http://pmse.scu.edu.cn

基于单体原位聚合方法的热塑性聚酰亚胺树脂制备与性能

姚 磊, 孙劲松, 崔亓官, 包建文, 张 朋, 曹正华, 杨 涛
(中国航空制造技术研究院 航空工业复合材料技术中心 先进复合材料重点实验室,北京 101300)

摘要:采用单体原位聚合方法,以 2,3,3′,4′-联苯四羧酸二酐(α-BPDA)为二酐单体,4,4′-二氨基二苯醚(4, 4′-ODA)为二胺单体,精细调控二者的投料比例,通过高温扩链反应成功合成了不同相对分子质量的热塑性聚酰亚胺树脂。采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、热重分析(TGA)、动态力学热分析(DMA)、简支梁冲击试验等分析表征方法,研究了相对分子质量与耐热性能、韧性性能的关系及影响机理。结果表明,采用单体原位聚合方法,可通过高温扩链反应获得热塑性聚酰亚胺树脂。随着相对分子质量的增加,玻璃化转变温度先升高后降低,最高可达 341.6 ℃,拉伸强度最高可达 106.0 MPa,5% 热分解温度(N_2)可达 560.0 ℃,冲击强度从 73.6 kJ/m^2 提高到 165.7 kJ/m^2,表现出优异的耐热性能和韧性,可在复合材料成型阶段通过原位聚合实现相对分子质量的扩链增长,从而解决长期困扰热塑聚酰亚胺复合材料的成型工艺难题。

关键词:单体原位聚合方法;热塑性聚酰亚胺;耐热性能;韧性;成型工艺
中图分类号:TQ323.7 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-7555(2025)10-0022-09

随着航空航天技术的快速发展,对能够承受极端温度环境的耐高温树脂基复合材料的需求正急速上升,其中,聚酰亚胺树脂基复合材料由于具有高比强度、比模量以及在高温下优异的热稳定性、介电性能和力学性能,成为该领域最具吸引力的材料之一[1~3]。可是,热固性聚酰亚胺树脂虽然耐热性能相对较好,但韧性较差,应用时需要增韧,可增韧往往导致耐热性能变差[4, 5]。相比之下,热塑性聚酰亚胺树脂凭借较高相对分子质量、无交联结构等特点,具备优异的韧性性能,但耐热性能相对较差且成型困难,这些瓶颈极大地限制了聚酰亚胺复合材料在承力结构中的应用。因此,提升树脂的加工性能,优化复合材料成型工艺,以探索同时具备高温耐受性和高韧性的聚酰亚胺复合材料,已成为科研界与工业界共同关注的前沿课题[6~11]。

传统的热固性聚酰亚胺复合材料成型工艺,依赖于完全浸渍的预浸料进行固化,这一方法确保了生产的高效性和复合材料质量的稳定性。然而,无论是热固性还是热塑性聚酰亚胺树脂,在加工过程中都面临一个共性问题:由于它们具有较高的加工温度和熔体黏度,预浸料制备时树脂基体难以充分浸渍和均匀铺覆于增强材料之上[12]。

针对热固性聚酰亚胺树脂的这一加工难题,NASA 创新性地提出了单体原位聚合法(PMR)[13, 14]。该方法的核心在于,将反应单体二酐和二胺在醇类等极性溶剂环境中转化为酰胺盐混合溶液,这一步骤使得溶液能够与增强纤维充分浸渍,从而制备出连续纤维增强的树脂预浸料。更为关键的是,PMR 法将黏度迅速增大的亚胺化过程延迟至预处理及固化等后续工艺阶段,这一策略有效克服了热固性聚酰亚胺树脂亚胺化后的不溶性和难熔问题,显著提升了材料的加工性能。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0195
收稿日期: 2024-11-19
基金项目: 重点实验室稳定支持经费(JCKYS2024213001)
通讯联系人: 包建文, 主要从事树脂基复合材料研究, E-mail: 13693594304@qq.com

单体原位聚合法的原理和实践结果表明,该方法有望经过适当调整后应用于改善热塑性聚酰亚胺树脂的加工性能,为解决当前热塑性聚酰亚胺树脂预浸料制备中面临的高沸点溶剂使用、高树脂熔体黏度及界面浸润性差等工艺难题提供了新的思路[15~17]。本文将单体原位聚合方法引入热塑性聚酰亚胺树脂的合成领域,采用低沸点醇类与二氧六环为溶剂体系,以 2,3,3′,4′-联苯四甲酸二酐(α-BPDA)与 4,4′-二氨基二苯醚(4,4′-ODA)为反应单体,通过反应单体比例调控,合成了具有耐高温且易于成型的不同相对分子质量热塑性聚酰亚胺树脂[18]。进一步地,本文深入探讨了树脂相对分子质量对耐热性能和韧性性能的影响[19],为高性能热塑性聚酰亚胺树脂的定制化设计与制备提供了相应的理论基础与实验依据。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

