

新型乙炔封端聚酰亚胺的制备及性能

杜影, 党国栋, 胡南滔, 周宏伟, 陈春海
(吉林大学化学学院, 麦克德尔米德实验室, 长春 130012)

摘要 用双酚 A 型二醚二酐(BPADA)和 3-乙炔基苯胺(*m*-APA)进行缩聚反应合成了乙炔基封端的聚酰亚胺预聚体, 并对预聚体的熔体黏度、稳定性和热性能等进行研究. 结果表明, 此类预聚体具有较宽的加工窗口和较低的加工温度, 适合模压成型工艺制备树脂基复合材料. 预聚体经 250 °C 固化后显示了优异的热性能, 动态力学分析显示其玻璃化转变温度为 363 °C, 在氮气和空气气氛下 5% 热失重温度分别为 490 和 492 °C.

关键词 聚酰亚胺; 预聚体; 双酚 A 型二醚二酐; 3-乙炔基苯胺

中图分类号 O631 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2009)07-1445-04

聚酰亚胺(PI)由于具有优异的热稳定性、电绝缘性、物理机械性能以及化学稳定性而广泛应用于机械、电子和航空等领域^[1~3]. 热塑性聚酰亚胺具有很高的韧性, 但其熔体黏度较高, 导致加工性较差, 同时受玻璃化转变温度(T_g)的限制, 使用温度较低. 因此具有优异耐热性、耐环境性、易于加工成型的热固性聚酰亚胺是亚胺研究开发的热点^[4~7]. 乙炔基封端的热固型聚酰亚胺具有交联温度低及交联过程中无挥发物放出的特点. 交联后形成低孔隙率的三维网状结构, 使其具有优异的热氧化稳定性、机械性能和耐溶剂性, 但也存在加工窗口小和凝胶时间短等问题, 因而其开发和应用受到一定的限制^[8]. 目前的研究大多是通过控制预聚体分子量或在聚酰亚胺预聚体链中引入柔性链段来扩大加工窗口及延长凝胶时间, 从而改善其加工性^[9,10].

本文采用含有柔性链段异丙基的双酚 A 型二醚二酐(BPADA)和 3-乙炔基苯胺(*m*-APA)制备了乙炔基封端的聚酰亚胺预聚体, 并对预聚体的加工性及交联后的性能进行了综合评价. 结果表明, 预聚体在具有较低熔融温度的同时且能保持较低的熔体黏度, 具有较好的加工性; 交联后的聚合物具有较高的使用温度和较好的热氧化稳定性.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

双酚 A 型二醚二酐(BPADA), 熔点 189 ~ 191 °C, 上海合成树脂研究所; 3-乙炔基苯胺(APA), 沸点 92 ~ 93 °C (2 × 133 Pa), 盐城朗德化学品科技有限公司; *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc), 天津化学试剂有限公司, 经减压精制. 将预聚体粉末平铺在 KBr 片上, 加热熔融成膜, 于真空下加热一定时间后, 用 Bru-ker Vector 22 测定红外(IR)光谱; 在 Mettler Toledo DSC 821e 热分析仪上测试聚合物的热性能, N₂ 气保护, 扫描温度范围 25 ~ 400 °C, 升温速率 20 °C/min; 自制压片机压片, 薄膜厚度 50 ~ 100 μm; 用美国 TA 公司 Q100 型旋转流变仪测试预聚体流变行为, 升温速率 4 °C/min; 美国 TA 公司 DMA 800 型动态力学分析仪, 拉伸模式, 扫描温度范围 50 ~ 400 °C, 升温速率 5 °C/min, 频率 1 Hz; 用 Perkin-Elmer TGA7 分析仪分别在氮气和空气气氛下测定交联后聚合物的热稳定性, 升温速率 5 °C/min.

