http://pmse.scu.edu.cn

含氰基和Cardo侧基马来酰亚胺封端聚醚酰亚胺的合成与性能

熊需海[1]，刘东辉[1]，任 荣[1]，王 静[1]，李桂阳[2]
（1. 沈阳航空航天大学 先进聚合物基复合材料辽宁省重点实验室，辽宁 沈阳 110136；2. 航天材料及工艺研究所，北京 100076）

摘要：通过调整中间体二氨基化合物(CNMPDA)与双酚A二醚二酐(BPADA)的比例，设计并合成了3种不同相对分子质量的马来酰亚胺封端聚醚酰亚胺低聚物(CNMPEI)。采用傅里叶变换红外光谱和核磁共振氢谱对中间体和低聚物的化学结构进行了表征和分析；用凝胶渗透色谱法测定了低聚物的相对分子质量和分子量分布；对其堆积结构、溶解度、固化行为和机理、热稳定性及耐热性、复合材料的力学性能和耐溶剂性进行了系统研究。X射线衍射结果显示其衍射峰为弥散峰，为非晶态结构。这些低聚物在普通有机溶剂中具有良好的溶解性，其特性黏度在0.031~0.061 dL/g范围内。采用差示扫描量热仪测定了低聚物的热流曲线，在250 ℃以上出现了宽广的固化放热峰，马来酰亚胺和氰基分别在不同温度时参与了交联反应。CNMPEI聚合物具有较好的热稳定性，动态力学热分析结果显示，固化后的CNMPEI低聚物具有较高的耐热性。CNMPEI/CF复合材料具有优异的力学性能和耐溶剂腐蚀性。结果表明，在聚醚酰亚胺链中引入氰基和Cardo基团可以有效地改善其热性能。

关键词：聚醚酰亚胺；马来酰亚胺；氰基；Cardo基团；热性能
中图分类号：TQ323.7 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2023）11-0034-10

聚酰亚胺（PI）树脂是最不可缺少的高性能聚合物之一，能够承受各种恶劣的使用环境。因其具备优异的力学性能、电气绝缘性能以及优异的抗辐射、耐磨性和高低温性能，被广泛应用于汽车、航空航天、电子包装、燃料电池、气体分离膜、黏合剂等领域[1~3]。但是其溶解性、韧性和熔体可加工性差等缺点限制了它们在其他领域的进一步应用[4,5]。通过向分子骨架中引入柔性醚键合成的非晶态PI聚合物，即聚醚酰亚胺（PEI），具有显著的可加工性和较高的性价比[6,7]。通过溶液或熔融加工可以方便地制备纤维增强复合材料。然而，传统的PEI由于其分子链的柔性和线性非晶态聚集，表现出耐热性低、耐有机溶剂腐蚀性差和纤维增强复合材料弯曲刚度低等缺点[8]。马来酰亚胺封端PEI有望成为解决上述问题的明智策略[9]。交联PEI仍具有良好的加工性能，固化后的网络表现出更高的抗热变形能力和更好的耐溶剂腐蚀性能[10,11]。

酞基是一种具有扭曲非共平结构的芳杂环基团，当被引入到聚合物分子骨架中后在提供良好溶解度的同时，能显著提高其玻璃化转变温度和热氧化稳定性[12,13]。强极性氰基可以加强分子链之间的偶极相互作用，增强各种聚合物的力学性能，而不损失耐热性[14]。它们可以作为潜在的交联点，在高温使用中提高低聚物的交联密度，进一步改善固化网络的相关性能[15]。在分子结构中引入柔性醚键可以在不牺牲热稳定性和力学性能的情况下有效地提高加工性能[16,17]。

如上所述，含有酞基团和氰基的聚合物通常表现出易于加工、优异的力学强度和高耐热性。本文将含有酞、氰基团的芳二胺（CNMPDA）与双酚A二醚二酐(BPADA)进行不同摩尔比的设计并合成了3种马来酰亚胺封端的CNMPEI低聚物(CNMPEI-21/32/54)，对其化学结构、分子量分布、结晶度、耐热性能、力学性能和耐溶剂性等进行了表征，并详细分析了结构与性能

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0259
收稿日期：2023-03-06
基金项目：国家自然科学基金资助项目(51873109)；辽宁省科技重大专项(2019JH1/10100028)
通讯联系人：熊需海，主要从事聚合物基复合材料研究，E-mail：xiongxuhai@126.com

之间的关系。

1　实验部分

1.1　原料与试剂

邻甲酚酞：≥99%，中药集团化学试剂有限公司；对氯硝基酚：≥99.5%，上海阿拉丁试剂有限公司；2,6-二氯苯腈：≥98%，上海固创化工新材料有限公司；双酚A型二醚二酐(BPADA，≥99%)、马来酸酐(MA，≥99.5%)：沈阳合富服务化学试剂厂；碳纤维（CF）：T700，日本东丽株式会社；N,N-二甲基甲酰胺(DMF)：分析纯，天津北辰方正试剂厂；乙二醇甲醚：天津富宇精细化工有限公司。其他化学试剂均为分析纯。

1.2　CNMPEI低聚物及其固化树脂和复合材料的制备

1.2.1　CNMPDN和CNMPDA的合成：将邻甲酚酞(0.1 mol)、碳酸钾(0.2 mol)和DMF(200 mL)加入到配有机械搅拌器、温度计和冷凝器的三颈烧瓶中。将混合物在150 ℃搅拌成溶液，然后加入2,6-二氯苯腈(0.05 mol)反应5 h，再加入对氯硝基苯(0.11 mol)反应6 h后停止搅拌，在压力下过滤和浓缩溶液。随后将浓缩物倒入蒸馏水中过夜，过滤收集沉淀物，用乙醇和DMF对沉淀物进行纯化。最后，经烘箱干燥得到了含酞环和氰基的二硝基化合物(CNMPDN)。CNMPDN显示^{1}H-NMR有12个共振带(400 MHz, $CDCl_3$, δ): 8.19 (d, 4H, J=9.0 Hz, ArH)，8.14 (d, 1H, J=9.5 Hz, ArH)，8.00 (d, 2H, J=7.0 Hz, ArH)，7.77 (t, 2H, J=5.5 Hz, ArH)，7.62 (m,4H, ArH)，7.29 (t, 4H, J=10, ArH), 7.21 (d, 4H, J=9.0 Hz, J=17.5 Hz, ArH)，6.98 (m, 4H, ArH)，6.93 (d, 4H, J=8.5 Hz, ArH)，6.32 (d, 2H, J=8.5 Hz, ArH)，2.17 (s, 12H, Ar—CH_3)，1.59 (s, 2H, H_2O)。

