

· 研究论文 ·

## 长时可重复使用反应型聚酰亚胺复合材料 热压罐成型研究

王天娇\* 李琪 张洋 汪东 李丽英

(航天特种材料及工艺技术研究所, 北京 100074)

**摘要:** 对反应型聚酰亚胺树脂的化学反应特性、流变特性等方面进行研究, 并探索分阶段加压、加压温度等热压罐成型工艺参数对复合材料内部质量的影响, 确定最优的 PMR 型聚酰亚胺复合材料热压罐成型工艺。此外, 对 PMR 型聚酰亚胺复合材料的长时可重复使用性能进行评价。结果表明, 分阶段梯度加压可有效提升复合材料的内部质量和力学性能; 复合材料经历 350 °C/500 h 老化后, 老化失重率 4.8%, 玻璃化转变温度提升至 433 °C, 力学性能保留率均大于 68.4%, 表现出优异的热稳定性, 具备长时可重复使用能力。

**关键词:** 聚酰亚胺; 复合材料; 热压罐成型; 长时可重复使用性能

## Research on the Autoclave Forming of Polymerized Monomer Reactant Polyimide Composite with Long-term Reusability

WANG Tian-jiao\*, LI Qi, ZHANG Yang, WANG Dong, LI Li-ying

(Research Institute of Aerospace Special Materials and Process Technology, Beijing 100074, China)

**Abstract:** To determine the optimal autoclave forming process of polymerized monomer reactant (PMR) polyimide composite, the chemical reaction characteristics and rheological properties of PMR polyimide resin were studied. And the effects of process parameters such as staged pressurization and pressurization temperature on the internal quality of the composites were explored. In addition, the long-term reusable properties of PMR polyimide composites were evaluated. The results showed that staged gradient pressurization can effectively improve the internal quality and mechanical properties of composites. After 350 °C/500 h aging, the polyimide composites displayed excellent thermal stability and long-term reusability with the aging weight loss rate of 4.8%, the glass transition temperature of 433 °C and the mechanical property retention of 68.4%.

**Key words:** Polyimide; Composite; Autoclave process; Long-term reusability

**引用:** 王天娇, 李琪, 张洋, 汪东, 李丽英. 长时可重复使用反应型聚酰亚胺复合材料热压罐成型研究. **2025**, 38(1), 116–122.

**Citation:** Wang, T. J.; Li, Q.; Zhang, Y.; Li, L. Y. Research on the autoclave forming of polymerized monomer reactant polyimide composite with long-term reusability. *Polym. Bull.* (in Chinese), **2025**, 38(1), 116–122.

先进结构树脂基复合材料由于具有高比强度、高比模量、轻质、耐腐蚀等诸多特点, 广泛应用于航空航天领域、电子工业、交通运输等领

域<sup>[1~5]</sup>。反应型(PMR)聚酰亚胺复合材料作为目前耐温等级最高的结构树脂基复合材料, 可满足耐 350 °C 以上高温短时使用, 是火箭、导弹等飞行

2024-07-25 收稿, 2024-08-31 录用, 2024-09-25 网络出版

\* 通信联系人: 王天娇, E-mail: wtj869357204@163.com

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2024.24.214

器的理想材料,如美国研制的PMR-II-50和AFR-700聚酰亚胺树脂已应用于航空发动机外涵道、机匣和支架等部位<sup>[6~10]</sup>。但是随着武器装备的升级换代,对聚酰亚胺复合材料的使用需求由短时单程使用向长时可重复使用转变,现有树脂尚不能满足使用需求,因此研制出了长时可重复使用的PMR350聚酰亚胺树脂及其复合材料。本文对PMR350树脂的化学反应特性、流变特性进行分析,探索不同成型工艺参数对复合材料内部质量、力学性能的影响,并对优化后的复合材料进行长时可重复性能研究。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料及预浸料制备

聚酰亚胺树脂(PMR350),固含量为50%,由中国科学院宁波材料技术与工程研究所提供;T800级碳纤维CCF800s碳纤维,购自威海拓展有限公司。PMR350/CCF800s单向预浸料通过湿法缠绕工艺制备,单向预浸料含胶量为 $(45 \pm 3)$  wt%,挥发份含量为 $(10 \pm 3)$  wt%,纤维面密度为 $(135 \pm 5)$  g/m<sup>2</sup>,单层厚度约0.125 mm。

