

文章编号: 1000-5862(2018)04-0405-06

# 新型可 3D 打印聚酰亚胺的制备及其性能研究

许文慧, 于颖, 杨婷, 张春武, 侯豪情\*

(江西师范大学化学化工学院 江西南昌 330022)

**摘要:** 以 3-氯代苯酐和间苯二酚为初始原料, 合成了 3,3'-(间苯)二酞二酐(3,3'-RsDPA), 将其与 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA)以不同比例和 4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-ODA)发生缩聚反应, 以邻苯二甲酸酐(PA)为封端剂, 经化学亚胺化后, 制备了一系列特性粘度控制在  $0.47 \sim 0.48 \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$  的热塑性聚酰亚胺(TPI)模塑粉。采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、热失重分析(TGA)、差式扫描量热仪(DSC)以及 X-射线衍射(XRD)对聚酰亚胺模塑粉的结构和性能进行表征, 同时考察了样品的机械性能。研究发现: 当 3,3'-RsDPA 与 BPDA 的摩尔比为 6:4 时, 共聚聚酰亚胺的性能较好, 玻璃化转变温度( $T_g$ )为  $252^\circ\text{C}$ , 熔融温度( $T_m$ )为  $327^\circ\text{C}$ , 5% 热失重温度( $T_{d5\%}$ )为  $553^\circ\text{C}$ , 拉伸强度高达  $124 \text{ MPa}$ , 弯曲强度为  $175 \text{ MPa}$ , XRD 也表明该聚酰亚胺具有一定的结晶行为。良好的耐热性、优异的机械性能及良好的加工性能使该聚酰亚胺材料可用于 3D 打印技术中。

**关键词:** 3,3'-RsDPA; 化学亚胺化; 聚酰亚胺; 3D 打印; 热性能

**中图分类号:** O 211.67 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2018.04.15

## 0 引言

“3D 打印”技术是一种“快速成型制造”技术, 与传统的制造工艺相比具有很大的优势, 其中最为突出的是“3D 打印”技术采用“加法制造”工艺, 加工过程没有废料, 是一种节能环保的生产方式。该技术已成为国内外快速成型技术研究的重点<sup>[1-4]</sup>。而耗材是“3D 打印”的物质基础, 决定了 3D 打印技术的发展与应用, 据其打印原理不同所用材料也有所不同, 但通常要求材料为粉末状、丝状、层片状或液体状, 且同时具有较高的精度以及优异的性能<sup>[5-6]</sup>。

热塑性高分子丝材是适用于熔融沉积成形技术(FDM)型 3D 打印机的主要材料。而 FDM 成型工艺要求材料具有机械强度高、收缩率低、熔融温度适宜、熔体黏度低、黏结性好、无毒环保等基本条件。目前, 可用于 FDM 打印成型的材料有丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、聚乳酸(PLA)、聚碳酸酯(PC)、聚醚醚酮(PEEK)等热塑性高分子材料。ABS 树脂是一种典型的热塑性材料, 熔融温度为  $105^\circ\text{C}$ , 是较理想的 FDM 型 3D 打印材料。然而, 热收缩率

较大、易收缩变形、不能生物降解限制了其发展, 且通常无法用于组织工程等领域<sup>[7-8]</sup>。PLA 是一种新型的可生物降解的热塑性树脂, 最终生成二氧化碳和水, 无毒无害, 是一种公认的环保型材料, 但其强度低、耐热性差(当温度超过  $50^\circ\text{C}$  时就会发生软化或者变形)等缺点也给 3D 打印带来了困难。PC 是一种具有优异机械性能、尺寸稳定性及生物相容性的医用材料, 但因其颜色单一、成本较高也限制了其在 3D 打印领域的应用。虽然具有优异的力学性能和生物相容性的 PEEK 常被用于 3D 打印的辅助材料<sup>[9]</sup>, 但 PEEK 的熔融温度高达  $350^\circ\text{C}$ <sup>[10]</sup>, 比常用聚合物的加工过程更为复杂, 因此, 在 FDM 型 3D 打印技术中应用也不多。除非用于激光烧结技术, 或者提高 FDM 型 3D 打印技术的加工温度, 然而这将对工艺提出更高的要求。

