

• 综述 •

## 热固性聚酰亚胺树脂研究进展

孟祥胜<sup>1</sup>, 柯红军<sup>2</sup>, 阎敬灵<sup>1</sup>, 王献伟<sup>1</sup>, 王震<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201; 2. 航天特种材料及工艺技术研究所, 北京 100074)

**摘要:**热固性聚酰亚胺树脂具有优异的耐热性能、力学性能、介电性能及成型工艺性, 以其制备的复合材料广泛应用于航空航天等领域。本文主要根据树脂封端剂化学结构的不同而分类综述了降冰片烯封端、苯乙炔基封端及其他封端的聚酰亚胺研究进展和基本应用情况, 并对其未来发展方向进行了展望。

**关键词:**热固性聚酰亚胺; 封端剂; 结构与性能; 进展

## Recent Progress in Thermosetting Polyimides Resins

MENG Xiang-sheng<sup>1</sup>, KE Hong-jun<sup>2</sup>, YAN Jing-ling<sup>1</sup>, WANG Xian-wei<sup>1</sup>, WANG Zhen<sup>1\*</sup>

(1. Laboratory of Polymers and Composites, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China;

2. Aerospace Institute of Special Materials and Technology, Beijing 100074, China)

**Abstract:** Thermosetting polyimides have been widely used in aerospace due to their excellent high temperature resistance, mechanical properties, dielectric properties and processability. Herein, the research progress and application in thermosetting polyimides including norbornene-endcapped polyimides, phenylethynyl-endcapped polyimides and other varieties of thermosetting polyimides were reviewed systematically and the research trends in this field were proposed.

**Keywords:** Thermosetting polyimides; End-capping reagents; Structure and property; Progress

先进树脂基复合材料具有高比强度和比模量、抗疲劳、耐腐蚀、可设计性强、便于大面积整体成型等特点, 广泛应用于航空航天、武器装备、高端交通运输、电子工业等高科技领域<sup>[1~3]</sup>。自 20 世纪 70 年代以来, 随着航空航天飞行器的飞行速度越来越快, 其复合材料制品对于基体树脂的耐高温要求也在不断提升。热固性聚酰亚胺树脂作为耐高温等级最高的树脂之一, 长期使用温度可达 400 °C, 短期使用温度可达 550 °C。由于其具有优异的热氧稳定性、力学性能、介电性能及良好的成型工艺性而逐渐成为耐高温复合材料领域最主要

的基体树脂之一。目前研究和应用较为广泛的热固性聚酰亚胺树脂主要包括降冰片烯封端和苯乙炔基封端的聚酰亚胺<sup>[4,5]</sup>, 其相应的复合材料成型工艺根据树脂结构的不同而变化, 主要有模压、热压罐、缠绕、树脂传递模塑等。热固性树脂的传统分类是根据复合材料的耐热等级不同大致分为第一代(280~315 °C)、第二代(315~370 °C)、第三代(370~426 °C)和第四代(426~500 °C)等。本文则主要从树脂的化学结构, 重点是从封端剂种类的不同进行叙述, 介绍了近些年来国内外在热固性聚酰亚胺领域的研究现状及发展趋势。

聚酰亚胺专辑; 收稿: 2022-11-30; 修回: 2023-03-08

基金项目: 浙江省重点研发计划(2021C1126), 浙江省领军型创新创业团队(2021R01005), 中科院重点部署项目(KGFZD-145-22-12)

作者简介: 孟祥胜(1978-), 男, 博士, 高级工程师, 主要从事热固性聚酰亚胺树脂研究

\* 通讯联系人: 王震(1973-), 男, 博士, 研究员, 主要从事高性能树脂及复合材料研究。E-mail: wz@nimte.ac.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.08.010

## 1 降冰片烯封端聚酰亚胺

20 世纪 70 年代初,为克服热塑性聚酰亚胺本征性的不溶不熔,难于加工成型的技术难题,美国 NASA Lewis 研究中心成功开发了 PMR-15 热固性聚酰亚胺树脂,其采用 3, 3', 4, 4'-二苯酮四甲酸二酐(BTDA)、降冰片烯二酸酐(NA)和 4, 4'-二氨基二苯甲烷(MDA),以甲醇为溶剂通过 PMR 方法(polymerization of monomer reactants *in situ*)制得的低黏度高固含量的单体混合物溶液,其计算分子量为 1500 g/mol。主要用于飞机发动机、火箭外壳、轴承、导弹尾翼、机翼和雷达罩等耐高温复合材料的研制,其复合材料长期使用温度可达 316 ℃,被认为是用途最广泛的热固性聚酰亚胺<sup>[6,7]</sup>。然而由于初期设计的树脂结构中使用了具有潜在强烈致癌性的 MDA 单体,美国的相关机构随后开展了大量的改性研究。例如采用环境友好和柔性链段的 3, 4'-二氨基二苯醚(3, 4'-

ODA)替代 MDA,可以降低树脂毒性和提升树脂流动性,但同时也降低了材料的高温机械性能<sup>[8,9]</sup>。研究证明高温下 PMR-15 中 MDA 的亚甲基被氧化产生更多的碳-氧交联点位进而发生热氧化交联,并与封端剂降冰片烯协同交联固化<sup>[10]</sup>,使得复合材料在高温下仍然保持优良的储能模量。最近美国的 La Scala 等开发了一系列 MDA 的衍生物(如图 1 所示),研究了基于这些新型二胺的 PMR 树脂的结构-性能-毒性的构效关系(如表 1 所示)。结果发现采用 4, 4'-亚甲基双(2-甲基苯胺)替代 MDA 后所得到的树脂综合性能与 PMR-15 相当,同时具有更低的毒性,显示出较广阔的应用前景<sup>[11]</sup>。

PMR-15 树脂仅仅满足了当时航空领域对 316 ℃长期使用的要求,但其韧性和长期热氧化稳定性还不够理想。为进一步提升聚酰亚胺复合材料的耐热等级,美国空军材料实验室和 NASA 进一步优化了树脂结构及分子量大小,采用

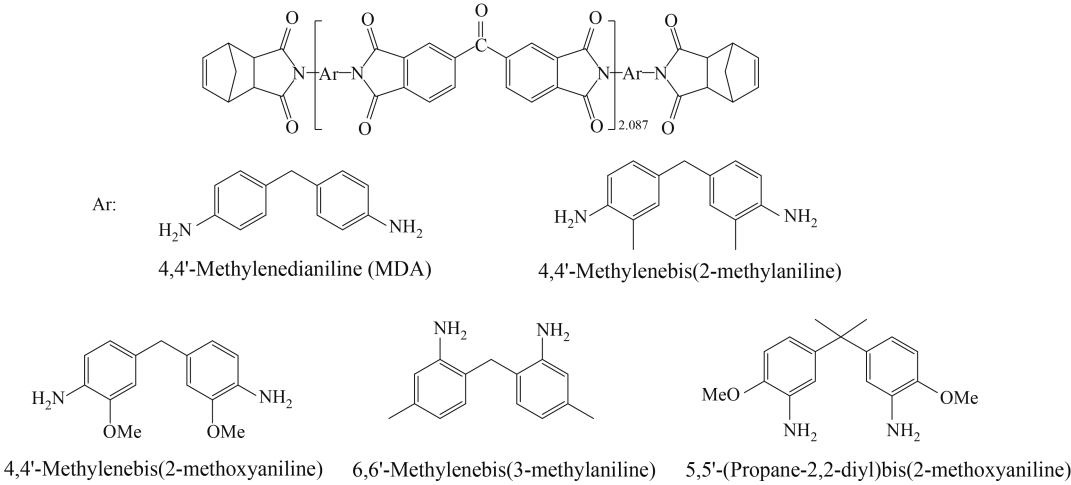


图 1 PMR-15 及其改进型聚酰亚胺树脂分子结构<sup>[11]</sup>

Figure 1 The molecular structures of PMR-15 and improved resins<sup>[11]</sup>

表 1 二胺毒性及其酰亚胺低聚物与固化物基本性能<sup>[11]</sup>

Table 1 The toxicity of diamines and the properties of the imide oligomers and thermosets<sup>[11]</sup>

| Diamines                                       | Daphnia LC50/<br>(mg•L <sup>-1</sup> ) | Oligoimides complex<br>viscosity (η) at<br>250 ℃/(Pa•s) | Cross-linked polyimides |                |        |
|------------------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------|----------------|--------|
|                                                |                                        |                                                         | Moisture<br>uptake/wt%  | T <sub>g</sub> |        |
|                                                |                                        |                                                         |                         | E'/℃           | tanδ/℃ |
| MDA                                            | 1. 41                                  | 1. 0×10 <sup>5</sup>                                    | 4. 3                    | 351            | 374    |
| 4, 4'-Methylenebis(2-methylaniline)            | 3. 45                                  | 5. 0×10 <sup>5</sup>                                    | 4. 0                    | 335            | 373    |
| 4, 4'-Methylenebis(2-methoxyaniline)           | 1. 83                                  | 8. 0×10 <sup>2</sup>                                    | —                       | —              | —      |
| 6, 6'-Methylenebis(3-methylaniline)            | 3. 45                                  | —                                                       | 4. 1                    | 327            | 345    |
| 5, 5'-(Propane-2, 2-diyl)bis(2-methoxyaniline) | 1. 82                                  | —                                                       | —                       | 289            | 306    |

