

马来海松香酸封端的聚酰亚胺低聚物的合成及热性能

丁永红^{1,2} 李亮荣^{1,2} 刘峰^{1*}

(1. 南昌大学化学系, 南昌 330031; 2. 南昌大学抚州医学分院, 抚州 344000)

摘要 以马来海松香酸作为封端剂合成了一系列新型聚酰亚胺(PI)低聚物,并对产物进行了结构表征。研究发现,该类聚合物显示了较好的热稳定性,其中PI-3的5%热失重温度达到340℃,在TDG曲线上显示了两个链段分解过程,分别对应于松香脂环结构和酰亚胺环结构的分解。

关键词 封端剂 马来海松香酸 聚酰亚胺低聚物

聚酰亚胺(PI)是指高分子主链上含有亚胺环的一类高聚物,由含二胺和二酐的化合物经逐步聚合制备,二胺和二酐的结构不同,可制备一系列不同结构和性能的PI。PI的应用范围广,包括塑料、复合材料、薄膜、胶粘剂、纤维、泡沫、液晶取向剂、分离膜、光刻胶等,PI作为高性能的高分子材料在许多领域已成为不可替代的材料。在PI的各种应用领域,其优良的耐溶剂性能和耐热性能相对其它材料具有无可比拟的优势,但同时又是阻碍其加工的最大缺点。由PI树脂体系派生的含封端基团的酰亚胺树脂因其既具有PI的耐高温、耐辐射、耐湿热等多种优良特性,又具有环氧树脂的易加工性能,在许多方面满足了先进树脂基复合材料的要求,成为目前研究的热点^[1-7]。

笔者以马来海松香酸(MPA)为封端物,按一定比例分别加入到联苯四酸酐(BPDA)及4,4'-二氨基二苯醚(ODA)中,希望得到较高热稳定性的低聚物。同时预期这种以MPA封端的低链段PI在更高的温度下可以发生双键热交联及羧酸分子间相互脱羧成酐反应,从而得到强度较大的热固性耐高温的高分子PI。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

ODA、N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)、BPDA、三乙胺、无水乙醇、碳酸氢钠乙酸酐(AR)、工业松香、顺丁烯二酸酐、对甲基苯磺酸(TSA)、冰醋酸、甲苯、无水乙醚、石油醚均为分析纯。

红外光谱仪:60SXR-FTIR型,美国Nicolet公司;

氢核磁共振仪:AV-400型,瑞士Bruker公司;

热分析仪:Perkin-Elmer7型,美国Perkin-Elmer公司。

1.2 实验步骤

(1) MPA的合成^[8-10]

在500 mL三颈瓶中,装上分水器、冷凝管、温度计、氮气导管,加入223.00 g松香、29.40 g马来酸酐、5.76 g对甲基苯磺酸和90 mL冰醋酸,通入氮气,加热至物料基本熔化,开启搅拌并继续升温,通过调节反应瓶内的醋酸量来调节瓶内反应温度,待反应瓶内温度升至180℃后,保持此温度4 h,降温,当反应瓶内温度降至110℃后加入200 mL冰醋酸,搅匀;反应瓶放置过夜,自然冷却至室温。经抽滤得到MPA白色结晶粗品。MPA粗品用冰醋酸重结晶后,经石油醚洗,放置过夜,再于60℃下真空干燥,得到57.67 g MPA白色针状结晶,产率为48.06%,熔点为223~224℃。反应方程式如图1所示:

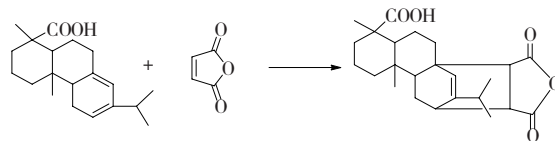


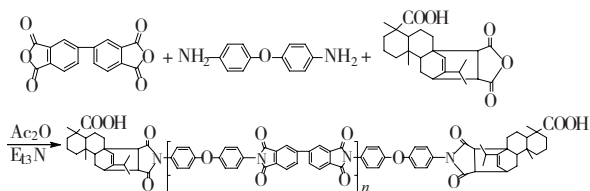
图1 MPA的合成

(2) MPA封端低聚物的合成

在100 mL洁净干燥的反应瓶中,将一定量的ODA溶解在干燥过的DMAC中,在磁力搅拌下加入一定量的BPDA,室温下搅拌6 h后,加入MPA,4 h后加乙酸酐和三乙胺,继续搅拌过夜,析出黄色固体,抽滤,将所得黄色固体先用5%的NaHCO₃洗3次,再用纯化水洗3次,然后用无水乙醇洗3次,将洗过后的黄色固体索氏提取,60℃真空干燥3 h得黄色固体产物。 $n=1,2,3$ 的产率分别为82%,84%,83%。反应式如图2所示。

* 通讯作者

收稿日期:2011-05-08

图2 低聚物的制备($n=1,2,3$)

2 结果与讨论

2.1 MPA

实验中,我们对MPA进行了红外和核磁的结构表征,其中COOH的 $\nu_{\text{O-H}}$ 为 3438 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$ 为 1711 cm^{-1} , $\nu_{\text{C=C-H}}$ 为 3131 cm^{-1} , 2962 cm^{-1} 和 2864 cm^{-1} 处为饱和碳氢伸缩振动,酰基团的特征吸收在 1781 cm^{-1} 和 1841 cm^{-1} 处。在 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz)图谱中,可以看到MPA结构中—COOH在 δ 值为11.8处的吸收。

2.2 MPA封端低聚物

在红外表征上, 1773 cm^{-1} 和 1716 cm^{-1} 处为酰亚胺环羧酸的特征吸收峰, 1500 cm^{-1} 处为芳环上的骨架振动吸收峰,环内双键C=C的伸缩振动吸收峰在 1609 cm^{-1} 处, 1243 cm^{-1} 处为酰亚胺环上芳醚的伸展振动吸收峰。红外光谱分析说明,酰基团在 1780 cm^{-1} 和 1850 cm^{-1} 处的特征吸收峰已经转化为 1780 cm^{-1} 和 1710 cm^{-1} 酰亚胺环羧基的特征吸收峰,说明已经得到了目标低聚物。

2.3 低聚物的热性能

图3为PI-1, PI-2, PI-3的热失重(TG)曲线,从图3可以看出,PI-1、PI-2、PI-3的5%热失重分别为 340 、 303 、 278°C ,这对应于马来松香酸的三元脂环的起始分解过程。PI-1、PI-2、PI-3的50%的热失重温度分别为 442 、 438 、 483°C ,这对应与酰亚胺主链的分解过程,从图3可以看出,在 800°C 时三者的分解过程均接近于全分解。

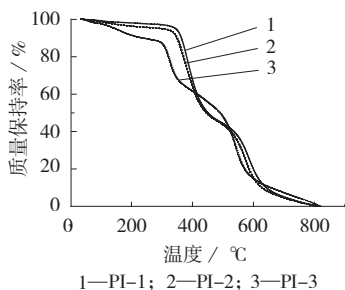


图3 低聚物PI-1、PI-2和PI-3的TG图

图4为PI-1、PI-2、PI-3的DTG曲线,从图中看到,PI-1在 381°C 出现第一个失重峰,而PI-2在

372°C 时达到第一个失重峰,而PI-3在 319°C 时就达到第一个质量减少速率最大点,这可能是合成的此类PI低聚物封端剂(MPA)中含有双键和三元脂环结构,对热不稳定,致使低聚物耐热性差。相比之下,酰亚胺环的热稳定性要好得多,图4对应于酰亚胺环的第二个热分解区域都出现在 600°C 左右。

