

文章编号: 1008-9357(2025)02-0131-09

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20241115001

## 低黏度聚硅炔酰亚胺树脂及其复合材料的制备与性能

蓝豪翔<sup>1</sup>, 王玉园<sup>1</sup>, 邹仁珍<sup>2</sup>, 宋爽<sup>1</sup>, 张崇印<sup>3</sup>, 高梁<sup>1</sup>, 蔡春华<sup>1</sup>, 林嘉平<sup>1</sup>

(1. 华东理工大学材料科学与工程学院, 上海市先进聚合物材料重点实验室, 上海 200237;

2. 上海机电工程研究所, 上海 201109; 3. 上海航天设备制造总厂有限公司, 上海 200245)

**摘要:** 以4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯(1,3,4-APB)、3-氨基苯乙炔(APA)为原料合成了乙炔基封端的聚酰亚胺(PI)。利用傅里叶变换红外光谱和核磁共振氢谱对PI的结构进行了表征。通过将PI与含硅芳炔(PSA)树脂进行共聚反应,成功合成了聚硅炔酰亚胺(PSI)树脂。通过旋转流变仪分析了PSI树脂的流变行为,PI质量分数为10%的PSI树脂(PSI-10)熔体黏度小于1 Pa·s的温度区间为98~187 °C,在110 °C下可维持黏度小于1 Pa·s的时间超过6 h,符合树脂传递模塑成型(RTM)工艺的要求。通过差示扫描量热法(DSC)对PSI树脂的热固化特性进行深入研究,并据此设计固化工艺。同时,利用热重分析(TGA)对PSI树脂的热稳定性进行了评估。对于PSI-10树脂的固化产物,其在失重5%时的热分解温度( $T_{d5}$ )为602 °C,而在800 °C时的残碳率( $Y_{r800}$ )高达89.8%。用万能试验机测得PSI-10树脂固化物的弯曲强度为34.0 MPa,比纯PSA树脂提升了64%。石英纤维增强PSI-10复合材料的弯曲强度和层间剪切强度(ILSS)分别为340 MPa和23.0 MPa,力学性能较好。这是因为PI的引入使得树脂的韧性提高,同时也提高了树脂与增强材料的黏结性能。

**关键词:** 含硅芳炔树脂; 聚酰亚胺; 复合材料; 低黏度; 力学性能

中图分类号: O63

文献标志码: A

## Preparation and Performance of Low Viscosity Poly(silicon-alkyne imide) Resins and Their Composites

LAN Haoxiang<sup>1</sup>, WANG Yuyuan<sup>1</sup>, ZOU Renzhen<sup>2</sup>, SONG Shuang<sup>1</sup>, ZHANG Chongyin<sup>3</sup>,

GAO Liang<sup>1</sup>, CAI Chunhua<sup>1</sup>, LIN Jiaping<sup>1</sup>

(1. Shanghai Key Laboratory of Advanced Polymeric Materials, School of Materials Science and Engineering, East China

University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Shanghai Electro-Mechanical Engineering Institute,

Shanghai 201109, China; 3. Shanghai Aerospace Equipments Manufacturer Co. Ltd., Shanghai 200245, China)

**Abstract:** Silicon-containing arylacetylene (PSA) resin holds great promise for applications in the aerospace industry, attributed to its outstanding heat resistance. However, lacking of toughness after curing limits its applications. Polyimide resin combines high heat resistance and high mechanical properties, which can be used to modify PSA resin. The idea of

收稿日期: 2024-11-15

基金项目: 国家自然科学基金(52394271, 21975073)

作者简介: 蓝豪翔(2000—), 男, 硕士生, 主要研究方向为高性能树脂基复合材料, E-mail: 1165960841@qq.com; 王玉园(1998—), 女, 硕士生, 主要研究方向为耐高温树脂, E-mail: 18370067498@163.com。蓝豪翔和王玉园对本文的贡献相同

通信联系人: 蔡春华, E-mail: caichunhua@ecust.edu.cn; 张崇印, E-mail: chongyin1022@163.com

引用格式: 蓝豪翔, 王玉园, 邹仁珍, 宋爽, 张崇印, 高梁, 蔡春华, 林嘉平. 低黏度聚硅炔酰亚胺树脂及其复合材料的制备与性能[J]. 功能高分子学报, 2025, 38(2): 131-139.

**Citation:** LAN Haoxiang, WANG Yuyuan, ZOU Renzhen, SONG Shuang, ZHANG Chongyin, GAO Liang, CAI Chunhua, LIN Jiaping. Preparation and Performance of Low Viscosity Poly(silicon-alkyne imide) Resins and Their Composites [J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(2): 131-139.

copolymerizing polyimide and PSA is proposed to prepare a novel resin with better comprehensive properties. Ethynyl-terminated polyimide (PI) was synthesized from 4,4'-oxydiphthalic anhydride (ODPA), bis(4-aminophenoxy)benzene (1,3,4-APB), and 3-aminophenylacetylene (APA). The structure of PI was characterized by infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance hydrogen spectroscopy. Poly(silicon-alkyne imide) (PSI) resin was synthesized through the copolymerization of PI with PSA resin. The rheological properties of the PSI resin were examined using a rotational rheometer. The temperature range of PSI-10 ( $w(\text{PI})=10\%$ ) resin melting viscosity less than  $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  was  $98\sim 187\text{ }^\circ\text{C}$ , and the viscosity less than  $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  can be maintained for more than 6 h at  $110\text{ }^\circ\text{C}$ , which could meet the requirements of resin transfer molding (RTM) process. The curing characteristics of the PSI resin were investigated using differential scanning calorimetry, which allowed for the determination of its curing process. Thermogravimetric analysis was employed to assess the thermal stability of PSI resin, revealing that the 5% mass loss thermal decomposition temperature ( $T_{d5}$ ) and the residual carbon rate at  $800\text{ }^\circ\text{C}$  ( $Y_{r800}$ ) for the PSI-10 resin were  $602\text{ }^\circ\text{C}$  and 89.8%, respectively. The flexural strength of the PSI resin, as determined by a universal testing machine, was  $34.0 \text{ MPa}$ , a 64% increase compared to that of the pure PSA resin. Quartz fiber-reinforced PSI-10 composite demonstrated superior mechanical properties with a flexural strength of  $340 \text{ MPa}$  and an interlaminar shear strength (ILSS) of  $23.0 \text{ MPa}$ . This enhancement in mechanical performance is attributed to the addition of PI, which not only enhances the resin's toughness but also strengthens the interfacial adhesion between the resin and the reinforcing material.

