

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.06.001

基于异构三苯二醚二酐的热塑性共聚酰亚胺的合成^{*}

赵慧文^{1,2}, 王玮¹, 陈国飞¹, 李星², 张鸿飞¹, 方省众¹

(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波市高分子重点实验室, 浙江宁波 315201;

2. 宁波大学材料科学与化学工程学院, 浙江宁波 315211)

摘要: 以 2,2',3,3'-三苯二醚四甲酸二酐(3,3'-HQDPA)、3,3',4,4'-三苯二醚四甲酸二酐(4,4'-HQDPA)为二酐单体,邻苯二甲酸酐为封端剂,与 4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-ODA)进行无规共聚。通过改变二酐的比例,用两步法制备了一系列热塑性共聚酰亚胺粉料,并对其热性能、溶解性能、熔体性能等进行了表征,与均聚酰亚胺进行了比较。结果表明,聚合物均具有良好的热稳定性,热分解 5% 的温度在空气中为 500~521℃,在氮气中为 507~538℃;随着 3,3'-HQDPA 含量的增加,玻璃化转变温度(T_g)由 223℃升高至 257℃,溶解性也逐渐提高。与均聚物相比,共聚物的熔体流动性有了显著地提高。可以通过调控异构二酐的比例来调控共聚酰亚胺的 T_g 、溶解性和熔体流动性,满足材料在不同应用上的要求,当二酐的比例为 1:1 时,共聚酰亚胺的熔体流动性最好,可作为高性能、易加工的热塑性工程塑料使用。

关键词: 聚酰亚胺; 共聚; 熔融加工; 异构; 三苯二醚四甲酸二酐

中图分类号: TM 911 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)06-0001-05

Synthesis of Thermoplastic Copolyimides Derived from Isometric Hydroquinone Diphthalic Dianhydride

Zhao Huiwen^{1,2}, Wang Wei¹, Chen Guofei¹, Li Xing², Zhang Hongfei¹, Fang Xingzhong¹

(1. Ningbo Key Laboratory of Polymer Materials, Ningbo Institute of Material Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 2. Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: A series of polyimides (PI) were prepared from 3,3',4,4'-hydroquinone diphthalic dianhydride(4,4'-HQDPA), 2,2',3,3'-hydroquinone diphthalic dianhydride (3,3'-HQDPA) with different ratios of the isomers and 4,4'-oxydianiline (4,4'-ODA) by the conventional two-step method. Solubility, thermal properties and melt processability of the copolyimides were investigated and compared with corresponding homopolyimides. The results show that all the polyimides exhibit excellent thermal stabilities with the 5% weight loss temperatures ($T_{5\%}$) of 500~521℃ in air and 507~538℃ in nitrogen respectively. With the increasing of 3,3'-HQDPA, the polymers exhibit a regular increase in solubility and glass transition temperatures (T_g), and T_g increase from 223 to 257℃. The melt processability is found to be dependent on the ratios of dianhydride units, T_g , solubility and melt flowability of copolyimides could be adjusted by the mole ratio of the isomers, so that the copolyimides could satisfy different applications. The copolyimides show better melt fluidity than the homopolyimides, and the copolyimide exhibit the best melt flowability when the mole ratio of 3,3'-HQDPA and 4,4'-HQDPA is 1:1, which could be used as high performance melt-processable polyimides.

Keywords: polyimide; copolymerization; melt-processing; isomer/isomerization; hydroquinone diphthalic dianhydride

聚酰亚胺具有优异的耐热性、耐辐射性、力学性能及尺寸稳定性等,可广泛应用于航空航天、电子电工等诸多领域^[1-2]。但是由于聚酰亚胺主链结构刚性较大,分子链之间相互作用较强,导致其难溶难熔,加工成型困难^[3-4]。因此,在保持聚酰亚胺耐热性及其它优良性能的同时,开发新型可熔融加工的热塑性聚酰亚胺受到了极大的关注。一般采取改变分子结构的方法来降低聚酰亚胺的熔体黏度,改善其加工性能,包括引入柔性基团(—O—, —S—, —CH₂—, —CO—)、大体积侧基、几何非对称或非

