

文章编号:2095-0411(2017)02-0013-04

联苯双醚型聚酰亚胺的合成与表征

王龙耀,蔡梦云,赵宇培,王 岚
(常州大学 石油化工学院,江苏 常州 213164)

摘要:以联苯双醚二酐(BPEDA)和 4,4'-二氨基二苯醚(ODA)为原料,在强极性溶剂 N,N'-二甲基乙酰胺(DMAc)中缩聚,并经高温热环化制得一种联苯双醚型聚酰亚胺(PI)。聚酰亚胺的性能表征结果表明:聚酰胺酸预聚体(PAA)的特性粘度为 0.72dL/g;经红外光谱测定,PI 在 $1\,780\text{cm}^{-1}$ 和 $1\,380\text{cm}^{-1}$ 附近观察到聚酰亚胺的特征峰;玻璃化温度为 232.1°C ;在氮气中 5% 的失重温度达 527°C ,有较好的耐热性能;将 PI 制成薄膜,室温下拉伸强度为 99.0MPa,在 10% NaOH 溶液中浸泡 24h 后其拉伸强度保持 96%,表明该结构聚酰亚胺具有良好的化学稳定性。

关键词:聚酰亚胺;联苯双醚二酐;制备;表征

中图分类号:TQ 323.7

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2017.02.003

Synthesis and Characterization of Biphenylether Polyimide

WANG Longyao, CAI Mengyun, ZHAO Yupei, WANG Lan
(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: A novel polyimide(PI) was synthesized from biphenylether dianhydride (BPEDA) and 4,4'-diamino diphenyl ether (ODA) in a strong polar solvent followed by a imidization at high temperature. The properties of the obtained PI were examined in this paper. The intrinsic viscosity of PAA was measured to be about 0.72dL/g. There were characteristic peaks around $1\,780\text{cm}^{-1}$ and $1\,380\text{cm}^{-1}$ tested by FTIR. The results showed that there existed aromatic imide groups in this polymer. The glass transition temperature and the thermal decomposition temperature in nitrogen (weight loss 5%) were determined to be about 232.1°C and 527°C , which indicate that the PI has high thermal stability. The film formed by PI had the tensile strength 99MPa at room temperature. When it was steeped in 10% sodium hydroxide solution, the tensile strength remained 96%. The result also showed that the PI had excellent chemical stability.

Key words: polyimide; biphenylether dianhydride (BPEDA); synthesis; characterization

聚酰亚胺(PI)是目前已经工业化的工程塑料中耐热性能最好的品种之一^[1],已被广泛应用于航空航天、电子电器等诸多领域。但由于聚酰亚胺分子链本身的刚性,以及分子间强烈的相互作用,使其不溶、不熔,加工性差,其应用范围受到了限制^[2-3]。聚酰亚胺包括缩合型和加成型两大类,按照结构又可分为芳环和胺环连接的聚合物、二酐组分中含有杂原子的聚合物、二胺组分中含有杂原子的聚合物、二酐和二胺组分中均含有杂原子的聚合物等 4 类。目前,PI 主要品种有均苯型、聚酰胺亚胺、和聚醚酰亚胺(PEI)等。

文章通过在聚酰亚胺单体分子中引入双醚键,降低分子内作用力,增加整个分子链的柔顺性;相应适度

收稿日期:2016-06-01。

基金项目:江苏省前瞻性联合研究项目(BY2015027-17);江苏省青年自然科学基金项目(BK20150261)。

作者简介:王龙耀(1975—),男,河北新乐人,博士,副教授,主要从事化工新型材料研究。通讯联系人:王岚(1976—),
E-mail: wanglan@cczu.edu.cn

降低聚酰亚胺的玻璃化温度,以改善其加工性能;同时保留联苯型聚酰亚胺的优良性能如耐热性能、机械性能等。制成的聚酰亚胺应具有耐高温、耐化学介质、高强度和潜在的加工性能。