**Key words:** silicon-containing arylacetylene resin; polyimide; composite; low viscosity; mechanical property

高性能热固性树脂因其轻质、高强度、耐化学溶剂和优异的耐高温特性在航空航天领域得到了广泛应用<sup>[1-3]</sup>。含硅芳炔(PSA)树脂是一类主链上含有硅原子的芳炔树脂,具有出色的耐高温性能、介电性能和高温陶瓷化性能;在固化之前,这种树脂的熔体黏度较低,并且能够很好地溶解在常用的有机溶剂中,显示出卓越的加工性能<sup>[4-10]</sup>。然而 PSA 树脂固化后交联程度高、脆性大,限制了其更广泛的应用<sup>[11-16]</sup>。热固性聚酰亚胺(PI)树脂是一类含有苯乙炔基(phenylethynyl)、4-苯乙炔苯酐(4-PEPA)等反应性端基的聚酰亚胺,可通过结构设计使其兼具高耐热性和高韧性,此外,PI 含有大量的极性基团,其与增强材料的黏结性好,以 PI 为基体树脂的复合材料力学性能优异<sup>[17-21]</sup>。

相比于传统的模压成型、热压罐成型和缠绕成型等复合材料制备工艺,树脂传递模塑成型(RTM)工艺因其成本低、操作便捷和制件精度高的优点而备受关注<sup>[22,23]</sup>。RTM 工艺要求树脂在整个成型过程中较长时间维持低黏度,以保证树脂能充分流动并浸润增强材料,树脂的加工时间视制件的大小和复杂程度而定<sup>[24-26]</sup>。目前,适用于 RTM 工艺的树脂主要有酚醛树脂、聚芳炔树脂、含硅芳炔树脂和苯乙炔封端聚酰亚胺树脂等<sup>[27-30]</sup>。通过结构设计,这些树脂可达到优异的耐高温和力学性能,但是,设计兼具耐高温及优异力学性能,且适用于 RTM 成型工艺的树脂,依然具有挑战。

本文提出了一种创新性方法,以 4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯(1,3,4-APB)和 3-氨基苯乙炔(APA)为原料合成了一种以乙炔基封端的新颖 PI,并将其用于对 PSA 树脂的共聚改性,制备了聚硅炔酰亚胺(PSI)树脂。以 PSI 树脂为基体,制备了石英纤维(B-QF)增强的 PSI 树脂复合材料(B-QF/PSI),研究了其力学性能,并提出了相关机理。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和试剂

ODPA、1,3,4-APB、APA: 色谱纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;乙酸酐、乙醇: 分析纯,上海迈瑞尔生化科技有限公司;三乙胺: 分析纯,上海安谱实验科技股份有限公司; $N,N$ -二甲基甲酰胺(DMF): 分析纯,上海百灵威化学技术有限公司;PSA 树脂: 实验室自制;B-QF: B 型,平纹,厚度  $0.14 \text{ mm}$ , 菲利华石英玻璃纤维股份有限公司;脱模剂: 乐泰 95NC 型,汉高股份有限公司。

### 1.2 实验步骤

1.2.1 PSI 树脂的合成 PSI 树脂的制备过程如图 1 所示。先通过二酐 ODPA、二胺 1,3,4-APB 和封端剂 APA 之间的反应,形成聚酰胺酸;然后脱水制得 PI;最后,将 PI 与 PSA 树脂进行共聚合反应,合成 PSI 树脂。

PI的合成步骤如下: 首先, 在干燥氮气氛围中, 向三口烧瓶中加入 10.00 g ODP A 和 70 mL DMF。待 ODP A 完全溶解后, 加入 1,3,4-APB(6.28 g, 提前溶解于 20 mL DMF 中), 通过磁力搅拌使二酐和二胺单体充分反应 2 h。然后, 将 2.52 g APA 溶解于 10 mL DMF 中, 加入烧瓶中, 常温搅拌, 充分反应 4 h 后, 得到聚酰胺酸溶液。向上述溶液中加入 6.58 g 乙酸酐和 6.53 g 三乙胺, 常温搅拌反应 12 h。反应结束后, 将反应溶液倒入 400 mL 去离子水中搅拌, 抽滤得到粗产物, 用去离子水重复洗 2 次。最后, 将固体产物转移至 50 °C 真空烘箱中, 干燥 12 h 以上, 得到粉末状 PI 16.37 g, 产率 92.8%。

