

可熔体加工热塑性聚酰亚胺研究进展

王凯¹ 詹茂盛¹ 高生强² 杨士勇²

(1 北京航空航天大学材料学院,北京 100083)

(2 中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室,北京 100080)

文 摘 从发展航空航天、微电子、汽车及电器等高新技术领域先进材料的角度,阐述了可熔体加工热塑性聚酰亚胺的发展现状和最新进展;报告了热塑性聚酰亚胺的挤出成型、注射成型、纺丝、涂覆等工艺;讨论了热塑性聚酰亚胺的分子结构对聚酰亚胺热性能的影响;介绍了几种最新热塑性聚酰亚胺的特点和典型应用实例;指出开发新型热塑性聚酰亚胺应综合考虑可加工性、耐热性、成本以及原料来源。

关键词 聚酰亚胺,热塑性,熔体加工

Development of Melt-processable Thermoplastic Polyimides

Wang Kai¹ Zhan Maosheng¹ Cao Shengqiang² Yang Shiyong²

(1 School of Material Science & Engineering, Beijing University of Aeronautics & Astronautics, Beijing 100083)

(2 The State Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Development and the most recent research on melt-processable thermoplastic polyimides (TPIs) are presented in view of the processing of advanced materials used in the field of aerospace, microelectronics, automobile and electrical equipments. Extrusion, injection, spinning and coating conditions of TPIs are reported. The effects of molecular structures on the thermal properties of polyimides are discussed as well. Several new TPIs and some examples of commercial TPIs are introduced in this paper; the melt-processability, thermal resistibility, cost and source of stuff should be considered for new TPIs development.

Key words Polyimide, Thermoplastic, Melt-processable

1 概述

芳香族聚酰亚胺(PI)一般是指重复单元中含有芳香环和酰亚胺环结构的一类高性能聚合物,通常具有非常优异的力学性能,耐热及热稳定性好。这是因为分子链具有很好的刚性,分子链之间相互作用很强的缘故。聚酰亚胺还具有优秀的电绝缘(介电性能)、耐化学试剂、耐辐射等性能,因此已被广泛用于汽车、航空航天以及微电子、电器等诸多领域。经过几十年的发展,聚酰亚胺已经发展成种类齐全、

制品繁多的一类高性能材料,主要制品及应用参见表1^[1~3]。

聚酰亚胺树脂可分为热固性和热塑性两大类。热固性聚酰亚胺通常不溶不熔,加工性能很差,一般都是在聚酰胺酸阶段制备预成型体(如涂膜、浸渍纤维等),然后进行固化(酰亚胺化),应用领域受到很大限制。为适应航空航天和电子工业等领域对尖端材料的迫切需求,提高聚酰亚胺的加工性能以及与其他材料的兼容性能,成为最近人们开发研究的重点。

收稿日期:2003-06-30

王凯,1979年出生,博士研究生,主要从事热塑性聚酰亚胺及其复合材料的研究工作

宇航材料工艺 2004年 第3期

— 5 —

表 1 聚酰亚胺应用情况
Tab.1 Applications of polyimides

| 类型 | 用途 |
|-------------|---|
| 薄膜 | 电机槽绝缘及电缆绕包材料、柔软的太阳能电池底板、分离膜 |
| 树脂 | 光刻胶、微电子器件中的绝缘、缓冲层等 |
| 工程塑料与先进复合材料 | 自润滑、密封、绝缘材料、止推垫圈、高速列车闸片、结构材料、航天、航空器及火箭零部件。美国的超音速客机计划所设计的速度为 2.4Ma, 飞行时表面温度 177℃, 要求使用寿命为 60 000 h, 据报道已确定 50% 的结构材料为以热塑性聚酰亚胺为基体树脂的碳纤维增强复合材料, 每架飞机的用量约为 30 t |
| 纤维 | 弹性模量仅次于碳纤维, 作为高温介质及放射性物质的过滤材料和防弹、防火织物 |
| 泡沫塑料 | 耐高温隔热材料 |
| 涂料 | 作为绝缘漆用于电磁线, 耐高温涂料 |
| 胶粘剂 | 高温结构胶 |
| 液晶显示取向剂 | TN - LCD, SIN - LCD, TFT - LCD 及未来的铁电液晶显示器的取向剂 |