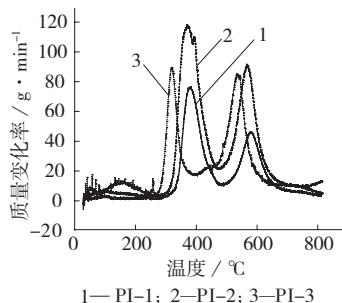


图4 PI-1、PI-2和PI-3的DTG图

同时我们也对低聚物进行了差示扫描量热(DSC)分析,显示低聚物具有较好的热性能,如图5所示为PI-1的DSC曲线。从图上我们可以看出PI-1的玻璃化转变温度(T_g)是 310°C 。

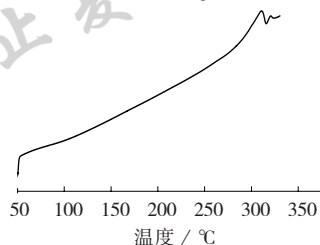


图5 低聚物PI-1的DSC曲线

3 结论

以BPDA为单体与ODA聚合,用MPA封端(投料比分别为:MPA:ODA:BPDA=2:2:1, 2:3:2, 2:4:3),得到PI-1、PI-2和PI-3。他们的5%热失重温度分别为 340 、 303 和 278°C ,50%的热失重温度分别为 442 、 438 和 483°C ,低聚物也显示了较高的 T_g ,其中PI-1的 T_g 达到 310°C 。

在DTG曲线上显示了两个链段分解过程,分别对应于松香脂环结构和酰亚胺环结构的分解。但对于双键热交联及羧酸分子间相互脱羧成酐反应的温度,我们还没有得到相应的数据,同时,需要通过流变测定方法对聚合物热加工窗口进行深入研究,进而研究探索材料加工成型的工艺方法。

参考文献

- [1] 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.
- [2] Bronnikov S V, Sukhanova T E, Goikhman M Ya. evolution of statistical ensembles of microdomains on the surface of films of

- rigid-chain polyimide during thermal imidization [J]. Russian Journal of Applied Chemistry, 2003, 76 (6): 967-971.
- [3] 谭必思, 益小苏. 航空发动机用 PMR 聚酰亚胺树脂基复合材料 [J]. 航空材料学报, 2001, 21 (1): 5, 62.
- [4] 李生柱, 吴建华, 朱小华, 等. 高性能聚酰亚胺的进展 [J]. 化工新型材料, 2002, 30 (6): 19-24.
- [5] 杜影, 党国栋, 胡南滔, 等. 新型乙炔封端聚酰亚胺的制备及性能 [J]. 高等学校化学, 2009, 30: 1445-1448.
- [6] Hergenrother P M. The use, design, synthesis of high performance/high temperature polymers: an overview [J]. High Performance Polymers, 2003, 15 (1): 3-45.
- [7] Hergenrother P M, Watson K A, Smith Jr J G, et al. Polyimides from 2,3,3',4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride and aromatic diamines [J]. Polymer, 2002, 43 (17): 5077-5093.
- [8] 孟凡君, 张俊华, 王明刚, 等. 马来海松酸酐合成新方法的研究 [J]. 山东大学学报(理学版), 2007, 42 (3): 55-56.
- [9] 翟金清, 涂伟萍, 陈焕钦. 马来海松酸酐干醇酸树脂涂料的研制 [J]. 林产化学与工业, 2002, 22 (1): 59-62.
- [10] Selbe R L, Jacobson R E. Gypsum composition: US 2957774 [P], 1960-10-25.

SYNTHESIS AND THERMAL PROPERTIES OF MALEOPIMARIC ACID ANHYDRIDE-ENDCAPPED IMIDE OLIGOMERS

Ding Yonghong^{1,2}, Li Liangrong¹, Liu Feng¹

(1. Department of Chemistry, Nanchang University, Nanchang 330031, China;

2. Fuzhou Medical College, Nanchang University, Fuzhou 344000, China)

ABSTRACT A series of novel maleopimaric acid anhydride-endcapped imide oligomers were synthesized and the target oligomers were structurally characterized. The oligomers showed certain thermal stability, and the thermal decomposition temperature ($T_{5\%}$) of PI-1 reached 340 °C. Two decomposition phases were observed in DTG curve of the oligomers, which correspond to the thermal fragmentation of alicyclic ring and that of imide structure.

