

DOI: 10.11973/jxgccl202210012

乙炔基苯基封端遥爪型聚(酰亚胺-硅氧烷)的制备与性能

江 寒¹, 黄雄荣², 汪 伟², 袁养龙¹, 黄发荣¹

(1. 华东理工大学材料科学与工程学院, 特种功能高分子材料及相关技术教育部重点实验室, 上海 200237; 2. 上海市轴承技术研究所, 上海 201801)

摘 要: 利用 4,4'-二胺二苯甲烷(MDA)、4,4'-二胺二苯醚(ODA)和 3,4'-ODA 3 种芳香族二胺与端氨基聚硅氧烷组成混合二胺, 再与含氟芳香二酐缩聚, 经间氨基苯乙炔封端制备了 3 种乙炔基苯基封端遥爪型聚(酰亚胺-硅氧烷)(ATIS)树脂, 研究了不同 ATIS 树脂的结构、加工性能、固化行为、热稳定性以及聚四氟乙烯(PTFE)纤维布增强 ATIS 复合材料的摩擦性能。结果表明: 所制备 ATIS 树脂在有机非质子极性溶剂中均表现出优良的溶解特性, 加工窗口为 40~60 °C, 固化放热焓都不超过 250 J·g⁻¹, 含 3,4'-ODA ATIS 树脂的加工窗口最宽, 含 4,4'-ODA ATIS 树脂的固化放热焓最低; 在氮气中固化的树脂在 800 °C 时质量残留率在 30% 左右; 摩擦初期 PTFE/ATIS 复合材料的摩擦因数较大, 30 min 后降低至 0.15 以下, 在 30~240 min 内保持稳定, 90 min 后含 MDA 复合材料的摩擦因数大于含 ODA 复合材料。

关键词: 聚(酰亚胺-硅氧烷); 乙炔基苯基封端; 加工性能; 热稳定性

中图分类号: TG146.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2022)10-0068-07

Preparation and Properties of Ethynylphenyl Terminated Telechelic Poly (Imide-Siloxane)

JIANG Han¹, HUANG Xiongrong², WANG Wei², YUAN Qiaolong¹, HUANG Farong¹

(1. Key Laboratory of Specially Functional Polymeric Materials and Related Technology (Ministry of Education), School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Shanghai Bearing Technology Research Institute, Shanghai 201801, China)

Abstract: 4,4'-diaminodiphenylmethane (DMA), 4,4'-diaminodiphenyl ether (ODA) and 3,4'-ODA aromatic diamine were mixed with the amino-end capped polysiloxane to polymerize with fluorine-contained aromatic dianhydride, which was terminated with 3-ethynyl aniline to obtain three telechelic ethynylphenyl terminated poly (imide-siloxane) (ATIS) resins. The structure, processability, curing behavior, thermal stability of different ATIS resins and friction properties of PTFE fiber cloth reinforced ATIS composites were studied. The results show that the prepared ATIS resins had good solubility in aprotic polar solvents with processing window of 40—60 °C and curing exothermal enthalpy lower than 250 J·g⁻¹; ATIS resin with 3,4'-ODA had the widest processing window, and ATIS resin with 4,4'-ODA had the lowest curing exothermal enthalpy. The mass residual yield at 800 °C of cured resin in N₂ was about 30%. The friction coefficient of PTFE/ATIS composites was relatively high in the initial wear stage, and dropped to below 0.15 in 30 min, and kept stable in 30—240 min; the friction coefficient of composite with MDA was higher than that of composites with ODA after 90 min.

Key words: poly(imide-siloxane); ethylphenyl termination; processability; thermostability

0 引 言

随着航空航天、交通运输、环境保护和电工电子等领域对应用材料综合性能要求的不断提高, 具备出色的易成型性、耐化学性、热稳定性、力学性能和

收稿日期: 2021-06-03; 修订日期: 2022-07-09

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(JKD01211701)

