

PA 封端型聚酰亚胺的合成与表征

晁 敏 寇开昌 吴广磊 王志超 张冬娜 张教强

(西北工业大学理学院, 西安 710129)

摘要 以均苯四甲酸二酐(PMDA)和自制的1,3-双(4-氨基苯氧基)苯(TPER)在邻苯二甲酸酐(PA)封端的情况下溶液缩聚得到聚酰胺酸(PAA),通过溶液亚胺化和固相亚胺化相结合得到聚酰亚胺(PI)。用傅立叶变换红外光谱仪、乌氏粘度计和热失重分析仪对PI进行了结构表征和性能测试,分析了封端剂加入量、亚胺化方式对PI性能的影响。结果表明,封端剂的加入可有效降低PI的粘度,两种亚胺化方式的结合可以降低PI的最终亚胺化温度,得到的PI热稳定性高。

关键词 PA 封端 溶液亚胺化 固相亚胺化 聚酰亚胺

聚酰亚胺(PI)已有40多年的发展历史,这期间PI材料以其优良的耐热性、耐辐照性能以及良好的力学性能、化学稳定性和介电性能,广泛应用于航空、航天、机械、电子等多个领域。PI的合成一般分为两步:第一步将二元酐和二元胺在低温下缩聚得到聚酰胺酸(PAA);第二步通过化学亚胺化法或者热亚胺化法将PAA环化为PI^[1-2]。由于第一步合成的PAA的储存稳定性差,而第二步亚胺化的温度要求过高且PI的分子链刚性太大,导致PI的进一步成型加工不易实现^[3]。目前研究人员采用了一些方法来改进PI的性能,如引入大的侧基、引入扭曲非共面结构、不同单体共聚等^[4-7]。笔者通过分子结构设计,引入实验室自制的柔性二胺单体,并通过封端剂控制PAA相对分子质量,降低其粘度,利用溶液亚胺化和固相亚胺化相结合的方法制得了一系列性能优异的PI。

1 实验部分

1.1 原材料

均苯四甲酸二酐(PMDA):分析纯,在乙酸酐中重结晶后于80℃真空干燥4~5 h,上海国药集团化学试剂有限公司;

1,3-双(4-氨基苯氧基)苯(TPER):提纯后于70℃真空干燥4~5 h,自制;

邻苯二甲酸酐(PA)、N,N'-二甲基乙酰胺(DMAc)、甲醇、二甲苯:分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:WQF-310型,北京第二光学仪器厂;

乌氏粘度计:内径0.5~0.6 mm,上海宝山玻璃仪器厂;

热失重(TG)分析仪:NETZSCH STA 449C型,德国耐驰公司。

1.3 聚合物的合成

(1) PAA的合成

在室温下向装有温度计、机械搅拌器的250 mL三口烧瓶中加入一定量DMAc、TPER和封端剂PA,搅拌至TPER和PA完全溶解后,在三口烧瓶中逐渐加入PMDA。加入时间控制在2~3 h,加入完毕后继续搅拌1 h,得透明粘稠的PAA溶液。

(2) PI的合成

溶液亚胺化:向上述三口烧瓶中加入一定量的二甲苯,并装入分水器和冷凝管,对其进行油浴加热,使其温度升高到140℃,回流加热至无液体蒸出(大约3~4 h)后停止加热,降温至常温,向三口烧瓶中加入一定量的甲醇和水比例为1:1(体积比)的混合溶液,静置一段时间后抽滤,得到(淡)黄色粉末,烘干,此为初步亚胺化的PI粉末。固相亚胺化:将初步亚胺化的PI粉末放入坩埚中,在真空中采取以下几种工艺:(a) 200℃/1 h;(b) 200℃/2 h;(c) 200℃/3 h;(d) 200℃/1 h后300℃/1 h,得到亚胺化程度较高的PI粉末。其合成过程如图1所示。

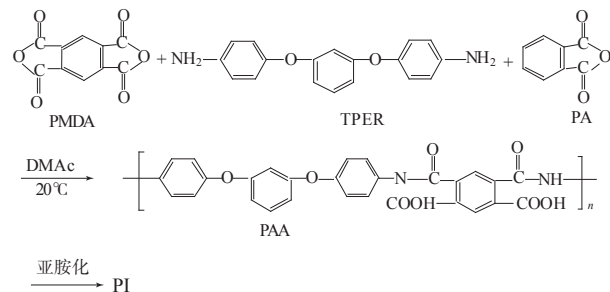


图1 PI的合成

1.4 性能测试

FTIR 测试: 将粉末样品与 KBr 压片后测试;