共平面基团等^[5-8]。目前比较成功的商品化热塑性聚酰亚胺主要有美国 GE 公司开发的 Ultem, NASA 开发的 LaRC-T 聚酰亚胺以及日本三井化学开发的 Aurum 等,但它们存在着耐热性不足、单体合成复

^{*} 国家科技支撑计划项目(2014BAE08B00),广东省产学研项目(2013B091000003),吉林省与中国科学院合作长吉图开发开放先导区科技创新合作专项(2013SYHZ0022)

联系人: 方省众,研究员,博士生导师,主要从事高性能、高功能高分子材料的基础和应用研究

收稿日期: 2015-04-10

杂或成本较高等问题^[9-10]。

近年来,异构聚酰亚胺由于其高的玻璃化转变温度(T_g),优异的熔体流动性和溶解性,引起了学者们极大兴趣。根据两个苯环上取代位置的不同,芳香桥联二酐有三种异构体^[11-13]。以三苯二酐四甲酸二酐(HQDPA)为例,它的三种异构体见图1,分别为2,2',3,3'-三苯二酐四甲酸二酐(3,3'-HQDPA)、2,3',3,4'-三苯二酐四甲酸二酐(3,4'-HQDPA),3,3',4,4'-三苯二酐四甲酸二酐(4,4'-HQDPA)。异构桥联聚酰亚胺都表现出类似的结构与性能之间的关系,基于异构二酐的聚酰亚胺的 T_g 规律按下列次序降低:3,3'位>3,4'位>4,4'-HQDPA;溶解性能顺序是3,3'位>3,4'位>4,4'-HQDPA。值得注意的是,3,4'-位单体本身的非线性和不对称结构破坏了整个分子链规整性,因此由其合成的聚酰亚胺具有更低的熔体黏度,宽的加工窗口,良好的热性能和力学性能。但是,一般3,4'-位二酐单体的合成路线复杂且成本较高。

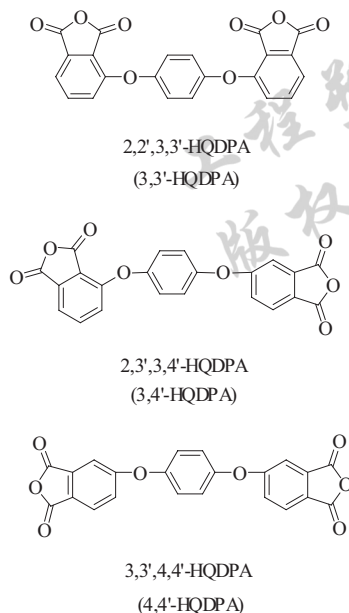


图1 异构三苯二酐二酐的分子结构式

采用异构二酐与二胺共聚可以破坏分子链的对称性和规整性,所制得的共聚酰亚胺不仅保持了优异的耐热性,同时还提高了熔体加工性和溶解性,降低了成本。Zhou Hongwei等^[14-16]采用3,4'-BPDA和3,3'-BPDA共聚得到的聚酰亚胺具有良好的溶解性和热稳定性;由3,4'-BPDA和4,4'-BPDA共聚改善了聚酰亚胺的热塑性。但是由于3,4'-BPDA合成困难,价格昂贵,因此这类聚酰亚胺的应用受到了限制。王响、刘燕峰等^[17-18]报道

