·研究论文·

超支化聚硅氧烷改性耐高温热固性聚酰亚胺胶黏剂的设计及其性能研究

薄禄薇 徐阳 袭锴*

(高性能高分子材料与技术教育部重点实验室，南京大学化学化工学院，南京 210023)

摘要：基于氨基超支化聚硅氧烷(NH_2-HPSi)优异的耐高温、高反应活性以及多反应活性位点等特点，通过原位聚合的方法制备了一系列NH_2-HPSi改性炔基封端的热固性聚酰亚胺(PI)胶黏剂，系统研究了NH_2-HPSi对改性PI胶黏剂粘接性能、热性能及热机械性能的影响。研究结果表明，经过NH_2-HPSi改性后的PI胶黏剂粘接强度由10.3 MPa提升至13.8 MPa，400 ℃下的粘接强度由0.9 MPa提升至2.6 MPa，且经过400 ℃老化3 h后，其粘接强度为12.2 MPa，保持率达到86.6%；改性后PI胶黏剂的初始热分解温度由534.4 ℃最高提升至553.8 ℃。由于NH_2-HPSi与炔基封端的PI形成了高度密集的双交联网络结构，这不仅显著提升了PI胶黏剂的耐高温性能和粘接性能，还为新型耐高温PI胶黏剂的制备提供了一种新的方法。

关键词：聚酰亚胺；耐高温胶黏剂；超支化聚硅氧烷；粘接

Design and Performance Research of Hyperbranched Polysiloxane-modified High-temperature-resistant Thermosetting Polyimide Adhesives

BO Lu-wei, XU Yang, XI Kai*

(*Key Laboratory of High-performance Polymer Materials and Technology of the Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China*)

Abstract: Based on the excellent high-temperature resistance, high reactivity, and multiple reactive sites of amino-terminated hyperbranched polysiloxane (NH_2-HPSi), a series of modified acetylene-terminated thermosetting polyimide (PI) adhesives were prepared *via in situ* polymerization. The effects of NH_2-HPSi on the bonding performance, thermal properties, and thermomechanical properties of modified PI adhesives were systematically investigated. The results demonstrated that the shear strength of NH_2-HPSi-modified PI adhesives increased from 10.3 MPa to 13.8 MPa, while the real-time shear strength at 400 ℃ improved from 0.9 MPa to 2.6 MPa. After aging at 400 ℃ for 3 h, the modified adhesive retained a shear strength of 12.2 MPa, with a retention rate of 86.6%. Moreover, the thermal stability of the modified PI adhesives was enhanced, with the thermal decomposition temperature increasing from 534.4 ℃ to a maximum of 553.8 ℃. This improvement is attributed to the formation of a highly dense dual-crosslinked network structure between NH_2-HPSi and acetylene-terminated PI, which further enhances the high-temperature resistance and bonding performance of the PI adhesive. This study provides a novel approach for the preparation of advanced high-temperature-resistant PI adhesives.

Keywords: Polyimide; High temperature resistant adhesive; Hyperbranched polysiloxane; Adhesion strength

2025-06-07 收稿，2025-07-14 录用，2025-09-01 网络出版
基金项目：中央高校基本科研业务费专项资金(基金号 020514380274)
* 通信联系人：袭锴，E-mail: xikai@nju.edu.cn
doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2025.25.170

引用：薄禄薇, 徐阳, 袭锴. 超支化聚硅氧烷改性耐高温热固性聚酰亚胺胶黏剂的设计及其性能研究. 高分子通报, **2025**, 38(10), 1490–1499.
Citation: Bo, L. W.; Xu, Y.; Xi, K. Design and performance research of hyperbranched polysiloxane-modified high-temperature-resistant thermosetting polyimide adhesives. *Polym. Bull.* (in Chinese), **2025**, 38(10), 1490–1499.

随着高新技术的不断发展，各类工业产品工作温度持续升高，其胶接组成部件的结构强度进一步增强，各个行业对胶接技术的要求也随之不断提升。其中，聚酰亚胺(PI)胶黏剂因其耐高温、耐原子辐射、低介电及化学稳定性强等特性，被广泛应用于金属、非金属以及聚合物材料等的粘接。由于PI胶黏剂的热分解温度通常高于500 ℃，可在260 ℃的环境下长期使用，有效弥补了其他胶黏剂耐热温度不足的缺陷，已经成为航空航天、电工电子及工业制造等领域中的关键胶接材料[1~3]。

PI胶黏剂通常分为热塑性PI胶黏剂和热固性PI胶黏剂[4]。传统的PI胶黏剂因其主链由有机结构构成，导致其耐高温性能欠佳，同时交联密度较低，难以在高温环境中维持稳定的粘接强度[5,6]。为了改善PI胶黏剂的性能，常引入橡胶类弹性体[7]、热塑性树脂[8]及无机粒子[9]等进行改性，然而，改性剂的引入会降低其热稳定性或者粘接强度，难以实现各项性能之间的平衡，限制其在高温下的应用。超支化聚硅氧烷(HPSi)是一种由主链上的Si－O－Si键和侧基上的有机基团构成的新型高分子材料，具有优异的耐高低温性、多功能性、高反应活性以及优异的相容性等[10]，被广泛应用于改性材料(如泡沫、纤维及复合材料等)的力学性能、介电性能及阻燃性能[11~13]。基于此，本研究采用可控水解技术制备了氨基功能化超支化聚硅氧烷(NH_2-HPSi)，并通过原位聚合方法将其引入到热固性炔基封端聚酰亚胺(PI)胶黏剂中，成功制备了一系列超支化聚硅氧烷改性的聚酰亚胺胶黏剂。利用NH_2-HPSi的三维超支化结构中高密度的氨基与PI链段发生交联反应，强化了网络密度；同时，通过分子级缠结提升了材料的韧性。此外，借助Si－O－Si无机主链，维持了基体的热稳定性，并有效避免了传统改性方法所导致的性能损失。该策略实现了聚酰亚胺胶黏剂耐热性、粘接强度及高温持黏性的同步优化。

1　实验部分

1.1　实验原料

3-氨丙基二乙氧基甲基硅烷(ADMS)、甲基三甲氧基硅烷(MTMS)、2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐(*α*-BPDA)、3,4'-二氨基二苯醚(*α*-ODA)、3-氨基苯乙炔(3-EAI)，均为分析纯，购于天津希恩思生化科技有限公司；三乙胺、乙酸酐，分析纯，购于南京晚晴化玻仪器有限公司；无水乙醇(EtOH)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)，分析纯，购于上海麦克林生化科技股份有限公司；浓盐酸(HCl)，分析纯，购于国药集团化学试剂有限公司。

