

聚酰亚胺胶膜的研究进展

霍海涛 孙宏杰 莫松 杨士勇 范琳

(中国科学院化学研究所高技术材料实验室,北京 100190)

文 摘 综述了近年来聚酰亚胺胶膜的研究进展,对热固性和热塑性聚酰亚胺胶膜的化学合成方法及其结构与性能进行了分析和总结,并对其今后的发展趋势进行了展望。

关键词 聚酰亚胺,胶膜,粘接性能

Development of Polyimide Adhesive Films

Huo Haitao Sun Hongjie Mo Song Yang Shiyong Fan Lin

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

Abstract Study and development of polyimide adhesive films are summarized. The synthetic methods and the relationships between structures and properties of thermosetting and thermoplastic polyimide adhesive films are discussed. The development trends of polyimide adhesive films in the future are also analyzed.

Key words Polyimide, Adhesive film, Adhesive property

1 前言

近年来,由于航空、航天以及空间技术的快速发展,有机耐高温胶黏剂得到了越来越广泛的应用。随着运载火箭、洲际导弹和航天飞机等空间运载工具朝着重量轻、可靠性好、寿命长和能耗低的方向发展,以钛合金或碳纤维复合材料等制造的蜂窝结构件得到了越来越广泛的应用。这种结构设计对有机耐高温胶黏剂提出了更高的要求。在高速飞行中,蜂窝结构件的外表面局部温度高达 $260\sim 316^{\circ}\text{C}$,而蜂窝结构的内部温度也高达 $200\sim 260^{\circ}\text{C}$ ^[1]。

一般来说,胶黏剂按其物理形态,可以分为溶液状、膏糊状、胶膜状等等。其中胶膜状胶黏剂具有厚度均匀,施胶量准确,施工工艺简便,可用于大面积粘接等优点,尤其是对于蜂窝夹层结构的粘接,具有其他几种粘接形态所无可比拟的优势。在现有的耐高温胶膜中,应用较为广泛的是改性环氧胶膜,一般使用温度不超过 200°C ,从而限制了其在航空航天飞行器上的进一步应用。为了提高耐温等级,自上世纪

70年代起,以美国国家航空航天局(NASA)Langley研究中心、杜邦公司以及美国休斯飞机公司(Hughes Aircraft Company)为首的多家研究机构和企业对耐热等级更高的聚酰亚胺胶膜进行了大量的研究,先后开发了LARC-13、PEPI-5、LARC-TPI、PISO₂等一系列综合性能优异的聚酰亚胺胶膜,并已在航空、航天及微电子工业等领域中得到了广泛的应用。

2 聚酰亚胺胶膜的研究进展

聚酰亚胺是主链上含有酰亚胺环的一类化学结构高度规整的刚性链聚合物,是较早用于耐高温胶黏剂的杂环高分子基体树脂,一般由芳香二胺和芳香二酐通过缩合聚合反应得到^[2]。聚酰亚胺胶膜具有优异的耐热性和成膜性,以及良好的力学性能、电性能、光学性能、耐辐照和耐溶剂性等,可粘接复合材料以及不锈钢、铝合金、钛合金等金属材料。聚酰亚胺胶膜可分为热固性聚酰亚胺胶膜和热塑性聚酰亚胺胶膜两大类。本文中所涉及到的芳香二胺、芳香二酐以及封端剂的缩写与化学结构列于表1。

表 1 芳香二胺、芳香二酐及封端剂缩写与化学结构

Tab. 1 Abbreviation and chemical structure of aromatic diamines, dianhydrides and endcaps

芳香二胺缩写	芳香二胺结构式	芳香二酐及封端剂缩写	芳香二酐及封端剂结构式
3,3'-MDA		BTDA	
3,4'-ODA		ODPA	
1,3,3'-APB		BPDA	
3,3'-DABP		NA	
3,3'-DDS		3-APEB	
3,3'-DABA		4-PEPA	
4,4'-DABA		PA	