目前, 解决聚酰亚胺加工困难的方法主要有: 开

表 2 Utem 1000 注射成型参数

Tab.2 Injection molding parameters of Utem 1000

| 干燥温度 / | 干燥时间 /h | 最大干燥时间/h | 最大湿度 / % | 注胶量 / % | 后段/中段/前段/喷嘴温度/ | 熔体加工温度/ | 模具温度 / | 背压 /MPa | 螺杆转速/r min ⁻¹ |
|--------|---------|----------|----------|---------|-----------------------------------|---------|---------|-----------|--------------------------|
| 149 | 4.0~6.0 | 24 | 0.020 | 40~60 | 332~399/338~399 / 343~399/343~399 | 349~399 | 135~163 | 0.34~0.69 | 40~70 |

表 3 Utem 1000 挤出成型参数

Tab.3 Extrusion molding parameters of Utem 1000

| 干燥温度/ | 干燥时间/h | 料桶(1/2/3段)温度/ | 熔体温度/ | 背压/MPa |
|-------|--------|---------------------------|---------|------------|
| 149 | 4.0 | 324~349/329~357 / 329~357 | 329~357 | 8.27~48.23 |

Amoco 公司的聚酰胺酰亚胺 (PAI), 商品名为 Torlon, 可注射、模压、挤出成型, 三种成型方法各有优缺点。注射成型适用于制备结构精细, 数量较多的小件制品, 制品厚度不大于 15.9 mm。Torlon 可以直接挤出制备棒、管、薄片、膜以及平板等形状简单的制品, 圆棒直径 3.2 mm~50.8 mm, 平板厚

发热塑性聚酰亚胺、可溶聚酰亚胺和 PMR 型聚酰亚胺^[4~9]。三种方法各有特点和适用范围, 其中热塑性聚酰亚胺是最具商业化前景的方法。

热塑性聚酰亚胺一般是指可熔的线形聚酰亚胺。应注意到, 很多线形聚酰亚胺即使加热到分解, 也没有流动性能, 甚至不会出现明显的软化, 这是由聚酰亚胺分子结构的特点决定的。这类线形聚酰亚胺往往归热固性聚酰亚胺。

2 商品化的热塑性聚酰亚胺

最早实现商品化, 也是现在产量最大的热塑性聚酰亚胺是通用电气公司 (GE) 历经十年开发研究, 于 1982 年投放市场的热塑性聚酰亚胺 (PEI), 商品牌号 Ultem^[10]。一般可用注射、挤出以及挤出吹塑等方法成型, 其未增强树脂的注射和挤出加工参数见表 2、表 3^[11]。由于 Ultem 中含有双酚 A 残基, 其耐溶剂性较差, T_g 仅为 217℃, 使用温度仅为 150~180℃, 是作为工程塑料使用的聚酰亚胺中最低的品种。但是与传统聚酰亚胺相比, 突出的加工性能和低廉的价格使其具有较大的市场竞争能力。

4.8 mm~25.4 mm。制品最大厚度超过 15.9 mm 时, 可用模压成型, 圆棒直径可达 381 mm, O 型和 I 型管的外径可达 914 mm, 片材厚度可达 76.2 mm。模压成型所需设备简单, 但制品的强度相对注射和挤出成型的要低, 其注射成型条件参见表 4^[12]。

表 4 Torlon 注射成型参数

Tab.4 Injection molding parameters of Torlon

| 干燥温度 / | 干燥时间 /h | 注射速度 | 初始注射压力/MPa | 初始注射时间/s | 保压压力 /MPa | 背压 /MPa | 螺杆转速 /r min ⁻¹ | 料桶(喂料段/中段/前段/喷嘴)温度/ | 模具温度 / |
|----------|-----------|------|------------|----------|-----------|---------|---------------------------|---------------------|---------|
| 121(177) | 24(小于 16) | 高速 | 41~55 | 3~9 | 21~34 | 6.9 | 50~100 | 304/327/343/371 | 163~190 |