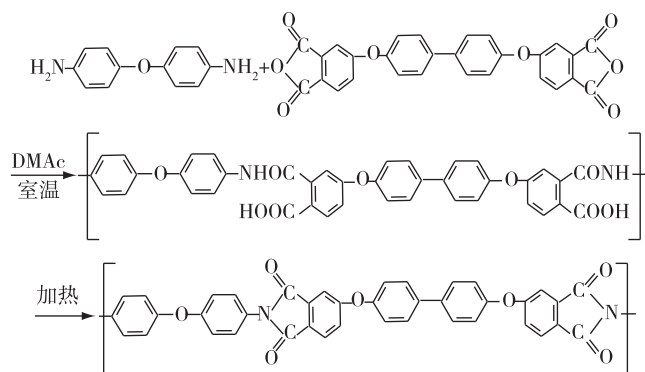
1 实验部分

1.1 原料试剂

联苯双醚二酐(BPEDA,自制);4,4-二氨基二苯醚(ODA);N,N'-二甲基乙酰胺(DMAc,分析纯)。

1.2 制备方法

具体合成路线如下所示。



在室温和 N_2 保护条件下,按照 $m(\text{BPEDA}):m(\text{ODA}):m(\text{DMAc})=19:1:2$ 的比例,在反应器中分别加入 ODA 和 DMAc,搅拌至完全溶解;搅拌条件下,缓慢加入 BPEDA,反应 7~10h,得到聚酰亚胺的预聚体-聚酰胺酸(PAA)。在洁净干燥的玻璃片上,均匀涂敷反应液;然后在真空低温条件下干燥,制备得到聚酰胺酸薄膜;最后置于高温烘箱中,130℃脱水环化以制备得到聚酰亚胺。

1.3 表征方法

用安捷伦 1100 高效液相色谱仪,凝胶色谱柱,流动相为 DMF(HPLC),测定 PAA 的分子量及分布;用 AVATAR-360 傅立叶红外光度仪,测定 PAA 和 PI 薄膜的红外光谱图;NETZSCH DSC 204 分析仪,测定聚酰亚胺的玻璃化温度 t_g (N_2 保护,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$);NETZSCH STA 449C 分析仪,测定聚酰亚胺的热失重温度 t_d (N_2 保护,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$);用乌氏粘度计测定粘度 (25°C , 0.5g 样品溶解于 25mLDMAc);用 CMP4204 型电子万能试验机,测定聚酰亚胺薄膜的拉伸强度 (25°C , 测试标准 GB 13022-91)。

2 结果与讨论

2.1 PAA 平均分子量及分布的测定

缩聚反应 10h 后的 BPEDA/ODA 聚酰胺酸所测得的 GPC 分布曲线如图 1 所示,由 GPC 软件计算得聚酰胺酸的数均分子质量为 $4.53 \times 10^3 \text{ g/mol}$,重均分子质量为 $2.66 \times 10^4 \text{ g/mol}$,相应的分布指数 D 为 5.879 1;同时由图中可以看出大多数分子的淋出时间分布在 6~10min,在 10~12min 内有少量拖尾峰的存在,可能是由于少量小分子的存在所造成的,这也是分布指数 D 变宽的主要原因。

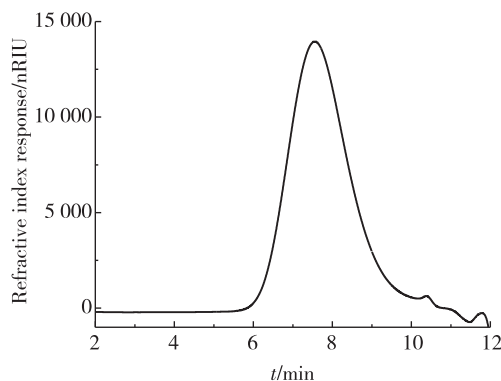


图 1 PAA 的 GPC 曲线

2.2 PAA 特性粘度(I_v)的测定

配制不同质量浓度的 PAA 溶液,测量相应特性粘度,计算比浓对数粘度($\ln \eta_r/C$),以比浓对数粘度为纵坐标,浓度为横坐标作图(见图 2)。据库赖塔(Kurata)提出的经验式^[4]

$$\ln \eta_r/C = [\eta] - \beta [\eta]^2 C$$

可知 $(\ln \eta_r/C)_{C \rightarrow 0}$ 为聚合物的特性粘度。把实验点拟合成直线方程,其截距即样品的特性粘度 $[\eta]$ 为 0.72 dL/g。

通常情况下,特性粘度会受到配料比、溶剂种类和聚合物结构等因素的影响。二酐的电子亲和性(EA)越大,它的电子接收能力越强^[5],因此容易受到亲核进攻,其酰化速率越大,就越容易形成高分子量聚合物。三苯双醚二酐(HQDPA)形成的聚酰胺酸的 EA 值为 1.19,特性粘度在 0.9~1.0 dL/g;BPEDA 的 EA 值也为 1.19,但 BPEDA 分子结构中的 2 个芳酐基之间较大的芳醚基导致其活性减小,且 BPEDA 在 DMAc 中的溶解度小于 HQDPA,导致 BPEDA 形成的聚酰胺酸的特性粘度相对 HQDPA 形成的聚酰胺酸略低。