1.2　实验仪器

PWN223ZH/E型电子精密天平，奥豪斯仪器有限公司；DHG-9030A型电热恒温鼓风干燥箱，上海精宏实验设备有限公司；TG-16W油浴锅，长沙湘智仪器有限公司；DZF-6020型真空干燥箱，上海精宏实验设备有限公司。

IFS66/S傅里叶变换红外光谱仪，德国Bruker公司；Instron3366/4466万能试验拉力机，美国Instron公司；85-1磁力搅拌器，上海精志成电器有限公司；DMA1动态热分析仪，梅特勒托利多公司；STA449F3热重分析仪，德国Netzche公司；BI-200SM动态光散射仪，美国Brookhaven公司；Nexera GPC System凝胶色谱仪，日本岛津公司；S-4800扫描电子显微镜，日本Hitachi公司。

1.3　超支化聚硅氧烷改性PI材料的制备

1.3.1　氨基超支化聚硅氧烷的制备

参考本课题组氨基超支化有机硅树脂合成专利[14]，通过可控水解合成了氨基超支化聚硅氧烷树脂(NH_2-HPSi)，具体合成路线如下：将9.73 g (0.07 mol)的MTMS与5.86 g (0.03 mol)的ADMS加入250 mL单口瓶中，随后加入78.74 g (1.69 mol)的EtOH及2.16 g (0.12 mol)的去离子水，室温下搅拌1 h，使其充分水解后，升温至70 ℃，反应

12 h，反应完成后冷却至室温，将其置于40 ℃下旋蒸1 h，除去溶剂EtOH与其他副产物，得到无色透明黏稠油状NH_2-HPSi，氨基质量摩尔浓度为2.35 mmol/g。

1.3.2 氨基超支化聚硅氧烷改性PI胶黏剂的制备

本研究合成了不同NH_2-HPSi添加量的PI胶黏剂。以PI-2为例，向装有氮气接口和机械搅拌桨的三口烧瓶中加入6.750 g (0.028 mol)的α-ODA和65.688 g的NMP，通入氮气，室温下机械搅拌反应30 min；待二胺单体充分溶解后，分次加入9.007 g (0.030 mol)的α-BPDA和16.422 g的NMP，持续搅拌2 h，再加入0.239 g (0.002 mol)的EAI封端剂，继续反应2 h，得到PAA溶液。随后加入0.426 g (0.001 mol)的NH_2-HPSi，继续反应3 h，最后加入12.251 g (0.12 mol)的乙酸酐和12.143 g (0.12 mol)的三乙胺混合溶液作为化学亚胺化试剂，反应3 h。反应结束后，将溶液缓慢滴入搅拌的乙醇溶液中析出固体，抽滤，用乙醇和水洗涤数次滤饼，90 ℃下真空干燥12 h，得到NH_2-HPSi改性的PI-2预聚体粉末，反应方程式如图1所示。根据NH_2-HPSi添加量的不同，分别将其命名为PI (0%)、PI-1 (1.3%)、PI-2 (2.6%)、PI-3 (5.2%)、PI-4 (7.8%)及PI-5 (10.4%)。

1.3.3 胶黏剂试样的制备及固化

将已干燥好的NH_2-HPSi改性PI预聚体粉末溶于NMP溶液中，配置成质量分数为25%的PI胶黏剂。将胶黏剂涂抹在两个打磨过的铁片表面上，置于80 ℃的烘箱中30 min，重复3次。将两个板材的粘接区重叠(搭接面积为25 mm × 12.5 mm)，施以一定压力，进行阶段升温固化，采用80 ℃/h—150 ℃/h—200 ℃/h—250 ℃/h—300 ℃/h作为加热条件，自然冷却至室温，即得到粘接的样件。并取适量的PI胶液倒于玻璃板上，采用相同固化程序，待溶液流平后，置于高温烘箱，对其进行加热

