

引用格式: 温培刚, 王钱树, 刘格辰, 等. 耐高温聚酰亚胺树脂及复合材料技术进展[J]. 航空材料学报, 2026, 46(10): 16-30.
WEN Peigang, WANG Qianshu, LIU Gechen, et al. Advances in high-temperature resistant polyimide resin and composite materials technology[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2026, 46(10): 16-30.

耐高温聚酰亚胺树脂及复合材料技术进展

温培刚*, 王钱树, 刘格辰, 戴霄翔

(中国航发北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要: 航空航天装备高温服役工况对耐高温树脂基复合材料提出严苛需求, 传统环氧、双马树脂体系耐温极限不足, 聚酰亚胺材料已成为高端耐高温结构复合材料的核心研究方向。本文系统阐述聚酰亚胺树脂的分子结构特征与热固性、热塑性两类体系, 梳理 NA 封端、PEPA 封端、有机-无机杂化及热塑性聚酰亚胺技术迭代历程, 对比各类树脂的结构特性、工艺特点与性能短板, 重点综述近年来聚酰亚胺基体改性、精准分子结构设计、纤维增强复合体系及夹层结构多功能化的前沿研究进展, 总结杂环、大位阻侧基、柔性链段及有机-无机杂化等改性策略的优劣, 归纳碳纤维、石英纤维增强复合材料的界面调控、高温服役性能与工程应用现状, 分析指出当前聚酰亚胺材料存在耐热性与加工流动性难以兼顾、制备成本偏高、极端高温界面稳定性不足、大型构件成型难度大等技术瓶颈。最后从分子精准设计、低成本成型工艺优化、材料工艺协同匹配、结构-功能一体化开发四个维度展望未来发展方向, 为航空航天耐高温聚酰亚胺复合材料的迭代研发与工程化应用提供参考。

关键词: 聚酰亚胺; 复合材料; 耐高温; 航空航天; 热固性; 热塑性

doi: 10.11868/j.issn.1005-5053.2025.000245

CSTR: 32420.14.j.issn.1005-5053.2025.000245

中图分类号: V258+.3

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2026)10-0016-15

Advances in high-temperature resistant polyimide resin and composite materials technology

WEN Peigang*, WANG Qianshu, LIU Gechen, DAI Xiaoxiang

(AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: The high-temperature service environments of aerospace equipment impose stringent demands on high-temperature resistant resin-matrix composites. Traditional epoxy and bismaleimide resin systems suffer from limited temperature resistance, making polyimide a core research direction of advanced high-temperature structural composites. This paper systematically elaborates the molecular structural characteristics of polyimide resins and their classification into thermosetting and thermoplastic categories. The technological evolution of NA-capped, PEPA-capped, organic-inorganic hybrid and thermoplastic polyimides is summarized, and the structural features, processing characteristics and performance deficiencies of various polyimide systems are compared. Recent research advances in matrix modification, precise molecular design, fiber-reinforced systems and multifunctional sandwich structures are comprehensively reviewed. The advantages and limitations of modification strategies including heterocyclic structure introduction, bulky side group grafting, flexible chain segment construction and organic-inorganic hybridization are analyzed. Meanwhile, the interfacial regulation, high-temperature service performance and engineering applications of carbon fiber and quartz fiber reinforced polyimide composites are concluded. Current technical bottlenecks, such as the inherent contradiction between thermal resistance and processing fluidity, high preparation cost, insufficient interfacial stability under extreme high temperature, and difficulties in molding large-scale components, are clarified. Finally, future development trends are proposed from the aspects of precise molecular design, low-cost forming process optimization, material-process collaborative matching and integrated structure-function design. This work provides a systematic reference for the iterative research and engineering application of high-temperature

resistant polyimide composites in aerospace fields.

Key words: polyimide; composites material; high-temperature resistance; aerospace; thermosetting; thermoplastic

高性能树脂基复合材料因其卓越的比强度与比刚度、优异的抗疲劳性能、出色的耐腐蚀性、灵活的可设计性、适合大型构件整体成型以及独特的电磁性能等优势,目前已发展成为继钢材、铝材和钛合金之后的第四大航空结构材料体系^[1-3]。这类材料不仅在航空航天领域占据重要地位,其应用范围还持续扩展至民用领域,包括运动器材、汽车制造、建筑结构以及公共设施等多个行业^[4-5]。高性能树脂基复合材料是由有机高分子基体与高性能连续增强纤维通过复合工艺制成的多相结构材料^[6]。该材料不仅保留了各组分特性,还通过协同效应展现出远超单一组分的综合性能,属于新一代先进结构材料^[7-9]。目前广泛应用的高性能树脂基复合材料主要分为热固性树脂复合材料和热塑性树脂复合材料^[10-11],其中热固性树脂复合材料主要包括环氧树脂基^[12]、氰酸酯树脂基^[13]、酚醛树脂基^[14]、双马树脂基^[15]和聚酰亚胺树脂基复合材料^[16-17]等,热塑性树脂基复合材料主要包括聚苯硫醚树脂基^[18]、聚酰亚胺树脂基^[19]、聚醚砜树脂基^[20]和聚芳醚酮树脂基复合材料^[21]。

不同树脂基复合材料的耐热性能因其基体化学结构的差异而存在显著区别。在航空结构应用领域,常见树脂体系的耐温性能表现为:环氧树脂基复合材料在湿热条件下的长期耐温范围为 130~150 °C^[22-23];双马来酰亚胺树脂基材料在湿热环境中可耐受 150~180 °C(干态环境耐温至 250 °C)^[24-25];氰酸酯树脂基材料在湿热条件下的长期使用温度介于 130~170 °C^[26-27];而热塑性树脂中的聚醚醚酮基复合材料常规使用温度不超过 150 °C,但在非承力结构件中可短期承受 260 °C 高温。综合表明,环氧、双马、氰酸酯及聚醚醚酮等树脂基复合材料的长期工作温度上限均未突破 260 °C。

耐高温树脂基复合材料的研究聚焦于提升热稳定性、力学性能及工艺可行性,以满足航空航天、电子封装等领域的高性能需求^[28-29]。但传统环

氧、双马树脂等树脂基复合材料的耐温极限难以满足超声速飞行器、航空发动机等需求,因此更耐高温的聚酰亚胺是当前研究热点之一。鉴于此,本文将阐述聚酰亚胺树脂的结构特征与分类体系,梳理 PMR 型 NA 封端、PEPA 封端、有机-无机杂化及热塑性聚酰亚胺的发展历程与技术特点,归纳聚酰亚胺分子结构改性、基体迭代优化、纤维增强复合材料的研究进展,并展望未来发展方向。本文旨在为耐高温树脂基复合材料的研发提供系统的理论参考,并为航空航天领域高性能复合材料的工程化应用提供技术指导。

1 聚酰亚胺树脂结构与分类

1.1 聚酰亚胺树脂结构

聚酰亚胺(polyimide, PI)是一类主链结构中含有特征性酰亚胺环的高分子聚合物(图 1)。根据酰亚胺环的化学结构差异,主要可分为戊酰亚胺、酞酰亚胺、萘酰亚胺和丁二酰亚胺等类型^[30-31]。其中,基于酞酰亚胺结构的聚酰亚胺材料因其优异的综合性能,在各类实际应用中占据主导地位。线性酰亚胺结构不易合成,热稳定性差,缺乏实用意义。由于聚酰亚胺的分子结构主要以芳环和杂环结构为主,因此这类聚合物的热稳定性优异,较其他高分子结构材料的使用温度高 100 °C 以上。多数研究结果显示,全芳香族聚酰亚胺具有优异的热稳定性,其初始分解温度普遍维持在 500 °C 以上。值得注意的是,聚酰亚胺材料若以联苯二酐和对苯二胺为单体进行合成,其热分解温度可进一步显著提升,达到 600 °C。热固性聚酰亚胺树脂浇铸体的玻璃化转变温度(T_g)也普遍达到了 350 °C 以上,能够满足 230~370 °C 下的长时使用要求,极端情况下,也可满足 370~500 °C 短时使用要求。

1.2 聚酰亚胺树脂分类

聚酰亚胺树脂按加工特性及分子链端基结构

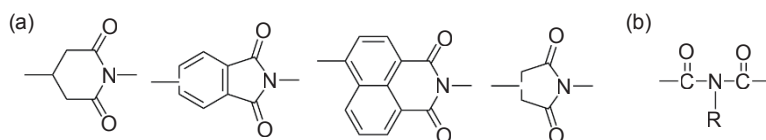


图 1 酰亚胺结构示意图 (a)环状酰亚胺;(b)线性酰亚胺

Fig. 1 Schematic diagram of imide structure (a) cyclic imide; (b) linear imide

可分为热固性与热塑性两类。

1.2.1 热固性聚酰亚胺

热固性聚酰亚胺分子链端基为反应性基团,在高温下通过化学交联形成三维网络结构,具有优异的热稳定性和耐溶剂性,交联后不溶不熔,无法再次加工^[32]。目前应用最广泛的是热固性聚酰亚胺,其活性端基包括降冰片烯、乙炔基、苯乙炔基、氰基、马来酰胺、苯丙环丁烯、双苯撑、异氰酸酯、苯基三氮烯等。其中双马来酰胺作为封端基的树脂称为双马来酰亚胺树脂,自成体系,本文不做详述。在热固性聚酰亚胺材料体系中,NA封端型和PEPA封端型聚酰亚胺(图2)因其优异的综合性能而成为最具代表性的两类材料,在实际工程应用中占据主导地位。

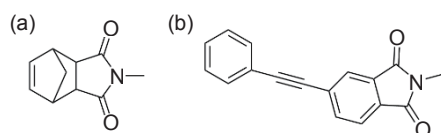


图2 常用封端基 (a)降冰片烯(NA);(b)苯乙炔苯酐(PEPA)

Fig. 2 Common end-capping groups (a) nadic end-capper (NA); (b) phenylethynyl phthalic anhydride (PEPA)

