

· 研究论文 ·

含主链和末端炔基交联位点聚酰亚胺树脂的制备与表征

王进* 刘杰 钟敏 江乾 黄安民 高纪明

(株洲时代新材料科技股份有限公司, 株洲 412007)

摘要: 以间苯二胺(*m*-PDA)和4,4'-(六氟异丙烯)二酞酸酐(6FDA)为二胺、二酐单体, 4,4'-(乙炔-1,2-二基)二酞酸酐(EBPA)为主链交联剂, 4-苯基乙炔基邻苯二甲酸酐(PEPA)为封端剂, 采用化学亚胺化法在*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)中合成了一系列重复单元数为2、具有不同含量主链交联活性位点的聚酰亚胺预聚体, 并对其结构和性能进行了表征分析。结果表明, 由于低分子量以及空间位阻和扭曲结构的贡献, 所制备的聚酰亚胺预聚体在一定温度范围内具有良好的熔体流动性, 并在330~340 °C附近出现最低熔体黏度(5.04~6.80 Pa·s); 随着温度的升高, 主链和末端炔基都将发生固化反应。经过370 °C/2h固化处理的聚酰亚胺树脂具有高玻璃化转变温度($T_g=353\sim380$ °C), 并随着预聚体中主链交联活性位点含量的增加而逐渐升高; 在经过380 °C/1h后固化处理之后, 含主链炔基的预聚体对应树脂的 T_g 出现了6~11 °C的提高(高达391 °C)。经过热固化处理的聚酰亚胺树脂具有优异的热稳定性, 5%热失重温度介于538~546 °C之间, 10%热失重温度介于563~571 °C之间, 850 °C时的残炭率超过59%。此外, 通过对预聚体粉末洗涤工艺的探究, 提供了一种可有效去除产物中残留有机杂质的方法。

关键词: 聚酰亚胺; 预聚体; 主链交联位点; 末端交联位点; 热性能

Preparation and Characterization of Polyimide Resins Containing In-chain and Terminal Alkynyl Crosslinking Sites

WANG Jin*, LIU Jie, ZHONG Min, JIANG Qian, HUANG An-min, GAO Ji-ming

(Zhuzhou Times New Material Technology Co., Ltd., Zhuzhou 412007, China)

Abstract: A series of polyimide prepolymers with number of repeat units of 2 and different contents of in-chain crosslinking active sites were synthesized in *N*-methyl pyrrolidone (NMP) by chemical imidization using *m*-phenylenediamine (*m*-PDA) and 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride (6FDA) as the diamine and dianhydride monomers, and 4,4'-(ethyne-1,2-diyl) diphthalic anhydride (EBPA) as the main chain cross-linker in the presence of 4-phenylethynyl phthalic anhydride (PEPA) as the end-capping agent. The structures and properties of these prepolymers were characterized and analyzed. The results showed that the prepared polyimide prepolymers had good melt fluidity in a certain temperature range attributed to the low molecular weight, steric hindrance as well as twisted molecular structures, and the minimum melt viscosity (5.04–6.80 Pa·s) occurred at around 330–340 °C. With the raise of temperature, both the in-chain and terminal alkynyl groups would undergo cure reactions. The polyimide resins cured at 370 °C for 2 h displayed high glass transition temperature ($T_g=353\sim380$ °C), which increased gradually as the rising of the contents of in-chain crosslinking active sites in prepolymers. After the post-cure at 380 °C for 1 h, the T_g of resins corresponding to prepolymers with in-chain alkynyl was improved by 6–11 °C (up to 391 °C). The thermally cured polyimide resins had excellent heat stability with 5% weight-loss temperature of 538–546 °C, 10% weight-loss temperature of 563–571 °C and the char yields at 850 °C

2025-03-31 收稿, 2025-06-09 录用, 2025-07-17 网络出版

* 通信联系人: 王进, E-mail: wangjin@csrzc.com

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2025.25.095

exceeding 59%. Moreover, an effective method to remove residual organic impurities from the product was provided by exploring the washing process of prepolymer powders.

Keywords: Polyimide; Prepolymer; In-chain crosslinking site; Terminal crosslinking site; Thermal property

引用: 王进, 刘杰, 钟敏, 江乾, 黄安民, 高纪明. 含主链和末端炔基交联位点聚酰亚胺树脂的制备与表征. 高分子通报, 2025, 38(9), 1407–1415.

Citation: Wang, J.; Liu, J.; Zhong, M.; Jiang, Q.; Huang, A. M.; Gao, J. M. Preparation and characterization of polyimide resins containing in-chain and terminal alkynyl crosslinking sites. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2025, 38(9), 1407–1415.

