

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.07.006

降冰片烯基封端异酰亚胺低聚物的合成及固化

董建宇, 邱瑜, 范玉, 任佳鑫, 熊梓涵, 王治江, 吴易达, 郑楚, 翟燕

(太原工业学院材料工程系, 太原 030008)

摘要: 通过探讨不同聚合度异酰亚胺低聚物的热行为及熔体黏度分布, 研究无孔隙、高强度热固性聚酰亚胺(PI)的制备。以3,3',4,4'-二苯酮四酸二酐(BTDA)、4,4'-二氨基二苯基甲烷(MDA)为单体, 降冰片烯二酸酐(NA)为封端剂, 三氟乙酸酐(TFAA)为脱水剂, 异丙醇为沉淀剂, 通过缩合反应合成出4种不同聚合度的NA封端异酰亚胺低聚物, 并以这些低聚物作为前驱体制备热固性PI。采用傅里叶变换红外光谱仪、差示扫描量热仪、流变仪、旋转数字黏度计、万能材料试验机和动态机械热分析仪等表征方法对异酰亚胺低聚物及其热固性PI进行表征。结果表明, 不同聚合度的异酰亚胺低聚物在极性溶剂 N,N -二甲基乙酰胺(DMAc)中溶解性能优异, 其固含量质量分数为20%的DMAc溶液黏度低于70 mPa·s。不同聚合度的异酰亚胺低聚物都具有可加工性, 其中聚合度为4的异酰亚胺低聚物在低熔体黏度范围下易于加工, 加工温度范围为290~330 °C, 其制备的热固性PI玻璃化转变温度为345 °C, 拉伸强度为69.4 MPa, 弯曲强度为64.2 MPa, 压缩强度为140.7 MPa, 耐热性能优异, 力学性能高。

关键词: 降冰片烯二酸酐; 异酰亚胺; 热固性聚酰亚胺; 酰亚胺低聚物; 交联固化

中图分类号: TQ324.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)07-0033-05

Synthesis and Curing of Norbornallic Anhydride-Terminated Isoimide Oligomers

Dong Jianyu, Qiu Yu, Fan Yu, Ren Jiaxin, Xiong Zihan, Wang Zhijiang, Wu Yida, Zheng Chu, Zhai Yan

(Taiyuan Institute of Technology, Department of Material Engineering, Taiyuan 030008, China)

Abstract : The preparation of high strength thermosetting polyimide (PI) with no porosity was studied by the thermal behavior and the melt viscosity distribution of isoimide oligomers with different polymerization degrees. Four kinds of norbornallic anhydride (NA) terminated isomimide oligomers with different polymerization degrees were synthesized by condensation reaction using benzo-phenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic (BTDA), 4,4'-diaminodiphenylmethane (MDA) as monomers, NA as sealing agent, trifluoroacetic anhydride (TFAA) as dehydrating agent, and isopropyl alcohol as precipitating agent. The thermosetting PI was prepared by the oligomers as precursor system. The performance of the isoimide oligomers and its thermosetting PI were characterized by fourier transform infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry, rheometer, viscometer, universal material testing machine and dynamic mechanical analyzer. The results show that the isoimide oligomers with different polymerization degrees have excellent solubility in polar solvent N,N -dimethylacetamide (DMAc), and the viscosity of DMAc solution with solid content of 20 wt% is lower than 70 mPa·s. The isoimide oligomers with different polymerization degrees are all processable. The isoimide oligomers with polymerization degree 4 are easy to process in the range of low melt viscosity, and the processing temperature range is 290-330 °C. The thermosetting PI prepared by isoimide oligomers with polymerization degree 4 has excellent heat resistance and high mechanical strength. The glass transition temperature is 345 °C, the tensile strength is 69.4 MPa, the bending strength is 64.2 MPa and the compression strength is 140.7 MPa.

Keywords : norbornallic ; isoimide ; thermosetting polyimide ; isoimide oligome ; crossing and curing

热固性聚酰亚胺(PI)由于特有的酰亚胺环,使其具有优异的热性能和力学性能,以其为基体树脂的复合材料在航空、航天、军工、通信等科学技术领域有广泛的应用^[1-6]。但大多数PI不溶不熔,加工难

基金项目: 山西省基础研究计划项目(202203021211211), 国家级大学生创新创业训练项目(202214101007)

通信作者: 翟燕, 教授, 主要研究方向为耐热性高分子材料和聚合物改性

收稿日期: 2023-06-16

引用格式: 董建宇, 邱瑜, 范玉, 等. 降冰片烯基封端异酰亚胺低聚物的合成及固化[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(7): 33-37.

