

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.09.021

PAPP/ODA 共聚聚酰亚胺的制备与性能

郭安祥

(国网陕西省电力公司电力科学研究院, 西安 710000)

摘要:以4-苯基-2,6-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]吡啶和4,4'-二氨基二苯醚为二胺单体,3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二酐为二酐单体,N-甲基-2-吡咯烷酮为溶剂,通过一次加料,得到共聚聚酰亚胺。用傅立叶变换红外光谱仪、差示扫描量热仪、热重分析仪、X射线衍射仪、溶解性测试等对共聚聚酰亚胺的结构和性能进行了表征。研究结果表明,所得聚合物在1780,1723,1380 cm⁻¹左右出现了聚酰亚胺的特征吸收峰,实验所得的聚酰亚胺能很好地溶解在常见有机溶剂中,玻璃化转变温度为246℃,氮气气氛中,10%的热失重温度为505℃,800℃的残余率为48%。

关键词:含吡啶环二胺;共聚聚酰亚胺;可溶性

中图分类号: TQ323.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)09-0096-04

Preparation and Performance of Copolyimide of PAPP/ODA

Guo Anxiang

(Shanxi Electric Power Company Electric Power Research Institute, Xi'an 710000, China)

Abstract: Copolyimide (Co-PIs) were synthesized from 4-phenyl-2,6-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]pyridine, 4,4'-diaminodiphenyl ether monomer and 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride with N-methyl-2-pyrrolidone as the solvent by a charging. The structure and performance of Co-PIs were characterized by Fourier transform infrared spectrometer (FTIR), differential scanning calorimetry, thermal gravimetric analyzer, X-ray diffraction, solubility testing. The results show that there are characteristic peaks of polyimide around 1780, 1723, 1380 cm⁻¹ in the FTIR spectrum. The polyimide was soluble in common organic solvents. The Co-PIs has better thermal stability with glass transition temperature of 246℃, the temperature at 10% weight loss of 505℃ in nitrogen atmosphere and the residual mass of 800℃ at 48%.

Keywords: pyridine-containing diamine; copolyimide; solubility

聚酰亚胺作为一种高性能聚合物材料因其优异的性能在薄膜、模塑料、涂料、胶黏剂、复合材料和电子封装等各个领域被广泛应用^[1-4]。但其仍存在一些缺点,如熔点太高、不溶于大多数有机溶剂、易水解、加工困难、成本高、热膨胀系数大等。这些缺点的存在使聚酰亚胺的应用受到了很大的限制,为了拓宽它们的应用范围,目前对聚酰亚胺的可溶性进行改性是人们研究的重点。

对聚酰亚胺的改性有许多方法,如向分子链中引入大的取代基^[5-6]、引入柔性基团^[7-8]、引入氟基团^[9]和共聚^[10]等。其中,共聚是一种有效的方法。共聚是指由两种不同的二胺与一种二酐缩聚,或是两种不同的二酐与一种二胺进行缩聚,这两种不同的二胺或二酐具有不同的分子结构及分子链柔性^[11-12],在共聚过程中破坏了分子结构的对称性和规整性,降低分子间的作用力,增加分子链的柔顺性,减少结晶倾向,进而改善了聚酰亚胺的溶解性和加工性。笔者采用合成的二胺4-苯基-2,6-双[4-(4-

氨基苯氧基)苯基]吡啶(PAPP)与市售的二胺4,4'-二氨基二苯醚(ODA)作为二胺单体,通过两种胺类单体和一种酐类单体共缩聚并采用一次加料单体的方法,得到共聚聚酰亚胺,借助傅立叶变换红外光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)、热失重(TG)分析、差示扫描量热(DSC)、溶解性测试等表征手段,对所得共聚聚酰亚胺的结构和耐热性能等进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PAPP:自制;

ODA、3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二酐(BTDA):上海国药集团化学试剂有限公司;

N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、甲苯:将0.4 nm分子筛放置其中24 h后使用,上海国药集团化学试剂有限公司;

联系人:郭安祥,高级工程师,主要从事电力工业材料研究、电网前期研究及管理工作

收稿日期:2016-07-02

乙醇: 将 0.4 nm 分子筛放置其中 24 h 后使用, 天津市富宇精细化工有限公司;

