

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.06.010

基于低温热重排与苯乙炔交联的低介电聚酰亚胺树脂的制备与性能

罗丹, 王孝东, 刘泽建, 李琇廷, 赵昕, 董杰, 许青松, 张清华

(东华大学先进纤维材料全国重点实验室, 材料科学与工程学院, 上海 201620)

摘要: 高耐热热固性聚酰亚胺树脂及其透波复合材料在航空航天天线罩与高频通信器件中不可或缺, 然而传统体系在宽温域内难以同时实现低介电常数与高稳定性。为降低介电常数, 热重排生成苯并噁唑是一种有效策略, 然而其反应温度(350~500 °C)过高, 热重排产生的小分子气体在树脂固化后难以逸出, 易导致界面缺陷及热降解。本研究在苯乙炔封端聚酰亚胺中引入邻羟基酰胺结构, 利用其在280~360 °C的低温热重排转化为苯并噁唑单元, 而苯乙炔端基在370~380 °C发生交联固化, 实现了两类反应在温度窗口上的有效分离, 避免了热重排产生的小分子气体在树脂完全固化后逸出所导致的界面缺陷。通过共聚引入含邻羟基酰胺单元, 调控其含量, 系统研究了预聚物的热行为、流变性能及固化后薄膜的热稳定性、介电性能。机理研究表明, 邻羟基酰胺的热重排遵循双路径: 分子内环化脱水生成苯并噁唑结构; 亦可与相邻酰亚胺环发生分子间脱CO₂反应并形成交联节点。苯并噁唑的本征低极化率与热重排增加的链间自由体积协同作用, 显著降低介电常数。随邻羟基酰胺单元含量的增加, 所制备的固化树脂在10 Hz下介电常数从约3.6降至约3.0, 介电损耗低于0.017。当二胺单体中含邻羟基酰胺结构的二胺单体摩尔分数为60%时, 在-150~250 °C超宽温域内介电常数变化率小于1.5%, 且玻璃化转变温度高达374 °C、5%质量损失温度为519 °C, 在航空航天天线罩与高频通信透波构件中展现出重要的应用前景。

关键词: 低温热重排; 苯乙炔交联; 苯并噁唑; 低介电常数; 分子间交联

中图分类号: TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)06-0083-12

Preparation and properties of low dielectric polyimide resins based on low temperature thermal rearrangement and phenylethynyl crosslinking reactions

LUO Dan, WANG Xiaodong, LIU Zejian, LI Xiuting, ZHAO Xin, DONG Jie, XU Qingsong, ZHANG Qinghua

(1.State Key Laboratory for Advanced Fiber Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract : Thermally stable thermosetting polyimide resins are indispensable for aerospace radomes and high-frequency communication devices. However, conventional polyimides cannot combine a low dielectric constant with high stability in a wide temperature range. Thermal rearrangement to form benzoxazole is an effective strategy to lower the dielectric constant, However, the high reaction temperature (350–500 °C) makes it difficult for the small molecular gases generated during thermal rearrangement to escape after curing, leading to interfacial defects and degradation. Here, an ortho-hydroxyamide structure was introduced into phenylethynyl-terminated polyimides that undergoes a low temperature thermal rearrangement at 280–360 °C to transforms into the benzoxazole unit, while phenylethynyl end-groups were crosslinked at 370–380 °C, effectively separating the two types of reactions within the temperature window. This avoids the escape of small molecular gases generated by thermal rearrangement after the resin has completely cured, thereby preventing interface defects caused by this. By adjusting the ortho-hydroxyamide content, the thermal behavior, rheological properties of the prepolymer, as well as the thermal stability and dielectric properties of the cured film were systematically studied. Mechanistic studies reveal two pathways: intramolecular cyclodehydration to form benzoxazole, and intermo-

基金项目: 国家科技重大专项(2025ZD0613201)

通信作者: 李琇廷, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为高性能树脂

收稿日期: 2026-04-05

引用格式: 罗丹, 王孝东, 刘泽建, 等. 基于低温热重排与苯乙炔交联的低介电聚酰亚胺树脂的制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(6): 83–94.

LUO Dan, WANG Xiaodong, LIU Zejian, et al. Preparation and properties of low dielectric polyimide resins based on low temperature thermal rearrangement and phenylethynyl crosslinking reactions[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(6): 83–94.

molecular CO₂ removal reaction with the adjacent imide ring to form crosslinks. The low polarizability of benzoxazole and increased interchain free volume synergistically reduce the dielectric constant. With the increase of the content of ortho-hydroxyamide unit, the dielectric constant of the prepared cured resin decrease from 3.6 to 3.0 at 10 Hz, with the dielectric loss being less than 0.017. At a molar fraction of 60% for ortho-hydroxyamide-containing diamine monomers in total diamine monomers, the change rate of dielectric constant within the temperature range of -150 to 250 °C is less than 1.5%, and the glass transition temperature is as high as 374 °C, the 5% mass loss temperature is 519 °C, demonstrating strong potential for aerospace radomes and high-frequency communication components.

Keywords : low-temperature thermal rearrangement ; phenylethynyl crosslinking ; benzoxazole ; low dielectric constant ; intermolecular crosslinking

聚酰亚胺(PI)因其良好的热稳定性、力学性能、耐化学腐蚀性以及绝缘特性等,被广泛用于雷达天线罩、航空航天透波结构、高频通信及电子封装等领域^[1]。其中,苯乙炔封端PI(PETI)因其较宽的加工窗口、固化无小分子释放及高耐热性在低介电/低损耗应用方面展现出价值。例如,Chang等^[2]开发的LaRC™-PETI-5树脂,具有宽加工窗口和高断裂韧性,可用于超音速客机计划的高韧性透波结构件; Ghose等^[3]开发的PETI-330树脂,具有低于2 Pa·s的熔体黏度和330 °C的玻璃化转变温度(T_g),适用于树脂传递模塑(RTM)工艺制备雷达天线罩等透波部件;孟祥胜等^[4]综述了日本JAXA开发的TriA-PI系列树脂,固化后 T_g 达343 °C,已在航天领域作为耐高温透波复合材料基体使用;王献伟等^[5]开发的YHM-500树脂和NPI-550系列可溶型PETI树脂,已成功应用于超音速飞行器天线罩(窗)、介质块等透波部件。

然而随着高马赫数飞行器、精确制导及新一代雷达技术的快速发展,对作为关键透波材料基体的PI树脂提出了更为苛刻的要求,不仅需要承受高温工艺和严苛的服役环境,还必须具备更低的介电常数和介电损耗^[6]以提高透波率、降低信号反射与能量损耗,确保雷达系统的探测精度与可靠性。然而,目前常用的PI树脂,其介电常数通常在3.2~3.6^[7],难以满足新一代透波材料对低介电、高耐热及介电稳定性的需求。

根据Clausius-Mosotti方程^[8-9],PI的介电常数主要取决于单位体积内可极化基团的数量及其固有极化率。因此,降低PI介电常数的研究通常围绕两种策略展开。一是减少单位体积内高极性基团的密度,常见方法是引入多孔结构^[10]。然而,无论是通过造孔剂发泡^[11]还是直接掺入多孔填料^[12]往往都伴随着力学性能下降、孔结构难以控制等问题。二是在分子结构中引入电负性强的氟元素^[13]、或引入非共轭饱和脂肪链,或通过大体积侧基破坏分子链规

