

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.06.002

高度可溶性聚酰亚胺增韧萘型环氧树脂

王顺¹, 王康宁¹, 陈琦¹, 扈艳红², 王幸宜¹

(1. 华东理工大学化学与分子工程学院, 上海 200237; 2. 华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237)

摘要: 利用“两步法”制备含有较大叔丁基基团的高度可溶性的聚酰亚胺(PI), 用于增韧萘型环氧树脂(EBA)。采用傅里叶变换红外光谱和核磁共振氢谱表征了PI的结构, 考察了PI在EBA中的溶解性和分散性, 探讨了PI分子量及含量对体系固化性能、力学性能、热力学性能、热稳定性等的影响。结果表明, 在无任何有机溶剂的情况下, 不同分子量的PI可直接溶解于EBA中, PI的引入有效加速了整个体系的固化反应。热力学性能测试以及扫描电子显微镜分析表明该材料为均一相分布。EBA/PI复合材料的力学性能明显高于EBA, 其中引入质量分数3%的PI(数均分子量19 119), 可使EBA的冲击强度从10.5 kJ/m²提升到18.2 kJ/m²。PI改性剂的引入不会导致EBA的热性能下降, 甚至能提高玻璃化转变温度。

关键词: 聚酰亚胺; 萘型环氧树脂; 冲击强度; 热力学性能

中图分类号: O63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)06-0008-08

Naphthalene Type Epoxy Resin Reinforced with Highly Soluble Polyimide

Wang Shun¹, Wang Kangning¹, Chen Qi¹, Hu Yanhong², Wang Xingyi¹

(1. School of Chemistry and molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: A two-step process was used to prepare highly soluble polyimide (PI) containing more butyl groups for toughening naphthalene epoxy resin (EBA). The structure of PI was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy and hydrogen nuclear magnetic resonance spectroscopy. The solubility and dispersion of PI in EBA were investigated. The effects of molecular weight and content of PI on curing properties, mechanical properties, thermodynamic properties, thermal stability of the system were discussed. The results showed that PI with different molecular weights could be directly dissolved in EBA without any organic solvents. The introduction of PI effectively accelerated the thermodynamic performance test of the whole curing reaction and the scanning electron microscope analysis showed that the material was homogeneous phase distribution. The mechanical properties of EBA/PI composites were significantly higher than those of EBA. The impact strength of EBA was increased from 10.5 kJ/m² to 18.2 kJ/m² with the introduction of 3% PI ($M_n=19\ 119$) modifier, which did not decrease the thermal properties of EBA, and even increased the glass transition temperature.

Keywords: polyimide; naphthalene type epoxy resin; impact strength; thermodynamic performance

环氧树脂是指分子中含有两个或两个以上环氧基团的一类化合物, 一般为淡黄色的粘稠液体, 与固化剂混合后在特定条件下交联形成网络结构^[1]。随着现代社会发展, 环氧树脂因其优异的物理性能, 被广泛应用于电子器件、船舶、航天等行业^[2-6]。

但是环氧树脂材料由于特定的网络结构, 固化

后韧性较差, 限制了其应用^[7]。目前采用弹性体^[8]、无机纳米填料^[9]、热致液晶聚合物^[10]等对环氧树脂进行增韧, 但这些改性方法往往影响材料的热稳定性。董慧慧等^[11]设计合成了两种超支化芳香族聚氨酯和脂肪族聚氨酯来改性环氧树脂E-44, 冲击强度分别提升了27%和38%。但改性后材料的玻璃

基金项目: 国家自然科学基金项目(21976056, 21777043)

通信作者: 王幸宜, 教授, 主要研究方向为环氧树脂改性、CVOX催化氧化

收稿日期: 2021-03-22

引用格式: 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.

化转变温度 (T_g) 却明显下降。此外,由于聚氨酯不能与环氧树脂形成均一相,材料模量受到聚氨酯分散程度影响。有文献报道利用热稳定性更好、模量更高的热塑性塑料来改性环氧树脂能有效地避免以上缺点,比如聚醚砜^[12]、聚酰胺酸^[13]、聚醚醚酮^[14]、聚醚酰亚胺^[15]等。

萘型环氧树脂 (EBA) 是指主链上含有萘环结构的环氧树脂,该树脂具有较好的尺寸稳定性及热稳定性。与不含萘环结构的环氧树脂相比,萘环的引入显著提高了材料的热性能, T_g 增加,但材料力学性能明显下降^[16]。EBA 虽然具有优良的耐候性,但力学性能低下限制了其在许多重要领域的应用。目前关于 EBA 改性鲜见报道。

聚酰亚胺 (PI) 作为热塑性塑料具有优异的物理性质,被广泛应用于微电子、航空航天、气体分离以及环氧树脂增韧等^[17-20]。一般认为,PI 端氨基上的活性氢能与环氧基团反应,形成交联的网络结构,对环氧基体有较好的增韧效果。Que Xianfeng 等^[21]合成了两个系列的含氟 PI 用于环氧树脂改性。结果发现环氧树脂的热稳定性显著提高,且亲水性明显下降,但是为保证 PI 分散均匀,需要使用大量有机溶剂。笔者制备了含有较大叔丁基基团的 PI,其分子链之间难以堆叠,在环氧树脂中具有良好的溶解性。在不使用溶剂的情况下,PI 溶解于 EBA 并参与和促进固化,所获得的 EBA/PI 复合材料热稳定性更好,力学性能更强。