2,3,3′,4′-联苯四羧酸二酐:常州市阳光药业有限公司; 4,4′-二氨基二苯醚:天津众泰材料科技有限公司;二氧六环:分析纯,天津市永大化学试剂有限公司;无水乙醇:优级纯,北京化工厂责任有限公司;脱模剂:Chem Trend PMR EZ Release Agent,美国 Chemlease 公司。

高温热压机:XLB-D0,青岛格瑞斯特机械有限公司;万能力学试验机:Instron 3365 型,Instron 公司;差示扫描量热仪(DSC):DSC Q10 型,美国 TA 仪器公司;动态力学热分析仪(DMA):Q800 型,美国 TA 仪器公司;简支梁冲击试验机:JB-50S,济南中正试验机制造有限公司;场发射扫描电镜(SEM):Quattro S,赛默飞世尔科技公司;热失重分析仪(TGA):STA499 F3,德国 Netzsch。

1.2　实验过程

以 α-BPDA 和 4,4′-ODA 为单体,采用单体原位聚合方法,调整二胺与二酐摩尔比分别为 1∶0.955,1∶0.985,1∶0.991,1∶0.993 和 1∶0.995,合成了热塑性聚酰亚胺树脂 TPI-1,TPI-2,TPI-3,TPI-4 和、TPI-5,其设计相对分子质量依次为 1×10^4,3×10^4,5×10^4,7×10^4 和 1×10^5。以 TPI-1 为例说明制备过程,热塑性聚酰亚胺树脂的化学组成与反应过程如 Fig.1 所示。

首先,在干燥三口烧瓶内加入 α-BPDA,同时加入无水乙醇(溶液浓度为 30%),将溶液升温至 78 ℃,待二酐溶解后回流反应 2 h,获得二酐溶液,取出放置烧杯中待用。将二胺单体粉末加入到干燥三口烧瓶,同时加入二氧六环(控制溶液浓度为 30%),通入氮气,溶液加热至 50 ℃,至二胺全部溶解。采用正加料法,将酯化后的二酐溶液采用漏斗缓慢加入二胺溶液中,添加完成后,先通氮气再搅拌,混合后的溶液继续反应,室温 1 h,75 ℃ 1 h。停止通入氮气,得到澄清的棕黄色液体。采用加热套对其进行蒸馏,即酰胺酯或酰胺酸低聚物。将上述低聚物放入真空烘箱中,在 260 ℃真空处理 3 h,待冷却后进行粉碎,得到的酰亚胺低聚物粉末用于浇注体制备及热性能表征。

称取聚酰亚胺低聚物粉末约 70 g,加入模腔尺寸为 80 mm×80 mm×6 mm 的成型模具中,随后采用高温压机对模具进行加热,控制升温速率 3~5 ℃/min,升温至 300 ℃,保温 30 min 后加压 15 MPa,随后继续升温至 350 ℃保温 90 min;保温结束后自然降温,待温度降至 150 ℃以下后开模取样,获得聚酰亚胺树脂浇注体。按照测试项目要求,将树脂浇注体分别机加成 DMA 试样(60 mm×10 mm×3 mm)、冲击强度试样(80 mm×10 mm×4 mm)、树脂拉伸试样。

1.3　测试与表征

1.3.1　*比浓对数黏度测试*:φ0.59 乌氏黏度计,配置浓度为 0.005 g/mL 的聚合物溶液,溶剂为 NMP,置于恒温水浴中 25 ℃恒温 10 min 后进行实验。