聚酰亚胺(PI)是一类含有酰亚胺环功能基重复单元的国家急需的耐高温和高强度的高性能聚合物材料。通常先由有机二酸酐和有机二胺经熔融缩聚或溶液缩聚反应生成预聚体酰胺酸(PAA), 再经高温或化学亚胺得到<sup>[11]</sup>。由于分子中存在芳香环结构, 使其具有优异的热性能、机械性能、耐化学性以

收稿日期: 2017-12-14

基金项目: 国家自然科学基金(21174058, 21374044)和江西省研究生创新基金(YC2016-B033)资助项目。

通信作者: 侯豪情(1958-), 男, 江西鄱阳人, 教授, 博士, 博士生导师, 主要从事高分子纳米材料研究。E-mail: hhq2001911@

126.com

及光电性能等<sup>[12-15]</sup>,可广泛用于航空航天、汽车、微电子等高新技术领域<sup>[16-18]</sup>。但是,难熔融难溶解、加工成本高成为了制约其快速发展的重要因素。因此,研制可熔融加工的热塑性聚酰亚胺是改善聚酰亚胺难溶解难加工的主要途径和方法。近年来,异构化二酐和异构化二元胺单体受到了科学家的广泛关注,早在 20 世纪 60 年代就已经报道了二胺异构体聚酰亚胺的合成<sup>[19]</sup>,而关于二酐的异构体聚酰亚胺的合成报道较少,最早由 T. Evans 等<sup>[20-23]</sup>报道,研究以二苯醚二酐作为单体,但缺少聚合物性能比较;直到 20 世纪 80 年代,美国通用电气公司(GE)首次报道了由异构化醚二酐和硫醚二酐的聚酰亚胺的性能<sup>[24]</sup>。随后关于异构化二酐制备聚酰亚胺的研究短时间陷入低迷。近年来,丁孟贤等<sup>[12]</sup>对由联苯二酐异构体合成的聚酰亚胺进行了系统研究,推动了聚酰亚胺的快速发展。聚酰亚胺的热性能(如  $T_g$ )、加工温度及耐热性等均成为其应用于“3D 打印”等各工业领域重要的评价指标。

为了改善聚酰亚胺的加工性能,提高其玻璃化转变温度及耐热性,本研究设计合成了异构化三苯二酐二酐,将其与 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA)以不同比例和 4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-ODA)发生缩聚反应,经化学亚胺化制备了一系列不同玻璃化转变温度的共聚聚酰亚胺模塑粉。采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、热失重分析(TGA)、差式扫描量热仪(DSC)以及 X-射线衍射(XRD)对聚酰亚胺模塑粉的结构和性能进行了表征。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

3-氯代邻苯二甲酸酐(3-chlorophthalic anhydride,含量 $\geq 98\%$ ,长春高琦聚酰亚胺材料有限公司);甲胺(A. R.,40%溶液,Aladdin-阿拉丁试剂(上海)有限公司);冰乙酸(含量 $\geq 99.5\%$ ,天津市福晨化学试剂厂);N,N-二甲基乙酰胺(DMAc,国药集团化学试剂有限公司);N,N-二甲基甲酰胺(DMF,国药集团化学试剂有限公司);碳酸钾( $K_2CO_3$ ,含量 $\geq 99\%$ ,天津市福晨化学试剂厂);甲苯(A. R.,江苏强盛功能化学股份有限公司);氢氧化钠(NaOH,含量 $\geq 96\%$ ,天津市福晨化学试剂厂);浓硫酸(A. R.,南昌鑫光精细化工厂);乙酸酐(含量 $\geq 98.5\%$ ,上海化学试剂有限公司);4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-ODA,99%),3,3',4,4'-联苯二酐(BPDA,99%) and 邻苯二甲酸酐(P. A.,99%,常州市

阳光药业有限公司)。所有药品均未进行后处理。

Bruker Avance 400 MHz 型核磁共振仪(内标为 TMS,溶剂为  $DMSO-d_6$ );BrukerTensor 27 型红外光谱仪;X-射线衍射仪( $Cu K_\alpha$  radiation, Siemens, D 5000,德国);热天平(TGA,HTG-3,北京恒久科学仪器厂);示差扫描量热仪(DSC200F3Maia®,德国耐驰公司);微量注射成型仪(MiniJet Pro, HAAKE);电子万能试验机(Model CMT,深圳市三思纵横科技股份有限公司);对数比浓黏度( $\eta$ ):乌氏黏度计(直径 0.705 mm),溶剂为 DMAc,标准浓度为  $0.8 g \cdot dL^{-1}$ ,温度为  $30^\circ C$ 。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 3,3'-(间苯)二酐二酐的合成(3,3'-RsDPA)