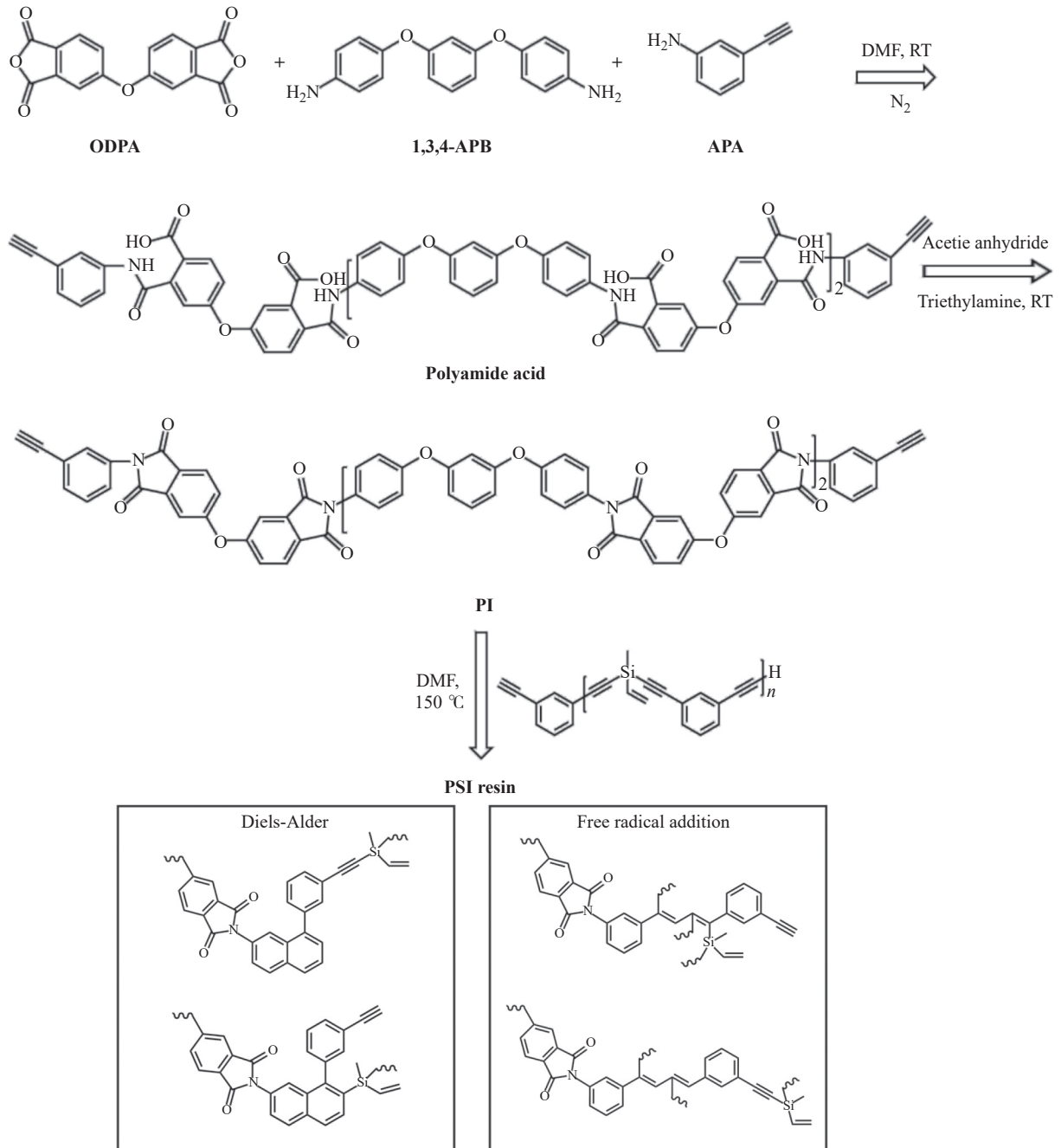


图 1 PSI 树脂的合成路线及化学结构

Fig. 1 Synthetic route and chemical structures of PSI resin

PSI树脂的合成步骤如下: 在 250 mL 的单颈烧瓶中准确称取 4 g PI, 随后加入足够的 DMF 以确保 PI 完全溶解。溶解后, 向溶液中加入 36 g PSA, 使 PSA 在溶剂中与 PI 充分混合。混合均匀后, 将烧瓶放入预热至 150 °C 的油浴中, 保持反应 1 h。待反应完成, 旋蒸 2 h, 除去 DMF 溶剂(温度从 50 °C 升至 90 °C), 得到 PSI 树脂, 此时 PI 质量分数为 10%, PSI 树脂标记为 PSI-10。PI 质量分数为 5% 的 PSI 树脂(标记为 PSI-5)和 PI 质量

分数为 8% 的 PSI 树脂(标记为 PSI-8)的合成步骤同 PSI-10。实验中观察到, PSI 树脂展现出优异的溶解性能, 它能溶解于多种常用的有机溶剂中, 包括 DMF、二甲基乙酰胺(DMAc)和四氢呋喃(THF)等。

**1.2.2 PSI 树脂固化物的制备** 将适量的 PSI 树脂涂覆于铝箔纸上, 然后将其置于高温烘箱中以进行热固化。固化过程: 150 °C, 4 h; 210 °C, 2 h; 235 °C, 2 h; 260 °C, 2 h。固化完成后, 取出 PSI 树脂固化物并进行研磨, 以便进行后续的测试。

**1.2.3 树脂样条的制备** 首先将弯曲测试的模具放置于 80 °C 的真空烘箱中预热, 随后将 PSI 树脂倒入预热后的弯曲模具中, 并在 80 °C 的真空烘箱中以 0.8 MPa 的真空度进行 1.5 h 的真空脱泡处理以确保 DMF 基本除净。脱泡后, 将模具转移到高温鼓风烘箱中, 按照上述固化程序继续固化。待固化程序结束并降至室温后, 将样条从模具中取出, 用磨抛机将样条打磨至规定尺寸后进行测试。

**1.2.4 复合材料的制备** 采用模压法制备 B-QF/PSI-10 复合材料板。首先将 B-QF 裁剪成 1 000 mm×500 mm 的长方形纤维布并测定质量。然后称取一定量的 PSI 树脂(PSI 树脂占树脂和纤维布总质量的 45%), 将 PSI 溶于 DMF 中, 配制成质量浓度为 1 g/mL 的溶液, 用刷子蘸取溶液涂在纤维布上, 制备预浸料。将预浸料放置于通风橱内, 待溶剂自然风干后, 将预浸料裁剪成 15 cm×10 cm 的长方形, 放入 80 °C 烘箱干燥 30 min。最后, 取若干层预浸料按照提前计算好的厚度铺层, 放于已预热至 160 °C 的模具内, 在凝胶时间内缓慢加压至指定压力(18 MPa), 压制程序设定为: 160 °C, 4 h; 210 °C, 2 h; 235 °C, 2 h; 260 °C, 2 h。待模压机冷却至室温后取出复合材料板 B-QF/PSI-10, 装袋干燥保存。

### 1.3 测试与表征

**傅里叶变换红外光谱(FT-IR):** 采用 Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪(美国赛默飞世尔科技公司), 对 PI 的结构进行了表征, 配合 KBr 压片法, 波数范围为 4 000~400 cm<sup>-1</sup>。