1.2.2 热塑性聚酰亚胺

热塑性聚酰亚胺分子链端基为非反应性或未封端,呈线性结构,依靠分子间次价键作用力维持形态,可反复熔融加工,具备热塑性塑料的可注塑、挤出等成型特性^[33-34]。因其具有较高的耐温等级

和良好的断裂韧性,对于航空材料轻量化、高可靠性的选择标准,热塑性聚酰亚胺复合材料也逐步成为理想备选材料。

近年来关于热塑性聚酰亚胺的研究都试图在树脂工艺性和耐温性上寻找一个平衡,主要方法是设计高分子链结构,具体包括:(1)主链柔顺性,如醚键含量、苯环上取代基位置等;(2)引入大体积侧基,降低树脂分子链归整度,提高树脂溶解性,如典型的三氟甲基;(3)采用扭曲非共面结构设计,增加分子链刚性,提高树脂玻璃化转变温度,如使用异构化联苯二酐(aBPDA)等^[35-36]。热塑性聚酰亚胺经过多年发展,已形成多种牌号产品,根据其主链二酐类型可大致分为双酚A型、均苯酐型、联苯酐型、醚酐型、酮酐型、含氟酐型等。

2 聚酰亚胺树脂发展历程

聚酰亚胺的发展可溯源至20世纪初,迄今已有百年的发展历史,逐步取得了工业化和技术革新。国内聚酰亚胺研发始于20世纪60年代,主要由我国科研院所牵头展开,后为破解西方国家在聚酰亚胺技术上的瓶颈问题,众多大小企业也投入研发生产行列。图3所示为国内外聚酰亚胺发展历史时间节点图。

2.1 聚酰亚胺树脂基体起步阶段

聚酰亚胺的分子结构最早可追溯至1908年的

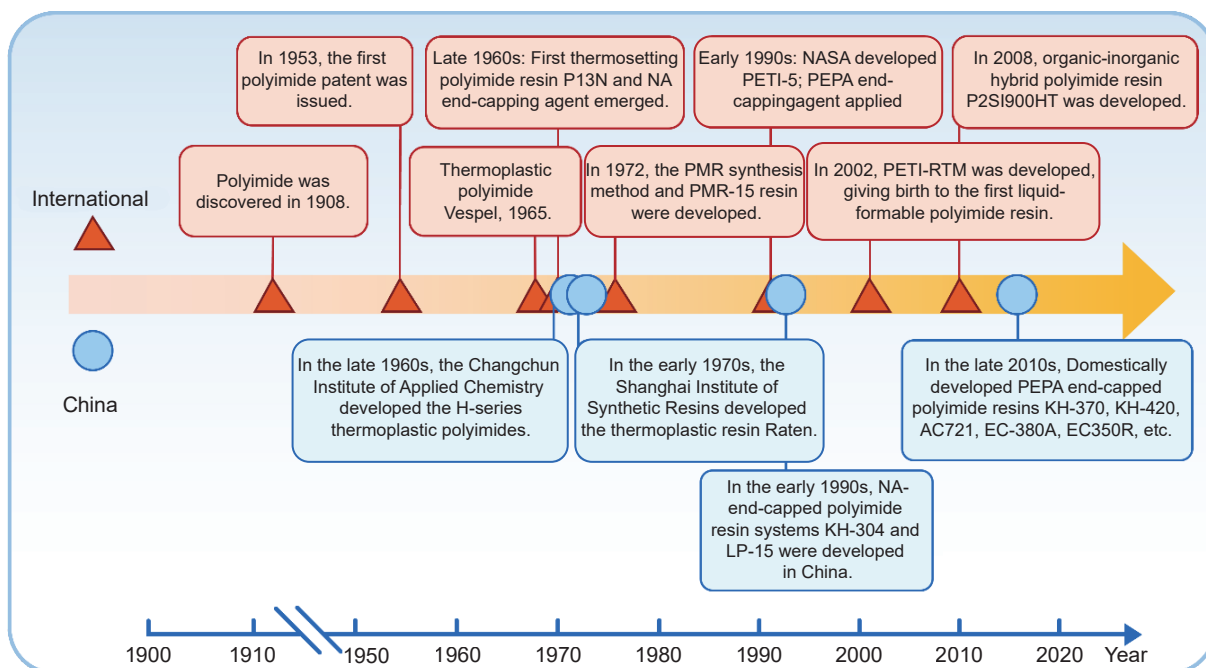


图3 聚酰亚胺树脂发展历史

Fig. 3 Evolution of polyimide resins

研究报告,但由于当时对聚合物科学的研究有限,这一发现并未引起足够重视。直到 1953 年,随着杜邦公司首次提交聚酰亚胺相关专利系列,该材料才正式进入研发视野。20 世纪 60 年代中期,杜邦公司成功实现聚酰亚胺薄膜(Kapton)和清漆(Pyre-ML)的商业化生产,标志着聚酰亚胺材料产业化进程的开启,由此推动了该领域的技术革命和蓬勃发展。

2.2 PMR 型 NA 封端结构热固性聚酰亚胺

单体反应物聚合工艺(polymerization of monomeric reactants, PMR)型聚酰亚胺的发展可追溯至 20 世纪 70 年代,其结构特征是以降冰片烯作为端基的聚酰亚胺预聚物。

P13N 是最早研制的热固性聚酰亚胺树脂基体之一,其由封端剂、二酐单体和二胺单体在非质子极性溶剂中缩聚反应合成。同一时期,为了提高 P13N 的热氧化稳定性,采用 PMDA 替代 BTDA 制备了 P10P 聚酰亚胺树脂,如图 4 所示。

但是,采用极性非质子型溶剂合成的 P13N 和

P10P 类的聚酰亚胺树脂溶液为酰胺酸齐聚物溶液,树脂分子量大,黏度高,在复合材料成型工艺过程中不容易浸透、浸润增强材料,而且难以获得高浓度的树脂溶液,加工工艺难度大。因此,基于 P13N 树脂的合成工艺,Serafini 研究团队改进了合成方法,开辟了聚酰亚胺树脂的 PMR 合成方法。聚酰亚胺树脂基体的 PMR 合成中,有两种反应路线:一种是 NA 酸酐和四酸二酐先分别溶解在甲醇或乙醇等低级醇中经充分回流生成纳迪克酸酐单酯和四甲酸二酯,再经蒸馏浓缩得到纳迪克酸酐单酯和四甲酸二酯粉末,再将它们与二胺单体溶解在 DMF、THF、DMAC 等极性非质子溶剂或乙醇、甲醇、丙醇等极性质子型溶剂中,形成 PMR 聚酰亚胺溶液;另一种是直接将 NA 酸酐和四酸二酐按树脂摩尔配比溶解在无水低级醇(如甲醇、乙醇)中,并经充分搅拌回流获得纳迪克酸酐单酯和四甲酸二酯的醇溶液,然后进一步将二胺单体溶解在上述溶液中,形成 PMR 聚酰亚胺树脂溶液。在工程实际中,第二种路线应用更广泛。

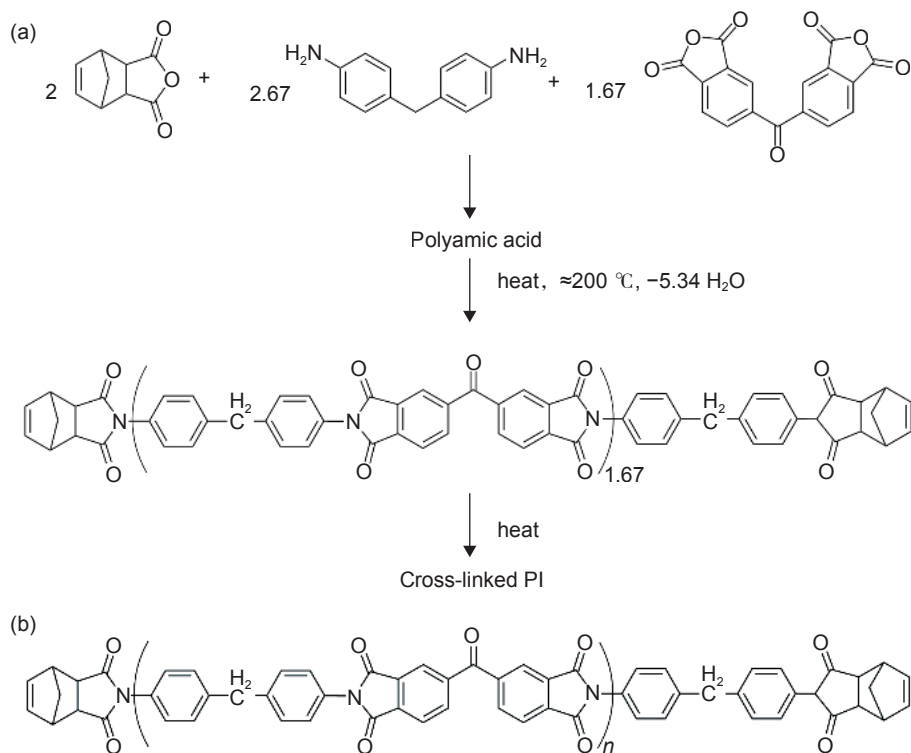


图 4 P13N 聚酰亚胺树脂(a)和 P10P 聚酰亚胺树脂(b)化学结构

Fig. 4 Chemical structures of P13N polyimide resin (a) and P10P polyimide resin (b)

作为制备热固性聚酰亚胺复合材料的核心技术之一,PMR 工艺历经多年发展完善。优异性能的 PMR-15 树脂成为该系列最成功的代表,推动形成了第一代聚酰亚胺复合材料技术体系。PMR-15

树脂的合成单体为 3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二甲酯(BTDE)、4,4'-二氨基二苯甲烷和 5-降冰片烯-2,3-二羧酸单甲酯(见图 5)。