N, N'-二甲基甲酰胺 (DMF): 将 0.4 nm 分子筛放置其中 24 h 后使用, 广东光华科技股份有限公司;

乙酸酐 ($C_4H_6O_3$): 上海国药集团化学试剂有限公司;

三乙胺 ($C_6H_{15}N$): 上海国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要设备与仪器

FTIR 仪: Spectrum One 型, 美国 Perkin-Elmer 公司;

DSC 仪: Q1000 型, 美国 TA 公司;

TG 仪: STA-449C 型, 德国 NETZSCH 公司;

XRD 仪: X' Pert MPD PRO 型, 荷兰 Philips 公司。

1.3 聚酰亚胺的合成

采用 PAPP 和 ODA 两种单体 (物质的量比为 1 : 1) 作为二胺单体, 与二酐 BTDA 采用两步法进行共缩聚反应制备了一种新型共聚聚酰亚胺。共聚反应形成的结构对聚合物的溶解性能有很大的改善。同时, 共聚有一次加料和分批加料两种二胺单体的加入方法, 但已有研究表明, 一次加料合成的聚酰亚胺的总体性能要优于分批加料合成的聚酰亚胺性能。因此, 笔者采用一次加料的方法, 即首先把二胺加入到溶剂体系中, 搅拌溶解, 然后再加入固体二酐进行反应。

(1) 聚酰胺酸 (PAA) 的合成。

称取 1.043 g 的 PAPP 和 0.4 g 的 ODA 作为二胺单体加入配有电动搅拌、温度计和氮气导管的三口烧瓶中, 并加入约 15 mL 的 NMP, 混合液搅拌至完全溶解后, 分批加入 1.353 g 的二酐 BTDA, 加完后搅拌 24 h 后得到黏稠的 PAA 溶液。

(2) 化学亚胺化法制备聚酰亚胺。

在 PAA 溶液中, 滴加一定物质的量的乙酸酐 / 三乙胺混合物, 搅拌反应 1 h 后, 加热升温至 60℃, 恒温搅拌下反应 24 h 形成聚合物溶液, 冷却至室温, 将此溶液倒入 250 mL 乙醇中得到共聚聚酰亚胺沉淀物, 过滤并用乙醇洗涤沉淀物, 将产物置于 80℃ 真空干燥箱内烘干, 得到共聚聚酰亚胺。

1.4 性能测试

采用 FTIR 仪对共聚聚酰亚胺的分子结构进行分析, 波数范围为 500 ~ 4000 cm^{-1} 。

采用 DSC 仪对共聚聚酰亚胺的热性能进行分析, 升温速度为 20℃ / min, 流动介质为 N_2 。

采用 TG 仪对共聚聚酰亚胺的热失重进行测试, 温度范围 50 ~ 800℃, 升温速率为 20℃ / min, 流动介质为 N_2 。

采用 XRD 仪对共聚聚酰亚胺的聚集态结构进行分析。

溶解性能由一定量的共聚聚酰亚胺样品在不同的溶剂中经过超声波超声 10 min 静置 24 h 后得到。

2 结果与讨论

2.1 共聚聚酰亚胺的合成

通过常规加热缩聚合成聚酰亚胺, 反应式如图 1 所示。首先将 PAPP 和 ODA (物质的量比为 1 : 1) 作为混合二胺与 BTDA 通过反应制备 PAA, 然后经过化学亚胺化法得到新型的共聚聚酰亚胺。