作者简介: 江寒(1996—), 女, 江苏常州人, 硕士研究生

导师: 袁养龙教授

摩擦性能等的高性能树脂基复合材料成为各国科研工作者们研究的重点。聚酰亚胺(PI)是一种分子骨架链上带有刚性酰亚胺环链段结构的耐高温树脂基体,其芳杂环结构使其具备极其出众的热稳定性、抗氧化性、高温力学性能、抗辐照和自润滑性能等,已广泛应用于航空航天、电工电子和新能源等领域^[1-7]。虽然PI具有优异的热力学性能,但其流动性差、加工成型工艺窗口过窄等缺点使其应用受到一定的限制,因此通过改性的方法改进PI的加工性能已成研究方向之一^[8-12]。为提高PI的加工性能并保持好的热稳定性,间氨基苯乙炔(APA)和间乙炔基邻苯二甲酸酐(PEPA)已用作封端基制备乙炔封端的PI^[13-16]。苯乙炔基封端拓宽了PI树脂的加工窗口,在发生热固化交联反应前PI低聚物分子链可熔融流动而充分浸润纤维增强材料,进一步升温至固化交联温度时,苯乙炔基发生交联反应形成网状结构,从而提高了固化树脂的热力学性能^[17-20]。用端氨基苯氧基四甲基二硅氧烷代替端氨基丙基聚硅氧烷制备的苯乙炔基封端含硅氧烷PI的加工性能优异,在380℃固化和450℃后固化后树脂的热稳定性得到提高^[21]。不同结构的炔基封端酯-酰亚胺预聚物固化后得到PI具有优异的热力学性能,炔丙基苯基醚封端PI的力学性能优于乙炔基苯基封端PI,但热稳定性较差^[22-23]。用端氨基丙基聚硅氧烷低聚物与芳香二胺的混合胺与芳香二酐缩聚后经对氨基苯基炔丙基醚(APPE)封端制备了可溶可融的端炔丙基醚聚(酰亚胺-硅氧烷),该材料的热力学性能优异^[24]。

PI在高温下可替代聚四氟乙烯(PTFE)用作摩擦工程材料^[25-27]。在PI中加入PTFE颗粒等填料可进一步提升PI基复合材料的耐磨性能,同时降低和稳定其摩擦因数^[28-31]。PTFE纤维和凯夫拉纤维混杂织物增强的苯乙炔基封端改性聚醚酰亚胺(MPEI)复合材料的力学性能高于未封端改性的聚醚酰亚胺(PEI)复合材料,苯乙炔基封端改性PEI对复合材料磨损表面裂纹的抑制作用可显著改善摩擦性能^[32]。目前,PI基复合材料在摩擦性能研究方面已有较多报道,而端炔基聚(酰亚胺-硅氧烷)经PTFE纤维增强后的摩擦性能方面的研究较少。二胺和二酐化合物结构的多样性使得研究者可对PI的分子结构进行灵活设计,因此作者选用六氟二酐(6FDA)与氨基基封端聚二甲基硅氧烷(APPS)和芳香族二胺的混合胺进行缩聚反应,用APA封端

后制备乙炔基苯基封端遥爪型聚(酰亚胺-硅氧烷),研究该树脂的加工性能及其固化物的热稳定性,并对PTFE纤维布增强该树脂复合材料的摩擦性能进行研究,以期为遥爪型聚(酰亚胺-硅氧烷)在摩擦材料中的应用提供技术依据。

1 试样制备与试验方法

试验材料包括:4,4'-二胺二苯甲烷(MDA)、4,4'-二胺二苯醚(ODA)、3,4'-ODA、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、三乙胺、乙酸酐、乙酸乙酯、无水硫酸钠和四氢呋喃(THF),均购于上海泰坦科技有限公司,分析纯;氨基丙基封端聚二甲基硅氧烷(APPS),购于上海麦克林生化科技有限公司,摩尔质量约为 $1\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;六氟二酐(6FDA),购于上海毕得医药有限公司,纯度为98%;间氨基苯乙炔(APA),购于上海倍殊生物科技有限公司,纯度为99%;PTFE编织布,购于上海昌卓塑料制品有限公司,规格为 $330\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$ 。

将由MDA、4,4'-ODA和3,4'-ODA 3种芳香族二胺衍生得到的3种乙炔基苯基封端遥爪型聚(酰亚胺-硅氧烷)(ATIS)分别命名为ATIS-1、ATIS-2和ATIS-3,其中APPS与MDA(或4,4'-ODA、3,4'-ODA)的物质的量比为7:3,封端剂使用APA。以ATIS-2为例对其合成过程进行描述,在氮气保护下,将二酐6FDA(20.0 mmol)和100 mL NMP/THF(质量比1:1)加入干燥的装有机械搅拌桨、冷凝装置和恒压滴液漏斗的三颈圆底烧瓶中,待6FDA完全溶解后,依次添加溶于30 mL THF的APPS(7.0 mmol)和溶于10 mL NMP的4,4'-ODA(3.0 mmol),并在室温下搅拌反应2 h;然后加入APA(20.0 mmol)和25 mL NMP,并将反应混合物在室温搅拌4 h,得到黏稠的深棕色端乙炔基苯基聚(酰胺酸-硅氧烷)溶液;依次添加乙酸酐(0.20 mol)和三乙胺(0.10 mol),在室温下搅拌1 h,升温到85℃下反应4 h后,自然冷却至室温;用一定量的乙酸乙酯萃取所得共聚物数次,再用无水硫酸钠对上层有机层进行除水干燥,抽滤并减压浓缩,将产物放入真空烘箱中在80℃环境下干燥4 h,得到棕色的膏状产物,收率为93%。采用上述相同的步骤,更换芳香二胺制得其他2种乙炔基苯基封端聚(酰亚胺-硅氧烷)。