了以3,3'-BPDA和4,4'-BPDA为单体共聚得到了一系列溶解性和热性能良好的热塑性共聚酰亚胺。这主要是由于3,3'-BPDA的非共平面结构,降低了分子链段的堆积,减小了分子链段之间的相互作用力,从而提高其在有机溶剂中的溶解性。但是对于异构二酐共聚酰亚胺熔体流动性的研究还较少。近年来本课题组对由硫醚二酐三种异构二酐的混合物(*m*-TDPA)合成的聚硫醚酰亚胺(PTI)的性能做了研究,发现共聚硫醚酰亚胺具有优异加工性能^[19]。鉴于目前对异构HQDPA二酐共聚的研究还未见报道,利用成本较低的3,3'-HQDPA和4,4'-HQDPA与二胺共聚,通过改变二酐比例合成了一系列分子量相近的聚酰亚胺,研究了二酐比例与所得到聚合物的热性能、溶解性能、熔体加工性能之间的关系。

1 实验部分

1.1 主要原材料

3,3'-HQDPA,4,4'-HQDPA(纯化后使用):长春高琦聚酰亚胺材料有限公司;

4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-ODA):山东万达化工有限公司;

N-甲基吡咯烷酮(NMP):分析纯,上海晶纯生化科技股份有限公司;

邻苯二甲酸酐(PA)、乙酸酐、吡啶:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要设备与仪器

乌氏黏度计:上海起航玻璃仪器厂;

显微红外光谱(IR)仪:NICOLET 6700型,赛默飞世尔科技公司;

差示扫描量热(DSC)分析仪:Mettler Toledo型,METTLER-TOLEDO公司;

旋转流变仪:Physica MCR 301型,奥地利安东帕有限公司;

熔体流动速率(MFR)仪:SRZ400E型,长春市智能仪器设备有限公司;

热重(TG)分析仪:Mettler Toledo TGA/DSC1型,METTLER-TOLEDO公司。

1.3 聚酰亚胺的制备

采用化学亚胺化法制备聚酰亚胺粉末,反应方程式见图2。3,3'-HQDPA与4,4'-HQDPA的物质的量比分别为1:0,3:1,1:1,1:3,0:1,所制得的聚酰亚胺(PI)分别命名为PI-1,PI-2,PI-3,PI-4,PI-5,由此知PI-2~PI-4为共聚物,PI-1和PI-5为均聚物。

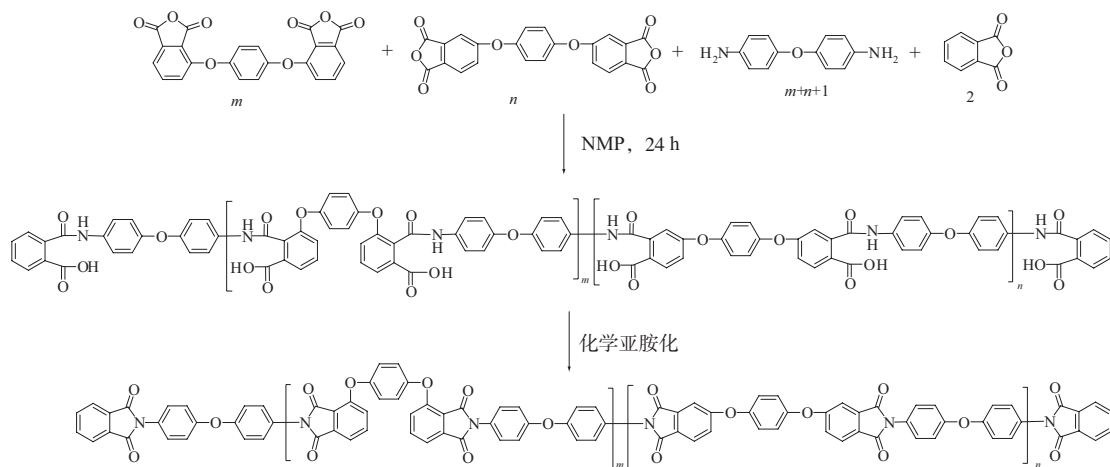


图2 共聚酰亚胺的合成

聚酰亚胺的制备过程:在氮气气氛下,把4,4'-ODA和NMP加入到三口瓶中,磁力搅拌,待4,4'-ODA完全溶解后,先后加入3,3'-HQDPA和4,4'-HQDPA,在室温下搅拌12 h,再加入封端剂PA,然后再搅拌12 h,固含量为10%。在聚酰胺酸溶液中加入乙酸酐和吡啶(二者的体积比为2:1),室温下搅拌24 h,然后升温至100℃,再反应1 h使其亚胺化完全。聚合物溶液用NMP稀释后,在乙醇中沉出,经过滤,乙醇煮洗,干燥后,得到淡黄色的聚酰亚胺粉末。