**核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H-NMR):** 采用 AVANCE III 型超导傅里叶核磁共振波谱仪(瑞士布鲁克公司)对 PI 的结构进行了表征, 扫描频率为 400 MHz, 采用氘代二甲基亚砜(DMSO)作为溶剂。

**流变行为:** 采用 MCR302 型旋转流变仪(奥地利安东帕公司)对 PSI 树脂的流变性能进行测试。黏温性能测试条件: 旋转模式, 50~200 °C, 剪切速率为 10 s<sup>-1</sup>; 等温下的黏度-时间关系测试条件: 旋转模式, 110 °C, 剪切速率为 10 s<sup>-1</sup>。

**差示扫描量热(DSC):** 采用 DSC 250 型差示扫描量热仪(美国 TA 仪器公司)研究了 PSI 树脂的热固化行为, 升温速率为 10 °C/min。

**动态热机械分析(DMA):** 采用 Q800 型动态热机械分析仪(美国 TA 仪器公司)对树脂样条进行力学性能测试, 采用三点弯曲测试法, 温度范围 30~350 °C, 频率 1 Hz, 升温速率 5 °C/min。

**热重分析(TGA):** 采用 NETZSCH TG 209 F1 Libra 型热重分析仪(德国耐驰仪器制造有限公司)对树脂样条进行耐热性测试, 氮气气氛, 流速 30 mL/min, 升温速率为 10 °C/min。

**力学性能:** 采用 CMT 4204 型电子万能试验机(中国新三思材料测试公司)对树脂样条及复合材料的弯曲强度和层间剪切强度(ILSS)分别采用 GB/T 1449—2005、JC/T 733—2010 标准进行测试。

**扫描电子显微镜(SEM):** 利用 S-4800 型场发射电子显微镜(HITACHI 公司)观察固化后 PSI 树脂的断面形貌, 加速电压为 15 kV, 经表面喷铂处理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PSI 分子的设计

PSA 树脂固化后因交联程度高而具有很大的脆性, 在实际应用时难以达到使用要求, 亟需对其进行改性。PI 树脂是一类综合性能优异的高性能树脂, 可通过二酐和二胺单体的设计来实现树脂的目标性能。本文将 PI 树脂用于对 PSA 树脂的增韧改性, 同时要求能够较好地保持树脂的耐热性, 因此, 明确了对 PI 树脂性能的需求为兼具高耐热性和高韧性。具有柔性醚键及不对称结构的芳香二酐和二胺单体能使 PI 的耐热性和韧性较好, 最终确定所用的单体为 ODA 和 1,3,4-APB。同时, 考虑到 PI 与含硅芳炔树脂的相容性, 选择 APA 为封端剂, 以便合成的 PI 能够更好地与 PSA 共聚反应。

## 2.2 PI 和 PSI 的结构表征

利用傅里叶变换红外光谱(图2(a))和核磁共振氢谱(图2(b))表征了PI、PSA和PSI的结构。PI的红外光谱图中,1375  $\text{cm}^{-1}$ 处对应着PI分子中酰亚胺环上的C-N特征峰,1720、1778  $\text{cm}^{-1}$ 和740  $\text{cm}^{-1}$ 处分别是C=O的对称及不对称伸缩振动峰和弯曲振动峰,3280  $\text{cm}^{-1}$ 处是PI分子中端炔基C-H的伸缩振动峰。PI的核磁共振氢谱中,在化学位移6.8~8.0处,可以观察到与PI分子中苯环Ph-H相关的氢质子信号,而在4.2处,则对应着PI分子末端炔基上C-H的氢质子信号。通过积分计算,末端炔基C-H与Ph-H质子峰的面积比为1.00:23.24,这与理论比1.00:25.00相接近,PI的实际聚合度为1.8,实际重均分子量为1528。这些分析结果均证实了目标PI分子的成功合成。此外,在红外谱图中未发现明显的聚酰胺酸-CONH和-COOH所产生的特征吸收峰以及在核磁谱图中未产生化学位移为10和13左右的质子峰,证明PI树脂亚胺化完全。

