 1983, 24(2): 324~325.
- [6] Harris F W, Pamidimukkala A, Gupta R. J Macromol Sci, 1984, A21: 1117~1135.
- [7] Paul C W, Schultz R A, Eenelli S P. USP 5138028. 1992
- [8] Meyer G W, Jayaraman S, McGrath J E. Poly Prep, 1993, 34(2): 540.
- [9] Meyer G. W, Glass T E. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1995, 32: 2141~2149.
- [10] McGrath J E. USP 5493002. 1996.
- [11] Johnstone J A, Li F M, Harris F W. Polymer, 1994, 35: 4865~4872.
- [12] Takekoshi T, Terry J M. Polymer, 1994, 35(22): 4874~4880.
- [13] Chuang K C, Tsotsis T K. High Perform Polym, 2003, 15(4): 459~472.
- [14] Welge H R, Antani D L. SAE (Society of Automotive Engineers) Transactions, 1990, 99(1): 1816~1823.
- [15] Wilhite A, Shaw R J. Aerospace AM, 1997, 35Z(8): 24.
- [16] Hergenrother P M. High Perform Polym, 2003, 15(1): 3~45.
- [17] Bryant R G, Jensen B J, Hergenrother P M. Polym Prep, 1993, 34(1): 566.
- [18] Bryant R G, Jensen B J, Hergenrother P M. J Appl Polym Sci, 1996, 59(8): 1249~1254.
- [19] Hergenrother P M, Smith J G. Polymer, 1994, 35(22): 4857~4864.
- [20] Hergenrother P M. USP 5567800. 1996.
- [21] Hergenrother P M, Rommel M L. International SAMPE Symposium and Exhibition (Proceedings), 1996, 41(2): 1061~1072.
- [22] Hou T H, Jensen B J, Hergenrother P M. J Compos Mater, 1996 30(1): 109~122.
- [23] Connell J W, Smith Jr J G, Hergenrother P M. High Perform Polym, 2000, 12(2): 323~333.
- [24] Meyer G W, Tan B, McGrath J E. High Perform Polym, 1994, 6(4): 423~435.
- [25] Yokota R, Yamamoto S, Yano S. High Perform Polym, 2001, 13(2): 61~72.
- [26] Ogasawara T, Rikio R. Adv Compos Mater 2002, 11(3): 277~286.

(下转第 102 页)

Progress in Study of Crystallization Behavior of Polyamide 6/Clay Nanocomposites

LIU Ming-hua^{1,2}, CHEN Guang-ming¹, QI Zong-neng¹, MA De-zhu^{1,3}, LIU Xiao-ming², MA Yong-mei^{*1}

(¹ Laboratory of New Materials, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry,

The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;

² The College of Chemical Engineering and Materials, Dalian Institute of Light Industry, Dalian 116034, China;

³ Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Due to the nucleate of clay and confined space formed by the silicate layers, crystallization behavior of polyamide 6/clay nanocomposites (PA⁶CN) is greatly different with polyamide(PA⁶), which attracts widely interests. Here, recent studies of the basic character, effect of thermal treatment, processing on the crystallization and the crystallization kinetics of PA⁶CN have been reviewed.

Key words: Crystallization behavior; Polyamide 6; Nanocomposites; Clay

(上接第 42 页)

[27] Smith Jr J G, Connell J W, Hergenrother P M. International SAMPE Symposium and Exhibition (Proceedings), 2001, 46(1): p510~521.

[28] Smith Jr J G, Connell J W, Hergenrother P M. J Compos Mater. 2002, 36(19): 2255~2265.

[29] Smith Jr J G, Connell J W, Hergenrother P M. Macromol Symp. 2003, 199: 401~418.

[30] Tour J M, John J A. Polym Prep, 1993, 34(2): 372.

[31] Morgan A B, Tour J M. Macromolecules, 1998, 31(9): 2857~2865.

[32] Connell J W, Smith Jr J G, Hergenrother P M. High Perform Polym, 1997, 9(3): 309~321.

[33] Smith Jr J G, Connell J W, Hergenrother P M. Polymer, 1997, 38(18): 4657~4665.

[34] Hinkley J A. J Adv Mater-Covina, 1996 27(3): 55~59.

[35] Hergenrother P M. Macromolecules, 1981, 14(4): 898~904.

[36] Fang X M, Rogers D F, Scola D A. J Polym Sci Pol Chem, 1998, 36(3): 461~470.

[37] Fang X M, Xie X Q, Simone C D. Macromolecules, 2000, 33(5): 1671~1681.

[38] Hinkley J A, Jensen B J. High Perform Polym, 1996, 8(4): 599~605.

[39] Schorzman D A, Wright M E. Polym Prep, 2000, 41(1): 121~122.

[40] Hawthorne D G, Hodgkin J H, Morton T C. High Perform Polym, 1999, 11(1): 15~26.

[41] Fang X F, Hutcheon R, Scola D A. J Polym Sci Pol Chem, 2000 38 (14): 2526~2535.

[42] Smith Jr J G, Connell J W, Li C J. 36th International SAMPE Technical Conference, 2004: 115~127.

[43] Connell J W, Smith Jr J G, Hergenrother P M. J Macromol Sci - Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics, 2000, 40 (2): 207~230.

Recent Advances in the Development of Phenylethynyl Terminated Polyimides

CHEN Jian-sheng^{*}, ZUO Hong-jun, YANG Hai-xia, TAO Zhi-qiang, FAN Lin, YANG Shi-yong

(The Laboratory of Advanced material, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: Aromatic polyimides are widely used during the last twenty years, especially phenylethynyl terminated polyimide because of their excellent properties. Recent advances in the development of phenylethynyl terminated polyimides are presented. In addition, relationship of chemical structure, synthesis and properties were also analyzed.

Key words: Phenylethynyl terminated polyimide; Structure and properties; Thermal properties