

一种可溶性聚酰亚胺的合成与性能研究*

杜宏伟** 孔 瑛

(石油大学化学化工学院 东营 257061)

摘 要 选用三苯二醚四酸二酐(HQDPA)和二甲基二苯甲烷二胺(DMMDA)为单体,在 NMP 中通过低温溶液缩聚-化学亚胺化法合成了高分子量可溶性聚酰亚胺 PI(HQDPA-DMMDA).通过 FT-IR、WAXD、TG-DTG 以及 DSC 等手段对聚酰亚胺的结构和性能进行了表征.结果表明,合成的 PI 为无规高分子结构,平均分子链间距为 0.5163 nm;易溶于 *N*-甲基吡咯烷酮、*N,N*-二甲基乙酰胺和四氢呋喃等极性溶剂中;其 10% 的分解温度为 528℃,玻璃化转变温度 T_g 为 251℃;断裂伸长率为 24%,断裂强度为 107 MPa;25℃ 时,PI 均质膜的透 H_2 系数为 3.809 Barrer, H_2/N_2 、 H_2/CH_4 的理想分离系数为 166.9、214.0;其透 N_2 、 O_2 、 CO_2 和 CH_4 系数均在 0.018 ~ 0.576 Barrer 之间.

关键词 聚酰亚胺, 化学亚胺化, 溶解性, 耐热性, 气体分离性能

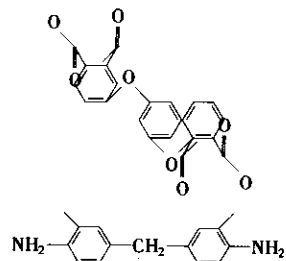
聚酰亚胺(PI)是一类以酰亚胺环为结构特征的高性能聚合物材料.由于它具有较好的化学稳定性,优良的机械性能和热稳定性,被广泛应用于宇航、电工、微电子和化工等行业中^[1].但是,由于 PI 分子链本身的刚性,以及分子间强烈的相互作用,使普通型的 PI 直至分解温度既不熔融,也不溶解,造成其加工和成型的困难.提高聚酰亚胺的可加工性,并保持其优异的耐热性能是目前研究的热点^[2].通过对 PI 进行结构改性^[3](如引入柔性结构单元、大的侧基、扭曲和非共平面结构或通过共聚破坏分子的对称性和规整度)以及采用化学亚胺化法来制备可溶性 PI 是提高其可加工性能的有效途径.本文选用带有醚键的二酐 HQDPA 和带有侧基的二胺 DMMDA,通过低温溶液缩聚-化学亚胺化法^[4]合成了一种国内鲜见报道的有机可溶性 PI,并对其结构和包括透气性在内的性能进行了较为详细的表征.

1 实验部分

1.1 主要原料与试剂

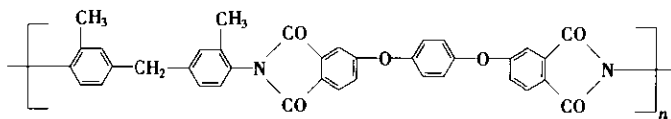
N-甲基吡咯烷酮(NMP),化学纯,经分子筛脱水后使用;乙酐和三乙胺均为分析纯;3,3',4,4'-三苯二醚四酸二酐(HQDPA),3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷(DMMDA),长春应化所提供.精制后使用,其化学结构式分别为:

4'-三苯二醚四酸二酐(HQDPA),3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷(DMMDA),长春应化所提供.精制后使用,其化学结构式分别为:



1.2 可溶性 PI 的合成

在三支口烧瓶中分别加入 300 mL NMP, 22.60 g(0.100 mol)DMMDA 和 40.20 g(0.100 mol)HQDPA,冰浴,电动搅拌反应 24 h 得到聚酰胺酸溶液.再分别加入 44.0 mL 乙酐和 60.0 mL 三乙胺进行化学亚胺化.48 h 后,用乙醇沉淀所得聚合物,经乙醇和去离子水充分洗涤后,置于干燥箱中 100℃ 下干燥过夜,再于 150℃ 真空干燥 24 h.即得浅黄色聚酰亚胺 PI(HQDPA-DMMDA),产率为 98.5%.其结构式如下:



* 2002-08-06 收稿,2002-12-31 修稿;科技部国家重点基础研究发展规划项目(项目号 G2000026407)、山东省自然科学基金(基金号 097B02122)和中国石油天然气集团公司石油科技中青年创新基金资助项目;** 通讯联系人

1.3 结构和性能表征

将合成的 PI 配成浓度为 0.200 g/20.0 mL 的 NMP 溶液.在 $(30 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 恒温水浴中,用乌氏粘度计测定其特性粘度 $[\eta]$.