采用Avance 400型核磁共振波谱仪进行氢核磁共振分析($^1\text{H NMR}$),工作频率为400 MHz,内

标为四甲基硅烷(TMS),溶剂为 CDCl_3 。采用 Nicolet iS10 型傅里叶转换红外光谱仪进行傅里叶变换红外(FTIR)分析,用 KBr 压片制样。采用 1515 型凝胶色谱分析仪进行体积排除色谱分析,以单分散聚苯乙烯为标样,得到凝胶渗透色谱(GPC)。采用 MARS III 型旋转流变仪进行流变测定,温度范围为室温至 $210\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,剪切应变速率为 0.01 s^{-1} 。采用 Q2000 型差式扫描量热分析仪进行差式扫描量热(DSC)分析,保护气体为 N_2 ,流量为 $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,温度范围为室温至 $350\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。采用 TGA-DSC1 型热重同步热分析仪进行热失重(TGA)分析, N_2 气氛,气体流量为 $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,温度范围为室温至 $900\text{ }^\circ\text{C}$,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

将适量 ATIS-1 树脂基体溶于一定量的 THF 溶液中,配制得到质量分数为 35% 的浸渍液,将其全部均匀浸渍在提前准备的 1 层尺寸为 $60\text{ mm}\times 180\text{ mm}$ 的 PTFE 纤维布上;将其放在通风橱里自然挥发 12 h 后,置于 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 环境下的真空烘箱中去除溶剂干燥 3 h 制成预浸料;将预浸料放在提前预热好的 XLB-360X350XL 型平板硫化机上热压固化,固化工艺由 DSC 曲线分析得到,压力为 2.2 MPa ,制备得到 PTFE/ATIS-1 复合材料。采用上述相同的步骤以 ATIS-2 和 ATIS-3 树脂为基体制得其他 2 种复合材料。采用 MT-4003 型摩擦磨损试验机对 PTFE/ATIS 复合材料进行高温衬垫摩擦磨损试验,运动形式为直线往复,对磨件为直径 9 mm 的 9Cr18 不锈钢球,试验压应力为 4.5 MPa ,频率为 2.5 Hz ,行程为 30 mm 。

2 试验结果与讨论

2.1 ATIS 树脂的结构

由图 1 可以看出:这 3 种遥爪型 ATIS 树脂中 APPS 和 APA 上的氢质子吸收峰位置都一致,其中化学位移在 $0\sim 0.21\times 10^{-6}$ 范围为硅氧烷主链结构($-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$)中甲基氢的质子吸收峰,化学位移在 0.57×10^{-6} , 1.70×10^{-6} 和 3.68×10^{-6} 处为 $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-$ 中的亚甲基氢质子吸收峰,化学位移在 3.10×10^{-6} 处的质子信号峰归因于 APA 中乙炔基苯基上的端炔氢($\equiv\text{C}-\text{H}$),化学位移在 4.10×10^{-6} 处的质子信号峰归因于混胺中芳香二胺 MDA 苯环间的亚甲基氢($\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ar}$)。化学位移在 $7.10\times 10^{-6}\sim 8.10\times 10^{-6}$

处为苯环上的氢质子吸收峰。根据 ^1H NMR 谱计算得到 ATIS-1 树脂结构中在位置 a, b, c, d, e, f 处的实际质子积分比为 $1:0.36:1.42:1.45:1.44:27.52$,理论值为 $1:0.3:1.4:1.4:1.4:25.62$, ATIS-2 树脂和 ATIS-3 树脂结构中在位置 a, c, d, e, f 处的实际质子积分比分别为 $1:1.41:1.39:1.46:26.95$ 和 $1:1.44:1.42:1.49:27.83$,理论值为 $1:1.4:1.4:1.4:25.62$,可以看出,ATIS 树脂结构中各质子积分比的实际值与理论值接近。

