

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.03.006

聚酰亚胺改性 TGDDM/E-51 环氧胶黏剂的制备及其性能

张志勇, 万里鹰, 周娜, 游旦, 何树娟, 邹豪

(南昌航空大学材料科学与工程学院, 南昌 330063)

摘要: 为提升环氧树脂耐热性与韧性以满足其在极端条件下长期使用的需求, 选用二官能团环氧树脂(E-51)与四官能团环氧树脂(TGDDM)复配, 通过改变二者质量比调控 TGDDM/E-51(TE)体系的交联密度, 当 TGDDM 与 E-51 的质量比为 3:7 时(TE3-7), 体系展现出最佳的综合性能, 初始分解温度($T_{5\%}$)为 368 °C, 玻璃化转变温度(T_g)为 242 °C, 拉伸韧性为 1.37 MJ/m³, 拉伸剪切强度为 10.1 MPa, 交联密度(v_c)为 2.96×10^{-3} mol/cm³。进一步引入可溶性端胺基聚酰亚胺(PI), 制备 EP-PI 体系胶黏剂。采用傅里叶变化红外光谱与非等温差式扫描量热分析研究 PI 含量变化对 TE 体系固化行为的影响, 发现 PI 的加入显著改变了体系的固化反应进程, PI 端链上的伯胺与 E-51、TGDDM 预聚体发生了界面偶联反应, 同时促进了聚酰亚胺-环氧网络的构建。系统考察不同 PI 含量对 TE3-7 体系热性能、力学性能、黏接性能的影响。当 PI 添加量为 TE3-7 质量的 2.5% 时, 改性胶黏剂表现出最优的综合性能: 拉伸强度提升至 69.3 MPa, 拉伸韧性达 1.53 MJ/m³, 同时 $T_{5\%}$ 提高至 384 °C, v_c 提升显著, 达到 3.28×10^{-3} mol/cm³, 拉伸剪切强度为 7.12 MPa。以上结果表明, PI 的引入可同时提升 TE 体系环氧胶黏剂耐热性与韧性。

关键词: 界面偶联; 耐高温; 交联密度; 胶黏剂; 聚酰亚胺

中图分类号: TQ324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)03-0047-09

Preparation and properties of polyimide-modified TGDDM/E-51 epoxy adhesive

ZHANG Zhiyong, WAN Liying, ZHOU Na, YOU Dan, HE Shujuan, ZOU Hao

(School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: To enhance the thermal resistance and toughness of epoxy resin for long-term service under extreme conditions, the crosslinking density of the TGDDM/E-51 (TE) system was first regulated by adjusting the mass ratio of the difunctional epoxy resin (E-51) to tetrafunctional epoxy resins (TGDDM). It was found that the adhesive with 3:7 of the mass ratio of TGDDM to E-51 (TE3-7 system) achieved an optimal balance among thermal stability with initial decomposition temperature($T_{5\%}$) of 368 °C, glass transition temperature (T_g) of 242 °C, tensile toughness of 1.37 MJ/m³, lap-shear strength of 10.1 MPa, and crosslinking density (v_c) of 2.96×10^{-3} mol/cm³. Subsequently, a soluble polyimide (PI) with terminal amine groups was introduced to prepare an EP-PI adhesive. The effects of varying PI content on the curing behavior of the TE system were studied using Fourier transform infrared spectroscopy and non-isothermal differential scanning calorimetry. The results revealed that the introduction of PI significantly altered the curing reaction process. Specifically, the terminal amine groups on the PI chains participated in an interfacial coupling reaction with the prepolymers of E-51 and TGDDM, concurrently promoting the construction of a EP-PI network. Furthermore, the influences of different PI contents on the thermal, mechanical, and adhesive properties of the TE3-7 system were explored. The results indicate that the modified adhesive with 2.5 wt% PI (relative to the mass of TE3-7) exhibits the best overall performance: the tensile strength increases to 69.3 MPa, the tensile toughness reaches 1.53 MJ/m³, $T_{5\%}$ rises to 384 °C, v_c increased significantly to 3.28×10^{-3} mol/cm³, and the lap-shear strength is 7.12 MPa. These findings confirm that the incorporation of PI can simultaneously improve both the heat resistance and toughness of the TE system epoxy adhesive.

Keywords: interfacial coupling; high temperature resistance; crosslinking density; adhesive; polyimide

基金项目: 中国航发贵州红林 143 厂技术项目(GK202401006), 江西省自然科学基金项目(20252BAC240403)

通信作者: 万里鹰, 副教授, 博士, 研究方向为功能高分子材料

收稿日期: 2025-12-22

引用格式: 张志勇, 万里鹰, 周娜, 等. 聚酰亚胺改性 TGDDM/E-51 环氧胶黏剂的制备及其性能[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(3): 47-55.

ZHANG Zhiyong, WAN Liying, ZHOU Na, et al. Preparation and properties of polyimide-modified TGDDM/E-51 epoxy adhesive[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(3): 47-55.

环氧树脂(EP)胶黏剂凭借其优异的黏接性、良好的化学稳定性和工艺性,在航空航天、汽车工业、风力发电以及电子封装等领域得到了广泛应用^[1-3]。然而,随着国家经济的发展与制造业产业的不断升级,对EP胶黏剂的耐热性能、阻燃性和吸湿性提出了更高要求,传统环氧树脂胶黏剂所具有的固有脆性大、耐热性不足等问题逐渐暴露出来,不足以满足极端环境下长期使用的需求^[4]。因此,在不显著降低力学性能与黏接性能的基础上,如何实现环氧树脂胶黏剂的耐热性与韧性之间的最佳平衡,已成为当前耐高温环氧树脂胶黏剂主流研究的方向之一^[5]。