用浮力法在 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液中测定 PI 的表观密度,测定温度为 20°C .

采用美国 Magna-750 型傅立叶变换红外光谱仪测定 PI 的 FT-IR 谱图.

用日本理学 D/max-2500 型 X-射线衍射仪分析 PI 的聚集态结构. $\text{CuK}\alpha$ 源, $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$, 2θ 为 $0 \sim 60^\circ$.

用 NMP、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMF)、四氢呋喃(THF)等作溶剂, 25°C 时测定 PI 的溶解性能.

用热重(TG)和微商热重(DTG)法测定 PI 的热分解温度.仪器为日本 NETZSCH-TG209 型热分析仪.参比物为 Al_2O_3 ,升温范围为 $20 \sim 800^\circ\text{C}$,升温速率为 10.0 K/min , N_2 气氛.

用差示扫描量热(DSC)法测定 PI 的玻璃化转变温度 T_g .仪器为日本 NETZSCH-DSC204 型示差扫描量热仪.二次升温,升温范围为 $20 \sim 300^\circ\text{C}$,升温速率为 10.0 K/min , N_2 气氛.

用英国 M500-25KN 型材料实验机测定 PI 的断裂伸长率($\delta/\%$),断裂强度(ϵ/MPa).

用低真空压力法测定 H_2 、 N_2 、 O_2 、 CO_2 和 CH_4 的透气系数 P .测定温度为 25°C ,气体纯度均大于 99.5%.仪器为日本 K-315-01 型气体渗透率测定仪.

以上测试所用样品均为采用刮涂法制得的 PI 均质膜,膜厚 $10 \sim 30 \mu\text{m}$.

2 结果与讨论

2.1 合成与结构的表征

聚合物的特性粘度是衡量高分子化合物分子量大小的量.特性粘度越大则分子量越大.在其它条件相同,化学亚胺化时间分别为 28、47 和 64 h 时,测得所合成的 PI 的特性粘度分别为 1.248、1.273 和 $1.280 \text{ dL}\cdot\text{g}^{-1}$,说明化学亚胺化时间大于 28 h 时均可得到高分子量的 PI.

20°C 时,测得样品的表观密度为 $1.265 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$.聚合物的密度在一定程度上反映了高分子材料的结构.通常来说,对于同一类高分子化合物,其密度大,表明其分子链堆砌密度较大.影响 PI 密度的主要因素为合成所用的单体.由于

HQDPA 为柔性二酐,DMMDA 带有侧基,故所合成的 PI 的密度较一般芳香族 PI 要小.

图 1 为样品的 FT-IR 谱图.由图 1 可见,样品在 1720 cm^{-1} 和 1380 cm^{-1} 有非常强的吸收峰,归属于 PI 分子中酰亚胺基团 $\text{C}=\text{O}$ 的对称伸缩振动和 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动. 1780 cm^{-1} 处的强峰和 730 cm^{-1} 处的中强峰为 $\text{C}=\text{O}$ 的不对称伸缩振动和面外弯曲振动引起的吸收,此四峰为芳香 PI 的特征红外吸收峰,且 1780 cm^{-1} 峰是确定酰亚胺化程度最常使用的峰,在此处出现相对强度较强的峰表明酰亚胺化程度比较完全,由此可以证明聚酰亚胺的合成是成功的^[4].