1.3.2　*红外光谱分析*:Nicolet750-IR 分光光度计,盐片法,将待测化合物制成 KBr 混合盐片进行测定。

1.3.3　*差示扫描量热分析*:使用差示扫描量热仪测定。氮气氛围,室温至 400 ℃,升温速率为 10 ℃/min。

1.3.4　*热重分析*:使用热重分析仪进行测试。测试条件为氮气和空气氛围,室温~400 ℃,升温速率为 10 ℃/min。

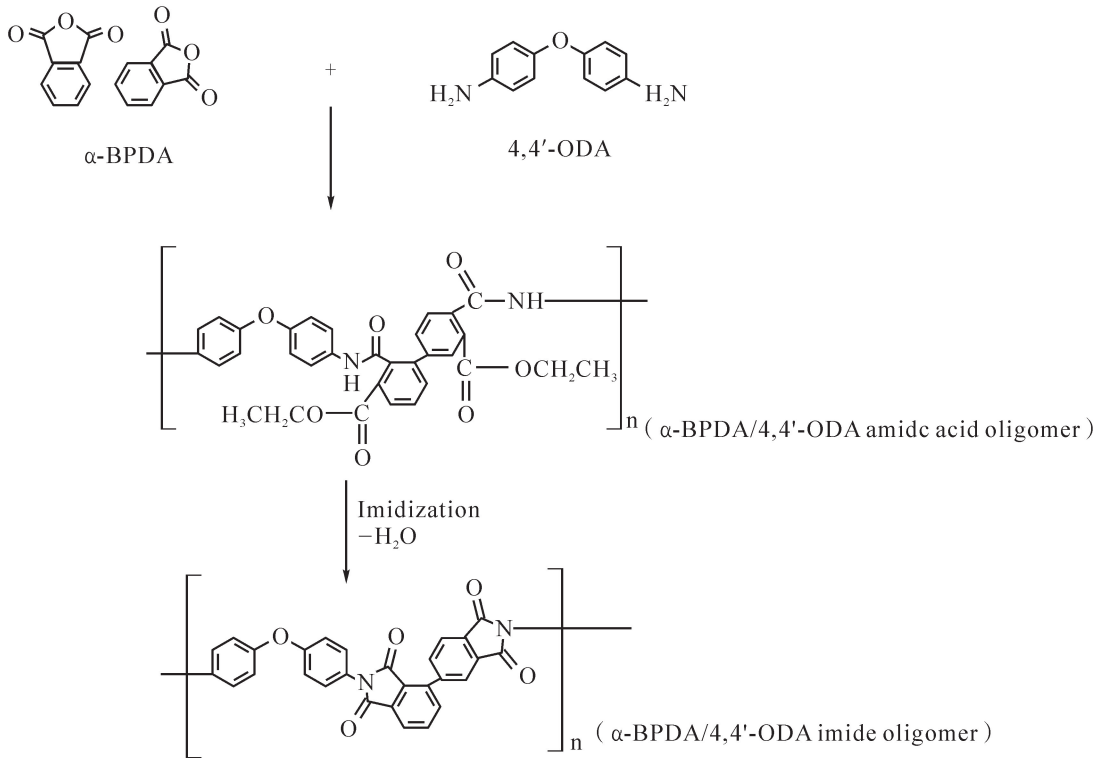


Fig. 1 Synthesis method of thermoplastic polyimide resin

1.3.5 动态力学热分析:使用动态力学热分析仪进行测试。氮气氛围,升温速率为 5 ℃/min。

1.3.6 树脂浇注体冲击强度测试:采用简支梁摆锤试验机测试。试样无缺口,参照国标 GB1043.1—2008 规定进行。

1.3.7 树脂拉伸强度试验:按照国标 GB/T16421—1996 规定进行测试。拉伸速率为 1 mm/min。

1.3.8 扫描电镜分析:取冲击后的断口试样,经无水乙醇溶液超声清洗 5~10 min,自然晾干,经喷金 30~50 s,观察其微观结构,加速电压为 10 kV。

2 结果与讨论

2.1 化学结构表征

由于热塑性聚酰亚胺分子链段较长,相对分子质量较大,在有机溶剂中的溶解性较差,相对分子质量不易测定,但是高聚物的稀溶液特性黏数与平均相对分子质量(M)之间满足马克-霍温克公式,函数关系式为$[\eta]=KM^{\alpha}$,其中 α 和 K 为 2 个参数,在温度、溶剂、高聚物确定下有固定值,即溶液黏度越大,表示其相对分子质量越大,因此,采用特性黏度来表征相对分子质量的控制程度。Tab.1 为不同设计相对分子质量聚酰亚胺的比浓对数黏度,不同设计相对分子质量聚酰亚胺的比浓对数黏度分别为 53.2 mL/g, 59.0 mL/g, 57.9 mL/g, 62.1 mL/g 和 64.0 mL/g,随着设计相对分子质量的提高,特性黏度逐渐增大,表明其分子间作用力逐渐增大,合成树脂相对分子质量控制与设计相对分子质量相匹配。

Tab. 1 Intrinsic viscosity of thermoplastic polyimide with different monomer feed ratios

Resin	TPI-1	TPI-2	TPI-3	TPI-4	TPI-5
Calculated molecular weight×10^{-4}	1	3	5	7	10
$[\eta]$/(mL · g^{-1})	53.2	59.0	57.9	62.1	64.0