目前,主要采用耐高温树脂或固化剂来对EP胶黏剂进行共混改性,如添加热塑性聚合物^[6]、功能化纳米填料^[7-8]、改性固化剂^[9]等,但这些方法往往无法同时提高热性能与力学性能。聚酰亚胺(PI)由于分子链中含有大量的苯环和酰亚胺基团,因而具有优异耐热性、力学性能及良好的“韧性”,被誉为“金字塔顶端的材料”。PI与EP进行共聚,可以增长分子链段,在EP中引入刚性的芳香环、亚胺环增加耐热性,同时柔性醚键单元等可耗散能量,实现与EP热性能与力学性能互补^[10]。Chen等^[11]通过调控聚酰亚胺酸(PAA)与环氧树脂的比例制备EP-PI互穿网络,发现适当的PAA有助于提高EP的热稳定性与力学性能。Armin等^[12]引入分子量和酰亚胺化程度更高的PAA于EP体系中,PAA-EP体系力学性能与热稳定性得到了进一步的提高。但在使用过程中,大多数热固性PI溶解性差、加工困难,难以与EP实现良好的相容性与分子级复合^[13]。而PI前驱体PAA虽与EP相容性更好,但由于亚胺化的不完全与溶剂的存在带来的相分离与塑化效应、稀释效应,限制了EP应用范围。

可溶性PI在加工过程中易于分散,能避免传统PI前驱体(如PAA)在亚胺化过程中产生的相分离、溶剂残留等问题,有利于实现分子级别的复合与性能优化,其伯胺基具有较高的反应活性,可与环氧基团发生开环反应,形成牢固的化学界面偶联,因此可与EP形成良好混合。Chen^[14]通过分别引入可溶性PI于E-51型EP(E-51)和具有更高官能度和刚性苯环结构的4,4'-二胺基二苯基甲撑四缩水甘油基EP(TGDDM)中,发现PI改善了EP的韧性,同时能提高TGDDM和E-51的力学性能与热性能,但是并未探究可溶性PI作用过程以及对EP反应进程的影响。王顺等^[15]通过结构设计,在PI分子链中引入

较大叔丁基基团,使其分子链之间难以堆叠,并将PI加入到EP中,使改性后的EP在无溶剂条件下具有良好的溶解性,同时提升了热稳定性与力学性能,但对PI与EP之间的交联密度、固化行为、拉伸剪切强度的变化情况并未进行探究。

因此本文通过引入伯胺基PI于TGDDM-E-51体系中,制备PI改性EP胶黏剂(简称EP-PI体系),并探究树脂基体官能团比例与PI含量对EP-PI体系胶黏剂综合性能与界面效应影响,确定TGDDM/E-51最佳热性能、力学性能平衡比,完善端胺基PI改性EP偶联过程,阐明微观结构形成与宏观性能(如PI含量与交联密度、韧性与拉伸剪切强度)之间的关系,同时获得热性能与力学性能更优的胶黏剂。

1 实验部分

1.1 主要原材料

TGDDM:JEH-011,工业级,浙江杭摩新材料集团股份有限公司;

E-51:工业级,山东天茂新材料科技股份有限公司;

4,4'-二氨基二苯砜(DDS):纯度98%,安徽泽升科技有限公司;

可溶性PI:TYRPC520,工业级,河南天益科技有限公司;

消泡剂(BYK-110)、分散剂(BYK-057)、流平剂(BYK-333):毕克助剂(上海)有限公司;

304不锈钢片:泰州市乐特特金属制品有限公司。

1.2 主要仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:VERTEX70,德国布鲁克有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:200F3,德国耐驰集团;

电子万能试验机:UTM2000,深圳三思纵横科技股份有限公司;

同步热分析仪:DZ-STA200,南京大展仪器有限公司;

钨灯丝台式扫描电子显微镜(SEM):ZEM15,安徽泽攸科技有限公司;

动态热机械分析(DMA)仪:Q800,美国TA仪器公司。

1.3 试样制备

通过调节四官能团TGDDM与二官能团E-51的质量比,设计了一系列具有不同交联密度的EP基础体系,探究TGDDM/E-51(TE)基体官能团比例对

其固化产物性能的影响规律。TGDDM与E-51的质量比 $[m(\text{TGDDM}):m(\text{E-51})]$ 具体设置为10:0、7:3、5:5、3:7及0:10(以EP总质量为100计)。各体系中固化剂DDS的用量依据环氧值及胺类固化剂由式(1)确定。

$$m = \frac{M_1 \times E}{n} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m 为胺类固化剂应添加质量分数; M_1 为胺类固化剂相对分子质量; n 为胺类固化剂活泼氢个数; E 为环氧树脂对应环氧值。

在此基础上,为研究PI的引入对体系性能的影响,选取综合性能最优的TE基体比例[即 $m(\text{TGDDM}):m(\text{E-51})=3:7$],进一步制备EP-PI复合体系。PI的添加量按EP总质量的质量分数设计,分别为0.5%、1.5%、2.5%、3.5%、4.5%及10%,所有体系

的详细配方列于表1。图1为EP-PI界面偶联体系的制备过程示意图。

表1 不同交联密度环氧体系胶黏剂配方

Tab. 1 Formulations of epoxy adhesive systems with different cross-linking densities

System	g			
	TGDDM	E-51	DDS	PI
TE10-0	100	0	54	0
TE7-3	70	30	54.2	0
TE5-5	50	50	43	0
TE3-7(EP-PI-0)	30	70	32.7	0
TE0-10	0	100	32	0
EP-PI-0.5	30	70	32.7	0.5
EP-PI-1.5	30	70	32.7	1.5
EP-PI-2.5	30	70	32.7	2.5
EP-PI-3.5	30	70	32.7	3.5
EP-PI-4.5	30	70	32.7	4.5
EP-PI-10	30	70	32.7	10