4, 4'-(六氟异亚丙基)二邻苯四甲酸二酐(6FDA)、对苯二胺(*p*-PDA)及 2, 2'-二甲基联苯二胺(DMBZ)等单体开发了 PMR-II-50、AFR-700B 和 DMBZ-15 等高温高韧聚酰亚胺树脂,其结构组成及热性能如表 2 所示。表 3 概括了树脂固化物在 371 ℃ 下热氧老化性能。由数据可知,相比于 PMR-15,PMR-II-50 和 AFR-700B 树脂固化物在 371 ℃ 下热氧老化 100 h 后的失重率仅为 5.0%和 6.4%,表现出较优异的高温热氧稳定性,满足了复合材料在 350~371 ℃ 的耐温要求,进而

成功应用于发动机导向叶片衬套、多用途喷管、球形收敛调节片及导弹天线罩、弹体等部件的研制<sup>[12~15]</sup>。此类树脂虽然也可采用热压罐工艺制备复合材料制品,但由于预聚物的相对分子量从 1500 g/mol 逐步增加到 5000 g/mol,而且主链中 *p*-PDA 等刚性结构单元的引入虽提高了耐热性,但使得树脂流动性大幅降低,最终导致复合材料加工变得非常困难。孔隙率居高不下,限制了树脂进一步的应用。

表 2 PMR 型聚酰亚胺树脂结构及热性能

Table 2 The structures and thermal properties of PMR polyimide resins

| Resin                       | Compositions of resins |               |        | Monomer molar ratio | Glass transition temperatures ( $T_g$ ) |                               |
|-----------------------------|------------------------|---------------|--------|---------------------|-----------------------------------------|-------------------------------|
|                             | Dianhydride            | Diamine       | Endcap |                     | $E'/^{\circ}\text{C}$                   | $\tan\delta/^{\circ}\text{C}$ |
| PMR-II-50 <sup>[12]</sup>   | 6FDA                   | <i>p</i> -PDA | NA     | 8.9 : 9.9 : 2       | 346                                     | 421                           |
| AFR-700B <sup>[13,14]</sup> | 6FDA                   | <i>p</i> -PDA | NA     | 8 : 9 : 1           | 400                                     | —                             |
| DMBZ-15 <sup>[5]</sup>      | BTDA                   | DMBZ          | NA     | 2 : 3 : 2           | 414                                     | 430                           |

表 3 树脂固化物在空气氛围 371 ℃ 下的热失重<sup>[14]</sup>

Table 3 The weight loss of cured resins at 371 ℃ in air<sup>[14]</sup>

| Resin     | Weight loss (371 ℃)/wt% |      |      |       |
|-----------|-------------------------|------|------|-------|
|           | 25 h                    | 50 h | 75 h | 100 h |
| PMR-15    | 5.7                     | 8.3  | 12.5 | 17.1  |
| PMR-II-50 | —                       | —    | —    | 5.0   |
| AFR-700B  | 1.6                     | 3.1  | 4.6  | 6.4   |

20 世纪科技部 863 第一期计划就开展了 PMR 型聚酰亚胺树脂研究。代表性的树脂有中国科学院化学研究所的 KH-304、北京航空材料研究院的 LP-15 和北京航空制造工程研究所的 BMP-316 等,着重从提升树脂韧性和环境安全性方面进行改进,如采用双酚 A 型二苯醚二胺(BAPP)替代 MDA,或采用乙醇替代毒性较大的甲醇,其整体工艺和性能方面接近或达到美国同类 PMR-15 产品的水平<sup>[16,17]</sup>。航空工业复合材料技术中心将 BMP-316 复合材料成功应用于航空发动机外函机匣的制造,并实现了批量生产。相对于钛合金 TC4,实现了航空发动机外函机匣有效减重 30%以上<sup>[5]</sup>。

而针对更高耐温的聚酰亚胺树脂的溶解问题,中国科学院长春应用化学研究所的丁孟贤研究员以 1,4-二氧六环为溶剂,采用改进的 PMR 方法开发了基于 3, 4, 3', 4'-联苯四甲酸二酐

(4, 4'-BPDA)和 3, 4, 3', 4'-二苯醚四甲酸二酐(4, 4'-ODPA)的 PMR 型聚酰亚胺树脂,树脂固化物及其复合材料在空气中 371 ℃ 老化 100 h 后热失重均不高于 2%。由于采用了溶解性更好的二氧六环溶剂,并且通过加热聚合,一定程度增加了树脂的预聚程度,使得树脂溶液中游离胺的含量大大降低,储存稳定性大幅度提高<sup>[18,19]</sup>。中国科学院化学研究所则采用 BTDA、6FDA、4, 4'-(三氟苯基亚乙基)二邻苯四甲酸二酐(3FDA)、2, 3, 3', 4'-联苯四甲酸二酐(3, 4'-BPDA)等单体开发了耐 350 ℃ 以上 KH-305、KH-306、KH-307 等 PMR 型聚酰亚胺树脂,其碳纤维复合材料玻璃化转变温度最高可达 476 ℃,在 450 ℃ 下的弯曲强度>400 MPa,显示出良好的高温应用前景<sup>[20,21]</sup>。北京航空制造工程研究所则采用刚性二酐、二胺及采用有机-无机纳米杂化改性等策略开发了 BMP-350、BMP-420 等 PMR 型聚酰亚胺树脂,其长期使用温度>350 ℃,综合性能分别达到了美国 PMR-II、DMBZ-15 树脂的技术水平<sup>[22,23]</sup>。

2 苯乙炔基封端聚酰亚胺

苯乙炔基封端聚酰亚胺是目前研究的最为充分、应用最广的一类热固性聚酰亚胺树脂。研究发现,相较于降冰片烯封端的聚酰亚胺,苯乙炔基封端的聚酰亚胺的优点主要体现在以下几个方

面:(1)苯乙炔基固化温度在 350~370 ℃,高出降冰片烯固化温度近 100 ℃,有效拓宽了树脂的加工窗口;(2)苯乙炔基固化反应是通过其热诱导产生的自由基引发,固化过程无小分子挥发物产生,适合制备低孔隙率复合材料;(3)苯乙炔基封端的聚酰亚胺树脂在热交联时主要形成多烯,进而衍生为多环芳烃结构,使得树脂固化物具有优异的热稳定性;(4)由于苯环位阻的原因,苯乙炔基封端的聚酰亚胺可通过优化固化条件调控其交联密度,进而可以得到韧性较好的热固性材料<sup>[24,25]</sup>。表 4 总结了国内外主要的苯乙炔基封端的聚酰亚胺树脂类型、牌号、结构与性能。

2.1 以对称性二酐为基础的聚酰亚胺树脂

20 世纪 80 年代,美国研究人员开始系统研究

以苯乙炔基封端的聚酰亚胺树脂。在高速民用飞行器(high speed civil transportation,HSCT)计划支持下,NASA Langley 研究中心开发出了 PETI-5 基体树脂,分子结构如图 2 所示。树脂长期使用温度达到 177 ℃,断裂伸长率高达 83%<sup>[26,27]</sup>。

NASA 的 Chuang 等随后将 PMR-II-50 中的封端剂降冰片烯单甲酯用苯乙炔基苯二酸单甲酯代替,采用同样合成方法得到了 HFPE-50 树脂,与 PMR-II-50 树脂相比,HFPE 系列树脂具有更优异的热氧化稳定性和成型工艺,并且其碳纤维复合材料在经过-54~315 ℃的热循环后依然具有优异的机械性能,没有微裂纹产生<sup>[28]</sup>。AFR-PEPA-4 则是美国空军材料实验室在 HFPE 系列树脂基础上将聚合度调整为 4 并采用热亚胺化方

表 4 国内外苯乙炔基封端聚酰亚胺树脂结构及性能

Table 4 The structures and properties of phenylethynyl-terminated polyimide resins at home and abroad

| Type      | Resin                     | Compositions of resins |                                    |        | Calc. $M_n$ /<br>(g/mol) | $\eta_{min}$ /<br>(Pa·s)     | $T_g$ of cured<br>resins/℃ |
|-----------|---------------------------|------------------------|------------------------------------|--------|--------------------------|------------------------------|----------------------------|
|           |                           | Dianhydride            | Diamine                            | Endcap |                          |                              |                            |
| Amic acid | PETI-5 <sup>[24]</sup>    | 4, 4'-BPDA             | 1, 3, 3-APB(15%)<br>3, 4'-ODA(85%) | PEPA   | 5000                     | 6000                         | 270 (tanδ)                 |
|           | TriA-PI <sup>[33]</sup>   | 3, 4'-BPDA             | 4, 4'-ODA                          | PEPA   | 2500                     | 200                          | 343 (tanδ)                 |
| PMR       | HFPE-50 <sup>[28]</sup>   | 6FDA                   | <i>p</i> -PDA                      | PEPA   | 5000                     | —                            | 381 (tanδ)                 |
|           | YHM-500 <sup>[4,37]</sup> | 3, 4'-BPDA             | MDA                                | PEPA   | 1500                     | 180                          | 400 (tanδ)                 |
| Imide     | AFR-PE-4 <sup>[29]</sup>  | 6FDA                   | <i>p</i> -PDA                      | PEPA   | 2500                     | —                            | 445 (tanδ)                 |
|           | PETI-330 <sup>[35]</sup>  | 3, 4'-BPDA             | 1, 3, 4-APB(50%),<br>1, 3-PDA(50%) | PEPA   | 750                      | 0.06~0.9<br>(280 ℃ for 2 h)  | 330 ( <i>E'</i> )          |
|           | PETI-375 <sup>[36]</sup>  | 3, 4'-BPDA             | 1, 3, 4-APB(50%),<br>TFMB(50%)     | PEPA   | 750                      | 0.10~0.40<br>(280 ℃ for 2 h) | 375 ( <i>E'</i> )          |
|           | PI-9731 <sup>[39]</sup>   | 3, 4'-BPDA             | 3, 4'-ODA(50%),<br>4, 4'-ODA(50%)  | PEPA   | 750                      | 0.05~0.90<br>(280 ℃ for 2 h) | 410 (tanδ)                 |
|           | RTM250-PI <sup>[41]</sup> | 3, 4'-ODPA             | 1, 3, 3-APB(50%),<br>TFMB(50%)     | PEPA   | 900                      | 0.10~0.25<br>(250 ℃ for 2 h) | 350 (tanδ)                 |