国内的 PMR 型 NA 封端聚酰亚胺树脂的研究

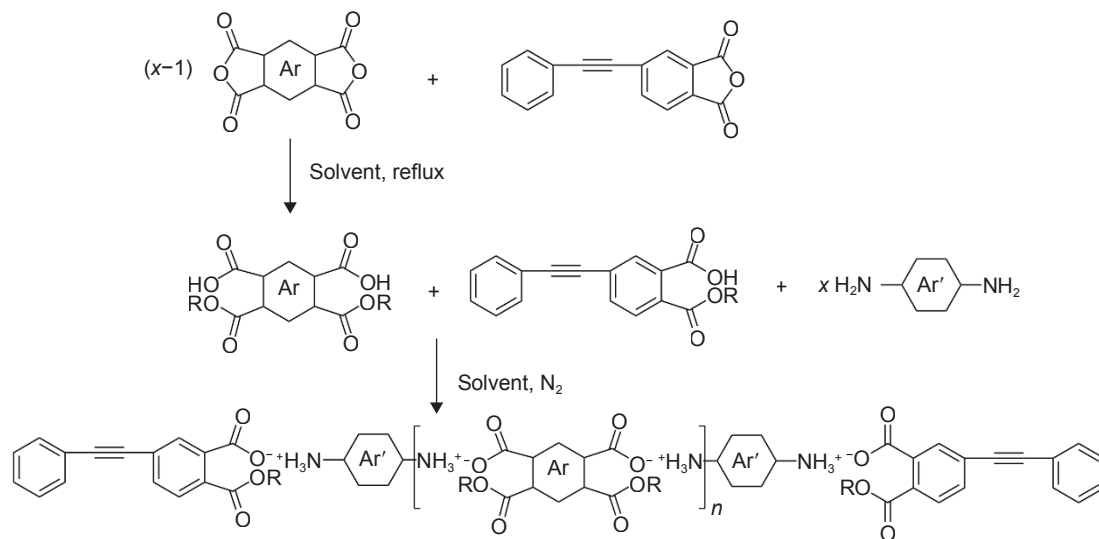


图5 PMR法合成聚酰亚胺先驱体

Fig. 5 Synthesis of Polyimide Precursors by the PMR Method

工作略晚于国外。国内从20世纪90年代研究NA封端聚酰亚胺复合材料,其典型代表是中国科学院化学研究所研制的KH304和北京航空材料研究院研制的LP-15。中国科学院化学研究所开发的KH304聚酰亚胺树脂是一种由芳香族二酸二酯、芳香族二胺和NA封端剂在低沸点醇类溶剂中反应,制得的高固含量、低黏度的溶液型树脂,具有优异的热稳定性,长期使用温度可达310℃,短期耐温性能可达340~360℃。北京航空材料研究院研制的LP-15树脂是对PMR-15的改进型,采用联苯醚二胺(BAPP)替代传统的MDA,从而避免毒性问题。由于BAPP分子结构中引入柔性醚键,使得树脂的玻璃化转变温度有所降低,因此其长期使用温度略低于PMR-15。

2.3 PEPA封端热固性聚酰亚胺树脂

乙炔基是聚酰亚胺树脂的重要封端基团之一,其交联反应起始温度区间在190~220℃范围内,与聚酰亚胺齐聚物的熔融流动温度范围(195~200℃)高度重叠,这种温度特性的重合导致以乙炔基封端的聚酰亚胺树脂(如Thermid系列)的加工工艺窗口极为狭窄,给实际成型加工带来显著挑战。

为改善PMR型聚酰亚胺树脂在加工性能不足、耐热温度受限等方面存在的问题,NASA于20世纪90年代最先采用苯乙炔苯酐(4-PEPA)作为封端剂。相较于传统双马和NA封端体系,4-PEPA的交联温度提高了约100℃,显著拓宽了树脂的加工窗口。在此背景下,NASA率先研制出苯乙炔基封端聚酰亚胺树脂PETI-5,即以3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(s-BPDA)为二酐单体,3,4'-二氨基二苯

醚(3,4'-ODA)与1,3-双(3-氨基苯氧基)苯(APB)按85:15比例作为二胺组分,配合4-PEPA封端剂,设计分子量范围为1250~5000 g/mol。基于PETI-5的成功经验,后续又衍生出HFPE、AFR-PE-4、Tri-A PI等适用于热压罐成型的新型热固性聚酰亚胺体系^[37-38]。

苯乙炔基苯酐封端技术的突破为聚酰亚胺树脂的液态成型工艺开辟了新途径。技术发展历程可分为三个阶段。初期阶段主要通过对PETI-5的改性实现液态成型;随着异构联苯二酐(a-BPDA)的问世,该技术取得重大突破,目前耐温范围已扩展至220~350℃(表1)^[39-41]。其中,PETI-RTM作为PETI-5的优化版本,通过调整单体配比并将分子量降至750 g·mol⁻¹,在280℃/2h条件下黏度可控制在0.6 Pa·s,基本满足液态成型要求。但受限于250℃的玻璃化转变温度,其工程应用受到限制。基于此,NASA随继开发出PETI-330和PETI-375等升级产品,成功实现了加工性能与耐热性的平衡优化。

国内的PEPA封端聚酰亚胺树脂基体的研究工作是在2010年左右开始逐步成熟,适用于热压罐工艺的典型代表包括中国科学院化学研究所研制的KH370、KH420,北京航空材料研究院研制的EC-380A,航空工业复合材料技术中心研制的AC721等材料体系;适用于液态成型工艺的典型代表包括北京航空材料研究院研制的EC-350R,航空工业复合材料技术中心研制的HT-350RTM、AC729RTM等。

2.4 有机无机杂化型聚酰亚胺树脂

在美国政府主导的小企业技术转移计划

表 1 不同苯乙炔基封端聚酰亚胺树脂^[39-41]
Table 1 Different phenylethynyl-terminated polyimide resins^[39-41]

Resin grade	$T_g/^\circ\text{C}$	280 $^\circ\text{C}@2\text{ h}/(\text{Pa}\cdot\text{s})$
PETI-RTM	250 ^a	0.6
PETI-298	298 ^a	1.4
PETI-330	330 ^a	0.09
PETI-375	375 ^b	0.4
RTM-330	330	>1.5
RTM-350	350	>2
RTM-370	370	8.5

a: DSC testing, heating rate of 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$. b: DMA testing, heating rate of 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$. The T_g is determined by the inflection point of storage modulus (E')

(STTR)框架下,相关研究机构通过产学研合作模式,开发出具有里程碑意义的第四代聚酰亚胺树脂基体^[42-43]。这种有机-无机杂化材料体系将长期使用温度提升至 450 $^\circ\text{C}$,为极端环境下的复合材料应用提供了新的解决方案^[44]。在聚酰亚胺分子链中引入无机结构单元是提升材料性能的重要途径。通常采用硅烷、硅氧烷或碳硼烷等无机组分进行改性,树脂的热稳定性、耐高温特性以及电学性能可显著提高。目前主要存在 2 种硅烷引入方法:(1)利用氨基丙烯封端硅氧烷与酸酐单体的缩聚反应,将硅氧烷链段以嵌段结构形式引入聚酰亚胺主链;(2)通过甲氧基/乙氧基硅烷封端的聚酰亚胺齐聚物在水解缩合反应后促使形成交联网络,获得有机-无机杂化聚酰亚胺体系。

当前,关于第四代有机-无机杂化聚酰亚胺树脂的研究仍处于摸索阶段,研发还不尽成熟;不过,有 P²SI 900HT 这一材料体系完成了牌号认证,其玻璃化温度($\tan\delta$)高达 489 $^\circ\text{C}$,可在 425 $^\circ\text{C}$ 以上长期使用,表 2 是 P²SI 900HT 树脂的物理性能^[45-46]。

表 2 P²SI 900HT 树脂的物理性能^[45-46]
Table 2 Physical properties of P²SI 900HT resin^[45-46]

Test method	Property	Performance value
ASTM D7028	E'	454
	E''	471
	$\tan\delta$	489
ASTM D792	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.35

近年来,国内针对有机-无机杂化聚酰亚胺树脂体系也开展了相应的基础研究,主要开展研究的

单位有中国科学院化学研究所、航空工业复合材料技术中心等单位。目前仅开展了探索性研究,尚未形成成熟的材料体系。

2.5 热塑性聚酰亚胺树脂

Vespel 热塑性聚酰亚胺树脂是第一款商品化材料,其基本结构式为 PMDA/ODA,该聚酰亚胺的 T_g 为 385 $^\circ\text{C}$ 。杜邦公司采用特殊的热等静压-烧结法制备模塑件,其长期使用温度达到 315 $^\circ\text{C}$ 。此外,国外应用比较广泛的热塑性聚酰亚胺牌号还包含 GE 公司生产的 Ultem 1000、日本三井东亚公司的 Aurum 与 Super Aurum、美国 NASA 研发的 LaRc-SCI 和 LaRc-8515 热塑性聚酰亚胺。大多数热塑性聚酰亚胺材料已从实验室走向市场,它们不仅保持 200~300 $^\circ\text{C}$ 的 T_g ,更关键的是具有良好的熔体流动性和成型窗口,使其能够采用热压罐、模压甚至自动铺丝(AFP)工艺进行加工^[47]。

国内热塑性聚酰亚胺材料的研发始于 20 世纪中后期,主要科研机构取得了系列重要突破。中国科学院长春应化所于 20 世纪 60 年代末成功研发出 HI 系列热塑性聚酰亚胺,该技术成果现已由长春高崎聚酰亚胺材料有限公司实现产业化生产。同期,上海市合成树脂研究所在 20 世纪 70 年代初自主研制出雷泰(Ratem)系列产品,形成包含 YS-10、YS-20 和 YS-30 等多个牌号的完整热塑性聚酰亚胺树脂体系。这些自主研发成果为我国高性能聚酰亚胺材料的发展奠定了重要基础。