分别以活性炭和三氯化铁为复合催化剂，乙二醇甲基醚为溶剂，将CNMPDN还原为CNMPDA。CNMPDA显示^{1}H-NMR有12个共振带(400 MHz, $CDCl_3$, δ): 8.14 (d, 1H, J=10, 5 Hz, ArH), 7.95 (d, 2H, J=7.5 Hz, ArH)，7.71 (t, 2H, J=5.5 Hz, ArH),7.57 (m, 4H, ArH), 7.18 (d, 4H, J=16 Hz, ArH), 6.99 (m, 4H, ArH), 6.79 (t, 4H, J=6.25 Hz, ArH), 6.65 (d, 8H, J=8.5 Hz, ArH), 6.30 (d, 2H, J=17.5 Hz, ArH), 3.72 (br, 4H, Ar—NH_2), 2.24 (s, 12H, Ar—CH_3), 1.71 (s, 2H, H_2O)。

1.2.2　CNMPEI低聚物的合成：将BPADA(0.005 mol)溶于DMF中，在室温加入CNMPDA(CNMPDA与BPADA的摩尔比分别为2:1，3:2和5:4)搅拌4 h，再加入封端剂马来酸酐(n(CNMPDA):n(MA)=1:1.5)继续搅拌4 h。然后将乙酸钠(0.012 mol)和乙酸酐(5 mL)加入反应瓶中，将反应溶液加热到50 ℃保持4 h。反应结束后，将反应溶液冷却至室温，在缓慢搅拌下倒入100 mL冰水中，通过抽滤收集沉淀物，用稀碳酸氢钠溶液洗涤后于烘箱中干燥，再用DMF/乙醇对产物进行2次纯化。3种CNMPEI单体的^{1}H-NMR谱基本相似，但峰的强度不同。以CNMPEI-21为例，其^{1}H-NMR谱显示了15个共振谱带(400 MHz, $CDCl_3$, δ): 8.13 (d, J=7.5 Hz, ArH), 7.97 (d, J=4.5 Hz, ArH), 7.87 (d, J=8.0 Hz, ArH), 7.73 (t, 6.5 Hz, ArH), 7.59 (m, ArH), 7.42 (s, ArH), 7.32 (m, ArH), 7.25 (d, J=2.5 Hz, ArH), 7.13 (q, J=2.0 Hz, ArH), 7.00 (m, ArH), 6.90 (m, ArH), 6.84 (s, H—C=C—H), 6.31 (d, J=8.5 Hz, ArH), 2.21 (d, J=3.5 Hz, Ar—CH_3), 1.75 (s, —CH_3)。

1.2.3　CNMPEI固化树脂及T700 / CNMPEI复合材料的制备：室温，将CNMPEI溶解在二氯甲烷(DCM)中(m(CNMPEI): V(DCM)=1:5)，采用湿法浸渍制备T700碳纤维预浸料。将预浸料放入烘箱中去除溶剂，采用热压法制备复合材料，固化周期为170 ℃×1 h+250 ℃×2 h+300 ℃×3 h，将不同相对分子质量CNMPEI树脂放在干净的玻璃板上，按照上述固化周期对树脂进行固化。

1.3　测试与表征

1.3.1　红外分析(FT- IR)：采用美国PE公司的PerkinElmer Spectrum 100 FT-IR型红外光谱仪，扫描波数为400～4000 cm^{-1}，信号平均扫描超过16次，光谱分辨率为4 cm^{-1}。

1.3.2　^{1}H-NMR分析：采用美国Varian公司的INOVA 400 MHz型核磁共振波谱仪进行分析。以氘化氯仿为溶剂、四甲基硅烷(TMS)为内标。

1.3.3　特性黏度测试：采用乌氏黏度计，温度为25 ℃，毛细管直径0.5～0.6 mm，以DMF为溶剂。

1.3.4　广角X射线衍射(WAXD)分析：采用日本Rigaku公司的D/max 2400型衍射仪在40 kV和30 mA条件下以10(°)/min进行分析，使用石墨单色Cu Kα辐射测量；

1.3.5　凝胶渗透色谱法(GPC)分析：采用美国Agilent公司的PL-GPC50型色谱仪，以氯仿为洗脱剂、单分散聚苯乙烯为标准品在28 ℃进行测定。

1.3.6　差示扫描量热分析(DSC)：采用美国PE公司的PerkinElmer Diamond DSC型仪器进行分析。量热计以纯金属铟为标准进行校准。在氮气气氛(20 mL/min)中，以10 ℃/min的加热速率，使用约2~4 mg样品测量，测试温度范围为30~400 ℃。

1.3.7　热失重分析(TGA)：聚合物热稳定性采用瑞士

METTLER TOLEDO 3+热分析仪进行分析。在60 mL/min的氮气气氛中，以20 ℃/min的升温速率对样品进行测试，测试温度由室温升到800 ℃。

1.3.8 动态力学热分析(DMA)：采用美国TA公司的Q800 DMA型动态力学热分析仪进行，驱动频率为1.0 Hz，振幅为20 μm，升温速率为5 ℃/min。

1.3.9 力学性能测试：采用美国INSTRON 8872型万能试验机对不同相对分子质量CNMPEI复合材料的力学性能根据国标GB/T2567-2008，GB3357-82(96)和GB3356-82进行测试。以恒定的1 mm/min的下降速度，通过三点弯曲破坏试样。

2 结果和讨论

2.1 CNMPEI低聚物的合成与表征

设计并合成了含有氰基和Cardo侧基的CNMPEI低聚物。合成路线如Fig.1所示。采用Williamson醚化反应制备CNMPDN化合物，先将2 mol邻甲酚酞与1 mol 2,6-二氯苯腈进行反应，再加入对氯硝基苯得到端硝基化合物。以$FeCl_3$/C为催化剂，利用水合肼将硝基还原为胺基；将合成的CNMPDA与BPADA在室温反应，再加入马来酸酐得到马来胺酸封端聚酰胺中间体。然后以乙酸钠为催化剂，乙酸酐为脱水剂，对中间体进行亚胺化反应，最终得到CNMPEI低聚物。