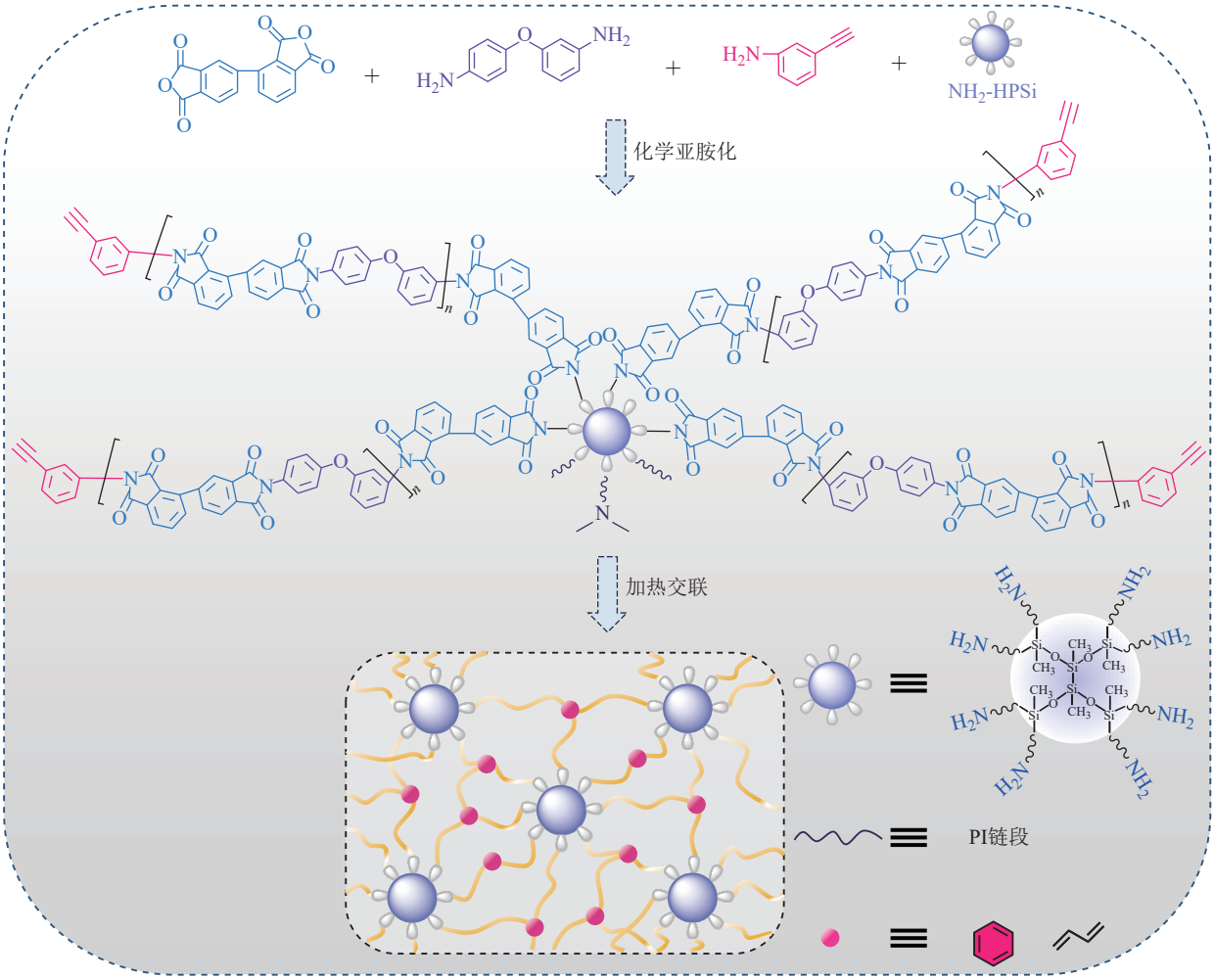


图 1 NH_2-HPSi改性热固性PI胶黏剂的制备流程

Figure 1 Preparation process of NH_2-HPSi modified thermosetting PI adhesive

固化，得到改性薄膜，用于后续测试。

1.4　测试与表征

傅里叶变换红外光谱(FTIR)测试：使用全反射红外光谱仪对样品进行红外测试，其中波谱扫描范围为4000~400 cm^{-1}，分辨率为4 cm^{-1}，扫描次数为64次。

核磁共振氢谱(^{1}H-NMR)测试：用500 MHz-NMR波谱仪对样品进行测试，所用氘代试剂为氘代氯仿($CDCl_3$)。

热失重(TGA)测试：采用热重分析仪进行热重分析，称取5~10 mg样品，在氮气及空气氛围下以10 ℃/min的升温速率，由30 ℃升至1000 ℃，气体流速为50 mL/min。

凝胶渗透色谱(GPC)测试：采用凝胶渗透色谱仪对材料的分子量进行测试，使用四氢呋喃为流动相，GPC分析的样品质量浓度为2 mg/mL，运行温度为40 ℃，流速为1 mL/min，使用聚苯乙烯(PS)建立标准曲线。

动态光散射仪(DLS)测试：使用90° 前散射激光器(633 nm)在25 ℃下对NH_2-HPSi进行了粒度测量，其质量浓度为0.2 mg/mL，溶液为乙醇溶液。

动态热机械性能(DMA)测试：使用动态热机械分析仪对薄膜样品的热力学性能进行测试，采用拉伸模式，升温速率为5 ℃/min，测试温度范围为100~350 ℃，频率为1 Hz。

粘接性能测试：根据GB/T7124-2008标准(胶粘剂拉伸剪切强度的测定(刚性材料对刚性材料))，对粘接件的粘接强度进行测试，使用万能拉伸试验机，以10 mm/min的拉伸速度测试粘接样件的拉伸剪切强度。

微观形貌(SEM)测试：使用导电胶将样品固定于SEM截面台上，随后在真空环境中进行180 s的喷金处理。完成喷金后，对样品的形貌进行分析，分析过程中设定电压为5 kV，电流为10 mA。

2　结果与讨论

2.1　NH_2-HPSi的表征

采用FTIR、^{1}H-NMR、GPC、DLS以及TGA对NH_2-HPSi结构及热性能进行了表征，结果如图2所示。从实物图(图2a)中可以看出，所制得的NH_2-HPSi是一种无色透明的液体，具有较低的黏度，黏度为240 Pa·s。从红外光谱图(图2b)中可以看出，MTMS、ADMS和NH_2-HPSi均在2870和2970 cm^{-1}处出现了－CH_3的对称伸缩和非对称伸缩振动峰，并且经过水解缩合后，NH_2-HPSi在3350 cm^{-1}出现了－NH_2的伸缩振动峰，同时在1100 cm^{-1}附近出现了Si－O－Si的伸缩振动峰，表明NH_2-HPSi的成功合成[15]。图2(c)为NH_2-HPSi的核磁氢谱图，从图中可以看出，MTMS在δ=0.12及3.55处出现了Si－CH_3和－OCH_3的质子峰，ADMS在δ=0.12、0.58、1.21、1.50、2.67及3.77处出现了Si－CH_3、Si－CH_2、R－CH_3、－NH_2、－CH_2－N－及－O－CH_2－的质子峰。而经过水解缩合后，NH_2-HPSi在δ=0.13处的Si－CH_3及1.50处的－NH_2质子峰依旧存在，说明MTMS与ADMS成功发生水解缩合反应，生成聚硅氧烷[16]。氨基超支化聚硅氧烷的GPC曲线如图2(d)所示，其重均分子量(M_w)为1200 g/mol，由于超支化结构的多分散性和不规则性，其在曲线中共存在3个峰，这可能是由于部分单体发生分子内反应产生一些环状物质[17,18]。图2(e)展示了NH_2-HPSi的粒径分布曲线，通过DLS测得，所合成的氨基超支化聚硅氧烷样品在0.2 mg/mL的质量浓度下，以粒径约为84 nm的粒子形式稳定分散于乙醇溶液中，且其粒径分布较为均一(PDI<0.3)。图2(f)为所合成NH_2-HPSi在空气和氮气氛围下的热重曲线图，从图中可以看出，在不同氛围下，NH_2-HPSi的$T_{5\%}$均高于500 ℃，其中N_2气氛下的$T_{5\%}$高达544 ℃，同时在1000 ℃时，NH_2-HPSi在氮气和空气气氛下的质量保留百分数均高于87%，表明NH_2-HPSi本身具有理想的热稳定性。因此，可以预期NH_2-HPSi加入不会严重影响PI的热稳定性，从而为增韧增强耐高温PI胶黏剂提供了良好的基础。

2.2　NH_2-HPSi/PI的结构表征

采用FTIR、XPS及XRD对NH_2-HPSi/PI的结构进行表征，结果如图3所示。图3(a)为NH_2-HPSi/PI预聚体粉末实物图及其溶解在NMP中的胶液实物图，从图中可以看出，所制得的NH_2-HPSi/PI预聚体粉末具有优异的溶解性和良好的加工性。从图3(b)中可以看出，NH_2-HPSi/PI不仅在1778、1718和1368 cm^{-1}处分别出现了C＝O键的不对称伸缩振动峰、对称伸缩振动峰以及C－N键的伸缩振动峰，同时还在1060 cm^{-1}处出现了Si－O－Si的伸缩振动峰，说明NH_2-HPSi已成功引入PI胶黏剂中。图3(c)为NH_2-HPSi/PI的XPS谱图，从图中可以看出其在102和152 eV处出现了