1 实验部分

1.1 主要原料

均苯四甲酸酐 (PMDA): 纯度 $\geq 99\%$, 上海迈瑞尔化学技术有限公司;

EBA: EBA-65, 环氧值为 $0.66 \sim 0.76 \text{ mol}/100 \text{ g}$, 上海华谊树脂有限公司;

甲基六氢苯酐 (MHHPA): 纯度 $\geq 96.5\%$, 阿拉丁试剂有限公司;

N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc): 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司;

乙醇: 分析纯, 上海泰坦科技股份有限公司;

4,4'-二氨基-3,3'-二叔丁基-二苯甲烷 (MBTBA): 纯度 $\geq 99\%$, 自制, 制备过程根据文献^[22]的合成路线。

1.2 仪器及设备

核磁共振波谱仪: Avance500 型, 德国 Bruker 公司;

凝胶渗透色谱仪: 1515 型, 美国 Waters 公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Nicolet Magna IR6700 型, 美国赛默飞世尔科技公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Q20 型, 美国 TA 公司;

紫外分光光度计: UV-752N 型, 上海佑科仪器仪表有限公司;

电子万能试验机: CMT5205 型, 深圳新三思材料检测有限公司;

冲击试验机: 9050 型, 意大利 Ceast 公司;

场发射扫描电子显微镜 (SEM): Gemini SEM 型, 德国 Carl Zeiss 公司;

动态热机械分析 (DMA) 仪: Q800 型, 美国 TA 公司;

失重仪: TA2050 型, 美国 TA 公司。

1.3 PI 合成

取 MBTBA 4.655 g (15 mmol) 于三口烧瓶中, 加入一定量 DMAc, 氮气保护下搅拌至完全溶解, 加入 PMDA 6.54 g (30 mmol), 低温下反应 24 h, 形成聚酰胺酸溶液。向上述齐聚物溶液中加入 15 mL 乙酸酐和 5 mL 吡啶, 缓慢升温至 120°C , 冷凝回流 3 h。产物用乙醇洗涤干净, 60°C 干燥 24 h, 即可得 PI。通过改变反应条件控制产物 PI 的分子量^[23], 反应路径如图 1 所示。按照凝胶渗透色谱得到的数均分子量大小将 PI 分别命名为 PI-1.0w, PI-2.0w, PI-2.5w。其分子量信息见表 1。

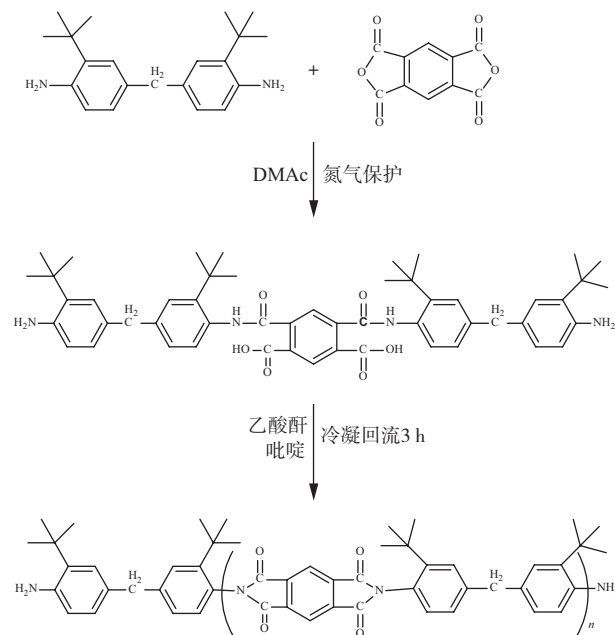


图 1 PI 合成路径

表1 PI分子量信息¹⁾

样品名称	M_n	M_w	M_p	M_{z+1}	分子量分布
PI-1.0w	7 440	13 368	11 370	27 928	1.80
PI-2.0w	19 119	38 200	28 519	136 096	2.00
PI-2.5w	24 990	49 640	51 338	109 600	1.99

注: 1) M_n , M_w , M_p , M_{z+1} 分别代表数均分子量、重均分子量、最高位峰分子量、 $z+1$ 均分子量

1.4 EBA/PI 复合材料的制备

称取 50 g EBA 于 250 mL 烧杯中, 升温至 85℃, 机械搅拌 10 min, 加入一定比例的固体 PI, 保持 85℃, 机械搅拌 30 min, 待 PI 完全溶解后加入固化剂 MHHPA 50 g, 机械搅拌均匀, 倒入模具, 85℃ 真空脱泡 10 min, 100℃ 固化 2 h+130℃ 固化 4 h+150℃ 固化 2 h。得到 PI 改性 EBA 样条, 记作 EBA/PI-X-Y, 其中 X=1.0, 2.0, 2.5, 分别表示相应 PI 分子量为 1.0w, 2.0w, 2.5w; Y=1, 3, 5, 分别表示相应 PI 质量分数为 1%, 3%, 5%。