Dong Jianyu, Qiu Yu, Fan Yu, et al. Synthesis and curing of norbornallic anhydride-terminated isoimide oligomers[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(7): 33-37.

度大,通常采用前驱体聚酰胺酸(PAA)制备PI,在加工过程中会有低分子物的放出,导致PI存在微孔。20世纪70年代,美国NASA Lewis研究中心采用单体原位聚合^[7-8](PMR)技术,成功开发出了PMR型PI树脂,PMR型树脂的开发,虽然克服了PI树脂溶解性较差和工艺性差的问题^[9-10],但以其为基体的复合材料在制备过程中不可避免地释放低分子挥发物,导致产品性能下降。经研究,利用异酞亚胺的不对称结构、优异的溶解性能、加工性及在高温下易转变成酞亚胺结构且转变过程不产生低分子挥发物的特性可有效改善酞亚胺低聚物溶解性及加工性差的缺陷。目前,乙炔基、苯乙炔基封端^[11]的异酞亚胺低聚物作为黏合剂和纤维复合材料的产品已得到广泛应用,但上述产品成本较高^[12-17]。

为解决上述问题,以二酐和二胺为单体,降冰片烯基二酸酐(NA)为封端剂,合成了4种不同分子量的NA封端异酞亚胺低聚物,探讨了它们的溶解性、热行为、流变性能以及固化后PI的热性能和力学性能。

1 实验部分

1.1 实验原材料

3,3',4,4'-二苯酮四酸二酐(BTDA):96%,常州市阳光药业有限公司;

4,4'-二氨基二苯基甲烷(MDA):97%,常州市阳光药业有限公司;

NA:99%,濮阳惠成电子材料股份有限公司;

N-甲基吡咯烷酮(NMP):纯度99%,分析纯,天津光复科技发展有限公司;

三氟乙酸酐(TFAA):萨恩化学技术(上海)有限公司;

N,N-二甲基乙酰胺(DMAc):纯度99.9%,分析纯,天津光复科技发展有限公司;

异丙醇:分析纯,天津市北辰方正试剂厂。

1.2 主要仪器及设备

电热鼓风干燥箱:DHG-9030A型,上海一恒科学仪器有限公司;

平板硫化仪:BP-8170-A型,东莞市宝品精密仪器有限公司;

动态热机械分析(DMA)仪:Q800型,美国TA公司;

万能材料试验机:GOTECH AI-7000M型,高铁检测仪器(东莞)有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q20型,美国TA公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:TENSOR27型,德国布鲁克公司;

旋转流变仪:ARES-G2型,美国TA公司;

旋转数字黏度计:SNB-2型,上海天美天平仪器有限公司。

1.3 NA封端异酞亚胺低聚物的合成

向三颈烧瓶中加入MDA的NMP溶液,然后加入BTDA的NMP溶液,在氮气气氛,冰浴环境下反应6 h,而后加入NA的NMP溶液,在氮气气氛,冰浴环境下继续反应24 h,最后滴加脱水剂TFAA,并在冰浴环境下反应12 h,得到NA封端异酞亚胺溶液,将该溶液缓慢倒入异丙醇中(异酞亚胺与异丙醇体积比为1:3),进行沉淀,收集沉淀物,洗涤,干燥得到产率为90%的亮黄色粉末。不同聚合度NA封端异酞亚胺酸的物质的量配比见表1。

表1 NA封端异酞亚胺酸的物质的量 mol

样品名称	聚合度	MDA	BTDA	NA
N1	1	2	1	2
N2	2	3	2	2
N3	3	4	3	2
N4	4	5	4	2

1.4 NA封端异酞亚胺低聚物的固化

异酞亚胺低聚物在平板硫化仪上加热到235℃保温1 h,升温到270℃保温1 h,升温到290℃保温1 h,施加压力6 MPa,升温到330℃保温1 h,固化后的树脂冷却到130℃,释放压力,冷却到室温脱模。