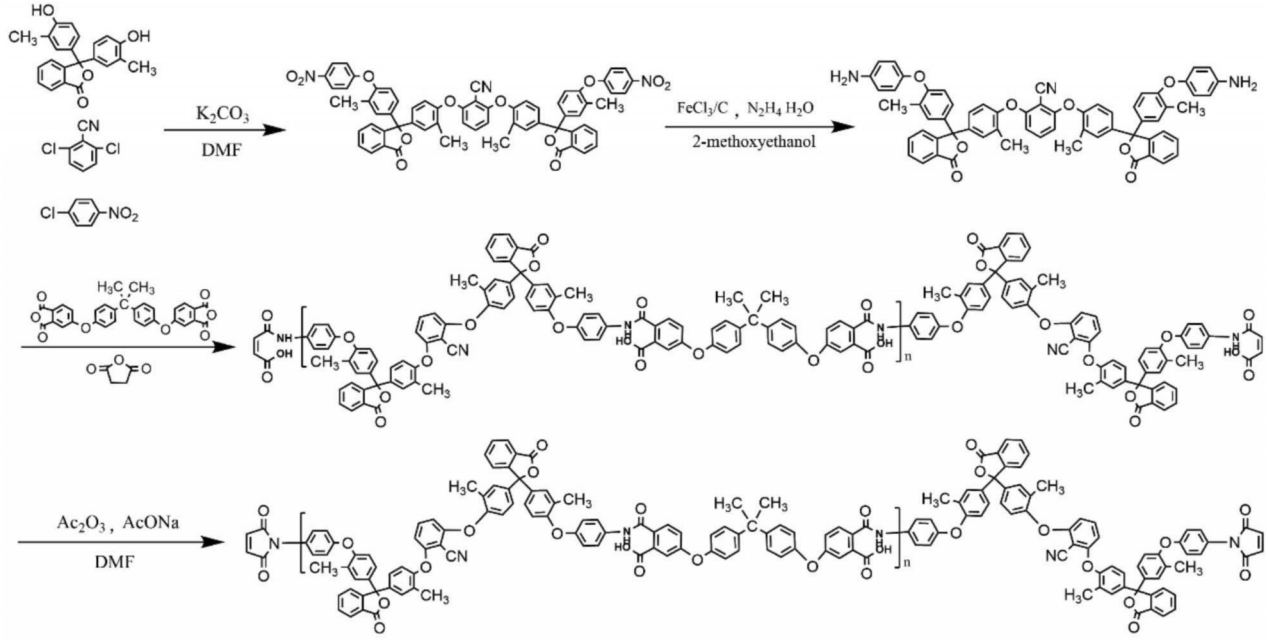


Fig. 1 Synthesis route of CNMPEI

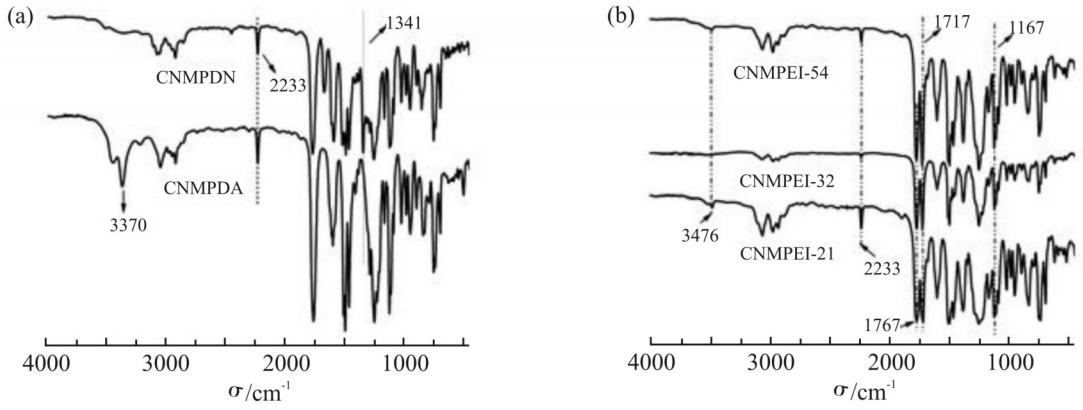


Fig. 2 FT-IR spectra of (a)CNMPDN and CNMPDA, (b)CNMPEI-21/32/54

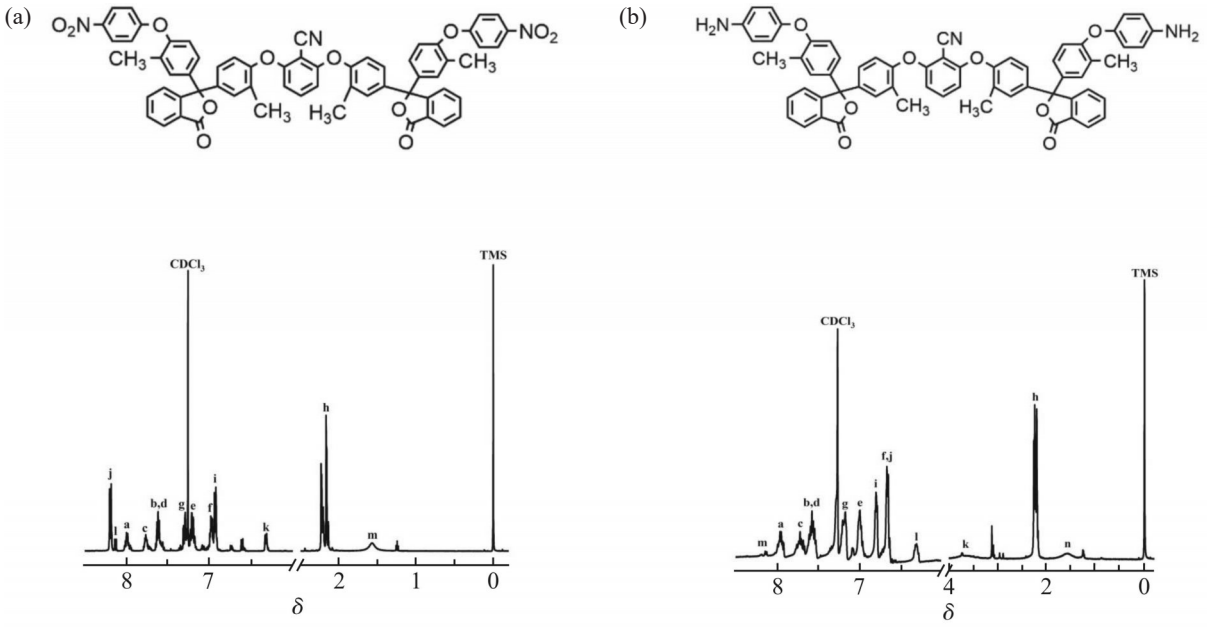


Fig. 3 ^{1}H-NMR spectra of (a)CNMPDA and (b)CNMPDN in $CDCl_3$

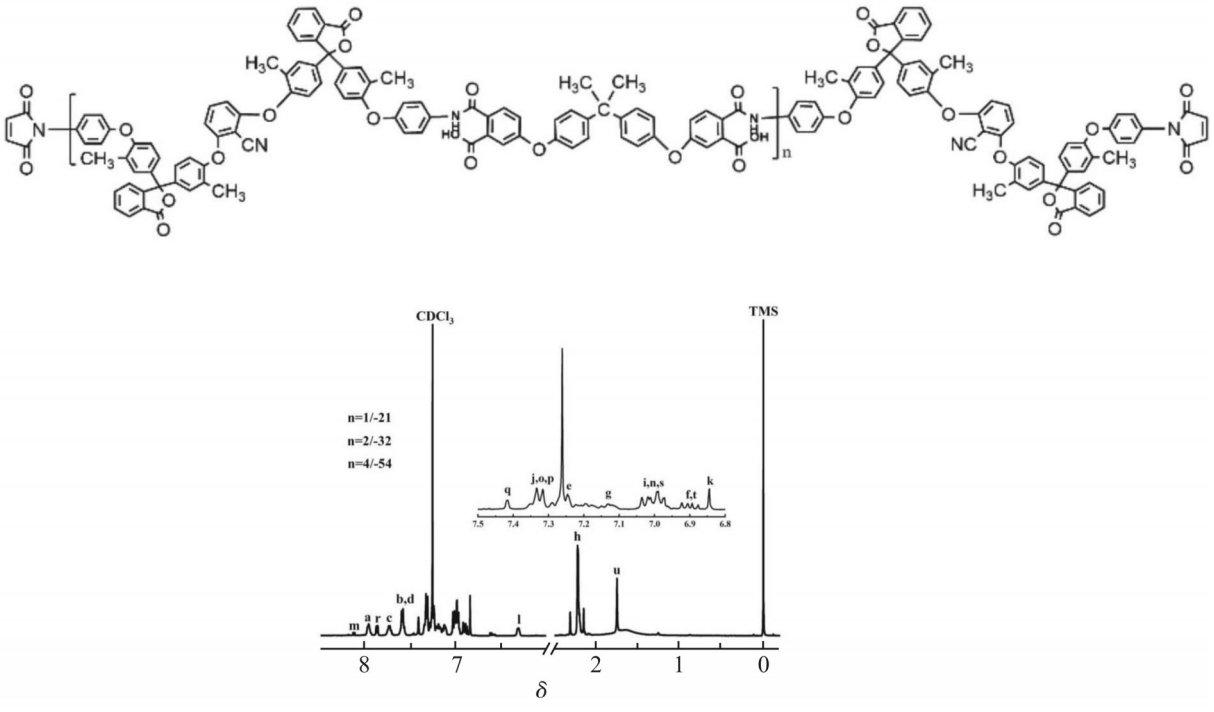


Fig. 4 ^{1}H-NMR spectra of CNMPEI-21 oligomers in $CDCl_3$

通过FT-IR和^{1}H-NMR分析，确定了CNMPEI低聚物的化学结构。CNMPEI-21/32/54低聚物及其中间体的FT-IR光谱如Fig.2所示。所有的光谱在2233 cm^{-1}处都有明显的特征峰，证明了氰基(C≡N)的存在。通过对比Fig.2(a)中CNMPDN和CNMPDA的光谱，可以发现，CNMPDN的光谱中在1341 cm^{-1}处有硝基振动吸收特征峰，CNMPDA的光谱中1341 cm^{-1}处无吸收特征峰，而在3370 cm^{-1}处出现氨基吸收特征峰，证明硝基化合物已被完全还原。从Fig.2(b)中CNMPEI低聚物的3种红外光谱可以看出，特征吸收峰的位置是相同

的。与CNMPDA相比，3种CNMPEI低聚物光谱中氨基的特征吸收峰完全消失，亚胺环的特征吸收峰出现在3476 cm^{-1}和1717 cm^{-1}处，羧酸的特征吸收峰也在2900~3200 cm^{-1}区域消失。这些证据表明了亚胺结构的形成。此外，在CNMPEI-21/32/54低聚物FT-IR光谱中1767 cm^{-1}处Cardo结构内酯基团(—C=O—)的振动吸收峰没有变化，但在1167 cm^{-1}处出现了较强的醚键振动吸收峰。综上所述，所设计的CNMPEI低聚物已经成功合成。