热固性聚酰亚胺是耐热碳纤维增强聚合物(CFRP)复合材料的重要基体树脂, 以其为基体的CFRP复合材料具有优异的热稳定性, 长期工作温度超过 300 °C, 同时兼具优良的力学和介电性能以及良好的耐溶剂性能, 是实现发动机外涵机匣、超高速风扇叶片、导弹仪器舱和弹翼、超音速飞机机身等高温部件大幅减重的关键材料, 在航空、航天、军事等领域得到了广泛的应用^[1~8]。

以降冰片酸衍生物作为封端剂的反应型聚酰亚胺-15 (PMR-15) 是 20 世纪 70 年代由美国国家航空航天局(NASA) Glenn 研究中心开发并成功应用的第一代热固性聚酰亚胺基体树脂, 由于降冰片烯封端基团在交联固化后会产生脂肪结构, 热稳定性相对不足, 长期使用温度不能超过 316 °C, 固化树脂的韧性也较差^[9,10]。因此, 研究人员又开发出了乙炔基封端的聚酰亚胺基体树脂, 乙炔基在交联过程中没有挥发物的产生, 但是其固化温度较低(250 °C 左右), 与聚酰亚胺预聚体的熔融流动温度非常接近, 使这类材料的熔融加工窗口太窄^[11,12]。80 年代以后, 越来越多的关注被集中在苯乙炔基封端聚酰亚胺的研究上, 苯乙炔基一般在 350 °C 左右才会交联, 在固化之前能够充分熔融并浸润增强纤维, 因此这类树脂具有较宽的加工窗口, 固化之后表现出更为优异的热氧化稳定性和较好的韧性^[13]。其中最具代表性的是由 NASA Langley 研究中心开发的理论分子量为 5000 g/mol 的 PETI-5, 其作为胶黏剂和复合材料基体树脂已得到实际应用, 然而它的熔体黏度仍然太高, 最低熔体黏度为 6000 Pa·s (371 °C), 同时固化后的玻璃化转变温度(T_g)仅有 270 °C, 使用温度较低^[14,15]。其后在 PETI-5 的基础上又相继开发出了 PETI-298、PETI-330、PETI-375 等, 成型工艺性和耐热性得到了改善^[16]。2000 年以后, 日本空间与航天科学研究所的 Yokota 等采用不对称的 2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐(α -BPDA) 单体

制备了非对称芳香族无定形聚酰亚胺 TriA-PI, 与 PETI-5 相比, TriA-PI 固化树脂的 T_g 大约高 40 °C, 而最低熔体黏度约为它的 1/3^[13,17]。

苯乙炔基作为热固性聚酰亚胺分子结构中的交联位点, 既可以位于分子链末端, 还可以位于主链中间, 并且值得注意的是主链炔基能够比末端苯乙炔基更为有效地促进交联, 从而进一步提升基体树脂及其复合材料的耐热性^[18,19]。4,4'-(乙炔-1,2-二基)二酞酸酐(EBPA)是一种含炔基的二酐, 既可作为二酐单体与二胺进行缩聚, 又可通过其主链上的炔基发生交联固化反应, 促进材料热性能的提升。21 世纪 10 年代以后, 在瑞典 HicTac 项目的支持下, 一种新型热固性聚酰亚胺 MHT-R 被开发出来, 通过采用 EBPA 在聚酰亚胺主链结构中引入炔基交联的活性位点, MHT-R 固化后的 T_g 可达到 370 °C 以上^[20,21]。

本研究在团队前期研究工作^[22]基础上, 以 EBPA 替代部分 4,4'-(六氟异丙烯)二酞酸酐(6FDA), 合成了一系列含主链交联活性位点的聚酰亚胺预聚体, 并对其流动性和热性能进行了表征分析。所采用的 6FDA 含有大体积的六氟异丙基, 间苯二胺则具有不对称结构, 有助于增大分子间距离, 减弱相互作用, 从而改善基体树脂的流动性。同时, 考察了主链炔基含量和高温后固化对固化树脂耐热性的影响, 并对预聚体粉末洗涤工艺进行了研究。

1 实验部分

1.1 实验原料

间苯二胺(*m*-PDA, 纯度 99.5%), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 4,4'-(六氟异丙烯)二酞酸酐(6FDA, 纯度 99%), 大金工业株式会社; 4,4'-(乙炔-1,2-二基)二酞酸酐(EBPA)、4-苯基乙炔基邻苯二甲酸酐(PEPA), Nexam Chemical AB; *N*-甲

基吡咯烷酮(NMP, AR级), 江苏在田化学材料技术有限公司; 乙酸酐(纯度 $\geq 98.5\%$), 国药集团化学试剂有限公司; 三乙胺(纯度 99.0%), 上海麦克林生化科技股份有限公司; 乙醇(AR级), 湖南湘易康制药有限公司。

1.2 聚酰亚胺预聚体的合成

以聚酰亚胺预聚体Pre-3的制备为例, 具体过程如下: 在1000 mL三口烧瓶中加入二胺单体 *m*-PDA (32.442 g)和溶剂NMP (280 mL), 于氮气保护下进行搅拌使二胺固体完全溶解, 然后依次加入二酐单体6FDA (79.963 g)、主链交联剂EBPA (6.365 g)和封端剂PEPA (49.648 g), 并补加适量NMP, 使得反应溶液固含量为35 wt%, 于室

温搅拌过夜; 接着将乙酸酐(91.881 g)和三乙胺(45.535 g)加入上述反应瓶中, 继续搅拌48 h以完成化学亚胺化。将反应产物缓慢倒入乙醇或水中并反复洗涤、过滤, 最后分别于80 °C干燥24 h、110 °C真空干燥24 h, 得到米白色的聚酰亚胺预聚体粉末, 产率为93%。

聚酰亚胺预聚体Pre-1、Pre-2、Pre-4、Pre-5的制备过程与Pre-3相似, 各反应单体的化学计量比及各预聚体的理论分子量计算结果如表1所示, 合成反应过程见图1。所制备的5种预聚体具有相同含量的末端苯乙炔基(来源于PEPA), 主链炔基(来源于EBPA)的含量则随着 $n(\text{EBPA})/n(\text{6FDA})$ 比值的升高而依次增加。