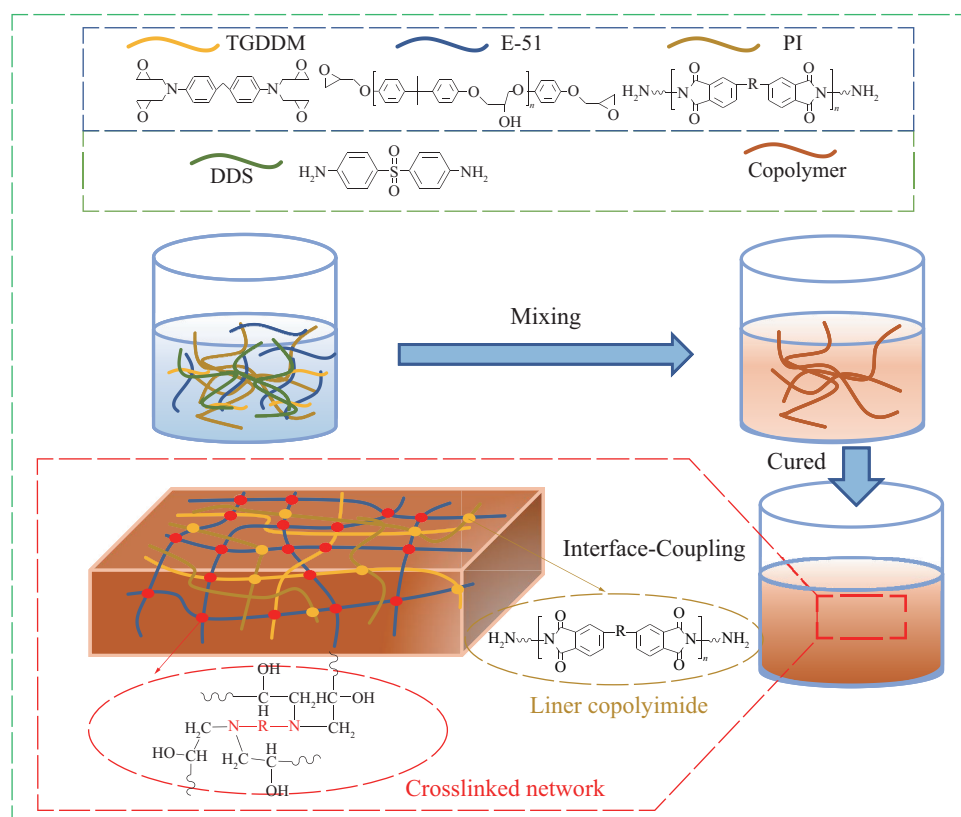


图1 EP-PI体系制备过程示意图

Fig. 1 Preparation process of the EP-PI system

胶黏剂制备过程如下:准确称量对应质量比所需的EP与PI,加入分散剂、消泡剂、流平剂,最后加入固化剂DDS,胶黏剂具体配方见表1。于130℃油浴锅中搅拌20 min直至溶液变成澄清透明棕黄色液体,随后放入110℃真空烘箱中,真空脱泡10 min,得到透明无气泡胶液,趁热倒入不锈钢磨具中,其余胶液按照国标GB/T 7124-2008要求进行搭

接试验,胶液固化工艺采用170℃/3 h+200℃/2 h+230℃/2 h。

1.4 测试与表征

FTIR测试:使用FTIR仪测试PI和PI改性EP胶黏剂官能团变化情况,分辨率为 2 cm^{-1} ,测试范围为 $3\ 750\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 。

DSC测试:采用DSC仪对TE体系胶黏剂混合物

在30~300 °C范围内进行N₂条件下的DSC测试,升温速率分别为5、10、15、20 °C/min, N₂流速60 mL/min,通过拟合方程计算胶黏剂固化工艺。对EP-PI胶黏剂在30~300 °C范围进行N₂气氛下的DSC测试,升温速率为10 °C/min。

热重(TG)分析:采用同步热分析仪进行热重分析,升温速率为20 °C/min,在N₂保护下在25~800 °C进行测试。

DMA 测试:采用DMA 仪在N₂条件下进行测试,测试温度为室温至250 °C,加热速率5 °C/min,振幅50 μm,频率1 Hz,采用三点弯曲模式。采用式(2)计算体系交联密度^[6]。

$$\nu_c = \frac{E'_c}{3RT} \quad (2)$$

式中: ν_c 为交联密度,单位10⁻³ mol/cm³;R为气体常数,取值8.314 J/(mol·K);T为玻璃化转变温度(T_g)+50 °C时的绝对温度,单位K;E'_c为T_g+50 °C时的储能模量,单位MPa。

力学性能与黏接性能测试:使用电子万能试验机测试胶黏剂的拉伸强度,测试标准为GB/T 2567-2021,试样为哑铃形,测试速率为10 mm/min。采用不锈钢钢片进行胶黏剂拉伸剪切强度测试,测试标准为GB/T 7124-2008,测试速率为2 mm/min。制样前进行前处理,将不锈钢基片超声清洗后,浸入乙醇中,用去离子水冲洗,再进行机械打磨、晾干。胶黏剂拉伸剪切强度计算见式(3)。

$$\tau = \frac{F}{S} \quad (3)$$

式中: τ 为胶黏剂拉伸剪切强度,单位MPa;F为最大载荷,单位N;S为游标卡尺测量的搭接面积,单位mm²。

断裂微观形貌测试:采用钨灯丝台式SEM观察PI改性EP的形貌变化。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

采用FTIR表征PI粉末、EP-PI胶液及其固化物结构,图2为表征结果。

PI粉末在1 773 cm⁻¹与1 720 cm⁻¹处出现了酰亚胺特征峰,表明其具备酰亚胺环结构;位于3 472 cm⁻¹和3 363 cm⁻¹处出现两个特征峰,分别对应PI结构中端伯胺基和DDS氨基(-NH₂)的伸缩振动峰;而在EP-PI固化物中位于3 000~3 500 cm⁻¹伯胺基消失,出现

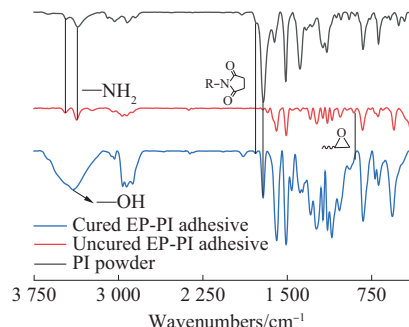


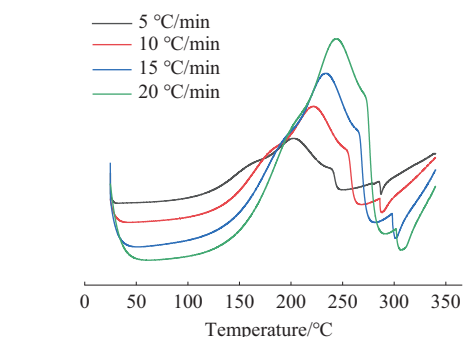
图2 EP-PI体系FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectra of EP-PI systems