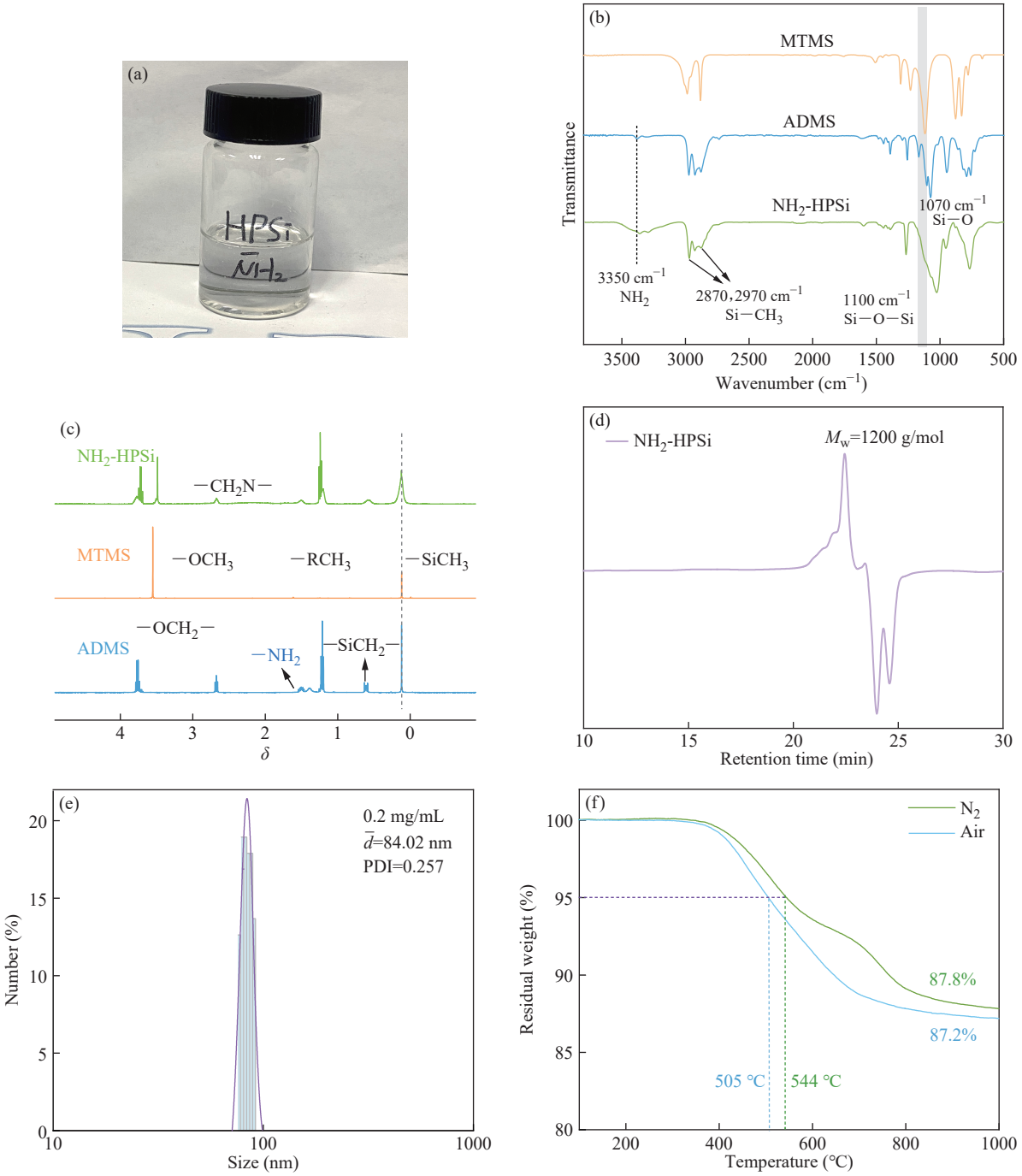


图 2 NH_2-HPSi 的结构与热稳定性表征：(a)实物图；(b) FTIR 谱图；(c)核磁氢谱图；(d) GPC 曲线图；(e)粒径分布图；(f) TG 曲线图

Figure 2 Characterization of the structure and thermal stability of NH_2-HPSi: (a) Physical image; (b) FTIR spectrum; (c) ^{1}H-NMR spectra; (d) GPC curve; (e) Particle size distribution; (f) TG curves

Si2p 和 Si2s 的结合能峰，表明 NH_2-HPSi 已引入 PI 体系中，与上述 FTIR 结果保持一致[19]。通过 XRD 研究 PI 预聚体、NH_2-HPSi/PI 预聚体、交联后 PI 以及 NH_2-HPSi/PI 的结晶性能，结果如图 3(d)所示，从图中可以看出，交联后的 NH_2-HPSi/PI 相较于 PI 峰强度减弱，这主要是因为 NH_2-HPSi 与 PI 链段发生交联反应，形成的高交联网络使分子链运动受到限制，降低了 PI 分子链的规整性，进而阻碍了分子的有序堆砌，最终使得其结晶程度减弱[20]。

2.3 NH_2-HPSi/PI 的热性能

采用 TGA 对 NH_2-HPSi 改性 PI 材料的热性能进行分析，其在空气气氛下的 TG 以及 DTG 曲线如

图4所示，从图4(a)中可以看出所有的NH_2-HPSi/PI材料在530 ℃前均无明显质量损失，表现出极佳的热稳定性；且NH_2-HPSi的引入，使其在空气氛围下质量损失为5%时的初始热分解温度($T_{5\%}$)均得到一定提升，由最初的534.4 ℃最高提升至553.8 ℃，DTG曲线图(图4b)中也显示出NH_2-HPSi的引入，能够明显提升PI的最大热分解温度(T_{max})，由最初的634.4 ℃最高提升至694.5 ℃。这主要是因为NH_2-HPSi与PI通过化学键连接，形成更致密的交联网络，这种结构限制了分子链的热运动，延缓了材料的热分解，同时NH_2-HPSi在高温下易形成稳定的无机硅氧化物(如SiO_2)残留层，这种