表1 反应单体的化学计量比

Table 1 Stoichiometric ratios of the reactants

Sample	$n(m\text{-PDA})$ (mol)	$n(6\text{FDA})$ (mol)	$n(\text{EBPA})$ (mol)	$n(\text{PEPA})$ (mol)	Calc'd M_n (g/mol)
Pre-1	0.300	0.200	0.000	0.200	1601
Pre-2	0.300	0.190	0.010	0.200	1589
Pre-3	0.300	0.180	0.020	0.200	1576
Pre-4	0.300	0.170	0.030	0.200	1563
Pre-5	0.300	0.160	0.040	0.200	1551

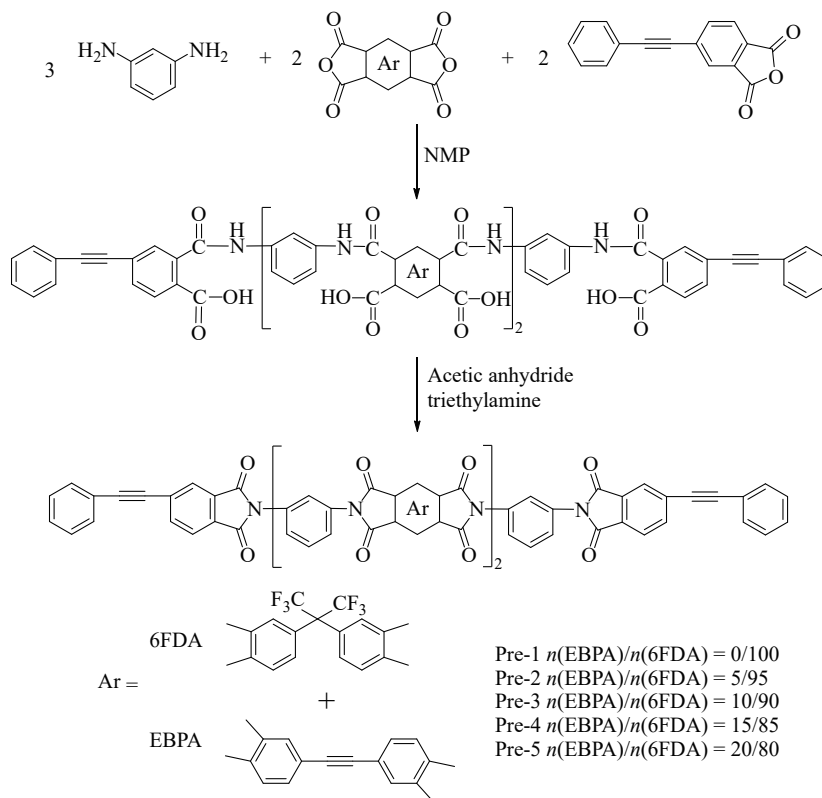


图1 聚酰亚胺预聚体的合成

Figure 1 Synthesis of polyimide prepolymers

1.3 聚酰亚胺树脂的固化

将聚酰亚胺预聚体粉末装填在玻璃培养皿中, 然后将其放置于高温烘箱中, 按照 240 °C/40min、340 °C/30min、370 °C/2h 的程序进行加热处理, 得到相应的聚酰亚胺固化树脂 PI-X-370; 然后将上述 370 °C 固化产物于 380 °C 加热处理 1 h, 即得到相应的后固化树脂 PI-X-380; 其中, $X=1, 2, 3, 4, 5$ 。以上热处理均在空气气氛中进行。

1.4 表征与测试

采用傅里叶变换红外光谱仪(美国 Perkin-Elmer 公司, 型号 Frontier)测试聚酰亚胺预聚体及固化树脂的傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 谱图, 采用 ATR 试验模式, 扫描范围为 675~4000 cm^{-1} ; 采用旋转流变仪(奥地利 Anton Paar 公司, Physica MCR-301 型)对聚酰亚胺预聚体进行流变性能测试, 测试温度范围 250~375 °C, 升温速率 4 °C/min; 将聚酰亚胺预聚体溶解于 96% 的浓硫酸中, 配制成质量浓度为 0.005 g/mL 的溶液, 采用数字式自动黏度计(上海鲁玫科学仪器有限公司, AVS-600 型)测试预聚体溶液的黏数, 测量过程中恒温槽的水浴温度严格控制在 (25.00 ± 0.01) °C; 采用示差扫描量热仪(DSC, 瑞士 Mettler Toledo 公司, DSC1 型)在氮气气氛中测试聚酰亚胺预聚体及固化树脂的玻璃化转变温度, 升温速率分别为 10 和 20 °C/min, 升温范围 40~450 °C, 并对固化反应进行分析; 采用热重分析仪(TG, 德国耐驰仪器制造有限公司, TGA209 型)在氮气气氛中对聚酰亚胺固化树脂进行热性能测试, 升温速率 10 °C/min, 升温范围 50~850 °C; 采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS, 美国 Agilent 公司, 7890A-5975C 型)检测聚酰亚胺预聚体粉末在各次洗涤、过滤后所得滤饼中残留有机杂质的成分及含量(顶空进样方式), 对洗涤工艺的效果进行分析。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