1.2 预聚体的制备

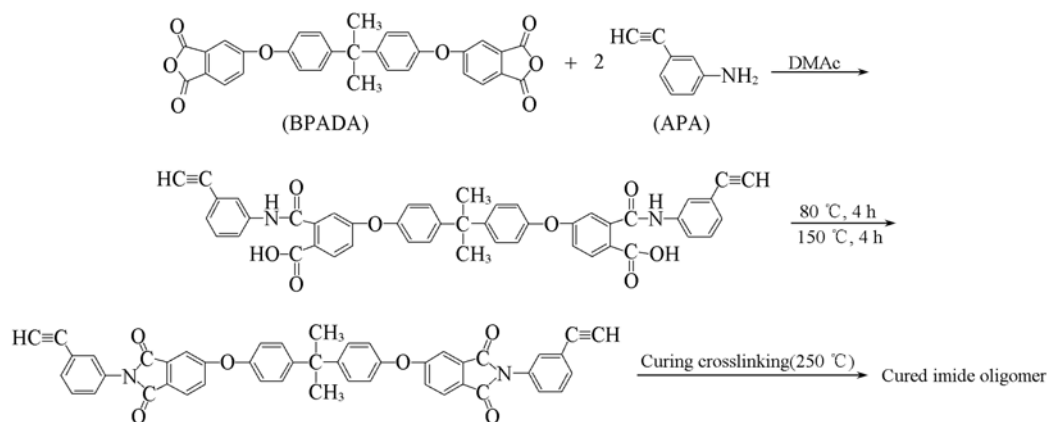
在 N₂ 气保护下的 250 mL 三口瓶中加入 6.43 g (55 mmol) *m*-APA 和 50 mL DMAc, 在机械搅拌下

收稿日期: 2008-11-28.

基金项目: 国家“八六三”计划(批准号: 2007AA03A231)资助.

联系人简介: 陈春海, 男, 博士, 教授, 主要从事特种工程塑料研究. E-mail: cch@jlu.edu.cn

缓慢加入 14.28 g (27.5 mmol) BPADA 粉末, 于室温下搅拌 4 h 后得到聚酰胺酸溶液, 将此聚酰胺酸溶液倒入培养皿中, 先在烘箱内于 80 °C 加热 4 h, 然后转入真空烘箱于 150 °C 处理 4 h, 得到预聚体, 最后将预聚体碾碎得到黄色粉末. 反应式如 Scheme 1 所示.



Scheme 1 Polymerization of the prepolymers and their crosslinkings

1.3 聚合物薄膜的制备

由 Kapton 膜制成 6 cm × 6 cm × 0.05 cm 的框状模具, 将预聚体粉末夹在 2 张 20 cm × 20 cm 的 UPILEX-S 薄膜之间, 上下覆盖 2 块不锈钢钢板, 在 1.4 MPa 压力下加热, 升温至 180 °C, 在此温度下不加压放气, 让树脂流平, 再升温到 250 °C 恒温交联 1 h, 得到透明薄膜.

2 结果与讨论

2.1 预聚体的性质表征

DSC 测试结果(图 1)表明, 预聚体在 95 °C 左右开始软化, 在 200 ~ 330 °C 温度范围内表现出乙炔基的特征交联放热峰. 再次升温扫描, 样品的交联放热峰消失, 说明乙炔基交联完全, 交联后的样品没有明显的玻璃化转变温度(T_g). 图 2 为预聚体动态黏度曲线, 可以看到, 随着温度的升高, 黏度快速下降, 175 °C 时黏度降低速度趋于缓慢并逐渐恒定, 熔体黏度最低值约为 0.3 Pa · s; 温度继续升高在 225 °C 左右, 随着交联的发生黏度又迅速上升. 在动态黏度曲线上, 选取 180, 190, 210 和 220 °C 4 个温度点, 分别进行等温黏度评价(图 3), 随着时间的延长, 交联度增加, 预聚体的黏度逐渐升高. 在 180 和 190 °C 恒温时, 黏度值低于 1 Pa · s 的保持时间分别为 45 和 20 min. 在 210 和 220 °C 时, 由于交联反应迅速发生, 树脂的分子量快速增长, 导致预聚体黏度快速升高, 低于 1 Pa · s 的黏度值保持时间分别降至 8 和 4 min, 由此可推断出预聚体较理想的加压窗口应选择在 180 °C 附近.