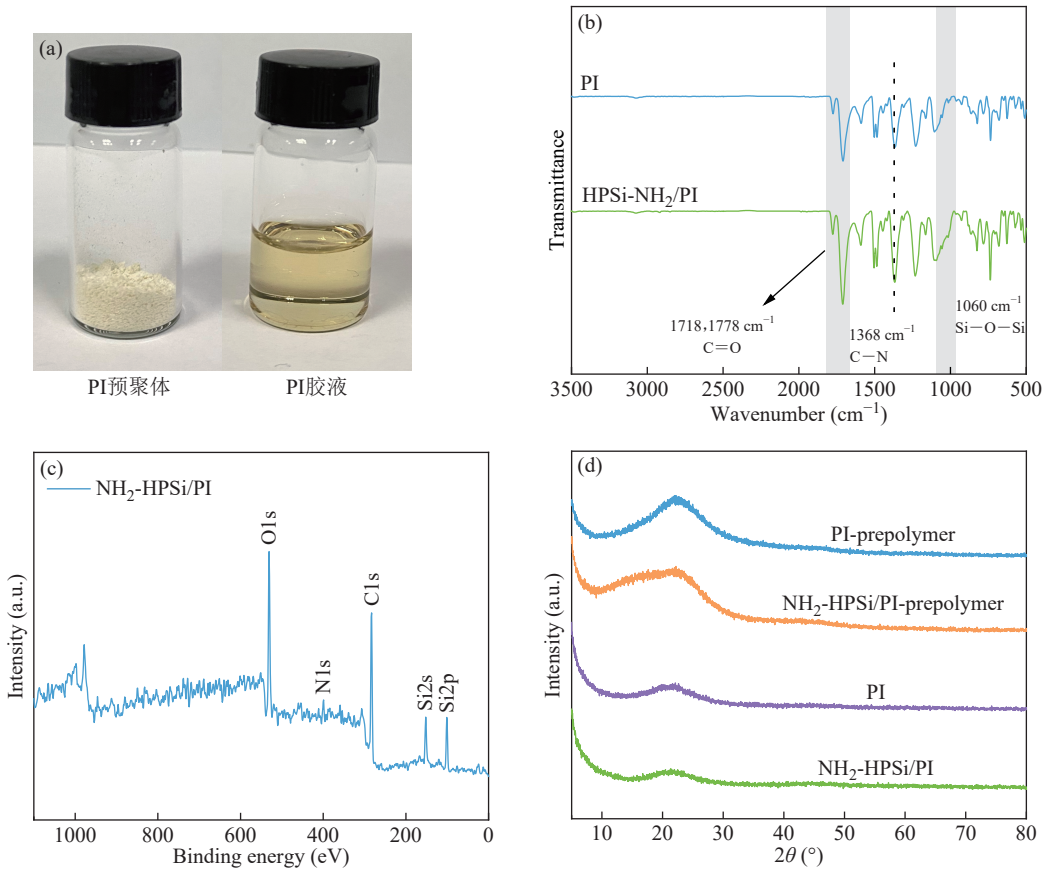


图 3　NH_2-HPSi/PI 的结构表征：(a)预聚体粉末及胶液；(b) FTIR 谱图；(c) XPS 谱图；(d) XRD 谱图

Figure 3　Structural characterization of NH_2-HPSi/PI: (a) diagram of prepolymer powder and adhesive solution; (b) FTIR spectra; (c) XPS spectrum; (d) XRD spectra

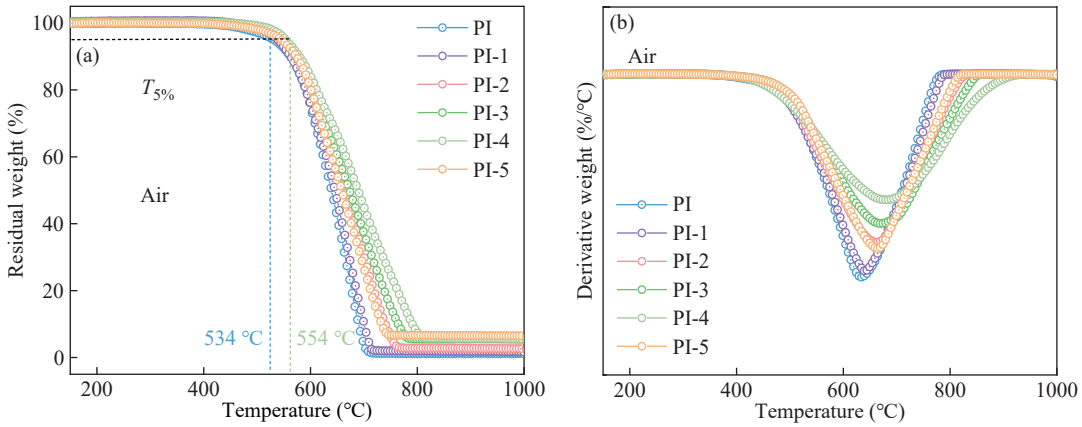


图 4　NH_2-HPSi/PI 热稳定性表征：(a) TG 曲线图；(b) DTG 曲线图

Figure 4　Thermal stability characterization of NH_2-HPSi/PI: (a) TG curves; (b) DTG curves

残留物在高温下起到保护作用，在硅氧烷协同效应和高交联密度的共同作用下，进一步提高了材料的热稳定性[12]。

使用DMA对不同NH_2-HPSi改性PI材料的动态热机械性能进行分析，具体如图5所示。从图5(a)中可得NH_2-HPSi/PI材料在100 ℃的储能模量分别为2752.4、3705.1、3495.8、3208.1、2369.7及3399.8 MPa，均高于2000 MPa，表现出极佳的力学性能，并且由图5(b)可得其T_g分别为292.4、297.4、301.3、296.7、299.8及297.2 ℃，经过NH_2-HPSi改性的PI其T_g均高于未经改性的PI。同时根据橡胶弹性理论公式对其交联密度进行计算：

$$v=\frac{E'}{3RT} \tag{1}$$

其中，R为气体常数，E'为T+30 ℃对应的储能模量，T为T+30 ℃对应的绝对温度(K)，计算得到其交联密度分别为309.8、1121.1、637.0、554.9、372.5及594.5 mol·m^{-3}。