整性以增大自由体积^[14]。然而,引入刚性大体积侧基会增大加工难度,非共轭饱和脂肪链则常导致 T_g 降低或热稳定性下降,难以满足高耐热应用场景的需求。

近年来,利用可热重排结构构筑低介电材料受到广泛关注^[15-16]。如将邻羟基PI前驱体在高温下通过热重排反应转化为刚性的苯并噁唑结构,苯并噁唑环本身具有低极性、高热稳定性,且转化过程中分子链构象变化可增加自由体积,从而显著降低介电常数^[17]。然而,传统热重排反应温度较高(350~500 °C)^[18],这一温度区间已接近或超过多数热固型PI树脂的热分解起始温度,易导致材料在转化过程中发生热氧化降解。多项研究^[19]表明在邻羟基酰亚胺的热重排过程中,热重(TG)分析测得的实际质量损失率超过了由CO₂释放计算的理论值,证实高温下发生了热降解反应,这种热降解导致了力学性能的下降,如Li等^[20]制备的改性聚苯并噁唑(PBO)薄膜随邻羟基PI前驱体含量增加,热重排膜的断裂伸长率从12.97%降至3.21%,拉伸强度从35.70 MPa降至12.06 MPa。除热降解外,对于树脂基复合材料而言,树脂固化后分子链运动能力受限,在树脂固化后进行热重排反应时,其生成的小分子CO₂难以及时扩散逸出,易在界面处形成微孔或缺陷,进一步降低复合材料力学性能。为此,开发低温热重排结构成为突破上述瓶颈的关键方向。近期有研究者通过引入柔性基团提升分子链的运动能力,可以降低热重排反应温度,但同时也伴随材料耐热性能的降低,如Lu等^[21]发现引入柔性基团可以降低热重排温度,但质量损失5%温度($T_{5\%}$)较刚性体系下降。另一种常用策略是对前驱体中的羟基进行乙酰氧基官能化,通过酯化反应生成乙酸酯基团,之后在高温下该基团会热解并催化邻羟基酰亚胺发生热重排转化为PBO,但常伴随副反应、转化率不足及力学性能显著下降等问题。如Guo等^[22]提出的

乙酸酯化策略可将热重排起始温度降低约 100 °C,然而该策略涉及两步转化过程,反应路径复杂,高温处理过程中膜易发生卷曲变形,且伴随较大质量损失。Rojas-Rodriguez 等^[23]进一步证实,乙酸酯化改性后的 PI 在 450 °C 处理后拉伸强度下降约达 80%。上述策略在降低热重排反应温度的同时,分别伴随耐热性下降、反应路径复杂或力学性能劣化等问题。聚(邻羟基酰胺)(HPA)作为一种新型热重排前驱体,因其热重排能垒较低,可在不高于 350 °C 下完成转化,展现出良好的低温优势。Kushwaha 等^[24]证实 HPA 在 250 °C 即可启动转化,350 °C 实现完全转化,且力学性能优于高温热重排膜。但目前尚未见将其引入热固性树脂体系的研究报道,其在热固性基体中的反应活性、相容性及对固化动力学的影响仍有待探索。2,2-双[3-(3-氨基苯甲酰氨基)-4-羟基苯基]六氟丙烷(M-6FDAP)是一种含邻羟基酰胺的二胺单体,可通过聚合反应形成 HPA。

本研究以 PETI 树脂为基体,将 HPA 引入到热固型树脂体系中。选用 M-6FDAP 与 2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐(a-BPDA)、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)及苯乙炔封端剂 4-苯基乙炔基邻苯二甲酸酐(PEPA)共聚,制备了一系列不同 M-6FDAP 含量的 PETI 预聚物(PI-co-HPA-*x*)。其中,BAPP 单体因其分子结构中含有柔性醚键和异丙基侧基,可有效降低预聚物的熔体黏度,改善加工性能。通过调控单体比例,系统研究 M-6FDAP 含量对预聚物分子量、热行为、流变性能以及固化后薄膜的热稳定性、介电性能与力学性能的影响,旨在获得兼具良好加工性、低介电与高耐热的新型 PI 树脂体系。

1 实验部分

1.1 主要原材料

a-BPDA、BAPP、M-6FDAP、PEPA: 纯度 99%,天津众泰材料科技有限公司;

N-甲基吡咯烷酮(NMP,纯度 99.5%)、无水乙醇(纯度 99.5%)、异喹啉(纯度 97%)、甲苯(纯度 99.5%): 国药集团上海化学试剂公司;

N,N-二甲基乙酰胺(DMAc): 纯度 98%,江苏奥神新材料科技有限公司。

1.2 仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nicolet iS50,美国 Thermo Fisher Scientific 公司;

核磁共振波谱(NMR)仪: AVANCE III HD 600 MHz,美国 Bruker 公司;

热重(TG)分析仪: NETZSCH TG 209 F1 Iris,德国 NETZSCH 公司;

广角 X 射线衍射(XRD)仪: Rigaku D/max-2550VB+/PC,日本 Rigaku 公司;

动态热机械分析(DMA)仪: TA Q800,美国 TA Instruments 公司;

电子万能材料试验机: Instron 5969,美国 Instron 公司;

宽频介电阻抗谱仪: Novocontrol concept 40,德国 Novocontrol 公司;

凝胶色谱(GPC)仪: ACQUITY APC System,美国 Waters 公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Q2000,德国 NETZSCH 公司;

高温旋转流变仪: MCR 702e MultiDrive,奥地利 Anton Paar 公司;

热重-红外-气相色谱质谱(TG-FTIR-GC/MS)联用分析仪: TGA/STA8000-FTIR-GCMS-ATD,美国 PerkinElmer 公司。

1.3 PI-co-HPA-*x* 预聚物及 PI-co-PBO-*x* 固化薄膜的制备

PI 树脂预聚物通常由二酐与二胺缩聚制备,本工作中,邻羟基酰胺 HPA 结构由 M-6FDAP 引入,HPA 经高温热处理得到 PBO 结构,苯乙炔封端由 PEPA 引入。固定二酐(a-BPDA)与封端剂(PEPA)的物质的量不变,逐步调整二胺单体中 M-6FDAP 与 BAPP 的物质的量比,从 0:100 逐步增加至 100:0,分别对应 M-6FDAP 占二胺总物质的量的 0%、10%、20%、40%、60% 和 100%,即 R1(含 M-6FDAP 链段)与 R2(含 BAPP 链段)物质的量比=0:100、10:90、20:80、40:60、60:40、100:0,制备了一系列 PI-co-HPA-*x* 预聚物。合成路线如图 1 所示,预聚物的具体组成见表 1。以 PI-co-HPA-60 预聚物为例,在氮气氛围下,称取 BAPP (8.21 g, 0.02 mol) 和 M-6FDAP (18.14 g, 0.03 mol) 和 NMP (100 g) 加入到三颈烧瓶中,经机械搅拌溶解后,再加入 a-BPDA (11.77 g, 0.04 mol),反应 12 h 后,再加入 PEPA (4.97 g, 0.02 mol) 继续反应 12 h,之后在聚合液中加入 10 mL 甲苯作为水共沸剂,几滴异喹啉作为催化剂,使用一步法升温到 190 °C 环化 10 h,反应结束后将聚合液

边搅拌边倒入装有去离子水的烧杯中,沉淀为黄色固体,之后抽滤得到黄色粉末,并在80℃的真空烘箱中干燥12 h,得到PI-co-HPA-60预聚物,其中R1

与R2的物质的量比为60:40。PI(PI-co-HPA-0)、PI-co-HPA-10、PI-co-HPA-20、PI-co-HPA-40、PI-co-HPA-100预聚物按同样方法制备。

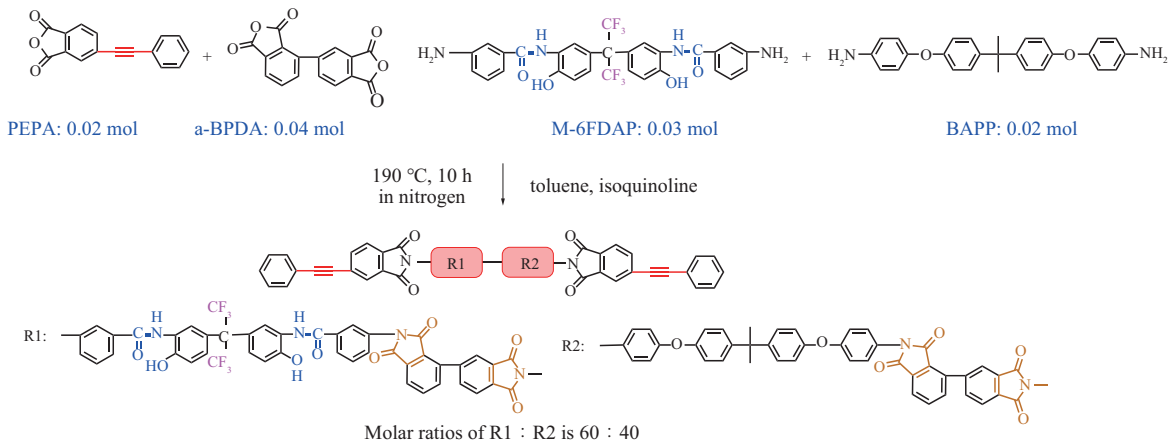


图1 PI-co-HPA-60预聚物的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of PI-co-HPA-60 prepolymer