KEYWORDS endcapping agent, maleopimaric acid anhydride, imide oligomers

民政部批准组建中国合成树脂供销协会

民政部以民函〔(2011)31号〕文件正式批准组建中国合成树脂供销协会,这是在“十二五”开局之年,国家为推动战略性新兴产业快速发展而新批准设立的石化行业第一个专业协会组织,对促进专业协会的结构调整、扩大协会工作的覆盖面具有重大意义。

合成树脂是经济发展不可或缺的重要基础材料,在国民经济中占有重要的地位。进入21世纪,中国合成树脂行业进入高速发展期,2010年消费量为7135.6万t,国内产量4360.9万t,进口3069.4万t,已经成为世界最大的消费国和仅次于美国的第二大生产国。预计到2015年中国合成树脂消费量将达到一亿吨,并急需向差别化、功能化、高端化方向发展,结构调整与产业升级的任务十分繁重。特别是正在研究和谈判中的海合会自贸区协定、中日韩自贸区协定等,都将加速国内外市场格局的变化。因此,中国合成树脂市场竞争将会日趋激烈,形势将变得更加复杂。在新的形势和任务面前,组建中国合成树脂行业协会,协助政府制定相关政策、法规和宏观调控;促进节能减排、结构调整、提升产业水平;加强行业自律,反应企业诉求;维护企业合法权益和产业安全,促进行业健康发展,就显得十分必要和非常紧迫。

中国合成树脂供销协会将主要由从事聚烯烃、热固性树脂、功能性树脂、工程塑料、树脂改性与应用、塑料助剂等相关的生产、科研、加工应用、贸易物流等企事业单位共同组成。它将代表行业的整体利益,本着公共、公平、公开的原则,为所有合成树脂行业以及上下游配套的生产加工企业、科研院所、商贸集团和国外在华企业提供服务,为促进合成树脂

行业健康和可持续发展做出努力。

据悉,中国合成树脂供销协会由中国化工供销协会与中国工程塑料工业协会(筹)合并重组后成立的一个新的行业组织。协会的申请与组建得到了国家国资委、工信部、中国石油和化学工业联合会的大力支持。目前,在中国石油和化学工业联合会的支持与协调下,中国合成树脂供销协会已履行完各项审批手续,成立了筹建工作小组,正在积极开展组建和招收会员的工作。预计年底将举行成立大会。(杂志社)

北京化工大学开发成功 FEP 色母粒

具有国际先进水平的聚全氟乙丙烯(FEP)色母粒,近日由北京化工大学材料科学与工程学院开发成功,并与浙江巨化股份有限公司氟聚厂合作实现工业化生产。

FEP具有优异的耐高温性、化学性和电学性,突出的表面不粘性和良好的力学性能,特别是用于电子电器设备中无防护的对绞电缆具有独特优势。随着现代信息技术的发展,国内彩色线缆需求量增长也十分迅速,年均增速达20%,市场潜力巨大。电子产品中采用彩色FEP线缆,不仅可以美化产品,而且可以起到标志作用,给电线电缆的制造和使用带来极大便利,提高安装和调试水平。

用于电线电缆制造的FEP色母粒对电性能要求极为严格。同时由于FEP的加工温度高达380℃,这就要求FEP色母粒不仅要颜色鲜艳,易于分辨,而且还要耐高温、绝缘、抗静电。科研小组在颜料和分散剂筛选方面做了大量工作,并攻克了多项加工技术难题,在国内首次研制成功FEP色母粒,产品各项性能指标均符合制造电线电缆的要求。据统计,巨化氟聚厂今年FEP色母粒销量可达300t。(中聚网)