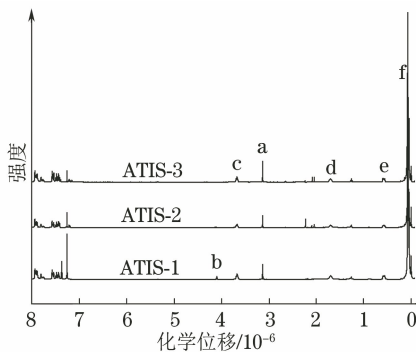


图 1 不同 ATIS 树脂的 ^1H NMR 谱

Fig. 1 ^1H NMR spectra of different ATIS resins

由图 2 可以看出,波数为 $3\ 283\text{ cm}^{-1}$ 位置处的信号峰为 $\equiv\text{CH}$ 的伸缩振动峰,由 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键伸缩振动产生的弱信号峰位于 $2\ 126\text{ cm}^{-1}$ 位置处, $1\ 781\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 725\text{ cm}^{-1}$ 位置处的强吸收峰分别为 $\text{C}=\text{O}$ 键的不对称和对称伸缩振动峰,由芳杂环上 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动产生的信号峰位于 $1\ 625\text{ cm}^{-1}$ 处。酰亚胺化后聚酰胺酸(PAA)在 $1\ 650\text{ cm}^{-1}$ (CONH 的 $\text{C}=\text{O}$)和 $1\ 560\text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}-\text{NH}$)的特征吸收峰消失,表明 PAA 通过成环脱水转化为聚酰亚胺。 $1\ 502\text{ cm}^{-1}$ 位置处的信号峰是三氟甲基结构中的 $\text{C}-\text{F}$ 伸缩振动峰。位于 $1\ 375\text{ cm}^{-1}$ 位置处的吸收峰为 $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ 键的不对称伸缩振动峰,且由骨架链 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的不对称和对称伸缩振动产生的信号峰分别位于 $1\ 101\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 027\text{ cm}^{-1}$ 处。在 800 cm^{-1} 位置处是由 APPS 主链中 $\text{Si}-\text{C}$ 伸缩振动产生的信号峰。

遥爪型 ATIS 树脂的 GPC 谱如图 3 所示,计算得到不同 ATIS 树脂的摩尔质量以及多分散系数列于表 1 中。由图 3 和表 1 可以看出,这 3 种遥爪型 ATIS 的 GPC 谱均存在相似的 2 个重叠峰,数均摩尔质量和重均摩尔质量分别处于 $1\ 210\sim 1\ 230\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $2\ 190\sim 2\ 350\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 范围,多分散系数在 $1.81\sim 1.91$ 范围。

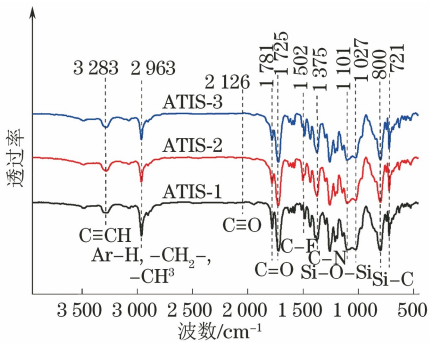


图 2 不同 ATIS 的 FTIR 谱

Fig.2 FTIR spectra of different ATIS resins

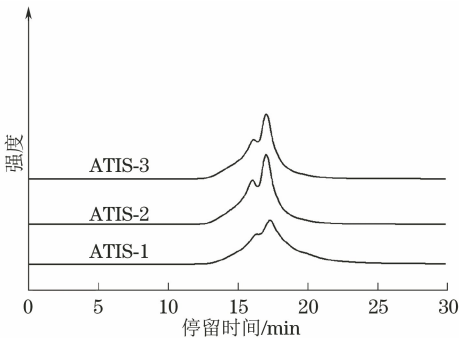


图 3 不同 ATIS 树脂的 GPC 谱

Fig.3 GPC spectra of different ATIS resins

表 1 不同 ATIS 树脂的 GPC 谱分析结果

Table 1 GPC spectrum analysis results of different ATIS resins

编号	数均摩尔质量/ (g·mol ⁻¹)	重均摩尔质量/ (g·mol ⁻¹)	多分散系数
ATIS-1	1 210	2 190	1.81
ATIS-2	1 220	2 320	1.90
ATIS-3	1 230	2 350	1.91

2.2 ATIS 树脂的加工性能

由图 4 可以看出,随着试验温度的升高,ATIS 树脂的黏度先快速下降至 15 Pa·s 左右并在一定温度范围内保持稳定,这一温度范围即为加工窗口,然后当温度升高至某一值时,树脂黏度陡然增大,这表明 ATIS 树脂发生了高温凝胶化反应,即预聚物的末端乙炔基在高温下进行了热交联固化反应。在 100~120 ℃ 范围,ATIS-3 树脂的黏度最小,且在高温处最迟发生交联反应而凝胶化。ATIS-1、ATIS-2 和 ATIS-3 树脂的加工窗口分别为 141~183,142~193,136~194 ℃,ATIS-3 树脂的加工窗口最宽。这是因为分别衍生自二苯醚二胺 4,4'-ODA 和 3,4'-ODA 的 ATIS-2 和 ATIS-3 树脂中含有柔性醚键,且 3,4'-ODA 为不对称结构,破坏了 ATIS 树脂中结构的有序度和主链间的分子作用力,受热后分