1.5 性能表征

用旋转数字黏度计测定异酞亚胺粉末(固含量质量分数为20%)溶于DMAc中的溶液黏度,使用4号转子,选择sp-3模式,在200 r/min下测定其黏度。

用FTIR仪测异酞亚胺低聚物及固化产物结构,采用KBr压片法,测试波数范围为4 000~400 cm⁻¹。

用DSC仪分析低聚物热行为,扫描温度范围为25~450℃,升温扫描速率为10℃/min。

用旋转流变仪测定低聚物熔体黏度分布,扫描温度范围为150~380℃,升温扫描速率为4℃/min,变形为5%,角频率为10 rad/s。

玻璃化转变温度(T_g)通过DMA仪测试,频率为1 Hz,扫描温度为150~385℃,升温速率为10℃/min。

拉伸性能:按GB/T 1040.2-2006测试,设定标点距离50 mm,拉伸速率10 mm/min;

弯曲性能:按 GB/T 9341-2008 测试,设定标点距离 64 mm,弯曲速率 2 mm/min;

压缩性能:按 GB/T 1041-2008 测试,设定压缩速率 1 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 NA 封端异酰亚胺低聚物的结构表征

对不同聚合度异酰亚胺低聚物进行 FTIR 分析,结果见图 1,异酰亚胺、PAA 和 PI 以及 NA 基团的 FTIR 特征吸收峰见表 2。在 $934, 1691\text{ cm}^{-1}$ 及 1805 cm^{-1} 处出现了异酰亚胺特征吸收峰,表明生成了异酰亚胺。在 1546 cm^{-1} 和 1668 cm^{-1} 处没有出现酰胺酸的特征吸收峰,说明 PAA 全部转化为异酰亚胺。在 1720 cm^{-1} 和 1780 cm^{-1} 没有出现酰亚胺的特征吸收峰,在 1616 cm^{-1} 处出现了 NA 端基 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动峰,表明合成出了 NA 封端异酰亚胺低聚物。

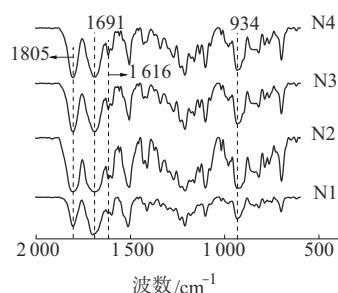


图 1 不同聚合度异酰亚胺低聚物的 FTIR 图

表 2 不同基团的 FTIR 的特征吸收峰

归属	吸收带	来源
异酰亚胺	$921\sim 934\text{ cm}^{-1}$	亚氨基内酯峰
	1691 cm^{-1}	亚氨基内酯峰
	1805 cm^{-1}	亚氨基内酯峰
PAA	1546 cm^{-1} 酰胺 II	$\text{C}-\text{NH}$ 振动峰
	1668 cm^{-1} 酰胺 I	$\text{C}=\text{O}$ 振动峰
PI	1720 cm^{-1}	$\text{C}=\text{O}$ 对称伸缩
	1780 cm^{-1}	$\text{C}=\text{O}$ 不对称伸缩振动
NA	1616 cm^{-1}	$\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动

2.2 NA 封端异酰亚胺低聚物的溶解性分析

对不同聚合度异酰亚胺低聚物进行溶解性测试,结果见表 3,不同聚合度异酰亚胺低聚物均可按固含量质量分数 20% 溶于 DMAc,溶解性能好,溶液黏度随着异酰亚胺分子量的增大而增大,溶液黏度在 23~64.2 mPa·s 范围内。

2.3 NA 封端异酰亚胺低聚物的热行为

对不同聚合度异酰亚胺低聚物进行 DSC 测试,结果见图 2。图 2 中峰 α_1 至峰 α_4 是异酰亚胺低聚物的放热峰,N1,N2,N3 及 N4 的最大放热峰位置分别

表 3 不同聚合度异酰亚胺低聚物在 DMAc 中的溶解性(固含量质量分数 20%)