亚胺化程度测定: 使用 FTIR 曲线峰面积法测试;

特性粘度 ($[\eta]$) 的测定: 将 PAA 配成质量浓度为 0.5 g/dL 的 DMAc 溶液, 于 $(30 \pm 0.05)^\circ\text{C}$ 条件下使用乌氏粘度计测定;

TG 分析: 温度范围为 $25 \sim 800^\circ\text{C}$, 升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 氮气气氛。

2 结果与讨论

2.1 聚合物的结构分析

PAA 的 FTIR 谱图如图 2 所示, 由图 2 可以发现, 曲线中 $2900 \sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 处宽的谱带为 $-\text{NH}$ 和 $-\text{OH}$ ($-\text{COOH}$) 的伸缩振动吸收峰; 1662 cm^{-1} (酰胺 I 带) 和 1554 cm^{-1} (酰胺 II 带) 处的吸收峰为 $-\text{CONH}-$ 的存在; 1710 cm^{-1} 附近的吸收峰为 $-\text{CO}-$ 的伸缩振动吸收峰; 1500 cm^{-1} 处的吸收峰为苯环的骨架振动峰, 1217 cm^{-1} 和 1125 cm^{-1} 处为苯醚键的振动吸收峰。以上所有谱带的存在证明了聚合产物在分子结构上具有 PAA 的特征。

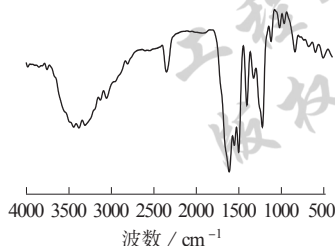
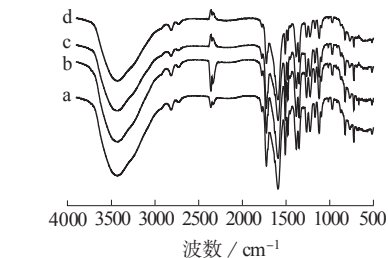


图 2 PAA 的 FTIR 谱图

不同热处理条件下 PI 的 FTIR 谱图如图 3 所示, 曲线中均出现了酰亚胺键的特征谱带, 1780 cm^{-1} 和 1723 cm^{-1} 处的吸收峰属于 PI 的 $\text{C}=\text{O}$ 对称和不对称伸缩振动峰, 在 1382 cm^{-1} 和 723 cm^{-1} 处的吸收峰分别属于酰亚胺基团中的 $\text{C}-\text{N}$ 键的伸缩振动峰和 $\text{C}=\text{O}$ 的弯曲振动峰, 说明生成了预期的 PI。



a— $200^\circ\text{C}/1\text{ h}$; b— $200^\circ\text{C}/2\text{ h}$; c— $200^\circ\text{C}/3\text{ h}$;
d— $200^\circ\text{C}/1\text{ h}$ 后 $300^\circ\text{C}/1\text{ h}$

图 3 不同热处理条件下 PI 的 FTIR 谱图

2.2 时间和温度对亚胺化程度的影响

在亚胺化过程中 PAA 转化成 PI, PAA 中 $-\text{OH}$ 的伸展谱带和 $-\text{NH}$ 的谱带减弱和消失, 而 PI 中酰亚胺的对称和不对称羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的谱带产生并增强。当达到完全亚胺化时, PAA 的特征吸收峰消失, 出现 PI 的特征吸收峰。