NASA 的兰利实验室 (LaRc) 开发的 LaRcTM - IA 性能有所提高,可以挤出进行熔体纺丝,但主要制成胶粘剂和自支撑薄膜使用,其加工条件见表 5^[13]。

表 5 LaRcTM - IA 挤出熔体纺丝条件

Tab. 5 Melt extrusion spin conditions of LaRcTM - IA

| 干燥温度 / | 干燥时间 / h | 螺杆(喂料段 /中段/前段) 温度/ | 转速 / r·min ⁻¹ |
|-----------|-------------|--------------------------|-----------------------------|
| 192 | 24 | 340/350/360 | 10 |

国内也有少数科研单位开发热塑性聚酰亚胺^[11],如 20 世纪 60 年代末开发的热塑性聚酰亚胺 YHPI, 70 年代开发的热塑性聚酰亚胺 YS20 等,基本结构与 GE 公司产品相似。据文献[14]报道已成功开发了新型热塑性聚酰亚胺材料,并在此基础上研制出全新的聚酰亚胺泡沫材料,但没有关于该热塑性聚酰亚胺熔体加工性能的介绍。

表 7 Aurum 挤出法涂覆电线的条件

Tab. 7 Electric wire coating conditions for extrusion of Aurum

| 温度/ | | | 口模压力 | | | 挤出速率 / m·min ⁻¹ | 螺杆设计 |
|---------|-----|-----|----------|--------|-------|-------------------------------|---------------|
| 挤出机 | 衬套 | 口模 | 入口压力/MPa | 控制因素 | 冷却 | | |
| 喂料段 390 | | | | 挤出机温度、 | 口模出口处 | 不小于 30 | L/D = 20 ~ 22 |
| 压缩段 410 | 410 | 400 | 3 ~ 5 | 口模温度、 | 需要快速 | | |
| 计量段 410 | | | | 产率 | 空气冷却 | | |

表 8 Aurum 典型注射成型条件

Tab. 8 Typical injection molding conditions for Aurum

| 机器型号 | 树脂 | 成型制品 名称 | 质量 /g | 螺杆温度 / | 模具温度 / | 注射 速率 | 注射压力 /MPa | 保压/冷却 时间/s | 螺杆转速 / r·min ⁻¹ |
|-----------------------------|------------------|--------------------|-----------------|---------------------|-----------|----------|--------------|---------------|-------------------------------|
| ARBURG- A220 H(18)Aurum | 未填充 级(450) | 集成电路焊接 插槽(平面封装) | 13 | 380/390/ 400/400 | 180/180 | 中速 | 105 | 5/13 | 200 |
| | | 线圈绕轴 | 2(0.5 ×4 片) | 380/390/ 400/410 | 180/180 | 高速 | 137 | 5/13 | 200 |
| MEIKI M70A HSDM(28) | 增强级 (JCN3030) | 齿轮 62 | 13 | 380/390/ 410/420 | 210/210 | 中速 | 147 | 4/50 | 140 |
| | | 嵌芯齿轮 79 | 210 (树脂重 25) | 390/400/ 420/420 | 210/210 | 中速 | 167 | 4/30 | 140 |

在目前已经商业化的热塑性聚酰亚胺中,Ultem 最容易加工,在 360 ~ 380 就可以注射成型;其他商品如 LaRcTM - TPI 和 Aurum 则需要更高的温度。开发新型热塑性聚酰亚胺的主要目标是既要提高其熔体的流动性和热稳定性,从而提高其加工性能,又要保持聚酰亚胺的各种优异性能,使其具有宇航材料工艺 2004 年 第 3 期

上述几种材料虽在一定程度上解决了熔体加工成型的问题,但是均存在着耐热性不足,材料性能在加工过程中有所下降,成型后不能二次熔融加工等缺点,人们将这类材料称为假热塑性材料。

