

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.05.012

# 聚酰胺酸溶液酰亚胺化程度控制及其对 PI 薄膜性能影响<sup>\*</sup>

翟燕, 梁淑君, 刘艳军, 李歆

(太原工业学院材料工程系, 太原 030008)

**摘要:** 乙酐/吡啶混合溶剂加入均苯四羧酸二酐(PMDA)-4,4'-二氨基二苯醚(ODA)型聚酰胺酸溶液中,发生化学酰亚胺化,得到酰胺酸-酰亚胺共聚物(PA-I)。通过旋转黏度计和傅立叶变换红外光谱的系统研究,当酰亚胺化程度达到26%左右时,溶液发生相分离。选择合适的溶液浓度、乙酐含量、反应时间,能够对PA-I均相溶液的酰亚胺化程度实施控制。用不同酰亚胺化程度的PA-I溶液进行热酰亚胺化,获得聚酰亚胺薄膜。研究结果表明,酰亚胺化程度较高的PA-I溶液,所制聚酰亚胺薄膜呈现出较高有序程度的聚集态结构,较高的拉伸强度和拉伸弹性模量。

**关键词:** 聚酰亚胺; 相分离; 酰亚胺化程度; 有序程度

**中图分类号:** TQ324.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)05-0047-04

## Control of Imidization Degree of Polyamic Acid Solution and Its Effect on Properties of Polyimide Film

Zhai Yan, Liang Shujun, Liu Yanjun, Li Xin

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

**Abstract:** Copolyamic acid-imide (PA-I) could be obtained by chemical imidization when acetic anhydride and pyridine were added into polyamic acid (PAA) based on pyromellitic dianhydride and 4,4'-oxydianiline. When imidization degree of PA-I solution is up to 26%, it occurs phase separation by rotation viscometer and FTIR. Using adequate initial PAA concentration, acetic anhydride amount, and imidization time can control imidization degree of PA-I solution. PA-I solutions with different imidization degree could convert to final polyimide films by thermal imidization. The results show that with imidization degree of PA-I solution increasing, aggregated ordering degree of polyimide film increases, its tensile strength and elastic modulus are improved, and its ultimate elongation at break is reduced slightly.

**Keywords:** polyimide; phase separation; imidization degree; ordering degree

聚酰亚胺(PI)是一类广泛应用于电工、微电子、机械化工、航空、航天等技术领域的重要材料之一<sup>[1-2]</sup>。其聚集态结构与酰亚胺化过程及分子链结构密切相关。采用两步法制备PI薄膜的过程十分复杂,不仅有前驱体聚酰胺酸(PAA)向PI转化的酰亚胺化反应,还伴随着溶剂的挥发和有序结构的形成<sup>[3-6]</sup>。在酰亚胺化过程中,溶剂含量影响分子链的运动能力,会对有序结构产生影响。溶剂含量则取决于薄膜厚度和升温过程。在PI分子链中引入刚性链段制备共聚PI,如在均苯四羧酸二酐(PMDA)-4,4'-二氨基二苯醚(ODA)体系中引入对苯二胺(pPDA)<sup>[7]</sup>、2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑(APBI)-ODA体系中引入3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(sBPDA)<sup>[8]</sup>、PMDA-联苯二胺(BZD)体系中引入pPDA<sup>[9]</sup>,结晶度增大,导致力学性能和热稳定性提高、吸水率下降。

根据分子链结构对PI聚集态结构的影响,先让PAA发生部分酰亚胺化反应,将刚性酰亚胺链

段原位引入到PAA分子链上,生成酰胺酸-酰亚胺共聚物(PA-I)。PA-I溶液酰亚胺化程度不同,在制备PI薄膜时可能会对其聚集态结构和性能产生影响,因此对于PA-I溶液,控制酰亚胺化程度就成为重要因素。在PAA溶液中加入乙酐和吡啶,发生部分化学酰亚胺化反应,PA-I在溶剂中的溶解性与酰亚胺化程度直接相关。当共聚物酰亚胺化程度超过某一值时,PA-I会由均相溶液变成凝胶,发生相分离。在相分离发生前的任何阶段终止反应,得到一系列不同酰亚胺化程度的均相溶液。笔者研究了PMDA-ODA型PAA在化学酰亚胺化过程中PA-I溶液溶解性与酰亚胺化程度之间的关系,通过酰亚胺化程度的控制为溶液法制备PI薄膜和纤维提供理论依据。