通过调节二胺和二酐的摩尔比可调控热塑性聚酰亚胺树脂的相对分子质量,而其分子主链结构可以通过 FT-IR 谱图来表征[20],Fig.2 为热塑性聚酰亚胺树脂的红外光谱图。结果显示,不同相对分子质量聚酰亚胺的 FT-IR 谱图无明显差异,特征吸收峰基本一致,说明调控相对分子质量并没有对热塑性聚酰亚胺分子主链上的基团结构产生影响。1778 cm^{-1},1716 cm^{-1},1374~1377 cm^{-1} 和 735 cm^{-1} 处的特征吸收峰分别为芳香酰亚胺环的 C═O 不对称伸缩、C═O 对称伸缩、C—N 伸缩、C═O 弯曲,表明形成了稳定的酰亚胺环。1850 cm^{-1} 处酸酐的吸收峰消失,说明酸酐参与了反应。图中 3000~3500 cm^{-1} 的 C—H,O—H 等活泼氢的吸收峰特征不明显,说明经过高温预处理的树脂基本完成酰亚胺化。

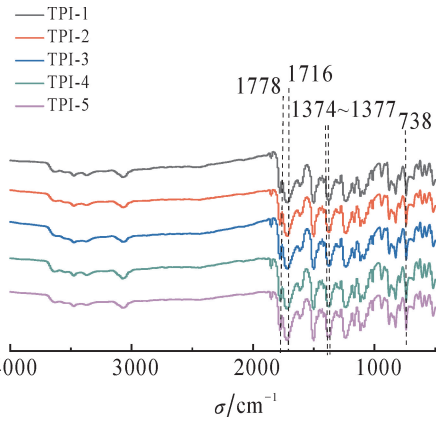


Fig. 2　Infrared spectra of thermoplastic polyimide

2.2　相对分子质量对树脂耐热性能的影响

Fig.3 和 Fig.4 为不同相对分子质量聚酰亚胺在空气和氮气气氛中的 TGA 曲线,TPI-1,TPI-2,TPI-3,TPI-4 和 TPI-5 的 5% 热失重(air)温度分别为 551.7 ℃,555.7 ℃,558.5 ℃,558.2 ℃和 559.1 ℃,5% 热失重(N_2)温度分别为 552.7 ℃,557.41 ℃,558.7 ℃,559.1 ℃和 560.0 ℃,空气和氮气氛围中的 5% 热分解温度随着相对分子质量的增加逐步提高,明显优于纯有机结构的热固性聚酰亚胺树脂。说明以 α-BPDA,4, 4′-ODA 为主链结构的酰亚胺环使其具有良好的热稳定性,同时也表明,采用原位聚合方法可获得高分子量及优异耐热性能的热塑性聚酰亚胺。这是由于合成的高分子量热塑性聚酰亚胺树脂主链上没有亚甲基、羰基等耐热性差的基团,分子主链上的联苯结构、亚胺环结构等刚性基团为热塑性聚酰亚胺提供了优异的耐热性质,加之,随着相对分子质量增加,分子间作用增加,能够在一定程度上提升其耐热性能。

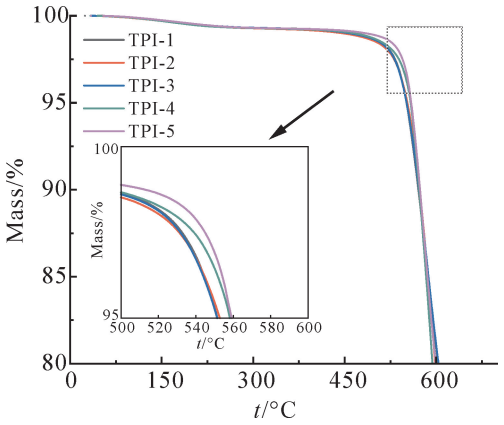


Fig. 3　TGA curves of thermoplastic polyimide resin in air

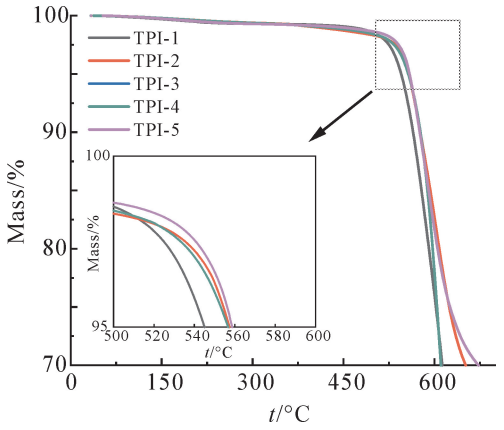


Fig. 4　TGA curves of thermoplastic polyimide resin in N_2

采用 DMA 表征了树脂的玻璃化转变温度,Fig.5 为 tan δ 曲线,Fig.6 为储能模量曲线,不同相对分子质量热塑性聚酰亚胺的耐热性能数据如 Tab.2 所示。结果显示,随着相对分子质量增加,树脂的玻璃化转变温度(tan δ 峰值温度)先从 307.2 ℃升高至 341.6 ℃,而后降低至 331.3 ℃,树脂的储存模量拐点温度从 278.0 ℃升至 329.4 ℃,再降低至 298.10 ℃,但仍维持在较高水平。由上述结果可知,树脂的玻璃化转变温度随着相对分子质量的增加,呈现先升