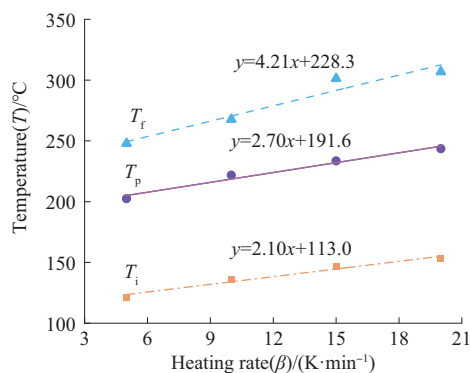
了一个宽的-OH肩峰,同时EP胶液中910 cm⁻¹对应的环氧基团特征峰消失,表明伯胺基和环氧基完全反应,PI成功接入EP体系中。

2.2 DSC 分析

图3为TE体系不同升温速率的DSC曲线和温度-升温速率(T-β)拟合曲线。其不同升温速率下的特征温度见表2。根据TE体系的曲线拟合方程来得到固化工艺,其中拟合方程截距为固化反应对应的凝胶温度、固化温度、后固化温度,结合实验经验,最终确定TE体系固化工艺为170 °C/3 h+200 °C/2 h+230 °C/2 h。



(a) DSC curves of TE systems at different heating rates



(b) T-β fitting curves

图3 TE体系不同升温速率下的DSC曲线和T-β拟合曲线

Fig. 3 DSC curves and T-β fitting curves of TE systems at different heating rates

表2 TE体系的特征温度

Tab. 2 Characteristic temperature of TE systems

Heating rate/($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	T_i	T_p	T_f
5	121.5	202.45	247.9
10	136.14	221.77	267.7
15	146.64	233.5	301.35
20	153.06	243.57	306.86

Notes: T_i is initial temperature; T_p is peak temperature; T_f is final temperature.

为深入探究端胺基可溶性PI的引入对TE体系固化行为的影响,通过非等温DSC分析了不同PI含量下EP-PI共混体系的热流曲线,并采用分峰拟合方法对重叠的固化放热峰进行解构拟合^[17],得到分析结果如图4所示。

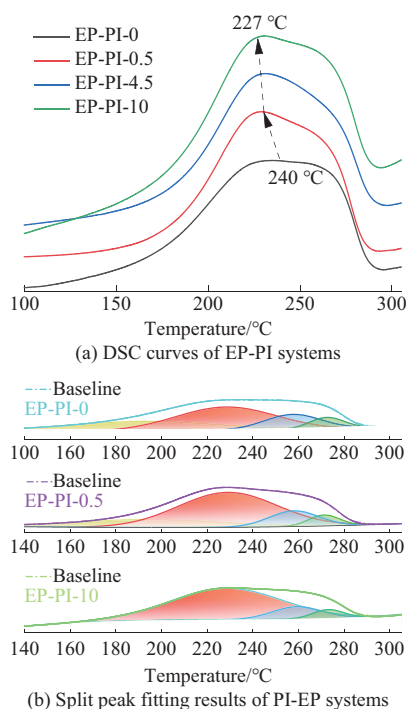


图4 不同PI含量样品的DSC曲线及其分峰拟合图

Fig. 4 DSC curves of samples with different PI contents and their split peak fitting results

随着PI含量的增加,固化放热峰逐渐向低温方向移动,且峰形发生变化,特征峰逐渐明显,形成一个细长的肩峰。当PI添加量为EP总质量的10%时,体系的特征固化峰温度从纯EP体系的240 $^{\circ}\text{C}$ 降至227 $^{\circ}\text{C}$,这一现象表明,PI的加入显著改变了体系的固化反应进程。

为了更清晰地识别不同反应阶段固化物的固化行为,对DSC曲线进行分峰拟合,拟合结果如图4b所示。对于PI添加量为0%的纯EP体系,固化放热可划分为四个子峰,分别对应E-51/DDS反应、

TGDDM/DDS反应以及各自生成的中间产物(含仲胺、羟基)与剩余环氧基团的进一步交联反应,共同形成致密的三维交联网络。随着PI的引入,拟合峰分布发生系统性变化:低温区域的子峰面积,对应曲线中黄、红色阴影部分,归属于E-51的反应显著增加,而高温区域的子峰面积,对应曲线中绿、蓝阴影部分,归属于TGDDM的后期固化相应减少。这是因为相对于DDS中的伯胺基来说,PI链端的伯胺基周围缺乏强吸电子基团如DDS中的砷基带来的拉电子效应,且受邻近PI芳香骨架的空间位阻影响较小,因此,PI端胺基上N原子的电子云密度更高,其亲核性及与环氧基团的开环反应活性显著优于DDS,起到了类似“反应促进剂”的效果,降低了初始反应能垒。同时,PI的端胺基可直接与TGDDM或E-51反应,从而引入额外的交联点,这会与原有的DDS体系所形成的交联固化网络形成协同效应,并且改变E-51与TGDDM的反应顺序与体系交联密度,最终使固化起始温度和主放热温度均向低温偏移。

通过上述分析,确定PI与TE体系固化偶联反应步骤如图5所示,具体步骤为:(1)环氧(TGDDM/E-51)与DDS上的活泼氢反应;(2)反应后形成的预聚体再与分子内环氧基团反应;(3)PI端链上的伯胺与E-51、TGDDM预聚体反应最终发生界面偶联反应。