子链易运动,从而拓宽了其加工窗口,提高了其加工性能。同时,由黏度随温度变化的曲线显示出所制备的 ATIS 树脂都具备一定的熔融加工性,因此 ATIS 树脂可作为基体用来浸渍铺覆纤维布制备复合材料。

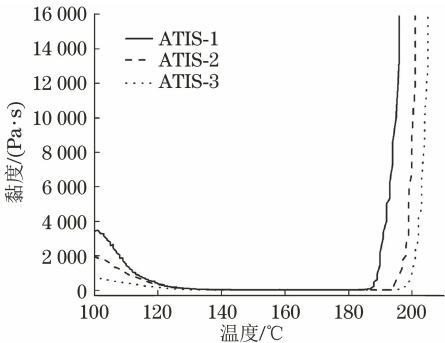


图 4 不同 ATIS 树脂的黏度-温度曲线

Fig.4 Viscosity-temperature curves for different ATIS resins

在室温环境中,ATIS 树脂在除乙醇外的普通有机非质子极性溶剂(NMP、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、乙酸乙酯以及 THF)中具有出众的溶解性,这有利于配置相应的浸渍液对 ATIS 树脂进行进一步的加工和成型。ATIS 树脂优异的溶解性可能是因为硅氧烷结构柔性基团以及 -CF₃ 单元的存在可在一定程度上打破 PI 分子趋向规整对称的排列,大大降低了刚性 PI 骨架链之间的强互相吸引作用,从而有效改善了 ATIS 树脂的溶解性。

2.3 ATIS 树脂的固化行为

由图 5 和表 2 可以看出:3 种 ATIS 树脂的 DSC 曲线均不存在熔融吸热峰,这说明 ATIS 树脂属于无定形聚合物,但是曲线中均存在一个热固化反应放热峰,这是由 ATIS 树脂中的末端乙炔基发生热交联固化反应所致;ATIS 树脂热固化反应放热峰值温度均为 250 ℃ 左右,ATIS-1 比 ATIS-2 和 ATIS-3 树脂先开始交联反应而热固化,这与黏度-温度曲线反映的结果相一致,也说明 ATIS-1 树脂的活性端基在升温过程中易于相互接触而发生反应。这 3 种遥爪型 ATIS 树脂的固化放热焓都比较高(不超过 250 J·g⁻¹),且 ATIS-1 树脂相对摩尔质量较小,单位质量中活性端基相对较多,导致固化放热焓最高;对于均以 ODA 作为芳香二胺的 ATIS-2 和 ATIS-3 树脂,ATIS-3 树脂的固化放热焓高于 ATIS-2 树脂,这是由 ODA 结构的不同所致。不对称的 3,4'-ODA 合成的 PI 链段活动能力高于对称的 4,4'-ODA^[26],含 3,4'-ODA 链段的 ATIS-3 树脂的活性端基易于相互接触而发生反应,因此在升温

过程中其起始热固化反应温度低于含 4,4'-ODA 链段的 ATIS-2 树脂,而高的热固化峰值温度和不对称的结构使 ATIS-3 树脂的固化放热焓高于 ATIS-2 树脂。根据 DSC 曲线分析确定,ATIS 树脂的固化工艺为 190 ℃×2 h+220 ℃×2 h+250 ℃×4 h。

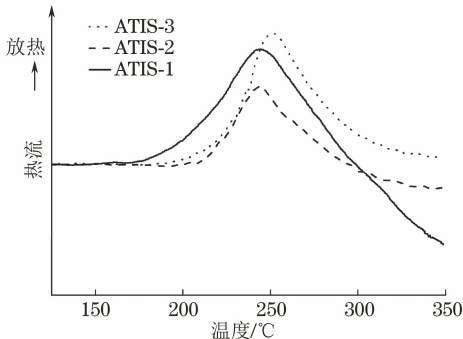


图 5 不同 ATIS 树脂的 DSC 曲线

Fig.5 DSC curves of different ATIS resins

表 2 不同 ATIS 树脂的 DSC 曲线固化反应分析结果

Table 2 DSC curve curing reaction analysis results of different ATIS resins

编号	起始反应 温度/℃	反应峰值 温度/℃	反应结束 温度/℃	放热焓/ (J·g ⁻¹)
ATIS-1	175.2	245.7	313.2	209.7
ATIS-2	190.1	243.5	317.1	109.9
ATIS-3	178.5	249.7	328.4	167.3