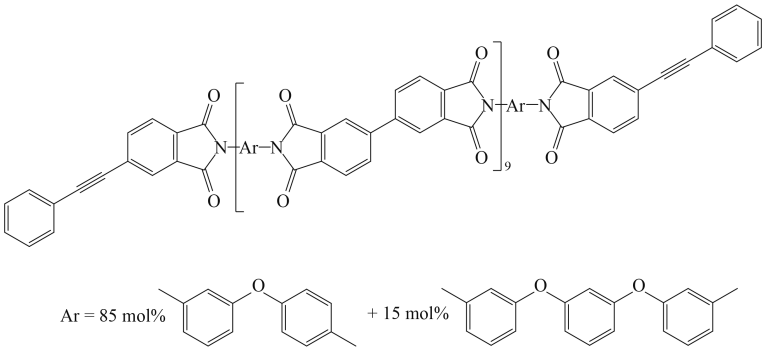


图 2 PETI-5 聚酰亚胺树脂分子结构<sup>[27]</sup>

Figure 2 The molecular structure of PETI-5<sup>[27]</sup>

法制得的聚酰亚胺树脂(图 3),其碳纤维复合材料在 B-2 隐身轰炸机机身尾缘蒙皮的制造上得到应用<sup>[29]</sup>。

2.2 以不对称性二酐为基础的聚酰亚胺树脂

20 世纪 90 年代以来,中国科学院长春应用化学研究所丁孟贤研究员率先在国内开展和报道了苯乙炔基封端的热固性聚酰亚胺树脂<sup>[30]</sup>,但由于初期树脂结构设计采用了对称性的联苯二酐单体,其熔体黏度较大,加工性能有待进一步提升。随后,在国家自然科学基金重点项目支持下系统研究了基于各种二酐如二苯酮二酐、硫醚四酸二酐、单醚酐等的聚酰亚胺树脂结构与性能之间的关系。获得基本规律如下:基于不对称结构二酐制备的聚酰亚胺都具有更低的熔体黏度、更高的玻璃化转变温度、更好的溶解性以及相当的机械性能<sup>[31,32]</sup>。与此同时,日本的 Yokota 等采用 3, 4'-BPDA 开发了无定型-芳香非对称-加成型(amorphous, asymmetric, and addition type)聚酰亚胺树脂 TriA-PI(图 4),其中聚合度为 4.5 的低聚物综合性能优于 NASA 开发的 PETI-5 树脂<sup>[33]</sup>。

NASA 的 Hergenrother 等则基于 3, 4'-BPDA 开发了可用于树脂传递模塑工艺(RTM)成型的聚酰亚胺树脂 PETI-330 和 PETI-375<sup>[34~36]</sup>。国内方面,王震等系统研究了异构二酐为主要单

体,苯乙炔苯酐(PEPA)为封端剂的热固性聚酰亚胺树脂体系,首先基于 3, 4'-BPDA 开发了改进型 PMR 聚酰亚胺树脂 YHM-500,满足了航天 306 所耐 400 ℃透波树脂的使用要求<sup>[37]</sup>。随后在国家 973 项目的支持下,联合北京航空材料研究院开发了可在 280 ℃注射成型的 RTM 聚酰亚胺树脂 PI-9731<sup>[38,39]</sup>。针对 RTM 树脂韧性较差的问题,又开发了耐高温树脂增韧剂体系,使复合材料冲击后压缩强度(CAI)提升了一倍,在 288 ℃下的力学性能保持率超过 50%<sup>[40]</sup>。为了有效降低预聚物的熔融温区以解决注射温度过高的问题,王震等采用 2, 3, 3', 4'-二苯醚四甲酸二酐(3, 4'-ODPA)开发了可在 250 ℃注射成型的高韧性 RTM 聚酰亚胺树脂 RTM250-PI,树脂固化物具有较优异的耐温等级,同时断裂伸长率大于 3%<sup>[41]</sup>。图 5 概括了 RTM 聚酰亚胺树脂的分子结构。

近年来,中航工业复材技术中心包建文等一直致力于可液态成型聚酰亚胺树脂的研究。基于 3, 4'-BPDA 所开发的 HT-350RTM、AC729RTM 等聚酰亚胺树脂,适用于 RTM、真空辅助成型(VARI)及树脂膜熔渗成型(RFI)等成型工艺,长期使用温度 $\geq 330$  ℃,其基本性能如表 5 所示。针对复合材料的可靠性和使用寿命,详细研究了 U-3160 碳纤维/HT-350RTM 聚酰亚胺复合材料

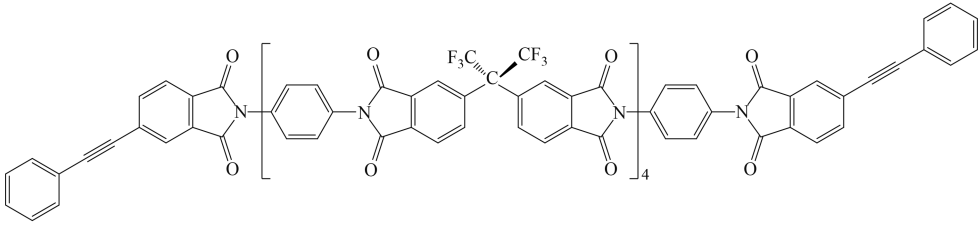


图 3 AFR-PE-4 聚酰亚胺树脂分子结构<sup>[29]</sup>

Figure 3 The molecular structure of AFR-PE-4 polyimide resin<sup>[29]</sup>

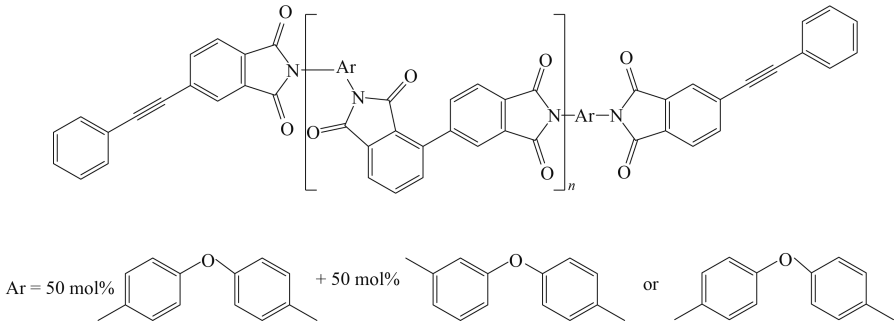


图 4 TriA-PI 聚酰亚胺树脂分子结构<sup>[33]</sup>

Figure 4 The molecular structure of TriA-PI polyimide resin<sup>[33]</sup>

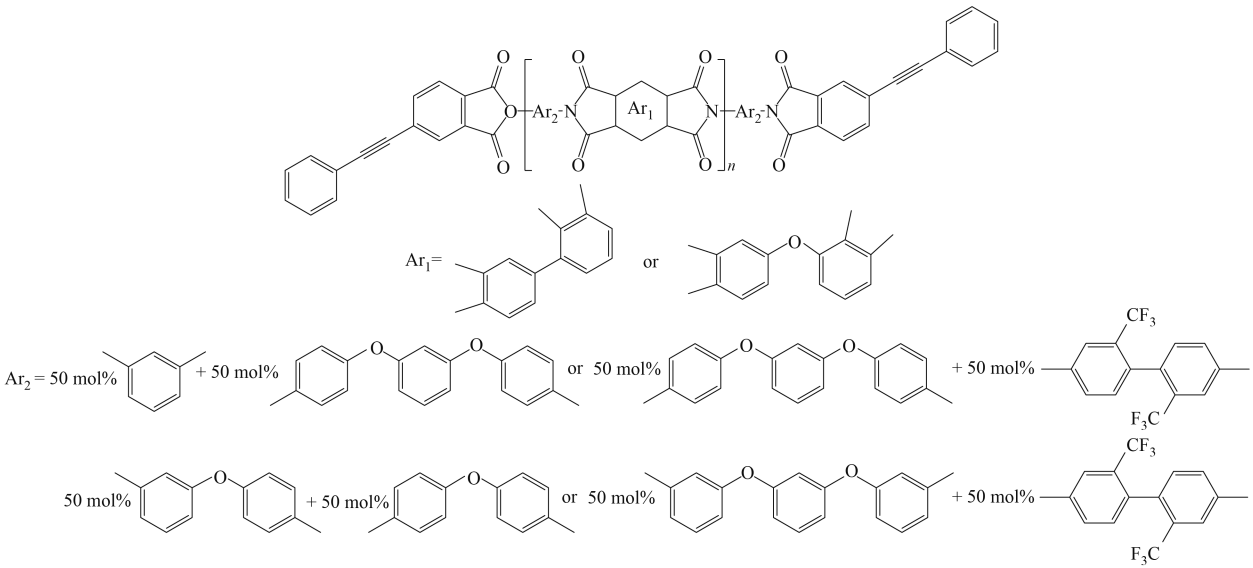


图 5 RTM 聚酰亚胺树脂分子结构<sup>[35,36,39,41]</sup>

Figure 5 The molecular structures of polyimide resins for RTM polyimide resin<sup>[35,36,39,41]</sup>