表1 PI-co-HPA-*x*预聚物的组成

Tab. 1 Composition of PI-co-HPA-*x* prepolymer

Samples	Amount of substance for monomers/mol			
	a-BPDA	M-6FDAP	BAPP	PEPA
PI	0.04	0	0.05	0.02
PI-co-HPA-10	0.04	0.005	0.045	0.02
PI-co-HPA-20	0.04	0.01	0.04	0.02
PI-co-HPA-40	0.04	0.02	0.03	0.02
PI-co-HPA-60	0.04	0.03	0.02	0.02
PI-co-HPA-100	0.04	0.05	0	0.02

将上述PI-co-HPA-*x*预聚物粉末溶解于DMAc中,得到PI-co-HPA-*x*树脂溶液,将溶液过滤后流延在玻璃板上,并在80℃的真空烘箱中干燥6 h得到固体薄膜,然后将固体薄膜放入高温真空烘箱缓慢加热至320℃保温30 min,再升温到370℃保温1 h,之后自然冷却至室温,最后剥离得到棕黑色的PI-co-PBO-*x*固化树脂薄膜。

1.4 测试与表征

FTIR 表征:采用衰减全反射FTIR(ATR-FTIR)对样品的化学结构进行表征,扫描范围4 000~400 cm^{-1} ,分辨率4 cm^{-1} ,扫描次数32次。原位升温FTIR(in situ FTIR)用于追踪样品在固化过程中的结构演变。使用同一台FTIR仪,外接变温透射附件,将预聚物粉末制成KBr压片,置于加热装置中,从室温快速升温至280℃,然后以5℃/min升至320℃并恒温30 min,再以5℃/min升至370℃恒温1 h。在升温及恒温过程中采集FTIR谱,扫描参数同上。

NMR 表征:使用NMR仪对样品进行核磁共振

氢谱($^1\text{H-NMR}$)及核磁共振碳谱($^{13}\text{C-NMR}$)测试,四甲基硅烷为内标,溶剂为氘代二甲基亚砜。

溶解度测试:取1 g预聚物粉末,加入不同质量的NMP或DMAc,60℃加热1 h,以完全溶解时溶质占溶液总质量的质量分数表示溶解度。

TG 分析:测试样品的热稳定性,测试范围30~800℃,氮气氛围,升温速率10℃/min。

XRD 表征:表征聚合物的链段堆积结构,射线源为Cu/K α 反射靶($\lambda=0.154$ nm),扫描范围5°~60°。

DMA 表征:测试薄膜储能模量(E')和损耗因子($\tan\delta_{\text{DMA}}$),扫描频率1 Hz,温度范围30~450℃,升温速率5℃/min。

力学性能测试:按照GB/T 1040.3-2006测定薄膜的力学性能,矩形薄膜样品尺寸20 mm×5 mm,拉伸速率10 mm/min,每组测试5~10个样品。

介电性能测试:测定薄膜的相对介电常数(ϵ_r)和介电损耗($\tan\delta_{\text{die}}$),频率范围1~10⁶ Hz,测试前对样品进行喷银处理。

GPC 测试:测定样品的分子量及其分布,以色谱级四氢呋喃为洗脱剂,样品溶于同级别四氢呋喃中配制成2 mg/mL的溶液。

DSC 测试:测定样品的 T_g 、热重排及交联反应焓变,升温速率10℃/min,测试范围室温至500℃,氮气气氛。

高温旋转流变仪测试:测定样品的熔体黏度,震荡模式,升温速率5℃/min,测试范围100~500℃。

热重-质谱(TG-MS)分析:采用TG-FTIR-GC/MS联用仪分析样品加热过程中释放的小分子气体,测试范围室温至800℃,升温速率10℃/min,氮气氛围。

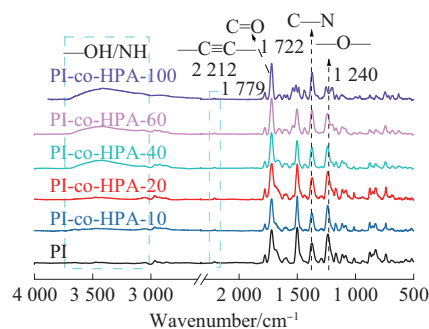
2 结果与讨论

2.1 PI-co-HPA-*x* 预聚物的结构表征与分子量、溶解性

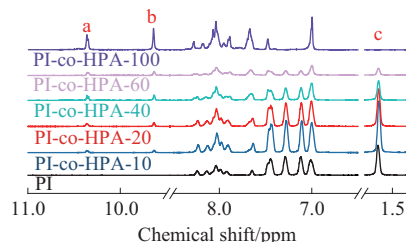
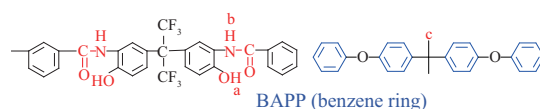
采用ATR-FTIR对PI-co-HPA-*x*预聚物的结构进行表征。如图2a所示,所有样品在1779 cm⁻¹和1722 cm⁻¹处分别出现酰亚胺环中羰基的反对称与对称伸缩振动吸收峰,1378 cm⁻¹处出现酰亚胺环中C—N键的伸缩振动峰。同时,所有预聚物在2212 cm⁻¹处均出现苯乙炔基C≡C键的伸缩振动峰。对于共聚样品,在3000 cm⁻¹以上出现归属于羟基和酰胺N—H的宽吸收峰,且该峰强度随M-6FDAP单体含量的增加而逐渐增强,而未引入该单体的PI样品则无此峰。相反,除了PI-co-HPA-100,所有样品在1240 cm⁻¹附近均显示BAPP结构中C—O—C键的特征吸收峰,表明系列PETI齐聚物的成功合成。

¹H-NMR进一步确认了系列预聚物的化学结构。如图2b所示,所有样品在化学位移(δ)=9~7.0处均出现多个芳香环质子信号。引入邻羟基酰胺结构的样品,在δ=10.4、9.6处分别出现羟基质子与酰胺N—H质子的特征峰,且其强度随着M-6FDAP含量的提升而逐渐增强,而未引入该单体的PI样品则完全缺失,证明邻羟基酰胺基元的成功合成。此外,BAPP结构单元中异丙基的甲基质子信号(δ=1.6,单峰)存在于除了PI-co-HPA-100的样品中,且该信号随M-6FDAP含量增加而阶梯式减弱,证明了共聚结构的成功制备。

进一步通过GPC对预聚物分子量及其分布进行了表征。表2为不同M-6FDAP含量的PI预聚物的分子量及其分布数据。由表2可知,所有样品的



(a) ATR-FTIR spectra



(b) ¹H NMR spectra

图2 PI-co-HPA-*x* 预聚物的结构表征

Fig. 2 Structural characterization of PI-co-HPA-*x* prepolymer

实际数均分子量(M_n)均在4300~5000范围内,与理论值(约4500)接近,且多分散性指数(PDI)介于1.6和1.8之间。值得注意的是,实测 M_n 大部分略高于理论值,这可能是由于GPC以聚苯乙烯为标样,而本体系刚性链段与标样构象存在差异所致,并不影响分子量分布的整体可控性^[25-26],此外,还测试了预聚物在NMP和DMAc这样的极性非质子溶剂中的溶解性,如表2所示,所有预聚物的溶解度都大于45%,随着M-6FDAP含量的提升,溶解度进一步提升到50%以上,这是因为极性的邻羟基基团有利于提高预聚物在极性溶剂中的溶解性,从而改善了预聚物的加工性,有利于通过浸渍固化工艺制备性能优异的树脂基复合材料。