首先,按已报道的方法合成了大量的 3,3'-(间苯)二酐二酐单体<sup>[25]</sup>,二酐总收率约为 60%,m. p.:  $228 \sim 229.5^\circ C$ 。

#### 1.2.2 聚酰胺酸(PAA)及聚酰亚胺模塑粉的制备

以 3,3'-RsDPA 与 ODA 缩聚反应为例,用二酐与二胺低温缩聚制备聚酰胺酸溶液:等摩尔称取二酐单体 ODA ( $10.012 g, 0.05 mol$ ) 和二酐单体 3,3'-RsDPA ( $20.1155 g, 0.05 mol$ ) 加入三口烧瓶中,加入 110 mL DMAc,在低温浴中( $-5^\circ C$ )强烈搅拌,反应 6 h 后,加入苯酐封端剂,再升温至  $0^\circ C$  反应 6 h,期间不断加入 DMAc 对溶液进行稀释,搅拌反应 12 h 左右,得到质量分数为 10% 的苯酐封端的 PAA 溶液。接着加入一定比例的乙酸酐、三乙胺及吡啶在  $50^\circ C$  进行化学亚胺化,大约反应 20 h 后在水和乙醇的混合溶剂中沉淀,所沉淀出来的聚酰亚胺粉末用乙醇在索氏提取器中萃取后于  $150^\circ C$  下真空干燥 6 h 得到浅黄色聚酰亚胺模塑粉,然后通过螺杆挤出加工形成适合于 3D 打印加工设备使用的高性能 PI 熔丝线材,直径可以是 3 mm 或 1.75 mm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 共聚聚酰亚胺的合成及结构表征

图 1 为制备共聚 3,3'-RsDPA/BPDA-ODA 溶液的缩聚反应方程式,以及后续化学亚胺化过程:PAA 变为 PI 的结构变化。RsDPA 与 BPDA 物质的量之比为 10:0、8:2、7:3、6:4、5:5、4:6、3:7、0:10,相应的共聚聚酰亚胺(Co-PI)分别命名为 PI-1、PI-2、PI-3、PI-4、PI-5、PI-6、PI-7、PI-8。