总的来说,聚酰亚胺材料至今已有百年发展历史,自 20 世纪初以来,逐步完成技术迭代与工业化应用升级。各聚酰亚胺树脂体系的技术特征、性能差异见表 3。

3 聚酰亚胺树脂及复合材料研究现状

轻质、高强、耐高温的树脂基结构复合材料,是提升新一代武器装备服役性能的关键核心材料。聚酰亚胺材料凭借突出的力学性能、耐热性能及综合使用特性,成为国内外材料领域重点研发与攻关的核心材料,但其固有的固化反应难控制和工艺窗口太窄等缺点限制了其进一步应用。国内外研究从树脂基体改性、多相复合增强、先进制造工艺拓展、多功能一体化设计等方向开展大量工作。

3.1 聚酰亚胺树脂基体的迭代与改性

国外第一代 PMR-15 长期使用温度 288 $^\circ\text{C}$,为 NA 封端降冰片烯单体聚合体系;第二代 PMR-II-50、AFR-700B 等引入六氟酐(6FDA),长期耐温提升

表 3 各类聚酰亚胺树脂结构与性能对比
Table 3 Structure-performance comparison of various polyimide resins

Resin type	Structural feature	Heat resistance	Process characteristic	Application advantage	Limitation
NA-capped thermosetting PI	Norbornene end groups; high-temp crosslinkable	Long-term; 310-316 °C	Mature; autoclave-compatible	Excellent thermal & mechanical properties	Narrow processing window; some toxic monomers
PEPA-capped thermosetting PI	Phenylethynyl end groups; no volatiles on cure	T_g up to 375 °C; long-term >330 °C	Wide window; RTM & autoclave compatible	High-temp resistant; highly adaptable	High cost; some systems brittle
Organic-inorganic hybrid PI	Siloxane/carborane units in main chain	Long-term; 425 °C; T_g up to 489 °C	Complex synthesis; stringent conditions	Ultra-high-temp; superior thermal-oxidative stability	Difficult organic-inorganic interface control
Thermoplastic PI	Linear, non-crosslinked chains	Long-term $\approx$ 315 °C; T_g 200-385 °C	Re-meltable; compression molding & AFP compatible	Good toughness; reprocessable	Inferior high-temp performance vs. thermosets

至 371 °C, 但含氟单体成本高昂、熔体黏度大、成型孔隙率难以控制。国内航天材料及工艺研究所、中国科学院化学所开发 KH-304(对标 PMR-15)、KH-305、KH-320B、KH-370 系列树脂^[48], KH-304 碳纤维复合材料 320 °C 弯曲强度保持率高, 几乎与 PMR-15 一致, 还表现出优异的短梁强度、突出的耐湿热性、耐高温特性以及较高的抗氧化稳定性。第三代 PMR 型聚酰亚胺耐温等级需保持在 425 °C 以上, NASA 研制出的 LaRC-RP46 型聚酰亚胺具有良好的可加工性、韧性, 使用温度可达 420 °C; 经过后固化处理 T_g 可达 394 °C, 同时力学强度也有所提高。

针对聚酰亚胺树脂固有短板, 近年改性路线分为: (1) 无 MDA 低毒 PMR 树脂, 摒弃具有毒性的二氨基二苯甲烷(MDA)单体, 采用 DMBZ 二胺、异构联苯酐构建主链, 在保持 $T_g > 390$ °C 同时延长树脂溶液储存寿命。Chuang 等^[49] 将 2, 2'-二甲基联苯二胺(DMBZ)代替 MDA 改性聚酰亚胺树脂基体, 研制出一种具有高 T_g 、高耐热性、热氧化稳定性和优异力学性能的聚酰亚胺复合材料, 其性能各方面基本优于 PMR-15。(2) 热塑性树脂共混增韧, 将热塑性聚酰亚胺作为增韧相引入热固性聚酰亚胺基体, 共混体系复合材料冲击后压缩强度可得到极大提升, 实现耐高温与抗损伤容限兼顾。邹仁石等^[50] 采用热塑性聚酰亚胺作为增韧组分, 搭配二烯丙基双酚 A(DABPA)、双酚 A 双烯丙基醚(BBE)两种共聚单体, 对二氨基甲苯型双马来酰亚胺(MPD)树脂进行共聚改性, 制备得到耐高温 DBM/PI-X 树脂体系, 该改性树脂具备优良的成型工艺性, 整体黏度较低、流动性能优异。组分共混将树脂形貌演变为“海-岛”两相微观结构, 这种

独特的微观形貌可有效改善树脂的脆性缺陷, 进而提升材料抗冲击韧性。但共混体系黏度上升, 对热压罐工艺提出更高要求。(3) PEPA 苯乙炔基封端树脂, 相比 NA 降冰片烯封端, 固化过程无小分子挥发, 工艺窗口更宽, 成为 RTM 液态成型聚酰亚胺基体重点发展方向。刘仪等^[51] 研发出一种苯乙炔封端的含硅氧烷结构聚酰亚胺树脂。硅氧烷结构的引入能够有效降低树脂熔体黏度, 赋予材料良好的加工特性; 同时该树脂经高温交联固化后可获得极高的耐热性能, T_g 突破 550 °C, 并以 T800 碳纤维为增强体制备的树脂基复合材料, 在 500 °C 高温环境下仍可保持优异的力学承载能力, 弯曲强度与层间剪切强度均保持较高水平, 展现出优异的高温力学稳定性与耐高温服役性能。为开发适用于 RTM 成型的低黏度热固性聚酰亚胺树脂, 王伟^[52] 以两种异构二酐混合物分别与 4, 4'-二氨基二苯醚(ODA)、4'-二氨基-2, 2'-双(三氟甲基)联苯胺(TFDB)、2-苯基-4, 4'-二氨基二苯醚(p-ODA)三种二胺单体制备了苯乙炔封端聚酰亚胺树脂, 反应流程图见图 6。研究发现, 得益于 p-ODA 特殊的分子结构, 对应分子量 750 的预聚物为无定形结构, 可在 200~280 °C 宽温度区间长期维持低熔体黏度, 具备优异的 RTM 加工工艺性。

3.2 聚酰亚胺分子结构修饰

面向工程实际新需求, 通过二酐、二胺单体分子配比, 设计主链结构或向主链引入特定结构单元, 在不降低耐热与热稳定性的前提下, 可同步实现韧性、加工性优化, 部分体系还可实现低介电特性。

3.2.1 引入杂环结构

为改善传统聚酰亚胺的耐热性能, 可在其刚性芳环骨架中引入杂环结构^[53-54]。杂环不仅能够提

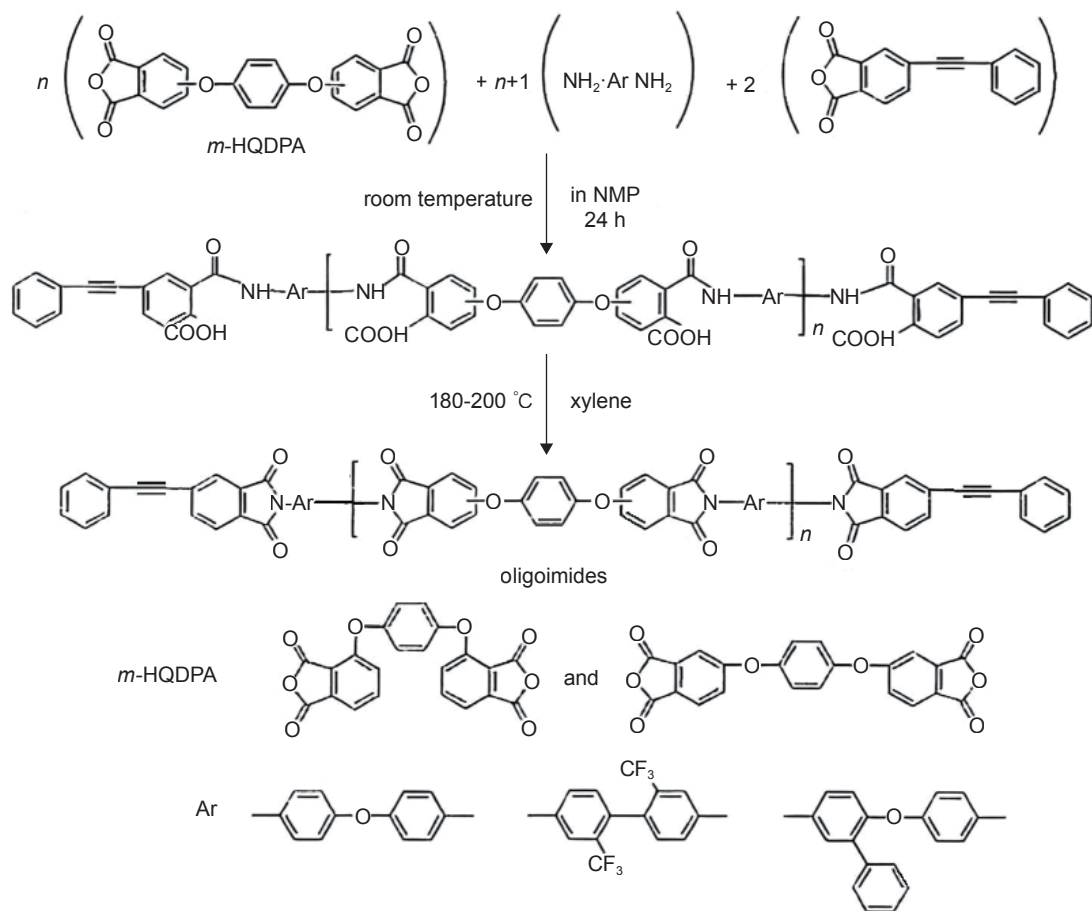


图 6 3, 3'-HQDPA 与 4, 4'-HQDPA 混合反应合成苯乙炔基封端的聚酰亚胺^[52]

Fig. 6 Synthesis of phenylethynyl terminated oligoimides from the mixture of 3, 3'-HQDPA and 4, 4'-HQDPA^[52]