2.4 ATIS 固化树脂的热稳定性

由图 6 和表 3 可以看出:ATIS 固化树脂在温度低于 350 ℃时未出现明显的质量损失,且在氮气气氛下的 5% 质量损失温度均超过 440 ℃,其中 ATIS-1 固化树脂的 5% 质量损失温度达到 451 ℃,略高于 ATIS-2 和 ATIS-3 固化树脂;3 种 ATIS 固化树脂在 800 ℃时的质量残留率都在 30% 左右,这说明遥爪型 ATIS 固化树脂具有优异的热稳定性。

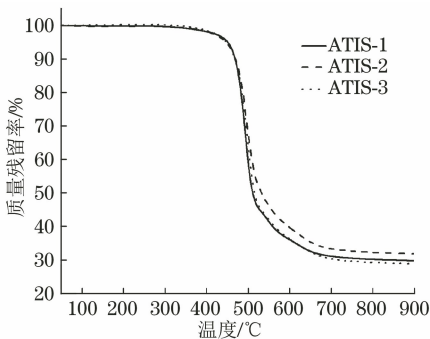


图 6 不同 ATIS 固化树脂在 N₂ 气氛中的 TGA 曲线

Fig.6 TGA curves of different cured ATIS resins in N₂ atmosphere

表 3 不同 ATIS 固化树脂在 N₂ 气氛下的 TGA 分析结果
Table 3 TGA analysis results of different cured ATIS resins under N₂ atmosphere

编号	5% 质量损失温度/℃	800 ℃时质量残留率/%
ATIS-1	451	30.2
ATIS-2	447	32.3
ATIS-3	447	29.2

2.5 PTFE/ATIS 复合材料的摩擦磨损性能

以 PTFE/ATIS-2 复合材料为例,对其摩擦磨损试验后的外观进行观察,如图 7 所示,可以发现,PTFE/ATIS 复合材料表面磨损严重,存在一条较深的磨痕凹坑,且其周围堆积了很多磨屑,表明 PTFE/ATIS 复合材料的耐磨损性能较差。由图 8 可以看出,PTFE/ATIS-2 和 PTFE/ATIS-3 复合材料在试验初期的摩擦因数均高于 PTFE/ATIS-1 复合材料,说明在主链中引入二苯醚键后提高了聚(酰亚胺-硅氧烷)的摩擦因数,且 PTFE/ATIS-2 复合材料的摩擦因数高于 PTFE/ATIS-3 复合材料,说明含有对称结构的二苯醚二胺 4,4'-ODA 对提高摩擦因数的效果更明显。随着试验时间的延长,复合材料的摩擦因数迅速降低,且 30~240 min 内保持稳定,皆低于 0.15。当试验时间超过 90 min 后,

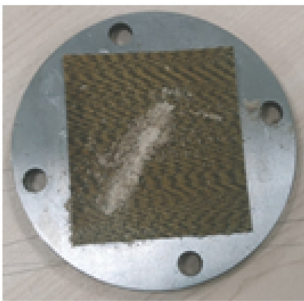


图 7 PTFE/ATIS-2 复合材料摩擦磨损后的表面形貌

Fig.7 Surface morphology of PTFE/ATIS-2 composite after friction and wear test

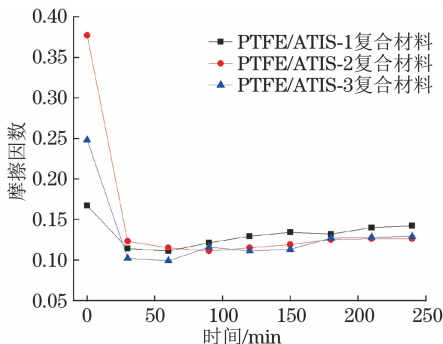


图 8 不同 PTFE/ATIS 复合材料的摩擦因数随时间的变化曲线

Fig.8 Curves of friction coefficient vs time of different PTFE/ATIS composites

PTFE/ATIS-1 复合材料的摩擦因数高于 PTFE/ATIS-2 和 PTFE/ATIS-3 复合材料,其中 PTFE/ATIS-2 和 PTFE/ATIS-3 复合材料的摩擦因数低于 0.13,而 PTFE/ATIS-1 复合材料在试验 120 min 后的摩擦因数高于 0.13。这是因为 ATIS-1 固化树脂的热稳定性(5%质量损失温度)高于 ATIS-2 和 ATIS-3 固化树脂,因此在长时间摩擦下 PTFE/ATIS-1 复合材料表面仍具有较大的粗糙度,从而表现出较大的摩擦因数。

3 结 论

(1) 3 种遥爪型 ATIS 树脂结构中各质子积分比的实际值与理论值接近;不同 ATIS 树脂在有机非质子极性溶剂中表现出优良的溶解特性,且均有 40~60 °C 的加工窗口,含不对称结构二胺二苯醚的 ATIS 树脂的加工窗口最宽。