表 5 RTM 聚酰亚胺树脂基本性能<sup>[5]</sup>

Table 5 The properties of RTM polyimide resins<sup>[5]</sup>

| Resin     | $\eta_{\min}/$<br>(Pa·s) | Time/h<br>( $\eta < 1$ Pa·s) | $T_g$               |                             | $T_{d5\%}(\text{air})/$<br>°C |
|-----------|--------------------------|------------------------------|---------------------|-----------------------------|-------------------------------|
|           |                          |                              | $E'/^\circ\text{C}$ | $\tan\delta/^\circ\text{C}$ |                               |
| HT-350RTM | 0.39                     | 4 (280 °C)                   | 361                 | 392                         | 537                           |
| AC729RTM  | 0.21                     | 8 (270 °C)                   | 378                 | 414                         | 540                           |

在不同温度下的失重率,结果发现复合材料分别在 330、350、370 °C 下恒温老化 100 h 后的失重率分别为 0.73%、1.61%、4.26%,具有较好的热氧化稳定性<sup>[42]</sup>。目前,基于这类树脂的碳纤维复合材料在航空发动机机匣与舱尾、无人机高温天线罩及导弹结构部件的制造得到验证或应用。相比于钛合金结构,可实现 20% 以上的减重目标<sup>[5,43]</sup>。

最近,包建文等基于 TriA-PI 结构采用 PMR 方法设计合成了一系列不同预聚物分子量的高韧性聚酰亚胺树脂,系统研究了预聚物分子量对树脂固化反应特性、流变性、耐热性及韧性性能的影响。

正如表 6 所示,通过优化预聚物相对分子大小可实现树脂高耐热、高韧性与良好加工性能的统一<sup>[44]</sup>。

2.3 可溶型聚酰亚胺树脂

通常情况下,聚酰亚胺分子链刚性较强、分子间和分子内作用力较大,使其溶解性无法满足工艺要求,因此其复合材料的制备是通过纤维浸渍聚酰胺酸或者 PMR 溶液路线来完成。但是酰胺酸或 PMR 型树脂在复合材料制造过程中亚胺化阶段会有小分子挥发物产生,随着树脂熔体黏度的增加,这些小分子在复合材料中形成气孔且难

表 6 不同分子量聚酰亚胺树脂基本性能<sup>[44]</sup>

Table 6 The properties of polyimide resins with different molecular weights<sup>[44]</sup>

| Resin  | $M_n/$<br>(g/mol) | $\eta_{\min}/$<br>(Pa·s) | $T_{d5\%}(\text{air})/$<br>°C | $T_g(\tan\delta)/$<br>°C | Impact strength/<br>(kJ·m <sup>-2</sup> ) |
|--------|-------------------|--------------------------|-------------------------------|--------------------------|-------------------------------------------|
| GRPI-1 | 2000              | 10                       | 562                           | 378                      | 32                                        |
| GRPI-2 | 2500              | 40                       | 563                           | 376                      | 35                                        |
| GRPI-3 | 3000              | 125                      | 568                           | 361                      | 43                                        |
| GRPI-4 | 3500              | 239                      | 569                           | 358                      | 46                                        |
| GRPI-5 | 5000              | 1449                     | 572                           | 346                      | 62                                        |

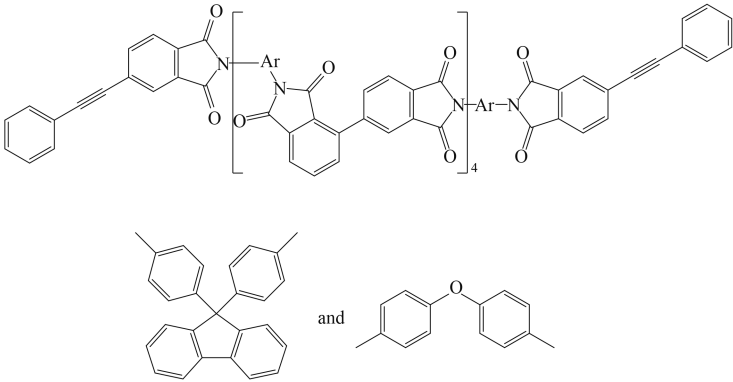


图 6 基于 BAFL 的可溶型聚酰亚胺树脂分子结构 (TriA-X-I)<sup>[45]</sup>

Figure 6 The molecular structures of soluble polyimide resins (TriA-X-I) based on BAFL<sup>[45]</sup>

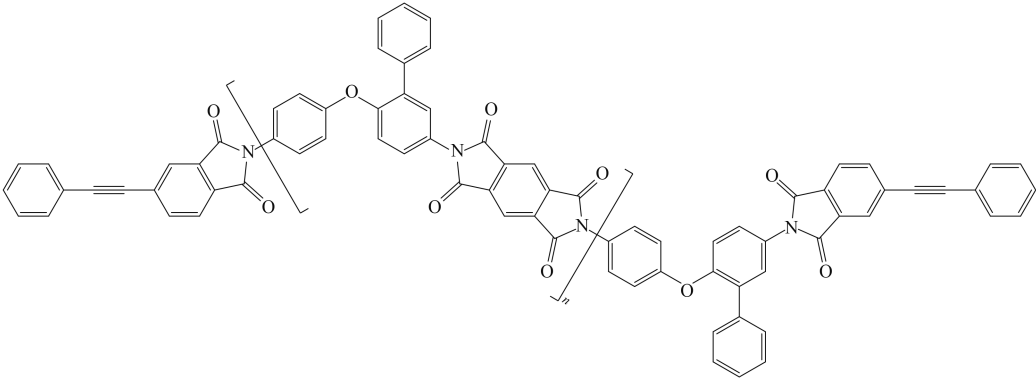


图 7 基于 p-ODA 的可溶型聚酰亚胺树脂分子结构 (TriA-X-II)<sup>[46]</sup>

Figure 7 The molecular structures of soluble polyimide resins (TriA-X-II) based on p-ODA<sup>[46]</sup>

以排除,最终造成复合材料制件的孔隙率偏高。而基于异构二酐、含大位阻侧基的二胺制备的聚酰亚胺树脂通常可溶于极性有机溶剂中,因此可溶型聚酰亚胺树脂在复合材料制备上的优势和意义重大。2000 年以来,日本的 Ishida 等采用 9,9-双(4-氨基苯基)芴(BAFL)和 2-苯基-4,4'-二氨基二苯醚(p-ODA)开发了一系列可溶型聚酰亚胺树脂(图 6 和图 7)<sup>[45,46]</sup>,树脂低聚物在 *N*-甲基吡咯烷酮中的溶解度>30 wt%,其中聚合度为 4 的 TriA-X-II 树脂固化物在空气中 240 ℃和 270 ℃恒温老化 3000 h 后热失重率分别为 3%和 16%<sup>[47]</sup>。然而, TriA-X-I 树脂固化物韧性不足,由其制备的碳纤维复合材料因树脂与纤维热膨胀系数差异较大而出现裂纹拓展。

近年来,中国科学院宁波材料技术与工程研究所的王震等通过异酰亚胺和异构聚酰亚胺的双结构设计思路首次成功开发出苯乙炔基封端可溶于低沸点溶剂的 NPI-550 系列聚酰亚胺树脂,树脂及其固化物的基本性能如表 7 所示。采用此类树脂可使用普通压机一次模压得到厚度为 45 mm

复合材料(图 8),显示出在大尺寸厚度复合材料构件方面极好的应用前景<sup>[48,49]</sup>。目前相关研究成果已成功应用于超音速飞行器天线罩(窗)、介质块、复合材料气瓶及设备舱段等结构或功能部件。

表 7 可溶型聚酰亚胺树脂基本性能<sup>[49]</sup>

Table 7 The properties of soluble polyimide resins<sup>[49]</sup>

| Resins | Solubility/<br>wt% | $\eta_{\min}$ /<br>(Pa·s) | $T_{d5\%}$ (air)/<br>℃ | $T_g$ (tan $\delta$ )/<br>℃ |
|--------|--------------------|---------------------------|------------------------|-----------------------------|
| NPI-1  | >30 (DMAc)         | 20                        | 550                    | 378                         |
| NPI-2  | >30 (Dioxane)      | 15                        | 562                    | 410                         |
| NPI-3  | >30 (DMAc)         | 2                         | 555                    | 480                         |