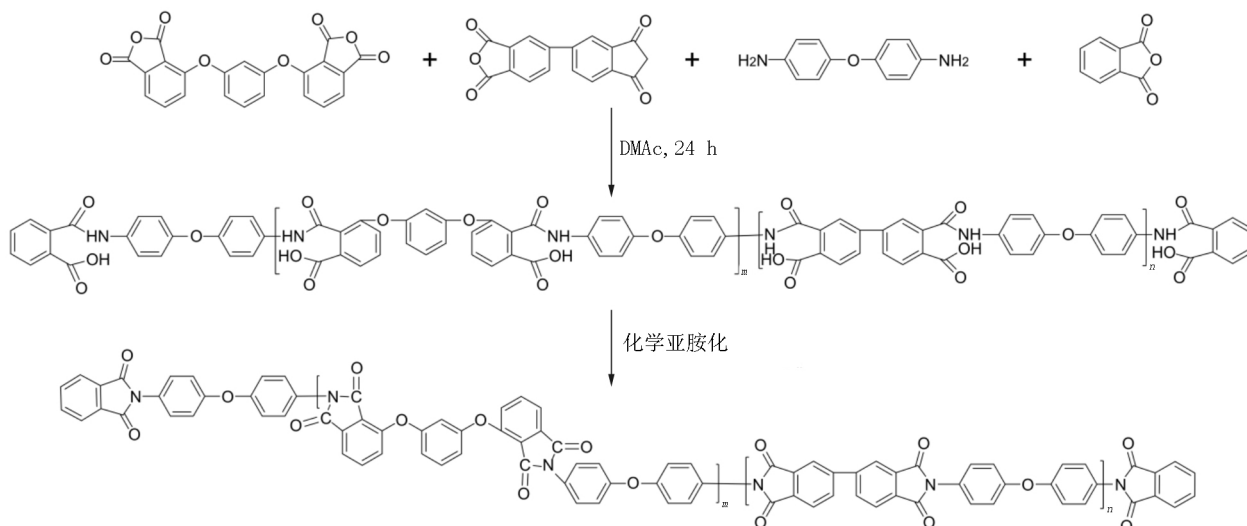


图1 共聚聚酰亚胺(3,3'-RsDPA-BPDA-ODA)的合成流程图

图2为系列Co-PI的红外光谱图.  $1774\text{ cm}^{-1}$ 和

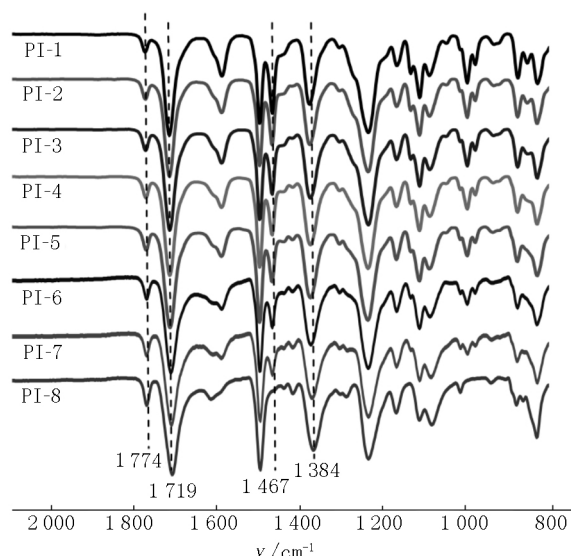


图2 共聚聚酰亚胺(3,3'-RsDPA-BPDA-ODA)的红外光谱图

$1719\text{ cm}^{-1}$ 附近的特征吸收峰分别由酰亚胺中C=O不对称和对称伸缩振动引起, $1384\text{ cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰为酰亚胺中的C—N伸缩振动吸收峰,以上结果表明共聚合物亚胺化完全<sup>[26]</sup>.

## 2.2 共聚聚酰亚胺的热性能

在制备共聚物过程中,同样采用PA封端以制备分子量相近的Co-PI,同时保证力学性能的要求<sup>[19]</sup>.PA封端的低分子量聚酰亚胺的玻璃化转变温度随刚性结构二酐单体(BPDA)含量的增加而升高(见图3(a)),最高达到 $273\text{ }^{\circ}\text{C}$ (PI-7),而纯RsDPA-ODA聚酰亚胺的 $T_g$ 也达到 $229\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,具有相对高的使用温度,并且当RsDPA单体含量为60%时,具有明显的结晶熔融峰,熔融温度为 $326\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,此时 $T_g$ 为 $252\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,加工温度和使用温度之间的温差仅为 $74\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,提高了材料的使用温度的同时大大降低了加工温度.图3(b)为共聚聚酰亚胺的热失重分析曲线

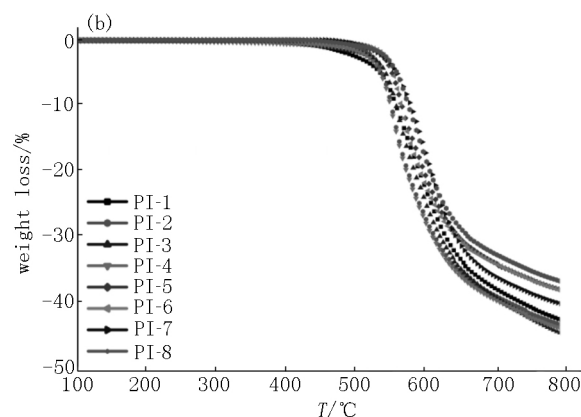
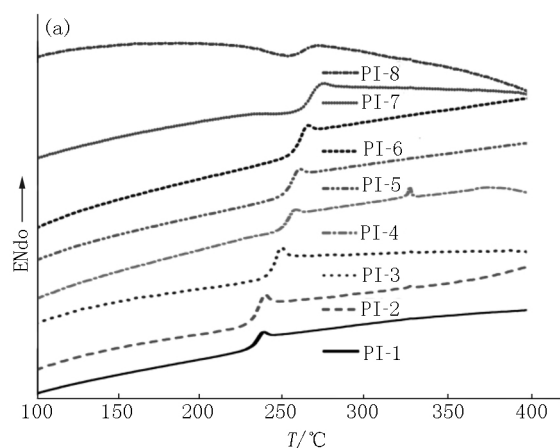