1.5 性能测试与表征

采用核磁共振氢谱来定性化合物结构中氢的情况, 以二甲基亚砜为溶剂, 四甲基硅烷作内标, 测试频率 400 MHz。

采用凝胶渗透色谱表征 PI 分子量, 以四氢呋喃为流动相, 聚苯乙烯为标样, 测试温度 35℃。

采用 FTIR 表征 PI 结构及 EBA 的固化反应路径, KBr 压片法, 测试温度 25℃。

采用 DSC 法研究 PI 对 EBA 固化动力学的影响, N_2 气氛, 升温速率为 5, 10, 15, 20℃/min。

采用紫外分光光度计测量 EBA/PI 溶液的吸光度 (680 nm)。

采用电子万能试验机按 GB/T 1040-2006 进行拉伸试验, 测试温度 25℃, 拉伸速率 2.0 mm/min。

采用悬臂梁冲击试验机按 GB/T 1043-2008 进行冲击测试, 无缺口试样, 尺寸为 4 mm×10 mm×80 mm, 测试温度 25℃。

采用 SEM 对复合材料的冲击断面进行分析。

采用 DMA 仪测量储能模量和阻尼因子, 空气气氛, 三点弯曲模式, 升温速率 5℃/min, 频率 1 Hz, 应变 0.04%, 从室温升至 200℃。

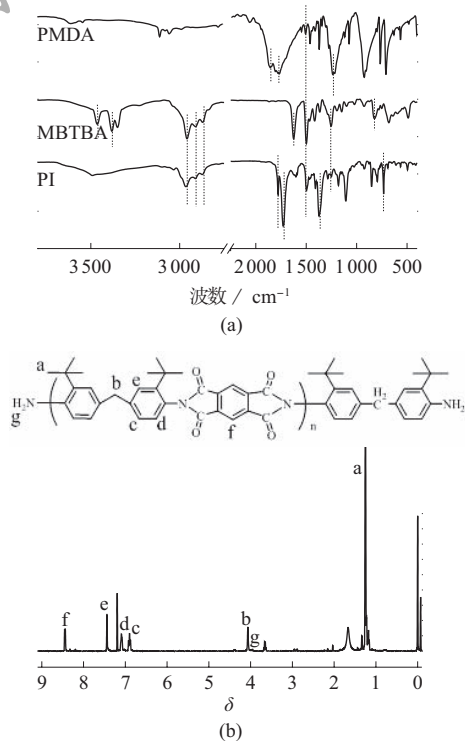
采用失重仪进行热稳定性分析, N_2 气氛, 由室温升到 800℃, 升温速率 20℃/min。

2 结果与讨论

2.1 PI 表征

图 2 是 PI 的 FTIR 谱图及核磁共振氢谱。从图 2a 可看出, 在 PMDA 的谱线上, 1856, 1765 cm^{-1}

处出现的峰可归属为 PMDA 的 C=O 双键非对称和对称伸缩振动; 在 1504 cm^{-1} 处出现的峰为苯环骨架振动; 在 1237 cm^{-1} 处出现的峰为 PMDA 上 C—O—C 伸缩振动。在 MBTBA 的谱线上, 在 3463 cm^{-1} 和 3381 cm^{-1} 处出现的峰为 N—H 键的对称、非对称伸缩振动; 1618 cm^{-1} 处为 —NH₂ 的变形振动吸收峰, 而 823 cm^{-1} 处为苯环上对位二取代的 C—H 的变形振动吸收峰。在 PI 的谱线上, 3500 cm^{-1} 处的大宽峰可归属于 PI 上端胺基的 N—H 伸缩振动; 在 1776 cm^{-1} 和 1728 cm^{-1} 处出现的峰可归属为酰亚胺环上的 C=O 伸缩振动; 1378 cm^{-1} 处为 C—N—C 酰亚胺特征吸收峰, 而 762 cm^{-1} 处为 C—N—C 五元环变形振动吸收峰。通过谱线对比可看出, MBTBA 的胺基峰减弱, 而其叔丁基的 C—H 特征吸收峰保持不变, 酸酐特征 C=O 双键吸收消失以及新的 PI 特征吸收峰出现。另外, 在图 2b 的 ¹H-NMR 图谱上存在对应于端胺基上活性氢化学位移 ($\delta=3.95$), 其它化学位移峰也都有相应的氢原子归属。至此证明了 PI 的结构以及其上端胺基的存在, 即 PI 成功合成。