2.4 共混改性聚酰亚胺树脂

对于上述本征型聚酰亚胺树脂,耐热等级、力学韧性与成型工艺之间的矛盾问题一直是其面临的技术难题。研究发现,将活性稀释剂与热固性聚酰亚胺树脂混合,可以有效降低基体树脂的熔体黏度,改善其熔体加工性能。最近杨士勇等合成了一系列反应性稀释剂(图 9),将其与 PETI 系

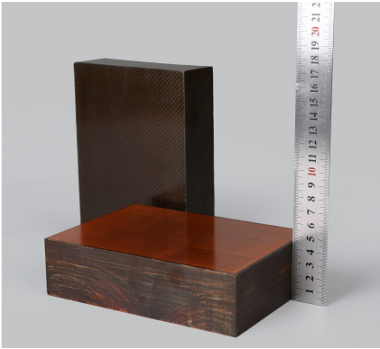


图 8 大厚度石英和碳纤维增强的聚酰亚胺复合材料<sup>[49]</sup>

Figure 8 The large thick-walled quartz and carbon fibre reinforced polyimide composites<sup>[49]</sup>

列树脂混合,熔体黏度可降低三个数量级。同时系统阐明了二胺的吸电子能力强弱对 PETI 低聚物熔体黏度稳定性呈现负相关。采用这种方法可

以将分子量为 1500 g/mol 的树脂最低熔体黏度从 1.05 Pa·s 降低到 0.15 Pa·s,改性后的树脂在 270 ℃ 和 280 ℃ 恒温 2 h,黏度变化范围在 0.54~0.73 Pa·s 之间,满足 RTM 工艺要求,同时固化后材料的使用温度、热稳定性及力学性能也进一步提升<sup>[50~54]</sup>。

2.5 有机无机杂化聚酰亚胺树脂

聚酰亚胺虽是目前耐热等级最高的一类有机高分子聚合物,但由于受到 C、H、O、N 等元素组成的有机化学键键能的影响,其长期使用温度无法超越 450 ℃ 的耐温极限。有效的解决途径是将硅烷、硅氧烷或碳硼烷等具有无机特性的结构引入到聚酰亚胺分子链,结合无机材料的高耐热性可以进一步提升聚酰亚胺树脂的高温热稳定性和玻璃化转变温度。图 10 概括了主要的含无机组元单体结构式。

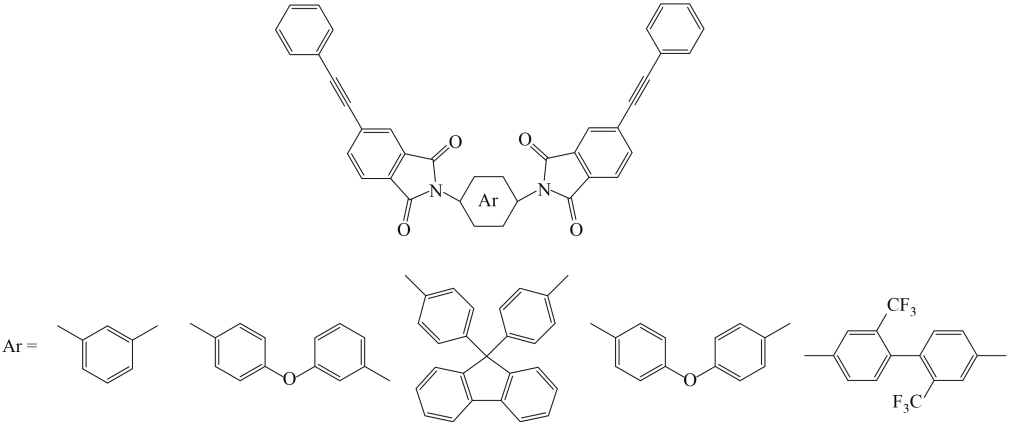


图 9 代表性反应性稀释剂<sup>[50,52,54]</sup>

Figure 9 The representative reactive diluents<sup>[50,52,54]</sup>

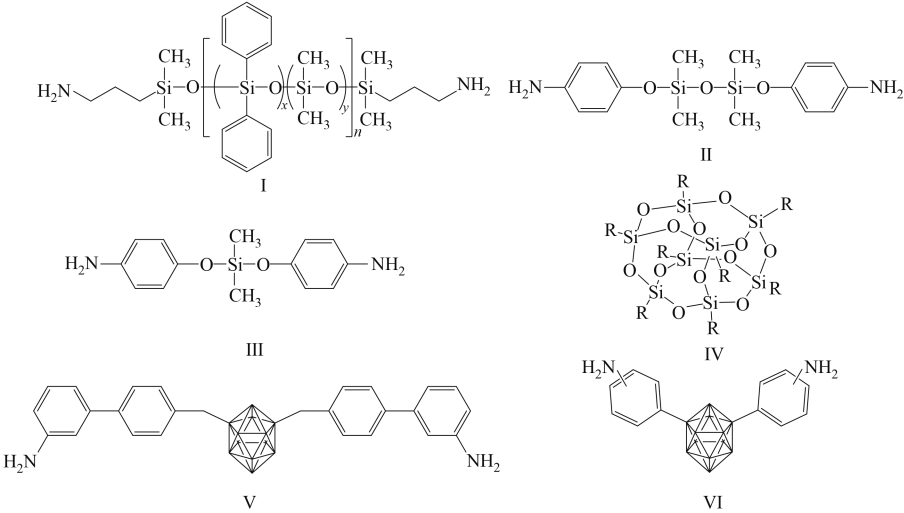


图 10 代表性含无机组元单体<sup>[55~58,62]</sup>

Figure 10 The representative monomers containing inorganic components<sup>[55~58,62]</sup>

中国科学院化学研究所在国内率先开发了 KHPIS 系列有机无机杂化聚酰亚胺树脂, 树脂具有良好的熔体流动性, 同时固化物玻璃化转变温度  $> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 其 T800 碳纤维复合材料在  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  下弯曲性能保持率  $> 75\%$  [56]。最近, 中国科学院化学研

北京航空航天大学陈功合成了一系列新型的含碳硼烷结构线型或支化苯乙炔基封端酰亚胺预聚体(图 13)。该系列酰亚胺预聚体在 400~500 °C 范围内固化,其固化物在 500~1100 °C 温度范围内热失重率很低,在 800 °C 氮气氛围残炭率可达 90% 以上,玻璃化转变温度可达 500 °C 以

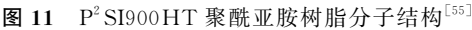


**Figure 11** The molecular structure of P<sup>2</sup>SI900HT polyimide resin<sup>[55]</sup>

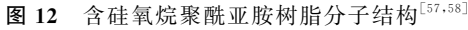


**Figure 12** The molecular structures of siloxne-containing polyimide resins<sup>[57,58]</sup>

表 8 T700 碳纤维/聚酰亚胺复合材料空气中 500 °C 老化后性能<sup>[57]</sup>

**Table 8** The properties for T700/polyimide composite after isothermally aging at 500 °C in air<sup>[57]</sup>

| Aging time/<br>min | Mass retention/<br>% | Flexural strength/<br>MPa | Flexural modulus/<br>GPa | Interlaminar shear strength/<br>MPa |
|--------------------|----------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------------------|
| 30                 | 97.92±0.04           | 1037±40                   | 116±4                    | 53±3                                |
| 60                 | 96.65±0.72           | 991±129                   | 119±3                    | 50±1                                |
| 90                 | 95.15±0.33           | 950±127                   | 121±3                    | 42±2                                |
| 120                | 93.53±0.07           | 816±163                   | 116±4                    | 33±2                                |
| 150                | 91.98±0.32           | 604±13                    | 109±8                    | 35±2                                |
| 180                | 89.75±0.21           | 546±92                    | 102±6                    | 28±2                                |

上,具有极其优异的耐热性能<sup>[59~61]</sup>。

邢涛等首先合成了一系列含碳硼烷结构的芳香族二胺(如V和VI),将其与4,4'-ODPA聚合得到一系列分子量在 $1 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4$  g/mol之间的聚酰亚胺高聚物。该聚合物具有较好的溶解性、优异的热氧化稳定性,在空气中的5%热分解温度 $>1000$  °C,显示出在热固性聚酰亚胺树脂领域潜在的应用前景<sup>[62]</sup>。李云涛与陈功等分别合成了一

种苯乙炔基-碳硼烷-酰亚胺化合物,将其加入到AFR-PE-4等PETI酰亚胺树脂低聚物(图14)中以改善树脂的耐热性能。该树脂固化物体系在空气和氮气环境下800 °C时的残重率均有明显提高<sup>[63,64]</sup>。然而碳硼烷单体极高的价格和合成方面的一些难题严重限制了树脂的应用研究,另外树脂固化物残重率较高是以硼元素高温下氧化增重获得的,其力学性能保持率等仍需进一步验证。