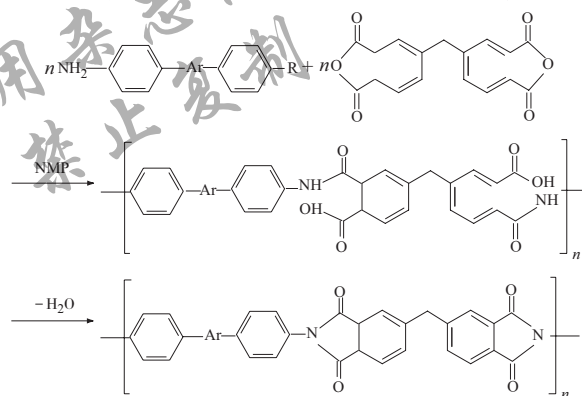


图 1 共聚聚酰亚胺的反应方程式

2.2 共聚聚酰亚胺的红外分析

图 2 为共聚聚酰亚胺的 FTIR 谱图。

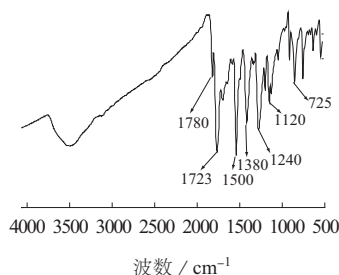


图 2 共聚聚酰亚胺的 FTIR 谱图

从图 2 可以看出, 曲线中出现了明显的酰亚胺键的特征谱带, 1780 cm^{-1} 属于聚酰亚胺的羰基—C=O 的对称吸收峰, 1723 cm^{-1} 属于聚酰亚胺的不对称伸缩振动峰, 725 cm^{-1} 附近的吸收峰属于聚酰亚胺的弯曲振动峰; 酰亚胺基团中的 C—N 键的伸缩峰出现在 1380 cm^{-1} 附近; 苯醚键的振动吸收峰出现在 1240 cm^{-1} 和 1120 cm^{-1} 附近; 苯环的骨架

振动峰出现在 1500 cm^{-1} 附近。红外分析结果说明两种二胺 PAPP/ODA 与一种二酐 BTDA 共聚的反应生成了聚酰亚胺的结构。

2.3 共聚聚酰亚胺的溶解性

新型聚酰亚胺的溶解性能如表 1 所示。从表 1 可以看出,在常温下聚合物能溶于大多数常见溶剂,例如 DMF、二甲基亚砷 (DMSO)、N,N'-二甲基乙酰胺 (DMAc)、NMP 中,加热时在低沸点的溶剂四氢呋喃 (THF) 中也有良好的溶解性能。这是因为共聚能在一定程度上破坏聚合物主链的规整性,降低其结晶度,使聚合物的结构变得疏松,从而提高其溶解性。虽然共聚能在一定程度上改善聚合物溶解性,但是改善的程度是非常有限的。所以要制备溶解性能良好的聚酰亚胺,不仅要提高分子链的柔顺性考虑,还要从破坏分子链的对称性和规整度入手。

表 1 聚合物在不同溶剂中的溶解性

溶剂	对甲酚	DMF	DMSO	DMAc	NMP	CHCl ₃	甲苯	THF
溶解性	+	++	++	++	++	+-	-	+

注:++ 常温下可溶;+ 加热溶解;+- 加热部分溶解;- 加热不溶

2.4 共聚聚酰亚胺的热稳定性

图 3 为共聚聚酰亚胺的 TG 曲线图。

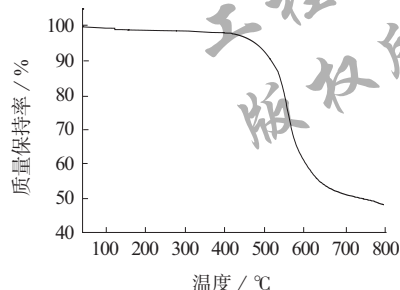


图 3 共聚聚酰亚胺的 TG 图

从图 3 可以看出,开始分解 5% 的温度为 480°C ,分解 10% 的温度达到了 505°C ,分解速度最高的温度为 547°C , 800°C 的残余率为 48%,聚合物在 TG 谱图上失重有几个阶段,第一部分是质量从原来的 100% 降到 95%,失重比较缓慢,这一部分主要是试样在制备或存放过程中附带的水分和其它易挥发的小分子溶剂的挥发带来的;第二部分是剩余质量的 95% 降到 60%,失重速度加快,主要是因为发生了侧链的裂解以及随温度的升高聚合物自身发生的分解反应;第三部分是 60% 降到 48%,这一部分失重速度很小,这一部分导致聚合物的完全分解,主要是试样发生碳化裂解直至所有有机裂解产物完全挥发。