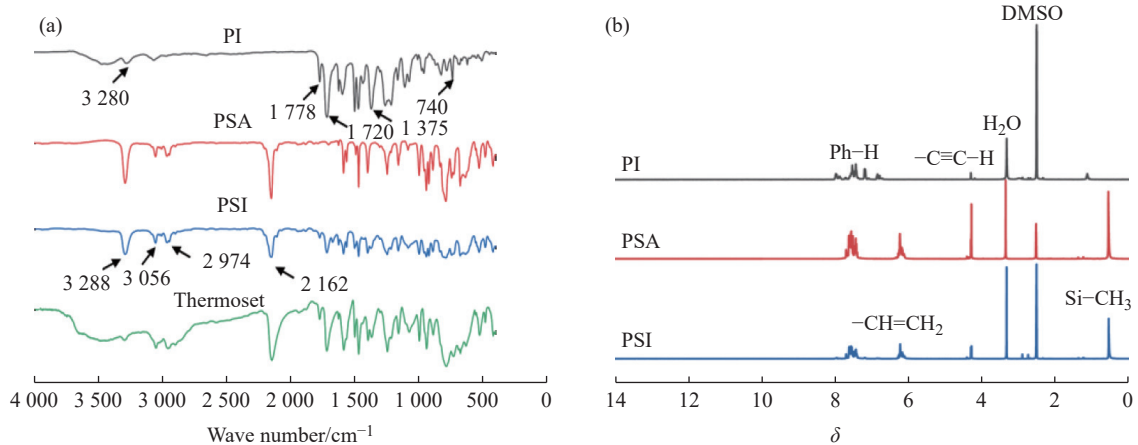


图2 PI、PSA 以及 PSI 的 (a) FT-IR 谱图和 (b)  $^1\text{H-NMR}$  谱图

Fig. 2 (a) FT-IR spectra and (b)  $^1\text{H-NMR}$  spectra of PI, PSA and PSI

对于PSI树脂,红外谱图中3288  $\text{cm}^{-1}$ 处是端炔基C-H的伸缩振动峰,2974  $\text{cm}^{-1}$ 处是Si-CH<sub>3</sub>上的C-H对称伸缩振动峰,2162  $\text{cm}^{-1}$ 处是-C≡C-的伸缩振动峰,1722、1784  $\text{cm}^{-1}$ 和754  $\text{cm}^{-1}$ 处分别对应C=O的对称及不对称伸缩振动峰和弯曲振动峰,1372  $\text{cm}^{-1}$ 处是酰亚胺环上的C-N特征峰。在PSI树脂的红外图谱中有PI和PSA对应的特征峰,说明PI树脂和PSA树脂的成功共聚。核磁共振氢谱图中化学位移4.2处是PSI的端炔基上C-H的氢质子峰,在化学位移6.8~8.0处是PSI苯环上各种化学环境的氢质子峰,化学位移6.2附近是乙烯基上的氢质子峰,0.53处是PSI分子中Si-CH<sub>3</sub>的氢质子峰。总的来说,PSI树脂的红外光谱和核磁共振氢谱均表明了PSI树脂的成功合成。此外,炔基封端PI与PSA在150  $^{\circ}\text{C}$ 共聚过程中主要涉及少量的自由基加成以及Diels-Alder反应。

## 2.3 PSI树脂的加工性能

通过旋转流变仪研究了树脂的流变行为,结果如图3(a)所示。相比于PSA树脂,PSI-10树脂的黏度变大,但仍能保持很宽的低黏度温度区间,其在98~187  $^{\circ}\text{C}$ 的黏度都小于1 Pa·s。此外,我们对PSI-10树脂在110  $^{\circ}\text{C}$ 下

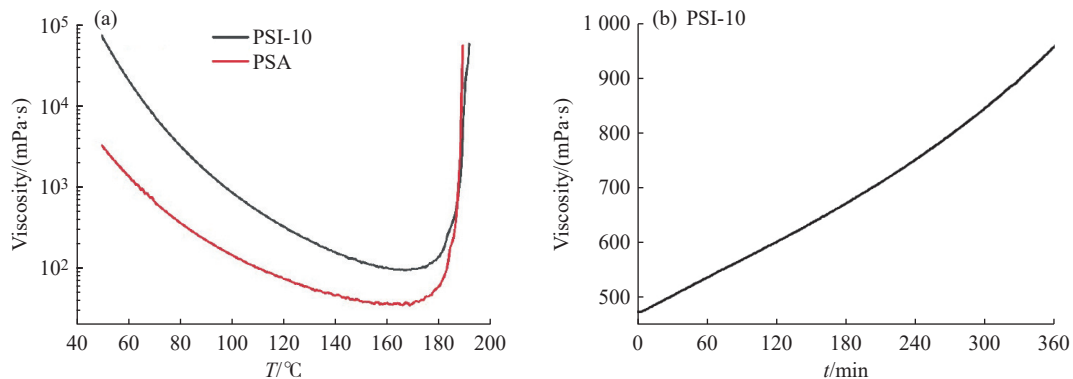


图3 (a) PSA树脂和PSI-10树脂的黏度-温度曲线;(b) PSI-10树脂在110  $^{\circ}\text{C}$ 下的黏度-时间曲线

Fig. 3 (a) Viscosity-temperature curves of PSA resin and PSI-10 resin; (b) Viscosity-time curve of PSI-10 resin at 110  $^{\circ}\text{C}$

黏度随时间的变化进行了研究,结果如图 3(b) 所示。PSI-10 树脂在 6 h 内的黏度保持在 470~953 mPa·s,其低黏度加工窗口很宽,且在 110 °C 下能维持黏度小于 1 Pa·s 的时间超过 6 h,适用于 RTM 成型工艺。

## 2.4 树脂的热固化行为

图 4 所示为 PI、PSA 和 PSI-10 树脂的 DSC 曲线。PSA 树脂的固化放热峰出现在 228 °C,而 PI 树脂的固化放热峰则在 267 °C。PI 树脂相较于 PSA 树脂,拥有更高的固化放热峰值温度( $T_p$ ),这说明 PI 树脂的炔基反应活性明显低于 PSA 树脂的炔基反应活性。PI 树脂的固化放热峰面积较 PSA 树脂的相应值小,这可能是因为在相同质量下,PSA 树脂含有更多的炔基。PSI-10 树脂的 DSC 曲线仅显示一个放热峰,且该峰值温度介于 PI 和 PSA 树脂之间,这证实了 PI 和 PSA 树脂之间发生了共聚反应。依据 PSI 树脂的热固化行为,将其固化程序设定为: 150 °C, 4 h; 210 °C, 2 h; 235 °C, 2 h; 260 °C, 2 h。

## 2.5 树脂固化物的耐热性能

PSI 树脂固化物的 DMA 曲线如图 5(a) 所示。损耗因子( $\tan \delta$ )峰所对应的温度为 294 °C,随着温度升高,储能模量( $E'$ )和损耗模量( $E''$ )呈上升趋势。在测试的温度范围内,未观察到 PSI 固化物发生明确的玻璃化转变行为。

树脂的 TGA 曲线如图 5(b) 所示,表 1 列出了具体结果。结合图 5(b) 和表 1 可知,PI、PSA 和 PSI 树脂均表现出了较好的耐热性能。PSA 树脂的  $T_{d5}$  达到了 634 °C,  $Y_{r800}$  为 92.4%,表现出卓越的耐高温性能;PI 树脂的耐热性能稍低,  $T_{d5}$  为 538 °C,  $Y_{r800}$  为 63.2%。PSI 树脂的耐热性能随着 PI 含量增加呈下降趋势,但  $T_{d5}$  均能保持在 600 °C 以上。