a—PMDA, MBTBA 及 PI 的 FTIR 谱图; b—PI 的核磁共振氢谱

图 2 PI 的 FTIR 谱图即核磁共振氢谱

2.2 固化反应过程表征

图 3 为不同固化体系的 FTIR 谱图。固化剂 MHHPA 的谱线中, 3621 cm^{-1} 处的峰对应于微量

甲基六氢苯酐水解生成羧基上的 O—H 键伸缩振动; 1461 cm^{-1} 处对应于环己烷的亚甲基剪式振动; $1861, 1787\text{ cm}^{-1}$ 处对应于酸酐的 C=O 双键伸缩振动, 1218 cm^{-1} 处对应于酸酐上环氧醚键 (C—O—C) 伸缩振动。在 EBA 的谱线上, 在 3520 cm^{-1} 处出现的小宽峰对应于 EBA 中少量环氧基团解离成的羟基 O—H 伸缩振动; 1272 cm^{-1} 处对应于萘相连的醚键 (C—O—C) 伸缩振动; 912 cm^{-1} 处对应于环氧醚键的伸缩振动。固化后出现了新 C=O 双键峰 (1733 cm^{-1}), 而环氧醚键振动峰 (912 cm^{-1}) 消失, 表明所制备的复合材料固化过程是完全的。另外, 固化后红外谱线上没有出现对应的 PI 峰, 这可能是 PI 含量太少所致。结合相关文献资料^[24] 以及固化前后官能团变化, 笔者推测可能的反应途径是 EBA 中微量的环氧醚键水解生成羟基, 其活性氢与酸酐反应生成酯键后, 酸酐上另一个羧基活性氢与另一 EBA 分子上的环氧基团发生开环反应, 最终形成交联的网络结构, 如图 4 所示。

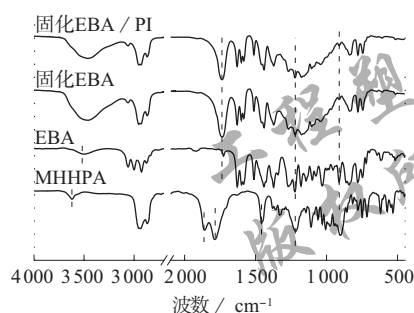


图3 不同固化体系的 FTIR 谱图

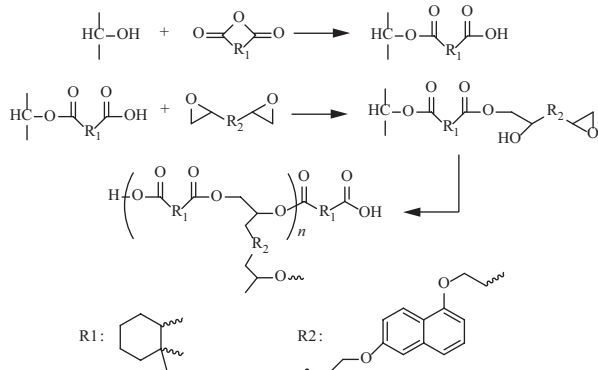
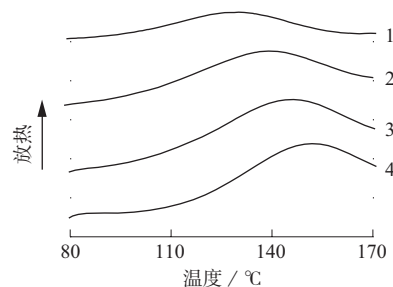


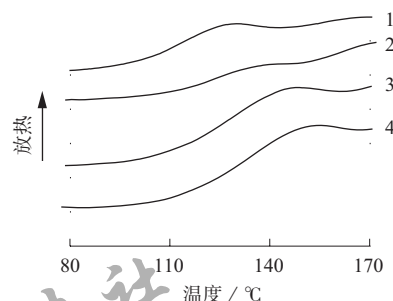
图4 EBA 树脂与固化剂的反应机理

2.3 PI 对环氧体系固化性能的影响

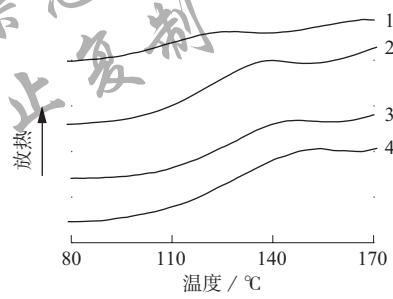
采用不同升温速率对未固化的 EBA 和 EBA/PI 体系进行 DSC 测试, 得到非等温 DSC 固化曲线, 见图 5, 从曲线上得到相应起始固化温度 (T_i)、顶峰固化温度 (T_p)、终止固化温度 (T_f) 列于表 2。



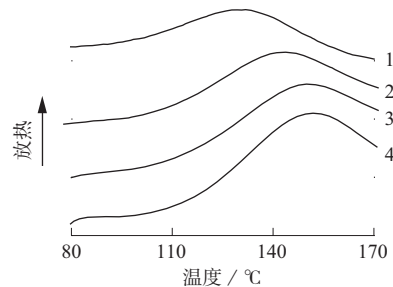
(a)



(b)



(c)



(d)

升温速率: 1— $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 2— $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$;

3— $15\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 4— $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

a—EBA; b—EBA/PI-1.0-5;

c—EBA/PI-2.0-5; d—EBA/PI-2.5-5

图5 EBA 和 EBA/PI 体系不同升温速率的 DSC 曲线

表2 EBA 和 EBA/PI 复合材料固化动力学参数

材料	温度 / $^{\circ}\text{C}$			$E_a / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		
	T_i	T_p	T_f	E_{a1}	E_{a2}	均值
EBA	96	127	156	82.4	84.9	83.6
EBA/PI-1.0-5	92	123	132	72.3	75.3	73.8
EBA/PI-2.0-5	92	121	134	70.0	73.1	71.6
EBA/PI-2.5-5	92	120	135	68.9	72.0	70.4

由表2可见,引入PI能显著降低体系固化的 T_i , T_p , T_f 。进一步利用 Kissinger^[25] 方程和 Ozawa^[26] 方程分别计算体系固化活化能(E_{a1} , E_{a2})。

$$-\frac{d[\ln(\beta/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = \frac{E_{a1}}{R} \quad (1)$$

