

·研究简报·

一种半晶性联苯酯侧基聚酰亚胺*

杨 进 朱蓉琪 刘习奎 汤嘉陵 顾 宜**

(四川大学高分子科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室 成都 610065)

关键词 聚酰亚胺, 结晶性聚合物, 联苯酯侧基

聚酰亚胺作为一种高强度、高模量、耐热性材料正越来越广泛地得到应用.但是,因其刚性或半刚性的分子链,以及分子之间强烈的相互作用,使其熔融温度很高(很多高于其分解温度),并且不溶解于大多数有机溶剂^[1],这为成型加工带来困难.在聚酰亚胺大分子主链上引入侧链或侧基^[2],可以削弱大分子链间的相互作用而使其溶解性得到改善,所引入的侧链或侧基的性质对力学性能和耐热性的影响很大.实践表明,如果引入的侧链或侧基为刚性结构,可以在尽可能保持聚酰亚胺的优良的力学性能和耐热性能的基础上,使其成型加工性得到改善.近年来,本课题组采用二苯醚二酐(ODPA)、二苯醚二胺(ODA)和3,5-二氨基苯甲酸-4'-联苯酯(DABBE)进行共聚,不通过柔性间隔基而直接引入了联苯侧基结构,WAXD显示该共聚酰亚胺主要为无定型结构,在一定条件下显示液晶性^[3,4].联苯侧基的引入,降低了主链排列的规整性,溶解性得到改善.在此基础上,本文采

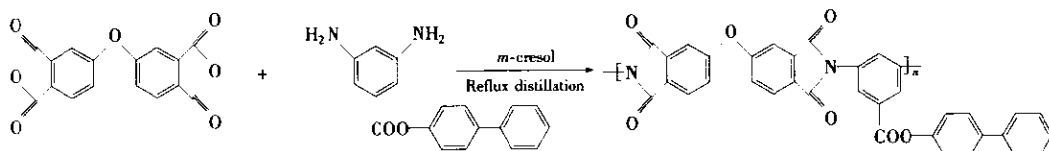
用均聚的方法,制备了ODPA/DABBE联苯酯侧基聚酰亚胺.

与通常侧链或侧基的引入会降低分子链的规整性和有序性而破坏其结晶性的情况恰恰相反,这类联苯酯刚性侧基结构的聚酰亚胺均聚物,表现出强烈的结晶倾向,在室温下溶液中即形成微晶结构,而经溶液涂膜方法所制得的薄膜呈现出7~21 μm 长的微纤结晶结构.本文从结构与性能关系出发,采用偏光显微镜(POM),WAXD,DSC,TGA和拉伸试验等手段对其进行研究,探讨了这类新型半晶聚酰亚胺的结构和性能.

1 ODPA/DABBE联苯酯侧基聚酰亚胺的制备

原料采用二苯醚二酐,上海合成树脂所生产,使用前干燥;3,5-二氨基苯甲酸-4'-联苯酯,自制,甲苯重结晶,mp = 170~171 $^{\circ}\text{C}$;间甲酚,分析纯;异喹啉,分析纯.

合成路线如下:



将DABBE溶于间甲酚中,加入等摩尔的ODPA,在 N_2 保护下,室温反应3~4 h后,加入少量异喹啉,升温至180~190 $^{\circ}\text{C}$,在 N_2 保护下继续反应3~4 h,得到联苯酯侧基聚酰亚胺(PI)的间甲酚溶液.

该PI溶液在玻璃板上浇铸成膜,于100 $^{\circ}\text{C}$ 烘焙1 h,230 $^{\circ}\text{C}$ 烘焙1 h,260 $^{\circ}\text{C}$ 烘焙10 min脱除溶剂制得PI薄膜.或将上述100 $^{\circ}\text{C}$ 处理的PI薄膜拉伸

75%,保持拉伸状态升温至230 $^{\circ}\text{C}$ 烘焙1 h,260 $^{\circ}\text{C}$ 烘焙10 min脱除溶剂制得拉伸PI薄膜.

2 ODPA/DABBE联苯酯侧基聚酰亚胺的结构

ODPA/DABBE联苯酯侧基聚酰亚胺化学结构由红外吸收光谱所确认,其特征峰为1781 cm^{-1} ,1731 cm^{-1} (酰亚胺 $\text{C}=\text{O}$),1355 cm^{-1} ($\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动),1235 cm^{-1} (酰氧基 $\text{C}-\text{O}-\text{Ar}$ 伸缩振动).