聚酰亚胺预聚体的 FTIR 谱图如图 2(a) 所示, 可清楚观察到酰亚胺基团的特征吸收峰: 1782 和 1724 cm^{-1} 附近分别为 C=O 的不对称与对称伸缩振动吸收峰, 1358 cm^{-1} 附近为 C-N 的伸缩振动吸收峰, 720 cm^{-1} 附近为亚胺环的变形振动吸收峰^[23]。同时, 检测到 2214 cm^{-1} 附近乙炔基 (—C—C—) 的伸缩振动吸收峰^[24], 随着 $n(\text{EBPA})/n(\text{6FDA})$ 比值的升高, 预聚体中主链炔基的含量

以及炔基的总量增加, 该信号峰与酰亚胺特征吸收峰 1782 cm^{-1} 的积分面积之比逐渐增大(如表 2 所示)。在 1100~1300 cm^{-1} 附近可观察到六氟异丙基中的 C—F 信号峰, 1496 cm^{-1} 附近的吸收峰则来源于苯环骨架的振动^[25]; 除此之外, 3400~3500 cm^{-1} 附近的氨基特征吸收峰几乎完全消失, 表明预聚体的亚胺化程度比较完全。以上结果证实了含主链和末端炔基聚酰亚胺预聚体的成功合成。与此同时, 在固化树脂的 FTIR 谱图中(图 2b), 2214 cm^{-1} 附近的特征峰基本消失, 表明在热固化过程中乙炔基发生了扩链和交联反应从

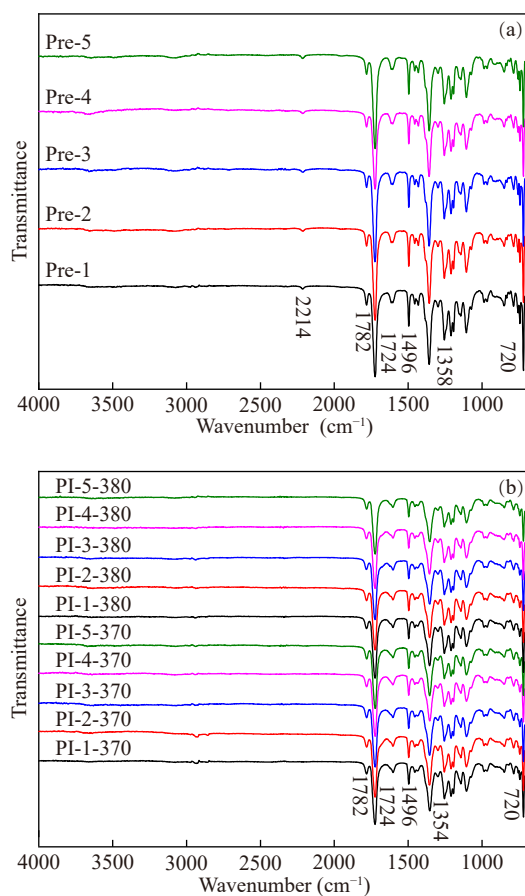


图 2 (a)聚酰亚胺预聚体和(b)相应固化树脂的 FTIR 谱图
Figure 2 FTIR spectra of (a) polyimide prepolymers and (b) the corresponding cured polyimides

表 2 炔基与酰亚胺吸收峰的面积之比

Table 2 The ratio of the alkynyl to imide absorption peak areas

Sample	$A_{2214 \text{ cm}^{-1}} : A_{1782 \text{ cm}^{-1}}$
Pre-1	0.239
Pre-2	0.267
Pre-3	0.278
Pre-4	0.293
Pre-5	0.310

而被消耗^[26]。

2.2 预聚体 DSC 分析

聚酰亚胺预聚体的 DSC 曲线见图 3, 详细数据列于表 3。由于 5 种聚酰亚胺预聚体的分子量非常接近 (见表 1), 其玻璃化转变温度 (T_g) 波动很小, 介于 $(190 \pm 2)^\circ\text{C}$ 范围内。随着温度升至 330°C 以上, 乙炔基 π 键在高温下断裂并生成自由基, 从而引发固化反应^[27], 因此在 DSC 曲线中出现了放热峰, 放热峰起始温度 (T_0) 介于 $332 \sim 348^\circ\text{C}$ 之间, 峰值温度 (T_p) 介于 $378 \sim 386^\circ\text{C}$ 之间。同时, 随着 $n(\text{EBPA})/n(\text{6FDA})$ 比值的升高, 预聚体主链交联活性位点的浓度增加, 固化反应放热焓 (ΔH) 由 Pre-1 的 179 J/g 递增至 Pre-5 的 207 J/g , 表明随着温度的升高, 主链和末端炔基均发生了热固化反应。

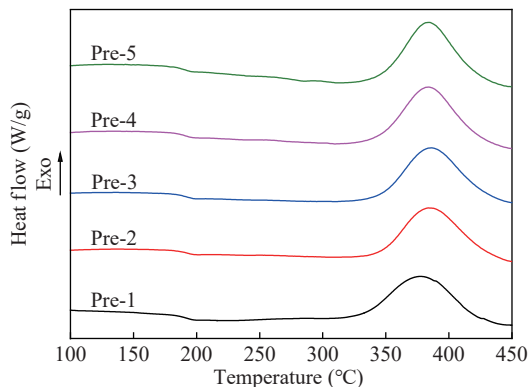


图 3 聚酰亚胺预聚体的 DSC 曲线

Figure 3 DSC curves of polyimide prepolymers

表 3 聚酰亚胺预聚体的热性能

Table 3 Thermal properties of polyimide prepolymers

Sample	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_0 ($^\circ\text{C}$)	T_p ($^\circ\text{C}$)	ΔH (J/g)
Pre-1	192	332	378	179
Pre-2	190	348	384	185
Pre-3	189	346	386	191
Pre-4	190	346	384	205
Pre-5	190	347	384	207