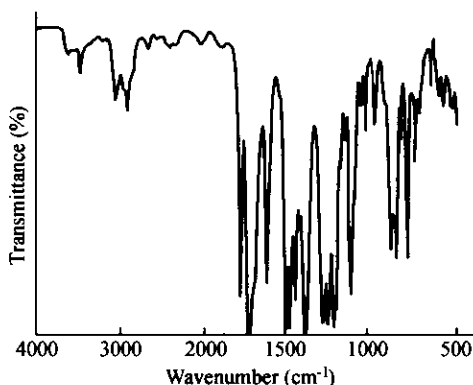


Fig. 1 FT-IR spectrum of PI(HQDPA-DMMDA)

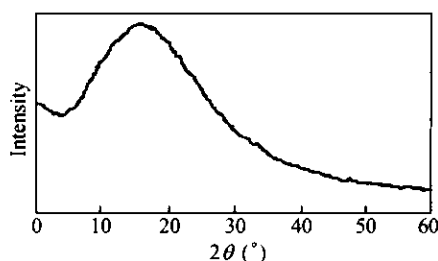


Fig. 2 WAXD pattern of PI(HQDPA-DMMDA)

高分子链间距(d -Spacing)指的是高分子主链间的平均距离,可由广角 X-射线衍射(WAXD)的方法测得^[1].如图 2 示,样品的 WAXD 图为一个宽大的弥散峰,表明聚酰亚胺的聚集态为无规(非晶)高分子结构.根据 Bragg 方程^[5]: $n\lambda = 2d\sin\theta$ (式中 n 为衍射级数, λ 为靶源波长, θ 为衍射角)可计算所合成的 PI 分子链间距 d 为 0.5163 nm .

2.2 溶解性能

表 1 列出了合成的 PI 在常见极性和非极性溶剂中的溶解性能.由表 1 可见,PI 能很好地溶解

在强极性溶剂 NMP、DMF 和 THF 中,而不溶于一般的弱极性或非极性溶剂中,比如,乙醇、甲苯、己烷和石油醚等.但能迅速地溶解在氯仿中.

Table 1 The solubility of the PI in different solvents (25℃)

Solvent	NMP	DMF	THF	CHCl ₃	Acetone	Ethanol	Hexane	Toluene	Petroleum ether
<i>m</i> ₁ (g)	0.1061	0.1172	0.1148	0.1264	0.1026	0.1054	0.1324	0.1290	0.1132
<i>m</i> ₂ (g)	0.00	0.00	0.00	0.00	0.1022	0.1052	0.1329	0.1287	0.1131
Result	++	++	++	++	-	-	-	-	-

*m*₁: Initial mass; *m*₂: The mass after 72 h; + :Soluble; - : Insoluble

2.3 耐热性能

用热重(TGA)和差示扫描量热法(DSC)测定了样品的 5%,10%的分解温度 $T_{d5\%}$, $T_{d10\%}$ 和玻璃化转变温度 T_g ,实验结果见表 2.由表 2 可见,合成的 PI 具有良好的热稳定性.在氮气气氛中,其 5%和 10%的分解温度高达 504℃和 528℃,玻璃化转变温度 T_g 为 251℃.高聚物的玻璃化转变温度 T_g 是其玻璃态与高弹态间的转变温度,是高分

子材料的重要特征温度.与其它类型的聚合物相比,聚酰亚胺的玻璃化转变温度很高.这主要是由于 PI 分子链中含有大量的芳环,高分子链段被激发而克服链段内旋转位能所需要的能量较大的缘故.较高的玻璃化转变温度可以保证材料在较高的温度环境下使用,这也正是聚酰亚胺在航空和航天领域的应用基础.

Table 2 The thermal resistance properties of PI (under N₂)

$T_{d5\%}$ (℃)	$T_{d10\%}$ (℃)	T_{dt} (℃)	T_g (℃)	T_{onset} (℃)	T_{offset} (℃)
504	528	520	251	245	253

T_{dt} : The fastest decomposing temperature; T_{onset} , T_{offset} : The outset and offset temperature of T_g

2.4 力学性能

实验测得所合成 PI 的断裂伸长率(δ)为 24%,断裂强度(ϵ)为 107 MPa,表明所合成的 PI 具有良好的力学性能.表 3 列出了几种不同 PI 力学性能的比较.优良的力学性能是 PI 一系列优异性能的基础.PI 的力学性能主要与其分子链结构

和分子量有关.一般来说,由刚性较小的二胺和二酐合成的 PI 的分子链较柔顺,因而韧性较大.分子量的增大意味着分子链连接的分子更多,其密度和结晶程度均降低,模量减小,断裂伸长率增加.