Fig.3和Fig.4分别为CNMPDN，CNMPDA和3种合成的CNMPEI低聚物的^{1}H- NMR谱图。CNMPDN和CNMPDA谱有12个共振带。其中，最高的场峰(δ1.6)是水质子吸收峰，其次是甲基质子共振吸收峰(δ2.2)，苯环与氰基相连的p位和插入位的共振吸收峰分别出现在δ8.14和δ6.30。甲基的存在改变了与甲基相连的苯环上的质子和硝基苯环中间位置上的质子的化学位移。在Cardo结构中，p质子的化学位移出现在低场，中间质子的化学位移重叠。硝基是强吸电子基团，相邻质子的化学位移出现在最低场。与CNMPDN图相比，CNMPDA在δ3.72处出现了较宽的馒头峰，这是活性氨质子的共振吸收峰。由于硝基化合物转化为氨基化合物，硝基连接苯环上的质子化学环境由电子吸收转变为推电子，导致化学位移从低场向高场发生了很大变化。与CNMPDN和CNMPDA相比，CNMPEI-21的^{1}H-NMR光谱更为复杂。除了类似CNMPDA的结构信息外，还可以从光谱中观察到醚酸酐的结构信息。例如，在高场区(δ1.5~2.5)有2组烷基氢信息，分别属于邻甲酚酞结构和醚酸酐结构中的甲基。由于电子吸收发生在相对较低的场中。δ6.84谱峰属于马来酰亚胺环上的氢质子振动吸收峰，证明了酰亚胺环的形成。结合峰面积比例，可确定所测样品为CNMPEI低聚物。

2.2 CNMPEI低聚物的相对分子质量及分子量分布

CNMPEI低聚物的特性黏度(Tab.1)随着CNMPDA/BPADA比例的降低而逐渐增大。通过GPC得到低聚物的相对分子质量和分子量分布列于Tab.1。由Tab.1可以看出，CNMPDA/BPADA的摩尔比越大，平均分子量(M_n)和分子量分布(M_w/M_n)也越大。这表明CNMPEI树脂分子链的复杂性随着M_n的增加而增加。CNMPEI-54体系M_n最大，分子量分布最宽。GPC与乌氏黏度2种测试方法得到的低聚物相对分子质量变化规律结果一致。

2.3 CNMPEI低聚物的结晶度和溶解度

采用XRD对CNMPEI低聚物的结晶度进行了分析。通过对聚合物的XRD分析，可以得到聚合物的结晶性，当出现尖锐窄的衍射峰时代表其为结晶型聚合物，而当出现宽泛的峰时代表其为非结晶型聚合物[18]。从Fig.5中可以看出，每个CNMPEI低聚物都显示出1个宽泛的衍射峰，这表明3种CNMPEI低聚物都属于非结晶型聚合物。

Tab. 1 Molecular weight and distribution, and intrinsic viscosity of CNMPEI oligomers

Oligomers	M_n[a]	M_w[b]	D[c]	$[\eta]$[d]/(dL·g^{-1})
CNMPEI-21	1191	3091	2.59	0.031
CNMPEI-32	1507	5064	3.36	0.055
CNMPEI-54	4772	8375	1.76	0.061

[a] number-average molecular weight; [b] number-average molecular weight; [c] polydispersity index; [d] specific intrinsic viscosity

Tab. 2 Solubility of CNMPEI oligomers and their intermediates

	Ethanol	Acetone	Toluene	THF	DCM	Chloroform	DMF	DMSO	NMP
CNMPDN	−	+	++	++	++	++	++	++	++
CNMPDA	−	+	++	++	++	++	++	++	++
CNMPEI-54	−	−	+	++	++	++	++	++	++
CNMPEI-32	−	−	+	++	++	++	++	++	++
CNMPEI-21	−	−	+	++	++	++	++	++	++

[a] −, insoluble; +, soluble on heating; ++, soluble (≥100 mg/mL).[b] THF, tetrahydrofuran; DCM, dichloromethane; DMF, N, N-dimethylformamide; DMSO, dimethylsulfoxide; NMP, N-methy-1-2-pyrrolidone

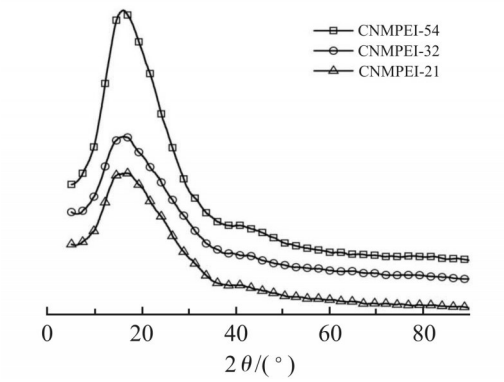


Fig. 5 X-ray diffractograms of CNMPEI-21/32/54

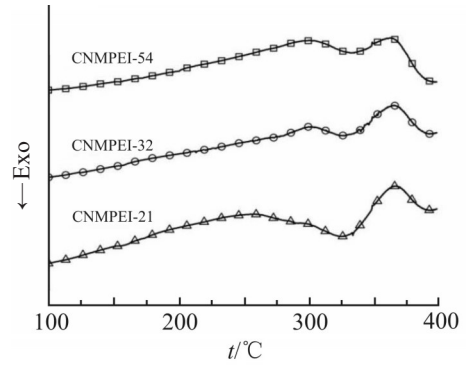


Fig. 6 DSC thermograms for three CNMPEI oligomers

从Tab.2可以看出，3种CNMPEI低聚物在极性有机溶剂中有较好的溶解性，CNMPDN和CNMPDA中间体甚至可部分溶于丙酮。聚合物的溶解性取决于其化学结构和分子链的聚集状态。XRD结果表明，Cardo侧基的存在降低了分子链的规整性和堆积密度，从而降低了结晶度。当在CNMPEI低聚物中引入柔性芳醚键时，分子链的转动能降低。此外，氰基的存在还可以增加分子链间的极性，这些因素都有利于提高溶解度[19,20]。

2.4 CNMPEI低聚物的固化行为及机理

CNMPEI低聚物的DSC曲线如Fig.6所示。3种树脂表现出相似的固化行为。在250~375 ℃的温度范围内，主要放热峰为马来酰亚胺基团的自聚合，随着CNMPEI低聚物相对分子质量的增加，放热峰向温度较高的区域转移。由于马来酰亚胺基团的浓度较低，由酞基和氰基组成的刚性分子链段限制了反应端基的流动性，其反应活性远低于普通双马来酰亚胺树脂[19]，因此，在375 ℃以上出现的放热峰是由氰基交联反应引起的。