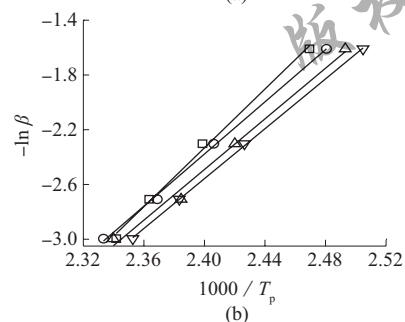
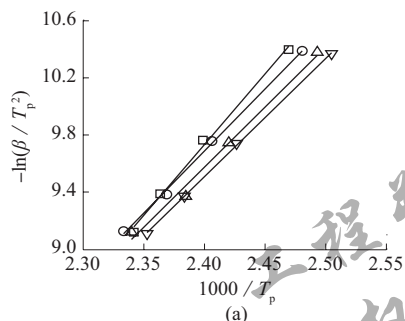
$$-\frac{d(\ln\beta)}{d(1/T_p)} = \frac{1.052 \times E_{a2}}{R} \quad (2)$$

式中: β ——升温速率, K/min;

T_p ——峰顶固化温度, K;

R ——理想气体常数, 8.314 J/(mol·K)。

$-\ln(\beta/T_p^2)$ 和 $-\ln\beta$ 均与 $1000/T_p$ 呈现线性关系(见图6), 由直线斜率计算得到的固化反应活化能(见表2)随PI的加入而降低, 进一步说明PI的引入有效加速了整个体系的固化反应, 这可能与PI端氨基活性氢促进固化反应有关。



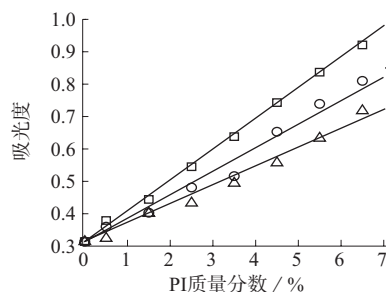
□—EBA; ○—EBA/PI-1.0-5; △—EBA/PI-2.0-5; ▽—EBA/PI-2.5-5

a— $-\ln(\beta/T_p^2) - 1000/T_p$ 曲线; b— $-\ln\beta - 1000/T_p$ 曲线

图6 线性关系拟合曲线

2.4 PI在EBA中的溶解性和分散性

将不同分子量PI加到EBA中, 在85℃搅拌得到透明的溶液, 该溶液吸光度随PI含量变化如图7所示。可以看出, PI含量与溶液吸光度呈现线性关系, PI分子量增加, 直线斜率下降, 但均满足朗博-比尔定律, 表明PI与EBA形成均一稳定的溶液体系^[27]。究其原因, 一方面PI中硕大的叔丁基团导致PI分子之间具有较大的自由体积, 阻碍其聚集; 另一方面, PI端氨基上活性氢与EBA环氧结构相



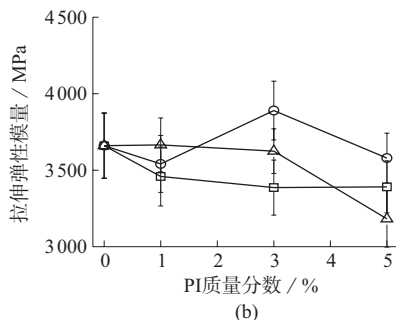
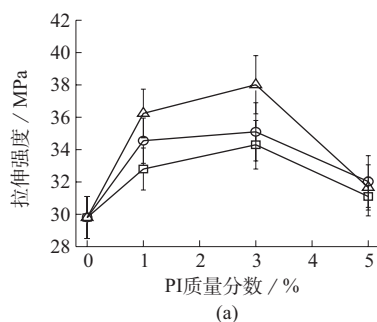
□—EBA/PI-1.0-n; ○—EBA/PI-2.0-n; △—EBA/PI-2.5-n

图7 不同PI含量EBA/PI复合材料溶液的吸光度(680 nm)

互作用而使其均匀分散。

2.5 EBA/PI复合材料的力学性能

图8是不同PI分子量、含量时EBA/PI复合材料的拉伸性能。由图8可知, 拉伸强度先随PI加入逐渐升高, 3%时达到最高, EBA/PI-1.0-3, EBA/PI-2.0-3, EBA/PI-2.5-3的拉伸强度从EBA的30.0 MPa分别提升到34.3, 35.1, 38.0 MPa。这是由于PI的引入, 导致半互穿网络结构整体刚性增强, 力学强度增加^[28]。进一步增加PI含量, 拉伸强度反而下降, 这是由于过多的PI稀释了环氧基体, 交联密度下降^[29]。拉伸弹性模量基本保持在3000 MPa以上, 这是体系刚性增强与交联密度下降的共同作用导致。