2.1 热固性聚酰亚胺胶膜

热固性聚酰亚胺胶膜多为载体胶膜,指的是将酰亚胺预聚物溶于 NMP、DMF 等有机溶剂中制成胶液,再涂覆到玻璃布、石英布或尼龙纱网等支撑体上制备而成的膜状胶黏剂,经加热交联固化粘接。由于固化过程中无挥发物放出,因此适于大面积粘接。载体的加入可减少胶膜的变形,有利于控制胶层厚度,避免造成局部缺胶。常用的载体有较致密的 E181 和较疏松的 E112 两种玻璃布,前者的胶黏剂质量分数 40%~50%,而后者约 70%~80%^[3],载体厚度一般在 100 μm 左右,涂胶前需经 425℃ 处理,以除去对聚酰亚胺不适用的偶联剂。热固性聚酰亚胺胶膜由于固化后形成高度交联的体型结构,耐热性能优异,但其固化物的韧性欠佳。目前常见的热固性聚酰亚胺包括:(1)NA 酸酐(5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐)封端聚酰亚胺;(2)炔基封端聚酰亚胺;(3)其他反应性基团封端聚酰亚胺。其中热固性聚酰亚胺胶膜多为 NA 酸酐封端和炔基封端的聚酰亚胺。

2.1.1 NA 酸酐封端聚酰亚胺胶膜

NA 酸酐封端聚酰亚胺是由美国 TRW 公司在 60 年代末首先开发的,这类聚酰亚胺必须在加压条件下进行固化,以避免在固化过程中 NA 基团发生 Diels-Alder 的逆反应,分解出挥发性的环戊二烯,从而导致

粘接时胶层产生气泡或形成孔隙引起粘接强度的下降。为了满足先进空间运载系统复合材料计划(CASTS)对耐高温的胶黏剂的要求,美国 NASA 的 Langley 研究中心于 1975 年开发了 LARC-13 胶黏剂^[4]。该胶黏剂是以 NA 为封端剂与 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)和 3,3'-二胺基二苯甲烷(3,3'-MDA)反应制备得到的酰亚胺预聚物,设计分子量为 1 300 g/mol,其固化温度为 329℃,固化压力为 0.35 MPa,并在 343℃ 后固化。固化物的 T_g 在 300℃ 左右,热分解温度为 450℃。粘接钛合金的剪切强度在室温下为 20~35 MPa,在 260℃ 下为 14~20 MPa。室温 T 型剥离强度为 0.18~0.70 kN/m。由于高度交联,故可在其 T_g 以上使用,在 316℃ 下仍具有良好的粘接性能,但经过 316℃ 热氧老化 125 h 后,粘接强度迅速下降。这是由于脂肪族的降冰片烯基的长期热氧化稳定性欠佳造成的。

LARC-13 虽然具有优良的粘接性能,但由于高度交联,韧性较差,因此剥离强度较低,改性的途径多通过加入弹性体增加其韧性。Clair 等人^[5]通过将含氟硅橡胶、端烯基硅橡胶和聚酰亚胺溶液物理共混,或将端胺基丁二烯/丙烯腈液体橡胶(ATBN)、端胺基芳香硅橡胶(ATS)代替部分聚酰亚胺中的芳香二胺制备胶膜材料。研究表明,四种改性的聚酰亚

胺中,弹性体与聚酰亚胺之间形成部分互容的两相结构。在 LARC-13 中加入 15% (质量分数) 的橡胶后,粘接钛合金的 T 型剥离强度由原来的 0.23 kN/m 提高到了 0.91~1.09 kN/m。室温剪切强度虽略有提高,但是高温粘接强度普遍下降,232℃ 下的剪切强度由 19.3 MPa 下降到 12.4~19.2 MPa。