相比于纯PI，随着NH_2-HPSi添加量的增加，改性PI的交联密度呈现先升高后降低的趋势，与储能模量变化一致，这主要是因为少量NH_2-HPSi的加入，会与PI发生交联反应，显著提高交联密度，抑制链段运动，刚性大幅提升，并且由于NH_2-HPSi粒径小且分布均匀，在低添加量下能均匀分散于PI基体中，作为刚性纳米填料阻碍分子链滑移(物理交联点)，协同提升其热机械性能[11]。然而当NH_2-HPSi添加过量时，部分超支化分子发生团聚使其成为应力集中点，且高浓度HPSi可能导致局部交联点过密而周围区域交联不足，形成非均质网络，这种结构缺陷在高温下会削弱整体刚度，使储能模量显著下降。另一方面，T_g呈现整体升高但波动的趋势，这主要是因为共价交联限制了PI分子链段运动，使得所有含HPSi样品的T_g均高于纯PI，而Si—O—Si键增加了链段的运动能力，为链段运动提供自由体积，在二者的共同作用下，最终使NH_2-HPSi/PI材料的T_g保持在一个较高的水平[21]。

2.4 NH_2-HPSi/PI的微观形貌

使用SEM对不同NH_2-HPSi/PI材料的断截面进行分析，如图6所示，结果表明：纯PI树脂的断面比较平滑，只有少量的径向银纹，说明受到外力时能量耗散不足，裂纹扩散速度快，表现为典型的脆性断裂行为。随着NH_2-HPSi的加入，改性PI材料的断裂面形貌变得粗糙，出现细密褶皱，NH_2-HPSi与PI界面模糊，通过化学键合、纳米填充提升材料的韧性。而当NH_2-HPSi过量添加后，其会自组装成微米级聚集体，基体出现微孔洞，甚至出现部分团聚现象，从而使其易出现承载能力下降的现象[22]。

2.5 NH_2-HPSi/PI的粘接性能

对NH_2-HPSi改性PI胶黏剂的粘接性能进行测试，结果如图7所示。图7(a)为其粘接测试示意图，图7(b)为PI-2样件置于400 ℃高温烘箱下保温30 min后立即取出时的承重实物图，从图中可以看出在粘接面积仅为12.5 mm × 25 mm的情况下，样件能轻松承重10 kg，表现出优异的耐高温粘接性能。图7(c)为不同含量的NH_2-HPSi改性PI胶黏剂分别在常温下以及400 ℃老化3 h后，常温下的粘接强度，从图中可以看出，引入NH_2-HPSi后，其粘接强度均有所提升，不含NH_2-HPSi的PI粘接强度为10.3 MPa，而经过400 ℃老化3 h

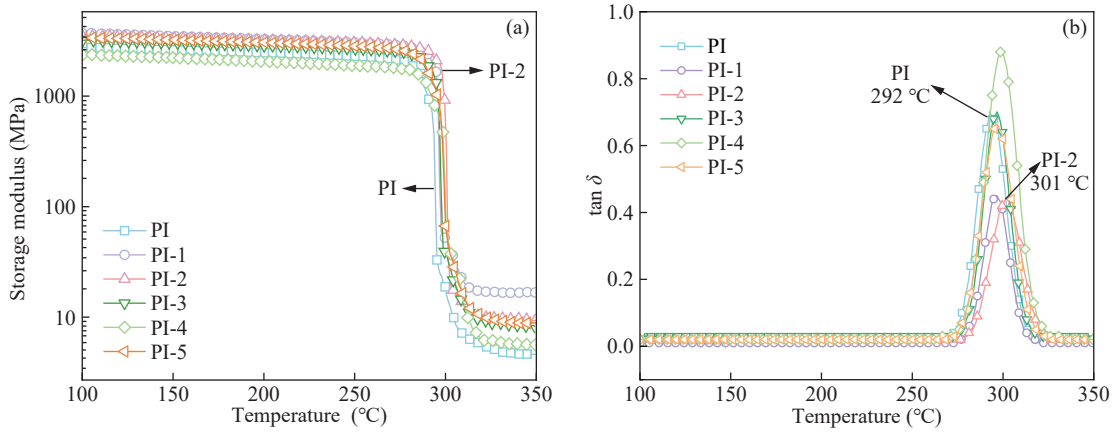


图 5 NH_2-HPSi/PI的动态热机械性能表征：(a)储能模量- 温度曲线；(b)损耗因子(tan δ)- 温度曲线

Figure 5 DMA curves of NH_2-HPSi/PI: (a) storage modulus-temperature curves; (b) tan δ-temperature curves

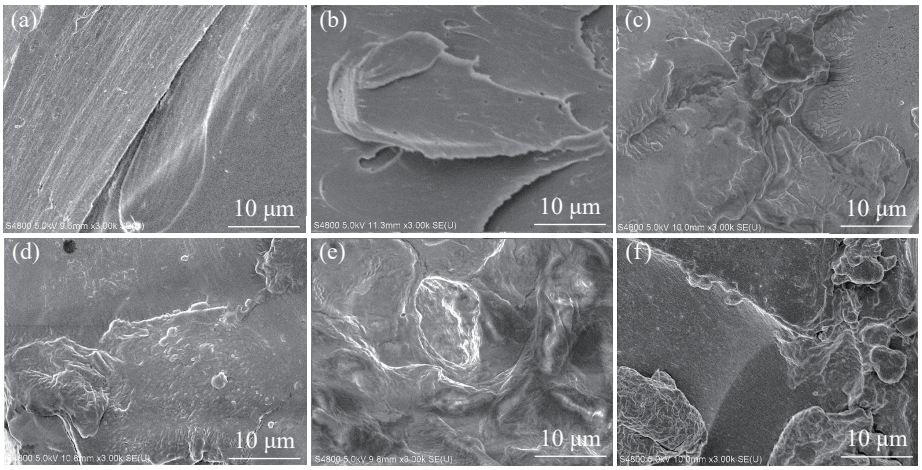


图 6　NH_2-HPSi/PI 的微观形貌图：(a) PI；(b) PI-1；(c) PI-2；(d) PI-3；(e) PI-4；(f) PI-5

Figure 6　SEM images of NH_2-HPSi/PI: (a) PI; (b) PI-1; (c) PI-2; (d) PI-3; (e) PI-4; (f) PI-5