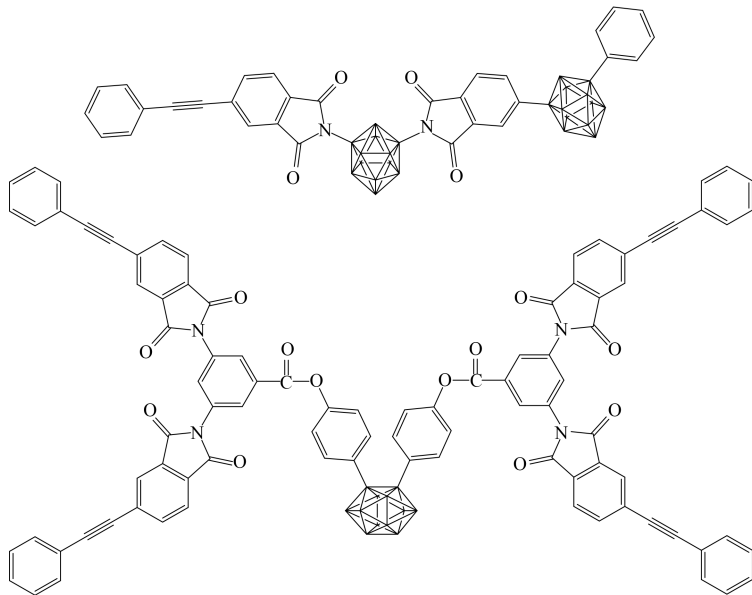


图13 含碳硼烷结构苯乙炔基封端酰亚胺分子结构<sup>[60,61]</sup>

Figure 13 The molecular structures of phenylethynyl-terminated imide oligomers containing carborane<sup>[60,61]</sup>

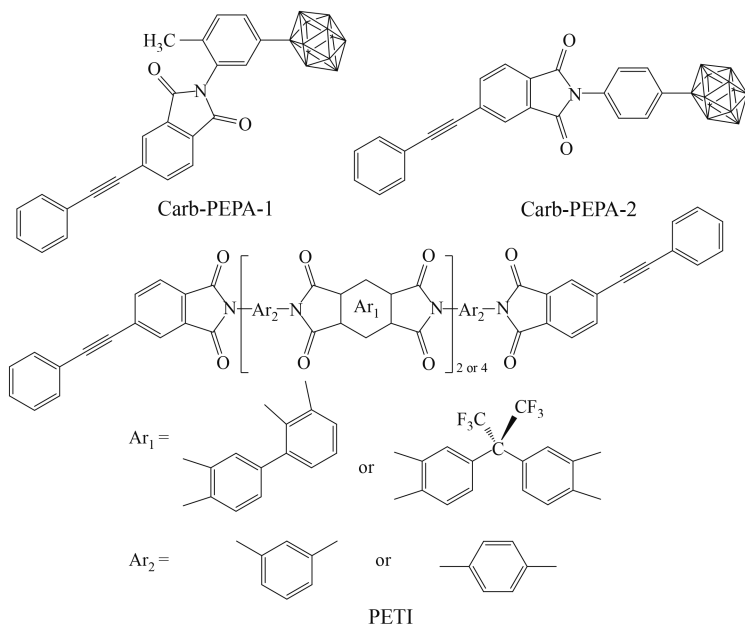


图14 苯乙炔基封端含碳硼烷化合物及酰亚胺低聚物分子结构<sup>[63,64]</sup>

Figure 14 The molecular structures of phenylethynyl-terminated imide oligomers and compounds containing carborane<sup>[63,64]</sup>

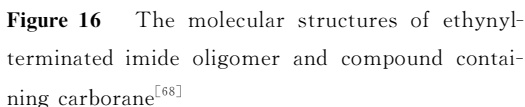
为解决降冰片烯耐热性不足的问题,美国也曾开发了乙炔基封端的聚酰亚胺树脂,但由于树脂溶解性欠佳、固化工艺窗口窄(熔融即凝胶)而未能在复合材料领域得到实际应用。为了改善树脂的成型工艺性,有效策略之一是采用异酰亚胺结构,利



用扭曲的分子构型提升树脂的溶解性,降低其熔融温度,同时异酰亚胺结构可以很容易地热异构化为性能稳定的酰亚胺结构,而没有小分子挥发物放出。如所开发的基于乙炔基封端剂的聚异酰亚胺树脂 Thermid IP-600 (图 15),其可溶解于四氢呋喃等低沸点溶剂,同时熔融-凝胶温区扩充到近 100℃,加工性明显改善,并成功用作高温胶黏剂<sup>[65]</sup>。

于与乙炔基相邻的羰基的存在, 苯乙炔基羰基比苯乙炔基更能增加分子链的自由度, 加之羰基的吸电子效应, 可以有效降低乙炔基的交联温度。因此由其制备的热固性聚酰亚胺树脂(图 17)可以在  $200 \sim 250^{\circ}\text{C}$  进行固化成型, 并且固化后所形成的三维网络结构聚合物也具有较优异的耐热性和介电性能(表 9)<sup>[69~71]</sup>。

苯并环丁烯中刚性扭曲的四元环在 250 °C 左右可以开环,成为能够发生交联反应的邻苯醌二甲烷中间体,固化过程无挥发物产生。但由于交联温度较低,与预聚体的熔融温度交叉重叠。因此,如何降低苯并环丁烯封端预聚物的熔融温度是其可加工的关键问题。上海复旦大学的 Wang 和 Xiao 等通过分子结构设计,将柔性的氧醚或硅氧烷单元引入到苯并环丁烯封端的低聚物分子主链中(图 18),有效降低了预聚物的熔融温度,可使其加工窗口扩充到 100 °C 以上,同时固化物具有较好的耐热性,5%热分解温度 $>400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $T_g$  接近  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>[72,73]</sup>。



## 4 发展趋势

热固性聚酰亚胺一直在追求更高的耐热等级、更高的机械强度、更好的成型工艺、更长的高温使役时间。树脂的性能或工艺上的发展趋势主要包括:(1)提升树脂的耐热等级。目前针对航天领域,已经实现了短时耐 450 °C 的结构复合材料的批量应用,然而对于更高耐温等级的指标,例如短时耐 500~600 °C 的承力结构复合材料用基体树脂的研制依然没有成熟可用的方案。未来采取更刚性全芳香结构、主链含硅或含硼有机无机杂化聚酰亚胺将是主要的研究内容之一,但仍需

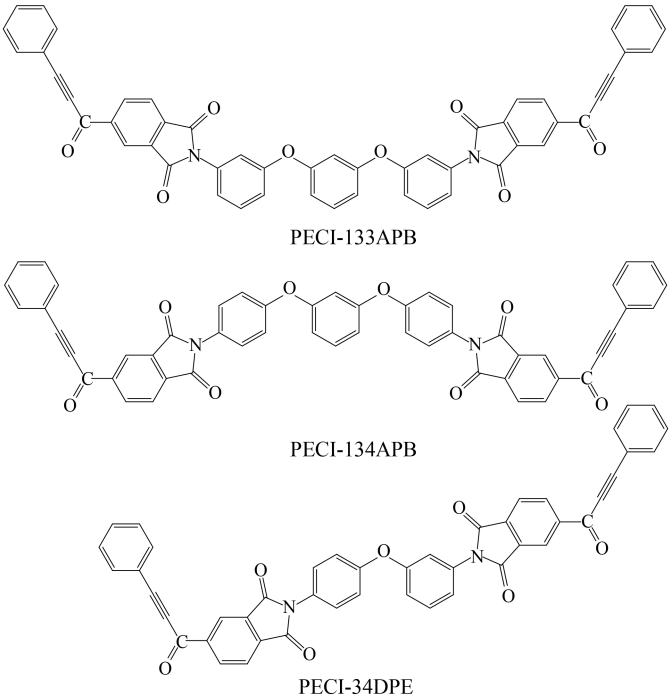


图 17 PETA 封端酰亚胺低聚物分子结构<sup>[70]</sup>

Figure 17 The molecular structures of imide oligomers terminated with PETA<sup>[70]</sup>

表 9 PETA 封端酰亚胺低聚物基本性能<sup>[69,70]</sup>

Table 9 The properties of imide oligomers terminated with PETA<sup>[69,70]</sup>

| Oligomer    | $T_{5\%}(\text{N}_2)/$<br>℃ | $T_g(\tan\delta)/$<br>℃ | Dielectric<br>constant |
|-------------|-----------------------------|-------------------------|------------------------|
| PECE-133APB | 432                         | 201                     | 2.51                   |
| PECE-134APB | 322                         | 186                     | 2.52                   |
| PECE-34DPE  | 460                         | 250                     | 2.27                   |

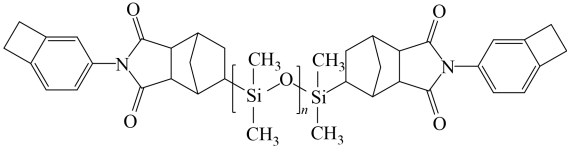


图 18 苯并环丁烯封端含硅氧烷酰亚胺低聚物分子结构<sup>[73]</sup>

Figure 18 The molecular structure of benzocyclobutene-terminated imide oligomers containing siloxane<sup>[73]</sup>