1.4 性能测试

比浓对数黏度(η_{inh})测试:采用乌氏黏度计,以NMP为溶剂,聚酰亚胺溶液的浓度为0.5 g/dL,测试温度控制在(30±1)℃以内;

IR测试:采用IR仪,选用厚度在25 μm左右的薄膜,扫描范围为4000~400 cm⁻¹;

DSC分析:采用DSC分析仪,氮气氛围下,升温速率为10℃/min,温度范围25~400℃;

TG分析:采用TG分析仪,在空气或氮气氛围下,升温速率为10℃/min,温度范围50~800℃;

溶解性分析:将10 mg粉末样品加入到1.0 mL溶剂中进行测试;

流变性能分析:采用旋转流变仪,升温速率为3℃/min,温度范围是25~420℃,频率1 Hz,平板振荡模式;

MFR分析:采用MFR仪,测试温度340℃,载荷12.5 kg。

2 结果与讨论

2.1 聚酰亚胺的制备

通过调节二酐单体物质的量之比,采用两步法

制得了聚酰亚胺粉料。为消除聚合物分子量差异对其性能的影响,采用PA作为封端剂,使样品PI-1~PI-5的 η_{inh} 在0.48 dL/g左右,见表1。

为表征聚酰亚胺粉料的亚胺化程度,采用红外光谱对其进行表征。以PI-3为例,其红外光谱见图3,在1777 cm⁻¹和1712 cm⁻¹附近分别是酰亚胺的C=O不对称和对称伸缩振动峰,742 cm⁻¹为C=O的弯曲振动峰,1378 cm⁻¹处的吸收峰是酰亚胺键中C—N的伸缩振动峰,1500 cm⁻¹处的吸收峰为苯环的伸缩振动峰,表明聚合物酰亚胺化程度完全。其它聚酰亚胺的红外谱图与PI-3的谱图类似。

表1 聚酰亚胺的热性能

样品 编号	3,3'- HQDPA: 4,4'-HQDPA	$\eta_{inh}/$ (dL/g)	$T_g^{1)}/$ ℃		$T_{d5\%}^{2)}/$ ℃		$T_{d10\%}^{2)}/$ ℃		残率率 ³⁾ %
			氮气	空气	氮气	空气	氮气	空气	
PI-1	1:0	0.43	257	538	521	550	548	56.0	
PI-2	3:1	0.48	245	507	500	533	533	52.2	
PI-3	1:1	0.45	235	528	507	549	544	54.0	
PI-4	1:3	0.51	224	530	501	554	539	54.3	
PI-5	0:1	0.46	223	525	517	545	550	53.5	

注:1):DSC测定的 T_g ;2): $T_{d5\%}$ 和 $T_{d10\%}$ 为通过TG在加热速率为10℃/min下测定的值;3):800℃下的残率率。