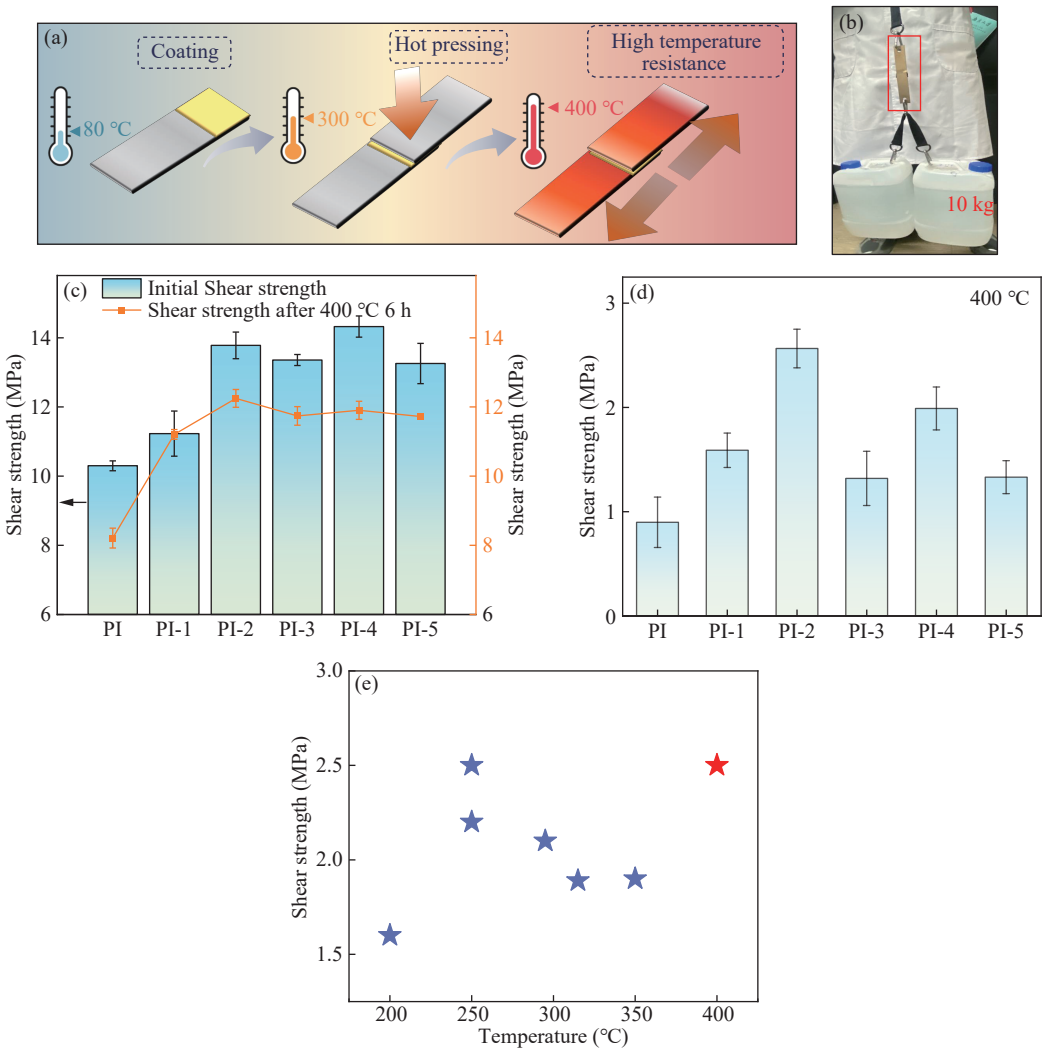


图 7　NH_2-HPSi/PI 胶黏剂的粘接性能表征：(a)粘接测试示意图；(b)高温承重实物图；(c)常温及 400 ℃ 老化 3 h 后粘接强度；(d) 400 ℃ 下粘接强度；(e) NH_2-HPSi/PI 与已有报道的耐温胶黏剂的粘接性能比较

Figure 7　Characterization of bonding performance of NH_2-HPSi/PI adhesive: (a) schematic diagram of bonding test; (b) physical picture of high-temperature load-bearing; (c) bonding strength at room temperature and after aging at 400 °C for 3 h; (d) bonding strength at 400 °C; (e) comparison of the adhesive performances of NH_2-HPSi/PI with the reported high temperature resistant adhesives

后，粘接强度仅有8.0 MPa，耐高温耐老化性能较差；对于经过NH_2-HPSi改性后的PI-2则表现出较高的粘接强度，为13.8 MPa，经过高温老化后，仍有12.2 MPa，粘接强度保持率达到86.6%，显著提高了耐高温粘接性能。这是由于NH_2-HPSi的支化结构提供了丰富的氨基官能团且其本身也具有优异的热稳定性，与PI发生化学反应形成交联网络后，这种交联不仅提高了材料的交联密度，还增强了分子链间的相互作用力，从而提升了热稳定性。并且PI链段中超支化的结构可有效分散应力集中，减少微裂纹的产生和扩展，从而延缓粘接层的失效，既提高了PI胶黏剂体系的交联度，还保持了其韧性，从而提高其粘接强度及耐温性能[23]。PI胶黏剂在高温下的粘接强度如图7(d)所示，呈现先上升后下降的趋势，由0.9 MPa最高提升至2.6 MPa，这主要是由于适量添加NH_2-HPSi的PI其可通过纳米分散和化学键合显著提升界面强度与材料韧性，使粘接强度达到峰值，然而随着添加量进一步增加，HPSi团聚、孔洞形成及基体劣化，则导致粘接强度出现明显下降。图7(e)为改性PI胶黏剂与目前所报道的耐温胶剂[24~31]粘接强度对比图，从图中可以看出所制备的改性PI胶黏剂处于较高的水平。

3 结论

以可控水解缩合法制得了NH_2-HPSi，并通过原位聚合的方法将其用于改性炔基封端热固性PI胶黏剂。测试结果显示，经过NH_2-HPSi改性的PI-2粘接强度在400 ℃时为2.6 MPa，经400 ℃高温老化3 h后，粘接强度保持率达到86.6%，具有优异的耐高温粘接性能及热稳定性能。由于NH_2-HPSi易与PI分子通过强相互作用力形成高交联网络结构，显著提升了改性PI胶黏剂的交联密度及粘接强度，为制备新型PI耐高温胶黏剂提供一种新思路。

参考文献

1 凤鹏举, 唐富强, 李靖辉, 王艳军. 聚酰亚胺基耐高温胶粘剂的研究进展. 中国胶粘剂, **2024**, 33(9), 9–16.

2 Kavi Kerusiha, V.; Swathi, V.; Thayalan, K.; Ahmed, S.; Pitchan, M. K.; Bhowmik, S.; Epaarachchi, J. A. Durability of nano-reinforced polyimide adhesive bonding of titanium nitride deposited aluminium for aerospace applications. *Mater. Res. Express*, **2019**, 6(9), 0965c7.

3 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**(8), 1108–1116.

4 时瑞鑫, 吴霄, 徐慧, 蔡秀莲, 于文芳, 武明月, 朱庆增. 高性能聚酰亚胺胶粘剂的研究进展. 中国胶粘剂, **2023**, 32(10), 53–59.