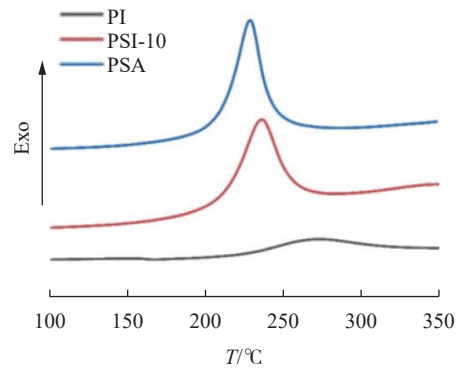


图 4 树脂的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of resins

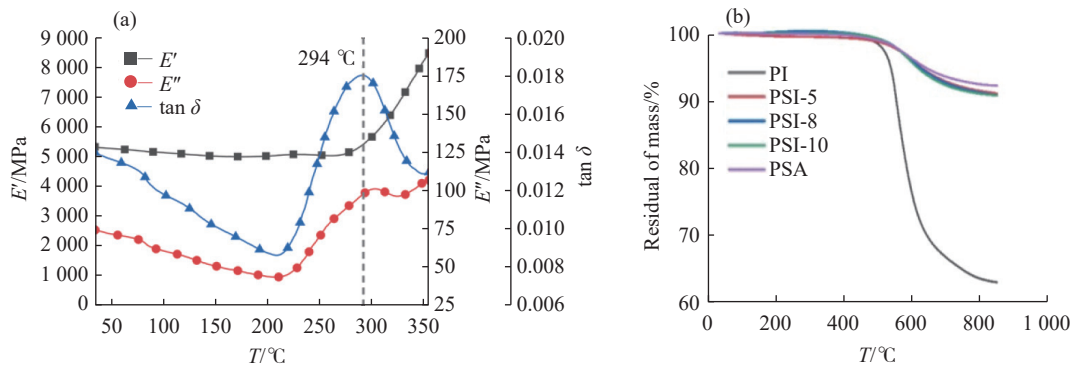


图 5 (a) PSI 树脂固化物的 DMA 曲线; (b) 树脂固化物的 TGA 曲线

Fig. 5 (a) DMA curves of the cured PSI resins; (b) TGA curves of the cured resins

## 2.6 树脂固化物的力学性能

$w(\text{PI})$  对 PSI 树脂固化物力学性能的影响如图 6 所示。由图 6 可知,PSI 树脂的弯曲强度随着  $w(\text{PI})$  增加而增大。当  $w(\text{PI})$  为 10% 时,PSI-10 的弯曲强度为 34.0 MPa,相较于纯 PSA 树脂提高了 64%。

树脂固化物的断面形貌如图 7 所示。PSA 树脂固化后的断口表面非常平滑,呈现出典型的脆性断裂特征。随着  $w(\text{PI})$  增加,PSI 树脂固化物的断面出现了越来越多的凹槽和褶皱,这说明 PI 的加入,使得 PSI 树脂固化物由纯 PSA 树脂的脆性断裂向韧性断裂转变,这和 PSI 树脂的弯曲强度变化趋势是一致的。

## 2.7 复合材料的力学性能

通过电子万能试验机测得 B-QF/PSI-10 复合材料的弯曲强度为 340 MPa, ILSS 为 23.0 MPa,表现出了较好的力学性能。相比于 B-QF/PSA 复合材料(弯曲强度为 200 MPa, ILSS 为 18.5 MPa)<sup>[15]</sup>, B-QF/PSI-10 复合材料的力学性能得到了显著提升,弯曲强度提高了 70%, ILSS 提高了 24%。

表1 树脂固化物的 TGA 结果  
Table 1 TGA results of the cured resins

Sample	$T_{d5} / ^\circ\text{C}$	$Y_{r800} / \%$
PSA	634	92.4
PSI-5	623	91.4
PSI-8	610	90.9
PSI-10	602	89.8
PI	538	63.2

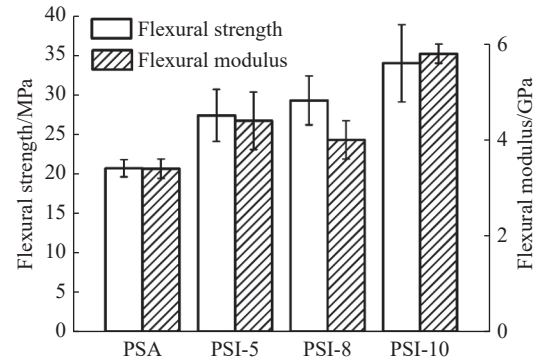
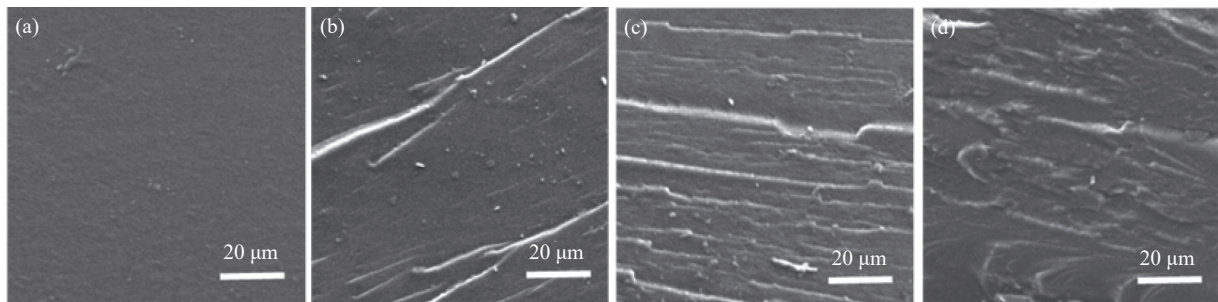


图6 PSI树脂固化物的力学性能

Fig. 6 Mechanical properties of the cured PSI resins



a—Neat PSA; b—PSI-5; c—PSI-8; d—PSI-10

图7 PSI树脂固化物的断面形貌图

Fig. 7 SEM images of the cured PSI resins

## 2.8 PI对PSA树脂及其复合材料的增韧机理

相比于纯PSA树脂固化物, PSI树脂固化物的弯曲强度显著提高;同时, B-QF/PSI-10复合材料的力学性能也比B-QF/PSA复合材料的力学性能更好。PI的引入显著提升PSI树脂及其复合材料力学性能,这可能是由于:PI分子中的大量柔性基团提高了PSI树脂固化物自身发生形变的能力,树脂的韧性提高;同时,PI分子中的极性结构有利于提高树脂基体与增强材料的黏结性,使得复合材料的力学性能提高;另外,由于PI分子的耐热性较好,PSI树脂固化物保持了与PSA树脂固化物接近的良好耐热性能。