笔者用峰面积法计算吸光度, 1780 cm^{-1} 是确定酰亚胺程度最常用的波数, 但文献[2]认为 1780 cm^{-1} 和 725 cm^{-1} 在酰亚胺化程度较高时不灵敏, 同时会被产生的酐的峰所干扰, 所以使用波数 1380 cm^{-1} 。R. W. Snyder 等^[8]提出热环化过程中有少量的聚异酰亚胺、分子间酰亚胺化产物, 且副产物的比例随着热处理条件而变化。实验中发现, 经过溶液亚胺化的 PI 在 200°C 恒温处理时, 没有出现聚异酰亚胺及分子间酰亚胺化产物的特征吸收峰, 即使存在, 其浓度也极小, 无法被 FTIR 谱检测到, 因此不考虑上述副反应, 仅选用 1380 cm^{-1} 附近的 $\text{C}-\text{N}$ 吸收峰来研究酰亚胺化。实验中亚胺化程度 (α_t) 用下式计算:

$$\alpha_t = [(D1380/D1500)_t] / [(D1380/D1500)_\infty]$$

式中: $(D1380/D1500)_t$ —— t 时刻 $\text{C}-\text{N}$ 吸收峰峰面积与苯环吸收峰峰面积的比值;

$(D1380/D1500)_\infty$ ——亚胺化程度最高时上述两吸收峰峰面积的比值。

经 300°C 处理 1 h 后的 PI 的 FTIR 谱图已经观察不到 PAA 的特征峰, 说明其已经完全亚胺化, 因此把加热到 300°C 保持 1 h 后的 PI 的亚胺化程度定义为 100%, 将其余时刻的亚胺化程度与其相比可以得到不同亚胺化程度下的亚胺化率。

不同亚胺化条件下 PI 的亚胺化程度及亚胺化率如表 1 所示。从表 1 可以看出, 亚胺化程度随着热处理时间的延长和处理温度的升高不断增加, 经过溶液亚胺化的 PI 亚胺化率达到 70.51%, 溶液亚胺化可以使 PAA 初步亚胺化, 避免了储存过程中及高温下 PAA 的降解, 在随后的固相亚胺化中, $200^\circ\text{C}/3\text{ h}$ 时亚胺化率达到 98%, 说明两种亚胺化方法的结合可以有效降低 PI 的最终亚胺化温度。

表 1 不同亚胺化条件下 PI 的亚胺化程度和亚胺化率

亚胺化条件	α_t	亚胺化率/%
溶液亚胺化	0.7648	70.51
$200^\circ\text{C}/1\text{ h}$	0.9239	85.18
$200^\circ\text{C}/2\text{ h}$	1.0313	95.09
$200^\circ\text{C}/3\text{ h}$	1.0629	98.00
$200^\circ\text{C}/1\text{ h}$ 后 $300^\circ\text{C}/1\text{ h}$	1.0846	100

2.3 PAA 的 DMAc 溶液 $[\eta]$

笔者使用 $[\eta]$ 来反映 PAA 的相对分子质量的大小,PAA 的相对分子质量根据公式 $[\eta] = KM_w^a$ 计算^[11], $[\eta]$ 越大则 PAA 的相对分子质量越大。PAA 的相对分子质量直接影响其对应的 PI 性能,文献[9]报道 PAA 相对分子质量有一临界值($M_w = 22\,000\text{ g/mol}$),低于此值则脆性增强,强度下降,而高于此值则塑性降低,在接近此值时,相对分子质量大则强度高,因此笔者考察了 PA 的用量对 PAA 相对分子质量的影响,表 2 给出了封端剂物质的量之比对 PAA 相对分子质量的影响。表明,当 PMDA、TPER、PA 的物质的量之比为 1.02:1 0.01 时,所合成的 PAA 的相对分子质量最接近于期望值。

表 2 封端剂物质的量之比对 PAA 相对分子质量的影响

PMDA、TPER、PA(物质的量之比)	$[\eta]$	$M_w/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
1.02:1:0	1.0587	47552.6
1.02:1:0.005	0.7400	30044.3
1.02:1:0.0075	0.6920	27569.1
1.02:1:0.01	0.6416	25021.7
1.02:1:0.0125	0.1937	5388.6

2.4 PI 的热稳定性

(1) 封端剂的物质的量之比对 PI 的热稳定性的影响

端基在分子链中所占比例很小,但其作用却不容忽视,PI 链本身是链端活性较高的分子链,胺基和酞基均是反应活性较高的基团,热稳定性差,而封端剂的加入则可以有效阻止链端反应,图 4 及表 3 反映了不同封端剂摩尔比对 PI 热稳定性的影响。由图 4、表 3 可以看出,所有试样在低温区质量保持率为 1%~2%,这是试样中残余溶剂及储存过程中吸收的少量水分逸出的结果。PI 的失重台阶出现在高温区,初始热分解温度均在 500℃以上,并且当温度升到 800℃时,其质量保持率为 50%左右,表明该 PI 具有很好的热稳定性和耐高温性能。当 PMDA、TPER、PA 的物质的量之比为 1.02:1 0.01 时,得到的 PI 的热失重 5% 的温度(T_{d5})最高为 555℃,比不加封端剂时高 15℃,说明一定比例的封端剂用量可以提高 PI 的热稳定性。