进一步优化其工艺性和降低成本。(2)树脂的强韧化设计。聚酰亚胺复合材料的应用正在从小型功能件和次承力结构件向耐温等级更高的主承力结构件的转变,这取决于树脂基复合材料强度和冲击韧性的大幅提升,而基体树脂的强韧化水平是重要保障。因此同时提高树脂的强度和断裂伸长率则是未来的研究重点之一。(3)多重工艺的

适应性。目前聚酰亚胺树脂整体的成本过于高昂,也限制了复合材料的应用研究。因此希望树脂具有良好的溶解性和流动性,具备匹配不同成型工艺过程流变调节能力,以达到同时满足热压罐、模压和缠绕等多种工艺适用的要求,从而达到降低成本的目的。(4)更长的高温使役时间。长时间高温重复使用是航空结构复合材料基本要求,目前航空领域正在开展耐 350℃和耐 400℃的长时结构复合材料的攻关,对基体树脂的长期抗热老化能力和韧性提出了更为苛刻的要求。因此如何通过分子结构设计创新获得长时耐温聚酰亚胺树脂仍是目前所要研究的难点之一。

综上所述,经过半个世纪的研究与发展,热固性聚酰亚胺树脂及其复合材料已经在航空航天、武器装备等领域展现出不可替代的重要地位。但是,未来仍须广大科研工作者更加深入地系统研究聚酰亚胺分子结构设计和聚合方法,提升树脂的耐温等级、工艺多样性、树脂与碳纤维的界面强度,并通过树脂的热氧化分解机理研究,提出抑制或延缓其热分解的方法。

参考文献:

[1] Meador, M. A. Recent advances in the development of processable high-temperature polymers. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **1998**, 28, 599-630.

- [2] Hergenrother, P. M. The use, design, synthesis, and properties of high performance/high temperature polymers: an overview. *High Perform. Polym.*, **2003**, 15(1), 3-45.
- [3] 陈祥宝. 聚合物基复合材料手册. 北京: 化学工业出版社, **2004**, 3-4.
- [4] 阎敬灵, 孟祥胜, 王震, 王志敏. 热固性聚酰亚胺树脂研究进展. *应用化学*, **2015**, 32(5), 489-497.
- [5] 包建文. 耐高温树脂基复合材料及其应用. 北京: 航空工业出版社, **2018**.
- [6] Serafini, T. T.; Delvigs, P.; Lightsey, G. R. Thermally stable polyimides from solutions of monomeric reactants. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1972**, 16(4), 905-915.
- [7] Wilson, D. PMR-15 processing, properties and problems—a review. *Br. Polym. J.*, **1988**, 20(5), 405-416.
- [8] Pater, R. H. Thermosetting polyimides—a review. *SAMPE J.*, **1994**, 30(5), 29-38.
- [9] 陈建升, 左红军, 赵伟栋, 范琳, 杨士勇. 耐 316℃ 聚酰亚胺研究进展. *宇航材料工艺*, **2006**, 36(5), 1-6.
- [10] Alston, W. B. Characterization of PMR-15 polyimide resin composition in thermo-oxidatively exposed graphite fiber composites. *SAMPE J.*, **1981**, 17(2), 5-13.
- [11] La Scala, J. J.; Yandek, G.; Lamb, J.; Paquette, C. M.; Eck, W. S.; Adams, V.; Lastovickova, D.; Sadler, J. M. The effect of methyl and methoxy substituents on dianilines for a thermosetting polyimide system. *High Perform. Polym.*, **2020**, 32(7), 801-822.
- [12] Vannucci, R. D. PMR polyimide compositions for improved performance at 371 °C. *SAMPE Quarterly*, **1987**, 19(1), 31-36.
- [13] Russell, J. D.; Kardos, J. Kinetics of imidization and crosslinking for AFR700B polyimide. 41<sup>st</sup> Int. *SAMPE Symp.*, **1996**, 120-134.
- [14] Scola, D. A.; Wai, M. The thermo-oxidative stability of fluorinated polyimides and polyimide/graphite composites at 371 °C. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1994**, 52(3), 421-429.
- [15] 刘金刚, 沈登雄, 杨士勇. 国外耐高温聚合物基复合材料基体树脂研究与应用进展. *宇航材料工艺*, **2013**, 43(4), 8-13.
- [16] 陈祥宝, 傅英, 李萍. LP-15 聚酰亚胺复合材料热氧化稳定性研究. *航空制造工程*, **1997**, (10), 20-21.
- [17] 王倩倩, 周燕萍, 郑会保, 刘运传, 王雪蓉, 王康, 姚凯, 肖勇, 李军艳, 张符. 耐高温聚酰亚胺树脂及其复合材料的研究及应用. *工程塑料应用*, **2019**, 47(8), 144-147.
- [18] 王震, 益小苏, 丁孟贤. 含联苯结构的聚酰亚胺复合材料. *复合材料学报*, **2003**, 20(3), 27-30.
- [19] 王震. 聚酰亚胺的复合材料制备与辐射固化. 长春: 中国科学院长春应用化学研究所, **2002**, 61-67.
- [20] 陈建升, 左红军, 范琳, 杨士勇. 耐高温聚酰亚胺材料研究进展. *宇航材料工艺*, **2006**, 36(2), 7-12.
- [21] 曲希明, 冀棉, 赵伟栋, 范琳, 杨士勇. 耐 371 °C PMR 型含异构联苯结构的聚酰亚胺树脂及复合材料. *宇航材料工艺*, **2009**, 39(2), 50-53.
- [22] 阳灿, 周洪飞. 石英玻璃纤维布增强 BMP350 聚酰亚胺树脂基复合材料性能研究. *航空制造技术*, **2014**, 57(15), 56-57.
- [23] 刘强, 王晓亮, 蒋蔚, 周洪飞. BMP 系列热固性聚酰亚胺树脂基复合材料的应用进展. *航空制造技术*, **2009**, S1, 22-24.
- [24] Li, X. C.; Miyauchi, M.; González, C.; Nutt, S. Thermal oxidation of PEPA-terminated polyimide. *High Perform. Polym.*, **2019**, 31(6), 707-718.
- [25] Hergenrother, P. M.; Smith, J. G. Chemistry and properties of imide oligomers end-capped with phenylethynylphthalic anhydrides. *Polymer*, **1994**, 35(22), 4857-4864.
- [26] Connell, J. W.; Hergenrother, P. M. The effect of phenylethynyl terminated imide oligomer molecular weight on the properties of composites. *J. Compos. Mater.*, **2000**, 34(7), 614-628.
- [27] Simone, C. D.; Scola, D. A. Phenylethynyl end-capped polyimides derived from 4, 4'-(2, 2, 2-trifluoro-1-phenylethylidene) diphthalic anhydride, 4, 4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride, and 3, 3', 4, 4'-biphenylene dianhydride: structure—viscosity relationship. *Macromolecules*, **2003**, 36(18), 6780-6790.
- [28] Chuang, K. C.; Bowman, C. L.; Tsotsis, T. K.; Arendt, C. P. 6F-polyimides with phenylethynyl endcap for 315-370 °C applications. *High Perform. Polym.*, **2003**, 15(4), 459-472.
- [29] Li, Y. T.; Morgan, R. J. Thermal cure of phenylethynyl-terminated AFR-PEPA-4 imide oligomer and a model compound. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, 101(6), 4446-4453.
- [30] 王震, 杨正华, 丁孟贤. 4-苯乙炔苯酐封端酰亚胺低聚物的合成及固化反应研究. *中国化学会高分子*