表2 PI-co-HPA-*x* 预聚物的分子量及其分布与溶解度

Tab. 2 Molecular weight, distribution, and solubility of PI-co-HPA-*x* prepolymer

Samples	Solubility/%		Theoretical M_n /(g·mol ⁻¹)	GPC		
	NMP	DMAc		M_n /(g·mol ⁻¹)	M_w /(g·mol ⁻¹)	PDI
PI	>45	>45	3 544	4 493	8 161	1.817
PI-co-HPA-10	>45	>45	3 641	4 689	8 390	1.791
PI-co-HPA-20	>50	>50	3 738	4 733	8 331	1.760
PI-co-HPA-40	>50	>50	3 932	4 923	8 438	1.714
PI-co-HPA-60	>50	>50	4 126	4 737	8 350	1.765
PI-co-HPA-100	>50	>50	4 514	4 344	7 121	1.639

Notes: M_n is number-average molecular weight; M_w is weight-average molecular weight; PDI is polydispersity index.

2.2 热重排反应与固化交联反应机理研究

为明确后续热重排反应与苯乙炔固化交联的适宜工艺条件,需考察预聚物在升温过程中的物理化学变化,进而系统研究其升温过程中的热重排反应历程与交联网络构筑机理。图3a与表3展示了预聚物的DSC曲线及特征参数。随着M-6FDAP单体含量的增加,预聚物的 T_g 从PI的217℃逐渐上升至PI-co-HPA-100的261℃,归因于M-6FDAP中羟基与酰胺/酰亚胺羰基形成的分子间氢键增强链刚性,

限制了链段运动^[27]。此外,在350~450℃处所有预聚物均出现一个放热峰,该峰归属于苯乙炔端基的交联固化放热反应^[28]。进一步对图3a中的放热焓进行积分,并计算单位PEPA官能团的反应焓变(C 值)。理论上 C 值应为常数,然而实测发现, C 值随M-6FDAP含量增加而逐渐降低。同时,共聚比例超过20%的样品在320~350℃处出现一个明显的吸热峰。由于邻羟基酰胺结构的热重排反应为吸热过程^[29],其部分抵消了交联固化所释放的部分热量,

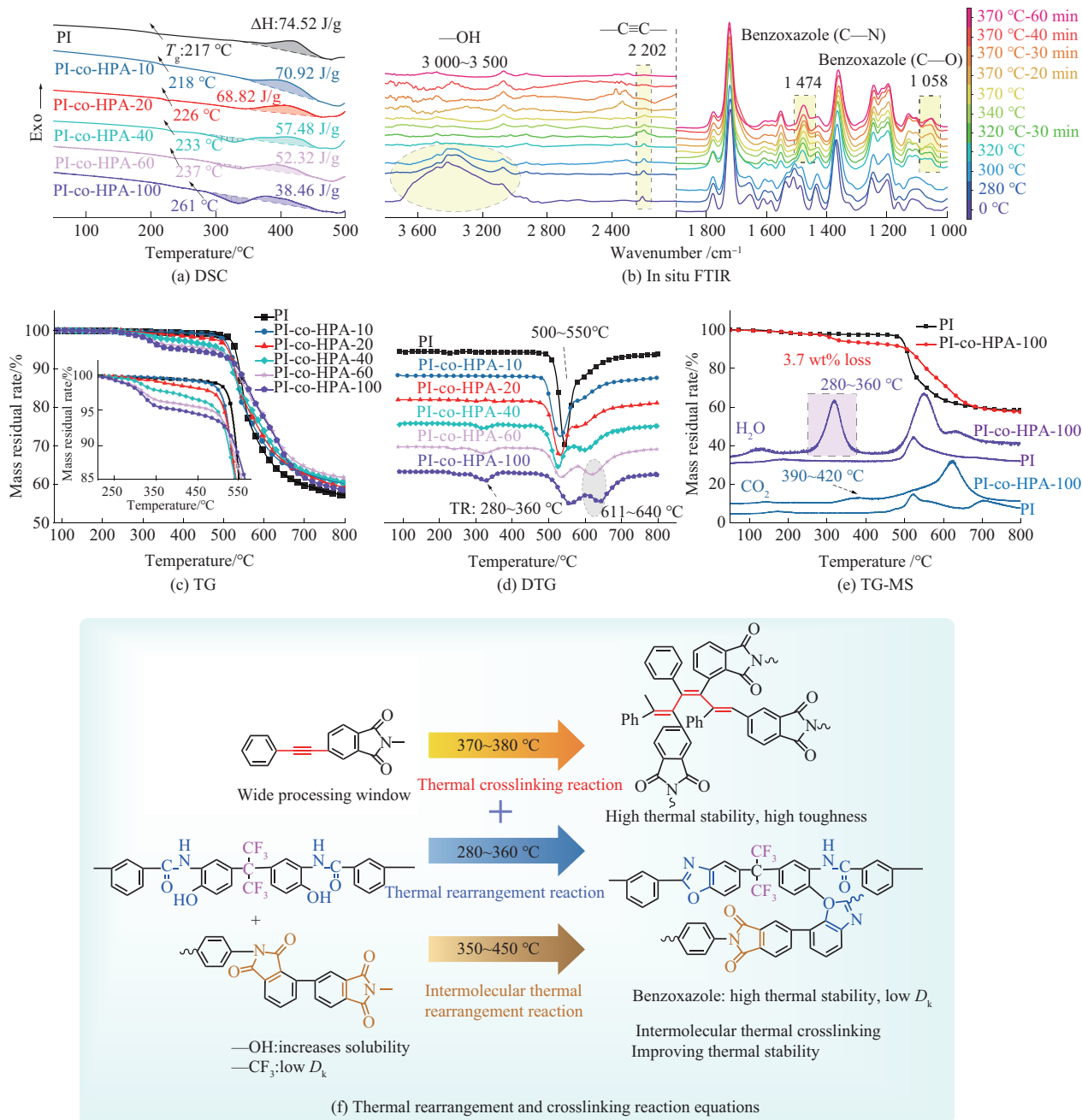


图3 PI-co-HPA-x 预聚物的热性能、固化过程结构演变及热重排交联机理

Fig. 3 Thermal properties, structural changes during curing, and thermal rearrangement and crosslinking mechanisms of the PI-co-HPA-x prepolymer

表3 PI-co-HPA-x预聚物的热性能和热重排(280~360 °C)转化率

Tab. 3 Thermal properties and thermal rearrangement (280~360 °C) conversion rates of PI-co-HPA-x prepolymer

Sample	$T_g/^\circ\text{C}$	PEPA content/ (mmol·g ⁻¹)	HPA content/ (mmol·g ⁻¹)	$\Delta H/$ (J·g ⁻¹)	$C/(\text{J}\cdot\text{mmol}^{-1})$	TML/%	AML/%	$f/[\%(\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1})^{-1}]$	$\alpha/\%$
PI	217	0.445 1	0	74.52	167.4				
PI-co-HPA-10	218	0.426 5	0.275	70.92	166.3	0.49	0.41	1.49	83.7
PI-co-HPA-20	226	0.422 6	0.535	68.82	162.9	0.96	0.83	1.55	86.5
PI-co-HPA-40	223	0.406 3	1.017	57.48	141.5	1.83	1.68	1.65	91.8
PI-co-HPA-60	237	0.422 2	1.454	52.32	124.0	2.62	2.59	1.78	98.8
PI-co-HPA-100	261	0.460 4	2.215	38.46	83.5	3.99	3.36	1.52	84.2

Notes: T_g is glass transition temperature; ΔH is enthalpy change; C is $\Delta H/(\text{PEPA content})$; TML is the theoretical mass loss; AML is actual mass loss; f is $(\text{AML})/(\text{HPA content})$; α is $(\text{AML})/(\text{TML})\times 100\%$.