### 1.2 复合材料成型

PMR350/CCF800s复合材料采用热压罐成型工艺,包括预浸料下料、铺层、预处理和固化等过程。PMR350/CCF800s复合材料平板试验件厚度为2 mm,铺层结构为 $[0^\circ]_{16}$ 。固化成型过程采用分阶段梯度加压和升温方式固化。最高固化温度为380 °C,固化压力1.5 MPa。

### 1.3 测试与表征

采用差示扫描量热分析仪(DSC, TA Instruments Q2000, USA)表征树脂的相转变温度。测试温度范围-70~300 °C,升温速率为10 °C/min,氮气(N<sub>2</sub>)氛围,气体流速为50 mL/min。测试用的树脂粉末由PMR350树脂溶液放置于真空烘箱中50 °C干燥5 h后获得。

采用热重分析仪(TGA, TA Instruments Q50, USA)对树脂进行热重分析,测试温度范围为25~800 °C,升温速率为10 °C/min,测试气氛为氮气(N<sub>2</sub>)。测试用的树脂粉末制备方法与DSC测试相同。

采用TA流变仪(DHR-2)对树脂的流变性能进行表征,测试时将树脂粉末在室温下压制成圆柱状测试样品,直径25 mm左右,厚度1 mm左右。

测试温度范围为室温至380 °C,升温速率分别为1、3和5 °C/min。

采用超声波水穿透法对复合材料平板试验件内部质量进行检测,测试仪器为Sonatest 700M。

采用金相显微镜对复合材料的表面相貌进行测试,并通过金相纤维分析法对复合材料的纤维体积分数进行分析。

采用AG-1250KN力学性能试验机对复合材料的力学性能进行测试,复合材料的弯曲性能和层间剪切性能分别按照标准GB/T 3356和JC/T 773进行测试,每组测试样条数量不少于5个。

采用动态机械热分析仪(DMTA, TA Instruments Q800, USA)测量复合材料的玻璃化转变温度。测试温度范围为25~500 °C,升温速率为10 °C/min,测试气氛为N<sub>2</sub>。

## 2 结果与分析

### 2.1 聚酰亚胺树脂特性分析

PMR-350树脂作为PMR型聚酰亚胺树脂,其成型过程相对复杂,会经历2次化学变化和2次物理变化<sup>[11~13]</sup>。为明确每个阶段树脂特性和温度范围,对PMR-350树脂分别进行了流变分析、DSC和TGA测试,如图1~3所示。图1为PMR-350树脂的粘温流变曲线,从图中可以看出,PMR-350树脂黏度随温度变化呈现2次降低和2次升高,流变曲线呈现典型“W”形状,表明PMR-350树脂成型过程经历4个阶段。

第一阶段为聚酰胺酸盐熔融阶段,对应温度范围约50~80 °C,该阶段树脂黏度随温度的升高逐渐降低;此外,从DSC曲线(图2)也可以看出,该阶段树脂有一个小的吸热峰,为物理变化。