2.5 CNMPEI固化树脂的热稳定性

Fig.7为不同相对分子质量CNMPEI固化物的热失重曲线，不同相对分子质量CNMPEI表征降解行为的参数包括失重温度($T_{5\%}$和$T_{10\%}$)和800 ℃的残碳率，如Tab.3所示。从图中可以看出，3种CNMPEI低聚物具有相似的分解行为和较好的热稳定性，这是因为在固化过程中马来酰亚胺基团和氰基基团在不同温度时发生交联反应形成了稳定的网状结构。从表中可以看出，CNMPEI-21的热稳定性最好，随着相对分子质量的增加，CNMPEI的热稳定性逐渐降低。这是因为分子链的扩张使得树脂的交联密度降低，导致热稳定性下降。

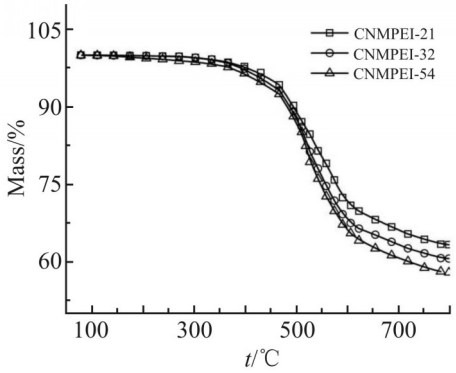


Fig. 7 TGA curves of CNMPEI with different molecular weight

2.6 不同相对分子质量CNMPEI的DMA分析

为验证上述固化机理，采用DMA对碳纤维增强CNMPEI-21/32/54复合材料进行了测试。如Fig.8(a~c)中储能模量曲线显示，在210 ℃左右开始迅速软化，在340~360 ℃结束玻璃化转变过程。在此之后，储能模量曲线又开始上升。损耗模量曲线有3个与不同链弛豫过程相关的损耗峰。第1个出现在215~230 ℃的损耗峰与芳基醚酰亚胺链段有关，和传统聚醚酰亚胺的玻璃化转变温度(T_g)一致。285~295 ℃处的损耗峰是由酞基团键合马来酰亚胺交联点的弛缓引起的。350 ℃以上损耗峰的形成机制与其他损耗峰不同，是

Tab. 3 Thermal stability parameters of CNMPEI with different molecular weight

Samples	$T_{5\%}$/℃	$T_{10\%}$/℃	Char yield at 800 ℃/%
CNMPEI-21	448	492	63.2
CNMPEI-32	438	487	60.5
CNMPEI-54	417	478	57.8

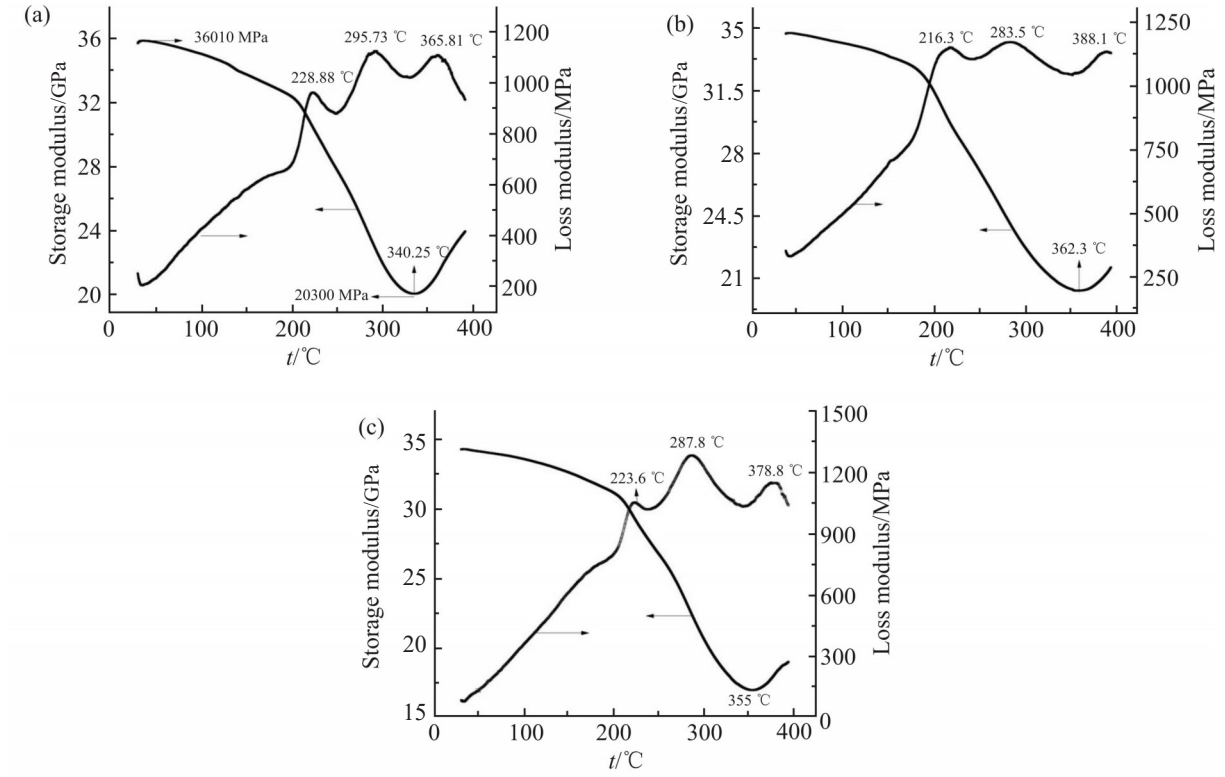


Fig. 8 DMA curves of CNMPEI/CF composites

(a): CNMPEI-21; (b): CNMPEI-32; (c): CNMPEI-54

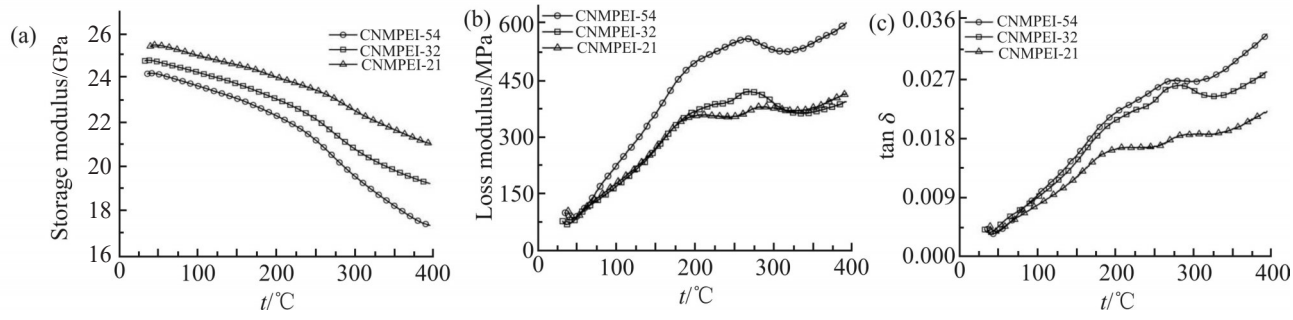


Fig. 9 (a)Storage modulus, (b)loss modulus and (c)damping factor (tan *δ*) for various CNMPEI/CF composites