高分子链刚性、诱导链段取向, 所形成的分子间氢键还可与刚性骨架协同提升树脂耐热性, 并抵消部分柔性结构造成的耐热性能衰减。苯并咪唑杂环的引入可在聚酰亚胺分子链间构建大量氢键, Zheng 等^[55] 研制出一种苯并咪唑杂环分子结构的高性能聚酰亚胺纤维, 该聚酰亚胺纤维表现出超高耐热特性, T_g 可达 478 °C, 高温结构稳定性极为突出。Wang 等^[56] 以 2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑(DAPBI)和芳香族二酐为原料制备出苯并咪唑改性聚酰亚胺薄膜。该聚酰亚胺体系无明显结晶行为, 薄膜柔韧性与透光性良好; 苯并咪唑杂环与芳环结构显著提高分子链刚性并促进链段规整排布, 同时在分子链间形成大量氢键, 构建有序超分子结构, 有效提升了树脂耐热性能。除苯并咪唑结构外, 将苯并噁唑结构替代聚酰亚胺分子主链中的苯环, 同样能够增强分子链刚性, 材料热稳定性能也将越优异^[57-58]。

3.2.2 引入大体积侧基

引入大体积侧基(如 CF_3 三氟甲基、叔丁基、大位阻芳基)是重要改性手段之一。Hsiao 等^[59] 开

展了不同氟含量聚酰亚胺的对比研究, 以 1, 3-二羟基萘与 2-氯-5-硝基三氟甲苯为原料合成含三氟甲基与醚键的不对称二胺, 并由此制备系列聚酰亚胺薄膜。该类树脂 T_g 处于 236~268 °C, 氮气与空气氛围下 500 °C 以内无明显热分解, 且在 NMP、DMAc 等多种溶剂中溶解性良好, 可通过溶液浇铸工艺制得透明柔性薄膜。不少研究将含三氟甲基的 6FDA 单体引入聚酰亚胺主链。一方面, 强电负性氟原子降低分子极化率, 可有效降低介电常数; 另一方面, 大体积 CF_3 侧基破坏分子链紧密堆砌, 增大分子自由体积, 不仅改善树脂在有机溶剂中的溶解性, 提升溶液加工能力, 还能够抑制分子链紧密堆积带来的脆性问题, 适度提升断后伸长率与抗冲击能力^[60-61]。此外, 引入大体积侧基也破坏分子链共轭效应、阻断分子内电荷转移, 从而提升聚酰亚胺透光性和加工性能^[62-63]。

3.2.3 引入柔性基团

在分子主链中引入柔性非共轭桥接基团(醚键、硫醚键、酮基)可以有效提升冲击韧性与加工性能。Liu 等^[64] 将环己烷与硫醚结构引入聚酰亚

胺分子主链,结果表明环己烷结构可保留聚酰亚胺优异的热稳定性与力学性能,柔性硫醚键则有效改善材料光学性能,所得聚酰亚胺薄膜截止波长均低于 350 nm。Hasegawa 等^[65]在聚酰亚胺主链中同步引入环己烷、醚键、砜基及酯键等多种柔性基团,以 1,2,4-环己烷三甲酸酐(HTA)与多元二元醇为原料合成新型二酐单体,并据此制备出系列聚酰亚胺材料。研究发现多种柔性结构的协同引入可有效抑制分子内电荷转移效应,使该系列聚酰亚胺薄膜呈现无色透明特性,且结构适配性强,不受二酐、二胺单体结构变化的影响。该 HTA 基含砜聚酰亚胺材料综合性能优异,相较于传统聚酰亚胺薄膜,其 T_g 衰减幅度小,同时具备更优异的透光性能,实现了材料耐热性与光学性能的良好平衡。

脂环结构单元的引入同样是近年热点之一。脂环结构不含共轭芳环,既可以降低分子极化实现低介电,又可以破坏分子链规整堆砌,改善溶解性与加工性能^[66-67]。与含氟结构相比,脂环改性可以规避高成本含氟单体,但脂环基团热氧稳定性弱于芳香环,若脂环单元占比过高,高温有氧环境下易发生氧化裂解,造成材料热失重加剧、高温力学性能衰减。因此脂环改性聚酰亚胺分子设计核心在于严格控制脂环结构含量,保留足够芳香酰亚胺骨架,在获得低介电与可加工能力的同时,维持较高热分解温度与高温尺寸稳定性。

3.2.4 有机-无机杂化

除主链与侧基改性外,有机-无机杂化分子设计聚酰亚胺,通过将硅硼、硅氧链段引入聚酰亚胺主链,显著提升热氧稳定性、溶解性和加工性^[68-69]。Meng 等^[70]将碳硼烷通过化学接枝到聚酰亚胺主链,成功制备了碳硼烷杂化热固性聚酰亚胺低聚物,研究发现碳硼烷杂化降低树脂固化温度,改善加工性能;而碳硼烷刚性笼型结构的引入也大幅提升了聚酰亚胺体系的耐热稳定性与力学承载能力。同时,碳硼烷富含硼元素的独特结构(图 7),使该改性聚酰亚胺树脂兼具良好的热中子屏蔽功能,实现了耐高温、高强力学性能与核防护性能的一体化提升。当然,若无机链段占比过高,会致使分子链规整度被破坏,造成力学性能衰减,如何精确调控无机-有机相界面是当前杂化分子改性难点。

3.3 纤维增强聚酰亚胺结构复合材料

纤维增强聚酰亚胺复合材料是航空高温承力构件的核心材料之一,当前复合材料领域中,增强体材料主要包含碳纤维、玻璃纤维、石英纤维和芳纶纤维等^[71-73]。当前研究重点集中在纤维-基体界面

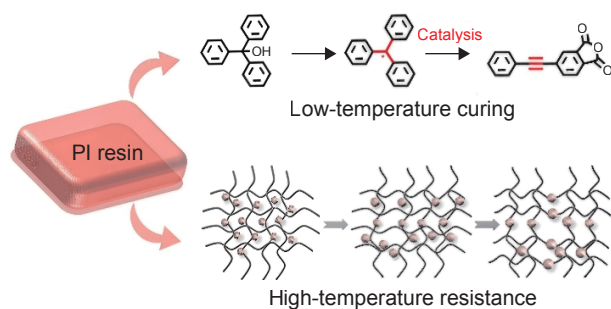


图 7 碳硼烷改性制备热固性聚酰亚胺树脂功能示意图^[70]

Fig. 7 Schematic illustration of carborane-modified thermosetting polyimide resin^[70]

调控、蜂窝夹层多功能一体化、石英透波复合材料。

3.3.1 碳纤维增强聚酰亚胺复合材料

碳纤维增强聚酰亚胺复合材料具有高比强度、比模量的特性。热固性聚酰亚胺基体本身具备优异抗蠕变性能,高温下蠕变抗力显著优于环氧、聚酯、酚醛树脂。碳纤维进一步抑制高温蠕变变形,适合用于航空发动机冷端、中温段长期承载部件。国外耐高温聚酰亚胺复合材料在航空航天结构件上的应用情况,见表 4。

纤维-基体界面结合是决定复合材料强度、抗分层、疲劳性能的关键。邢宇等^[78]探究了不同改性碳纤维与聚酰亚胺基体的界面匹配及耐热性能。结果表明:未处理碳纤维活性低,复合材料界面存在缺陷,层间剪切强度仅 64.5 MPa;电化学改性可有效活化碳纤维,将层间剪切强度提升至 111 MPa,且 400 °C 热老化 100 h 失重率仅 6.5%,综合性能优异;而电化学复合环氧上浆虽能优化界面力学性能,却使材料 T_g 降低约 40 °C,显著劣化耐高温特性。近年研究也不再局限于简单的纤维上浆,同步发展纳米粒子(碳纳米管、MXene)接枝碳纤维表面,在纤维表面构建梯度过渡层,改善载荷传递,提升层间剪切强度与高温老化后性能保持率。Zhang 等^[79]通过在聚酰亚胺短切纤维表面负载碳纳米管的改性方式,提升纤维表面能,并显著优化了纤维与基体间的润湿性能。改性后的聚酰亚胺短切纤维与基体界面结合强度大幅提高,最终制备的轻量化复合材料具备优良的力学性能与热稳定性。

3.3.2 石英纤维增强聚酰亚胺复合材料

石英纤维具备极低介电损耗,与聚酰亚胺复合得到结构-透波-隔热一体化材料,是高速飞行器天线罩、整流罩候选材料。石英/聚酰亚胺复合材料在高温下仍维持稳定介电性能,较好的强度保持率,兼顾耐高温与宽频透波。如阳灿等^[80]对石英

表 4 国外耐高温聚酰亚胺复合材料在航空航天结构件上的应用^[74-77]
Table 4 Applications of high temperature resin matrix composites in aerospace structural components^[74-77]

Material system	Service temperature/°C	Country or organization	In-service model	Section or component
GF/PMR-15	316	U.S. Air Force	Short-range air-to-air missile	Missile body and wings
GF/PMR-15	316	Vought Company	Air-to-ground missile	Inlet, fairing, nose cone and tail fins
GF/PMR-15	316	U.S.	F-15 fighter	Flaps
GF/PMR-15	316	U.S.		Fan blades, fairing strips
GF/PMR-15	316	Boeing	B747	Anti-ice pneumatic duct system
CF/V-CAP75	371	U.S. Air Force Materials Laboratory	F-22 fighter	Fairing ring, compressor casing, splitter ring
CF/AFB-700B	371	U.S. Air Force Materials Laboratory		Turbocompressor inlet, multi-function nozzle

玻璃纤维布增强聚酰亚胺树脂基复合材料的性能开展研究,结果表明该复合材料具备稳定的热物理特性、优异的综合力学性能与电学性能,且拥有良好的频率稳定性,可作为高透波功能材料。肖沅渝等^[81]也成功制备出聚酰亚胺/石英纤维复合材料,该材料不仅兼具优异的耐热性能与力学性能,还具备低介电常数和稳定的介电特性。