表 3 不同条件下 PI 的 T_{d5}

封端剂用量 ¹⁾	1	2	3	4	5
$T_{d5}/\text{℃}$	540	550	455	555	465
热处理方式 ²⁾	a	b	c	d	
$T_{d5}/\text{℃}$	465	470	485	555	

注:1) 封端剂的用量代表的意义同图 4; 2) 热处理方式代表的意义同图 3。

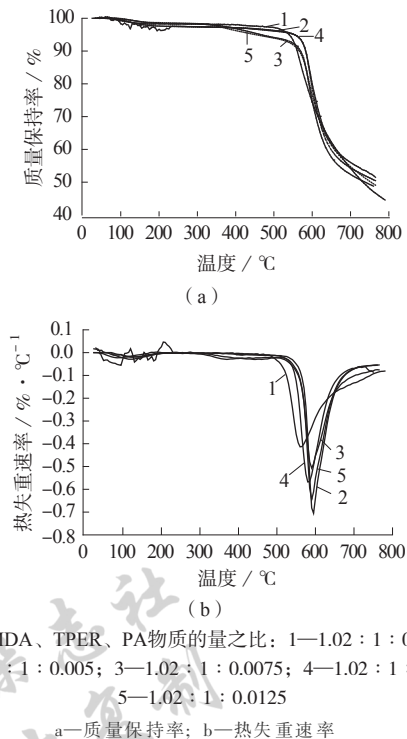


图 4 封端剂用量对 PI 热稳定性的影响

(2) 热处理方式对 PI 的热稳定性的影响

PMDA、TPER、PA 的物质的量之比为 1.02:1:0.01 的 PI 经过 4 种不同热处理方式后的热失重情况如图 5 及表 3 所示。由表 3 可以看出,与亚胺化程度结果相对应,随着热处理时间延长及温度升高,

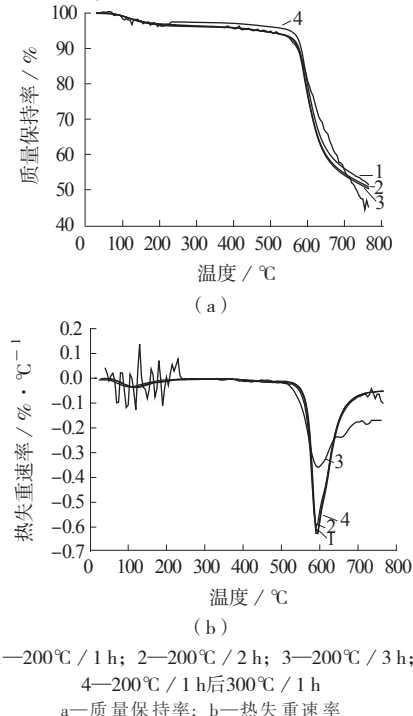


图 5 热处理方式对 PI 热稳定性的影响

其 T_{d5} 逐渐升高, 其中在 300°C 下处理 1 h 得到的 PI 热稳定性最好, T_{d5} 为 555°C , 这是因为在这种情况下亚胺化程度最高, PI 的分子链刚性最大。而在 200°C 下处理 3 h 后, 其 T_{d5} 也达到了 485°C , 由此可见两种亚胺化方式相结合, 可以有效降低热亚胺化温度, 得到热稳定性好的 PI。

3 结论

(1) 溶液亚胺化和固相亚胺化相结合的亚胺化方式可以有效地降低亚胺化温度, 避免了储存过程中和高温环化时 PAA 的分解;

(2) 通过改变 PA 封端剂的加入量可以控制 PAA 的相对分子质量, 得到相对分子质量合适的 PI;

(3) 所制的 PI 的初始热分解温度都在 500°C 以上, 说明其有很好的热稳定性, 其中当 PMDA、TPER、PA 的物质的量之比为 1.02:1:0.01, 在 200°C 和 300°C 下分别固相亚胺化 1 h 后得到的 PI 热稳定性最好, T_{d5} 可达到 555°C 。

参考文献

- [1] A. N. 阿德诺瓦. 聚酰亚胺[M]. 北京: 机械工业出版社, 1981.
- [2] 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.