图3 共聚聚酰亚胺(3,3'-RsDPA-BPDA-ODA)的DSC曲线图(a)、热失重分析(TGA)曲线图(b)

图.随着组分中BPDA含量的增加,相应的5%热失重温度( $T_{d5\%}$ )呈升高趋势,由图3可知样品PI-1~

PI-8在氮气条件下的 $T_{d5\%}$ 范围为 $536\sim 561\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,当RsDPA单体含量为60%时, $T_{d5\%}$ 为 $546\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,这表明

共聚物具有较好的热稳定性. 以上结果表明: 刚性结构二酐单体(BPDA)的引入有利于提高聚合物的热稳定性.

### 2.3 共聚聚酰亚胺的结晶行为

图4为Co-PI的XRD谱图, 从图4可看出, 当柔性单体含量较高时, 共聚的聚酰亚胺呈现出典型的弥散峰, 说明该聚合物在常温下为无定型聚合物

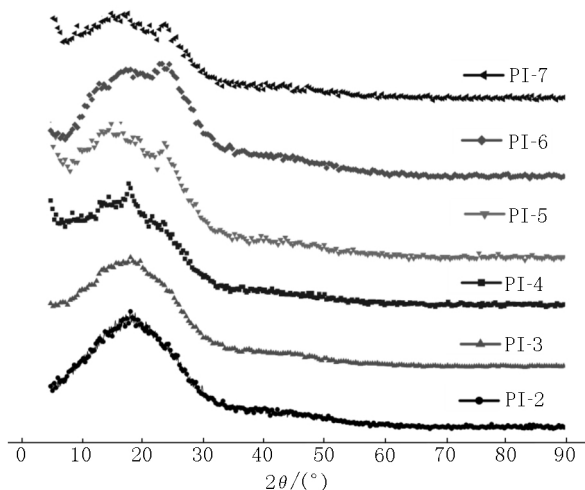


图4 共聚聚酰亚胺(3,3'-RsDPA-BPDA-ODA)的XRD曲线图

(如PI-2, PI-3); 随着刚性单体(BPDA)含量的增加, 在XRD谱图中可明显看到尖锐的衍射峰, 表明共聚聚酰亚胺逐渐从无定形聚合物向半结晶有序结构的聚合物转变. 同时结合DSC曲线图3(a), 当共聚聚酰亚胺二酐单体3,3'-RsDPA与BPDA的摩尔比为6:4时, 共聚聚酰亚胺聚合物的有序程度最高, 分子链段有序化排列得更好.

### 2.4 共聚聚酰亚胺的力学性能

作为一种实用的3D打印材料, 除了热性能以外, 材料的机械性能同样重要. 因此, 对Co-PI进行了力学性能测试. 将模塑粉(PI-4)在330℃热压, 得到标准哑铃型样条, 在常温下对其进行拉伸测试和弯曲测试. 图5(a)为PI-4的熔融牵伸丝条照片, 从照片中看出, 该聚酰亚胺熔融后是浅黄色透明的, 具有很好的光学性能; 图5(b)为微量挤出的机械性能测试样条, 试验中采用标准的哑铃型样条进行机械性能测试; 图5(c)和图5(d)为用PI-4共聚聚酰亚胺通过3D打印技术制备的聚酰亚胺器件, 说明该Co-PI具有很好的熔体加工性能, 可用于3D打印技术中.