2.1.2 炔基封端聚酰亚胺胶膜

炔基封端聚酰亚胺是指以含有炔基(乙炔基、苯乙炔基等)的苯胺或苯酐作为封端基团的聚酰亚胺。与 NA 酸酐封端的聚酰亚胺相比,它的固化温度稍高,但长期热氧化稳定性更佳。由于乙炔基封端的预聚物普遍存在加工窗口窄的缺陷,无法对被粘物形成良好的润湿就开始聚合。从 80 年代起,研究人员开始了对苯乙炔基封端的聚酰亚胺预聚物的研究。苯乙炔基基团可以处于聚合物分子的主链或侧链上,其起始反应温度与预聚物的熔融温度之间至少有 80℃ 的差值,因此苯乙炔基封端的聚酰亚胺预聚物具有更宽的加工窗口,且固化产物具有优异的耐热性。

美国于 20 世纪 90 年代初开展了飞行速度为 2.4 马赫的高速民用飞行器计划(HSCT),由于项目中对耐高温高性能聚合物的需求量巨大,研究人员开始致力于发展适用于该项目的胶黏剂和复合材料,这也促进了对苯乙炔基封端的聚酰亚胺胶膜的研究。Bryant 等人^[6]以 4-(3-氨基苯氧基)-4'-苯乙炔基苯甲酮(3-APEB)为封端剂,以 3,3',4,4'-氧邻苯二甲酸酐(OPDA)和 3,4'-氧苯胺(3,4'-ODA)为二酐和二胺单体,合成了设计分子量为 9 000 g/mol 的酰亚胺预聚物 PETI-1。经 350℃/0.34 MPa/1 h 固化后其 T_g 为 249℃。以 E112 玻璃布为支撑的 PETI-1 载体胶膜在粘接钛合金时,室温单搭接剪切强度为 51 MPa、177℃ 时为 26.9 MPa,177℃ 空气中老化 10^4 h 后剪切强度几乎保持不变,室温及 177℃ 下的剥离强度均为 0.14 kN/m。以该胶膜粘接钛合金蜂窝结构时,平拉强度在室温下为 5.9 MPa,在 177℃ 下为 4.2 MPa,已达到了 HSCT 计划对耐高温胶黏剂的要求,但该计划中对于胶黏剂的需求是非常大的(数千平米的载体胶膜),而封端剂 3-APEB 价格的昂贵限制了 PETI-1 的后续发展。

由于苯乙炔基苯胺难以大批量合成以及潜在的致癌性问题,人们的注意力转移到了以苯乙炔基苯酐(PEPA)为封端剂的酰亚胺低聚物的研究上,其中较为突出的是 PETI-5 聚酰亚胺预聚物^[8~10]。PETI-5 是由 BPDA、85% 的 3,4'-ODA 和 15% 的 1,3,3-APB 以及 4-PEPA 所构成的,设计分子量为 5 000 g/mol,PETI-5 的熔融温度为 357℃,在 371℃ 下固化 1 h 后 T_g 为 270℃,最低熔体黏度为 1×10^4

Pa·s。以 E-112 玻璃布为载体涂敷酰胺酸预聚物溶液制成胶膜粘接经阳极化处理的钛合金 Ti-6Al-4V,以 350℃/0.34 MPa/1 h 的条件固化后,剪切强度室温为 48.3 MPa,177℃ 下为 37.9 MPa,粘接钛合金蜂窝结构的室温平拉强度为 5.2 MPa,177℃ 下为 3.3 MPa。Hergenrother 等^[11]还通过 3,5-二氨基-4'-苯乙炔基苯酐(DPEB)将苯乙炔基引入到酰亚胺的分子侧链上,比较了苯乙炔基分别在酰亚胺预聚物的两端(PETI-5)、侧链(PPEI)、两端和侧链(PTPEI)的聚酰亚胺胶膜的性能,其化学结构如图 1 所示。结果发现,将苯乙炔基引入到侧链时,预聚物固化后的 T_g 有所上升,PPEI 为 279℃,PTPEI 为 313℃,但两种胶膜的流动性相比 PETI-5 有所下降,因此固化压力需要增加至 1.4 MPa,固化后 PPEI 在 23℃ 和 177℃ 下剪切强度分别为 29.6 MPa 和 28.3 MPa,75% 都是内聚破坏。PTPEI 在 23℃ 时剪切强度为 34.5 MPa,80% 为胶黏剂破坏。