由于剩余氰基基团进一步交联引起固化网络刚度的变化。在经历350~400 ℃的高温测试温度范围后，残余氰基基团完全反应，在350 ℃以上，损耗峰值消失。

对CNMPEI-21/32/54复合材料再次进行DMA分析，第2次DMA分析结果如Fig.9所示。从Fig.9(a)和Fig.9 (b)可以看出，在400 ℃以下，3个样品的储能模量曲线并没有迅速变化；在250 ℃以上，随着CNMPEI低聚物分子链长度的增加，其对温度的依赖性越来越强，在300 ℃以下的损耗模量曲线中仍有2个峰值存在，而在较高温度区域的另一个峰值消失。Fig.9(c)显示，2个弛豫峰分别与芳基醚酰亚胺链段和由酞基键合的马来酰亚胺基交联链段有关，固化后处理对这2个弛豫峰的影响不明显。随着CNMPEI低聚物分子链长度的增加，阻尼因子值略有增加。显然，固化后CNMPEI-21/32/54复合材料具有较高的耐热性，而不受CNMPEI低聚物分子链长度的影响。众所周知，由

马来酰亚胺基团完全交联单独形成的CNMPEI树脂固化网络在350~400 ℃并无反应发生[12]。由此可知，在分子链中引入氰基团可以在350 ℃以上参与交联反应，形成刚性较高的固化网络，提高了低聚物的T_g。

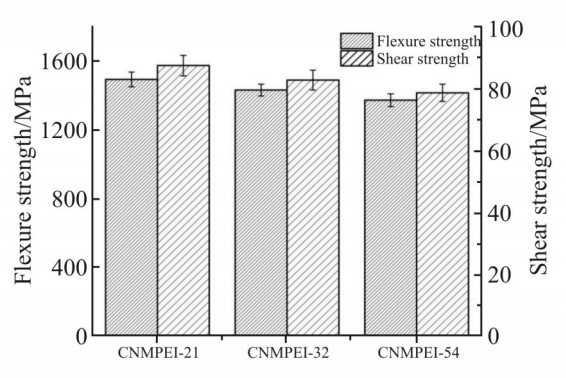


Fig. 10 Mechanical properties of CNMPEI/CF composites with different molecular weight

2.7 CNMPEI/CF复合材料的力学性能

Fig.10为不同相对分子质量CNMPEI/CF复合材料的力学性能。从Fig.10中可以看出复合材料具有较好的力学性能，这归功于分子链上的马来酰亚胺基团和氰基团在不同温度固化交联形成网状结构，提高了树脂的交联密度，为整个树脂网络提供了更好的刚性。其中，CNMPEI-21/CF复合材料的弯曲强度和层间剪切强度最高分别为1495 MPa和87.3 MPa。随着相对分子质量的增加，复合材料的力学性能逐渐降低，这是因为链增长致使树脂固化网络的交联密度降低，密实度下降导致复合材料的力学性能下降。

Tab. 4 Solvent resistance of CNMPEI/CF composites

	CNMPEI-21	CNMPEI-32	CNMPEI-54
Initial mass/g	3.6	3.8	4.0
Ethanol/g	3.62	3.82	4.03
Acetone/g	3.62	3.83	4.04
10% NaOH/g	3.67	3.88	4.1
10% HCl/g	3.58	3.77	3.98

2.8 不同相对分子质量CNMPEI/CF复合材料的耐溶剂性

对不同相对分子质量CNMPEI/CF复合材料的耐溶剂性进行了研究。将复合材料分别放入到乙醇、丙酮、10%的氢氧化钠溶液和10%的盐酸溶液中浸泡72 h后与其初始质量比较，得出数据如Tab.4所示。从表中看出，复合材料在乙醇和丙酮中浸泡过后，质量略有增加，在氢氧化钠溶液中浸泡后的质量增加明显，这是因为复合材料被碱溶液腐蚀后吸水性提高，而在盐酸溶液中浸泡后质量略有下降，这是因为有少量复合材料被腐蚀掉，导致其质量有所损失。总的来说，CNMPEI/CF复合材料具有较好的耐溶剂性和耐腐蚀性。

3 结论

结合马来酰亚胺基团、Cardo侧基团和氰基基团的优势，成功地设计并合成了新型有机可溶性CNMPEI低聚物。通过FT-IR，^{1}H-NMR和GPC对其化学结构、相对分子质量和分子量分布进行了详细的表征。CNMPEI低聚物的XRD谱表现为非结晶型聚合物，在普通有机溶剂中具有良好的溶解性。CNMPEI低聚物的固化放热峰位于250~375 ℃范围内，且反应活性随分子链长度的增加而降低。CNMPEI固化物具有较好的热稳定性，其固化产物具有多个弛豫峰和较高的耐热性。同时，CNMPEI/CF复合材料具有优异的力学性能和较好的耐溶剂和耐腐蚀性。因此，该类聚醚酰亚胺树脂有望成为一种很有前途的耐高温材料。

参考文献：

[1] Tian J, Yang Y, Xue T T, *et al*. Highly flexible and compressible polyimide/silica aerogels with integrated double network for thermal insulation and fire- retardancy[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 105: 194-202.

[2] Liaw D J, Wang K L, Huang Y C, *et al*. Advanced polyimide materials: syntheses, physical properties and applications[J]. Progress in Polymer Science, 2012, 37: 907-974.