<sup>\*</sup> 山西省国际科技合作计划项目(2011081024)

联系人: 翟燕, 博士, 主要研究耐热高分子材料和聚合物改性

收稿日期: 2016-03-07

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

PMDA: 上海合成树脂研究所;

ODA: 用乙醇重结晶, 上海合成树脂研究所;

N-甲基吡咯烷酮 (NMP): 分子筛减压蒸馏, 上海群力化学试剂厂;

乙酸酐、吡啶、乙醇: 分析纯, 市售。

### 1.2 仪器及设备

旋转黏度计: DV- II +PRO 型, 美国 Brookfield 公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Nicolet560 型, 美国尼高力公司;

广角 X 射线衍射 (WAXD) 仪: X' -Pert-MPD 型, 荷兰 Philip 公司;

万能材料试验机: Instron 4320 型, 美国英斯特朗公司。

### 1.3 PI 薄膜的制备

#### (1) PAA 的合成。

将 ODA 加入三口烧瓶中, 搅拌使其溶于 NMP, 然后按照计量比分批加入升华处理后的 PMDA, 在冰浴条件下搅拌 12 h, 得到浅黄色透明 PAA 溶液。PAA 结构式如图 1 所示。

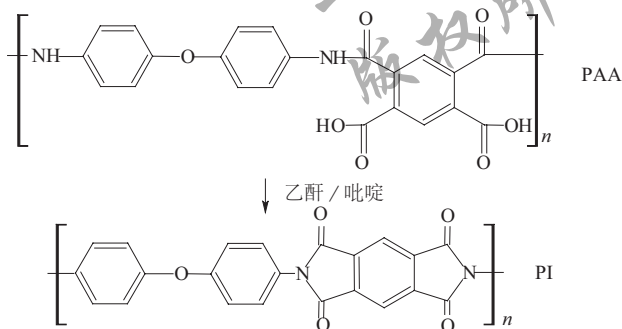


图1 PMDA-ODA 型 PAA 和 PI 的结构式

#### (2) PAA 的酰亚胺化。

在 PAA 溶液中加入乙酸酐和吡啶, 置于旋转黏度计进行化学酰亚胺化反应。当反应到一定程度时, 产生凝胶, 溶液出现相分离, 此时为相分离临界点, 速取样用乙醇沉析、抽滤、50℃抽真空干燥后备用。

#### (3) PI 薄膜的制备。

将不同酰亚胺化程度的 PA-I 溶液用 150 μm 厚度的刮刀均匀涂覆在玻璃板上, 置于烘箱, 按照 50℃ / 30 min, 100℃ / 1 h, 200℃ / 1 h, 300℃ / 1 h 升温程序制备 PI 薄膜, PI 结构式如图 1 所示。

### 1.4 测试及表征

黏度测试: 用旋转黏度计在线测试相分离临界

点前 PA-I 溶液的动力学黏度。

酰亚胺化程度计算采用 FTIR 仪测定在相分离临界点时 PA-I 的 FTIR 谱图, 计算酰亚胺化程度 (ID)。ID 按照公式 (1) 计算<sup>[10]</sup>:

$$ID = \frac{(S_{1380}/S_{1500})_t}{(S_{1380}/S_{1500})_{t=\infty}} \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $S$ ——吸收峰面积, 下标表示波数;