后缓慢降低的趋势，这是因为聚合物的玻璃化转变温度主要受分子链结构、分子间范德华力、分子链空间堆积密度影响，随着相对分子质量增加，玻璃态时分子链段的长链分子缠结变强，分子间作用增加，从而需要更高的温度实现分子链段的运动，所以玻璃化转变温度随相对分子质量提高而增加。此外，根据 Flory-Fox 方程，$T_g = T_g(\infty) - K/M_n$ 可知，树脂相对分子质量在一定程度内时，T_g 与 $1/M_n$ 成正比，即相对分子质量的降低会导致其玻璃化转变温度的显著减小，而当相对分子质量超过临界缠绕相对分子质量时，T_g 随 M_n 的变化则不再明显，因此，对于基于异构二酐 α-BPDA 和 4，4′-二氨基二苯醚的聚酰亚胺来说，当设计相对分子质量达到 7×10^4 时，其相对分子质量可能已经超过临界相对分子质量，玻璃化转变温度不再上升，而是有一定程度的下降。进一步表明，采用单体原位聚合方法可以成功合成高分子量的热塑性聚酰亚胺树脂，基于 α-BPDA 和 4，4′-ODA 结构的聚酰亚胺且设计相对分子质量控制在 7×10^4 时，可获得最高的玻璃化转变温度。

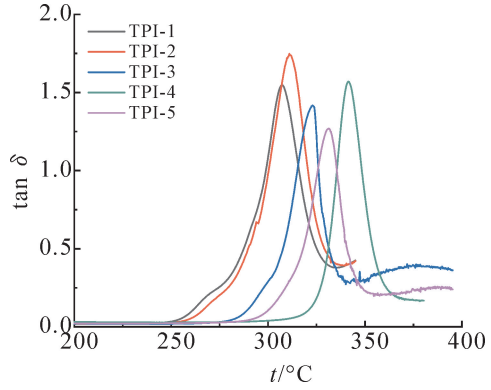


Fig. 5 tan δ curves of thermoplastic polyimide resin

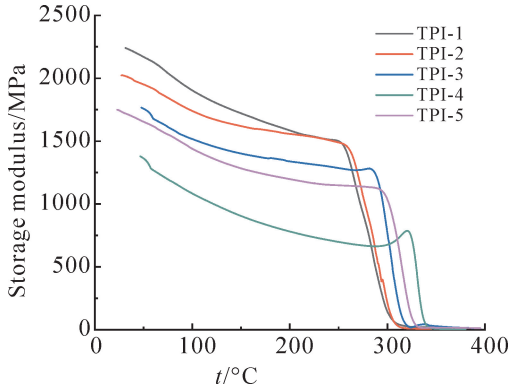


Fig. 6 Storage modulus curve of thermoplastic polyimide resin

Tab. 2 Thermal properties of thermoplastic polyimide resins

Resin	$T_{d5\%}$/℃		T_g/℃	
	in N_2	in air	G(onset)	tan δ
TPI-1	566.1	549.0	278.0	307.2
TPI-2	578.0	550.5	288.0	311.9
TPI-3	579.7	551.1	298.1	322.9
TPI-4	579.6	549.1	329.4	341.6
TPI-5	583.6	559.3	310.4	331.3

2.3 相对分子质量对树脂拉伸强度的影响

为验证单体原位聚合方法的合成效果，采用树脂拉伸强度评价热塑性聚酰亚胺的力学性能，其拉伸性能数据如 Tab.3 所示。结果显示，随着相对分子质量的增加，树脂的拉伸强度从 91.6 MPa 升至 106.0 MPa，弹性模量微弱降低，断裂伸长率逐步提高，从 5.4% 逐渐增加到 13.2% 后，又降低至 12.2%。这是由于热塑性聚酰亚胺树脂的拉伸强度受相对分子质量和分子结构影响较大，随着相对分子质量增加，分子间作用力增加，分子链能够更好地抵抗形变和断裂拉伸，强度有所提升，断裂伸长率增长。另外，柔性的二胺 4，4′-ODA 和异构二酐 α-BPDA 形成的分