2.3 DMA性能分析

TE、EP-PI体系DMA数据与交联密度见表3。随着E-51树脂含量的增加,TE体系 T_g 显著降低,这是由于柔性脂肪链段与双官能团的特性增加了分子链自由体积、降低了交联网络的化学交联点密度,进而显著降低了链段运动的活化能垒^[18]。

在EP-PI体系中,只有一个损耗因子($\tan\delta$)峰值温度,表明PI与EP相容性良好,无相分离现象;伯胺基与环氧基团通过化学反应成键,在PI与EP之间形成类似桥连结构,加上PI中叔丁基结构的存在,PI实现了与EP的良好界面偶联。随着PI含量的增加, T_g 并没有明显的增长趋势,PI含量为10%时 T_g 增长至249 $^{\circ}\text{C}$,对比TE3-7体系的242 $^{\circ}\text{C}$ 提升了2.9%,相较于中等交联密度 $3.28\times 10^{-3}\text{ mol/cm}^3$ 的EP-PI-2.5的241 $^{\circ}\text{C}$ 而言,提高了3.3%。这一“瓶颈效应”是因为TE体系中,DDS和TGDDM中大量的苯环存在,导致链段运动已经被限制在较高水平,

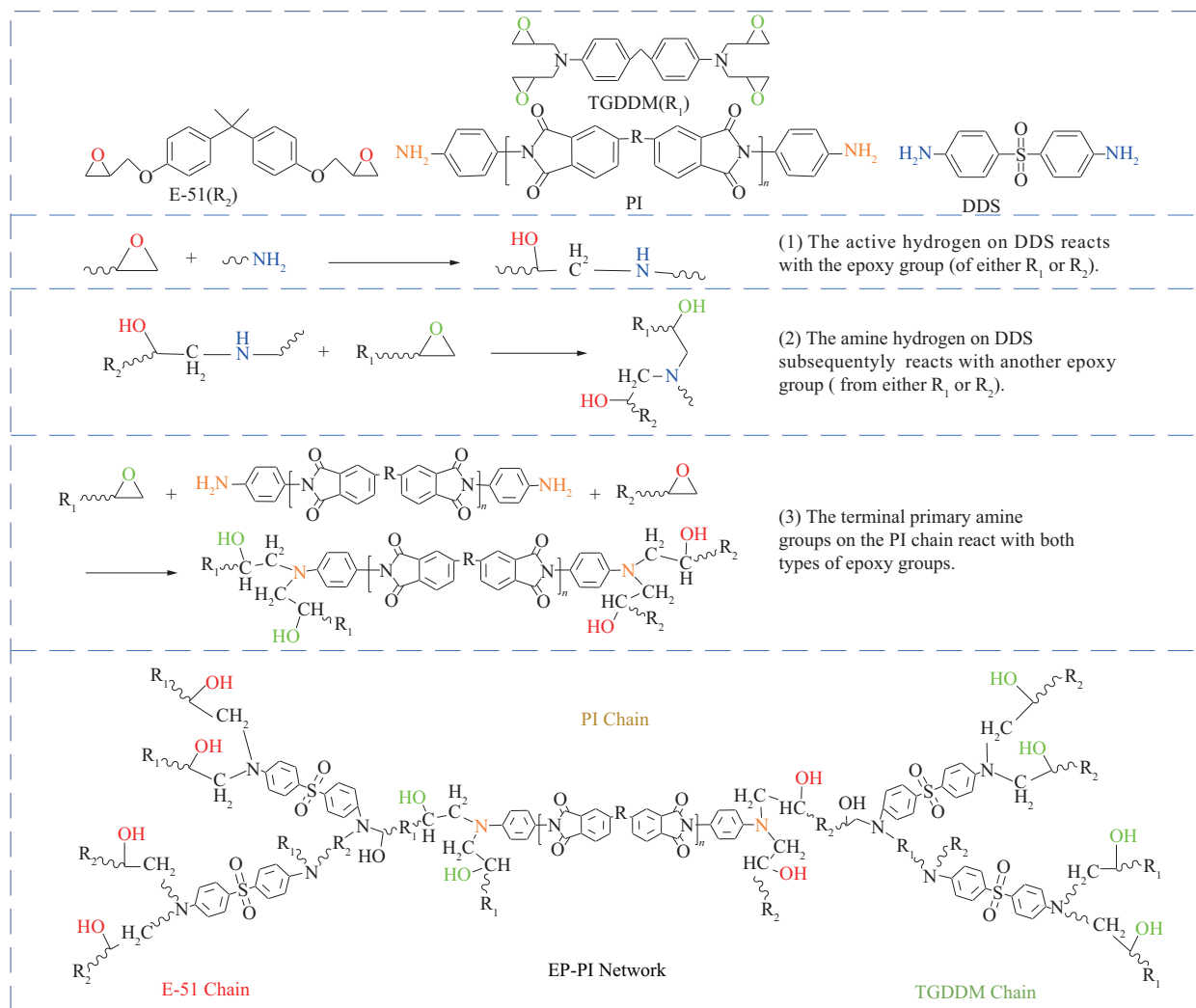


图5 PI-EP体系固化偶联反应过程示意图

Fig. 5 Schematic diagram of curing coupling reaction process of PI-EP systems

表3 TE体系、EP-PI体系DMA数据与交联密度

Tab. 3 DMA data and crosslink densities of TE and EP-PI systems

System	$T_g/^\circ\text{C}$	E'_g/MPa	T/K	$\nu_c/(10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3})$
TE0-10	220	31	543	2.29
TE3-7	242	39	565	2.96
TE5-5	249	36	572	2.86
TE7-3	264	34	587	3.22
TE10-0	277	35	600	2.33
EP-PI-0.5	243	35.0	516	2.72
EP-PI-1.5	240	31.6	513	2.47
EP-PI-2.5	241	42.1	514	3.28
EP-PI-4.5	245	47.6	518	3.68
EP-PI-10	249	68.3	522	5.25

Notes: T_g is glass transition temperature; E'_g is storage modulus at $T_g+50^\circ\text{C}$; T is Kelvin temperature; ν_c is crosslinking density.