2.5 共聚聚酰亚胺的耐热性

根据 Flory^[13] 的自由体积理论,高聚物处于玻璃态时,分子链和自由体积被冻结,分子链和链段都不能运动,随着温度的升高,自由体积开始膨胀,分子的链段具有了足够多的能量和运动空间,从冻结状态进入到运动状态。玻璃化转变温度对应于聚合物链段运动的“冻结”与“解冻”过程,对分子运动有利的条件,使聚合物的玻璃化转变温度降低,对分子运动不利的条件,使聚合物的玻璃化转变温度升高。图 4 为共聚聚酰亚胺的 DSC 图谱,从图中可以得到聚合物的玻璃化转变温度为 246°C ,这是因为共聚改变了分子的结构,破坏了规整性,减少了分子间的作用力,有利于分子的运动,在不需要很高的温度下链段就可以运动,因而玻璃化转变温度较低。从前面的溶解性以及热性能总体可以看出,共聚可以改善聚合物的溶解性,但是它对聚合物的热性能还是有影响的。

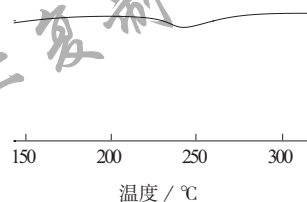


图 4 共聚聚酰亚胺的 DSC 谱图

2.6 共聚聚酰亚胺的聚集态结构

图 5 为共聚聚酰亚胺的 XRD 谱图。由图 5 可见,在 XRD 谱图中呈现出了较宽的主衍射峰而不是尖锐的主衍射峰,表明聚酰亚胺树脂整体上呈现无定形结构,有利于溶解性能。这是因为共聚破坏了聚合物链的规整性,降低了其结晶度。

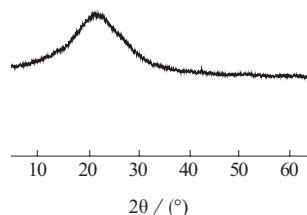


图 5 共聚聚酰亚胺的 XRD 谱图

3 结论

合成并表征了新型含吡啶环的共聚聚酰亚胺。研究表明共聚聚酰亚胺具有良好的溶解性能,玻璃化转变温度为 246°C ,最大分解温度 T_{max} 为 547°C , 800°C 的残余率为 48%。X 射线衍射表明聚酰亚胺树脂整体上呈现无定形结构,有利于溶解性能。这是因为共聚破坏了聚合物链的规整性,降低了其结

晶度,有利于其加工性能。

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.
- Ding Mengxian. Polyimide: the relation of chemical construction and property with material [M]. Beijing: Science Press, 2006.
- [2] 杨金田, 黄卫, 周永丰, 等. 可溶性共聚酰亚胺的合成与性能研究 [J]. 高分子学报, 2006, 4: 609–613.
- Yang Jintian, Huang Wei, Zhou Yongfeng et al. The research of soluble polyimide synthesis and performance [J]. Journal of Polymer, 2006, 4: 609–613.
- [3] Zheng Peichao, Liu Keming, Wang Jinmei, et al. Surface modification of polyimide (PI) film using water cathode atmospheric pressure glow discharge plasma [J]. Applied Surface Science, 2012, 259: 494–500.
- [4] Rosu L L, Sava I, Rosu D. Modification of the surface properties of a polyimide film during irradiation with polychromatic light [J]. Applied Surface Science, 2011, 257: 6996–7002.
- [5] Ayala D, Lozano A E, Abajo J D E, et al. Synthesis and characterization of novel polyimides with bulky pendant groups [J]. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 1999, 37: 805–814.
- [6] Jang W, Shin D, Choi S, et al. Effects of internal linkage groups of fluorinated diamine on the optical and dielectric properties of polyimide thin films [J]. Polymer, 2007, 48: 2130–2143.
- [7] Sheng-Huei Hsiao, Guo Wenjeng, Chung Chenglin, et al. Synthesis and characterization of novel fluorinated polyimides derived from 1,3-bis(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy)naphthalene and aromatic dianhydrides [J]. European Polymer Journal, 2010, 46: 1878–1890.
- [8] Ding Mengxian. Isomeric polyimides [J]. Progress in Polymer Science, 2007, 32: 623–668.
- [9] Hossein B, Farzin Z, Ali R. Fluoro-containing poly(amide-imide)s with sterically hindered pendants: Synthesis and characterization [J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2012, 138: 34–41.
- [10] Ritter H, Schwarz-Barac S, Stein P. Cyclodextrins in polymer synthesis: two-step reaction to aliphatic poly(methacrylimide) foams by thermal treatment of copolymers obtained from cyclodextrin complexes of tert-butyl methacrylate and various *N*-alkyl methacrylamides [J]. Macromolecules, 2003, 36: 318–322.
- [11] Rozhanskii I, Okuyama K, Goto K. Synthesis and properties of polyimides derived from isomeric biphenyltetracarboxylic dianhydrides [J]. Polymer, 2000, 41: 7057–7065.
- [12] Carter K R, Di Pietro R A, Sanchez M I, et al. Nanoporous polyimides derived from highly fluorinated polyimide / poly(propylene oxide) copolymers [J]. Chemistry of Materials, 2001, 13: 213–221.