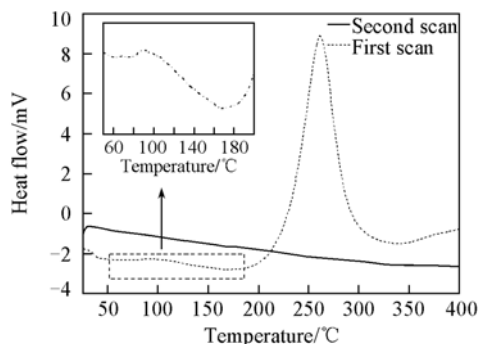


Fig. 1 DSC curves of the prepolymer powder

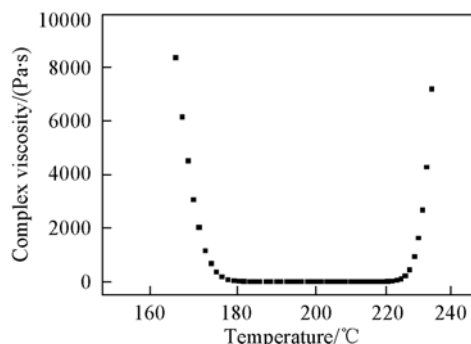


Fig. 2 Complex melt viscosity behavior of the prepolymer

为了更进一步研究预聚体的交联过程, 利用乙炔基特征红外光谱随交联程度变化的特性, 对预聚体在固定温度下不同交联时间的相关特征峰的变化进行了研究, 结果见图 4. 在 250 °C 时, 随着交联时间的延长, 预聚体中酰亚胺环的羰基对称(1780 cm^{-1})和不对称振动峰(1720 cm^{-1}), 以及酰亚胺五元

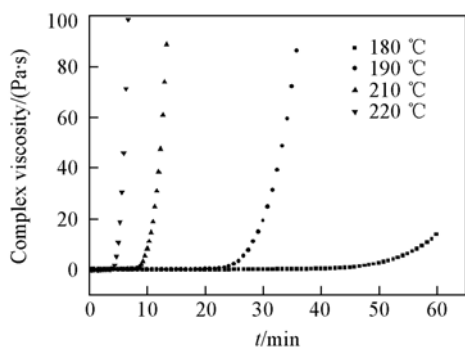


Fig. 3 Variations of viscosity curves of the prepolymer at different temperatures

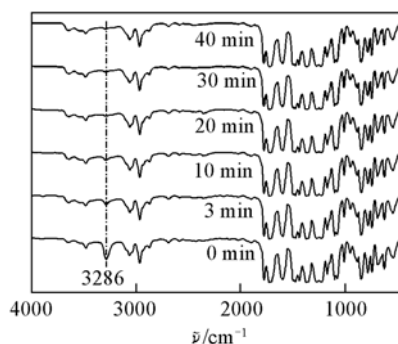


Fig. 4 Variations of FTIR spectra of prepolymer heat-treated at 250 °C

环的振动特征峰(1370, 1110 和 740 cm^{-1}) 都未随着交联反应时间的增长而发生变化, 而 3286 cm^{-1} 处的乙炔基上碳氢伸缩振动吸收峰随交联时间的延长发生明显减弱, 到 40 min 时基本消失, 说明此时交联反应基本完全^[11, 12].

2.2 交联后聚合物的性能评价

通过动态力学分析仪(DMA)和热重分析仪(TGA)分别对经压制所得薄膜的动态力学性能和热氧化稳定性进行研究. DMA 曲线(图 5)显示, 薄膜在低于 330 °C 时, 模量得到较好的保持, $\tan\delta$ 曲线显示其玻璃化转变温度为 363 °C. 说明交联后树脂具有较好的耐热性, 可在较高的温度下使用. 交联后薄膜的热稳定性评价显示(图 6), 聚合物薄膜在氮气中 5% 热失重分解温度(T_{d5})为 490 °C, 并且 700 °C 时仍然具有 55.8% 的保持率; 在空气中, 5% 热失重分解温度(T_{d5})为 492 °C. 说明所制得的乙炔基封端的聚酰亚胺具有较好的热氧化稳定性.

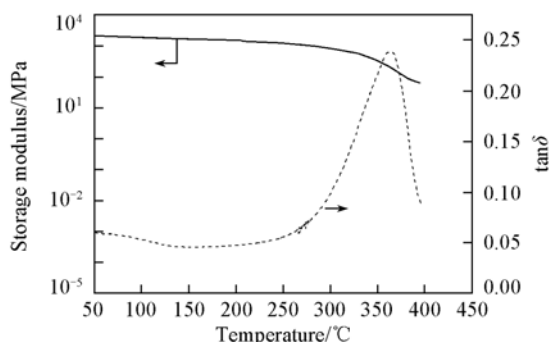


Fig. 5 DMA curves of cured polyimide film

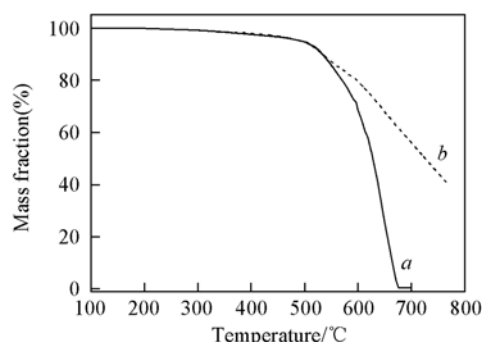


Fig. 6 TGA thermograms of the cured polyimide films in air (a) and nitrogen (b)