样品名称	溶解性能	黏度/(mPa·s)
N1	易溶	23.0
N2	易溶	31.2
N3	易溶	34.2
N4	易溶	64.2

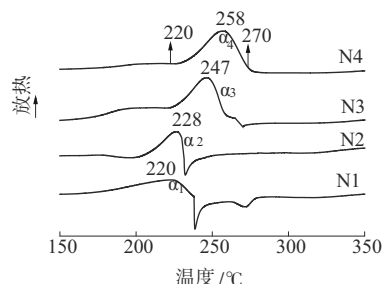


图 2 不同聚合度异酰亚胺低聚物的 DSC 图

为 220, 228, 247 °C 及 258 °C。N3 和 N4 的异酰亚胺低聚物的最大放热峰位置相近,约为 250 °C,N1 和 N2 的异酰亚胺低聚物的最大放热峰位置相近,约为 225 °C,较前者低约 25 °C,这是由于低分子量异酰亚胺低聚体分子链缠结较少,聚集态结构不同所致。放热峰的产生是由于在这个阶段不仅发生异酰亚胺向酰亚胺结构的转变,同时发生交联反应。由于 DSC 无法清晰识别异酰亚胺-酰亚胺结构的转换过程,以 N4 为例,利用 FTIR 对低聚物的固化过程中的反应进行跟踪,不同温度下固化产物的 FTIR 谱图如图 3 所示。在 170 °C,归属于异酰亚胺的特征吸收峰 1805 cm^{-1} 仍然存在, 1780 cm^{-1} 和 1720 cm^{-1} 归属于酰亚胺的特征吸收峰没有出现;在 220 °C,归属于异酰亚胺的特征吸收峰消失,归属于酰亚胺的特征吸收峰在 1780 cm^{-1} 和 1720 cm^{-1} 出现。此外,在 170 °C 和 220 °C, 1616 cm^{-1} 处出现了与降冰片烯基有关的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动峰,在 258 °C 和 270 °C 几乎消失。表明在 220~270 °C 出现了异酰亚胺-酰亚胺结构的转变,同时伴随着交联反应。证实了放热峰

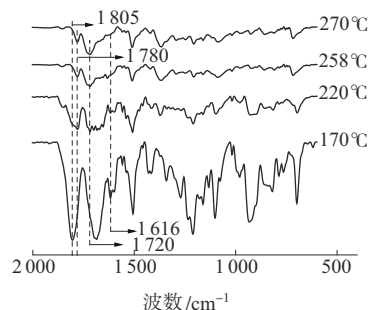


图 3 不同温度下固化产物的 FTIR 图

的出现是由于异酞亚胺-酞亚胺转变以及交联反应产生的。

2.4 NA封端异酞亚胺低聚物的流变性能

对不同聚合度异酞亚胺低聚物通过流变仪对熔体黏度分布进行测试,结果见图4,从图4发现低聚物的熔体黏度随着温度的升高而下降,直到达到最低值,在低熔体黏度平台区,发生了亚胺化及固化交联反应,其熔体黏度升高,但是温度升高对熔体黏度的影响依旧存在,所以熔体黏度变化不大,随着温度继续升高,NA的交联导致熔体黏度的增大效应大于温度升高所致的黏度下降的减小效应,故体系黏度增加。不同聚合度异酞亚胺低聚物的熔体黏度分布见表4,N1在280~300℃的熔体黏度相对较低,在290℃的熔体黏度最低,为2 274 Pa·s,加工温度范围为20℃。N2,N3及N4低熔体黏度平台区分别在280~310℃,285~320℃及290~330℃,加工温度范围分别是30,35℃及40℃。N4在290~330℃的最小熔体黏度最低为1 915 Pa·s。表明随着异酞亚胺低聚体聚合度的增加,加工窗口温度范围加宽。在最小熔体黏度范围内,不同聚合度异酞亚胺低聚物都易加工。其中N4的异酞亚胺低聚物的加工窗口温度范围最宽,有着优异的加工性能,这是因为异酞亚胺的不对称结构降低了分子间相互作用力,分子链柔性增强,熔体流动性变好,这也为复合材料的制备提供了更加有利的条件。

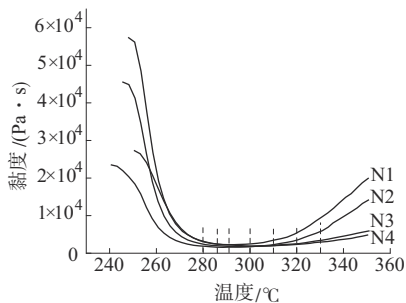


图4 不同聚合度异酞亚胺低聚物熔体黏度分布图

表4 不同聚合度异酞亚胺低聚物熔体黏度分布表

样品名称	低黏度温度范围/℃	最小黏度温度/℃	最小熔体黏度/(Pa·s)	加工温度范围/℃
N1	280~300	290	2 274	20
N2	280~310	288	1 565	30
N3	285~320	293	1 733	35
N4	290~330	301	1 915	40