## 3 结论

(1)通过PI和PSA的共聚制备了PSI树脂,其中PSI-10树脂熔体黏度小于 $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 的温度区间为 $98\sim 187^\circ\text{C}$ ,在 $110^\circ\text{C}$ 下可维持黏度小于 $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 的时间超过6h,可用于RTM工艺、模压成型工艺等多种工艺。

(2)PSI树脂固化物的耐热性能优异,耐热性能随着 $w(\text{PI})$ 增加略有下降,但 $T_{d5}$ 均能保持在 $600^\circ\text{C}$ 以上。

(3)PSI树脂固化物的力学性能随 $w(\text{PI})$ 增加而提高,PSI-10树脂固化物的弯曲强度为 $34.0 \text{ MPa}$ ,相较于纯PSA树脂提高了64%,树脂的力学性能得到了显著提升。模压工艺制备的B-QF/PSI-10复合材料的弯曲强度和ILSS分别为 $340 \text{ MPa}$ 和 $23 \text{ MPa}$ ,相比于B-QF/PSA复合材料分别提高了70%和24%,具有较好的力学性能。

### 参考文献:

- [1] 赵云峰, 潘玲英. 航天先进结构复合材料及制造技术研究进展 [J]. 宇航材料工艺, 2021, 51(4): 29-36.  
ZHAO Y F, PAN L Y. Research progress of aerospace advanced polymer matrix composites and manufacturing technology [J]. Aerospace Materials & Technology, 2021, 51(4): 29-36.
- [2] IQBAL A, SAEED A, UL-HAMID A. A review featuring the fundamentals and advancements of polymer/CNT nanocomposite

- application in aerospace industry [J]. *Polymer Bulletin*, 2020, 78(1): 539-557.
- [ 3 ] 杨智勇, 张东, 顾春辉, 赵锐霞, 左小彪, 全凌云, 尚呈元, 孙宏杰. 国外空天往返飞行器用先进树脂基复合材料研究与应用进展 [J]. *复合材料学报*, 2022, 39(7): 3029-3043.  
YANG Z Y, ZHANG D, GU C H, ZHAO R X, ZUO X B, TONG L Y, SHANG C Y, SUN H J. Research and application of advanced resin matrix composites for aerospace shuttle vehicles abroad [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(7): 3029-3043.
- [ 4 ] CHEN M, LIU Y, LIN J, LIU C. Characterization of a novel silicon-containing hybrid polymer by thermal curing, pyrolysis behavior, and fluorescence analysis [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(18): 47403.
- [ 5 ] GONG C, HUANG X, LI J, LV S, ZHOU Y, TANG J, HUANG F. Perfluorocyclobutyl aryl ether-based poly(silylene arylacetylene)s with a low dielectric constant for advanced wave-transparent composites [J]. *European Polymer Journal*, 2022, 181: 111655.
- [ 6 ] 陈元俊, 郭康康, 王帆, 朱亚平, 齐会民. 含氟硅芳炔树脂的合成与性能研究 [J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2020, 46(3): 368-375.  
CHEN Y J, GUO K K, WANG F, ZHU Y P, QI H M. Synthesis and performance of fluorine-containing silicon arylacetylene resins [J]. *Journal of East China University of Science and Technology*, 2020, 46(3): 368-375.
- [ 7 ] 袁航, 孟庆杰, 张昊, 谢非, 姜丽萍, 侯树涛, 齐会民. 新型含硅聚芳炔树脂基透波复合材料的制备与性能 [J]. *复合材料学报*, 2021, 38(11): 3629-3639.  
YUAN H, MENG Q J, ZHANG H, XIE F, JIANG L P, HOU S T, QI H M. Preparation and properties of novel silicon-containing polyarylacetylene resin based wave-transparent composite [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(11): 3629-3639.
- [ 8 ] MA M, LIU X, LI C, QIAO Z, YUAN Q, HUANG F. Effects of pendant side groups on the properties of the silicon-containing arylacetylene resins with 2, 5-diphenyl-[1, 3, 4]-oxadiazole moieties [J]. *RSC Advance*, 2021, 11(32): 19656-19665.
- [ 9 ] ITOH M, IWATA K, ISHIKAWA J I, SUKAWA H, KIMURA H, OKITA K. Various silicon-containing polymers with Si(H)-C≡C units [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2001, 39(15): 2658-2669.
- [10] 楚明, 朱竣立, 王立权, 林嘉平, 杜磊, 蔡春华. 基于材料基因组方法的含硅芳炔树脂的设计与合成 [J]. *高分子学报*, 2019, 50(11): 1211-1219.  
CHU M, ZHU J L, WANG L Q, LIN J P, DU L, CAI C H. Accelerating the design and synthesis of heat-resistant silicon-containing arylacetylene resins by a material genome approach [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2019, 50(11): 1211-1219.
- [11] 郑嘉栋, 杨唐俊, 袁莽龙, 黄发荣. 含硅芳基炔丙基醚树脂及其复合材料的制备与性能 [J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2022, 48(6): 768-775.  
ZHENG J D, YANG T J, YUAN Q L, HUANG F R. Preparation and properties of silicon-containing arylpropargyl ether resins and their composites [J]. *Journal of East China University of Science and Technology*, 2022, 48(6): 768-775.
- [12] 杨娜, 苏韬, 黄锴荻, 王文俊. 通过与苯乙烯共聚改善含硅芳炔树脂及其复合材料性能 [J]. *复合材料学报*, 2022, 41: 1-9.  
YANG N, SU T, HUANG K D, WANG W J. Modification of silicon-containing arylacetylene resin and its composite properties by copolymerization with styrene [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 41: 1-9.
- [13] 杨唐俊, 董斯堃, 袁莽龙, 黄发荣. 碳纤维布增强的改性含硅芳炔树脂基复合材料的制备和性能 [J]. *材料研究学报*, 2018, 32(6): 464-472.  
YANG T J, DONG S K, YUAN Q L, HUANG F R. Preparation and properties of modified silicon-containing arylacetylene resin composite reinforced by carbon fiber cloth [J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2018, 32(6): 464-472.
- [14] 张鸿翔, 王帆, 朱亚平, 齐会民. 含氟苯并噁嗪-含硅芳炔改性树脂的制备与性能 [J]. *功能高分子学报*, 2021, 34(3): 284-292.  
ZHANG H X, WANG F, ZHU Y P, QI H M. Preparation and properties of fluorinated benzoxazine modified Si-containing arylacetylene resin [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2021, 34(3): 284-292.
- [15] 闫德强, 杨庆涛, 周燕, 沈学宁, 黄发荣. 改性含硅芳炔树脂及复合材料的制备和性能表征 [J]. *宇航材料工艺*, 2016, 46(3): 43-46.  
YAN D Q, YANG Q T, ZHOU Y, SHEN X N, HUANG F R. Preparation and characterization of modified silicon-containing arylacetylene resin [J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2016, 46(3): 43-46.
- [16] 宋爽, 张宋奇, 蔡春华, 林嘉平, 杜磊. 聚硅炔酰亚胺树脂及其复合材料的制备与性能 [J]. *功能高分子学报*, 2021, 34(6): 497-505.  
SONG S, ZHANG S Q, CAI C H, LIN J P, DU L. Preparation and performance of poly(silicon-alkyne imide) resins and their composites [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2021, 34(6): 497-505.
- [17] KOLESNIKOV T I, ORLOVA A M, DROZDOV F V, BUZIN A I, CHERKAEV G V, KECHEKYAN A S, DMITRYAKOV P V, BELOUSOV S I, KUZNETSOV A A. New imide-based thermosets with propargyl ether groups for high temperature composite application [J]. *Polymer*, 2022, 254: 125038.