2.3 PAA 与 PI 的红外光谱分析

在洁净干燥的玻璃片上,均匀涂敷反应液;然后在真空低温条件下干燥,制备得到聚酰胺酸薄膜;最后置于高温烘箱中,脱水环化以制备得到聚酰亚胺。PI 及其预聚体聚酰胺酸(PAA)的红外光谱见图 3 和图 4。

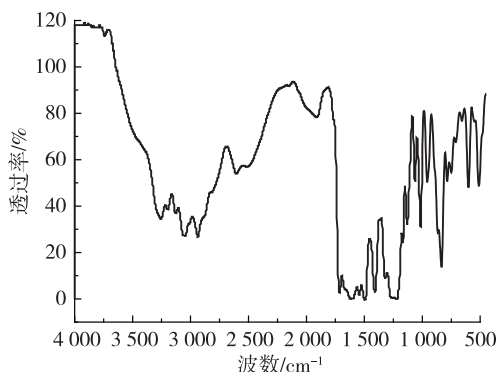


图 3 PAA 的红外光谱图

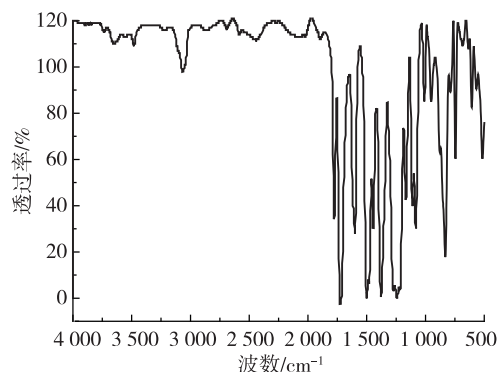


图 4 PI 的红外光谱图

由图 3 和图 4 可以看出:1 220 cm⁻¹ 为 Ar—O—Ar 的伸缩振动;随着 PAA 中归属为 OH 基伸展的 3 100~3 380 cm⁻¹ 谱带和仲酰亚胺基的 1 660 cm⁻¹ 谱带的减弱和消失,PI 中分属为酰亚胺强的对称和不对称羰基的 1 780 cm⁻¹ 和 1 730 cm⁻¹ 谱带以及归属为酰亚胺结构振动的 1 380 cm⁻¹ 和 720 cm⁻¹ 谱带产生并增强,证实了芳香酰亚胺基团的存在,同时也说明亚胺化程度比较完全。

2.4 差示扫描量热(DSC)分析

利用差示扫描量热仪(DSC),在 N₂ 气氛中,升温速率为 10 °C/min,测试温度上限为 400 °C 的条件下测定上述聚酰亚胺的玻璃化温度 t_g ,见图 5。

图 5 中,DSC 曲线在 232.1 °C 处出现了一个明显台阶,即样品的玻璃化温度(t_g)为 232.1 °C。

4,4'-联苯二酐(BPDA)与 ODA 形成的聚酰亚胺的 t_g 为 273 °C,本文向二酐单体中引入了柔性基团醚基,使 PI 的 t_g 降为 232 °C,因而容易对其进行热加工处理,表现出潜在的热加工

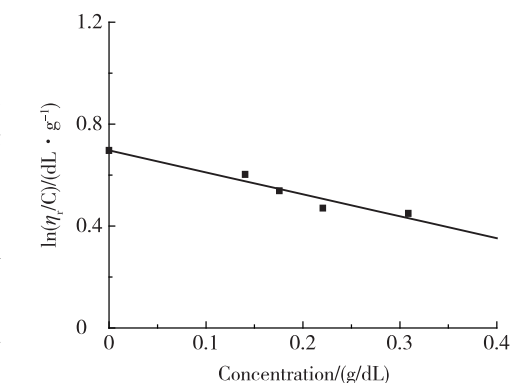


图 2 比浓对数粘度与质量浓度的关系

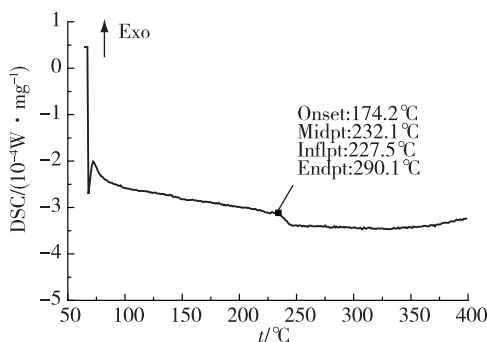


图 5 差热扫描量热分析图

性能。

2.5 聚酰亚胺的热稳定性

联苯双醚型聚酰亚胺在 N_2 气氛的热失重情况如图 6 所示。由图中可以看出,样品失重 5% 的温度 (t_{d5}) 为 527.0℃,随后样品缓慢分解,800℃ 时样品分解率只有 42.68%,表明此材料具有优异的热稳定性。