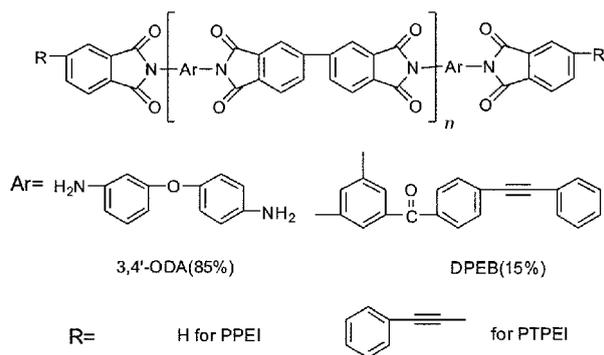


图 1 PPEI 和 PTPEI 的化学结构

Fig. 1 Chemical structure of PPEI and PTPEI

对于 PEPI-5 的改性工作主要是围绕提升其加工性能进行的,主要途径是降低酰亚胺胶黏剂的最低熔体黏度。Robert 等^[11]采用改变分子量的方法,设计了分子量分别为 2 500、5 000、10 000 g/mol 的 PEPI-5 聚酰亚胺,结果表明,在较低的固化温度(316℃)或固化压力(0.17 MPa)下,就可以获得良好的粘接性能。Jensen 等^[12]则采用将三胺单体引入到 PEPI-5 结构中以增加支化程度。研究发现,随着支化程度的增加,最低熔体黏度由 1×10^4 Pa·s 降至 60 Pa·s,达到最低熔体黏度时的温度也由 371℃ 降至 335℃,因此在粘接钛合金时,只需 288℃/0.10 MPa/8 h 的固化条件,常温和 177℃ 下的剪切强度就可达 42 MPa 和 36 MPa。此外,将 PEPI-5 与含苯乙炔基反应基团的低黏度稀释剂共混也可以达到降低熔体黏度的目的^[13]。

2.2 热塑性聚酰亚胺胶膜

热塑性聚酰亚胺胶膜由二胺和二酐单体通过缩聚反应得到,是一种完全环化的、在粘接之前全部去

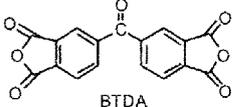
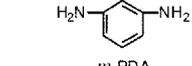
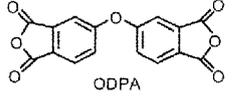
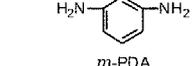
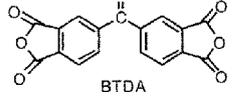
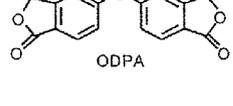
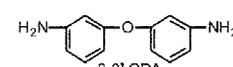
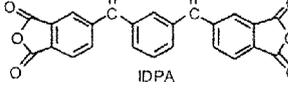
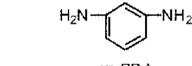
除水和溶剂的聚酰亚胺膜状胶黏剂。这类聚酰亚胺一般不带封端基团或以非反应性基团邻苯二甲酸酐(PA)封端,具有良好的成膜性和柔韧性,可制备成自支撑的胶膜,剥离强度高,加工性能好,可适用于大面积粘接且不产生气泡。但由于分子量较高,熔融流动性欠佳,粘接时需要较高的固化压力。

LARC-TPI 是 Langley 研究中心的 Clair 等于 1980 年发展的一种典型的热塑性聚酰亚胺胶膜^[14]。LARC-TPI 的制备是由 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)与 3,3'-二胺基二苯酮(3,3'-DABP)在二甘醇二甲醚中反应得到聚酰亚胺酸溶液,再将该聚酰亚胺酸溶液涂覆到 E-112 玻璃布上,通过加热制得完全酰亚胺化的聚酰亚胺胶膜。其 T_g 约为 260℃,在空气中经 300℃ 处理后 400℃ 之前无失重现象,经 300℃ 恒温热老化 550 h 后失重不超过 3%,具有良好