日本三井东压公司于 20 世纪 80 年代末开发出一种热塑性聚酰亚胺,商品名为 Aurum,是目前已商品化的, T_g (250)最高的可注射成型的热塑性聚酰亚胺,其熔体流动性、挤出及注射成型条件参见表 6 ~ 8 表^[15,16]。

表 6 Aurum 的熔体流动性能

Tab. 6 Melt fluidity of Aurum

| 等级 | 类型 | 熔体粘度 ¹⁾ / mPa·s | 熔融指数 ¹⁾ / g·(10min) ⁻¹ |
|-----|------|-------------------------------|---|
| 400 | 高流动型 | 3 000 ~ 4 000 | 12.0 ~ 18.0 |
| 450 | 标准型 | 6 000 | 4.5 ~ 7.5 |
| 500 | 低流动型 | 10 000 | 2.5 ~ 4.5 |

注:1)400 条件下测得。

使用温度更高、加工成型更容易、原料来源广泛、成本更低等特点。

3 热塑性聚酰亚胺应用现状

自 GE 公司推出 Ultem 以来,它一直占据着巨大的市场份额。为提高 Ultem 的性能,满足不同应用的需要,GE 公司开发了一系列产品。目前 GE 公

司的 Ultem 生产能力达到 18 100 t/a,混料能力高达 25 800 t/a。许多塑料公司都是以 Ultem 为原料开发自己的产品,如日本三菱塑料公司和住友酚醛公司等^[17]。但是,最近美国生物学家^[18]发现,双酚 A 是一种激素干扰素,对人而言,即使是接触很少量的双酚 A,也可能导致流产或像唐氏综合症那样的智力障碍,因此他们呼吁化学工厂不要生产含有双酚 A 的塑料产品。

日本三井化学公司的 Aurum 生产能力为 250 t/a,可扩大到 300 t/a。文献^[19]报道,Aurum 为了改善产品的加工性能而采用昂贵的二胺为第二种原料。由于成本高,导致生产量较少;至 2004 年,三井化学公司将生产 500 t/a。这种热塑性聚酰亚胺已经被日本喷气发动机制造商 Ishikawajima-Harima (石川岛播磨)公司、NSK(世界最大的轴承制造商之一)、福特汽车公司、多家高速打印机、高速复印机制造厂商等采用;产品包括喷气发动机的外壳、静子叶片、轴承、轴承支撑器、密封件、止推垫圈、打印机、复印机上的多个部件、薄膜、无缝管膜等,成本为 75 \$/kg~95 \$/kg^[20]。中国化工报 2003 年 1 月 28 日报道三井化学公司在 Aurum 的基础上,又开发出性能更好的 SuperAurum,并已经投放市场。与 Aurum 相比,SuperAurum 具有更快的结晶速率,注射成型制品冷却后结晶度很高,其热变形温度高达 359 ℃,在结晶型工程塑料(PET、PPS、PEEK)中,熔点和玻璃化温度均最高,可用于耐高温要求达 250 ℃以上甚至 300 ℃以上的制品。

另外,我们还应看到聚酰亚胺模塑树脂和零件是附加值极高的产品,1999 年美国销售 839 t,销售额为 5 000 万美元。2000 年中期模塑树脂的平均价

格为 44 \$/kg,模制零件平均价格为 440 \$/kg。

在日本,热塑性聚酰亚胺模制树脂主要应用于电气/电子和汽车等工业。主要应用的树脂是 GE Plastics 公司的 Ultem 聚酰亚胺、三井化学公司的 Aurum、东丽公司的 TI-5000 和 BP Amoco 公司的 Torlon。1999 年美国 GE 公司 PEI 的使用情况大致为:电气/电子 45%;日用消费 25%;汽车 20%;医疗 5%;航空航天 3%;其他 2%。