子主链结构,使树脂分子主链结构柔顺性提高,与主链结构规整的树脂体系相比,异构结构热塑性聚酰亚胺具有更高的拉伸强度。

Tab. 3　Tensile properties of thermoplastic polyimide resin

Resin	Tensile strength/MPa	Elastic modulus/GPa	Elongation at break/%
TPI-1	91.6±2.4	3.1±0.1	5.4±1.1
TPI-2	94.8±1.2	2.9±0.1	5.4±0.1
TPI-3	99.0±3.9	3.0±0.3	8.1±2.7
TPI-4	105.0±0.2	2.9±0.1	13.2±0.2
TPI-5	106.0±1.6	3.0±0.2	12.3±0.3

2.4　相对分子质量对树脂韧性的影响

Tab.4 为不同相对分子质量的树脂浇注体的冲击强度。TPI-1,TPI-2,TPI-3,TPI-4 和 TPI-5 的冲击强度分别为 73.6 kJ/m^2,91.3 kJ/m^2,114.6 kJ/m^2,131.8 kJ/m^2 和 165.7 kJ/m^2。结果显示,一定的相对分子质量范围内,随着相对分子质量的增加,树脂的冲击强度逐渐提高,与拉伸性能的变化规律相匹配。主要原因是树脂相对分子质量增加,分子链段增长,分子间作用增大,能够吸收更多的冲击能量,使树脂的冲击强度提升,因此,相比热固性聚酰亚胺树脂具有更高的韧性。另外,采用异构二酐单体 α-BPDA 和二胺 4,4′-ODA 形成的分子链之间有较大的自由体积,并且所形成 —CONH— 结构能够形成较强的分子间相互作用力,使树脂有较好的基础结构,受到冲击时能够有效地分散和吸收能量,从而表现出较高的冲击强度。

Tab. 4　Impact properties of thermoplastic polyimide resin

Resin	TPI-1	TPI-2	TPI-3	TPI-4	TPI-5
Impact strength /(kJ · m^{-2})	73.6±2.3	91.3±3.6	114.6±2.8	131.8±3.0	165.7±6.5

Fig.7 为树脂冲击试样破坏区域的 SEM 图像。结合冲击试样的微观形貌可发现,热塑性聚酰亚胺树脂浇注体试样的断口形貌出现明显的韧性断裂特征,随着相对分子质量增加,韧性断裂破坏特征的密集程度不断增加,相对分子质量为 1×10^5 时韧性破坏特征最为密集,冲击强度最优,从而验证了在一定的相对分子质量范围内,相对分子质量与冲击强度呈线性相关,相对分子质量越高,冲击韧性越高。同样,也再次验证了采用单体原位聚合方法成功实现了热塑性聚酰亚胺树脂的制备,经过高温处理后实现了原位分子扩链,获得了高分子量的热塑性聚酰亚胺树脂。