□—EBA/PI-1.0-n; ○—EBA/PI-2.0-n; △—EBA/PI-2.5-n

a—拉伸强度; b—拉伸弹性模量

图8 EBA/PI复合材料的拉伸性能

图9为不同PI分子量、含量时复合材料的冲击强度。可以看出, 随着PI含量增加, 冲击强度随之

增加,在3%时达到最大,EBA/PI-1.0-3,EBA/PI-2.0-3,EBA/PI-2.5-3的冲击强度分别为17.2,18.2,14.6 kJ/m²,与EBA的10.5 kJ/m²相比,分别提升了63.8%,73.3%,39.0%。这与PI加入稀释了环氧基体的交联密度,提高了材料的形变能力有关^[30]。另外,半互穿网络结构中的PI分子链能在材料受到冲击产生裂纹时起到桥接和铆钉裂纹的作用,使材料的抗冲性能提高,增加复合材料的韧性。

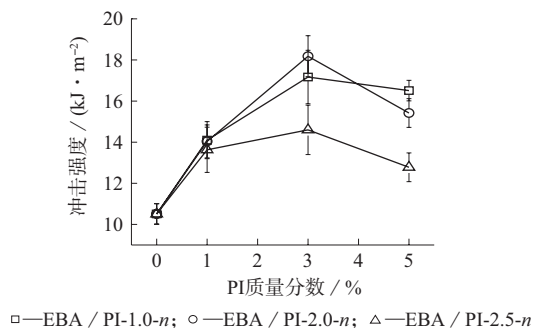
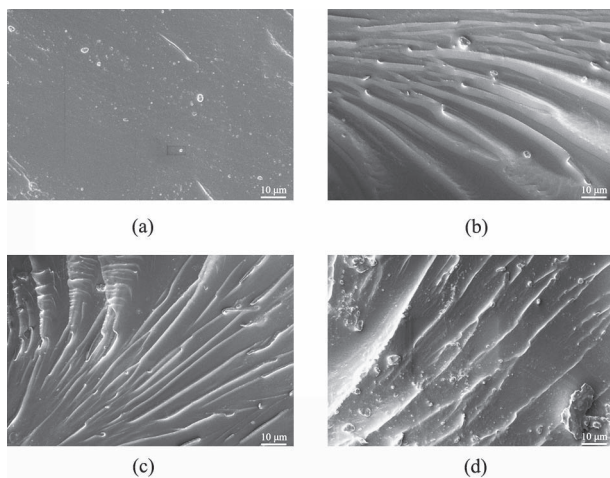


图9 EBA/PI复合材料的冲击强度

2.6 PI增韧EBA的机理

以增韧效果最好的EBA/PI-2.0-Y为例,采用SEM观察EBA和EBA/PI复合材料的冲击断面,见图10。由图10a可以看到,EBA冲击断面相对光滑,几乎没有河流线,这与其网络结构无法阻止裂纹传播有关。加入1%PI后,冲击断面出现了明显的河流线(图10b),表明裂纹在基体中的传播受到PI分子链的限制,材料韧性得以增加。在加入3%,5%的PI后,断裂面的粗糙程度明显增加,河流线也变得更密集更粗壮(图10c和10d),随PI增加裂纹在材料中传播进一步受限,断裂需要吸收更多的能量。

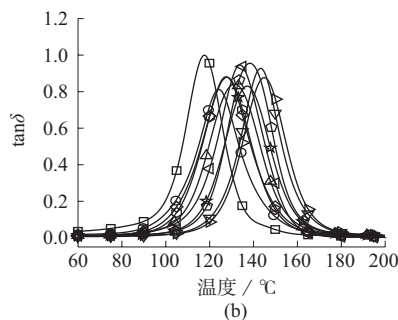
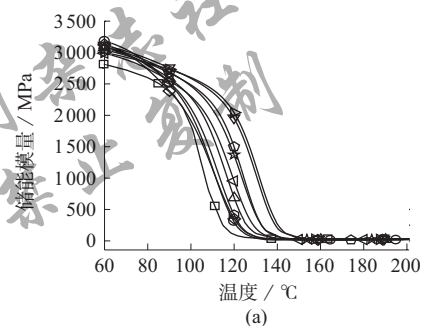


a—EBA; b—EBA/PI-2.0-1; c—EBA/PI-2.0-3; d—EBA/PI-2.0-5

图10 EBA和EBA/PI复合材料的冲击断面SEM照片

2.7 EBA/PI的热力学性能

图11是EBA和EBA/PI复合材料的储能模量及阻尼因子(tanδ)随温度的变化。由图11a可以看出,50℃时EBA的储能模量仅为2871 MPa。引入PI后,复合材料储能模量增加到3000 MPa以上,表明PI与EBA交联形成的半互穿网络结构刚性增大。对于PI-1.0w和PI-2.0w而言,PI含量为1%时材料储能模量最高,增加PI含量,材料储能模量下降,这与PI稀释基体交联密度有关。由图11b可知,所有EBA/PI复合材料都只有一个弛豫峰,表明PI均匀分散于EBA基体中,不会出现相分离。复合材料的T_g随着PI负载量增加逐步增加,表明刚性较强的PI分子链无规则穿插在EBA基体中,形成交联的半互穿网络结构,有效限制了基体分子链的流动性^[31]。