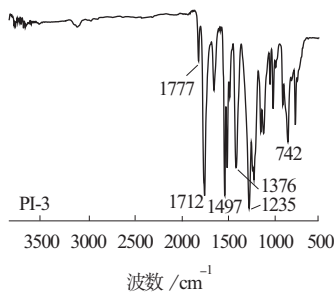


图3 PI-3的红外谱图

2.2 聚酰亚胺的热性能

用TG来表征聚酰亚胺的热稳定性能,由表1可知,其在空气和氮气中热失重5%的温度分别

为 500~521℃, 507~538℃。在氮气中 800℃ 下的残余质量在 52.2% 以上。图 4 和图 5 分别为聚酰亚胺在空气和氮气下的 TG 曲线, 由此表明此类聚酰亚胺具有良好热稳定性。所制得的聚酰亚胺用 DSC 来表征其 T_g , 见表 1, PI-1~PI-5 的 T_g 为 223~257℃, 其 T_g 随着 3,3'-HQDPA 含量的增加而升高 (见图 6), 这是由于 3,3'-HQDPA 的空间位阻较大, 使苯环具有更高的旋转能, 聚合物链段更加扭曲, 链段运动时需要更大的自由体积和能量, 因此 T_g 增高^[13]。

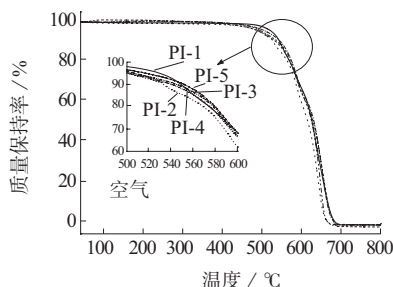


图 4 聚酰亚胺在空气中的 TG 曲线

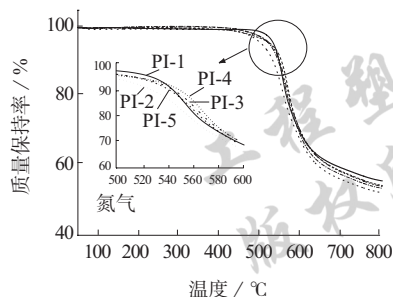


图 5 聚酰亚胺在氮气中的 TG 曲线

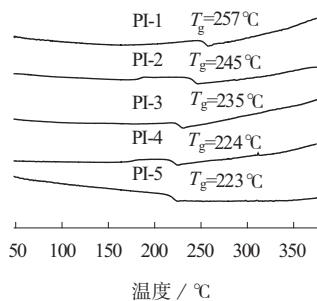


图 6 聚酰亚胺的 DSC 曲线

2.3 聚酰亚胺的溶解性能

聚酰亚胺在各种有机溶剂中的溶解性能列于表 2。由表 2 可知, 基于 4,4'-HQDPA 的聚酰亚胺溶解性最差, 在 m-cresol 和 NMP 中能够全部溶解, 但是在 DMAc, DMF, DMSO, CHCl₃ 中部分溶解。随着 3,3'-HQDPA 含量的增加, 共聚酰亚胺 (PI-2~PI-4) 的溶解性提高。基于 3,3'-HQDPA 的聚酰亚胺的溶解性最好, 能溶解于大部分常见有机极性

溶剂, 例如 m-cresol, DMAc, NMP, DMSO, CHCl₃。这主要是由于 3,3'-HQDPA 的非共平面和非线性结构破坏了聚合物链的对称性和规整性^[17-19]。

表 2 聚酰亚胺的溶解性能

样品 编号	溶剂						
	m-cresol	DMAc	DMF	NMP	DMSO	CHCl ₃	THF
PI-1	++	++	+	++	++	++	-
PI-2	++	++	+-	++	++	+-	-
PI-3	++	++	+-	++	++	+-	-
PI-4	++	++	+-	++	+-	+-	-
PI-5	++	+-	+-	++	+-	+-	-

注: ++: 室温下完全溶解, +: 加热完全溶解, +-: 加热部分溶解, -: 加热后不溶解。^aDMAc: N, N-二甲基乙酰胺, DMF: N, N-二甲基甲酰胺, NMP: N-甲基吡咯烷酮, DMSO: 二甲基亚砜, THF: 四氢呋喃, m-cresol: 间甲酚, CHCl₃: 三氯甲烷。