- [3] Tamai S, Kuroki T. Synthesis and characterization of thermally stable semicrystalline polyimide based on 3, 4'-oxydianiline and 3, 3', 4, 4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride[J]. Polymer, 2001, 42(6): 2373 - 2378.
- [4] Kanagawa S T. Readily processable polyimide and preparation process of same: US, 5268446[P]. 1993-12-07.
- [5] Zhou Hongwei, Chen Chunhai, Kanbara R, et al. Synthesis and properties of copolyimides derived from isometric biphenyltetracarboxylic dianhydrides(a-BPDA and i-BPDA) and oxydiphthalic dianhydride(ODPDA) with 4, 4'-oxydianiline(4, 4'-ODA) [J]. High Performance Polymers, 2005, 17(2): 213 - 224.
- [6] Zhou Hongwei, Chen Chunhai, Reito K, et al. Isomeric dianhydrides based modified phenylethynyl-terminated addition-type imide oligomers[J]. High Performance Polymers, 2005, 17(2): 193 - 212.
- [7] Sasaki T, Moriuchi H, Yano S, et al. High thermal stable thermoplastic-thermosetting polyimide film by use of asymmetric dianhydride(a-BPDA) [J]. Polymer, 2005, 46(18): 6968 - 6975.
- [8] Snyder R W, Thomson B, Barges B. FTIR studies of polyimides: thermal curing[J]. Macromolecules, 1989, 22(11): 4166 - 4172.
- [9] Nicholson L M, Whitely K S, Gates T S, et al. Influence of molecular weight on the mechanical performance of a thermoplastic glassy polyimide, TM-1999-209720[R]. Hampton: NASA Langley Research Center, 1999.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYIMIDE END CAPPED BY PHTHALIC ANHYDRIDE

Chao Min, Kou Kaichang, Wu Guanglei, Wang Zhichao, Zhang Dongna, Zhang Jiaoqiang

(School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

ABSTRACT Polyamic acid(PAA) was successfully synthesized by using pyromellitic dianhydride (PMDA) and 1, 3-bis-(4-aminophenoxy) benzene(TPER) with phthalic anhydride(PA) as the end capping agent. The polyimide was then prepared through the method combined solution imidization and solid-phase thermal imidization. The structure and performance of obtained polymers were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR), Ubbelodhe viscometer and thermal gravimetric analysis(TGA), and the influences of end capping agent amount and various heat treatment conditions on the performance of polyimide were analyzed. Results showed that the introduction of PA could effectively reduce the inherent viscosities of PAA and the imidization method reduced the finally imidization temperature, obtaining high performance polyimide.

KEYWORDS end capping agent(PA), solution imidization, solid-phase imidization, polyimide

美国生物基化学品研发热火朝天

美国 Elevance 可再生科学公司的目标是以棕榈油、大豆及油桐果为原料, 利用烯烃复分解反应生产化学品。该公司已经与全球农业综合企业丰益国际集团组建了一个合资企业, 将在印度尼西亚的泗水建设一座商业化规模的生物精炼厂, 计划明年投产。该精炼厂初始可年产 20 万 t 的生物基石蜡产品(可进一步再生生产化学品和燃料)及 9-癸烯酯等。

其它一些生物技术公司在开发工业化生物基化学品技术方面的进展同样引人注目。圣地亚哥的 Genomatica 公司

称, 他们正在试验发酵法生产 1, 4-丁二醇生产工艺并以普通糖为原料制备出 3 000 L 产品。

美国另一家生物加工公司 Zechem 打算在其正在建设当中的俄勒冈州博德曼市的年产 94.6 万升产品的生物精炼厂项目上加进纤维素乙醇生产线。Zechem 此前曾宣布将在该生产基地生产乙酸及乙酸乙酯等产品。

位于美国科罗拉多州的 OPX 生物技术公司正在进行生物基丙烯酸低成本生产试验项目正在进行。到夏季末最终将生物基丙烯酸成本控制在 55.1 美分/500 g, 从而低于石油基丙烯酸成本, 以保证产品的竞争力。(王)