由此可见,开发研制加工更方便、性能更好的热塑性聚酰亚胺具有显著的经济效益和社会效益。

4 新型热塑性聚酰亚胺研究进展

能够实现熔体加工的热塑性聚酰亚胺,一般应满足以下几个条件:(1)在较宽的温度范围内存在熔融状态;(2)在一定温度范围内熔体粘度应比较稳定,即材料在该温度范围内不降解,不交联,也不发生扩链反应;(3)如开发可注射成型的热塑性聚酰亚胺,则在加工窗口内,熔体粘度应小于 1 000 Pa·s。另外,结晶性聚合物制品在耐热性、抗溶剂性、尺寸稳定性等方面往往优于无定形聚合物制品,因此开发具有快速结晶能力的 TPI 也是目前研究热点之一。

Ultem 1000(纯树脂)的熔体表观粘度 360 时为 3 000 Pa·s,400 时增大到 5 760 Pa·s。这表明虽然其具有很好的熔体流动性,但其熔体的热稳定性还有待提高。随温度升高,熔体粘度的增大可能是由于分子链在熔融状态下发生了扩展或交联导致的。大多数 TPI 都有类似的熔体稳定性缺陷,这也导致热塑性聚酰亚胺的重复熔融加工性能不能与传统的热塑性材料相比。

二酐和二胺的结构和缩写可参见图 1。

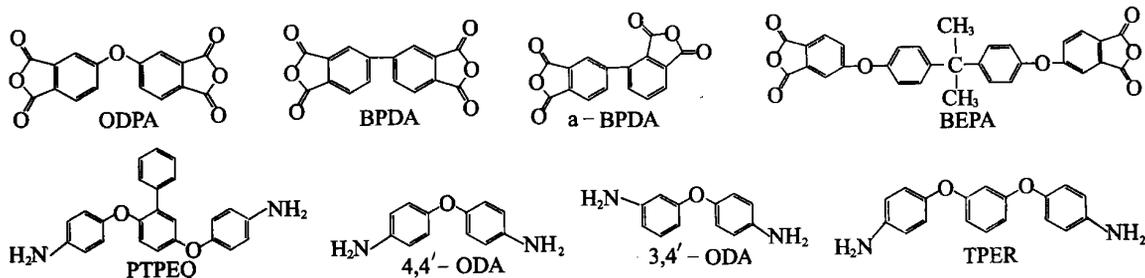


图 1 二酐和二胺单体结构示意图

Fig. 1 Structures of dianhydrides and diamines

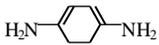
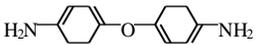
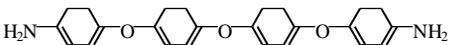
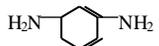
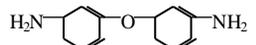
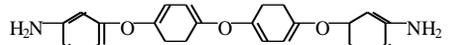
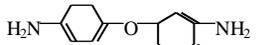
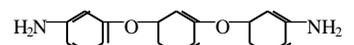
为了开发热稳定性更好的、可熔体加工的聚酰亚胺,人们进行了大量的基础研究。目前,主要是从分子设计的角度出发,研究聚酰亚胺的化学结构与物理性能间的关系。在此基础上,对聚酰亚胺重复单元的结构进行设计,通过聚酰亚胺分子链的柔顺性设计,改变大分子之间的相互作用,从而改善材料的熔体流动性、热稳定性和结晶性。

4.1 主链柔顺性的影响

为实现聚酰亚胺的可熔,最主要的手段是提高主链的柔顺性。S. Tamai 等^[21]进行了较为系统和全面的研究。他们合成了一系列具有不同苯环数量、不同氨基取代位置以及部分结构不同的芳香族醚二胺,不同结构二胺对聚酰亚胺热性能的影响参见表 9,具有不同结构的二胺见图 2。

表 9 不同结构二胺对聚酰亚胺热性能的影响

Tab. 9 Effect of diamines' structures on thermo properties

| 二胺结构 | T_g | T_m |
|---|-------|-------|
|  | 326 | - |
|  | 242 | 374 |
|  | 222 | 428 |
|  | 204 | 332 |
|  | 261 | 491 |
|  | 205 | - |
|  | 189 | 318 |
|  | 181 | - |
|  | 205 | - |
|  | 201 | 341 |
|  | 168 | - |