Table 3 The mechanical properties of several different polyimides

Polyimides	HQDPA-DMMDA	TDPA-ODA ^[6]	HQDPA-MDA ^[7]	BTDA-MDA ^[7]
δ (%)	24	13.50	5.03	5.23
ϵ (MPa)	107	98.34	84.3	75.6

2.5 气体渗透性能

表 4 列出了采用刮涂法制得的 PI 均质膜在 25℃时,对 H₂、N₂、O₂、CO₂ 和 CH₄ 5 种气体的透气系数 P_{H_2} 、 P_{N_2} 、 P_{O_2} 、 P_{CO_2} 和 P_{CH_4} 和对 H₂/N₂、H₂/CH₄

的理想分离系数 α_{H_2/N_2} 、 α_{H_2/CH_4} .由表 4 可见,PI 膜的透 H₂ 系数为 3.809 Barrer,其余 4 种气体的透气系数都在 0.018 ~ 0.576 Barrer 之间.但 H₂/N₂、H₂/CH₄ 的理想分离系数高达 166.9、214.0.因此,

Table 4 The gas permeability of the PI (25℃)

P_{H_2}	P_{N_2}	P_{O_2}	P_{CO_2}	P_{CH_4}	α_{H_2/N_2}	α_{H_2/CH_4}
3.809	0.023	0.166	0.576	0.018	166.9	214.0

P: Barrer

在不严重伤害 H₂/N₂、H₂/CH₄ 的理想分离系数的前提下,若能提高透 H₂ 系数,该 PI 有可能成为一

种理想的 H₂ 分离和回收材料.

REFERENCES

- 1 Chen Yan(陈艳), Wang Xingyu(王新宇), Gao Zongming(高宗明), Zhu Xiaoguang(朱晓光), Qi Zongneng(漆宗能). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1997, (1): 73 ~ 78
- 2 Wang Jinyan(王锦艳), Jian Xigao(蹇锡高), Xiao Shude(肖树德), Zhang Shouhai(张守海). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2001, (4): 277 ~ 280
- 3 Hu Hanjie(胡汉杰), He Tianbai(何天白). *Oversea Recent Advances in Polymer Science*(海外高分子科学新进展). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化工出版社), 1997. 19 ~ 38
- 4 Ding Mengxian(丁孟贤), He Tianbai(何天白). *A New Class Materials of Polyimides*(聚酰亚胺新型材料). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1998. 1 ~ 20
- 5 Zhou Gongdu(周公度), Duan Lianyun(段连运). *Bases of Structural Chemistry*(结构化学基础). Beijing(北京): Peking University Press(北京大学出版社), 1995. 366 ~ 368
- 6 Tong Yuejin(童跃进), Li Xiaojing(李小晶), Chen Shouzheng(陈守正). *Journal of Fujian Teachers University*(福建师范大学学报), 1999, 15 (4): 45 ~ 48
- 7 Shi Deqing(史德青), Kong Ying(孔瑛), Yang Jingrong(杨金荣), Du Hongwei(杜宏伟). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2000, (4): 457 ~ 461

STUDY ON SYNTHESIS AND PROPERTIES OF AN ORGANIC SOLUBLE POLYIMIDE

DU Hongwei, KONG Ying

(College of Chemistry and Chemical Engineering, University of Petroleum, Dongying 257061)

Abstract An organic soluble and high molecular weight polyetherimide(HQDPA-DMMDA) was synthesized based on the HQDPA and DMMDA in NMP by the low temperature solution co-polymerization method. The structure and properties of the PI were characterized by measurements of FT-IR, WAXD, TGA and DSC *etc*. The results showed that the obtained polyetherimide had an amorphous structure with a d-spacing of 0.5163 nm. The PI was readily soluble in polar solvents such as NMP, DMF and THF *etc*. Its glass transition temperature was 251 °C and 10% thermal decomposition temperature under N₂ was 528 °C. The tensile strength was 107 MPa and the elongation at break was 24%. The permeability data of polyimide membrane for gases such as H₂, N₂, O₂, CO₂ and CH₄, were collected at 25 °C. The permeability for H₂ was 3.809 Barrer and the ideal selectivity coefficients for H₂/N₂ and H₂/CH₄ were 166.9 and 214.0, respectively. The permeability for N₂, O₂, CO₂ and CH₄ were between 0.018 ~ 0.576 Barrer.

Key words Polyimide, Chemical imidization, Low temperature solution co-polymerization, Solubility, Thermal resistance, Gas separation property