中国航天科工七院工艺设计院研发国内首条 酚醛树脂自动化生产线

日前,中国航天科工七院工艺设计院研发的国内首条酚醛树脂自动化生产线已经在北京玻璃钢研究院投入使用,创新工作取得突破。

北京玻璃钢研究院是我国玻璃钢/复合材料行业最大的综合性应用研究开发机构,其研发制造的高品质复合材料广泛应用于航空航天、交通运输、电子电力等领域,是国内唯一为军工产品研制提供树脂材料的认证单位。

由于酚醛树脂生产线技术难点多,工艺复杂,目前国内没有自主研发的自动化生产线,现有的酚醛树脂生产线均从美国、英国、日本等进口,集中在民品领域,产品质量不能满足高品质要求。

承接此项任务后,工艺设计院成立了专项攻关小组,小组成员利用工艺设计院 50 多年来积累的航天工业项目技术储备,广泛查阅了大量文献资料,深入北京玻璃钢研究院了解一线技术水平及要求,历经一年多时间设计出了一条由反应釜系统、真空系统、计量系统、放料系统、控制系统、过滤系统、管道伴热系统组成的全新自动化生产线。新型生产线通过采用预判和步进方式编辑程序、固化生产模块参数、真空送料、设计新型过滤机等方式,克服了反应过程放热量负荷无法计算、反应终点判断没有准确依据、脱水控制难度大、计量精度要求高、黏度高、无核絮状物过滤等诸多技术难点,最

终实现了酚醛树脂自动化生产线的自主设计、集成。

目前,生产线已经调试并完成试生产,预计正式投产后年产能 600 余吨,生产线设计成果得到甲方高度认可。新型酚醛树脂自动化生产线的建成,既达到了节能环保、降本增效目的,同时大大提高了产品质量,为我国产业提升提供了强有力支持。工艺设计院将持之以恒地深入贯彻落实七院创新发展、转型升级战略部署,探索实践工艺设计院发展新路线,为七院转型升级贡献力量。(中塑在线)

雷诺新科雷傲采用三菱化工生物基聚碳酸酯

三菱化工宣布,法国汽车制造商雷诺将采用三菱化工的全新生物工程塑料 DURABIO™(生物基聚碳酸酯)作为旗下新科雷傲的仪表盘外壳材料。新科雷傲是雷诺公司于 2016 年 6 月发布的新车型。这也是欧洲汽车制造商首次将 DURABIO™ 塑料应用于车辆生产之中。

DURABIO™ 是一种以从植物中提取的异山梨醇为原料的新型生物工程塑料,相较于传统工程塑料,具备更优秀的耐热性与耐冲击性。而在光学性能方面, DURABIO™ 的表现可圈可点,制品在亮度与透光度方面尤为突出。出众的硬度与刚度使该材料制品无需进行任何涂装工艺便可投入使用。在考察 DURABIO™ 的实际性能方面,雷诺可谓下足了功夫。研究表明,与传统材料相比, DURABIO™ 在造型审美、技术性能以及成本效益等方面都更胜一筹。三菱化工也将以此为突破口,大力拓宽欧洲市场。(工程塑料网)