$t$ ——相分离时的 PA-I,  $t = \infty$  表示完全酰亚胺化的 PI。

薄膜聚集态结构有序程度表征: 用 WAXD 仪分析 PI 薄膜聚集态结构的有序程度。 $\lambda=0.154$  nm,  $V=40$  kV,  $I=40$  mA。测试范围为  $5^\circ < 2\theta < 35^\circ$ 。有序程度定义为<sup>[11]</sup>:

$$X = \frac{U_0}{I_0} \times \frac{I_x}{U_x} \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $X$ ——有序程度;

$I$ ——衍射线的积分强度;

$U$ ——背景强度, 下标 0 表示参考样品, 下标  $x$  表示测试样品。

拉伸性能测试: 采用万能材料试验机在室温下进行测试, 试样规格 5 cm × 1 cm, 拉伸速度 5 mm/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 工艺条件对 PA-I 溶液相分离的影响

#### (1) 乙酐含量的影响。

PAA 溶液浓度 15%, 在乙酐含量 (为 PAA 的物质的量分数) 分别为 100%, 80%, 60%, 40%, 20% 条件下进行酰亚胺化反应。在反应过程中, 乙酐和吡啶主要起脱水剂作用, 而在反应初期起稀释剂作用, 因此, 溶液初始黏度 ( $\eta_0$ ) 随着乙酐含量的增加而下降, 表 1 为乙酐含量对 PA-I 溶液各项参数 [相分离黏度 ( $\eta_c$ )、相分离时间 ( $t_c$ )、临界 ID ( $ID_c$ )] 的影响。

表1 乙酐含量对 PA-I 溶液各项参数的影响 (PAA 溶液浓度 15%)

| 乙酐含量 / %    | $\eta_0 /$<br>( $\times 10^3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ) | $\eta_c /$<br>( $\times 10^3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ) | $t_c / \text{min}$ | $ID_c / \%$ |
|-------------|------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|--------------------|-------------|
| 20 (未发生相分离) | 129                                                        | 316                                                        | 240                | 14.03       |
| 40          | 117                                                        | 448                                                        | 107                | 24.32       |
| 60          | 109                                                        | 480                                                        | 15                 | 26.68       |
| 80          | 101                                                        | 486                                                        | 8                  | 29.30       |
| 100         | 94                                                         | 524                                                        | 5                  | 29.17       |

随着酰亚胺化反应的进行, PA-I 分子链中酰亚胺环数量增多, 分子链间相互作用增强, 容易发生聚集, 当反应进行到  $ID_c$  时, 形成凝胶, 出现相分离。从表 1 可知, 滴加乙酐量从 40% 增加到 100%,  $\eta_c$  在

$(448 \sim 524) \times 10^3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ,  $ID_c$  在 24.3%~29.2%, 变化不明显。提高乙酐含量, 加快酰亚胺化反应速率, 促进相分离, 乙酐含量从 40% 增加到 100%,  $t_c$  缩短 102 min。

当乙酐含量为 20% 时, 反应 4 h 未发生相分离,  $ID_c$  仅为 14.03%, 较少的反应活性中心使得最终生成的 PA-I 在溶剂中溶解性良好。

## (2) 溶液浓度的影响。

将 25% 的 PAA 溶液分别稀释成 3%, 6%, 9%, 12%, 15%, 滴加乙酐 60%, 进行酰亚胺化反应。表 2 为 PAA 溶液浓度对 PA-I 溶液各项参数的影响 (乙酐含量 60%)。  $\eta_0$ ,  $\eta_c$  随溶液浓度增大而增加, 但  $ID_c$  变化不明显。当溶液浓度从 3% 增加到 25%,  $\eta_c$  增大了 16.5 倍,  $ID_c$  处于 21.3%~27.0% 之间。溶液浓度大大提高酰亚胺化反应速度, 同时由于溶剂含量相对较少, 加速相分离。当溶液浓度从 3% 增加到 15%,  $t_c$  缩短 27 min。总之, 溶剂含量对溶液黏度有较大影响, 对  $ID_c$  影响可以忽略。这与相分离前呈现宏观均相溶液的区域不同造成的。PAA 溶液浓度低时, 分子内环化容易进行, 而抑制了分子间的反应, 在相分离出现之前, 溶液整体呈现均相; 当溶液浓度高时, 分子内环化和分子间反应同时进行, 分子间反应导致分子链在局部区域内具有良好的溶解性, 宏观上呈现为均相溶液, 但这些区域酰亚胺化反应仍然能够进行, 直到出现凝胶。