2.3 流变性能

流动性是评价复合材料基体树脂成型工艺性能的重要指标^[20]。为此, 采用旋转流变仪对聚酰亚胺预聚体进行了流变性能测试, 同时采用数字式自动黏度仪测试预聚体溶液的黏数, 测试结果见图 4 和表 4。

如图 4 所示, 在初始阶段随着温度的升高,

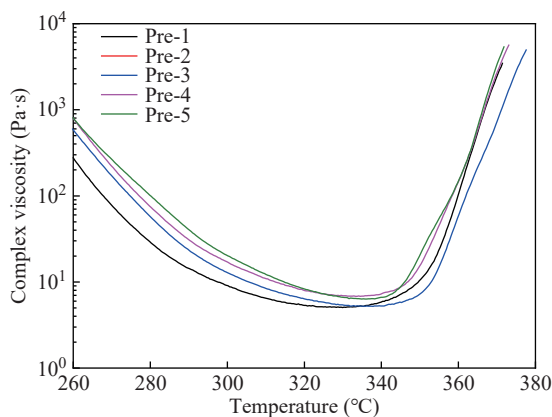


图 4 聚酰亚胺预聚体的复数黏度曲线

Figure 4 Complex viscosity curves of polyimide prepolymers

表 4 聚酰亚胺预聚体的复数黏度与黏数

Table 4 Complex viscosity and viscosity number of polyimide prepolymers

Sample	Viscosity number (mL/g)	Minimum melt viscosity	ΔT^a ($^\circ\text{C}$)
Pre-1	9	$5.04 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ at 330°C	264–359
Pre-2	10	$6.58 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ at 335°C	270–364
Pre-3	9	$5.20 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ at 336°C	274–362
Pre-4	10	$6.80 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ at 333°C	277–358
Pre-5	10	$6.32 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ at 336°C	280–358

^a Temperature range regarding to melt viscosity below $100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

聚酰亚胺预聚体开始软化, 其黏度逐渐下降, 随后在 $330 \sim 340^\circ\text{C}$ 附近到达一个最低点, 其最低熔体黏度介于 $5.04 \sim 6.80 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 之间, 并且大约在 $280 \sim 360^\circ\text{C}$ 的较宽温度范围内黏度均低于 $100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$; 由前述 DSC 分析结果可知, 随着温度的进一步升高, 末端和主链炔基将发生交联固化反应, 因此在这之后树脂黏度又逐渐上升。所制备的聚酰亚胺预聚体之所以在一定温度范围内具有良好的熔体流动性, 源于它的低分子量以及二酐单体中六氟异丙基大空间位阻和间苯二胺扭曲结构的贡献, 这使得分子间的相互作用力被有效削弱, 分子链运动能力强, 有利于树脂充分渗入增强纤维内部, 从而增强树脂与纤维间的界面结合与黏附性, 适合采用模压和热压罐等成型工艺制备高性能的聚酰亚胺树脂基复合材料。由于 5 种预聚体中重复单元数均为 2, 分子量仅相差 50 g/mol 以内, 同时它们的单体组成仅存在细微差异, 因此不同预聚体的复数黏度曲线略有不同, 但区别不大, 黏数 ($9 \sim 10 \text{ mL/g}$) 也非常接近。

2.4 聚酰亚胺固化树脂的热性能

将聚酰亚胺预聚体于 370 °C 加热固化 2 h, 然后将其置于 380 °C 加热 1 h 进行后固化处理。在氮气气氛下通过 TG 和 DSC 对固化树脂进行热性能分析, 相应的 TG 和 DSC 曲线见图 5, 关键数据列于表 5 中。

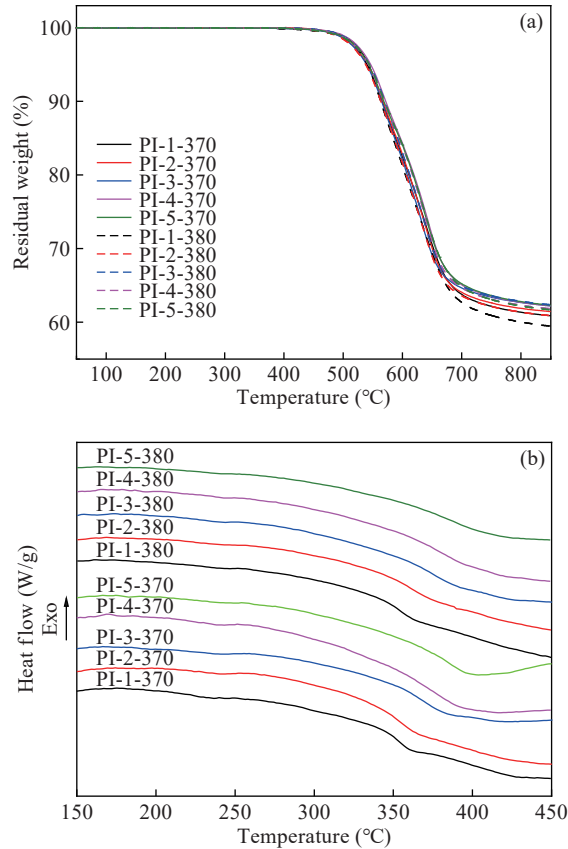


图 5 聚酰亚胺固化树脂的(a) TG和(b) DSC曲线
Figure 5 (a) TG and (b) DSC curves of the cured polyimides