5 王磊, 张锡文, 刘彩召, 张斌, 孙明明, 张绪刚. 二酐结构对热固型聚酰亚胺性能的影响. 中国胶粘剂, **2022**, 31(4), 6–10.

6 孙宏杰, 杨士勇, 范琳. 耐高温聚酰亚胺胶黏剂的研究进展. 宇航材料工艺, **2007**, 37(6), 1–6.

7 Wang, D. Z.; Zhao, L. W.; Yang, H. D.; Yue, C. E.; Li, H. F.; Xiao, W. B.; Liu, C. W.; Qu, C. Y. High temperature and toughened bismaleimide structural film adhesive for high performance CFRP bonding over 300 ℃. *Polym. Degrad. Stab.*, **2022**, 204, 110125.

8 张斌, 孙明明, 李建, 张绪刚, 张密林, 李坚辉, 王磊. 聚酰亚胺胶黏剂的粘接性能. 航空学报, **2008**, (3), 741–745.

9 Xiang, Y.; Lang, F.; Liu, F.; Wei, M. L.; Li, D. X.; You, Y. L. Structure and properties of polyimide/sericite composite adhesive prepared bypolyamide acid salt method. *J. Adhes. Sci. Technol.*, **2022**, 36(5), 531–544.

10 魏兆博, 裘锴. 苯并噁嗪基超支化聚硅氧烷树脂的设计及其应用研究. 化学学报, **2025**, 83(3), 266–273.

11 Lian, R. H.; Lei, X. F.; Chen, Y. H.; Zhang, Q. Y. Hyperbranched-polysiloxane-based hyperbranched polyimide films with low dielectric permittivity and high mechanical and thermal properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2019**, 136(31), 47771.

12 Dong, J.; Yang, C. R.; Cheng, Y.; Wu, T. T.; Zhao, X.; Zhang, Q. H. Facile method for fabricating low dielectric constant polyimide fibers with hyperbranched polysiloxane. *J. Mater. Chem. C*, **2017**, 5(11), 2818–2825.

13 李治国. 含磷氟聚硅氧烷阻燃剂的合成及其改性环氧树脂的研究. 硕士学位论文, 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, **2022**.

14 裘锴, 徐阳. 一种氨基超支化硅氧烷及其改性聚酰亚胺气凝胶材料的制备方法. 中国专利, CN116253882A. **2023-09-15**.

15 Xu, Y.; Bo, L. W.; Wang, Y. D.; Xu, H. C.; Jiang, X. L.; Wei, Z. B.; Xi, K. Hybrid polyimide foams with hyperbranched organosilicon for high-temperature sound absorption. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2024**, 6(22), 13979–13988.

16 徐嫚. 超支化聚硅氧烷改性PVDF膜的制备及其油水分离性能研究. 硕士学位论文, 镇江: 江苏大学, **2023**.

17 Song, J. H.; Hong, S. M.; Park, S. K.; Kwon, H. K.; Hwang, S. H.; Oh, J. M.; Koo, S. M.; Lee, G.; Park,

C. Synthesis and characterization of hyperbranched thiol hardener and their curing behavior in thiol–epoxy. *Macromol. Res.*, **2025**, 33(3), 367–375.

18 Wang, S. J.; Fan, X. D.; Si, Q. F.; Kong, J.; Liu, Y. Y.; Qiao, W. Q.; Zhang, G. B. Preparation and characterization of a hyperbranched polyethoxysiloxane based anti-fouling coating. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, 102(6), 5818–5824.

19 Lei, X. F.; Chen, Y. H.; Qiao, M. T.; Tian, L. D.; Zhang, Q. Y. Hyperbranched polysiloxane (HBPSi)-based polyimide films with ultralow dielectric permittivity, desirable mechanical and thermal properties. *J. Mater. Chem. C*, **2016**, 4(11), 2134–2146.

20 Pang, Z. J.; Sun, H. C.; Guo, Y.; Du, J.; Li, L.; Li, Q. Y.; Yang, J. Z.; Zhang, J. J.; Wu, W. G.; Yang, S. Research advances of porous polyimide-based composites with low dielectric constant. *Polymers*, **2023**, 15(16), 3341.

21 谢凯丽. 功能聚硅氧烷的设计合成及其改性环氧树脂的研究. 硕士学位论文, 无锡: 江南大学, **2024**.

22 Birtane, H.; Esmer, K.; Madakbas, S.; Kahraman, M. V. Structural and dielectric properties of POSS reinforced polyimide nanocomposites. *J. Macromol. Sci. Part A*, **2019**, 56(3), 245–252.

23 Li, X. T.; Zhu, X. M.; Dong, J.; Zhao, X.; Zhang, Q. H. Preparation of low-dielectric permittivity polyimide resins with high surface activity from chemically bonded hyperbranched polysiloxane. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2021**, 39(9), 1200–1210.

24 Ge, Y.; Zhang, X. Q.; Dai, T. W.; Wang, Y.; Ling, Y. Q.; Xu, Z. W.; Heng, Z. G.; Liang, M.; Zou, H. W. Super-flexibility and high-temperature adhesion of epoxy structural adhesives endowed by homogeneous rigid-flexible crosslinking networks. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2022**, 61(30), 10990–10998.

25 吴迎霞. 室温固化聚氨酯胶黏剂的研制. 科学技术与工程, **2006**, 6(4), 496–499.

26 杨彩娟. 耐高温聚酰亚胺结构胶的合成及性能研究. 硕士学位论文, 长沙: 中南大学, **2013**.

27 Li, D. X.; Yang, Y. S.; Yang, C. J.; Lai, D. W. Synthesis and characterization of a novel high-temperature structural adhesive based on MDA-BAPP-BTDA co-polyimide. *J. Macromol. Sci. Part A*, **2015**, 52(7), 540–547.

28 Ratta, V.; Stancik, E. J.; Ayambem, A.; Pavatareddy, H.; McGrath, J. E.; Wilkes, G. L. A melt-processable semicrystalline polyimide structural adhesive based on 1,3-bis(4-aminophenoxy) benzene and 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride. *Polymer*, **1999**, 40(7), 1889–1902.

29 徐双双, 常健, 耿琼, 王超, 郭安儒. 一种耐高温高韧性环氧胶粘剂性能研究. 化学与粘合, **2020**, 42(2), 92–95.

30 杨彩娟, 李笃信, 雷霆. 耐高温聚酰亚胺结构胶改性研究进展. 化工新型材料, **2011**, 39(10), 14–16.

31 齐贵亮, 王喜梅, 张玉龙. 耐高温有机胶粘剂的研究进展. 粘接, **2008**, 29(11), 47–51.