且M-6FDAP含量越高,吸热效应越强,表观放热焓值降低,C值相应减少。这表明热重排与苯乙炔固化在升温过程中热效应重叠,其有效降低了固化放热焓值,有利于缓解固化过程中的热应力。

采用in situ FTIR测试对树脂在模拟固化工艺下的化学结构变化进行追踪。如图3b所示,位于2 200 cm⁻¹附近的苯乙炔基C≡C伸缩振动峰随温度升高逐渐减弱,并于370 °C保温1 h后完全消失,证实树脂实现了完全交联固化。归属于M-6FDAP中—OH与酰胺N—H的宽吸收峰(3 000~3 500 cm⁻¹)自280 °C起逐渐减弱,并在320 °C恒温30 min后基本消失。与此同时,在1 450~1 500 cm⁻¹处出现苯并噁唑环C—N键的特征吸收峰,在1 050 cm⁻¹附近出现C—O键吸收峰,表明邻羟基酰胺结构已完全转化为苯并噁唑结构。

TG测试用于量化热重排过程的质量变化,如图3c所示,所有添加M-6FDAP单体的样品的TG曲线在相应温度范围内均呈现明显的失重台阶,且失重量随M-6FDAP添加比例的增加而递增。进一步对TG曲线的一阶导数(图3d的DTG曲线)分析可知,热重排失重主要发生在280~360 °C区间内,这也与in situ FTIR的结果一致。邻羟基酰胺基团的热重排反应为脱去一分子水生成苯并噁唑结构,为此计算了各预聚物的理论热失重率,并引入两个参数: f (每毫摩尔理论邻羟基单元在热重排中实际脱除的水分子质量百分数)和 α (热重排转化率)。如表3所示,动态升温条件下实际热失重略低于理论值,这可能是由于连续升温过程中反应时间较短,热重排反应动力学受限所致。

相比之下,本研究的等温固化工艺(320 °C恒温30 min+370 °C恒温1 h)为热重排提供了更充分的反应时间,有利于实现完全转化。各样品 f 值总体较

为接近,证明TG分析所测失重主要源于目标脱水反应,排除了其他热分解过程的显著干扰。此外,DTG曲线中还可观察到两个高温失重台阶:550 °C处的失重对应PI主链的分解,640 °C处的失重则随M-6FDAP添加比例增加而愈发明显,归属于热重排产物苯并噁唑的分解,进一步佐证了苯并噁唑结构的成功生成。

进一步采用TG-MS联用技术对比分析了PI-co-HPA-100与PI预聚物在加热过程中的小分子释放行为,以直接验证热重排产物。如图3e所示,PI-co-HPA-100在热重排反应温度区间附近检测到明显的H₂O离子流信号,证实邻羟基酰胺重排过程中有水分分子释放,其热失重约为3.7%,与理论值接近。意外的是,PI-co-HPA-100在390 °C附近还出现一个CO₂信号峰,推测可能归因于部分未反应的羟基与相邻分子链上酰亚胺环的羰基发生亲核加成,释放CO₂并生成苯并噁唑结构;该反应的占比较低,但为树脂提供了额外的交联位点。不含M-6FDAP的PI样品在相同温度范围内未检测到H₂O或CO₂信号。两种样品在550 °C以上均出现显著的H₂O、CO₂等信号,对应于树脂主链的热分解。

因此,本研究所设计的邻羟基酰胺改性PETI树脂在高温下的反应过程如图3f所示。邻羟基酰胺单元在280~360 °C经历分子内环化脱水,转化为苯并噁唑结构。此外,少量未反应的邻羟基在约390 °C与相邻分子链上的酰亚胺环发生亲核加成反应,同样生成苯并噁唑基元,同时释放CO₂并形成额外的分子间交联位点。与此同时,苯乙炔端基在370~380 °C通过三聚环化或自由基链增长反应发生交联固化,形成刚性的三维网络结构。两个反应具有温度选择性,为分步固化工艺设计提供了明确的温度窗口,且存在少量的温度重叠区,由于热重排

吸热部分抵消交联放热,有利于缓解热应力。

2.3 固化后 PI-co-PBO-*x* 树脂的结构表征

基于上述预聚物的结构特征与固化反应机理,进一步采用旋转流变仪考察预聚物熔体流变行为,以明确树脂的热加工窗口与固化工艺参数。如图4a所示,所有样品的黏度曲线均呈现典型的“先降后升”特征:升温初期分子链热运动加剧,黏度下降至最低点,该区域对应最佳加工温度;之后交联反应占主导,黏度开始上升。不同 M-6FDAP 添加比例对黏度随温度的变化影响显著。二胺单体中 M-6FDAP 物质的量分数 $\leq 40\%$ 时,最低黏度出现在 $290\sim 310\text{ }^{\circ}\text{C}$; $320\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 区间热重排反应启动,刚性苯并噁唑结构的生成及反应吸热效应共同限制链段运动,推动黏度进一步增大;待温度达到临界值,苯乙炔交联占主导,黏度急剧上升至峰值。二胺单体中 M-6FDAP 物质的量分数进一步增加至 60% 及以上时,最低黏度对应的温度明显向高温区移动($> 350\text{ }^{\circ}\text{C}$),且最低黏度值升高。这可能是由于 M-6FDAP 单元的羟基和酰胺基团形成强分子间氢键,且其分子骨架较含柔性醚键的 BAPP 单元具有更高刚性,分子链间作用力增强、链段运动能力降低^[30]。值得注意的是,超过最低黏度温度后,PI 与 PI-co-HPA-10 中甚至出现黏度短暂下降(图中蓝色区域),推测为苯乙炔交联放热导致局部温度骤升,瞬时增强链段运动能力所致;而 PI-co-HPA-60 与 PI-co-HPA-100 未见此现象,可能是高含量下热重排反应吸热效应显著增强,且刚性苯并噁唑结构比例增大,二者协同掩盖了交联放热对黏度的短期扰动。待交联反应基本完成(约 $380\text{ }^{\circ}\text{C}$),黏度均迅速上升至最大值。

进一步对完全固化后的树脂薄膜进行 FTIR 表征。图4b为固化后 PI-co-PBO-*x* 树脂的 FTIR 谱图,所有固化树脂在 $2\,200\text{ cm}^{-1}$ 处归属于苯乙炔端基 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键的特征吸收峰已完全消失,表明交联反应已经完成。同时,在 $1\,779\text{ cm}^{-1}$ 与 $1\,718\text{ cm}^{-1}$ 处仍可见酰亚胺环中羰基的反对称与对称伸缩振动峰, $1\,378\text{ cm}^{-1}$ 处存在酰亚胺环 $\text{C}-\text{N}$ 键的伸缩振动吸收峰,说明酰亚胺结构在固化过程中保持稳定。对于含热重排结构的样品,在 $1\,450\sim 1\,500\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现了苯并噁唑环中 $\text{C}-\text{N}$ 键的特征吸收,并在约 $1\,050\text{ cm}^{-1}$ 处可见 $\text{C}-\text{O}$ 键的振动峰。以上结果表明,邻羟基酰胺结构已成功转化为苯并噁唑单元。