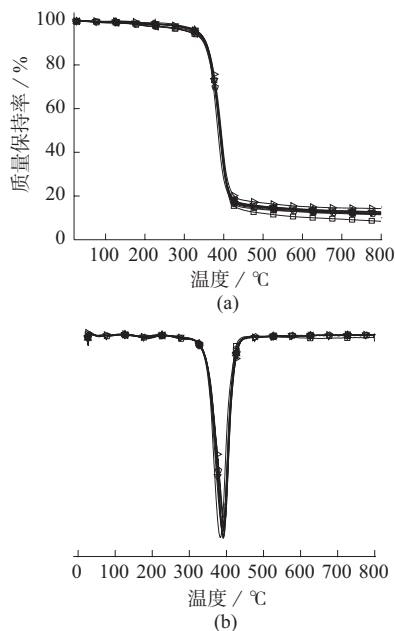
□—EBA; ○—EBA/PI-1.0-1; △—EBA/PI-1.0-3; ▽—EBA/PI-1.0-5;
◇—EBA/PI-2.0-1; ◁—EBA/PI-2.0-3; ▷—EBA/PI-2.0-5;
○—EBA/PI-2.5-1; ☆—EBA/PI-2.5-3; ○—EBA/PI-2.5-5

a—储能模量; b—阻尼因子

图11 EBA和EBA/PI复合材料的热力学性能

2.8 EBA/PI的热稳定性

图12为EBA和EBA/PI复合材料的热重(TG)及微分热重(DTG)曲线。由图12可见,所有EBA/PI复合材料与EBA的TG曲线重合,表明PI与EBA基体形成的网络结构,不会因为PI的引入失去热稳定性能。从DTG曲线来看,EBA/PI的最大分解速率温度为(389±5)℃。EBA/PI残炭量的增加与PI较高的热稳定性有关。



□—EBA; ○—EBA / PI-1.0-1; △—EBA / PI-1.0-3; ▽—EBA / PI-1.0-5;
◇—EBA / PI-2.0-1; ◁—EBA / PI-2.0-3; ▷—EBA / PI-2.0-5;
○—EBA / PI-2.5-1; ☆—EBA / PI-2.5-3; ○—EBA / PI-2.5-5

a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图 12 EBA 和 EBA/PI 复合材料 TG 曲线和 DTG 曲线

3 结论

(1) 利用“两步法”制备高度可溶性的 PI, 该 PI 无需溶剂即可溶解在 EBA 中, 形成均一相, 提高 EBA/PI 复合材料的拉伸和冲击性能。

(2) 随着 PI 含量增加, 复合材料力学性能先增加后降低, 质量分数为 3% (数均分子量 19 119) 时, 材料力学性能达到最佳。

(3) PI 改性剂的引入不会导致 EBA 热性能下降, 甚至能提高材料的 T_g 。

参考文献

- [1] Farooq U, Teuwen J, Dransfeld C. Toughening of epoxy systems with interpenetrating polymer network (IPN): A review[J]. *Polymers*, 2020. doi:10.3390/polym12091908.
- [2] 王瑛, 段景宽, 杨小瑞, 等. 环氧树脂/空心玻璃微珠复合浮力材料制备及性能[J]. *工程塑料应用*, 2020, 48(9):44–48, 55.
Wang Ying, Duan Jingkuan, Yang Xiaorui, et al. Preparation and properties of epoxy resin / hollow glass microsphere composite buoyancy materials[J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(9):44–48, 55.
- [3] Shih Y F, Jeng R J. Carbon black containing IPNs based on unsaturated polyester / epoxy. I. Dynamic mechanical properties, thermal analysis, and morphology[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 86:1904–1910.
- [4] Liu J W, Chen C, Feng Y Z, et al. Ultralow-carbon nanotube-

toughened epoxy: The critical role of a double-layer interface[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10:1204–1216.

- [5] Huang J, Li N, Xiao L, et al. Fabrication of a highly tough, strong, and stiff carbon nanotube / epoxy conductive composite with an ultralow percolation threshold via self-assembly[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7:15731–15740.
- [6] Chen Y, Li Q, Li C, et al. Regulation of multidimensional silver nanostructures for high-performance composite conductive adhesives[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020. doi:10.1016/j.compositesa.2020.106025.
- [7] Chen B, Chen J, Li J Y, et al. Oligoaniline assisted dispersion of carbon nanotubes in epoxy matrix for achieving the nanocomposites with enhanced mechanical, thermal and tribological properties[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2017, 35:446–454.
- [8] Zhang J, Deng S, Wang Y, et al. Role of rigid nanoparticles and CTBN rubber in the toughening of epoxies with different cross-linking densities[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 80:82–94.
- [9] Kelnar I, Zhigunov A, Kaprálková L, et al. Nano-modified epoxy: The effect of GO-based complex structures on mechanical performance[J]. *RSC Advances*, 2020, 10:11357–11364.
- [10] Zeng H M, Tan S T, Wang X Y, et al. Blends of liquid crystalline polyester-polyurethane and epoxy: Preparation and properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 88:783–787.
- [11] 董慧慧, 朱新远. 两种不同化学组成的超支化聚氨酯改性环氧树脂[J]. *高分子学报*, 2017(2):342–350.
Dong Huihui, Zhu Xinyuan. Epoxy resins modified by hyperbranched polyurethanes with different composition[J]. *ACTA Polymerica Sinica*, 2017(2):342–350.
- [12] Cheng C, Chen Z, Huang Z, et al. Simultaneously improving mode I and mode II fracture toughness of the carbon fiber / epoxy composite laminates via interleaved with uniformly aligned PES fiber webs[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2020. doi:10.1016/j.compositesa.2019.105696.
- [13] Amini M A, Mortezaei M, Amiri A 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, 60:1917–1929.
- [14] Zheng T, Xi H, Wang Z, et al. The curing kinetics and mechanical properties of epoxy resin composites reinforced by PEEK microparticles[J]. *Polymer Testing*, 2020. doi:10.1016/j.polymertesting.2020.106781.
- [15] Ma H, Aravand M A, Falzon B G. Phase morphology and mechanical properties of polyetherimide modified epoxy resins: A comparative study[J]. *Polymer*, 2019. doi:10.1016/