(2) ATIS 树脂的热固化反应峰值温度在 250 °C 左右,固化放热焓都比较低(不超过 250 J·g⁻¹),含对称结构二胺二苯醚的 ATIS 树脂的固化放热焓最低;在 N₂ 气氛中 ATIS 固化树脂的 5%质量损失温度均超过 440 °C,800 °C 时质量残留率在 30%左右,说明 ATIS 固化树脂具有优异的热稳定性。

(3) 不同 PTFE/ATIS 复合材料在摩擦磨损试验初期的摩擦因数较大,其中含不对称结构二胺二苯醚的复合材料的摩擦因数最大,随着试验时间的延长,摩擦因数迅速降低至低于 0.15,且在 30~240 min 内保持稳定,当试验时间超过 90 min 后,含二胺二苯甲醚的复合材料的摩擦因数大于含二胺二苯醚的复合材料。

参考文献:

- [1] GOUZMAN I, GROSSMAN E, VERKER R, et al. Advances in polyimide-based materials for space applications[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(18): 1807738.
- [2] JI D Y, LI T, HU W P, et al. Recent progress in aromatic polyimide dielectrics for organic electronic devices and circuits[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(15): 1806070.
- [3] SHI S, YAO L, MA P, et al. Recent progress in the high-temperature-resistant PI substrate with low CTE for CIGS thin-film solar cells[J]. *Materials Today Energy*, 2021, 20: 100640.
- [4] FAVVAS E P, KATSAROS F K, PAPAGEORGIOU S K, et al. A review of the latest development of polyimide based membranes for CO₂ separations[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2017, 120: 104-130.

- [5] DENG G X, WANG Y L, ZONG X P, et al. Structure evolution in carbon molecular sieve membranes derived from binaphthol-6FDA polyimide and their gas separation performance[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, 94: 489-497.
- [6] 张栋葛, 刘尧华, 林宇, 等. 可耐受 100 Mrad^y 射线辐照电机的制备及绝缘润滑材料耐辐射性研究[J]. *机械工程学报*, 2017, 53(21): 24-30.
ZHANG D G, LIU Y H, LIN Y, et al. Development of super 100 mrad radiation durable motor and study of radiation resistance properties for related materials[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2017, 53(21): 24-30.
- [7] 段春俭, 邵明超, 李宋, 等. 极端条件下的聚酰亚胺自润滑复合材料的研究进展[J]. *中国科学: 化学*, 2018, 48(12): 1561-1567.
DUAN C J, SHAO M C, LI S, et al. The research progress in polyimide self-lubricating composites under extreme conditions[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2018, 48(12): 1561-1567.
- [8] WOZNIAK A I, YEGOROV A S, IVANOV V S, et al. Recent progress in synthesis of fluorine containing monomers for polyimides[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2015, 180: 45-54.
- [9] YANG C P, HSIAO F Z. Synthesis and properties of fluorinated polyimides based on 1, 4-bis(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy)-2, 5-di-tert-butylbenzene and various aromatic dianhydrides[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2004, 42(9): 2272-2284.
- [10] YIN D X, LI Y F, SHAO Y, et al. Synthesis and characterization of soluble polyimides based on trifluoromethylated aromatic dianhydride and substitutional diaminetriphenylmethanes [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2005, 126(5): 819-823.
- [11] FENG L Q, IROH J O. Polyimide-b-polysiloxane copolymers; synthesis and properties[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2013, 23(3): 477-488.
- [12] QI H X, WANG X L, ZHU T S, et al. Low dielectric poly(imide siloxane) films enabled by a well-defined disiloxane-linked alkyl diamine[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(26): 22143-22151.
- [13] STENZENBERGER H. Recent advances in thermosetting polyimides[J]. *British Polymer Journal*, 1988, 20(5): 383-396.
- [14] YU P, WANG Y, YU J R, et al. Novel acetylene-terminated polyimide oligomers with excellent processability and high toughness of films[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(37): 42537.
- [15] ZHOU H, LIU F, ZHANG Y S, et al. Novel acetylene-terminated polyisoimides with excellent processability and properties comparison with corresponding polyimides[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 122(5): 3493-3503.