2.5 热固性PI的热性能

对不同聚合度异酞亚胺低聚物固化成型后的热固性PI进行DMA测试,测试结果见图5。分析图

5可以发现,4种热固性PI的 T_g 值略有差别。分子量最低的N1低聚物制备的热固性PI的 T_g 值最高,为376℃,分子量最高的N4低聚物制备的热固性PI的 T_g 值最低,为345℃。表明随着交联密度的增大,分子链运动变得不容易进行, T_g 值升高。N1由于其分子量小,交联度大,分子链柔性小, T_g 值高。N4由于其分子量大,交联密度小,分子间自由体积增大,柔性提高, T_g 值降低。

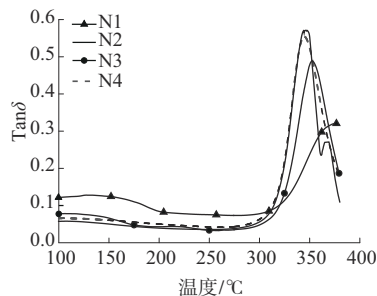


图5 热固性PI的DMA图

2.6 热固性PI树脂的力学性能

对不同聚合度异酞亚胺低聚物固化成型后的热固性PI进行力学性能测试,测试结果见表5,N1的力学性能高于N2,N3,但是低于N4,这归因于N1分子量小,分子链短,分子链两端的活性端基距离近,更容易形成交联程度较大的分子网链。较大的交联密度在一定程度上提高了每个分子链的相互作用力,使分子链间的相对运动较难发生,故树脂材料有较高的力学性能,但交联密度过大,应力集中在分子网链部分区域,导致N1的力学性能又低于N4。N2,N3及N4的力学性能随着异酞亚胺分子量的增大而增大,这是由于随着分子量的增加,分子链逐渐增长,PI交联密度下降的原因。N4表现出了最好的力学性能,拉伸强度为69.4 MPa,弯曲强度为64.2 MPa,压缩强度为140.7 MPa,可以被选用作复合材料的树脂基体。

表5 热固性PI的力学性能

样品名称	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa	压缩强度/MPa
N1	65.5	61.9	100.9
N2	51.4	54.4	75.1
N3	60.1	58.4	81.5
N4	69.4	64.2	140.7

3 结论

(1)以BTDA,MDA为单体,NMP为溶剂,NA为封端试剂,通过改变单体的配比,合成了不同聚合度的NA封端异酞亚胺低聚物。

(2)不同聚合度异酞亚胺低聚物在DMAc中均

具有良好的溶解性能。

(3)不同聚合度异酰亚胺低聚物在 220~270 °C 之间不仅发生异酰亚胺-酰亚胺结构的转变,同时发生交联反应。

(4)聚合度为 4 的异酰亚胺低聚物加工窗口宽,加工温度范围为 290~330 °C,最小熔体黏度为 1 915 Pa·s,更易于加工。

(5)不同聚合度异酰亚胺制备的热固性 PI 的 T_g 值均在 340 °C 以上,耐热性能优异,力学性能随着异酰亚胺聚合度的增加先减小后增大,N4 表现出最好的力学性能。