- j.polymer.2019.121640.
- [16] Kaji M, Endo T. Synthesis of a novel epoxy resin containing naphthalene moiety and properties of its cured polymer with phenol novolac[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1999, 37:3 063–3 069.
- [17] Liu T, Zheng F, Ma X, et al. High heat-resistant polyimide films containing quinoxaline moiety for flexible substrate applications[J]. *Polymer*, 2020, doi:10.1016/j.polymer.2020.122963.
- [18] Wu Z, Zhou H, Guo Q, et al. Enhanced dielectric properties in polyimide nanocomposites containing barium titanate@ polydopamine core-shell nanoparticles[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, doi:10.1016 / j.jallcom.2020.156171.
- [19] Qiu G, Ma W, Wu L. Low dielectric constant polyimide mixtures fabricated by polyimide matrix and polyimide microsphere fillers[J]. *Polymer International*, 2020, 69:485–491.
- [20] Liu Z, Liu Y, Qiu W, et al. Molecularly engineered 6FDA-based polyimide membranes for sour natural gas separation[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2020, 59:14 877–14 883.
- [21] Que Xianfeng, Yan Yurong, Qiu Zhiming. Synthesis and characterization of trifluoromethyl-containing polyimide-modified epoxy resins[J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51:10 833–10 848.
- [22] Liu Z, Xu Q L, Peng X T, et al. Confinement effect as a tool for selectivity orientation in heterogeneous synthesis of 4,4'-3,3'-dibutyl-diphenyl methane over montmorillonite catalysts[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, 325:55–59.
- [23] Zhao Q, Wang X Y, Hu Y H. The application of highly soluble amine-terminated aromatic polyimides with pendent tert-butyl groups as a toughener for epoxy resin[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2015, 33:1 359–1 372.
- [24] Hsu Y I, Huang L, Asoh T A, et al. Anhydride-cured epoxy resin reinforcing with citric acid-modified cellulose[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2020.109213.
- [25] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11):1 702–1 706.
- [26] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 38(11):1 881–1 886.
- [27] 秦峰, 陈琦, 王幸宜. 高度可溶性聚酰胺齐聚物改性环氧树脂[J]. *华东理工大学学报*, 2019, 45(2):275–284.
- Qin Feng, Chen Qi, Wang Xingyi. Epoxy resin modified with highly soluble polyamide acid oligomer[J]. *Journal of East China University of Science and Technology*, 2019, 45(2):275–284.
- [28] Chen Q, Wang S, Qin F, et al. Soluble polyimide-reinforced TGDDM and DGEBA epoxy composites[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2020, 38:867–876.
- [29] Wu F, Song B, Hah J, et al. Polyimide incorporated cyanate ester / epoxy copolymers for high-temperature molding compounds[J]. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2018, 56:2 412–2 421.
- [30] Yong L, Wei W, Yu C, et al. The effects of poly(amic acid) on curing behavior, thermal stability, and mechanical properties of epoxy / DDS system[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127:3 213–3 220.
- [31] Ren X, Peng S, Zhang W, et al. Preparation of adipic acid-polyoxypropylene diamine copolymer and its application for toughening epoxy resins[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2017, 119:32–40.

(上接第 7 页)

- [12] 程伏涛. 高性能光致形变液晶高分子及其智能器件的制备与研究 [D]. 上海: 复旦大学, 2010.
- Cheng Futao. Preparation and research of high performance liquid crystal polymer and its intelligent devices[D]. Shanghai: Fudan University, 2010.
- [13] Bo Jianling, Yang Ping, Guan Lin, et al. Texture determination of liquid crystal types and observation and determination of orientation errors[J]. *China Metallurgical Education*, 2012(4):26–29.
- [14] Hikmet R A M, Lub J, Maassen V D B P. Structure and mobility within anisotropic networks obtained by photopolymerization of liquid crystal molecules[J]. *Macromolecules*, 2002, 25(16):4 194–4 199.
- [15] Sánchez, C, Villacampa B, AlcaláR, et al. Mesomorphic and orientational study of materials processed by in situ photopolymerization of reactive liquid crystals[J]. *Chemistry of Materials*, 1999, 11(10):2 804–2 812.
- [16] Jaume G A, Finkelmann H, Velasco D. Influence of the photoactive azo cross-linker spacer on the opto-mechanics of polysiloxane elastomer actuators[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21:1 094–1 101.
- [17] Kondo M, Miyasato R, Naka Y et al. Photomechanical properties of azobenzene liquid-crystalline elastomers[J]. *Liquid Crystals*, 2009, 36(10–11):1 289–1 293.