[3] Ahmadizadegan H, Esmaielzadeh S. Nanocomposites of polyimide with various modified LDHs: synthesis, characterisation and towards improvement of morphology, thermal stabilities, mechanical properties, gas permeation and gas selectivity[J]. Materials Research Innovations, 2021, 25: 421-433.

[4] Li J W, Zhang X N, Lu Y Y, *et al*. Electrospun fluorinated polymide/polyvinylidene fluoride composite membranes with high thermal stability for lithium ion battery separator[J]. Advanced Fiber Materials, 2022, 4: 108-118.

[5] Wang Y Y, Zhang X, Ding X, *et al*. Enhanced thermal conductivity of carbon nitride-doped graphene/polyimide composite film via a

“deciduous- like” strategy[J]. Composites Science and Technology, 2021, 205: 108693.

[6] Tohidian E, Dehban A, Zokaee A F, *et al*. Fabrication and characterization of a cross- linked two- layer polyetherimide solvent- resistant ultrafiltration (SRUF) membrane for separation of toluene- water mixture[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2021, 168: 59-70.

[7] Kaya I, Kamaci M. Synthesis, optical, and thermal properties of polyimides containing flexible ether linkage[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135: 46573-46580.

[8] Zhang Z Y, Huang Z Z, Pan Y, *et al*. New transparent and thermally stable cardo poly (ether imide) s derived from 10,10-bis [4- (4- amino- 2- pyridinoxy) phenyl]- 9(10 H)- anthrone[J]. High Performance Polymers, 2020, 32: 483-493.

[9] 宇平, 司政凯, 薛敏钊, 等. 耐高温乙炔基封端聚酰亚胺的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(2): 36-40.
Yu P, Si Z K, Xue M Z, *et al*. Synthesis and properties of acetylene- terminated polyimide with high thermal resistant [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(2): 36-40.

[10] Mikroyannidis J A, Melissaris A P. High temperature laminating resins based on maleimido end - capped pyromellitimide[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 36: 691-702.

[11] Liu F, Wang Z, Yang H, *et al*. Synthesis of novel maleimide-terminated thioetherimide oligomer and its bulk copolymerization with reactive solvents[J]. Polymer, 2006, 47: 937-945.

[12] Xiong X, Ma X, Chen P, *et al*. New chain- extended bismaleimides with aryl- ether- imide and phthalide cardo skeleton (I): synthesis, characterization and properties[J]. Reactive and Functional Polymers, 2018, 129: 29-37.

[13] Xiong X, Ren R, Cui X, *et al*. Alkynyl- functionalized benzoxazine containing phthalide side group: synthesis, characterization and curing mechanism[J]. Polymer Testing, 2018, 72: 232-237.

[14] Chen S, Ren D, Li B, *et al*. Investigation on phenolphthalein and bisphenol AF based poly (arylene ether nitrile) copolymers: preparation, thermal, mechanical and dielectric properties[J]. Polymer Testing, 2021, 96: 107091.

[15] Meng F, Zhong J, Chen Y, *et al*. The influence of cross- linking reaction on the mechanical and thermal properties of polyarylene ether nitrile[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 120: 1822-1828.

[16] Yang C P, Lin J H. Syntheses of new poly (amide- imide) s: 13. preparation and properties of poly (amide- imide) s based on the diimide- diacid condensed from 3, 3- bis [4- (4- aminophenoxy) phenyl] phthalide and trimellitic anhydride[J]. Polymer, 1995, 36: 2835-2839.

[17] Hale W F, Farnham A G, Johnson R N, *et al*. Poly (aryl ethers) by nucleophilic aromatic substitution. II. thermal stability[J]. Journal of Polymer Science Part A- 1: Polymer Chemistry, 1967, 5: 2399-2414.

[18] Sharma R, Bisen D P, Shukla U, *et al*. X- ray diffraction: a powerful method of characterizing nanomaterials[J]. Recent Research in Science and Technology, 2012, 4:77-79.

[19] Xiong X, Chen P, Yu Q, *et al*. Synthesis and properties of chain-extended bismaleimide resins containing phthalide cardo structure[J]. Polymer International, 2010, 59: 1665-1672.

[20] Zhang L, Chen P, Gao M, *et al*. Synthesis, characterization, and curing kinetics of novel bismaleimide monomers containing fluorene cardo group and aryl ether linkage[J]. Designed Monomers and Polymers, 2014, 17: 637-646.

Synthesis and Characterization of Maleimide-Capped Polyetherimides Containing Cyano and Cardo Side Groups

Xuhai Xiong[1], Donghui Liu[1], Rong Ren[1], Jing Wang[1], Guiyang Li[2]

(*1.Liaoning Key Laboratory of Advanced Polymeric Composites, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China; 2. Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076, China)*

ABSTRACT: Three novel maleimide- capped polyetherimide oligomers containing cyano and Cardo side groups (CNMPEI) with different molecular weight were designed and synthesized by adjusting the ratio of intermediate diamino compound (CNMPDA) to bisphenol A diether dianhydride (BPADA). The chemical structures of the intermediates and as- prepared oligomers were characterized and analyzed by Fourier transform infrared (FT- IR) spectroscopy and hydrogen nuclear magnetic resonance (^{1}H- NMR). The molecular weight and molecular weight distribution of the oligomers were determined by GPC. The stacking structure, solubility, curing behavior and mechanism, thermal stability, heat resistance, and mechanical properties and solvent resistance of the composites were also systematically studied. X- ray diffraction (XRD) results show a blunt diffraction peak, suggesting an amorphous structure. These oligomers have good solubility in common organic solvents, and the inherent viscosities are in the range of 0.031~0.061 dL/g. The heat flow curves of the oligomers measured by differential scanning calorimeter (DSC) display a broad curing exothermic peak above 250 ℃, maleimide and cyano groups participate in the crosslinking reaction at different temperatures. CNMPEI polymers have a good thermal stability, and the dynamic mechanical analysis (DMA) results show that the cured CNMPEI oligomers have a high heat resistance. CNMPEI/CF composites have excellent mechanical properties and solvent corrosion resistance. The results indicate that the introduction of cyano and Cardo moieties into polyetherimide chains can effectively improve their thermal properties.

Keywords: polyetherimides; maleimide; cyano; Cardo group; thermal properties