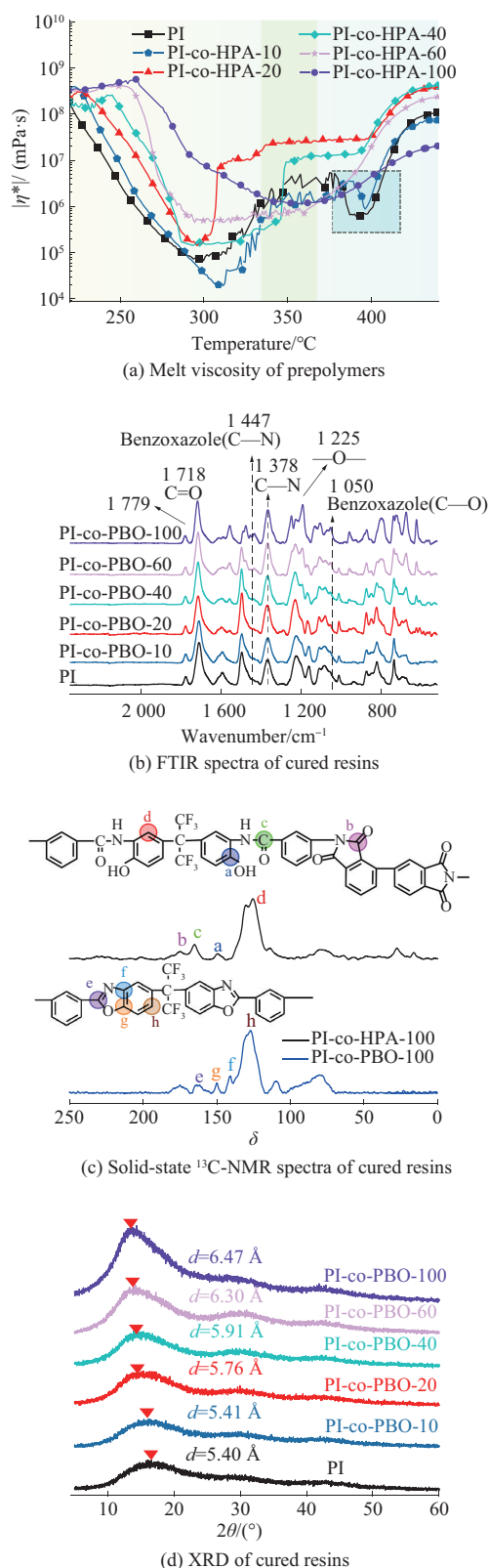


图4 预聚物 PI-co-HPA-*x* 的熔体流变行为及固化 PI-co-PBO-*x* 树脂的化学结构与聚集态结构表征

Fig. 4 Melt rheological behavior of the PI-co-HPA-*x* prepolymer, and chemical structure and aggregated state structure characterization of the cured PI-co-PBO-*x* resins

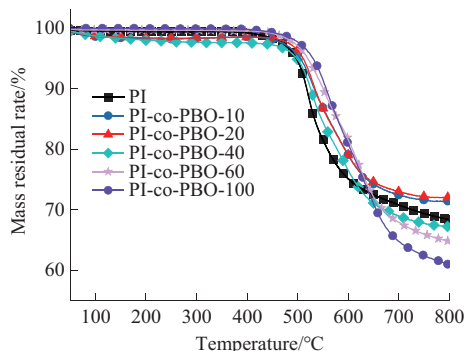
为进一步确认苯并噁唑结构的转化,对固化树脂膜 PI-co-PBO-100 及其预聚物 PI-co-HPA-100 进行了 ^{13}C -NMR 测试。如图 4c 所示,在预聚物谱图中, δ 约 150 处为与羟基相连的芳碳信号($\text{C}-\text{OH}$), δ 约 165 处为酰胺羰基碳信号($\text{N}-\text{C}=\text{O}$)。固化后,上述两信号消失,并在 $\delta=162$ 附近出现归属于苯并噁唑环中 $\text{C}=\text{N}$ 碳的新信号,其相邻芳环碳信号亦在相应区域显现。该结果直接证实了在固化过程中邻羟基酰胺结构经热重排反应转化为苯并噁唑环,与红外光谱分析结论一致。

采用 XRD 对材料的聚集态结构进行了表征。如图 4d 所示,所有样品均呈现宽化的弥散峰,表明其为非晶态结构。根据布拉格公式计算其主要衍射峰对应的晶面间距(d)发现,随着 M-6FDAP 含量增加, d 值呈现增大趋势。这主要归因于高含量 M-6FDAP 固化后生成的大量刚性苯并噁唑单元,其庞大的平面构型与固有分子构象显著阻碍了链段的紧密堆积,导致链间距扩大,这也与其他研究^[31-32]的结果一致。 d 值的增大直观反映了材料内部自由体积分数的提升,有利于降低材料的介电常数。

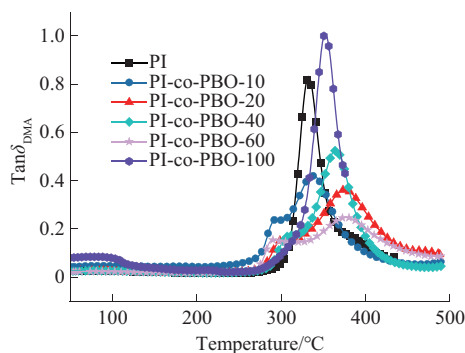
2.4 固化 PI 树脂的热性能和力学性能

采用 DMA 与 TG 对固化树脂的耐热性能进行了研究,结果如图 5 所示,相应数据列于表 4 中。如图 5a 所示,TG 分析结果表明,所有固化树脂的 $T_{5\%}$ 介于 497~529 $^{\circ}\text{C}$,总体来看,随 M-6FDAP 含量增加, $T_{5\%}$ 呈现上升趋势,这主要归因于热重排生成的苯并噁唑结构比例提高,增强了分子链刚性,最大质量损失速率温度(T_{max})同样随 M-6FDAP 含量增加而逐渐升高, T_{max} 的升高进一步证实了苯并噁唑结构对材料热稳定性的提升作用。

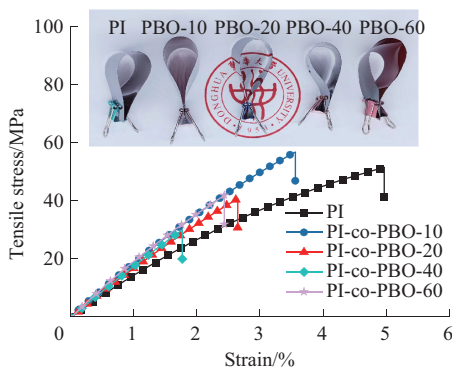
DMA 测试结果显示了固化树脂的 T_g 变化趋势(图 5b),所有固化树脂的 T_g 均高于 330 $^{\circ}\text{C}$,能够满足高温应用环境对材料耐热性能的基本要求。随 M-



(a) TG



(b) DMA



(c) Stress-strain curves

图 5 固化 PI-co-PBO-x 树脂的热性能(TG/DMA)与力学性能

Fig. 5 Thermal properties (TG/DMA) and mechanical properties of the cured PI-co-PBO-x resins

6FDAP 含量增加, T_g 呈现先升高后降低的趋势,在 PI-co-PBO-60 处达到最大值(约 374 $^{\circ}\text{C}$)。所有样品中苯乙炔封端剂含量相同,因此交联密度基本一

表 4 固化后 PI-co-PBO-x 树脂的力学性能与热学性能

Tab. 4 Mechanical and thermal properties of the cured PI-co-PBO-x resins

Samples	Tensile strength/MPa	Tensile modulus/GPa	Elongation at break/%	$T_{g,DMA}/^{\circ}\text{C}$	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}}/^{\circ}\text{C}$
PI	55.08	1.30	4.97	331	497	520
PI-co-PBO-10	47.52	1.74	3.56	338	504	528
PI-co-PBO-20	40.19	1.57	2.65	373	510	529
PI-co-PBO-40	35.63	1.96	1.77	363	497	529
PI-co-PBO-60	43.08	1.94	2.43	374	519	553
PI-co-PBO-100				352	529	561

Notes: $T_{g,DMA}$ is the glass transition temperature determined by DMA (peak of $\tan\delta_{DMA}$); $T_{5\%}$ is temperature at 5% mass loss determined by TG analysis; T_{max} is the temperature at maximum mass loss rate derived from TG analysis.