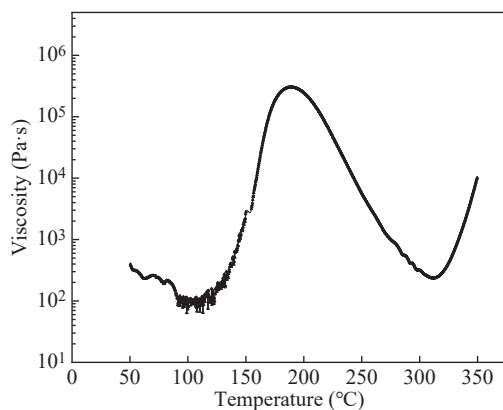


图1 PMR-350树脂的流变曲线

Figure 1 Rheological curve of PMR-350 resin

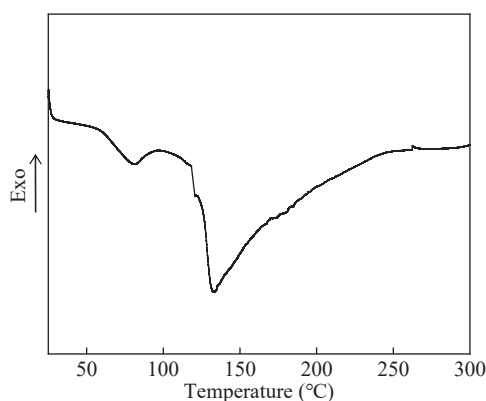


图2 PMR-350 树脂的 DSC 曲线

Figure 2 DSC curve of PMR-350 resin

第二阶段为亚胺化阶段, 对应温度范围约 80~250 °C, 该阶段聚酰胺酸盐分子链脱水环化, 释放大量的水分和醇类。从 DSC 曲线(图2)可以看出, 该阶段存在一个较大的吸热峰, 峰值在 120 °C, 表明亚胺化反应剧烈。此外, 从 TGA 曲线(图3)也可以看出, 该阶段整个过程树脂热失重率高达 20%, 且主要集中在 100~150 °C 之间, 该温度范围内失重率约 16%, 表明该温度范围内亚胺化反应最为剧烈; 当温度进一步升高至 250 °C 之上时, 树脂热失重率变化相对较小, 表明树脂在 250 °C 之前基本完成亚胺化反应。

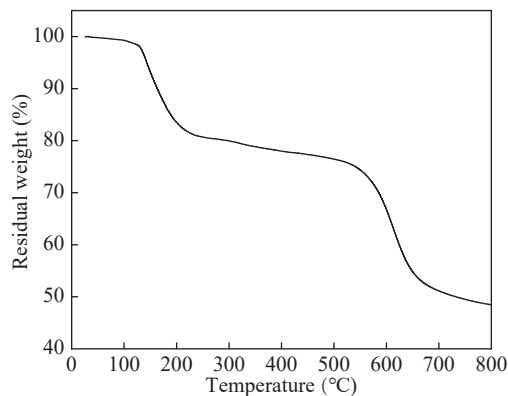


图3 PMR-350 树脂的热失重曲线

Figure 3 Thermal loss curve of PMR-350 resin

基于上述分析, 为保证聚酰亚胺成型质量, 需对树脂的亚胺化反应速率及反应程度进行控制。亚胺化反应速率越低, 反应程度越高, 聚酰亚胺成型质量越优异。亚胺化反应速率和反应程度主要取决于升温速率和保温时间。由于亚胺化反应剧烈, 小分子的快速释放会向树脂内部引入大量气泡, 不利于后续复合材料内部质量的控制。因此, 在该阶段, 需要降低亚胺化反应速率, 控制

亚胺化反应在极其缓慢中进行, 结合热压罐最低升温速率, 亚胺化阶段升温速率设定为 1 °C/min。此外, 为研究保温时间对亚胺化反应程度影响, 分析树脂在 250 °C 下保温不同时间后的失重率, 如图4所示。从图中可以看出, 随着保温时间的增加, 失重率逐渐增加, 当保温时间达到 1 h 后, 树脂的失重率基本保持不变, 表明树脂在 250 °C 下保温 1 h 亚胺化反应基本完成。因此, 为提升 PMR-350 树脂的成型质量, 其在亚胺化阶段升温速率为 1 °C/min, 且树脂需要在 250 °C 下保温 1 h 后再进行固化成型。