- [16] QU C Y, HOU X, LIU C W, et al. Synthesis and properties of acetylene-terminated isoimide and imide oligomers exhibiting excellent solubility behaviors in low boiling point solvents [J]. High Performance Polymers, 2018, 30(5): 633-640.
- [17] HERGENROTHER P M, CONNELL J W, SMITH J G Jr. Phenylethynyl containing imide oligomers[J]. Polymer, 2000, 41(13): 5073-5081.
- [18] WRIGHT M E, SCHORZMAN D A, PENCE L E. Thermally curing aryl-ethynyl end-capped imide oligomers: Study of new aromatic end caps[J]. Macromolecules, 2000, 33(23): 8611-8617.
- [19] CHEN J S, ZUO H J, FAN L, et al. Synthesis and properties of novel meltable fluorinated aromatic oligoimides endcapped with 4-phenylethynylphthalic anhydride [J]. High Performance Polymers, 2009, 21(2): 187-204.
- [20] LIU B, JI M, LIN F, et al. Phenylethynyl-endcapped polymerizable monomer reactants poly(amic ester) resins for high impact-toughened carbon fiber composites [J]. High Performance Polymers, 2013, 25(2): 225-235.
- [21] LIU Y, FAN L, XU X Z, et al. Melt fluidity and thermal property of thermosetting siloxane-containing polyimide resins and their organic/inorganic hybrid characteristics[J]. Materials Today Communications, 2020, 25: 101443.
- [22] FURUTANI H, IDA J, NAGANO H. Novel soluble propargylether-terminated ester-imide prepolymers: I. Their syntheses and characteristics [J]. High Performance Polymers, 2000, 12(4): 471-479.
- [23] FURUTANI H, IDA J, TANAKA K, et al. Novel soluble ethynyl-terminated ester-imide prepolymers: Their syntheses and characteristics[J]. High Performance Polymers, 2000, 12(4): 461-469.
- [24] YE Q, YUAN Q L, HUANG F R. Preparation and properties of propargyl ether-terminated poly(imide siloxane)s and their composites[J]. High Performance Polymers, 2021, 33(3): 264-275.
- [25] SAMYN P, SCHOUKENS G, VERPOORT F, et al. Friction and wear mechanisms of sintered and thermoplastic polyimides under adhesive sliding [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2007, 292(5): 523-556.
- [26] 段春俭, 崔宇, 王超, 等. 高温条件下热固性聚酰亚胺摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2017, 37(6): 717-724.
- DUAN C J, CUI Y, WANG C, et al. High temperature tribological properties of thermosetting polyimide [J]. Tribology, 2017, 37(6): 717-724.
- [27] KUMAR R, MALAVAL B, ANTONOV M, et al. Performance of polyimide and PTFE based composites under sliding, erosive and high stress abrasive conditions [J]. Tribology International, 2020, 147: 106282.
- [28] QI H M, LI G T, ZHANG G, et al. Distinct tribological behaviors of polyimide composites when rubbing against various metals [J]. Tribology International, 2020, 146: 106254.
- [29] DEMIAN C, LIAO H L, LACHAT R, et al. Investigation of surface properties and mechanical and tribological behaviors of polyimide based composite coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 235: 603-610.
- [30] 马彦琼, 谭忠阳, 李玉杰, 等. 聚四氟乙烯和石墨对聚酰亚胺摩擦学性能的影响[J]. 高等学校化学学报, 2014, 35(12): 2720-2724.
- MA Y Q, TAN Z Y, LI Y J, et al. Tribological properties of PTFE/PEI and graphite/PEI blends[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2014, 35(12): 2720-2724.
- [31] 朱鹏, 樊冬婵, 马海燕. 聚酰亚胺基复合材料磨合期的磨损行为[J]. 机械工程材料, 2011, 35(12): 102-106.
- ZHU P, FAN D L, MA H Y. Wear behavior of polyimide composites during run-in stage[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2011, 35(12): 102-106.
- [32] HUANG T, LI T S, XIN Y S, et al. Mechanical and tribological properties of hybrid fabric-modified polyetherimide composites[J]. Wear, 2013, 306(1/2): 64-72.



中国知网
www.cnki.net

万方数据
WANFANG DATA

VIP
维普资讯

全国邮发代号: 14-53 中国连续出版物号:

ISSN 1002-2333

CN23-1196/TH

机械工程师®
MECHANICAL ENGINEER

创刊于 1969
月刊 (每月10号出版)

中国期刊方阵双效期刊;《中国学术期刊网络出版总库》全文收录;《中国学术期刊综合评价数据库》(CAJ-CDE)来源期刊;《中文科技期刊数据库CSTJ》全文收录;《中国学术期刊数据库CSPD》全文收录;《中国核心期刊(遴选)数据库》全文收录;《中国学术期刊》(光盘版)全文收录;《CAJ-CD规范》执行优秀期刊。

地址: 哈尔滨市香坊区文治头道街30号 邮编: 150040 电话: 0451-82120966 82127726 网址: www.jxgcs.com 电邮: hrbengineer@163.com jixie888@126.com

2023 征订中 邮发代号: 14-53 20元/册 240元/年 (12期)