表 5 聚酰亚胺固化树脂的热性能

Table 5 Thermal properties of the cured polyimides

Sample	T_g (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	Char yield ^a (wt%)
PI-1-370	353	542	566	60.9
PI-2-370	355	540	567	61.5
PI-3-370	368	539	565	62.2
PI-4-370	372	546	571	62.2
PI-5-370	380	542	568	62.3
PI-1-380	353	540	563	59.5
PI-2-380	366	538	563	60.9
PI-3-380	374	544	570	62.4
PI-4-380	381	542	568	61.8
PI-5-380	391	543	569	61.7

^a Residual weight percentage at 850 °C in nitrogen.

苯乙炔基团在高温下的固化反应机理很复杂, 主要通过乙炔基-乙炔基间的链延长反应形成双键或多烯结构, 甚至还会形成芳香环等稳定的化学结构, 这确保了聚酰亚胺固化树脂的高耐热属性^[28~30]。由测试结果可知, 固化树脂的 5% 热失重温度($T_{5\%}$)介于 538~546 °C 之间, 10% 热失重温度($T_{10\%}$)介于 563~571 °C 之间, 在 500 °C 以下均未出现明显的质量损失, 同时各固化树脂在 850 °C 时的残炭率均超过了 59%; 此外, 后固化及未后固化的树脂之间热失重特征温度相差不大 (≤ 8 °C), 说明 380 °C/1h 的高温后处理尚不足以造成分子链的降解。以上结果表明, 固化后的聚酰亚胺树脂具有优异的热稳定性。

另一方面, 聚酰亚胺固化树脂的玻璃化转变温度随预聚体中主链炔基含量的增加而逐渐升高, 例如, PI-5-370/PI-5-380 具有最高的 T_g (380 °C/391 °C), 其相较于 PI-1-370/PI-1-380 (353 °C) 分别提高了 27 和 38 °C。交联密度和分子主链刚度是决定高度交联热固性材料 T_g 的两个主要因素, 而实际分子结构的微小差异不足以引起分子主链刚度的较大变化, 因此这种 T_g 的差异归因于预聚体中交联活性位点浓度的增加所导致的固化树脂交联密度的上升^[18,31,32]。实际情况中, 随着交联密度增加至一定程度, 树脂的韧性会有所下降, 从而影响复合材料的整体性能, 因此并非交联密度越高越好, 具体应用时需根据需要进行适度调控。对于同一炔基含量的预聚体所得的固化树脂, 在经过 380 °C 后固化处理 1 h 之后, PI-1 的玻璃化转变温度未检测到变化, 而 PI-2~PI-5 的玻璃化转变温度出现了不同程度 (6~11 °C) 的提高; 这是因为相较于末端苯乙炔基, 主链炔基发生固化反应的空间位阻更大, 反应难度更高, 所需温度也更高^[33,34], 因此不含主链交联活性位点的 Pre-1 在 370 °C 加热 2 h 之后, 末端苯乙炔基的固化反应已进行得较为充分, 继续升高温度、延长对固化程度的影响相对较小, 而含有一定量主链炔基的 Pre-2~Pre-5 在 370 °C 热固化 2 h 后, 主链炔基并不能有效地反应, 继续升高温度进行后固化处理可促使残留的反应性基团发生进一步的交联, 从而在性能上体现为 T_g 的升高。

2.5 洗涤工艺

为探究预聚体粉末洗涤工艺的效果, 对各次

洗涤、过滤后所得滤饼中的NMP、三乙胺、乙酸(乙酸酐水解产物)等残留物质进行分析。首先从经济性和环保性角度出发,以水作为介质对预聚体粉末进行3次洗涤,各次洗涤、过滤后所得滤饼中残留有机杂质的成分及含量分析结果如图6(a)所示,图中数值表示对应物质在所有残留有机杂质中所占的相对百分含量值。由图可知,单纯采用水洗工艺,对于三乙胺和乙酸的去除是有效的,第3次水洗后两者残留量均低于1%,但NMP的残留量仍在80%以上,去除效果甚微。遂改变洗涤工艺,先以乙醇作为介质洗涤3次,再进行1次水洗,各滤饼中残留物质的分析结果如图6(b)所示,可见以乙醇洗涤预聚体粉末对于NMP、三乙胺和乙酸的去除均具有良好的效果,残留物质中大部分为乙醇(图中未显示),且第3次洗涤后前三者残留量均低于0.5%,继续经过1次水洗后,已无法检