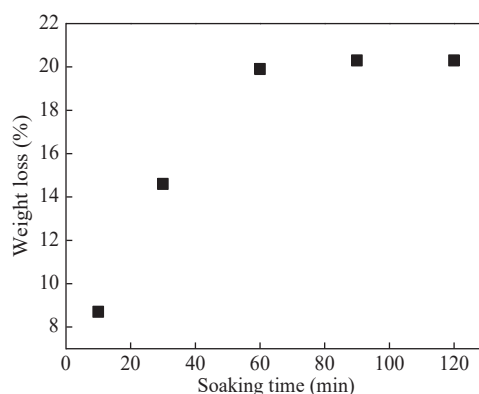


图4 PMR-350 树脂在不同保温时间下的失重率

Figure 4 Weight loss of PMR-350 resin at different soaking time

第三阶段为聚酰亚胺熔融软化阶段, 对应温度范围约 250~300 °C, 该阶段树脂黏度随温度升高逐渐降低。第四阶段为聚酰亚胺固化交联阶段, 对应温度范围约 300~400 °C。树脂在该阶段固化成型, 成型参数主要取决于树脂黏度状态, 而树脂黏度受升温速率变化影响较大。因此, 为明确树脂黏度和升温速率之间的关系, 对亚胺化后的 PMR-350 树脂在不同升温速率下进行流变分析, 升温速率分别为 1、3 和 5 °C/min, 如图5所示。从图中可以看出, 对于同一升温速率, 树脂黏度随温度升高的变化趋势相同, 均为先升高再降低, 存在一个最低黏度。随着升温速率由 1 °C/min 逐步提升至 5 °C/min, 最低黏度峰值逐渐下降, 且最低黏度温度向高温偏移。当升温速率为 1 °C/min 时, 树脂黏度在 315 °C 达到最低值约 500 Pa·s; 此升温速率下的树脂黏度相对较高, 不利于加工成型。当升温速率为 3 °C/min 时, 树脂最低黏度温度升高至 330 °C, 最低黏度下降至 150 Pa·s, 表现出良好的成型工艺性能。当

升温速率继续升高至 5 °C/min 时, 树脂最低黏度变化不大, 基本维持在 150 Pa·s 左右, 但最低黏度温度进一步提升, 达到 365 °C; 此升温速率较快, 温度场分布均匀性相对较差, 不利于复合材料成型质量。综上所述, PMR-350 树脂固化成型阶段的最优升温速率为 3 °C/min。

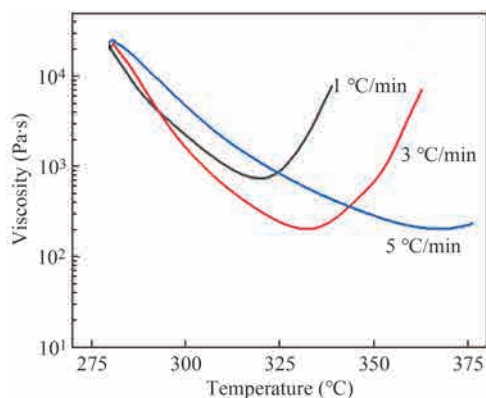


图5 PMR-350 树脂在不同升温速率下的流变曲线

Figure 5 Rheological curve of PMR-350 resin with different heating rates

## 2.2 聚酰亚胺复合材料热压罐成型工艺

PMR-350 聚酰亚胺复合材料成型过程相对复杂, 成型质量受亚胺化温度、预加压力、加压温度等多方面成型工艺参数影响。一方面, PMR-350 聚酰亚胺复合材料在亚胺化阶段发生脱水环化反应<sup>[14,15]</sup>, 根据 PMR-350 聚酰亚胺树脂特性分析可知, 其在 100~150 °C 温度范围内亚胺化反应最为剧烈, 释放大量的水分和醇类, 且树脂黏度很低, 因此亚胺化处理参数的调控不当会致使复合材料产生缺陷, 影响内部质量。另一方面, PMR-350 聚酰亚胺复合材料在固化交联阶段的加工窗口相对较宽, 具有良好的成型工艺性能, 但成型质量受加压时机的影响较大, 加压过早, 复合材料容易贫胶; 加压过晚, 树脂黏度偏高, 复合材料不易成型。因此, 上述两方面均会影响复合材料内部质量, 从而降低复合材料的力学性能。为优化 PMR-350 聚酰亚胺复合材料成型质量, 对复合材料亚胺化阶段和固化阶段的热压罐成型工艺参数进行研究, 具体成型工艺参数如表 1 所示。不同成型工艺参数对 PMR-350 聚酰亚胺复合材料力学性能的影响如表 2 所示。

从表 2 中可以看出, 亚胺化阶段是否进行预加压、固化交联阶段加压温度等成型工艺参数

表1 PMR-350/CCF800s 复合材料成型工艺参数

Table 1 Processing parameters for PMR-350/CCF800s composites

| 工艺方案 | 亚胺化阶段   |          | 固化阶段    |          |
|------|---------|----------|---------|----------|
|      | 温度 (°C) | 压力 (MPa) | 温度 (°C) | 压力 (MPa) |
| 工艺 1 | 120     | —        | 330     | 1.5      |
| 工艺 2 | 120     | 0.1      | 330     | 1.5      |
| 工艺 3 | 120     | —        | 340     | 1.5      |
| 工艺 4 | 120     | 0.1      | 340     | 1.5      |
| 工艺 5 | 120     | —        | 350     | 1.5      |
| 工艺 6 | 120     | 0.1      | 350     | 1.5      |