结合DSC分析结果,PI虽参与反应,但其刚性苯环的引入却无法进一步减少自由体积,故此时的PI主要发挥类似纳米刚性填料的作用;交联密度物理意义反映的是单位体积内有效弹性链段的数量^[16],当

温度高于 $T_g+50^\circ\text{C}$ 时,EP-PI体系已为高弹态,储能模量随着PI含量的增加而显著提高,而此时对应温度下PI仍为玻璃态,模量较高且受外力作用时形变极小,从而大幅提升了EP-PI胶黏剂在高弹性区的储能模量。

2.4 TG分析

为研究交联密度变化对环氧树脂胶黏剂耐热性能影响以了解其黏接失效条件,对TE、EP-PI体系进行了热稳定性测试。图6为TG曲线,其TG分析数据见表4。

对于TE体系而言,300 $^\circ\text{C}$ 前各组质量几乎没有损失,随着E-51含量增加,体系质量损失5%、10%对应的温度 $T_{5\%}$ 、 $T_{10\%}$ 呈现上升趋势,TE10-0、TE7-3、TE5-5、TE3-7、TE0-10对应的 $T_{5\%}$ 分别为358.8、347.3、351.9、368 $^\circ\text{C}$ 以及390.9 $^\circ\text{C}$,而最大质量损失

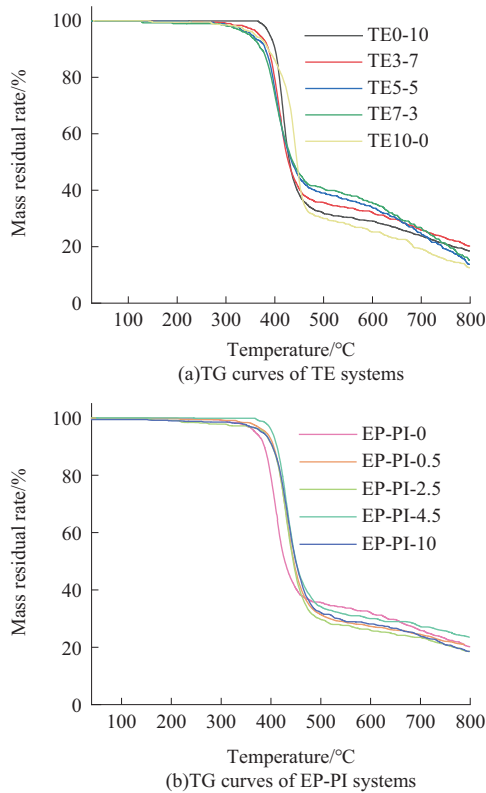


图6 TE、EP-PI体系TG曲线

Fig. 6 TG curves of TE and EP-PI systems

速率温度(T_{max})则随着E-51含量的增加而下降。这是因为TGDDM与伯胺结合后,形成的仲胺产物在高温下容易发生分子内成环、成醚等副反应,且产物耐热性更差,高温下更易分解^[9];另一方面TGDDM分子内刚性苯环结构更多、官能度更大,交联密度大于E-51,主链热稳定性更强, T_{max} 因此大于E-51。

加入PI后,EP-PI体系 $T_{5\%}$ 和 $T_{10\%}$ 以及 T_{max} 对应的分解温度均高于未加入PI的体系, T_{max} 均大于400 °C,体系700 °C残炭率高于24%,表现出良好的热稳定性。当PI含量达到4.5%时综合热稳定性最佳, $T_{5\%}$ 和 $T_{10\%}$ 以及 T_{max} 相较于PI含量为0时提升了8.9%、6.2%、5.4%,而PI含量为2.5%时对应为中等交联密度且与PI含量为4.5%时的交联密度相差不

大,其 $T_{5\%}$ 和 $T_{10\%}$ 以及 T_{max} 分别为384、403 °C以及433 °C。根据热裂解理论^[20],初始分解一般是从体系中键能最弱的键或者热稳定性最差的键开始,PI的引入一方面提高了体系中耐热芳香环的占比,另一方面根据DSC分析结果,PI会与EP反应形成额外交联点,同时与分子成环成醚反应进行竞争降低副反应发生几率,最终提升EP-PI体系热稳定性。

2.5 力学性能与表面形貌分析

图7为TE、EP-PI体系的拉伸试验结果。随E-51含量的增加,TE体系拉伸强度呈现应该是先增加后降低再增加的趋势。对拉伸应力-应变曲线进行积分,得到曲线所对应的面积,即为拉伸韧性,其变化规律与断裂伸长率类似,这是由于TGDDM相比于E-51在具有更多环氧基团的同时刚性苯环空间位阻更大,交联后具有更大的交联密度,韧性因

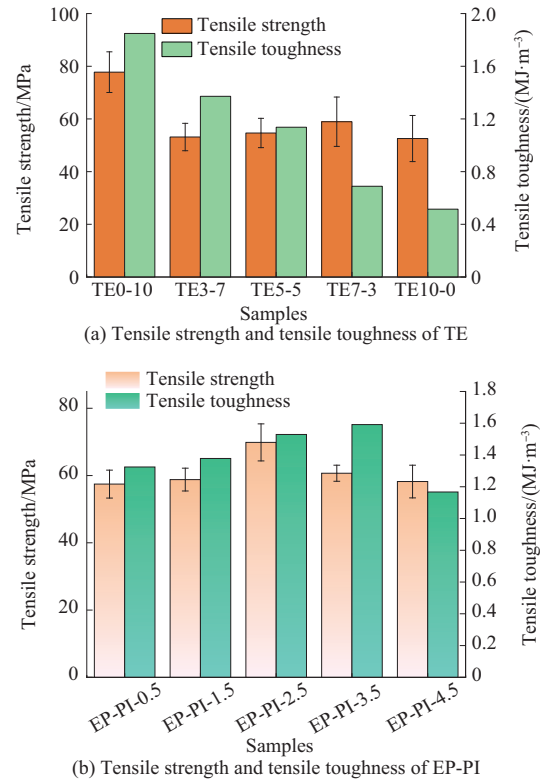


图7 TE和EP-PI体系力学性能

Fig. 7 Mechanical properties of TE and EP-PI systems

表4 TE、EP-PI体系TG分析数据

Tab. 4 TG analysis datas of TE and EP-PI systems

Items	TE0-10	TE3-7	TE5-5	TE7-3	TE10-0	EP-PI-0	EP-PI-0.5	EP-PI-2.5	EP-PI-4.5	EP-PI-10
$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	390.9	368.0	351.9	347.3	358.8	368.0	391	384	402	380
$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	400.2	389.4	380.2	371.0	384.8	389.4	408	403	411	402
$T_{max}/^{\circ}\text{C}$	404.3	410.1	412.5	419.9	432.2	410.1	431	433	432	434
$R_{700^{\circ}\text{C}}/\%$	23.5	26.0	24.9	26.5	18.6	26.0	24.8	23.2	27.5	24.0