的耐热氧化稳定性。经 325℃/1.38 MPa/5 min 固化后,室温下胶接钛合金的剪切强度为 36.5 MPa,232℃ 下仍保持为 13.1 MPa,在该温度下老化 3 000 h 后剪切强度反而增至 20.7 MPa。作为 NASA 超声速巡航(SCR)计划的一部分,LARC-TPI 胶膜已应用于石墨纤维复合材料机翼板的大面积粘接中。虽然 LARC-TPI 胶膜具有优异的综合性能,但其合成所需的二胺单体 3,3'-DABP 成本较高,限制了其应用前景。为了进一步降低原料成本,Langley 研究中心发展了一系列具有不同结构的热塑性聚酰亚胺胶膜^[15-19],其采用单体的化学结构与粘接性能如表 2 所示。此外,在 LARC-TPI 的基础上,热塑性聚酰亚胺胶膜的研究工作主要集中在进一步提升胶膜的耐热性和高温粘接性能,以及进一步改善其工艺性能,如降低熔融黏度、固化温度以及固化压力等。

表 2 热塑性聚酰亚胺胶膜的化学结构和性能

Tab. 2 Chemical structure and properties of thermoplastic polyimide adhesive films

名称	二酐单体	二胺单体	T_g /℃	Ti/Ti 单搭接剪切强度/MPa		
				室温	204℃	232℃
LARC-STPI			283	26.6	25.0	24.7
STPI-LARC-2			279	35.2	26.8	-
ARC-F-SO ₂			282	17.9	19.6	-
LARC-IA			243	31.8	21.1	9.1
LARC-TPI			-	18.5	22.9	20.8

Progar 等人^[20-21]用 BTDA 和 3,3'-DDS 合成了一种含砜基结构的聚酰亚胺胶膜 PISO₂,它兼有聚砜的热塑性和聚酰亚胺的耐热性, T_g 为 273℃,胶接钛合金时,在经过 343℃/1.38 MPa/5 min 固化后,室温、204 以及 232℃ 下的剪切强度分别为 32.0、20.1 和 18.1 MPa,经 204℃ 热老化 5 000 h 后,在 204℃

下的剪切强度仍高达 20.5 MPa。此外,他们还通过将 3,3'-DABA 或 4,4'-DABA 引入 LARC-TPI 中来研究酰胺基团的引入对于粘接性能的影响^[22]。由于酰胺键间的相互作用,所得的聚合物耐热性能有所提高, T_g 为 259~287℃。通过对比发现,将 3,3'-DABA 与 3,3'-DABP 以 25:75 的比例作为混合

二胺使用时,所得共聚物的粘接性能最佳,粘接钛合金时的剪切强度,室温下为 15.5 MPa,204℃为 20.2 MPa,232℃为 16.9 MPa,与 LARC-TPI 的室温粘接性能相比虽有所降低,但高温粘接性能有所上升。Maudgal 等人^[23]通过将含有硅氧烷的 1,3-双(氨丙基)四甲基硅氧烷(A 组分)与 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)共聚,得到 A_xB_y型含有硅氧烷结构的热塑性聚酰亚胺胶膜,将聚酰亚胺的高温强度和硅氧烷的低温性能有机地结合起来,其性能如表 3 所示。聚酰亚胺的溶解性、加工性、抗冲击性、耐湿性和表面性能因硅氧烷的引入而得到明显改善,聚合物在 285℃就可加工固化进行粘接。但这些改进是以牺牲其耐温性和热氧化稳定性为代价的,共聚物的 T_g 为 91~219℃。另外,随着硅氧烷含量的增加,其剪切强度有所下降。此外,Progar 等人^[24]还研究了非晶态的 LARC-TPI,即 LARC-TPI-Am。无定形态使得聚合物在 260℃就可以固化粘接。然而,为实现低温固化粘接,需要很高的固化压力。随着固化温度的上升,固化压力也可以相应地有所降低。并且,相比较提高固化压力,固化温度上升能够更有效地提升粘接性能。