表2 成型工艺参数对 PMR-350/CCF800s 复合材料力学性能的影响

Table 2 Effect of processing parameters on the properties of PMR-350/CCF800s composites

| 工艺方案 | 纤维体积分数 (%) | 弯曲强度 (MPa) | 弯曲模量 (MPa) | 层间剪切强度 (MPa) |
|------|------------|------------|------------|--------------|
| 工艺 1 | 56.3       | 1670       | 108        | 77.7         |
| 工艺 2 | 56.7       | 1700       | 127        | 110          |
| 工艺 3 | 57.1       | 1810       | 138        | 120          |
| 工艺 4 | 58.2       | 1870       | 151        | 130          |
| 工艺 5 | 54.3       | 682        | 102        | 41.1         |
| 工艺 6 | 55.9       | 1340       | 103        | 75.7         |

可有效调控复合材料的纤维体积分数及力学性能。对于亚胺化阶段, 由于 PMR-350 聚酰亚胺树脂在 100~150 °C 之间释放挥发份最多, 因此选择 120 °C 作为预加压温度。此外, PMR-350 聚酰亚胺树脂在 120 °C 温度下黏度较小, 施加压力不易过大, 因此选择 0.1 MPa 作为初始压力。从表 2 的数据中可以看出, 相比于亚胺化阶段未施加预压力的工艺 1、工艺 3 和工艺 5, 由施压预压力的工艺 2、工艺 4 和工艺 6 制备复合材料纤维体积分数波动不大, 均在正常值范围内 (55%~60%), 但力学性能均有所提升, 表明亚胺化阶段施加预压力对复合材料进行预压实处理, 有利于及时排出亚胺化反应产生的挥发组分以及复合材料在合料过程中带入的气泡, 减少复合材料内部缺陷, 提高复合材料的力学性能。

对于固化交联阶段, 研究不同的加压温度对复合材料内部质量及力学性能的影响。从 PMR-350/CCF800s 复合材料超声波无损检测图 (图 6) 可以看出, 相比于工艺 2 和工艺 6, 工艺 4 制备的复合材料的图像灰度均匀性好且无疏松分层等缺陷, 表明其内部质量最优。此外, 对比表 2 中的



图6 PMR-350/CCF800s 复合材料超声检测图片(左:工艺 2;中:工艺 4;右:工艺 6)

Figure 6 Ultrasonic test images of PMR-350/CCF800s composites (left: process 2; middle: process 4; right: process 6)

工艺 2、工艺 4 和工艺 6,可以看出,随着加压温度的提升,力学性能先增加后降低。当加压温度为 340 °C,成型压力为 1.5 MPa 时,复合材料的力学性能最优。优化后的 PMR-350/CCF800s 复合材料纤维结构如图 7 所示。根据上述研究结果,PMR-350/CCF800s 复合材料的热压罐成型工艺采用分阶段梯度加压固化的方式,即 120 °C/0.1 MPa, 340 °C/1.5 MPa。

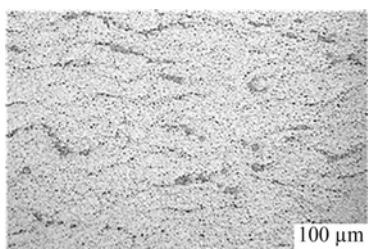


图7 工艺 4 制备的 PMR-350/CCF800s 复合材料显微结构

Figure 7 Microphotograph of PMR-350/CCF800s composites prepared in process 4

### 2.3 长时可重复性能评价

采用优化后的热压罐成型工艺制备 PMR-350/CCF800s 复合材料,对其热稳定性能进行表征,评价复合材料长时可重复使用的可靠性。将 PMR-350/CCF800s 复合材料放置于 350 °C 恒温烘箱中进行老化处理,设置 8 组不同的老化时间,分别为 0、25、50、100、150、200、300、500 h,研究不同老化时间对复合材料的热老化失重率、热学性能及力学性能的影响。

热老化失重率是复合材料热稳定性能的主要评价方式,其主要取决于树脂基体的热氧稳定性<sup>[16,17]</sup>。图 8 为不同老化阶段 PMR-350/CCF800s 复合材料的热老化失重率和玻璃化转变温度。从图中可以看出,随着老化时间的增加,PMR-350/CCF800s 复合材料的失重率逐步增加,当复合材