2.4 聚酰亚胺的流变性能

图 7 是聚酰亚胺在 250~420℃ 下熔体黏度随温度的变化情况。由图 7 可知, PI-2~PI-5 的熔体黏度随着温度的升高先下降, 当温度高于 375℃ 后熔体黏度略有升高, 这可能是由于在高温时, 聚合物发生交联导致的。PI-5 的熔体黏度在 300℃ 之前略有升高, 但是 300℃ 之后, 聚合物的熔体黏度迅速降低, 在 360℃ 时熔体黏度达到最低。根据熔体黏度在升温过程中的突变推测, PI-5 树脂在升温过程中有聚集态的变化, 温度升高到聚合物的熔融温度时, 晶区开始熔融, 所对应的熔体黏度迅速下降, 待晶区完全熔融, 聚合物熔体处于非晶的粘流态, 随着温度的升高其熔体黏度又出现平缓下降。PI-2~PI-4 共聚酰亚胺的熔体黏度明显要低于 PI-1 和 PI-5 这两个均聚物的熔体黏度。表 3 为聚酰亚胺的流变性能。

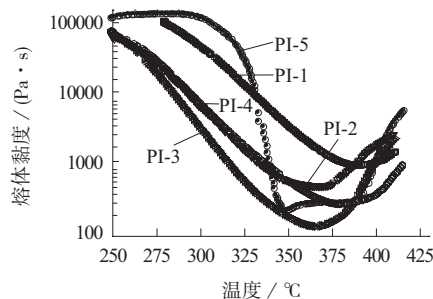


图 7 聚酰亚胺在 250~420℃ 下熔体黏度随温度的变化

表 3 聚酰亚胺的流变性能

样品 编号	MFR ¹⁾ / [g · (10 min) ⁻¹]	熔体黏度 / (Pa · s)			最小熔体黏度 / (Pa · s)
		320℃	340℃	360℃	
PI-1	8.92	18900	6370	2400	1030(398℃)
PI-2	3.20	2270	824	541	518(367℃)
PI-3	4.93	867	285	148	138(366℃)
PI-4	3.42	2580	962	427	288(380℃)
PI-5	28.87 ²⁾	54800	1010	289	289(360℃)

注: 1) 为 310℃ 下测定的 MFR; 2) 为 353.5℃ 下测定的 MFR。

3 结论

由不同比例的 3,3'-HQDPA 和 4,4'-HQDPA 与 4,4'-ODA 共聚制得了一系列聚酰亚胺,通过对其热性能、溶解性、熔体流动性的研究,得出以下结论:

(1) 随着 3,3'-HQDPA 含量的增加,聚酰亚胺的 T_g 升高,溶解性能提高。

(2) 通过共聚,聚酰亚胺的熔体流动性得到了显著提高,当 3,3'-HQDPA 和 4,4'-HQDPA 的物质的量比为 1 : 1 时,聚酰亚胺具有最好的熔体流动性,当温度在 320℃时,PI-3 的熔体黏度最低是 867 Pa · s,在 340℃时熔体黏度只有 285 Pa · s。

共聚酰亚胺具有优异综合性能,特别是熔体加工性能得到了大大提高,可以通过调控异构二酐的比例来调控聚合物的 T_g 、溶解性和熔体流动性,满足材料在不同应用上的要求,使其在高性能工程塑料和复合材料基体树脂领域具有广泛的应用前景。