- [18] CHEN X, LIU H, JIANG R, BAI H. Study on the macro- and micro-mechanical properties of quartz fiber reinforced polyimide resin matrix composite after thermal aging [J]. *Composite Structures*, 2022, 292: 115666.
- [19] 薛书宇, 雷星锋, 连如贺, 陈妍慧, 张秋禹. 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): 149-162.  
XUE S Y, LEI X F, LIAN R H, CHEN Y H, ZHANG Q Y. Progress of high-performance thermosetting polyimide resins [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2021, 37(5): 149-162.
- [20] ZHOU D, YUAN L, HONG W, ZHANG H, HU A, YANG S. Molecular design of interpenetrating fluorinated polyimide network with enhanced high performance for heat-resistant matrix [J]. *Polymer*, 2019, 173: 66-79.
- [21] 王姗, 姜帅, 韩旭辉, 赵佳, 柴春鹏. 高性能聚酰亚胺树脂及其复合材料的研究进展 [J]. *功能高分子学报*, 2021, 34(6): 570-585.  
WANG S, JIANG S, HAN X H, ZHAO J, CHAI C P. Research progress on high-performance polyimide resins and their composites [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2021, 34(6): 570-585.
- [22] 杨纪龙, 景磊, 刘甲秋, 李军, 王清民, 陈浩然. 复合材料先进技术发展概述 [J]. *纤维复合材料*, 2019, 36(1): 38-42.  
YANG J L, JING L, LIU J Q, LI J, WANG Q M, CHEN H R. Development overview of advanced composite materials technology [J]. *Fiber Composites*, 2019, 36(1): 38-42.
- [23] 于德润, 丁新静, 梁钊, 刘鑫焱, 谢铁秦, 邹红阳. 先进树脂基复合材料 RTM 工艺的研究进展 [J]. *纤维复合材料*, 2021, 38(3): 94-98.  
YU D R, DING X J, LIANG F, LIU X Y, XIE T Q, ZOU H Y. Research progress of RTM process for advanced resin matrix composites [J]. *Fiber Composites*, 2021, 38(3): 94-98.
- [24] ZHANG D, WANG R, FARHAN S, CAI Y, LIU J. Chemorheological behaviors of TDE-85 toughened by low viscosity liquid epoxy for RTM process [J]. *Polymer Testing*, 2018, 70: 310-319.
- [25] 龚文化, 杜姝婧, 许亚洪. RTM 用 6818 高温环氧树脂化学流变特性研究 [J]. *宇航材料工艺*, 2019, 49(6): 39-42, 68.  
GONG W H, DU S J, XU Y H. Rheological behavior of 6818 high temperature epoxy resin for RTM [J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2019, 49(6): 39-42, 68.
- [26] 王雅婷, 杨瑞瑞, 李想. RTM 用低黏度乙烯基树脂性能研究 [J]. *材料开发与应用*, 2022, 37(2): 37-41.  
WANG Y T, YANG R R, LI X. Research on properties of low-viscosity vinyl resin for RTM [J]. *Development and Application of Materials*, 2022, 37(2): 37-41.
- [27] 喻林. 适用于 RTM 成型工艺的胺固化环氧体系的研究 [J]. *热固性树脂*, 2022, 37(5): 44-47.  
YU L. Study on amine cured epoxy resin system for RTM molding process [J]. *Thermosetting Resin*, 2022, 37(5): 44-47.
- [28] WANG S, WANG L, SONG W, LI C, FAN W, BIAN C, ZHANG C, JING X. The aryl-boron phenolic resins with super ablation properties for resin-transfer molding process of three-dimensional fabric [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 208: 110252.
- [29] HONG W, YUAN L, YANG S. High temperature phenylethynyl-terminated imide oligomers derived from asymmetric diphenyl ether diamines for resin transfer molding [J]. *Polymer*, 2023, 269: 125635.
- [30] 马秀萍, 郭亚林, 张祎. RTM 型耐烧蚀树脂研究进展 [J]. *热固性树脂*, 2019, 34(1): 66-70.  
MA X P, GUO Y L, ZHANG Y. Research progress of ablative resins for RTM [J]. *Thermosetting Resin*, 2019, 34(1): 66-70.

(责任编辑: 王吉晶)