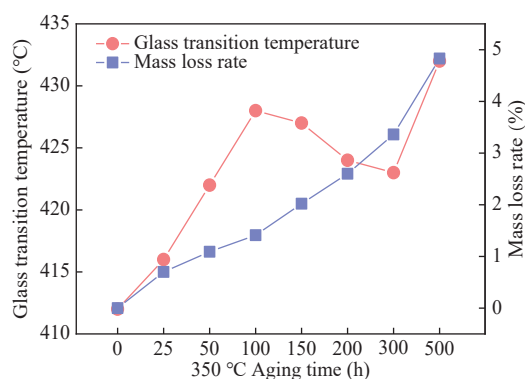


图8 不同老化阶段 PMR-350/CCF800s 复合材料的热老化失重率和玻璃化转变温度

Figure 8 Mass loss under thermal aging and glass transition temperature of PMR-350/CCF800s composites under different aging stages

料 350 °C 热老化 500 h 时,热老化失重率较小,仅为 4.8% 左右。此外,PMR-350/CCF800s 复合材料的玻璃化转变温度随着老化时间的增加呈现波动变化,且整体为增加趋势。未老化处理的复合材料玻璃化转变温度为 412 °C,当老化时间在 100 h 以内时,复合材料的玻璃化转变温度随着老化时间的增加逐渐增大,这是由于树脂在此老化阶段相当于复合材料的后处理过程,分子链交联度增加,从而玻璃化转变温度升高。随着老化时间进一步增加,当老化时间在 100~300 h 之间时,复合材料的玻璃化转变温度随着老化时间的增加呈现轻微下降趋势,由 428 °C 降低至 423 °C,这可能是复合材料中树脂发生部分老化分解导致;当老化时间进一步升高至 500 h 时,复合材料玻璃化转变温度提升为 433 °C,这可能是在此阶段复合材料树脂进一步固化交联,造成玻璃化转变温度的进一步提升。相比未老化处理状态,复合材料玻璃化转变温度在 350 °C/500 h 老化处理后增幅 21 °C,复合材料的耐温性能明显提升。

进一步,对老化前后PMR-350/CCF800s复合材料的内部质量进行表征,检测复合材料老化后是否会产生缺陷,如图9所示。从图中可以看出,复合材料在350 °C/500 h老化处理前后,超声波无损检测图无分层等明显缺陷产生。

老化前后复合材料的力学性能保留率也是评价复合材料热稳定性能的主要方式。不同老化阶段PMR-350/CCF800s复合材料的力学性能如图10所示,力学性能保留率统计于表3中。经历350 °C/500 h热老化后,复合材料的弯曲强度为1.37 GPa,弯曲弹性模量为132 GPa,层间剪切强度为89 MPa,力学性能保留率分别达73.2%、87.4%和68.4%。结合复合材料较低的热老化失重率及升高的玻璃化转变温度可知,PMR-350/

CCF800s复合材料的热稳定性能优异,具备长时可重复使用能力。

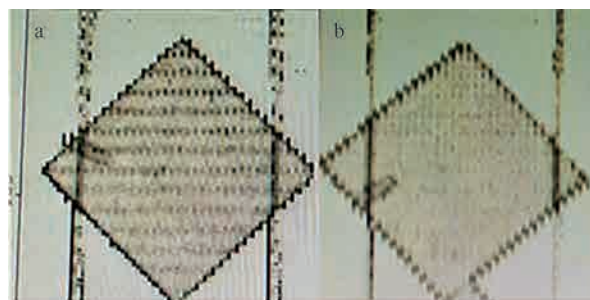


图9 PMR-350/CCF800s 复合材料老化前后超声检测图:(a)老化前,(b)老化后

Figure 9 Ultrasonic test pictures of PMR-350/CCF800s composites before (a) and after (b) thermal aging