表 3 含硅氧烷的热塑性聚酰亚胺胶膜的性能

Tab. 3 Properties of thermoplastic siloxane-containing adhesive films

聚合物	单体配料摩尔比			T _g /℃	Ti/Ti 粘接室温剪切强度/MPa
	A	B	BTDA		
A	1	0	1	91	24.2
A ₂ B ₁	2	1	3	150	27.1
A ₁ B ₁	1	1	2	190	28.8
A ₁ B ₂	1	2	3	219	30.1
B	0	1	1	277	35.9

Saeed 等^[25]以邻苯二甲酸酐为封端剂,3,4'-ODA 为二胺,ODPA 或 BPDA 为二酐制备得到两种可自支撑的聚酰亚胺胶膜,设计分子量为 24 000 g/mol,通过分子量的控制达到降低熔体黏度的目的。结果发现部分酰亚胺化可提升对被粘表面的浸润性,从而可以得到更好的粘接性能。当聚酰胺酸胶膜以 250℃处理后对不锈钢进行粘接,其室温下的剪切强度大于 25 MPa,200℃下大于 12 MPa。此外,他们还考察了纳米粒子的引入对于胶膜粘接性能的影响^[26~27],研究发现,适量的多壁碳纳米管或氮化铝纳米粒子的引入可提升胶膜的室温和高温的粘接性能。

中国科学院化学研究所针对航空航天技术发展对耐高温胶膜材料的需求,已在国内率先开展了聚酰

亚胺胶膜材料的研究。为制备成膜性好、耐热性高、韧性佳、浸润性好的聚酰亚胺胶膜,以邻苯二甲酸酐为封端剂控制主链分子量,系统地研究了聚酰亚胺的主链结构、分子量、固化条件等对胶膜的粘接性能、耐热性能以及工艺性能的影响规律,并在此基础上开发了 KHPIA-T 系列聚酰亚胺胶膜。该系列聚酰亚胺胶黏剂具有良好的成膜性和熔体流动性,可以对粘接表面形成良好的润湿,主要性能如表 4 所示。树脂的 T_g 超过 260℃,起始热分解温度大于 560℃。其中 KHPIA-T250 可制备成自支撑胶膜,对不锈钢粘接的室温剪切强度为 21 MPa,250℃下仍然超过 19 MPa,粘接铝合金的剥离强度高达 2.14 kN/m,表现出良好的韧性。而以 KHPIA-T280 制成的载体胶膜对不锈钢粘接的室温剪切强度为 12 MPa,在 280℃下的剪切强度仍保持在 9 MPa 以上,粘接铝合金的剥离强度为 1.07 kN/m。KHPIA-T250 和 KHPIA-T280 表现出良好的高温粘接特性,可分别在 250 和 280℃作为结构胶黏剂使用,满足先进航空航天飞行器的制造对耐高温胶膜的需求。

表 4 KHPIA-T 聚酰亚胺胶膜的性能

Tab. 4 Properties of KHPIA-T polyimide adhesive films

胶膜	T _g /℃	T ₅ /℃	剥离强度/kN·m ⁻¹	粘接不锈钢的剪切强度/MPa		
				室温	250℃	280℃
KHPIA-T250	>260	>560	2.14	21.0	19.4	—
KHPIA-T280	>290	>580	1.07	12.3	10.8	9.2

3 结语

聚酰亚胺作为一种优异的耐高温胶膜材料已在航空航天飞行器制造中得到应用,但是目前聚酰亚胺胶膜的耐热等级还有待于进一步提升,此外,改善聚酰亚胺胶膜的加工工艺性能,以及在不牺牲材料耐热性的前提下进一步改善其韧性,使其能够更好地抵抗剥离力,以提高胶接制件的稳定性和可靠性是今后需要探索的课题。

参考文献

- 1 李春华,齐暑华,王东红. 耐高温有机胶黏剂研究进展. 中国胶粘剂, 2007;16(10):41~46
- 2 Wilson D, Stenzenberger H D, Hergenrother P M. Polyimides chemistry and application. New York: Blackie and Sons Ltd, 1990
- 3 丁孟贤. 聚酰亚胺—化学、结构与性能的关系及材料. 北京: 科学出版社, 2006;647~670
- 4 Stclair T L, Progar D J. A novel addition polyimide adhesive. NASA, Report TM-1981-81976,1981
- 5 St. Clair A K, St. Clair T L. Addition polyimide adhesives containing ATBN and silicone elastomers. Int. J Adhes. Adhes., 1981;1(5):249~255