ODPA/DABBE联苯酯侧基聚酰亚胺的聚集态

* 2003-09-08 收稿,2003-11-05 修稿;国家科技部“十五”863项目(编号2001AA334020)、国家自然科学基金资助项目(基金号20274026);

** 通讯联系人

结构由 WAXD 和 POM 进行了初步表征.图 1 是该 PI 薄膜拉伸前后的反射式 WAXD 图谱.无论拉伸与否,该 PI 薄膜均显示出有序结构,拉伸 75% 后结构无明显变化.在 $2\theta = 22^\circ$ 附近的尖峰表明,该 PI 为一结晶性聚合物,而 2θ 在 $15^\circ \sim 20^\circ$ 区域内的宽峰,则表明了该 PI 为半晶性聚合物.进一步从 WAXD 图的小角区可见在 $2\theta = 7^\circ$ 附近出现尖峰,显示该聚合物呈层状有序结构,层厚为 1.26 nm.由于联苯酯侧基的长度为 1.19 nm,据此可推测该层状为侧基垂直于主链,而主链平行排列的结构.对图 1 的 WAXD 图进行分峰处理,由 $2\theta = 22^\circ$ 附近的尖峰的面积计算,薄膜拉伸前后的结晶度分别为 21.8% 和 22.2%,表明拉伸 75% 对该 PI 的结晶度影响不大,拉伸主要是促进无序区域的大分子链在一定程度上进一步有序排列.

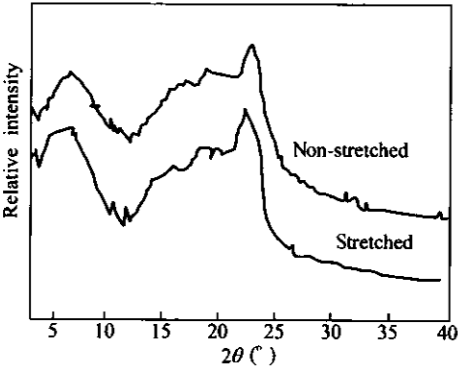


Fig. 1 WAXD of polyimide films

联苯酯侧基的引入,明显改善了这类 PI 的溶解性.该 PI 的间甲酚溶液呈浅红棕色,于室温下放置后溶液呈半透明状,有大量微细的粒状晶体生成,在 100℃ 加热后,这些微晶便能重新溶解在间甲酚中.图 2 是于室温放置后的 PI 溶液在偏光显微镜下观察到的微晶织态结构.

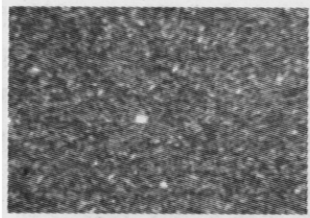


Fig. 2 POM of polyimide solution at room temperature(× 90)

图 3(a)为未拉伸的 PI 薄膜在偏光显微镜下的织构,可观察到短纤维状的晶体均匀地分散在薄膜中,长度为 $7.4 \sim 22.6 \mu\text{m}$,直径为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$,通过对聚合物分子微观尺寸的计算并结合 WAXD

图谱的分析可知,该短纤状晶体平均由 792 ~ 1583 个大分子链段平行排列而成,而每个链段平均由 4408 ~ 13373 个重复结构单元构成.该薄膜拉伸后,沿拉伸方向取向,呈现明显的条纹织构,如图 3(b).

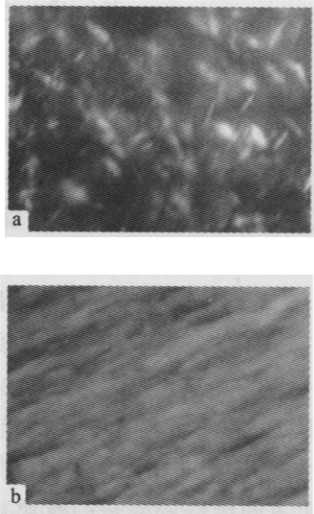


Fig. 3 POM of polyimide films
a) Non-stretched, × 560; b) Stretched, × 560

3 ODPA/DABBE 联苯酯侧基聚酰亚胺薄膜的性能

一般情况下,侧基的引入,会破坏聚酰亚胺分子链间的电荷转移络合 (CTC) 作用,削弱分子间相互作用力,从而使薄膜的力学性能大大降低.然而,刚性联苯酯侧基的引入却使 PI 薄膜仍然保持着较高的力学性能,如表 1 所示.与不带侧基的 ODPA/MPDA 聚酰亚胺薄膜进行比较,由于 ODPA/DABBE 聚酰亚胺薄膜的结晶性以及一定程度上表现出的原位复合自增强作用,使力学性能获得保证,并且随着拉伸的进行,细纤维状的微晶沿拉伸方向择优取向排列,无论是模量、强度还是断裂伸长率都得到了提高.