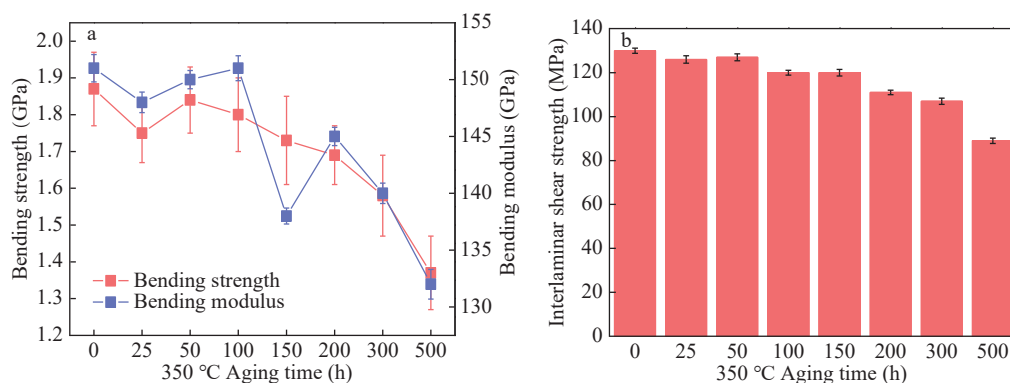


图10 不同老化阶段PMR-350/CCF800s复合材料的力学性能:(a)弯曲性能,(b)层间剪切性能

Figure 10 Mechanical properties of PMR-350/CCF800s composites under different aging stages: (a) bending performance, (b) interlayer shear performance

表3 不同老化阶段PMR-350/CCF800s复合材料力学性能保留率

Table 3 Mechanical properties retention rate of PMR-350/CCF800s composites at different aging stages

| 力学性能   | 保留率 (%)    |             |             |              |              |              |              |              |
|--------|------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
|        | 350 °C/0 h | 350 °C/25 h | 350 °C/50 h | 350 °C/100 h | 350 °C/150 h | 350 °C/200 h | 350 °C/300 h | 350 °C/500 h |
| 弯曲强度   | 100        | 93.5        | 98.4        | 96.2         | 92.5         | 90.4         | 84.5         | 73.2         |
| 弯曲弹性模量 | 100        | 98.0        | 99.3        | 100          | 91.4         | 96.0         | 92.7         | 87.4         |
| 层间剪切强度 | 100        | 96.9        | 97.7        | 92.3         | 92.3         | 85.3         | 82.3         | 68.4         |

### 3 结论

以PMR-350聚酰亚胺树脂为研究对象,通过热压罐成型工艺制备PMR-350/CCF800s聚酰亚胺复合材料,并对复合材料的内部质量、热学性能、力学性能以及长时可重复性能进行评价,主要结论如下:

(1) PMR-350聚酰亚胺树脂成型过程复杂,先经历亚胺化反应后固化交联形成固化物。亚胺化

反应剧烈,释放大量水和醇类,亚胺化阶段失重率达20%。固化交联阶段树脂最低黏度150 Pa·s,具有良好的成型工艺性能。

(2) PMR-350/CCF800s聚酰亚胺复合材料最优的热压罐成型方式为分阶段梯度加压固化的方式,即120 °C/0.1 MPa, 340 °C/1.5 MPa。优化后,复合材料的内部质量可控且力学性能优异。

(3) PMR-350/CCF800s聚酰亚胺复合材料具备长时可重复使用能力。复合材料经历350 °C/

500 h 老化热处理后, 热老化失重率 4.8%, 玻璃化转变温度提升至 433 °C, 力学性能保留率均大于 68.4%, 表现出优异的热稳定性。

### 参考文献

- 1 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.
- 2 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**, 51–55.
- 3 陈建升, 左红军, 赵伟栋, 范琳, 杨士勇. 耐 316 °C 聚酰亚胺研究进展. 宇航材料工艺, **2006**, 36(5), 1–6.
- 4 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), e51559.
- 5 孟祥胜, 柯红军, 阎敬灵, 王献伟, 王震. 热固性聚酰亚胺树脂研究进展. 高分子通报, **2023**, 36(8), 1027–1041.
- 6 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.
- 7 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.
- 8 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.
- 9 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基其复合材料的研究及应用. 工程塑料应用, **2019**, 47(8), 144–147.
- 10 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.
- 11 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.
- 12 Hong, W. J.; Yuan, L. L.; Zhang, H. Y.; Cui, C.; Chen, W.; Yang, S. Y. Phenylethynyl-terminated imide oligomers modified by reactive diluent for resin transfer molding application. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2022**, 40(1), 107–120.
- 13 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.
- 14 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.
- 15 潘玲英, 赵伟栋, 刘含洋, 崔超, 林娜. 耐 420 °C 聚酰亚胺复合材料成型工艺. 宇航材料工艺, **2016**, 46(4), 52–55.
- 16 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.
- 17 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.