表 2 PAA 溶液浓度对 PA-I 溶液各项参数的影响 (乙酐含量 60%)

| PAA 浓度 / % | $\eta_0 / (\times 10^3 \text{ mPa} \cdot \text{s})$ | $\eta_c / (\times 10^3 \text{ mPa} \cdot \text{s})$ | $t_c / \text{min}$ | $ID_c / \%$ |
|------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------|-------------|
| 3          | 1.8                                                 | 37                                                  | 42                 | 21.27       |
| 6          | 4.6                                                 | 90                                                  | 32                 | 23.01       |
| 9          | 32                                                  | 124                                                 | 24                 | 24.70       |
| 12         | 39                                                  | 376                                                 | 18                 | 25.86       |
| 15         | 109                                                 | 480                                                 | 15                 | 26.68       |
| 25         | 335                                                 | 648                                                 | 3                  | 27.02       |

## 2.2 PA-I 溶液酰亚胺化程度的控制

根据表 1 绘制出  $ID_c-t_c$ -乙酐量的 3D 图如图 2 所示。曲线  $ABCDEF$  表示乙酐含量与 PA-I 均相溶液发生相分离的时间和最大酰亚胺化程度的关系。侧面 6、侧面 7、侧面 8、侧面 9、侧面 10 为相分离面, 其前方区域为 PA-I 均相溶液, 面 1、面 2、面 3、面 4、面 5 的上方发生相分离, 表现为两相。在实验中, 发生相分离的最小乙酐含量为 40%, 因此面 1 上方的两相区域不存在。在均相区域, 滴加不同量的乙酐, 通过反应时间的控制可以获得相同酰亚胺化程度的 PA-I 溶液, 溶液黏度在  $(94 \sim 524) \times 10^3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  范围

内。乙酐用量反映出酰亚胺化反应速度, 滴加乙酐量越多, 酰亚胺化反应速度越快, 达到相同酰亚胺化程度时需要的时间越短。在 PAA 溶液中滴加相同量的乙酐, 控制反应时间能够获得不同酰亚胺化程度的 PA-I 溶液。因此恰当地匹配乙酐用量和酰亚胺化的反应时间, 能够对酰亚胺化程度进行灵活控制。