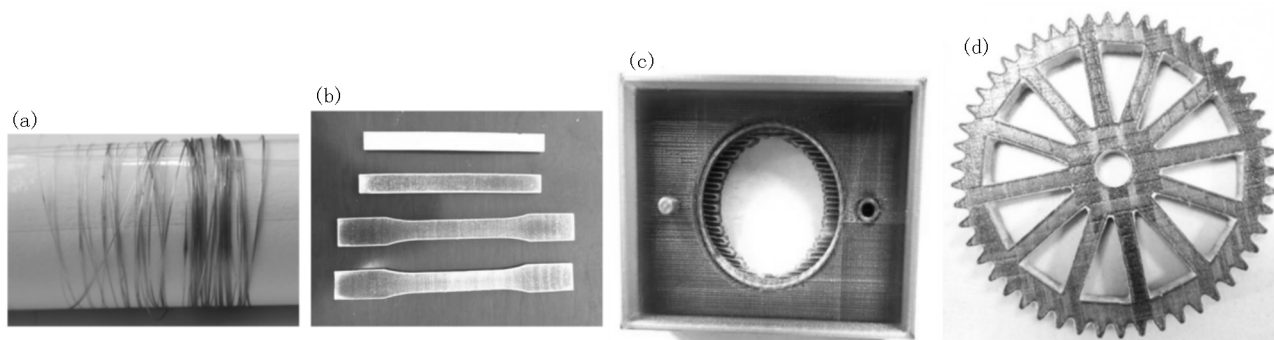


图5 共聚聚酰亚胺(PI-4)熔融牵伸的丝条照片(a)和微量成型制备的机械性能测试样条(b) 3D打印的聚酰亚胺器件(c)和(d)

机械性能的测试结果如图6(a)所示, 结果表明: 该样品的机械性能具有很高的重复性, 常温下拉伸强度达 $(124.0 \pm 5.3)$  MPa, 断裂伸长率为17.6%; 弯曲强度高达 $(175.6 \pm 6.2)$  MPa, 弯曲模量为1.93 GPa, 与上海合成树脂所的YS-20及某些型号的Aurum或Super Aurum相比, 该材料具有更好的机械性能, 并且加工温度相对PEEK降低20℃<sup>[10]</sup>, 大大降低了加工过程中的能量消耗, 从而降低成本, 有望用于3D打印特种工程塑料.

### 2.5 共聚聚酰亚胺的溶解性

聚酰亚胺的溶解性是材料加工应用的一个重要

性能之一, 由表1可看出, 除了刚性结构BPDA-ODA均聚聚酰亚胺外, 聚酰亚胺共聚物以及柔性均聚物(RsDPA-ODA)在N-甲基吡咯烷酮(NMP)、DMAc、DMF、二甲基亚砜(DMSO)、氯仿和间甲酚(*m*-cresol)等极性溶剂中都有较好的溶解性, 且随着共聚物中BPDA含量的增加, 聚合物的溶解性逐渐变差, 耐溶剂性提高, 其主要原因可能是随着BPDA组分含量的增加, 柔性结构单元RsDPA减少, 分子链排列紧密程度提高, 分子间自由体积减少.

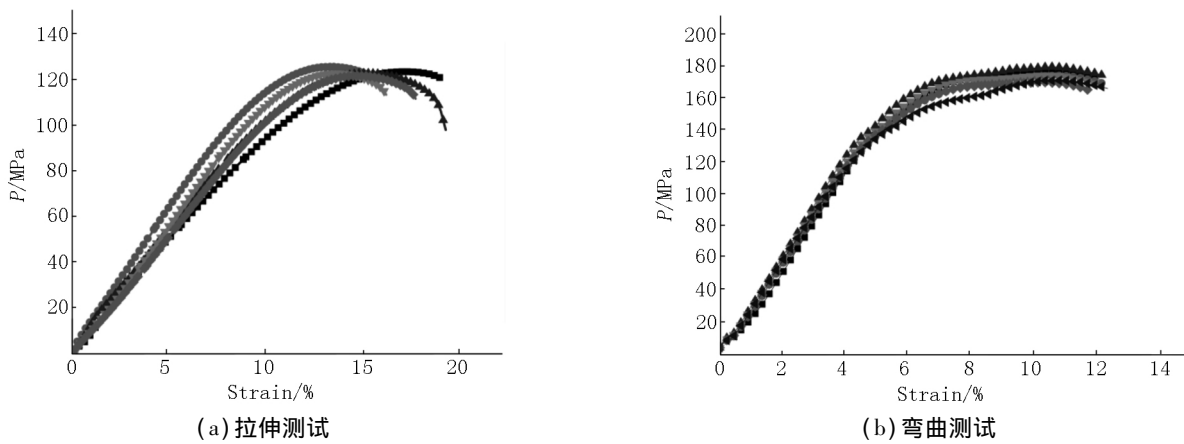


图 6 共聚聚酰亚胺(PI-4)的应力-应变曲线图

表 1 PI 样品的溶解性对比

样品	NMP	DMAc	DMF	DMSO	CHCl <sub>3</sub>	m-cresol
PI-1	++	++	++	++	++	++
PI-2	++	++	++	++	++	++
PI-3	++	++	+	+	+	+
PI-4	++	++	+	+	+	+
PI-5	+	+	+	+	+	+
PI-6	+	+	+	±	±	±
PI-7	±	±	±	±	±	±
PI-8	-	-	-	-	±	-