参考文献

- [1] 孙国华,张信,武德珍,等. 高性能聚酰亚胺复合材料的研究进展[J]. 中国塑料,2021,35(9):147-155.
Sun Guohua, Zhang Xin, Wu Dezhen, et al. Research progress of high performance polyimide composite materials[J]. China Plastics, 2021, 35(9):147-155.
- [2] 王娜,姜帅,韩旭辉,等. 高性能聚酰亚胺树脂及其复合材料的研究进展[J]. 功能高分子学报,2021,34(6):570-585.
Wang Shan, Jiang Shuai, Han Xuhui, et al. Research progress of high performance polyimide resin and its composite materials[J]. Journal of Functional Polymers, 2021, 34(6):570-585.
- [3] 张朋,刘寒松,姚逸伦,等. 聚酰亚胺树脂及其复合材料热氧化稳定性改性进展[J]. 热固性树脂,2023,38(2):55-67.
Zhang Peng, Liu Hansong, Yao Yilun, et al. Advance in modification of polyimide resin and its composites on thermo-oxidative stability [J]. Thermosetting Resin, 2023, 38(2):55-67.
- [4] 薛书宇,雷星锋,连如贺,等. 高性能热固性聚酰亚胺树脂研究进展[J]. 高分子材料科学与工程,2021,37(5):149-162.
Xue Shuyu, Lei Xingfeng, Lian Ruhe, et al. Research progress of high performance thermosetting polyimide resin[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2021, 37(5):149-162.
- [5] 杨家义,杨博峰,郑国运,等. 热固性聚酰亚胺树脂成型工艺研究进展[J]. 功能材料,2018,49(2):2 054-2 059.
Yang Jiayi, Yang Bofeng, Zheng Guoyun, et al. Research progress of thermosetting polyimide resin molding technology[J]. Functional Materials, 2018, 49(2):2 054-2 059.
- [6] Hong J K, Li W Z, Xiao H Z, et al. Performance of high-temperature thermosetting polyimide composites modified with thermoplastic polyimide[J]. Polymer Testing, 2020, 90. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2020.106746.
- [7] 全浩. 低温固化聚酰亚胺树脂的研究[D]. 长春:长春理工大学,2014.
Tong Hao. Study on low temperature curing polyimide resin[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2014.
- [8] 潘宗虎. 聚酰亚胺织物增强热固性聚酰亚胺树脂复合材料制备及性能研究[D]. 北京:北京化工大学,2020.
Pan Zonghu. Preparation and properties of polyimide fabric reinforced thermosetting polyimide resin composites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020.
- [9] 李蓓蓓,杨菊香,刘振,等. 双马来酰亚胺树脂的改性及其应用进展[J]. 塑料,2022,51(5):55-59,140.
Li Beibei, Yang Juxiang, Liu Zhen, et al. Modification and application progress of bismaleimide resin[J]. Plastic, 2022, 51(5): 55 - 59, 140.
- [10] 饶先花. 高性能苯乙炔封端的聚酰亚胺树脂基体及其碳纤维复合材料的研究[D]. 吉林:吉林大学,2007.
Rao Xianhua. Research on high performance phenylacetylene-terminated polyimide resin matrix and its carbon fiber composites [D]. Jilin: Jilin University, 2007.
- [11] 王玮. 具有极低熔体黏度的苯乙炔封端热固性聚酰亚胺树脂[J]. 高分子材料科学与工程,2020,36(1):13-19.
Wang Wei. Phenylacetylene-terminated thermoset polyimide resin with very low melt viscosity[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2020, 36(1):13-19.
- [12] 宇平,司政凯,薛敏钊,等. 耐高温乙炔基封端聚酰亚胺的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程,2021,37(2):35-40,48.
Yu Ping, Si Zhengkai, Xue Minzhao, et al. Preparation and properties of high temperature resistant ethynyl-terminated polyimide[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2021, 37(2): 35 - 40, 48.
- [13] 张永胜. 炔基封端异酰亚胺树脂的合成及性能研究[D]. 郑州:郑州大学,2011.
Zhang Yongsheng. Synthesis and properties of alkyne-terminated isoimide resin[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2011.
- [14] 张朋,包建文,姚逸伦,等. 合成工艺对高韧性聚酰亚胺性能的影响[J]. 热固性树脂,2018,33(3):26-32.
Zhang Peng, Bao Jianwen, Yao Yilun, et al. Effect of synthesis process on properties of high toughness polyimide[J]. Thermosetting Resin, 2018, 33(3):26-32.
- [15] 杨涛,张朋,王云飞,等. 分子量对PMDA-ODA型线性聚酰亚胺树脂性能的影响[J]. 化工设计通讯,2019,45(3):149-151.
Yang Tao, Zhang Peng, Wang Yunfei, et al. Effect of molecular weight on properties of PMDA-ODA linear polyimide resin[J]. Chemical Design Communication, 2019, 45(3):149-151.
- [16] Chun Q, Xiang H, Chang W L, et al. Synthesis and properties of acetylene-terminated isoimide and imide oligomers exhibiting excellent solubility behaviors in low boiling point solvents[J]. High Performance Polymers, 2018, 30(5):633-640.
- [17] Zhang H Y, Yuan L L, Hong W J, et al. Improved melt processabilities of thermosetting polyimide matrix resins for high temperature carbon fiber composite applications[J]. Polymers, 2022, 14(5):965-965.