- 学术论文报告会, **1999**, 160-161.
- [31] Ding, M. X. Isomeric polyimides. *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, 32(6), 623-668.
- [32] 丁孟贤. 聚酰亚胺. 北京: 科学出版社, **2012**, 239-288.
- [33] Yokota, R.; Yamamoto, S.; Yano, S.; Sawaguchi, T.; Hasegawa, M.; Yamaguchi, H.; Ozawa, H.; Sato, R. Molecular design of heat resistant polyimides having excellent processability and high glass transition temperature. *High Perform. Polym.*, **2001**, 13(2), S61-S72.
- [34] Smith, J. G.; Jr, Connell, J. W.; Hergenrother, P. M.; Yokota, R.; Criss, J. M. High temperature transfer molding resins based on 2, 3, 3', 4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride. In: Rasmussen, B. M. 47th international SAMPE symposium and exhibition. Covina: Soc Advancement Material & Process Engineering, **2002**, 316-327.
- [35] Smith Jr, J. G.; Connell, J. W.; Hergenrother, P. M.; Ford, L. A.; Criss, J. M. Transfer molding imide resins based on 2, 3, 3', 4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride. *Macromol. Symp.*, **2003**, 199(1), 401-418.
- [36] Connell, J.; Smith, J. G.; Hergenrother, P.; Criss, J. M. High temperature transfer molding resins: preliminary composite properties of PETI-375. In: 49th international SAMPE symposium and exhibition. Covina: Soc Advancement Material & Process Engineering, **2004**, 16-20.
- [37] 孟祥胜, 李洪深, 杨慧丽, 范卫锋, 刘敬峰, 张天翔, 王震. 耐高温异构聚酰亚胺树脂及其复合材料. *复合材料学报*, **2011**, 28(6), 23-27.
- [38] 刘志真, 李宏运, 邢军, 益小苏, 杨慧丽, 王震. RTM 聚酰亚胺复合材料力学性能研究. *材料工程*, **2007**, 35(S1), 98-101.
- [39] 刘志真, 李宏运, 邢军, 益小苏, 杨慧丽, 王震. RTM 聚酰亚胺树脂性能优化设计研究. *材料工程*, **2007**, 35(S1), 80-84.
- [40] 刘志真. RTM 聚酰亚胺复合材料工艺和性能研究. 北京: 北京航空材料研究院, **2008**, 99-118.
- [41] Meng, X. S.; Zheng, Y.; Yan, J. L.; Li, Y. H.; Wang, Z.; Li, G. D. 2, 3, 3', 4'-Oxydipthalic dianhydride-based phenylethynyl-terminated imide oligomers for low-temperature resin transfer molding applications. *High Perform. Polym.*, **2016**, 28(8), 962-970.
- [42] 张朋, 杜家楠, 姜卓钰, 包建文, 钟翔屿. RTM 成型聚酰亚胺复合材料的热氧老化特性. *宇航材料工艺*, **2018**, 48(4), 51-55.
- [43] 张庆茂, 金东升, 甘建, 张朋, 包建文. 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. *复合材料学报*, **2022**, 39(6), 2631-2638.
- [44] 李圣雄, 张朋, 包建文, 姚逸伦, 钟翔屿, 杨涛, 董波涛. 基于单体反应物自聚合方法的高韧性聚酰亚胺树脂结构与性能. *高分子材料科学与工程*, **2022**, 38(3), 10-17.
- [45] Ishida, Y.; Ogasawara, T.; Yokota, R. Development of highly soluble addition-type imide oligomers for matrix of carbon fiber composite (I): imide oligomers based on asymmetric biphenyltetracarboxylic dianhydride and 9, 9-bis(4-aminophenyl) fluorene. *High Perform. Polym.*, **2006**, 18(5), 727-737.
- [46] Miyauchi, M.; Ishida, Y.; Ogasawara, T.; Yokota, R. Synthesis and characterization of soluble phenylethynyl-terminated imide oligomers derived from pyromellitic dianhydride and 2-phenyl-4, 4'-diaminodiphenyl ether. *React. Funct. Polym.*, **2013**, 73(2), 340-345.
- [47] Kubota, Y.; Furuta, T.; Ishida, Y.; Yokota, R.; Miyauchi, M.; Aoki, T.; Ogasawara, T. Long-term thermal stability of addition-type polyimide resins derived from pyromellitic dianhydride, 2-phenyl-4, 4'-diaminodiphenyl ether, and 4-phenylethynylphthalic anhydride. *High Perform. Polym.*, **2018**, 30(3), 347-354.
- [48] Meng, X. S.; Yan, J. L.; Fan, W. F.; Liu, J. F.; Wang, Z.; Li, G. D. Thermosetting polyimides and composites based on highly soluble phenylethynyl-terminated isoimide oligomers. *RSC Adv.*, **2014**, 4(71), 37458-37469.
- [49] 王献伟, 柯红军, 袁航, 鲁戈舞, 李丽英, 孟祥胜, 宋书林, 王震. 耐高温可溶性聚酰亚胺树脂及其复合材料. *高等学校化学学报*, **2021**, 42(6), 2041-2048.
- [50] Zhou, D. R.; Yuan, L. L.; Hong, W. J.; Zhang, H. Y.; Hu, A. J.; Yang, S. Y. Molecular design of interpenetrating fluorinated polyimide network with enhanced high performance for heat-resistant matrix. *Polymer*, **2019**, 173, 66-79.
- [51] Zhang, H. Y.; Yuan, L. L.; Hong, W. J.; Yang, S. Y. Improved melt processabilities of thermosetting polyimide matrix resins for high temperature carbon fiber composite applications. *Polymers*, **2022**, 14(5), 965.
- [52] Hong, W. J.; Yuan, L. L.; Zhang, H. Y.; Cui, C.; Chen, W.; Yang, S. Y. Phenylethynyl-termi-

- nated imide oligomers modified by reactive diluent for resin transfer molding application. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2022**, 40(1), 107-120.
- [53] Hong, W. J.; Yuan, L. L.; Ma, Y. P.; Cui, C.; Zhang, H. Y.; Yang, S. Y.; Sun, W. H. Resin transfer moldable fluorinated phenylethynyl-terminated imide oligomers with high  $T_g$ : structure-melt stability relationship. *Polymers*, **2021**, 13(6), 903.
- [54] Yu, P.; Wang, Y.; Yu, J. R.; Zhu, J.; Hu, Z. M. Development of novel cardo-containing phenylethynyl-terminated polyimide with high thermal properties. *Polym. Adv. Technol.*, **2017**, 28(2), 222-232.
- [55] 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. *航空材料学报*, **2012**, 32(6), 1-13.
- [56] 刘仪, 莫松, 潘玲英, 范琳. 耐高温有机无机杂化聚酰亚胺树脂及其复合材料. *宇航材料工艺*, **2018**, 48(3), 1-5.
- [57] Liu, Y.; Fan, L.; Xu, X. Z.; Mo, S.; Peng, D.; Mu, Q. H.; Zhu, C. Z.; Li, C. H.; Xu, J. Melt fluidity and thermal property of thermosetting siloxane-containing polyimide resins and their organic/inorganic hybrid characteristics. *Mater. Today Commun.*, **2020**, 25, 101443.
- [58] 刘仪, 许晓洲, 莫松, 翟磊, 何民辉, 范琳. 含硅氧烷结构聚酰亚胺树脂的耐热稳定性及高温结构演变. *高等学校化学学报*, **2019**, 40(1), 187-194.
- [59] 程艳, 宋育杰, 蔡益波, 王世超, 陈功. 新型多硼笼 PI 单体的合成及耐热性研究. *中国胶粘剂*, **2014**, 23(5), 10-13.
- [60] 宋育杰, 陈功. 新型耐高温 PI 胶粘剂用单体的合成及表征. *中国胶粘剂*, **2013**, 22(2), 13-17.
- [61] Wu, Y. E.; Feng, C.; Yang, J. P.; Chen, G. High thermally stable thermosetting polyimides derived from a carborane-containing tetramine. *High Perform. Polym.*, **2019**, 31(5), 548-556.
- [62] Xing, T.; Zhang, K. Syntheses of novel soluble carborane polyimides with ultrahigh thermal stability. *Polym. Int.*, **2015**, 64(12), 1715-1721.
- [63] Wu, Y. E.; Yang, J. P.; Chen, G. Synthesis and characterization of a carborane-containing monofunctional imide monomer as a modifier for imide oligomer. *High Perform. Polym.*, **2018**, 30(7), 812-820.
- [64] Yue, J.; Li, Y. T.; Zhao, Y.; Xiang, D.; Dai, Y. X. Thermal degradation behavior of carborane-containing phenylethynyl terminated imide systems. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2016**, 129, 286-295.
- [65] Huang, W. X.; Wunder, S. L. FTIR investigation of cross-linking and isomerization reactions of acetylene-terminated polyimide and polyisoimide oligomers. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **1994**, 32(12), 2005-2017.
- [66] Zhou, H.; Liu, F.; Zhang, Y. S.; Fan, W. F.; Liu, J. F.; Wang, Z.; Zhao, T. Novel acetylene-terminated polyisoimides with excellent processability and properties comparison with corresponding polyimides. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2011**, 122(5), 3493-3503.
- [67] Xu, Q.; Shi, X. C.; Li, Y. H.; Zeng, F. M.; Deng, P. Y.; Su, Z. M. Novel acetylene-terminated thermosetting polyisoimides with excellent solubility and performed as efficient heat shields composites. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2022**, 139(4), 51559.
- [68] Cheng, S. L.; Han, J. H.; Wang, X.; Yuan, K. Y.; Jian, X. G.; Wang, J. Y. Oxidatively stable thermosets derived from thermal copolymerization of acetylene-terminated imide monomer with an acetylenic monomer containing carborane. *Polymer*, **2017**, 115, 96-105.
- [69] Kimura, H.; Ohtsuka, K.; Matsumoto, A.; Fukuoka, H.; Oishi, Y. Synthesis and characterization of phenylethynylcarbonyl terminated novel thermosetting imide compound. *Express Polym. Lett.*, **2013**, 7(2), 161-171.
- [70] Kimura, H.; Ohtsuka, K.; Yonekawa, M.; Matsumoto, A. Synthesis of novel thermosetting imide compounds having phenylethynyl carbonyl groups at both terminal ends and production of new network polymers based on the imide compounds. *Polym. Adv. Technol.*, **2019**, 30(5), 1303-1313.
- [71] Kimura, H.; Ohtsuka, K.; Yonekawa, M. Epoxy resins with high heat resistance and flame retardancy via a new process. *Polym. Adv. Technol.*, **2021**, 32(2), 474-483.
- [72] Jin, K.; Sun, Q. S.; Feng, Y. D.; Guo, J.; Wang, C. C. High-performance polymers adapted to facile melt processing through structure design of benzocyclobutene-containing precursors. *Eur. Polym. J.*, **2021**, 151, 110445.
- [73] Yang, J.; Cheng, Y. R.; Jin, Y. X.; Xiao, F. Synthesis and properties of novel benzocyclobutene-functionalized siloxane thermosets. *Polym. Int.*, **2013**, 62(12), 1684-1691.