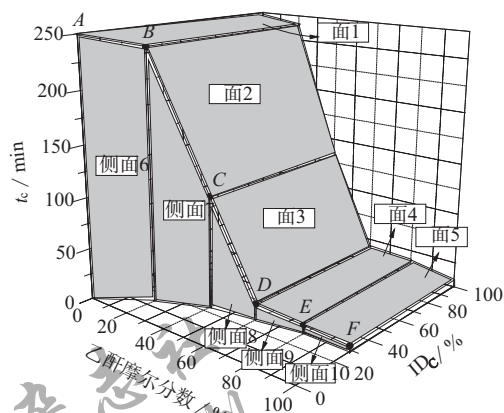


图 2  $ID_c-t_c$ -乙酐含量的 3D 图

根据表 2 绘制出  $ID_c-t_c$ -溶液浓度的 3D 图, 如图 3 所示。

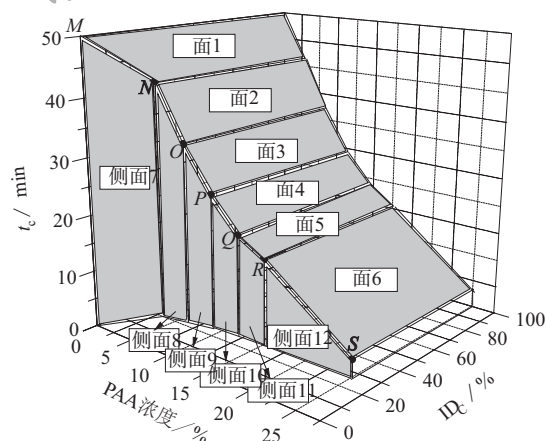


图 3  $ID_c-t_c$ -PAA 溶液浓度 3D 图

曲线  $MNOPQRS$  表示溶液浓度与 PA-I 均相溶液发生相分离的时间和最大酰亚胺化程度的关系。侧面 7, 8, 9, 10, 11, 12 为相分离面, 其前方区域为 PA-I 均相溶液, 面 1, 2, 3, 4, 5, 6 的上方发生相分离, 形成两相。在均相区域, 不同的溶液浓度, 控制反应时间可以获得相同酰亚胺化程度的 PA-I 溶液, 溶液黏度在  $(1.8 \sim 648) \times 10^3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  范围内。溶液浓度对酰亚胺化反应速度也起重要作用。溶液浓度大, 酰亚胺化反应速度快, 在达到相同酰亚胺化程度时需要的时间短; 对于相同浓度的 PAA 溶液, 控制反应时间能够获得不同酰亚胺化程度的 PA-I 溶液。

因此恰当匹配溶液浓度与酰亚胺化反应时间,也可以对酰亚胺化程度实施灵活控制。

### 2.3 不同酰亚胺化程度 PA-I 溶液对 PI 薄膜影响

根据图 2、图 3 选择溶液浓度、乙酐滴加量、控制反应时间,获得 PA-I 均相溶液的酰亚胺化程度分别是 8.07% 和 19.11%,表 3 为不同 ID 的 PA-I 溶液制备 PI 薄膜的各项参数。将上述溶液涂膜,置于烘箱,制成 PI 薄膜,热酰亚胺化后 PI 薄膜的酰亚胺化程度均为 100%。PA-I 溶液酰亚胺化程度越高,PI 薄膜的拉伸强度和拉伸弹性模量越大,断裂伸长率变化不明显。这与 PI 薄膜聚集态结构有序程度有关。PI 薄膜的 WAXD 谱图见图 4。从图 4 看出,随着 PA-I 溶液酰亚胺化程度的增大,PI 薄膜的峰形更加尖锐,峰强度更大,有序程度更高。因为对于 PA-I 均相溶液,高的酰亚胺化程度意味着酰亚胺环数目增多,其刚性牵制了 PA-I 分子链的运动,分子链的自由度降低,排列有序性提高。在热酰亚胺化过程中,此有序性继续保持,使 PI 薄膜具有较高的有序性,拉伸强度和拉伸弹性模量提高。因此认为 PI 薄膜聚集态结构的有序程度和力学性能与 PA-I 溶液热酰亚胺化前的酰亚胺化程度相关。

表 3 不同 ID 的 PA-I 溶液制备 PI 薄膜的各项参数

| 项目            | 样品     |                      |                         |
|---------------|--------|----------------------|-------------------------|
|               | a      | b                    | c                       |
| PA-I 溶液       | PAA    | PAA+20% 乙酐<br>反应 3 h | PAA+60% 乙酐<br>反应 15 min |
| PA-I 溶液的 ID/% | 0      | 8.07                 | 19.11                   |
| PI 薄膜的 ID/%   | 100    | 99.43                | 99.86                   |
| PI 薄膜的有序度/%   | 1.75   | 2.55                 | 4.38                    |
| 拉伸强度/MPa      | 104.70 | 115.40               | 125.40                  |
| 拉伸弹性模量/GPa    | 2.087  | 2.182                | 2.579                   |
| 断裂伸长率/%       | 15.95  | 14.60                | 13.15                   |