3.3.3 聚酰亚胺蜂窝夹层结构复合材料

传统 Nomex、铝蜂窝夹层使用温度低于 200 °C,无法满足高超声速次承力隔热结构。航天材料及工艺研究所开发了全聚酰亚胺蜂窝夹层^[82]:面板采用碳纤维聚酰亚胺复合材料,蜂窝芯为玻璃布增强聚酰亚胺,采用二次固化胶接成型。在其开展的石英灯热考核实验中,30 mm 厚度蜂窝夹层在前表面 1000 °C 热流冲击时,背温仅 320 °C,试样仅表面树脂分解,整体无开裂大变形,对比酚醛玻璃钢出现严重层间开裂燃烧,该材料表现出优异的阻燃、隔热、抗热冲击性能。现存瓶颈是耐高温蜂窝节点胶与聚酰亚胺固化工艺不匹配,高温下节点胶炭化,造成蜂窝节点强度衰减,制约工程化大规模应用,也是近年重点攻关方向。

3.3.4 聚酰亚胺复合材料技术与应用

近年来,聚酰亚胺树脂基复合材料技术研究取得显著进展。在成型工艺方面,逐步发展了适用于复杂主承力构件的自动化铺放、高压树脂传递模塑等技术^[83-84];在改性方向上,通过纤维界面优化与共聚改性等手段,有效提升了材料的韧性、抗冲击性能与长期热氧化稳定性^[85-86];在服役技术层面,围绕其不同航空环境下的损伤机理、健康监测开展了系统性研究^[87-88]。聚酰亚胺复合材料的应用已从舱内饰件、整流罩等非承力部件,成功扩展至

机身框架、机翼蒙皮与梁等主承力结构,并在军民固定翼飞机、直升机及航空发动机热端部件等领域实现规模化应用,为航空装备的减重增效与可靠性提升提供了关键材料支撑^[89]。

聚酰亚胺树脂基复合材料的耐温等级与其服役时间密切相关。图 8 给出了聚酰亚胺树脂基复合材料在不同类型航空航天装备上的耐温能力。导弹、火箭等航天飞行器在分钟级的单次飞行过程中,聚酰亚胺树脂基复合材料的短时耐温能力能够达到 500 °C (932 °F)。在航空发动机冷端部件、航天飞机等服役环境下,复合材料需要面临数百小时甚至上千小时的服役时间,聚酰亚胺树脂基复合材料的耐温等级能够达到 232~370 °C (450~700 °F)^[90]。当超声速运输机面临 177~232 °C (350~450 °F) 的温度环境服役时,聚酰亚胺树脂基复合材料能够满

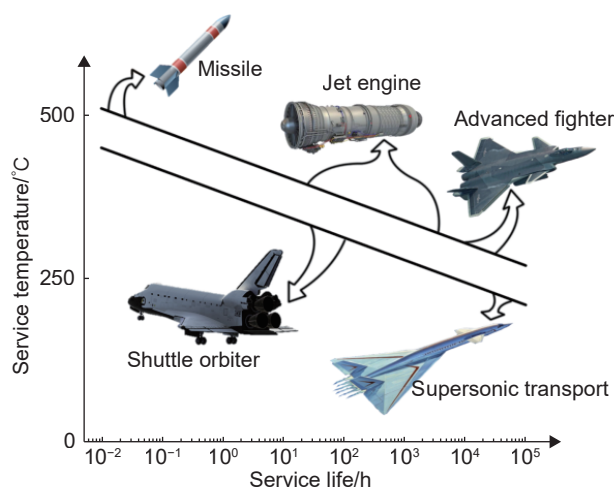


图 8 航空航天装备对聚酰亚胺复合材料服役温度和时间的需求

Fig. 8 Service temperature and duration requirements of polyimide composites for aerospace applications

足数万小时的累积服役要求^[91]。目前,聚酰亚胺树脂基复合材料以其优异的耐热性能、耐热老化性能和成型工艺性能,成为应用最广泛的耐高温树脂基复合材料^[92-94]。

4 结束语

本文详述聚酰亚胺树脂结构特征、分类体系与百年发展历程,归纳出NA封端、PEPA封端、有机-无机杂化、热塑性聚酰亚胺等体系的技术迭代与性能差异。相较于环氧、双马等传统树脂,聚酰亚胺凭借突出的热稳定性与高温力学保持能力,成为航空航天极端高温工况的核心材料。近年来聚酰亚胺树脂研究集中在基体改性、分子结构设计、纤维增强复合材料以及技术应用等方面,有效改善了材料耐热性、韧性与成型工艺性,并逐步实现工程化应用。目前该材料仍存在耐热与加工性矛盾、制备成本高、极端环境服役稳定性不足、大型构件制备难度大等问题。未来需要在以下四个方面展开系统性工作。

(1)分子结构设计:通过精准调控树脂单体骨架与侧链基团,平衡材料高温热氧化稳定性与树脂加工流动性,开发出具备低熔体黏度、宽加工窗口的新型耐高温树脂基体,适配先进复合材料成型需求。

(2)成型工艺优化:围绕复合材料降本增效目标,重点发展低温固化体系、树脂传递模塑(RTM)、树脂膜熔渗(RFI)等低成本低能耗成型技术,缩短固化周期,降低高温制备带来的能源消耗。

(3)材料-工艺协同开发:推动树脂分子改性方案与复合材料成型工艺参数深度融合匹配,从树脂源头改性优化工艺适配性,减少后续加工损耗,有效降低复合材料从制备到服役的全生命周期成本。

(4)推进结构-功能一体化材料研制:在保证结构承载力学性能的基础上赋予材料耐温、隔热等附加功能,不断优化材料综合服役性能,拓展其在航空航天等极端工况领域的规模化工程应用。

参考文献:

- [1] 赵玉庭,姚希曾. 复合材料聚合物基体[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 1992.
- [2] 杨智勇,张东,顾春辉,等. 国外空天往返飞行器用先进树脂基复合材料研究与应用进展[J]. 复合材料学报, 2022, 39(7): 3029-3043.
Yang Z Y, Zhang D, Gu C H, et al. Research and application of advanced resin matrix composites for aerospace shuttle vehicles abroad[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(7): 3029-3043.
- [3] 邢丽英,包建文,礼嵩明,等. 先进树脂基复合材料发展现状和面临的挑战[J]. 复合材料学报, 2016, 33(7): 1327-1338.
Xing L Y, Bao J W, Li S M, et al. Development status and facing challenge of advanced polymer matrix composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2016, 33(7): 1327-1338.
- [4] 李斌太,邢丽英,包建文,等. 先进复合材料国防科技重点实验室的航空树脂基复合材料研发进展[J]. 航空材料学报, 2016, 36(3): 92-100.
Li B T, Xing L Y, Bao J W, et al. Research and development progress of national key laboratory of advanced composites on advanced aeronautical resin matrix composites[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2016, 36(3): 92-100.
- [5] 陈祥宝. 先进树脂基复合材料的发展和应用[J]. 航空材料学报, 2003, 23(增刊1): 198-204.
Chen X B. The development and applications of advanced polymer matrix composites[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2003, 23(S1): 198-204.
- [6] 张朋,刘寒松,姚逸伦,等. 聚酰亚胺树脂及其复合材料热氧化稳定性改性进展[J]. 热固性树脂, 2023, 38(2): 55-67.
Zhang P, Liu H S, Yao Y L, et al. Advance in modification of polyimide resin and its composites on thermo-oxidative stability[J]. *Thermosetting Resin*, 2023, 38(2): 55-67.
- [7] Ge M Y, Liang G Z, Gu A J. Structural design strategy of biobased propargyl ether-functionalized epoxy monomer to access low viscosity resin with excellent heat resistance and mechanical properties for advanced composite via VARTM[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 475: 146269.
- [8] 刘燕峰,刘青曼,陈旭. 中温固化松香基环氧树脂碳纤维增强复合材料性能[J]. 航空材料学报, 2022, 42(3): 63-69.
Liu Y F, Liu Q M, Chen X. Properties of rosin based epoxy resin carbon fiber reinforced composites cured at medium temperature[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2022, 42(3): 63-69.
- [9] Sabet F A, Su F Y, McKittrick J, et al. Mechanical properties of model two-phase composites with continuous compared to discontinuous phases[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2018, 20(10): 1800505.
- [10] Luo J C, Demchuk Z, Zhao X, et al. Elastic vitrimers: beyond thermoplastic and thermoset elastomers[J]. *Material*, 2022, 5(5): 1391-1422.
- [11] 孟祥胜,柯红军,阎敬灵,等. 热固性聚酰亚胺树脂研究进展[J]. 高分子通报, 2023, 36(8): 1027-1041.
Meng X S, Ke H J, Yan J L, et al. Recent progress in