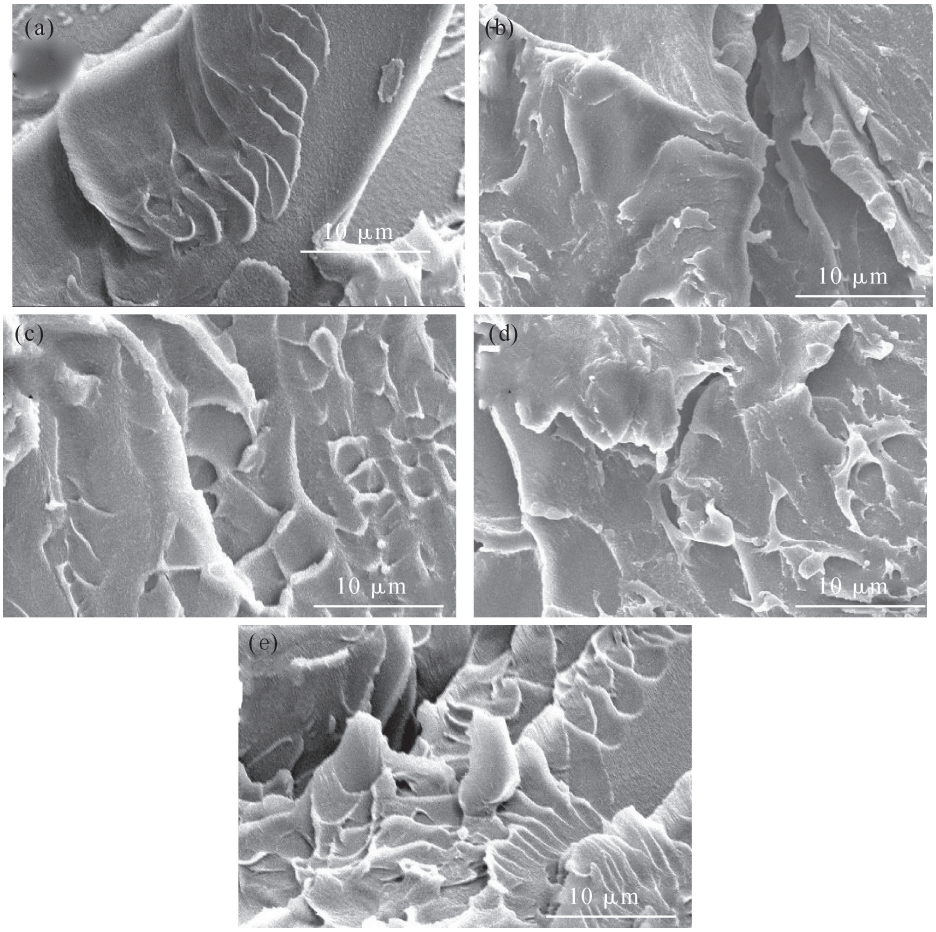


Fig. 7 SEM images of thermoplastic polyimide resin: (a) TPI-1; (b) TPI-2; (c) TPI-3; (d) TPI-4; (e) TPI-5

3 结论

(1)以异构的 α-BPDA 和 4,4′-ODA 为单体,采用单体原位聚合方法实现了热塑性聚酰亚胺树脂的制备,经红外、特性黏度验证,实现了高温处理后的原位分子扩链,成功制备了高分子量的热塑性聚酰亚胺。

(2)随着相对分子质量增加,热塑性聚酰亚胺树脂的 5% 热分解温度逐渐升高,均超过 550 ℃;玻璃化转变温度(T_g)先增加后降低,T_g 最高可达 341.6 ℃。

(3)随着相对分子质量增加,分子间作用力增大,有助于在冲击过程中分散和吸收更多的能量,能够更好地抵抗形变和断裂,聚酰亚胺树脂的冲击强度由 73.6 kJ/m^2 提高到 165.7 kJ/m^2,拉伸强度最高可达 106.0 MPa,冲击破坏后的韧性断裂特征增加,逐渐显著。

(4)采用单体原位聚合方法制备聚酰亚胺树脂,可在预浸料阶段保持良好的工艺性能,在复合材料成型阶段实现相对分子质量的扩链增长,完成原位聚合,从而解决长期困扰热塑性聚酰亚胺复合材料的成型工艺难题。

参考文献:

[1] 丁孟贤. 聚酰亚胺——化学结构与性能的关系及材料[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 1-4.

[2] 包建文, 陈祥宝. 发动机用耐高温聚酰亚胺树脂基复合材料的研究进展[J]. 航空材料学报, 2012, 32(6): 5-17.
Bao J W, Chen X B. Advance in high temperature polyimide resin matrix composites for aeroengine[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2012, 32(6): 5-17.

[3] Meador M A. Recent advances in the development ofprocessable high-temperature polymers[J]. Annual Review of Materials Research, 2003, 28: 599- 630.

[4] 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): 35-40.
Yu P, Si Z K, Xue M Z, *et al*. Preparation and properties of high-temperature-resistant acetylene-terminated polyimides[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(2): 35-40.

[5] Ke H J, Zhao L W, Zhang X H, *et al*. Synthesis and properties of acetylene-terminated polyimide with high thermal resistant [J]. Polymer Testing, 2020, 40: 106746.

[6] Fang Y T, Gan F, Dong J, *et al*. Preparation of high-performance polyimide fibers with wholly rigid structures containing benzobisoxazole moieties[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2022, 3: 40.

[7] SunJ L, Su J T, Zhao X J, *et al*. Catalytic preparation of polyimide fibers with excellent properties by the chemical imide method[J]. Journal of Functional Materials, 2024, 55: 7008-7014.

[8] 薛书宇, 雷星锋, 连如贺, 等. 高性能热固性聚酰亚胺树脂研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(5): 150-159.
Xue S Y, Lei X F, Lian R H, *et al*. Progress of high-performance thermoset polyimide resins[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(5): 150-159.

[9] 孙劲松, 张朋, 包建文, 等. 基于 2, 3, 3′, 4′-二苯醚四甲酸二酐可溶性聚酰亚胺的亚胺化方法[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(9): 5-12.
Sun J S, Zhang P, Bao J W, *et al*. Imidization methods for soluble polyimides based on 2, 3, 3′, 4′- diphenyl ether tetracarboxylic acid dianhydride[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(9): 5-12.