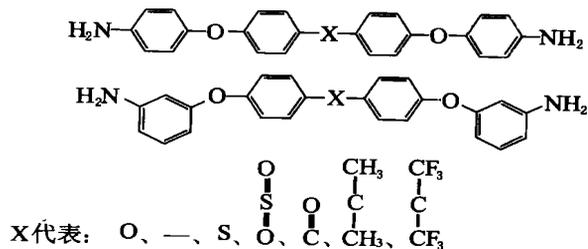


图 2 具有不同结构的二胺

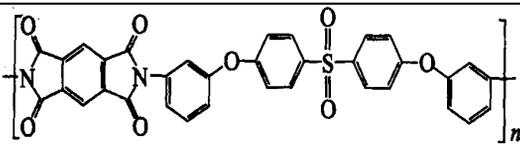
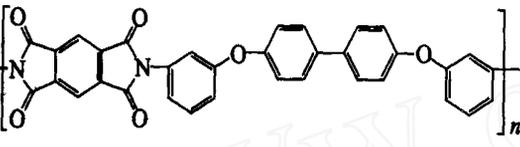
Fig. 2 Structures of diamines Synthesised by S. Tamai et al

利用这些合成的醚二胺和市售的四羧酸二酐,他们合成了大量的分子量基本相同的聚酰亚胺。着重研究了这些聚酰亚胺重复单元的化学结构与 T_g 值和热塑性之间的关系(表 9),各配方中二酐二胺封端剂均为 0.97 : 1 : 0.06(摩尔比)。研究表明这些聚酰亚胺的 T_g 值和熔体可加工性依赖于醚二胺的链长、间位链接的含量以及醚二胺中氨基取代位置的不同,并最终优选出两种具有高玻璃化转变温度 T_g 和低熔体粘度的可熔体加工聚酰亚胺,参见表 10。Aurum 就是在后一种聚酰亚胺的基础上开发出来的。

他们^[22]还合成了一系列结构中含有醚键和(或)羰基的芳香族二胺。用这些二胺和市售的二酐合成了多种含有醚键和(或)羰基的聚酰亚胺。着重研究了制得的 PI 的热稳定性与其重复单元的化学结构之间的关系。用电子平衡条件,如化学结构中给电子基团($-\text{O}-$)和受电子基团($-\text{CO}-$)的平衡和苯-亚胺环结构的电子缺乏程度,解释了醚键-羰基结构提高聚酰亚胺热稳定性的原因。还提出可能由于形成了一个电荷转移络合物(CT-complex),使醚键-羰基结构的聚酰亚胺的热稳定性提高。Zen-min Shi 和 Masatoshi Hasegawa 等^[23]从分子设计的角度出发,使用 ODP A 和 BEPA 两种二酐分别与 12 种二胺进行均聚或共聚,用 PA 做封端剂调节体系的特性粘度,并以 DMTA 和流变图谱检测各种聚合物的力学性能和熔体流动性能。他们发现各种聚合物特性粘度在 0.5 dL/g 时,熔体流动性能较好。他们还发现 ODP A 和 4,4'-ODA、PIPEQ 的共聚物在特性粘度为 0.49 dL/g 时具有非常优秀的熔体粘度,400 时为 470 Pa·s。而这种共聚物的 T_g 要比 Ul-tem 1000 高出 7 。

表 10 两种可熔体加工聚酰亚胺的结构与基本性能

Tab. 10 Structures and properties of two melt-processable polyimides

| PI 结构 | 特性粘度 / (dL g ⁻¹) | T _g / | T _m / | T _d ⁵ / | 熔体粘度 ¹⁾ / Pa·s |
|---|---------------------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------------------------------|
|  | 0.48 | 254 | - | 539 | 4 520 |
|  | 0.50 | 250 | 388 | 550 | 4 100 |