Table 1 Mechanical properties of polyimide films			
	Modulus (GPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)
ODPA/MPDA	3.0	137	8.8
ODPA/DABBE (non-stretched)	2.4	121	7.3
ODPA/DABBE (stretched 75%)	2.7	143	10.5

刚性侧基的引入,削弱了分子之间的相互作用力,由图 4 的 DSC 图可知,ODPA/DABBE 聚酰亚胺薄膜在 268℃ 就发生了玻璃化转变,但是加热

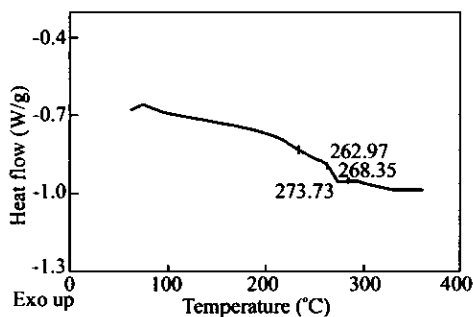


Fig. 4 DSC curve of polyimide film

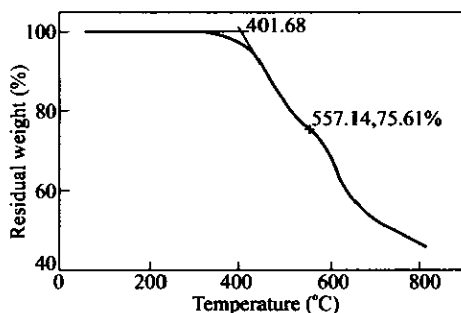


Fig. 5 TGA curve of polyimide film

到 350℃ 仍然未观察到熔融峰. 该联苯酯侧基 PI 在 N₂ 中的初始失重温度为 400℃, 低于不带侧基的同类 PI, 图 5 表明, 该 PI 的失重分为两个阶段, 其中第一阶段失重率为 24%, 按照 PI 的结构进行

计算, 当侧基中酯键的 C—O 键断裂时其失重为 27%, 因此可认为该侧基 PI 可能的初始裂解部位为侧基中酯键的 C—O 键处.

REFERENCES

- 1 Li Baozhong, He Tianbai, Ding Mengxian. *Polymer*, 1999, 40(3): 789 ~ 794
- 2 Fumihiko Akutsu, Mari Inoki. *Polymer*, 1998, 29(24): 6093 ~ 6098
- 3 Fan Haojun, Gu Yi, Xie Meili. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2003, 41(4): 554 ~ 559
- 4 Fan Haojun(范浩军), Gu Yi(顾宜), Xie Meili(谢美丽). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (4): 494 ~ 498

A SEMICRYSTALLINE POLYIMIDE WITH BIPHENYL ESTER PENDENT GROUPS

YANG Jin, ZHU Rongqi, LIU Xikui, TANG Jialing, GU Yi

(College of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract A novel polyimide (PI) containing pendent biphenyl ester groups was synthesized from 3, 5-diaminobenzoic-4'-biphenyl ester (DABBE) and 3, 3', 4, 4'-oxydiphthalic dianhydride (ODPA) by a one-step high-temperature polycondensation in *m*-cresol. This PI is a semicrystalline polymer. Lots of short fine fibric crystals with length and diameter about 20 μm and 1 μm respectively disperse randomly in the PI film. The optical textures and the X-ray diffraction patterns of the PI solution and film show that the PI main chains are in the extended conformation and pack parallel to each other, and the pendent biphenyl ester groups occupy the space between the main chain layers, more or less perpendicular to the main chains. At the same time, mechanical and thermally stable properties of the PI film were investigated. The excellent mechanical properties of general polyimide films are reasonably maintained, the polyimide film with pendent groups shows higher tensile strength and modulus and lower T_g . TGA study shows a typical two-step weight loss behavior corresponding to the pyrolysis of pendent groups and main chains of the PI, respectively.

Key words Polyimide, Crystalline polymer, Biphenyl ester side group