[10] Smith J G. Transfer molding imide resins based on 2, 3, 3′, 4′-biphenyltetracarboxylic dianhydride[J]. Macromolecular Symposia, 2003, 199: 401-408.

[11] 肇研, 孙铭辰, 张思益, 等. 连续碳纤维增强高性能热塑性复合材料的研究进展[J]. 复合材料学报, 2022, 39(9): 4275-4283.
Zhao Y, Sun M C, Zhang S Y, *et al*. Advance in continuous carbon fiber reinforced high performance thermoplastic composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(9): 4275-4283.

[12] 龚明, 张代军, 刘燕峰, 等. 纤维增强热塑性复合材料原位聚合成型技术研究进展[J]. 材料导报, 2020, 34(21): 21180-21185.
Gong M, Zhang D J, Liu Y F, *et al*. Progresses of in-situ polymerization manufacturing technology of fiber reinforced thermoplastic composites[J]. Materials Review, 2020, 34(21): 21180-21185.

[13] 李圣雄, 张朋, 包建文, 等. 基于单体反应物自聚合方法的高韧性聚酰亚胺树脂结构与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(3): 10-17.
Li S X, Zhang P, Bao J W, *et al*. Properties of high toughness polyimide resin by polymerization of monomers reactants method [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(3): 10-17.

[14] Connell J W, Smith J G, Hergenrother P M, *et al*. High temperature transfer molding resin: preliminary composite properties of PETI-375 [C]. Long Beach, California: SAMPE Symposium and Exhibition, 2004.

[15] Ding M. Isomeric polyimides[J]. Progress in Polymer Science, 2007, 32: 623-668.

[16] 冯冰涛, 王晓珂, 张萌, 等. 原位聚合法制备连续玻璃纤维增强尼龙 6 复合材料的改性和性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(1): 25-33.
Feng B T, Wang X K, Zhang M, *et al*. Modification and properties of continuous glass fiber reinforced nylon 6 composites prepared by in-situ polymerization[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(1): 25-33.

[17] 刘润山, 郭铁东. 芳香聚酰亚胺化学若干问题[J]. 高分子材料科学与工程, 1994, 10(2): 1-8.
Liu R S, Guo T D. Some aspects of the chemistry of aromatic polyimides[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 1994, 10(2): 1-8.

[18] 李鹏, 谢洪雪, 毕艳飞, 等. 可溶性联苯型聚酰亚胺的合成及表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(3): 40-47.
Li P, Xie H X, Bi Y F, *et al*. Synthesis and characterization of soluble biphenyl polyimides[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(3): 40-47.

[19] Liu X, Cao X W, He G J, *et al*. Preparation and properties of a novel quaternary copolymerized thermoplastic polyimide[J]. Express Polymer Letters, 2019, 13: 524-532.

[20] Brekner M J, Feger C. Curing studies of a polyimide precursor [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1987, 25: 2005-2020.

Preparation and Performance of Thermoplastic Polyimide Resin Based on Method of Polymerization Monomer Reagents

Lei Yao, Jinsong Sun, Qiguan Cui, Jianwen Bao, Peng Zhang, Zhenghua Cao, Tao Yang

(*AVIC Manufacturing Technology Institute, AVIC Composite Technology Center, Science and Technology on Advanced Composites Laboratory, Beijing 101300, China*)

ABSTRACT: Thermoplastic polyimide resins with different molecular weight were synthesized via polymerization monomer reagents (PMR) method with chain extension reaction at high temperature, using 2, 3, 3′, 4′-biphenyltetracarboxylic dianhydride (α-BPDA) as dianhydride monomer and 4, 4′-oxydianiline (ODA) as diamine monomer. FT-IR, TGA, DMA and Charpy impact test were used to characterize and analyze the relationship between molecular weight, thermal resistance and toughness. The results show that the thermoplastic polyimide resin can be obtained through chain extension reaction at high temperatures by PMR method. As the molecular weight increases, the glass transition temperature first increases and then decreases, reaching the maximum valve of 341.6 ℃. The tensile strength reaches up to 106.0 MPa at most, the 5% thermal decomposition temperature (N_2) is 560.0 ℃, and the impact strength increases from 73.6 kJ/m^2 to 165.7 kJ/m^2, showing excellent thermal resistance and toughness. The PMR method can solve the long-standing molding process problem of thermoplastic polyimide composite materials by expanding molecular chain during molding stage.

Keywords: polymerization monomer reagents; thermoplastic polyimide; thermal resistance; toughness; molding process