注:1)由毛细管流变仪在 420 、100 kg 载荷下测得的。

4.2 非平面结构的影响

受以上研究的启发,人们想到用非共面结构的二酐或二胺单体,有可能获得具有较高柔顺度,同时使用温度也较高的 TPI。考虑到 2,3,3',4'-二苯基四羧酸二酐(a-BPDA,见图1)具有明显的非共面结构,Masatoshi Hasegawa 等^[24~26]以 a-BPDA 为主要原料,与若干种带有柔性醚键的芳香族二胺合成了几种可熔体加工的芳香族共聚酰亚胺。他们用封端剂控制共聚酰亚胺的分子量,以平衡材料的 T_g、熔体粘度和韧性。还分析了合成路线(一步法和两步法)对材料性能的影响。他们用 a-BPDA 和 ODPA 两种二酐(摩尔比 4:1)以及 3,4'-ODA 和 TPER 两种二胺(摩尔比 1:1)进行共聚(一步法),用 PA 调节分子量,得到了玻璃化转变温度 249℃,而熔体粘度仅 8 200 Pa·s 的热塑性聚酰亚胺,该材料制备的薄膜具有可观的韧性(拉伸断裂伸长率 E_b = 66%)。另外 390℃ 恒温热重分析表明,该共聚酰亚胺的热氧化稳定性要明显好于 Ultem 树脂。

4.3 含氟基团的影响

大量研究表明,引入含氟基团可以提高聚酰亚胺的溶解性和耐热性^[7,27~30]。这使同时提高热塑性聚酰亚胺的热性能和加工性能成为可能。但是,由于含氟单体价格昂贵,而且反应活性低,因此目前应用在热塑性聚酰亚胺方面的研究报道还很少。美国杜邦为先进战斗机(ATF)计划开发了 Avimid 系列树脂,其中较为先进的 Avimid N 就是用 6FDA 和 95% 对苯二胺以及 5% 间苯二胺制成的,其 T_g 为 360℃,

但是树脂的流动性很差,造成加工困难,孔隙率太高,影响复合材料最终性能。

5 结语

对热塑性聚酰亚胺的研究虽已有几十年的历史,但具有多次反复熔体加工性质的热塑性聚酰亚胺还没有见到。各大公司均致力于现有热塑性聚酰亚胺应用领域的开发,对新体系的研究不多。因此目前研究的重点应为:(1)开发具有高使用温度、高结晶度、低熔体粘度和高熔体稳定性的新体系,以实现 TPI 的多次熔体加工性;(2)在不降低使用温度的前提下,进一步提高现有体系的熔体可加工性,包括降低熔体粘度、提高结晶性 TPI 的结晶速率和结晶度、提高热稳定性等方面。开发新型热塑性聚酰亚胺不仅要考虑热塑性聚酰亚胺的性能,还应考虑其所用单体的来源和成本,为热塑性聚酰亚胺的产业化奠定基础。

参考文献

- 1 丁孟贤,何天白.聚酰亚胺新型材料.北京:科学出版社,1998:283~292
- 2 王晓春,高生强,张一力,杨士勇.耐高温聚酰亚胺复合材料.绝缘材料,2001;(4):16~19
- 3 赵飞明,徐永祥.聚酰亚胺泡沫材料研究进展.宇航材料工艺,2002;32(3):6~10
- 4 Kanagawa S T, Fukuoka M O, Kanagawa A Y. Readily processable polyimide and preparation process of same. US Patent, 5 268 446, 1993-12-7
- 5 Terry L St, Fay C C, Working C. Polyimide Fibers. US 宇航材料工艺 2004 年第 3 期

Patent , 5 840 828 , 1998 - 11 - 24

6 Li Baozhong , He Tianbai , Ding Mengxian. Comparative study of insoluble and soluble polyimide thin films. *Polymer* , 1999 ; 40(3) :789 ~ 794

7 Xie K, Liu J G, Zhou H W et al. Soluble fluoro-polyimides derived from 1,3-bis(4-amino-2-trifluoromethyl-phenoxy) benzene and dianhydrides. *Polymer* , 2001 ;42(17) :7 267 ~ 7 274