- thermosetting polyimides resins[J]. *Polymer Bulletin*, 2023, 36(8): 1027-1041.
- [12] Lin Y, Huang X Y, Chen J, et al. Epoxy thermoset resins with high pristine thermal conductivity[J]. *High Voltage*, 2017, 2(3): 139-146.
- [13] Qiu X W, Lin Z W, Zhao Y N, et al. Self-compositing: a efficient method of improving the electrical conductivity of graphene nanoplatelet/thermosetting resin composites[J]. *Small*, 2023, 19(33): 2300931.
- [14] Bogiatzidis C, Zoumpoulakis L. Thermoset polymer matrix composites of epoxy, unsaturated polyester, and novolac resin embedding construction and demolition wastes powder: a comparative study[J]. *Polymers*, 2021, 13(5): 737.
- [15] Zhao Q, Jiang J J, Zhang L J, et al. Simple and mild method for the recycling of carbon-fiber-reinforced bismaleimide resin composite waste[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(7): 2830-2839.
- [16] Çakir M, Akin E. Characterization of carbon fiber-reinforced thermoplastic and thermosetting polyimide matrix composites manufactured by using various synthesized PI precursor resins[J]. *Composites Part B*, 2022, 231: 109559.
- [17] Chen H D, Liu X H, He Q, et al. Upcycling waste thermosetting polyimide resins into high-performance and sustainable low-temperature-resistance adhesives[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(4): 2310779.
- [18] Vieille B, Albouy W, Bouscarrat D, et al. High-temperature fatigue behaviour of notched quasi-isotropic thermoplastic and thermoset laminates: influence of matrix ductility on damage mechanisms and stress distribution[J]. *Composite Structures*, 2016, 153: 311-320.
- [19] Liu J F, Fan W F, Lu G W, et al. Semi-interpenetrating polymer networks based on cyanate ester and highly soluble thermoplastic polyimide[J]. *Polymers*, 2019, 11(5): 862.
- [20] Liu J W, Zhang X D, Wang H H, et al. Preparation of hydroxyl-terminated phenolphthalein polyether sulfone and its application in toughening epoxy resin[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2024, 6(10): 6068-6076.
- [21] Wang C H, Huang X H, Wang H H, et al. High-performance thermoplastic toughener for bismaleimide resin: feature application of reactive polyarylether ketone bearing propenyl group[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141(32): e55754.
- [22] 杨小军, 刘文凤. 玻璃纤维增强复合材料用环氧树脂基体性能研究[J]. *热固性树脂*, 2021, 36(1): 27-30.
- Yang X J, Liu W F. Study on properties of epoxy resin matrix for glass fiber reinforced composite[J]. *Thermosetting Resin*, 2021, 36(1): 27-30.
- [23] Li J C, Chen P, Wang Y. Tribological and corrosion performance of epoxy resin composite coatings reinforced with graphene oxide and fly ash cenospheres[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(11): 50042.
- [24] 包建文, 蒋诗才, 张代军. 航空碳纤维树脂基复合材料的发展现状和趋势[J]. *科技导报*, 2018, 36(19): 52-63.
- Bao J W, Jiang S C, Zhang D J. Current status and trends of aeronautical resin matrix composites reinforced by carbon fiber[J]. *Science & Technology Review*, 2018, 36(19): 52-63.
- [25] You Q Q, Yuan L, Wang H, et al. Flame retardance and origin of bismaleimide resin composites with green and efficient aluminum phosphates[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131(22): 41089.
- [26] 张学英, 祝保林. 氰酸酯树脂/纳米六方氮化硼复合材料研究[J]. *热固性树脂*, 2021, 36(1): 1-7.
- Zhang X Y, Zhu B L. Study on the cyanate ester resin/nano hexagonal boron nitride composites[J]. *Thermosetting Resin*, 2021, 36(1): 1-7.
- [27] Izu K, Tokoro Y, Oyama T. Simultaneous improvement of mechanical properties and curing temperature of cyanate ester resin by in situ generated modifier polymer having phenolic OH group[J]. *Polymer*, 2020, 202: 122611.
- [28] 张涵其, 谭指, 彭飞, 等. 耐高温树脂基复合材料研究进展及其在航空航天领域的应用[J]. *宇航材料工艺*, 2024, 54(2): 18-28.
- Zhang H Q, Tan Z, Peng F, et al. The research progress of high-temperature polymer composites and its application in the field of aerospace[J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2024, 54(2): 18-28.
- [29] Wang X F, He Y, Leng J S. Shape memory polyimides and composites with tunable chain stiffness and ultrahigh transition temperature range[J]. *Composites Part A*, 2022, 163: 107237.
- [30] Ma P C, Dai C T, Wang H Z, et al. A review on high temperature resistant polyimide films: heterocyclic structures and nanocomposites[J]. *Composites Communications*, 2019, 16: 84-93.
- [31] Vanherck K, Koeckelberghs G, Vanketelecom I F J. Crosslinking polyimides for membrane applications: a review[J]. *Progress in Polymer Science*, 2013, 38(6): 874-896.
- [32] Lee A. Kinetics of network re-formation in hydrolytic degraded AFR700B polyimide resin[J]. *High Performance Polymers*, 1996, 8(4): 475-489.
- [33] 贺娟, 牛翔, 陈文求, 等. 可溶解热塑性聚酰亚胺薄膜的制备和性能研究[J]. *绝缘材料*, 2024, 57(10): 26-33.
- He J, Niu X, Chen W Q, et al. Preparation and properties of soluble thermoplastic polyimide films[J]. *Insulating*

- Materials*, 2024, 57(10): 26-33.
- [34] 孙星星, 魏运召, 赵汉清, 等. 改性 MPSA 树脂的合成及在耐高温胶粘剂制备中的应用[J]. *粘接*, 2024, 51(5): 17-20.
Sun X X, Wei Y Z, Zhao H Q, et al. Synthesis of modified MPSA resin and its application in the preparation of high-temperature resistant adhesive powder[J]. *Adhesion*, 2024, 51(5): 17-20.
- [35] 姚逸伦, 张朋, 包建文, 等. 耐高温热塑性聚酰亚胺的结构与性能的关系[J]. *塑料工业*, 2023, 51(4): 40-45.
Yao Y L, Zhang P, Bao J W, et al. Relationship between structure and properties of high temperature resistant thermoplastic polyimide[J]. *China Plastics Industry*, 2023, 51(4): 40-45.
- [36] Ke H J, Zhao L W, Zhang X H, et al. Performance of high-temperature thermosetting polyimide composites modified with thermoplastic polyimide[J]. *Polymer Testing*, 2020, 90: 106746.
- [37] Cano R J, Jensen B J. Effect of molecular weight on processing and adhesive properties of the phenylethynyl-terminated polyimide LARC™-PETI-5[J]. *The Journal of Adhesion*, 1997, 60(1/2/3/4): 113-123.
- [38] Li Y, Obando N, Tschen F, et al. Thermal analysis of phenylethynyl end-capped fluorinated imide oligomer afrpepa-4[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006, 85(1): 125-129.
- [39] Fang X M, Scola D A. Investigation of microwave energy to cure carbon fiber reinforced phenylethynyl-terminated polyimide composites, PETI-5/IM7[J]. *Journal of Polymer Science Part A*, 1999, 37(24): 4616-4628.
- [40] Connell J W, Jr Smith J G, Hergenrother P M, et al. High temperature transfer molding resins: laminate properties of PETI-298 and PETI-330[J]. *High Performance Polymers*, 2003, 15(4): 375-394.
- [41] Yokota R, Yamamoto S, Yano S, et al. Molecular design of heat resistant polyimides having excellent processability and high glass transition temperature[J]. *High Performance Polymers*, 2001, 13(2): S61-S72.
- [42] Krishnamachari P, Lou J Z, Sankar J, et al. Characterization of fourth-generation high-temperature discontinuous fiber molding compounds[J]. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 2009, 14(7): 588-599.
- [43] Scola D A. Polyimide resins[M]//Composites. Ohio: ASM International, 2001: 105-119.
- [44] Ogasawara T, Ishida Y, Yokota R, et al. Processing and properties of carbon fiber/triple-a polyimide composites fabricated from imide oligomer dry prepreg[J]. *Composites Part A*, 2007, 38(5): 1296-1303.
- [45] 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制进展[J]. *航空材料学报*, 2012, 32(6): 1-13.
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.
- [46] 中国材料研究学会. 中国新材料产业发展报告[M]. 北京: 化学工业出版社, 2017: 252.
- [47] Guney Yilmaz S, Ferik E, Birak S B, et al. High-performance thermoplastic nanocomposites for aerospace applications: a review of synthesis, production, and analysis[J]. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2026, 45(1/2): 237-267.
- [48] 杨士勇, 高生强, 胡爱军, 等. 耐高温聚酰亚胺树脂及其复合材料的研究进展[J]. *宇航材料工艺*, 2000, 30(1): 1-6.
Yang S Y, Gao S Q, Hu A J, et al. Progress in high temperature polyimide matrix resins and carbon fiber reinforced composites[J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2000, 30(1): 1-6.
- [49] Chuang C, Bowles K J, Papadopoulos D S, et al. A high T_g PMR polyimide composites(DMBZ-15) [J]. *Journal of Advanced Materials*, 2001, 33(4): 33-38.
- [50] 邹仁石, 申栋梁, 阎敬灵, 等. 热塑性聚酰亚胺改性耐高温双马来酰亚胺树脂体系[J]. *热固性树脂*, 2026, 41(3): 23-29.
Zou R S, Shen D L, Yan J L, et al. Thermoplastic polyimide modified high temperature resistant bismaleimide resin system[J]. *Thermosetting Resin*, 2026, 41(3): 23-29.
- [51] 刘仪, 莫松, 张国栋, 等. 苯乙炔基封端含硅氧烷结构聚酰亚胺树脂的热稳定性研究[C]//中国化学会 2017 全国高分子学术论文报告会论文集. 2017: 598.
- [52] 王玮. 具有极低熔体黏度的苯乙炔封端热固性聚酰亚胺树脂[J]. *高分子材料科学与工程*, 2020, 36(1): 13-19.
Wang W. Phenylethynyl terminated thermoset oligoimides with ultra-low melt viscosity[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2020, 36(1): 13-19.
- [53] 程曾汉, 王鑫宇, 张清华. 含苯并咪唑单元可溶性聚酰亚胺的合成和性能[J]. *高分子学报*, 2012, 43(8): 895-901.
Cheng Z H, Wang X Y, Zhang Q H. Synthesis and properties of soluble polyimides containing benzimidazole moiety[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2012, 43(8): 895-901.
- [54] Liu J P, Zhang Q H, Xia Q M, et al. Synthesis, characterization and properties of polyimides derived from a symmetrical diamine containing bis-benzimidazole rings[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2012, 97(6): 987-994.
- [55] Zheng S S, Dong H, Wang S H, et al. Scalable reaction-spinning of rigid-rod upilex-S® type polyimide fiber with