3 结 论

采用含有柔性链段异亚丙基的双酚 A 型二醚二酐和 3-乙炔基苯胺成功制备了新型的乙炔封端聚酰亚胺预聚体. 利用平板流变仪测试其熔体黏度. 预聚体 175 °C 熔融, 熔体黏度最低值约为 0.3 Pa·s. 预聚体具有较好的加工性. 通过红外光谱监测了乙炔基的碳氢伸缩振动峰(3286 cm^{-1}) 随交联时间变化情况, 确定预聚体交联固化条件为 250 °C 下交联固化 1 h. 预聚体固化成膜后, 具有较高的玻璃化转变温度, 约为 363 °C. 同时展现了优异的热氧化稳定性, 在氮气和空气气氛下的 5% 热失重分解温度分别高达 490 和 492 °C.

参 考 文 献

- [1] SUN Jian-Ping(孙建平), WU Hong-Cai(吴洪才), LI Bao-Ming(李宝铭), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2004, 25(2): 372—375
- [2] DING Meng-Xian(丁孟贤), HE Tian-Bai(何天白). The Novel Material of Polyimide(聚酰亚胺新型材料)[M], Beijing: Science Press, 1998: 187—191

- [3] SONG Nai-Heng(宋乃恒), GAO Lian-Xun(高连勋), DING Meng-Xian(丁孟贤). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 1999, **20**(5): 803—808
- [4] Takeichi T., Ogura S., Takayama Y.. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. [J], 1994, **32**: 579—585
- [5] Takeichi T., Tanikawa M.. J. Poly. Sci., Part A: Polym. Chem. [J], 1996, **34**: 2205—2211
- [6] Nakamura K., Ando S., Takeichi T.. Polymer[J], 2001, **42**: 4045—4054
- [7] Takeichi T., Tanikawa M., Zuo M.. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. [J], 1997, **35**: 2395—2402
- [8] Lands A. L., Naselow A. B.. 1st Tech. Conf. on Polyimides; Synthesis, Characterization and Application. [C], Vol. 1, New York: Plenum Press, 1982
- [9] Fakeichi T., Stille J. K.. Macromolecules[J], 1986, **19**: 2108—2114
- [10] Swanson S. A., Fleming W. W., Hofer D. C.. Macromolecules[J], 1992, **25**: 582—588
- [11] DUAN Xiao-Zhi(段晓智), CAO Yi-Ming(曹义鸣), WANG Li-Na(王丽娜), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2009, **30**(1): 196—202
- [12] JIANG Yuan-Yuan(蒋远媛), QUE Zheng-Bo(阙正波), WANG Xiao-Dong(王晓东), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2008, **29**(10): 2091—2095

Preparation and Characterization of Acetylene-terminated Polyimide

DU Ying, DANG Guo-Dong, HU Nan-Tao, ZHOU Hong-Wei, CHEN Chun-Hai*

(*Alan G. MacDiarmid Institute, Jilin University, Changchun 130012, China*)

Abstract A new acetylene-terminated pre-polyimide was synthesized from 2,2-bis[4-(3,4-dicarboxyphenoxy) phenyl] propane dianhydride (BPADA) and 3-ethynylaniline (APA). The crosslinking behavior of the prepolymer was studied by differential scanning calorimetry and infrared measurements. The prepolymer bearing isopropylidene moiety exhibits a much lower melt viscosity at low temperature, and thus provides a wider processing window. The polyimide film cured at 250 °C had a glass transition temperature (T_g) at 363 °C ($\tan\delta$). The thermal properties of the cured films were also evaluated. TGA curves show that the temperatures of 5% weight loss ($T_{5\%}$) of the cured film are 490 °C in nitrogen and 492 °C in air.

Keywords Polyimide; Prepolymer; 2, 2-Bis [4-(3, 4-dicarboxyphenoxy) phenyl] propane dianhydride; 3-Ethynylaniline (*m*-APA)

(Ed.: W, Z)