Notes: $T_{5\%}$, $T_{10\%}$ and T_{max} are temperature with 5% mass loss, 10% mass loss and maximum mass loss rate respectively; $R_{700^{\circ}\text{C}}$ is mass residual rate at 700 °C.

此更低,这也与DMA中交联密度的分析相吻合。PI加入TE体系后,随着PI含量的增加EP-PI体系拉伸强度、拉伸韧性呈现先升高后降低的趋势。当PI添加量为EP总质量的为2.5%时,体系拉伸强度最高,为69.3 MPa,拉伸韧性为1.53 MJ/m³,相较于PI含量为0%时的52.7 MPa与1.37 MJ/m³,提升了31.5%与11.7%。一方面由于端胺基与环氧基团的反应,PI与EP形成了强化学界面偶联,使得刚性的PI链通过共价键锚定在环氧三维交联网络中,实现了应力的有效传递与分散,从而提升了拉伸强度;另一方面PI分子链中柔性的醚键,遇外力时可发生有限运动,这提供了额外的黏弹性耗能途径,提升了拉伸韧性。

对PI质量分数为0%和2.5%的组分的拉伸断面进行SEM分析,图8为所得结果。从图8可知,EP-PI体系无明显的相分离结果,再次验证了二者较好的相容性。纯EP体系出现了明显的树枝状分布,类似于河流的走向,脆性断裂特征较明显;引入PI后,分散的PI链段或微区在裂纹扩展路径上起到了钉扎点的作用,迫使裂纹发生频繁的偏转、分叉,因此延长了裂纹扩展的路径,增加了断裂消耗的能量从而表现为韧性的提升。

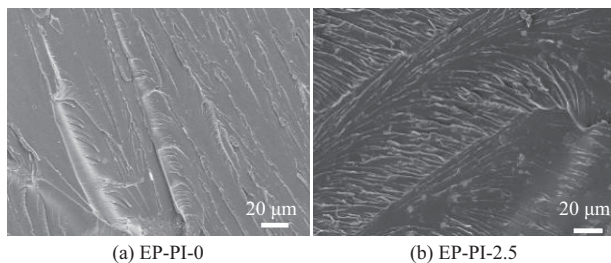


图8 EP-PI体系拉伸断面的SEM照片

Fig. 8 SEM photos of tensile cross-section of EP-PI systems

通过拉伸剪切测试,表征不同交联密度下TE、EP-PI体系黏接强度的影响,结果如图9所示。随着E-51含量的上升,拉伸剪切强度呈现为先上升后下降的趋势,符合交联密度的变化规律,当TGDDM与E-51质量比为3:7时(TE3-7),拉伸剪切强度最大,为10.1 MPa,相较于TE10-0的4.5 MPa来说,提升了124%。PI引入后,拉伸剪切强度随PI含量的增加而下降,对于拉伸性能最好的EP-PI-2.5体系来说,其拉伸剪切强度相对于EP-PI-0.5来说有所下降,从8.8 MPa降低为7.12 MPa,这是由于过高PI含量易形成团聚导致体系黏度过高、凝胶时间过短,造成最终固化网络产生缺陷或影响固化前胶液的

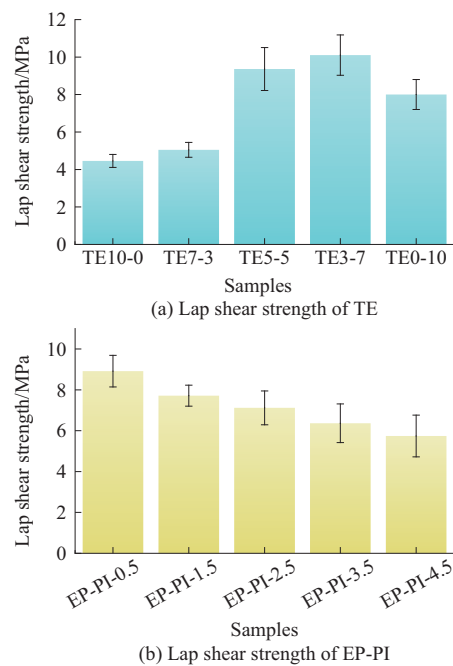


图9 TE、EP-PI体系拉伸剪切强度图

Fig. 9 Lap shear strength of TE and EP-PI

均匀,从而削弱其理论可达的本体强度^[21]。

3 结论

(1)通过非等温DSC固化动力学分析,由DSC T - β 拟合曲线确定了阶梯固化工艺(170 °C/3 h+200 °C/2 h+230 °C/2 h),采用分峰拟合与FTIR分析探究了端胺基PI与TE体系界面偶联作用、确定了二者偶联反应过程。

(2)调控四官能团(TGDDM)与二官能团(E-51)(即TE体系)的质量比,发现当 $m(\text{TGDDM}):m(\text{E-51})=3:7$ 时,体系综合性能最优,兼具良好的热稳定性($T_{5\%}=368$ °C)、较高的 T_g (242 °C)以及优异的拉伸剪切强度(10.1 MPa)。

(3)探究了不同含量的PI对TE3-7体系热性能、力学性能、黏接性能的影响。当PI添加量为EP总质量的2.5%时,材料在维持 T_g (241 °C)不下降的同时,拉伸剪切强度(7.12 MPa)与热分解温度($T_{5\%}=384$ °C)、拉伸强度(69.3 MPa)、拉伸韧性(1.53 MJ/m³)与交联密度($v_c=3.28\times 10^{-3}$ mol/cm³)达到最佳性能平衡,展现出适用于高温黏接的潜力。

参考文献

- [1] DOS REIS M Q, BANEJA M D, DA SILVA L F M, et al. Mechanical characterization of a modern epoxy adhesive for automotive industry[J]. Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering, 2019, 41(8). DOI: 10.1007/s40430-019-1844-2.