注: ++表示室温完全溶解; +表示加热完全溶解; ±表示加热部分溶解; -表示加热后不能溶解。

3 总结

采用异构含醚柔性二酐单体(3,3'-RsDPA)和刚性二酐单体(BPDA)通过2步法聚合制备了系列长链二酐共聚改性的聚酰亚胺,得出如下结论:1)通过设计合成3,3'-RsDPA二酐单体,降低了聚酰亚胺的熔融加工温度,显著提高了聚酰亚胺的熔体流动性,并保持了良好的熔体稳定性、优异的熔体加工性等;2)随着刚性二酐组分含量的增加,共聚聚酰亚胺的 $T_g$ 逐渐增加,使其具有高的使用温度,当3,3'-RsDPA与BPDA摩尔比为3:7时,玻璃化转变温度高达273℃,同时提高热稳定性和耐溶剂性。在保持共聚物原有优良耐热性能的前提下,共聚物还具有较好溶解性能;3)制备的共聚聚酰亚胺具有优异的机械性能,拉伸强度高达124MPa,弯曲强度高达175MPa,在高性能工程塑料以及增强复合材料基体树脂等领域具有广泛的应用前景。

4 参考文献

[1] Williams P, Brancazio D, Cornie J. Three dimensional

printing: rapid tooling and prototypes directly from a CAD model [J]. Journal of Engineering for Industry, 1992: 114-481.

[2] Lam C X F, Mo X, Teoh S-H, et al. Scaffold development using 3D printing with a starch-based polymer [J]. Materials Science and Engineering: C, 2002, 20(1): 49-56.

[3] 陈步庆, 林柳兰, 陆齐, 等. 3 维打印技术及系统研究 [J]. 机电一体化, 2005, 11(4): 13-15.

[4] 伍咏晖, 李爱平, 张曙. 3 维打印成形技术的新进展 [J]. 机械制造, 2005, 43(12): 62-64.

[5] 杜宇雷, 孙菲菲, 原光, 等. 3D 打印材料的发展现状 [J]. 徐州工程学院院报: 自然科学版, 2014, 29(1): 20-24.

[6] 张云波, 乔雯钰, 张鑫鑫, 等. 3D 打印用高分子材料的研究与应用进展 [J]. 上海塑料, 2015(1): 1-5.

[7] Cai H, Azangwe G, Shepherd D. Skin cell culture on an ear-shaped scaffold created by fused deposition modelling [J]. Bio-Medical Materials and Engineering, 2005, 15(5): 375-380.

[8] Rosenzweig D H, Carelli E, Steffen T, et al. 3D-printed ABS and PLA scaffolds for cartilage and nucleus pulposus tissue regeneration [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2015, 16(7): 15118-45135.

[9] Parthasarathy J. 3D modeling, custom implants and its future perspectives in craniofacial surgery [J]. Annals of Maxillofacial Surgery, 2014, 4(1): 9.

[10] Schmidt M, Pohle D, Rechtenwald T. Selective laser sintering of PEEK [J]. CIRP Annals-Manufacturing Technology, 2007, 56(1): 205-208.

[11] 丁孟贤. 聚酰亚胺: 化学、结构与性能的关系及材料 [M]. 北京: 科学出版社, 2006.

[12] Ding Mengxian. Isomeric polyimides [J]. Progress in Polymer Science, 2007, 32(6): 623-668.