BPDA-ODA 体系聚酰亚胺的热分解温度为 554℃^[6],这两类体系都具有较好的热稳定性,这主要与它们含有联苯基结构有关。

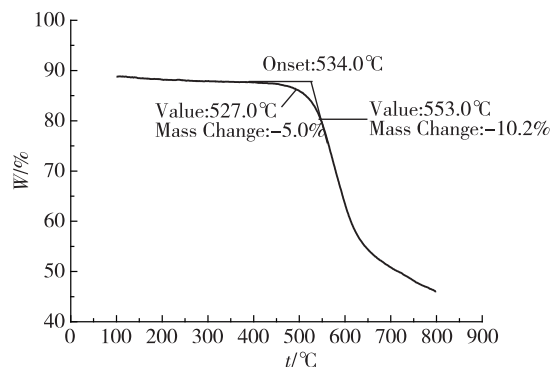


图 6 热重分析图

2.6 力学性能测试

联苯双醚型聚酰亚胺薄膜的力学性能测试结果表明,25℃ 时联苯双醚型聚酰亚胺薄膜的拉伸强度为 99.01MPa,拉伸模量为 1 919.5MPa,断裂伸长率为 14.21%。

在 25℃ 下将联苯双醚型聚酰亚胺薄膜在 10% 氢氧化钠溶液中浸泡 24h,与原薄膜相比薄膜表面无明显褪色现象,并用 CMP4204 型电子万能试验机测定,在相同测试条件下其拉伸强度为 95MPa,强度保持 96%,说明联苯双醚型聚酰亚胺有较好的耐水解性能。

PMDA-ODA 体系聚酰亚胺在室温下的拉伸强度为 176MPa,但在碱处理后颜色减褪,溶胀,发生明显的水解现象,仅保持适当的强度及韧性^[7-8]。聚酰亚胺对水解的稳定性决定于结构,大致上与二酐的 EA 值相应^[5],EA 值越高,由其所得到的聚酰亚胺的水解稳定性就越低,所以均苯二酐型聚酰亚胺是最容易水解的,相比之下联苯二酐型聚酰亚胺是较难水解的。本文合成的联苯双醚型聚酰亚胺的耐水解性能较好。

3 结 论

合成了一种新型的联苯双醚型聚酰亚胺,聚酰胺酸特性黏度 0.72dL/g,数均分子质量为 4.53×10^3 g/mol,重均分子质量为 2.66×10^4 g/mol,相应的分布指数 D 为 5.879 1。红外光谱分析结果表明 PI 中存在芳香酰亚胺基。

DSC 测定结果表明玻璃化温度 (t_g) 232.1℃,具有潜在的热加工性能;热重分析结果亦表明该聚合物具有优异的热稳定性,样品失重 5% 的温度 (t_{d5}) 达 527.0℃。本文制备的聚酰亚胺有好的力学性能,25℃ 下拉伸强度达 99.0MPa;室温下在 10% 氢氧化钠溶液中浸泡 24h 后拉伸强度保持 96%,表明该聚合物有较好的化学稳定性。合成的聚酰亚胺由于其优良的耐热性,潜在的热加工性,良好的化学稳定性及力学性能,具有较好的应用前景。

参考文献:

- [1] 杨士勇,范琳,冀棉,等.耐高温聚酰亚胺材料研究进展[J].高分子通报,2011(10):70-78.
- [2] 黄健,黄培,时钧.新型均苯型芳香族聚酰亚胺的研究[J].南京工业大学学报,2002,24(3):6-9.
- [3] 王岚,程茹,黄培,等.联苯型双醚二酐的合成及其表征[J].南京工业大学学报,2005,27(4):13-16.
- [4] 耿洪斌.长链聚酰亚胺的制备与表征[D].南京:南京工业大学,2003.
- [5] 丁孟贤,何天白.聚酰亚胺新型材料[M].北京:科学出版社,1998.
- [6] ROZHANSKII I, OKUYAMA K, GOTO K. Synthesis and properties of polyimides derived from isomeric biphenyltetracarboxylic dianhydrides[J]. Polymer, 2000, 41:7057-7065.
- [7] 阿德洛瓦 N A.聚酰亚胺[M].王海臣,译.北京:机械工业出版社,1981.
- [8] 林明华,陈一虹,黄剑莹,等.聚酰亚胺薄膜拉伸强度的改进研究[J].厦门大学学报(自然科学版),2005,44(2):234-237.

(责任编辑:李艳)