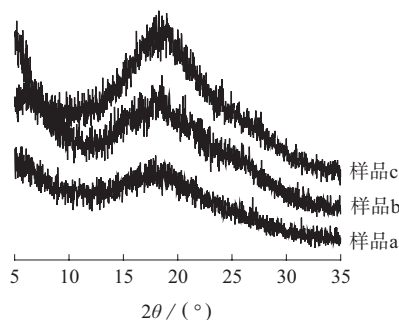


图 4 不同 ID 的 PA-I 溶液制备 PI 薄膜的 WAXD

## 3 结论

(1) 乙酐/吡啶混合溶剂加入 PMDA-ODA 型聚酰胺酸溶液发生化学酰亚胺化,得到酰亚胺-酰亚胺共聚物 (PA-I),随着反应的进行,其在溶剂中的溶解性变差,发生相分离,成为非均相溶液。当酰亚

胺化程度达 26% 左右时,溶液发生相分离。溶液浓度或乙酐含量越高,相分离时间缩短。

(2) 根据 3D 图,通过恰当地选择乙酐含量、溶液浓度及反应时间,能够灵活地对 PA-I 溶液酰亚胺化程度进行控制。

(3) 对于不同酰亚胺化程度的 PA-I 均相溶液通过热酰亚胺化制备的 PI 薄膜,其聚集态结构的有序程度和性能不同。随着 PA-I 溶液酰亚胺化程度的提高,PI 薄膜聚集态结构有序性增大,拉伸弹性模量和拉伸强度提高。因此利用不同酰亚胺化程度的溶液进行加工成型,可以获得具有不同有序结构和性能的系列化 PI 薄膜。

### 参考文献

- [1] 丁孟贤.聚酰亚胺——单体合成、聚合方法及材料制备[M].北京:科学出版社,2011.  
Ding Mengxian. Polyimide—monomer synthesis, polymerization method and material preparation[M]. Beijing: Science Press, 2011.
- [2] Wilson D, Stenzenberger H D, Hergenrother P M. Polyimides[M]. Glasgow and London: Blackie, 1990.
- [3] Chung H S, Lee J W, Jang W B, et al. Stress behaviors and thermal properties of polyimide thin films depending on the different curing process[J]. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2000, 38(22): 2879–2890.
- [4] Bershtein V A, Sukhanova T E, Krizan T D, et al. Relationship of processing conditions to structure and properties in PMDA-ODA polyimide[J]. J Macro Sci Part B: Phys, 2005, 44(5): 613–639.
- [5] Nishino T, Kotera M, Inayoshi N, et al. Residual stress and microstructures of aromatic polyimide with different imidization processes[J]. Polymer, 2000, 41(18): 6913–6918.
- [6] Bronnikov S, Sukhanova T. Statistical analysis of micro-domain ensembles at the surface of polyamic acid films during their conversion to polyimide[J]. Phys Chem Chem Phys, 2003, 5(19): 4252–4257.
- [7] 翟燕, 朱蓉琪, 顾宜. ODA/pPDA-PMDA 嵌段共聚酰亚胺薄膜聚集态结构的研究[J]. 高等学校化学学报, 2009, 30(7): 1449–1453.  
Zhai Yan, Zhu Rongqi, Gu Yi. Morphology of pPDA/ODA-PMDA block copolymer[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2009, 30(7): 1449–1453.
- [8] Rehman S F, Song G L, Jia H, et al. Synthesis and characterization of benzimidazole-based low CTE block copolyimides[J]. J Appl Polym Sci, 2013, 129(5): 2561–2570.
- [9] Song Guangliang, Wang Shuang, Wang Daming, et al. Rigidity enhancement of polyimides containing benzimidazole moieties[J]. J Appl Polym Sci, 2013, 130(3): 1653–1658.
- [10] Miroslav M. Imidization of polypropellitic acid based on 4, 4'-methylenedianiline[J]. Macromol Chem, 1990, 191(11): 2631–2637.
- [11] Erika G, Peter B, Eva B. Imidization of polypropellitic acid based on 4, 4'-methylenedianiline[J]. Hydrometallurgy, 2002, 65(1): 83–93.