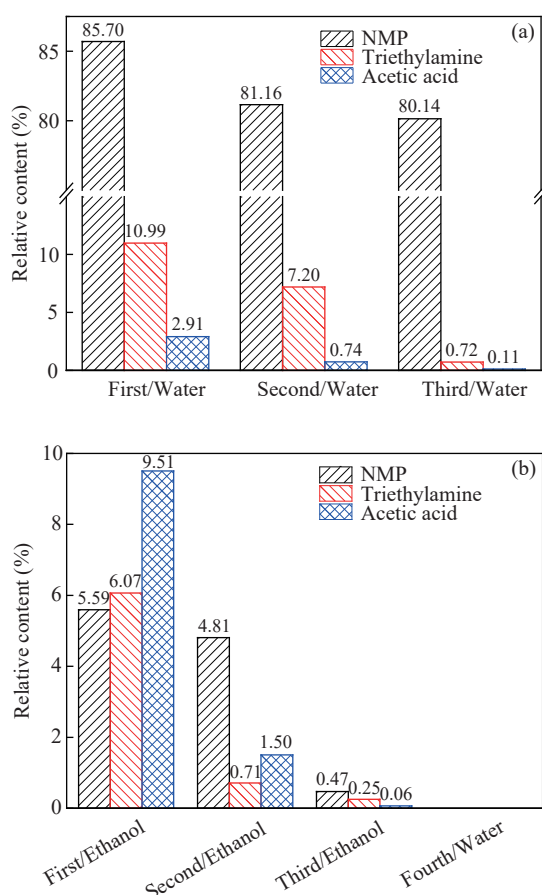


图6 反应产物经(a)3次水洗或(b)3次乙醇洗、1次水洗后,各滤饼中的残留有机杂质

Figure 6 Residual organic impurities in every filter cake after the product was washing with (a) water for three times or with (b) ethanol for three times and water for one time respectively

测到有机杂质。以上结果表明,先以乙醇洗涤3次、后水洗1次,可以有效去除预聚体产物中的残留有机杂质,后续经过适当的干燥处理去除水分,可使固化成型过程中无小分子逸出,有利于获得低孔隙率的高质量复合材料制品。

3 结论

采用 *m*-PDA、6FDA、主链交联剂EBPA和封端剂PEPA作为反应原料合成了一系列含主链和末端炔基交联活性位点的聚酰亚胺预聚体,并通过改变EBPA与6FDA的比例来调控主链炔基的含量。实验结果表明,所制备的预聚体在固化温度以下的一定范围内具有良好的熔体流动性和成型工艺性能。苯乙炔基在热固化过程中通过反应可形成稳定的化学结构,使聚酰亚胺固化树脂具有优异的热稳定性和高玻璃化转变温度;同时固化树脂的 T_g 值随着预聚体中主链交联活性位点浓度的增加而升高。由于主链炔基比末端苯乙炔基的交联固化需要更多的能量,因此适当温度和时间后的后固化处理有助于提高主链炔基的固化程度和相应固化树脂的 T_g 值,这并不会显著降低树脂热稳定性,从而使其可适用于更高温度的环境条件。此外,通过实验证明了一种可有效去除预聚体粉末中残留有机杂质的方法,有助于减少复合材料内部孔隙的产生。通过以上方法制备的聚酰亚胺基体树脂在耐高温先进树脂基复合材料领域具有广阔的发展前景。

参考文献

- Minegishi, R.; Ogasawara, T.; Aoki, T.; Ishida, Y. Nonlinear stress-strain behavior of unidirectional carbon fiber/phenyl-ethynyl terminated KAPTON-type polyimide, TriA-X, composites at elevated temperatures. *Adv. Compos. Mater.*, **2021**, 30(1), 24–38.
- 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**. 222–227.
- Hao, J. Y.; Hu, A. J.; Gao, S. Q.; Ch Wang, X.; Yang, S. Y. Processable polyimides with high glass transition temperature and high storage modulus retention at 400 °C. *High Perform. Polym.*, **2001**, 13(3), 211–224.
- Kolesnikov, T. I.; Orlova, A. M.; Drozdov, F. V.; Buzin, A. I.; Cherkaev, G. V.; Kechechyan, A. S.; Dmitryakov, P. V.; Belousov, S. I.; Kuznetsov, A. A. New imide-based thermosets with propargyl ether groups for high