参考文献

- [1] Ghosh M K, Mittal K L. Polyimides: Fundamentals and applications[M]. New York: Marcel Dekker, 1996: 49-70.
- [2] 丁孟贤. 聚酰亚胺—化学、结构与性能的关系 [M]. 北京: 科学出版社, 2006: 5-6.
Ding Mengxian. Polyimides-chemistry, relationship between structure and properties and materials[M]. Beijing: Sciences Publishing House, 2006: 5-6.
- [3] 丁孟贤, 何天白. 聚酰亚胺新型材料 [M]. 北京: 科学出版社, 1998: 187-191.
Ding Mengxian, He Tianbai. New materials of Polyimides[M]. Beijing: Sciences Publishing House, 1998: 187-191.
- [4] Yoshio I, Rikio Y. Polyimides Fundamental and Application[M]. Tokyo: NTS Inc Press, 2002: 173-183.
- [5] Hsiao S H, Wang H M, Leu C M, et al. Synthesis and properties of novel triptycene-based polyimides[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2011, 49: 3 109.
- [6] Wang Kai, Fan Lin, Liu Jingang, et al. Preparation and properties of melt-processable polyimides based on fluorinated aromatic diamines and aromatic dianhydrides [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 107(4): 2 126-2 135.
- [7] 韩青霞, 宋丽贤, 张平, 等. 含氟二胺的合成及透明聚酰亚胺薄膜的性能研究 [J]. 绝缘材料, 2013(3): 51-55.
Han Qingxia, Song Lixian, Zhang Ping, et al. Synthesis of fluorinated diamine and properties study of transparent polyimide film[J]. Insulating Materials, 2013(3): 51-55.
- [8] Chung I S, Kim S Y. Soluble polyimides from unsymmetrical diamine with trifluoromethyl pendent [J]. Macromolecules, 2000, 33 : 3 190-3 193.
- [9] Bryant R G. LaRC(TM)-SI: A soluble aromatic polyimide[J]. High Performance Polymers, 1996(8): 607-615.
- [10] Jensen B J, Hou T H, Wilkinson S P. Adhesive and composite properties of LARCTM-8515 polyimide[J]. High Performance Polymers, 1995(7): 11-21.
- [11] Zeng Hongling, Pei Xueliang, Fang Xingzhong, et al. Comparative studies on melt processable polyimides derived from 2,3,3',4'-oxydiphthalic anhydride and 2,3,3',4'-thioetherdiphthalic anhydride[J]. High Performance Polymers, 2013(25): 454-463.
- [12] Li Qingxuan, Fang Xingzhong, Ding Mengxian, et al. Polyimides from isomeric oxydiphthalicanhydrides[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2003(41): 3 249-3 260.
- [13] Ding Mengxian. Isomeric polyimides[J]. Progress in Polymer Science, 2007(32): 623-668.
- [14] Zhou Hongwei, Chen Chunhai, Yokota R, et al. Synthesis and properties of copolyimides derived from isometric biphenyltetracarboxylic dianhydrides (a-BPDA and i-BPDA) and oxydiphthalic dianhydride (ODPA) with 4,4'-Oxydianiline (4,4'-ODA)[J]. High Performance Polymers, 2005, 17: 213-224.
- [15] Hergenrother P M, Watson K A, Yokota R, et al. Polyimides from 2,3,3',4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride and aromatic diamines[J]. Polymer, 2002, 43: 5 077-5 093.
- [16] Chen Chunhai, Hasegawa M, Yokota R. Isomeric biphenyl polyimides.(i) chemical structure-property relationships[J]. High Performance Polymers, 2005, 17: 317-333.
- [17] 王响, 张鹏, 陈春海, 等. 不同比例的 s-BPDA / i-BPDA 型聚酰亚胺共聚结构与性能关系 [J]. 高等学校化学学报, 2010, 31: 2 289-2 292.
Wang Xiang, Zhang Peng, Chen Chunhai, et al. Synthesis and characterization of copolyimides from s-BPDA / i-BPDA with different molar ratio[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2010, 31: 2 289-2 292.
- [18] 刘燕峰, 包建文, 益小苏, 等. 基于异构联苯二酐的热塑性聚酰亚胺性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2012, 40(3): 9-13.
Liu Yanfeng, Bao Jianwen, Yi Xiaosu, et al. Properties study of thermoplastic polyimides based on isomeric biphenyl dianhydrides[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(3): 9-13.
- [19] Han Ying, Fang Xingzhong, Zuo Xiuxia, et al. Synthesis and properties of novel melt processable isomeric polythioetherimides[J]. High Performance Polymers, 2010, 22: 989-1 003.