致,可排除交联密度对 T_g 的干扰。 T_g 的变化由两种相反的因素竞争决定:一方面,M-6FDAP经热重排生成的苯并噁唑单元具有高链刚性,其比例增加使 T_g 上升;另一方面,XRD结果(图4d)表明,随M-6FDAP含量增加,分子链间距 d 值增大,自由体积分数提升,这有利于链段运动,导致 T_g 下降。当M-6FDAP物质的量分数不超过60%时,刚性增强效应占主导, T_g 升高;当物质的量分数超过60%后,自由体积增加的负面效应逐渐占优,部分抵消了刚性贡献, T_g 出现轻微下降。

此外,研究发现所有共聚样品在低温区(290~320 °C)均出现明显的肩峰,而纯固化PI和固化PI-co-PBO-100样品则为单峰,这可能是由于刚性苯并噁唑结构与柔性BAPP链段热力学不相容所致;同时,共聚样品主峰的半高宽随M-6FDAP含量增加呈逐渐宽化的趋势,这可能是由于苯并噁唑含量的提高以及分子间交联点的引入,导致交联网络的结构均匀性下降、链段运动的协同性减弱,进而使玻璃化转变区域变宽。

固化树脂薄膜的应力-应变曲线如图5c所示,相应的数据列于表4中。随着M-6FDAP单体含量的增加,薄膜的拉伸强度总体呈下降趋势,拉伸弹性模量总体呈上升趋势,同时断裂伸长率显著降低,表明材料逐渐向高刚性、高脆性转变。与固化PI相比,固化PI-co-PBO-60的拉伸强度下降了约22%,拉伸弹性模量增长了约49%,热重排生成的苯并噁唑结构比例越大,分子链刚性增强,从而导致材料变脆、韧性下降。此外,加工过程中形成的微观缺陷也对力学性能产生重要影响。图5c中的照片显示,固化后的棕黑色树脂薄膜仍然可以卷曲而不断裂,说明材料仍保留了一定的柔韧性。

2.5 固化PI树脂的介电性能

通过宽频介电阻抗谱仪研究了固化树脂薄膜的介电性能,图6为测试结果,具体数据见表5。如图6a所示,所有样品在 $10^1 \sim 10^6$ Hz频率范围内均表现出良好的介电常数频率稳定性。图6b中,介电损耗维持在0.003~0.017的较低水平。随着M-6FDAP含量增加,材料的介电常数呈现下降趋势。固化PI在10 Hz下的介电常数约为3.6,而当M-6FDAP占二胺物质的量分数为100%时(固化PI-co-PBO-100),介电常数降至约3.0。这一显著的降低主要源于多方面协同作用。首先,M-6FDAP中庞大的一

CF_3 基团有效降低了分子链的极化率并增加了自由体积;其次,热重排反应过程本身进一步扩大了链间距离(XRD中 d 值的增加),增大了自由体积分数;第三,反应生成的苯并噁唑结构具有本征低极性,有利于降低介电常数;此外,由于邻羟基酰胺的热重排温度较低(280~360 °C),位于苯乙炔交联(370~380 °C)之前,为小分子气体逸出提供了有效窗口;但分子间热重排副反应(脱 CO_2 交联)温度较高(350~400 °C),与交联区间重叠,导致少量 CO_2 在固化前可能未完全逸出,形成纳米级微孔,此类微孔富含空气(介电常数 ≈ 1),进一步降低了材料的表观介电常数^[33]。因此,通过引入M-6FDAP并经热重排转化为苯并噁唑,是显著降低固化PI树脂介电常数的有效策略。

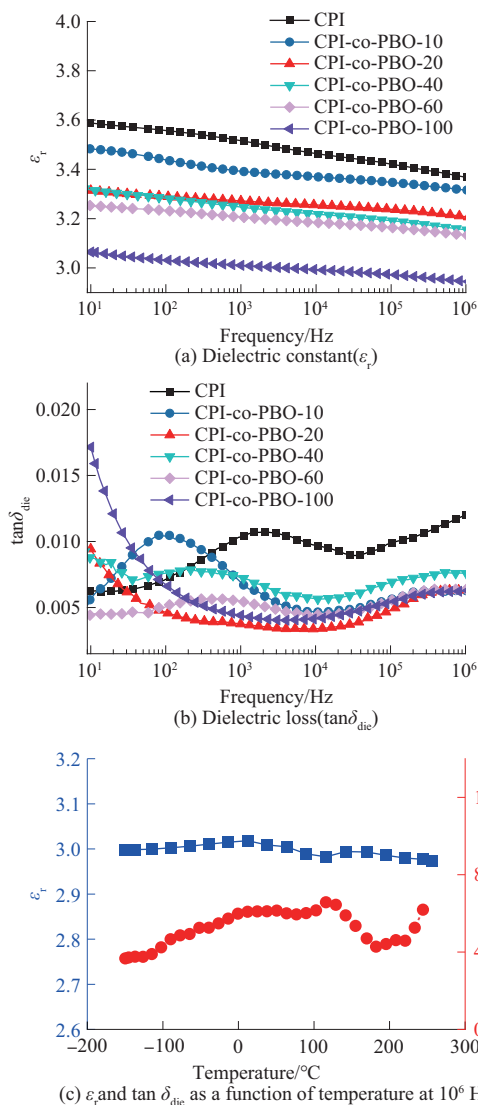


图6 固化树脂的介电性能

Fig. 6 Dielectric properties of the cured resins

表5 固化树脂在常温下的介电常数和介电损耗

Tab. 5 Dielectric constant and dielectric loss of cured resin at room temperature

Samples	ϵ_r (10 Hz–1 M Hz)	$\tan \delta_{\text{die}}$ (10 Hz–1 M Hz)
PI	3.31–3.62	0.0 062–0.017
PI-co-PBO-10	3.28–3.50	0.0 039–0.012
PI-co-PBO-20	3.17–3.31	0.0 034–0.010
PI-co-PBO-40	3.12–3.35	0.0 057–0.012
PI-co-PBO-60	3.11–3.27	0.0 044–0.012
PI-co-PBO-100	2.90–3.06	0.0 040–0.017

Notes: ϵ_r is relative dielectric constant; $\tan \delta_{\text{die}}$ is dielectric loss tangent.

为了评估固化树脂薄膜在高温环境下的介电稳定性,进一步测试了固化PI-co-PBO-60在 10^6 Hz频率下随温度变化的介电性能。如图6c所示,在测试温度 $-150\sim 250$ °C内,介电常数在3.02和2.98之间小幅波动,变化率小于1.5%。介电损耗在0.006和0.004之间变化,整体变化幅度较小,表明该材料在较宽温度区间内具有良好的介电稳定性,在耐高温透波领域(如航空航天天线罩)具有潜在应用价值。

3 结论

(1)本研究设计并合成了邻羟基酰胺结构改性的PETI树脂。利用邻羟基酰胺在 $280\sim 360$ °C的低温热重排转化为苯并噁唑单元,同时苯乙炔端基在 $370\sim 380$ °C通过三聚环化实现交联固化,实现了两类反应在温度窗口上的有效分离,从而避免了小分子气体在树脂完全固化后逸出所导致的界面缺陷。

(2)通过in situ FTIR、NMR及TG-MS联用证实,热重排反应以分子内脱水生成苯并噁唑结构为主,同时伴随少量分子链间的交联反应并释放 CO_2 。由于邻羟基结构的引入,树脂兼具优异的溶解性能($\geq 45\%$)与熔体加工性能;热重排反应显著提升了分子链刚性与自由体积,进而提高了固化树脂的耐热性能与拉伸弹性模量。

(3)苯并噁唑单元的低极化率、热重排增加的链间自由体积,以及气体逸出可能形成的微孔,协同作用使所制备的固化树脂在10 Hz下介电常数从3.6降至3.0,介电损耗维持在约0.003~0.017的低水平。更为关键的是,PI-co-PBO-60固化树脂在 $-150\sim 250$ °C超宽温度范围内介电常数变化率小于1.5%、介电损耗无显著跃升,展现出优异的宽温域介电稳定性,在雷达透波、高频通信及航空航天耐