- temperature composite application. *Polymer*, **2022**, 254, 125038.
- 5 Soutis, C. Fibre reinforced composites in aircraft construction. *Prog. Aerosp. Sci.*, **2005**, 41(2), 143–151.
- 6 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.
- 7 Liu, Y.; Xu, X. Z.; Mo, S.; Lan, B. W.; Zhu, C. Z.; Li, C. H.; Xu, J.; Fan, L. Long-term thermo-oxidative degradation modeling of a carbon fiber reinforced polyimide composite: Multistep degradation behaviors and kinetics. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2020**, 38(11), 1202–1213.
- 8 Çakir, M.; Akin, E. Characterization of carbon fiber-reinforced thermoplastic and thermosetting polyimide matrix composites manufactured by using various synthesized PI precursor resins. *Compos. Part B Eng.*, **2022**, 231, 109559.
- 9 Jordan, K.; Iroh, J. O. Effect of isothermal aging on the imidization of PMR-15. *Polym. Eng. Sci.*, **1996**, 36(20), 2550–2555.
- 10 Selladurai, M.; Sarojadevi, M. Synthesis and properties of modified PMR-matrix resin type polyimide and composite with non-carcinogenic diamine. *High Perform. Polym.*, **2016**, 28(2), 162–172.
- 11 Yu, P.; Wang, Y.; Yu, J. R.; Zhu, J.; Hu, Z. M. Novel acetylene-terminated polyimide oligomers with excellent processability and high toughness of films. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2015**, 132(37), 42537.
- 12 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.
- 13 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.
- 14 Cano, R. J.; Jensen, B. J. Effect of molecular weight on processing and adhesive properties of the phenylethynyl-terminated polyimide LARCTM-PETI-5. *J. Adhes.*, **1997**, 60(1-4), 113–123.
- 15 Hergenrother, P. M.; Connell, J. W.; Smith, J. G. Phenylethynyl containing imide oligomers. *Polymer*, **2000**, 41(13), 5073–5081.
- 16 Zuo, H. J.; Chen, J. S.; Hu, A. J.; Fan, L.; Yang, S. Y. Melttable phenylethynyl-capped oligoimide resins derived from 1, 4-bis(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy)benzene and 3, 4'-oxydianiline. *Eur. Polym. J.*, **2007**, 43(9), 3892–3903.
- 17 Chen, C. H.; Yokota, R.; Hasegawa, M.; Kochi, M.; Horie, K.; Hergenrother, P. Isomeric biphenyl polyimides. (I) Chemical structure-property relationships. *High Perform. Polym.*, **2005**, 17(3), 317–333.
- 18 Petkov, V. I.; Pelcastre, L.; Solano, C.; Fernberg, P. The influence of ethynyl in-chain crosslinkers on the properties of 6FDA-based polyimides. *Materials*, **2022**, 16(1), 169.
- 19 Xu, X. Z.; Liu, Y.; Lan, B. W.; Mo, S.; Zhai, L.; He, M. H.; Fan, L. High thermally stable and melt processable polyimide resins based on phenylethynyl-terminated oligoimides containing siloxane structure. *Materials*, **2020**, 13(17), 3742.
- 20 Fernberg, P.; Gong, G.; Mannberg, P.; Tsampas, S. Development of novel high T_g polyimide-based composites. Part I: RTM processing properties. *J. Compos. Mater.*, **2018**, 52(2), 253–260.
- 21 Tsampas, S.; Fernberg, P.; Joffe, R. Development of novel high T_g polyimide-based composites. Part II: Mechanical characterisation. *J. Compos. Mater.*, **2018**, 52(2), 261–274.
- 22 钟敏, 王进, 刘杰, 江乾, 胡峰, 杨海洋, 黄安民, 杨军. 苯乙炔基封端型聚酰亚胺树脂及复合材料的制备与性能研究. *高分子通报*, **2024**, 37(8), 1108–1116.
- 23 Shu, C.; Wu, X. M.; Zhong, M.; Wang, S. B.; Yan, D. Y.; Huang, W. Synthesis and properties of polyimides from a diamine containing side diphenylphosphine oxide and trifluoromethyl groups. *J. Polym. Res.*, **2022**, 29(9), 394.
- 24 Li, K. D.; Ding, J. H.; Guo, Y. X.; Wu, H. C.; Wang, W. W.; Ji, J. Q.; Pei, Q.; Gong, C. L.; Ji, Z. Y.; Wang, X. L. Direct ink writing of phenylethynyl end-capped oligoimide/SiO₂ to additively manufacture high-performance thermosetting polyimide composites. *Polymers*, **2022**, 14(13), 2669.
- 25 Zhang, X. W.; Zhang, B.; Liu, C. Z.; Sun, M. M.; Zhang, X. G.; Li, J. H.; Xue, G. Effect on the thermal resistance and thermal decomposition properties of thermally cross-linkable polyimide films obtained from a reactive acetylene. *React. Funct. Polym.*, **2021**, 167, 104994.
- 26 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.
- 27 Meng, X. S.; Wen, Y.; Wang, X. W.; Shen, D. L.; Yan, J. L.; Wang, Z. High performance imide oligomers and

- thermosets derived from 9, 9-bis (3, 4-dicarboxyphenyl) fluorene dianhydride. *Polymer*, **2023**, 281, 126086.
- 28 今井淑夫, 横田力男. 聚酰亚胺的基础和应用. 东京: NTS 出版社, **2002**. 187–188.
- 29 Simone, C. D. Synthesis and characterization of novel phenylethynyl end-capped fluorinated polyimides. Doctoral Dissertations, University of Connecticut, **2002**.
- 30 Chen, Z. W.; Wang, L. Q.; Lin, J. P.; Du, L. Thermal curing mechanism of acetylene-terminated polyimides: A combination of density functional theory computation and microkinetic analysis. *Polymer*, **2021**, 218, 123529.
- 31 Meng, X. S.; Lu, G. W.; Liu, X. J.; Meng, Q. J.; Shi, J. W.; Yuan, H.; Ke, H. J.; Wang, X. W.; Fan, W. F.; Liu, J. F.; Yan, J. L.; Wang, Z. Highly soluble phenylethynyl-terminated imide oligomers and thermosetting polyimides based on 2, 2', 3, 3'-biphenyltetracarboxylic dianhydride. *Chem. Res. Chin. Univ.*, **2019**, 35(3), 530–536.
- 32 Shen, J. X.; Lin, X. S.; Liu, J.; Li, X. Effects of cross-link density and distribution on static and dynamic properties of chemically cross-linked polymers. *Macromolecules*, **2019**, 52(1), 121–134.
- 33 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**, 150–151.
- 34 夏纪宇, 姜宁, 吴凝宇, 赵兴旺, 刘雨萌, 刘西炜, 扈艳红, 林嘉平. 羰基封端的含硅聚酰亚胺的制备与性能. *高分子学报*, **2023**, 54(12), 1826–1835.