- an ultrahigh T_g [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2021, 39(5): 592-600.
- [56] Wang S, Zhou H W, Dang G D, et al. Synthesis and characterization of thermally stable, high-modulus polyimides containing benzimidazole moieties[J]. *Journal of Polymer Science Part A*, 2009, 47(8): 2024-2031.
- [57] Wee D, Yoo S, Kang Y H, et al. Poly(imide-benzoxazole) gate insulators with high thermal resistance for solution-processed flexible indium-zinc oxide thin-film transistors[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(31): 6395-6401.
- [58] Song G L, Wang D M, Zhao X G, et al. Synthesis and properties of polyimides-containing benzoxazole units in the main chain[J]. *High Performance Polymers*, 2013, 25(3): 354-360.
- [59] Hsiao S H, Guo W, Chung C L, et al. Synthesis and characterization of novel fluorinated polyimides derived from 1, 3-bis(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy) naphthalene and aromatic dianhydrides[J]. *European Polymer Journal*, 2010, 46(9): 1878-1890.
- [60] 余思宇, 梁淦博, 周玲, 等. 含咪唑结构宽带隙含氟共聚聚酰亚胺的制备与高温介电储能性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2026, 42(3): 29-39.
- Yu S Y, Liang G B, Zhou L, et al. Preparation and high-temperature dielectric energy storage performance of imidazole-containing wide-bandgap fluorinated copolyimide dielectrics[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2026, 42(3): 29-39.
- [61] 熊磊, 魏鑫海, 葛维维, 等. 含氟聚酰亚胺的合成与应用研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2026, 54(3): 216-226.
- Xiong L, Wei X H, Ge W W, et al. Research progress on the synthesis and application of fluorinated polyimides[J]. *Engineering Plastics Application*, 2026, 54(3): 216-226.
- [62] Wang C Y, Yu B, Jiang C R, et al. Synthesis and characterization of an aromatic diamine and its polyimides containing asymmetric large side groups[J]. *Polymer Bulletin*, 2020, 77(12): 6509-6523.
- [63] Huang X H, Mei M, Liu C J, et al. Synthesis and characterization of novel highly soluble and optical transparent polyimides containing tert-butyl and morpholinyl moieties[J]. *Journal of Polymer Research*, 2015, 22(9): 169.
- [64] Liu J G, Nakamura Y, Ogura T, et al. Optically transparent sulfur-containing polyimide-TiO₂ nanocomposite films with high refractive index and negative pattern formation from poly(amic acid)-TiO₂ nanocomposite film[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(1): 273-281.
- [65] Hasegawa M, Kasamatsu K, Koseki K. Colorless poly(ester imide)s derived from hydrogenated trimellitic anhydride[J]. *European Polymer Journal*, 2012, 48(3): 483-498.
- [66] Hu X F, Yan J L, Wang Y X, et al. Colorless polyimides derived from 2R, 5R, 7S, 10S-naphthanetetracarboxylic dianhydride[J]. *Polymer Chemistry*, 2017, 8(39): 6165-6172.
- [67] Dhara M G, Banerjee S. Fluorinated high-performance polymers: poly(arylene ether)s and aromatic polyimides containing trifluoromethyl groups[J]. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35(8): 1022-1077.
- [68] 白小陶, 张章, 丁宁, 等. 碳硼烷改性聚酰亚胺树脂及复合材料研究进展[J/OL]. *复合材料学报* [2026-08-26]. <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20260701.001>.
- [69] Xing T, Zhang K. Syntheses of novel soluble carborane polyimides with ultrahigh thermal stability[J]. *Polymer International*, 2015, 64(12): 1715-1721.
- [70] Meng H C, Liao X T, Qian R L, et al. Low-curing temperature phenylethynyl-terminated polyimide resin grafted with carborane nanocages: enhanced heat resistance and neutron shielding[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, 17(41): 57558-57568.
- [71] Zhang M Y, Niu H Q, Lin Z W, et al. Preparation of high performance copolyimide fibers via increasing draw ratios[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2015, 300(11): 1096-1107.
- [72] 西鹏, 高昌, 李文刚. 高技术纤维[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [73] 包建文, 钟翔屿, 张代军, 等. 国产高强中模碳纤维及其增强高韧性树脂基复合材料研究进展[J]. *材料工程*, 2020, 48(8): 33-48.
- Bao J W, Zhong X Y, Zhang D J, et al. Progress in high strength intermediate modulus carbon fiber and its high toughness resin matrix composites in China[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2020, 48(8): 33-48.
- [74] Morgan R J, Shin E E, Lincoln J. Overview of polymer matrix composites performance and materials development for aerospace applications[J]. *SAMPE Journal*, 2001, 37(2): 102-107.
- [75] Lincoln J E, Morgan R J, Curliss D B. Effect of matrix chemical structure on the thermo-oxidative stability of addition cure poly(imide siloxane) composites[J]. *Polymer Composites*, 2008, 29(6): 585-596.
- [76] Lincoln J E, Hout S, Flaherty K, et al. High temperature organic/inorganic addition cure polyimide composites, part 1: matrix thermal properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 107(6): 3557-3567.
- [77] 赵伟栋, 王磊, 董波, 等. PMR型聚酰亚胺树脂基复合材料研究及应用[J]. *宇航材料工艺*, 2009, 39(4): 1-5.
- Zhao W D, Wang L, Dong B, et al. PMR-type polyimide matrix composites and their applications[J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2009, 39(4): 1-5.

- [78] 邢宇, 倪洪江, 雷帅, 等. 碳纤维表面状态与聚酰亚胺树脂基体界面匹配性研究[J]. *航空材料学报*, 2026, 46(8): 137-145.
Xing Y, Ni H J, Lei S, et al. Study on interface matching between carbon fiber surface states and polyimide resin matrix[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2026, 46(8): 137-145.
- [79] Zhang L, Han E L, Wu Y L, et al. Surface decoration of short-cut polyimide fibers with multi-walled carbon nanotubes and their application for reinforcement of lightweight PC/ABS composites[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 442: 124-137.
- [80] 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[J]. *航空制造技术*, 2014, 57(15): 56-57, 62.
Yang C, Zhou H F. Study on properties of polyimide matrix composites reinforced by quartz fibre cyanate[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 2014, 57(15): 56-57, 62.
- [81] 肖沅谕, 高龙飞, 陈博, 等. 石英纤维/聚酰亚胺复合材料的制备与性能[J]. *复合材料学报*, 2020, 37(10): 2394-2400.
Xiao Y Y, Gao L F, Chen B, et al. Preparation and performance of quartz fiber/polyimide composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(10): 2394-2400.
- [82] 赵伟栋, 潘玲英, 蒋文革, 等. C_f/PI 蜂窝夹层结构性能[J]. *宇航材料工艺*, 2011, 41(4): 63-66.
Zhao W D, Pan L Y, Jiang W G, et al. Properties of C_f/PI honeycomb sandwich composites[J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2011, 41(4): 63-66.
- [83] McIlhagger A, Archer E, McIlhagger R. Manufacturing processes for composite materials and components for aerospace applications[M]//Polymer Composites in the Aerospace Industry. Amsterdam: Elsevier, 2020: 59-81.
- [84] Kukwi T, Shan C W, Liu P F, et al. Continuous improvement in composite manufacturing: a review of automated fiber placement process evolution and future research prospects[J]. *Applied Composite Materials*, 2025, 32(4): 1267-1314.
- [85] Shebanov S M, Kalinina I G, Ivanov V B, et al. Improved strength of aramid thread fibers after surface treatment with carbon nanotubes[J]. *Fibre Chemistry*, 2020, 52(1): 63-64.
- [86] 邱杨, 李亚锋, 田国峰, 等. 聚酰亚胺纤维的表面改性及其环氧树脂复合材料性能与界面破坏模式[J]. *材料工程*, 2024, 52(12): 196-203.
Qiu Y, Li Y F, Tian G F, et al. Properties and interfacial failure mode of surface modified polyimide fiber/epoxy composites[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2024, 52(12): 196-203.
- [87] 薛普, 秦绪国, 苏伟, 等. 局部冲击下复合材料蜂窝夹芯结构的失效行为与吸能机理[J]. *导弹与航天运载技术*, 2022(5): 126-131.
Xue P, Qin X G, Su W, et al. Damage behavior and energy absorption mechanisms of composite honeycomb sandwich structures under local impacts[J]. *Missiles and Space Vehicles*, 2022(5): 126-131.
- [88] 籍永青, 徐颖, 游彦宇. 复合材料机匣周向安装边模拟件强度与损伤分析[J]. *航空发动机*, 2022, 48(1): 54-60.
Ji Y Q, Xu Y, You Y Y. Analysis of static strength and damage of circumferential mounting flange simulators in composite casing[J]. *Aeroengine*, 2022, 48(1): 54-60.
- [89] 陈祥宝. 先进复合材料技术导论[M]. 北京: 航空工业出版社, 2017.
Chen X B. Introduction of advanced composite technology[M]. Beijing: Aviation Industry Press, 2017.
- [90] 陈雪, 朱龙宇, 薛钦洋, 等. 防空导弹用树脂基复合材料研究进展[J]. *空天防御*, 2024, 7(6): 76-95.
Chen X, Zhu L Y, Xue Q Y, et al. Research progress of resin matrix composites for air defense missiles[J]. *Air & Space Defense*, 2024, 7(6): 76-95.
- [91] 汤清琼. 硼硅酸盐玻璃介质类高温涂料的研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2010.
Tang Q Q. Research on high-temperature coating containing borosilicate glass medium[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2010.
- [92] Zhao H, Yang C, Li N, et al. Electrical and mechanical properties of polyimide composite films reinforced by ultralong titanate nanotubes[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2019, 360: 13-19.
- [93] Yang C Y, Xu W X, Nan Y, et al. Fabrication and characterization of a high performance polyimide ultrafiltration membrane for dye removal[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 562: 589-597.
- [94] Cherkashina N I, Pavlenko V I, Noskov A V. Synthesis and property evaluations of highly filled polyimide composites under thermal cycling conditions from $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $+200\text{ }^{\circ}\text{C}$ [J]. *Cryogenics*, 2019, 104: 102995.

收稿日期: 2025-12-30; 录用日期: 2026-03-05

基金项目: 预先研究项目(50922020104)

通讯作者: 温培刚(1981—), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向为先进树脂基复合材料及功能材料, 联系地址: 北京市海淀区温泉镇环山村8号(100095), E-mail: wpgwpg@126.com

(本文责编: 张 琴)