- 6 Stclair A K, Stclair T L. Elastomer toughened polyimide adhesives. US Patent 4497935, 1985
- 7 Bryant R G, Jenson B J, Hergenrother P M. Chemistry and properties of a phenylethynyl-terminated polyimide. *J Appl. Polym. Sci.*, 1996;59(8):1 249~1 254
- 8 Connell J W, Smith J G, Hergenrother P M. Imide oligomers containing pendent and terminal phenylethynyl groups—II. *High Perform. Polym.*, 1998;10(3):273~283
- 9 Hergenrother P M, Connell J W, Smith J G. Phenylethynyl containing imide oligomers. *Polymer*, 2000;41(13):5 073~5 081
- 10 Smith J G, 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
- 11 Cano R J, Jensen B J. Effect of molecular weight on adhesive properties of the phenylethynyl-terminated polyimide LARCTM-PETI-5. NASA, Report TM-1994-111558, 1994
- 12 Jensen B J, Chang A C. Synthesis and characterization of modified phenylethynyl imides. *High Perform. Polym.*, 1998;10(2):175~180
- 13 Connell J W, Smith J G, Hergenrother P M et al. Neat resin, adhesive and composite properties of reactive additive/PETI-5 blends. *High Perform. Polym.*, 2000;12(2):323~333
- 14 Stclair A K, Stclair T L. A multipurpose thermoplastic polyimide. *Sampe Quarterly-Society for the Advancement of Material and Process Engineering*, 1981;13(1):20~25
- 15 Progar D J, Stclair T L. LARC-IA: A flexible backbone polyimide. NASA, Report TM-1990-102586, 1990
- 16 Stclair T L, Progar D J. Adhesive evaluation of new polyimides. NASA, Report TM-1987-89140, 1987
- 17 Progar D J, Stclair T L. Flexible backbone aromatic polyimide adhesives. NASA, Report TM-1987-100631, 1988
- 18 Pratt J R, Stclair T L, Progar D J. Processable polyimide adhesive and matrix composite resin US Patent 4937317, 1990
- 19 Progar D J, Stclair T L. Flexible backbone aromatic polyimide adhesives. *Journal of Adhesion*, 1988;30:185~198
- 20 Stclair T L, Yamaki D A. A thermoplastic polyimidesulfone. NASA, Report TM-1982-84574, 1982
- 21 Progar D J. Processing study of a high temperature adhesive. *Int. J Adhes. Adhes.*, 1984;4(2):79~86
- 22 Progar D J, Dezern J F. Initial evaluation of novel polyimide-imides and their copolymers as adhesives. *J. Adhes. Sci. Technol.*, 1989;3(4):305~316
- 23 Maudgal S, St Clair T L. Preparation and characterization of siloxane-containing thermoplastic polyimides. *Int. J Adhes. Adhes.*, 1984;4(2):87~90
- 24 Progar D J, Stclair T L. Adhesive bonding study of amorphous LARCTM-TPI. *J. Adhes. Sci. Technol.*, 1994;8(1):67~83
- 25 Saeed M B, Zhan M S. Adhesive strength of partially imidized thermoplastic polyimide films in bonded joints. *Int. J. Adhes. Adhes.*, 2007;27(1):9~19
- 26 Saeed M B, Zhan M S. Adhesive strength of nano-size particles filled thermoplastic polyimides. Part-I: Multi-walled carbon nano-tubes (MWNT)-polyimide composite films. *Int. J Adhes. Adhes.*, 2007;27(4):306~318
- 27 Saeed M B, Zhan M S. Adhesive strength of nano-size particles filled thermoplastic polyimides. Part-II: Aluminum nitride (AlN) nano-powder-polyimide composite films. *Int. J Adhes. Adhes.*, 2007;27(4):319~329

(编辑 李洪泉)