- [2] MAGGIORE S, BANEJA M D, STAGNARO P, et al. A review of structural adhesive joints in hybrid joining processes[J]. *Polymers*, 2021, 13(22). DOI:10.3390/polym13223961.
- [3] WANG D S, XIONG X H, REN R, et al. Characterization and properties of high-temperature resistant structure adhesive based on novel toughened bismaleimide resins[J]. *High Performance Polymers*, 2021, 33(5):488–496.
- [4] ZHAO L W, XU X, XIAO W B, et al. Epoxy-modified bismaleimide structural adhesive film toughened synergistically with PEK-C and core-shell polymers for bonding CFRP[J]. *Polymers*, 2023, 15(6). DOI:10.3390/polym15061436.
- [5] RUÍZ DE AZÚA O, AGULLÓ N, ARBUSÀ J, et al. Improving glass transition temperature and toughness of epoxy adhesives by a complex room-temperature curing system by changing the stoichiometry[J]. *Polymers*, 2023, 15(2). DOI:10.3390/polym15020252.
- [6] JI Y, ZHANG Y, WANG P, et al. Mechanical and thermal properties of epoxy resins modified by a novel thermoplastic-polyimide [J]. *Fibers and Polymers*, 2021, 22(1):205–212.
- [7] WANG Y, ZHANG Y Q, HU Z M, et al. Study on graphene-reinforced epoxy solvent-borne high-temperature-resistant adhesives for bonding C/C composites under extreme temperatures[J]. *Materials*, 2025, 18(17). DOI:10.3390/ma18174213.
- [8] GENG Y Z, LI H F, YAO J W, et al. Novel preparation of nano-SiO₂ core-shell hybrid inorganic-organic sizing agents for enhanced interfacial and mechanical properties of carbon fibers/epoxy composites[J]. *Composite Structures*, 2023, 319. DOI: 10.1016/j.compstruct.2023.117086.
- [9] 李游, 李传习, 郑辉, 等. 固化剂混掺对高温下CFRP板-钢板界面黏结性能的影响[J]. *复合材料学报*, 2021, 38(12):4 073–4 089.
LI You, LI Chuanxi, ZHENG Hui, et al. Effect of curing agent mixing on interfacial bond behavior of glued CFRP plate-steel plate at elevated temperature[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(12):4 073–4 089.
- [10] QU C H, LI X, YANG Z H, et al. Damping, thermal, and mechanical performances of a novel semi-interpenetrating polymer networks based on polyimide/epoxy[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(41). DOI:10.1002/app.48032.
- [11] CHEN D S, CHEN C H, WHANG W T, et al. Interpenetration networked polyimide-epoxy copolymer under kinetic and thermodynamic control for anticorrosion coating[J]. *Polymers*, 2023, 15(1). DOI:10.3390/polym15010243.
- [12] AMINI MAJD A, MORTEZAEI M, AMIRI AMRAEI I. Curing behavior, thermal, and mechanical properties of epoxy/polyamic acid based on 4,4'-biphtalic dianhydride and 3,3'-dihydroxybenzidine[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2020, 60(8): 1 917–1 929.
- [13] KADIYALA A K, SHARMA M, BIJWE J. Exploration of thermoplastic polyimide as high temperature adhesive and understanding the interfacial chemistry using XPS, ToF-SIMS and Raman spectroscopy[J]. *Materials & Design*, 2016, 109:622–633.
- [14] CHEN Q, WANG S, QIN F, et al. Soluble polyimide-reinforced TGDDM and DGEBA epoxy composites[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2020, 38(8):867–876.
- [15] 王顺, 王康宁, 陈琦, 等. 高度可溶性聚酰亚胺增韧萘型环氧树脂[J]. *工程塑料应用*, 2021, 49(6):8–15.
WANG Shun, WANG Kangning, CHEN Qi, et al. Naphthalene type epoxy resin reinforced with highly soluble polyimide[J]. *Engineering Plastics Application*, 2021, 49(6):8–15.
- [16] HUANG J R, FU P, LI W B, et al. Influence of crosslinking density on the mechanical and thermal properties of plant oil-based epoxy resin[J]. *RSC Advances*, 2022, 12(36): 23 048 – 23 056.
- [17] PENG H K, WANG Y C, ZHAN Y Q, et al. Hierarchical curing mechanism in epoxy/bismaleimide composites: Enhancing mechanical properties without compromising thermal stabilities [J]. *European Polymer Journal*, 2025, 222. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2024.113604.
- [18] SEO J, YUI N, SEO J H. Development of a supramolecular accelerator simultaneously to increase the cross-linking density and ductility of an epoxy resin[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356:303–311.
- [19] LEVCHIK S V, CAMINO G, LUDA M P, et al. Mechanistic study of thermal behavior and combustion performance of epoxy resins: I homopolymerized TGDDM[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 1995, 6(2):53–62.
- [20] CABO M, MANOJ NARENDRA P, LEE D W, et al. Improving the flame retardancy and mechanical properties of vinyl ester resins through maleated epoxidized corn oil/epoxy resin additives for sustainable thermoset composites[J]. *ACS Polymers Au*, 2025, 5(1):45–58.
- [21] YANG K M, LONG Y W, LUO J, et al. Bridging solvent-free polyamic acid and epoxy resin by Si-O-C hyperbranched polymer for enhanced compatibility, toughness and self-lubrication performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 481. DOI:10.1016/j.cej.2024.148662.