8 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. *宇航材料工艺* ,2000;30(1) : 1 ~ 6

9 Yokota R, Yamamoto S, Yano S et al. Molecular design of heat resistant polyimides having excellent processability and high glass transition temperature. *High Performance Polymers* , 2001 ; 13(2) : S61 ~ S72

10 张露,张雯,张凯. 热塑性聚酰亚胺. *绝缘材料* , 2001 ;(3) :25 ~ 28

11 <http://polyland.idesinc.com/datasheet.asp?I=4&varAA=4195&PI=1#NOTES>

12 <http://www.solvayadvancedpolymers.com/technicalinformation/technicalorlon/0,6647,377-2-0,00.htm>:Design Manual , Torlon Resins Processing Guide

13 Fay C C, Hinkley J A, Clair T L St et al. Mechanical properties of LaRc™-IA and ULTEM melt-extruded fibers and melt-pressed films. *Advanced Performance Materials* , 1998 ;5(3) :193 ~ 200

14 <http://www.chemnet.com.cn/newscenter/06/00053027.html> , 2002 - 12 - 25

15 <http://www.aurummpi.com/aurumProps.htm>

16 <http://www.aurummpi.com/aurumProc.htm>

17 李生柱,吴建华,朱小华等. 高性能聚酰亚胺的进展. *化工新型材料* ,2002;30(6) :19 ~ 24

18 <http://www.china-padditive.net/news/infoDetail.asp?iID=2533> , 2003 - 4 - 24

19 <http://www.jlhico.com/test/product-right.htm>

20 拾零. 可注射成形的聚酰亚胺 Aurum. *航空工程与维修* ,1995 ;(4) :37

21 Tamai S, Yamaguchi A, Ohta M. Melt processible polyimides and their chemical structures. *Polymer* , 1996 ;37(16) :3 683 ~ 3 692

22 Tamai S, Yamashita W, Yamaguchi A. Thermo-oxidatively stable polyimides and their chemical structures. *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry* , 1998 ;36(11) :1 717 ~ 1 723

23 Shi Z, Hasegawa M, Shindo Y et al. Thermo-processable polyimides with high thermo-oxidative stability as derived from oxydiphthalic anhydride and bisphenol A type dianhydride. *High performance polymers* , 2000 ;12(3) :377 ~ 393

24 Hasegawa M, Shi Z, Yokata R et al. Thermo-processable polyimides with high T_g and high thermo-oxidative stability as derived from 2,3,3',4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride. *High performance polymers* , 2001 ;13(4) :355 ~ 364

25 Okuyama R K, Goto K. Synthesis and properties of polyimides derived from isomeric biphenyltetracarboxylic dianhydrides. *Polymer* ,2000 ; 41(19) : 7 057 ~ 7 065

26 Fang Xingzhong , Wang Zhen , Yang Zhenghua et al. Novel polyimides derived from 2,3,3',4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride. *Polymer* , 2003 ;44(9) : 2 641 ~ 2 646

27 Banerjee S, Madhra M K, Salunke A K et al. Synthesis and properties of fluorinated polyimides. 3. Derived from novel 1,3-bis[3-trifluoromethyl-4'-(4'-amino benzyloxy) benzyl] benzene and 4,4-bis[3-trifluoromethyl-4'-(4-amino benzyloxy) benzyl] biphenyl. *Polymer* , 2003 ;44(3) : 613 ~ 622

28 Rogers M E, Brink M H, Brennan A et al. Semicrystalline and amorphous fluorine containing polyimides. *Polymer* , 1993 ;34(4) : 849 ~ 855

29 Shioda T, Takamatsu N, Suzuki K et al. Influence of water sorption on refractive index of fluorinated polyimide. *Polymer* , 2003 ;44(1) : 137 ~ 142

30 Xie K, Zhang S Y, Liu J G et al. Synthesis and characterization of soluble fluorine-containing polyimides based on 1,4-bis(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy) benzene. *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry* , 2001 ;39 : 2 581 ~ 2 590

(编辑 任涛)