高温结构件等领域具有重要应用前景。

参考文献

- [1] CAO L, DONG M Q, GUO X H, et al. Recent advances in porous low-k materials for integrated circuits[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2025, 17(31):43 983–44 010.
- [2] CHANG A C, JENSEN B J. Adhesive properties of cured phenylethynyl-containing imides[J]. The Journal of Adhesion, 2000, 72(2):209–217.
- [3] GHOSE S, CANO R J, BRITTON S M, et al. High temperature VARTM of phenylethynyl terminated imides (PETI) resins: 20100021133[R]. Hampton:NASA Langley Research Center, 2010.
- [4] 孟祥胜,柯红军,阎敬灵,等.热固性聚酰亚胺树脂研究进展[J]. 高分子通报, 2023, 36(8):1 027–1 041.
MENG Xiangsheng, KE Hongjun, YAN Jingling, et al. Recent progress in thermosetting polyimides resins[J]. Polymer Bulletin, 2023, 36(8):1 027–1 041.
- [5] 王献伟,柯红军,袁航,等.耐高温可溶性聚酰亚胺树脂及其复合材料[J]. 高等学校化学学报, 2021, 42(6):2 041–2 048.
WANG Xianwei, KE Hongjun, YUAN Hang, et al. High temperature resistant and soluble polyimide resins and their composites[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2021, 42(6):2 041–2 048.
- [6] LIU Y, ZHAO X Y, SUN Y G, et al. Synthesis and applications of low dielectric polyimide[J]. Resources Chemicals and Materials, 2023, 2(1):49–62.
- [7] MORGEN M, RYAN E T, ZHAO J H, et al. Low dielectric constant materials for ULSI interconnects[J]. Annual Review of Materials Science, 2000, 30:645–680.
- [8] MAIER G. Low dielectric constant polymers for microelectronics [J]. Progress in Polymer Science, 2001, 26(1):3–65.
- [9] ZHAO W J, TONG Y Z, LU C H, et al. Bioinspired construction of size adjustable hollow polydopamine microspheres for ultra-low dielectric polyimide composites[J]. Applied Surface Science, 2024, 643. DOI:10.1016/j.apsusc.2023.158714.
- [10] LIN H D, FAN H, YANG C Y, et al. Porous polyimide films with low dielectric constant prepared by integrated strategy containing construction of pore structure and crosslinking network engineering[J]. Polymer, 2025, 319. DOI:10.1016/j.polymer.2024.128000.
- [11] 贺娟,陈文求,陈伟,等.低介电常数聚酰亚胺薄膜材料的研究进展[J]. 绝缘材料, 2023, 56(9):1–6.
HE Juan, CHEN Wenqiu, CHEN Wei, et al. Research progress in low dielectric constant polyimide film materials[J]. Insulating Materials, 2023, 56(9):1–6.
- [12] YANG K, KANG Y Y, AHN H J, et al. Porous boron nitride/polyimide composite films with high thermal diffusivity and low dielectric properties via high internal phase Pickering emulsion method[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2020, 82:173–179.
- [13] 陈建升,李仲晓,陶志强,等.含氟苯乙炔苯胺封端聚酰亚胺的合成与性能研究[J]. 高分子学报, 2007, 38(3):235–239.

- CHEN Jiansheng, LI Zhongxiao, TAO Zhiqiang, et al. Synthesis and characterization of polyimide end-capped with fluorinated phenylethynylaniline[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2007, 38(3): 235–239.
- [14] DOU W J, LI T T, ZHANG X P, et al. Designs and recent progress of intrinsic low dielectric polyimide films[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2024, 196. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2024.108708.
- [15] HUANGFU M G, SHEN D X, ZHI X X, et al. Preparation and characterization of electrospun fluoro-containing poly(imide-benzoxazole) nano-fibrous membranes with low dielectric constants and high thermal stability[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(2). DOI:10.3390/nano11020537.
- [16] LI X T, LIU T, JIAO Y Z, et al. Novel high-performance poly(benzoxazole-co-imide) resins with low dielectric constants and superior thermal stabilities derived from thermal rearrangement of ortho-hydroxy polyimide oligomers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359:641–651.
- [17] 江雪薇, 董杰, 赵昕, 等. 基于热重排反应聚酰亚胺气体分离膜的制备及性能研究[J]. *功能材料*, 2018, 49(4):4 024–4 031. JIANG Xuwei, DONG Jie, ZHAO Xin, et al. Preparation and investigation of thermally rearranged (TR) polyimide gas separation membranes[J]. *Journal of Functional Materials*, 2018, 49(4): 4 024–4 031.
- [18] LUO S J, ZHANG Q N, BEAR T K, et al. Triptycene-containing poly(benzoxazole-co-imide) membranes with enhanced mechanical strength for high-performance gas separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 551:305–314.
- [19] KUSHWAHA A, DOSE M E, SMITH Z P, et al. Preparation and properties of polybenzoxazole-based gas separation membranes: A comparative study between thermal rearrangement (TR) of poly(hydroxyimide) and thermal cyclodehydration of poly(hydroxyamide)[J]. *Polymer*, 2015, 78:81–93.
- [20] LI H, LI X Y, YU J L, et al. Preparation of fluorinated poly(benzoxazole-co-imide) with low dielectric constants based on the thermal rearrangement reaction of *o*-hydroxy polyimides[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2024, 12(3):1 098–1 106.
- [21] LU Y H, ZHANG J H, XIAO G Y, et al. Synthesis and gas permeation properties of thermally rearranged poly(ether-benzoxazole)s with low rearrangement temperatures[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(30):17 461–17 472.
- [22] GUO R L, SANDERS D F, SMITH Z P, et al. Synthesis and characterization of Thermally Rearranged (TR) polymers: Influence of *ortho*-positioned functional groups of polyimide precursors on TR process and gas transport properties[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(2):262–272.
- [23] ROJAS-RODRIGUEZ M, RICO-MARTÍNEZ S, PRÁDANOS P, et al. Synthesis and gas transport properties of thermally rearranged (TR) polybenzoxazoles from *o*-substituted precursor polyimides with phenyl pendant groups[J]. *Macromolecules*, 2024, 57(16):8 187–8 201.
- [24] KUSHWAHA A, DOSE M E, LUO S J, et al. Polybenzoxazole (PBO)-based gas separation membranes thermally derived from blends of Ortho-functional polyimide and polyamide precursors[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 184:384–393.
- [25] NI H J, YANG X K, LI J, et al. Enhancement of atomic oxygen resistance for heat-sealable isomeric co-polyimide films by combining ether linkage with diphenylphosphine oxide[J]. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 2023, 39(1):80–101.
- [26] CHEN W, JI M, YANG S Y. High thermal stable polyimide resins derived from phenylethynyl-encapped fluorenyl oligoimides with low melt viscosities[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2016, 34(8):933–948.
- [27] AGAPOV A L, WANG Y Y, KUNAL K, et al. Effect of polar interactions on polymer dynamics[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(20):8 430–8 437.
- [28] CHEN Z W, WANG L Q, LIN J P, et al. Thermal curing mechanism of acetylene-terminated polyimides: A combination of density functional theory computation and microkinetic analysis[J]. *Polymer*, 2021, 218. DOI:10.1016/j.polymer.2021.123529.
- [29] WANG H, PAUL D R, CHUNG T S. The effect of purge environment on thermal rearrangement of ortho-functional polyamide and polyimide[J]. *Polymer*, 2013, 54(9):2 324–2 334.
- [30] TIAN Y Y, LUO L B, YANG Q Q, et al. Construction of stable hydrogen bonds at high temperature for preparation of polyimide films with ultralow coefficient of thermal expansion and high T_g [J]. *Polymer*, 2020, 188. DOI:10.1016/j.polymer.2019.122100.
- [31] KONG J J, LIU J J, JIA P Y, et al. Synergistic effect of thermal crosslinking and thermal rearrangement on free volume and gas separation properties of 6FDA based polyimide membranes studied by positron annihilation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 645. DOI:10.1016/j.memsci.2021.120163.
- [32] LIU Q, LIU J J, JIA P Y, et al. Tunable free volume structure on the gas separation performance of thermally rearranged poly(benzoxazole-co-imide) membranes studied by positron annihilation[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2023, 5(11):9 245–9 254.
- [33] SUZUKI T. Gas transport properties of thermally rearranged (TR) polybenzoxazole – silica hybrid membranes[J]. *Polymer*, 2021, 214. DOI:10.1016/j.polymer.2020.123274.