[13] Liaw D-J, Wang Kungli, Huang Yingchi, et al. Advanced polyimide materials: syntheses, physical properties and applications [J]. Progress in Polymer Science, 2012, 37

- (7):907-974.
- [14] Hasegawa M ,Horie K. Photophysics ,photochemistry ,and optical properties of polyimides [J]. Progress in Polymer Science 2001 26(2):259-335.
- [15] Ding Yichun ,Hou Haoqing ,Zhao Yong. Electrospun polyimide nanofibers and their applications [J]. Progress in Polymer Science 2016 61:67-103.
- [16] Silcox R ,Bolton J S ,Kim N ,et al. Development of polyimide foam for aircraft sidewall applications [C]. 51st AIAA Aerospace Sciences Meeting Including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition 2013:213.
- [17] Liu Xiaoyan ,Zhan Maosheng ,Wang Kai ,et al. Preparation and performance of a novel polyimide foam [J]. Polymers for Advanced Technologies 2012 23(3):677-685.
- [18] Wang Kunli ,Liu Yiliang ,Lee Jianwei ,et al. Nonvolatile electrical switching and write-once read-many-times memory effects in functional polyimides containing triphenylamine and 1,3,4-oxadiazole moieties [J]. Macromolecules 2010 43(17):7159-7164.
- [19] Lee W. Royal aircraft establishment technical report 66409 [R]. August ,1966.
- [20] Evans T ,Williams F ,Donahue P ,et al. Synthesis and polymerization of thioether dianhydride [R]. Abstracts of Papers of the American Chemical Society ,1984.
- [21] Takekoshi T ,Hillig W ,Mellinger G ,et al. NASA Contract Report [R]. NASA CR-145007 ,1975.
- [22] Uchastkina É ,Kovriga V ,Lur'e E ,et al. Pomerantseva , physicommechanical properties of BZF polyimide [J]. Plast Massy ,1973(5):49-51.
- [23] Tong Yuejin ,Ding Mengxian ,et al. Polyimides from isomeric biphenyltetracarboxylic dianhydrides and the effects of chemical structure on solubility [J]. Polymer Engineering and Science 2002 42(1):101-110.
- [24] Grubb T L ,Ulery V L ,Smith T J ,et al. Highly soluble polyimides from sterically hindered diamines [J]. Polymer ,1999 40(15):4279-4288.
- [25] 许文慧 ,杨婷 ,于颖 ,等. 3,3'-(间苯)二醚二酐单体及其聚酰亚胺的合成与表征 [J]. 江西师范大学学报:自然科学版 2018 42(1):82-88.
- [26] Jiang Shaohua ,Duan Gaigai ,Chen Linlin ,et al. Mechanical performance of aligned electrospun polyimide nanofiber belt at high temperature [J]. Materials Letters ,2015 ,140:12-15.

## The Synthesis and Properties of New 3D-Printable Polyimide

XU Wenhui ,YU Ying ,YANG Ting ,ZHANG Chunwu ,HOU Haoqing\*

( College of Chemistry and Chemical Engineering ,Jiangxi Normal University ,Nanchang Jiangxi 330022 ,China)

**Abstract:** A novel dianhydride ,1,3-bis(2,3-dicarboxy-phenoxy) benzene dianhydride(3,3'-RsDPA) is first synthesized with 3-chlorophthalic anhydride and 1,3-benzenediol as raw materials. Then ,using 3,3'-RsDPA ,3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride (BPDA) and 4,4'-oxydianiline (4,4'-ODA) as monomers ,phthalic anhydride(PA) as blocking agent ,a series of thermoplastic co-polyimide is synthesized which the viscosity is controlled in 0.47-0.48 dL · g<sup>-1</sup> with different dianhydride monomers ratio followed by chemical imidization. The structure and performance of final products are characterized by FT-IR spectroscopy ,thermo-gravimetric analysis (TGA) ,differential scanning calorimeter(DSC) ,X-ray diffraction(XRD). Meanwhile ,the mechanical properties of the sample are investigated. The results show that when the ratio of 3,3'-RsDPA and BPDA is 6:4 ,the copolymerization of the polyimide has good performance ,which has glass transition temperature( $T_g$ ) ,melting temperature( $T_m$ ) and the 5% weight loss temperature( $T_{d5\%}$ ) of 252 °C ,327 °C and 553 °C ,respectively. And the tensile strength is up to 124 MPa ,the bending strength of 175 MPa. The XRD analysis also shows that polyimide has certain crystallization behavior. Meanwhile ,the polyimide also can be printed into a variety of devices by 3D printing technology. Therefore ,the as-synthesized polyimide can be used in 3D printing due to the excellent heat resistance ,outstanding mechanical properties and good process ability.

**Key words:** 3,3'-RsDPA ;chemical imidization ;polyimide ;3D printing ;thermal performance

( 责任编辑: 刘显亮)