

4-苯乙炔基苯胺封端聚酰亚胺树脂的合成与性能研究*

陈建升 曲希明 范琳 左红军 孙宏杰 杨士勇**

(中国科学院化学研究所 高技术材料研究室 北京 100080)

摘 要 使用4-苯乙炔基苯胺(4-PEA)作为反应性封端剂,和3,3',4,4'-二苯醚四酸二酐(ODPA),3,3',4,4'-联苯四酸二酐(BPDA),1,4-双(4'-氨基-2'-三氟甲基苯氧基)苯(BTPB)和3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA)反应合成了系列4-苯乙炔基苯基封端的聚酰亚胺低聚物,对低聚物的化学结构、热性能和熔体粘度以及固化后树脂的热性能等进行了研究.实验结果表明,低聚物均具有一定的结晶性,含有ODPA的聚酰亚胺低聚物较之含有BPDA的低聚物具有更低的熔体粘度,且出现最低熔体粘度的温度更低.固化后的树脂表现出良好的热性能,含有BPDA的树脂具有更高的玻璃化转变温度.系列低聚物中二胺单体的比例对于低聚物的熔体粘度和固化后树脂的热稳定性有一定影响.

关键词 聚酰亚胺, 苯乙炔苯胺, 热性能, 熔体粘度

芳香族聚酰亚胺材料因其优异的耐高温性能,良好的力学性能和丰富的功能性而成为过去半个世纪中在电子电气和航空航天等领域应用最为成功的一类耐高温高性能聚合物材料^[1~4].聚酰亚胺一般由芳香族二胺和芳香族二酐在极性质子溶剂中形成聚酰胺酸,然后通过化学酰亚胺化或热酰亚胺化制备得到^[5].传统的热塑性聚酰亚胺由于分子量大,熔体粘度高和溶解性差等原因使其成形工艺性能不理想,在20世纪70年代开始采用的反应性封端剂封端的低分子量预聚物形式的聚酰亚胺在研究中逐渐显示出在性能和成形工艺性能方面的优势^[1,2].预聚物由于分子量较低,使其溶解性好,高温下的熔体粘度低,从而具有更好的成形工艺性能.反应性封端剂在高温下固化交联后,树脂具有更高的交联密度,其玻璃化转变温度高,热稳定性好,具有良好的耐溶剂性能等.目前在聚酰亚胺研究中主要使用的反应性封端基团包括苯并环丁烯、乙炔基、降冰片烯酸酐和苯乙炔基等^[6~9],其中降冰片烯酸酐主要应用于PMR聚酰亚胺树脂中^[10,11],乙炔基封端的聚酰亚胺树脂由于交联温度与酰亚胺化温度过于接近而导致成形工艺并不理想.自20世纪90年代以来,苯乙炔基封端的聚酰亚胺树脂得到越来越广泛的应用,苯乙炔基封端剂在一定的高温下具有较宽的加工窗口,在固化过程中没有小分子的放出,并且固化后的树脂具有较高的韧性^[12].

本文使用实验室合成的4-苯乙炔基苯胺作为封端剂,使用含有柔性醚键的二酐单体3,3',4,4'-二苯醚四酸二酐和刚性的二酐单体3,3',4,4'-联苯四酸二酐,和不同配比的含氟二胺单体1,4-双(4'-氨基-2'-三氟甲基苯氧基)苯和3,4'-二氨基二苯醚合成了系列4-苯乙炔基苯基封端的聚酰亚胺低聚物PETI,重点考察了主链结构对低聚物的熔体加工性能和热性能,固化后树脂的热性能的影响.

1 实验部分

1.1 原料与仪器

4-苯乙炔基苯胺(4-PEA),3,3',4,4'-联苯四酸二酐(BPDA),1,4-双(4'-氨基-2'-三氟甲基苯氧基)苯(BTPB)和3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA),由实验室合成;3,3',4,4'-二苯醚四酸二酐(ODPA)购自上海合成树脂所.

示差扫描量热分析(DSC)、热重分析(TGA)和动态热力学分析(DMA)采用Perkin-Elmer 7系列热分析仪测定,氮气流速20 mL/min. DSC的升温速度为20 K/min, TGA的升温速度为10 K/min, DMA的升温速度为5 K/min. 红外光谱采用Perkin-Elmer 782型傅立叶红外光谱仪测定;流变学性能的测试使用美国TA公司的AR2000;广角X射线衍射测试采用Rigaku D/max02500 X射线衍射仪进行连续扫描;低聚物的特性粘度使用乌氏粘度

* 2006-06-13 收稿,2006-07-05 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: shiyang@iccas.ac.cn

计测定,条件为 25℃环境下,溶液浓度为 0.5 g/dL 的 NMP 溶液.

1.2 4-苯乙炔苯基封端聚酰亚胺低聚物 PETI 的合成

本研究中共合成了 6 种聚酰亚胺低聚物 PETI-1 ~ 6,如表 1 所示,低聚物的计算分子量为 1150,以 PETI-1 为例说明低聚物的合成过程.

Samples	Dianhydrides	Diamines	
		BTPB	3,4'-ODA
PETI-1	BPDA	1	1
PETI-2	BPDA	3	1
PETI-3	BPDA	1	0
PETI-4	ODPA	1	1
PETI-5	ODPA	3	1
PETI-6	ODPA	1	0

在一个装有机机械搅拌,分水器,水冷凝管和惰性气体的三口烧瓶内,室温下加入 16.16 g (37.7 mmol) BTPB,7.55 g (37.7 mmol) 3,4'-ODA,36 g (186.35 mmol) 4-PEA 和 145 g NMP 溶剂,将上述混合物在室温下搅拌 1 h 后再加入 49.60 g (168.58 mmol) BPDA 和 112 g NMP 溶剂.然后将混合物升温到 75℃,并在该温度下搅拌 4 ~ 6 h,此时单体完全溶解在 NMP 中,固含量在 30% 左右.将 40 mL 甲苯加入到混合液中并升温到 185℃左右,在该温度下反应 8 ~ 10 h 后升温放出甲苯,当反应液温度超过 200℃后停止加热.待混合液降至一定温度后,倒入大量热水中,析出黄色沉淀,将黄色沉淀物反复热水洗涤过滤后,置于 130℃真空烘箱中干燥至恒温,得到产物 100.24 g,产率 97%.化学反应过程如图 1 所示.

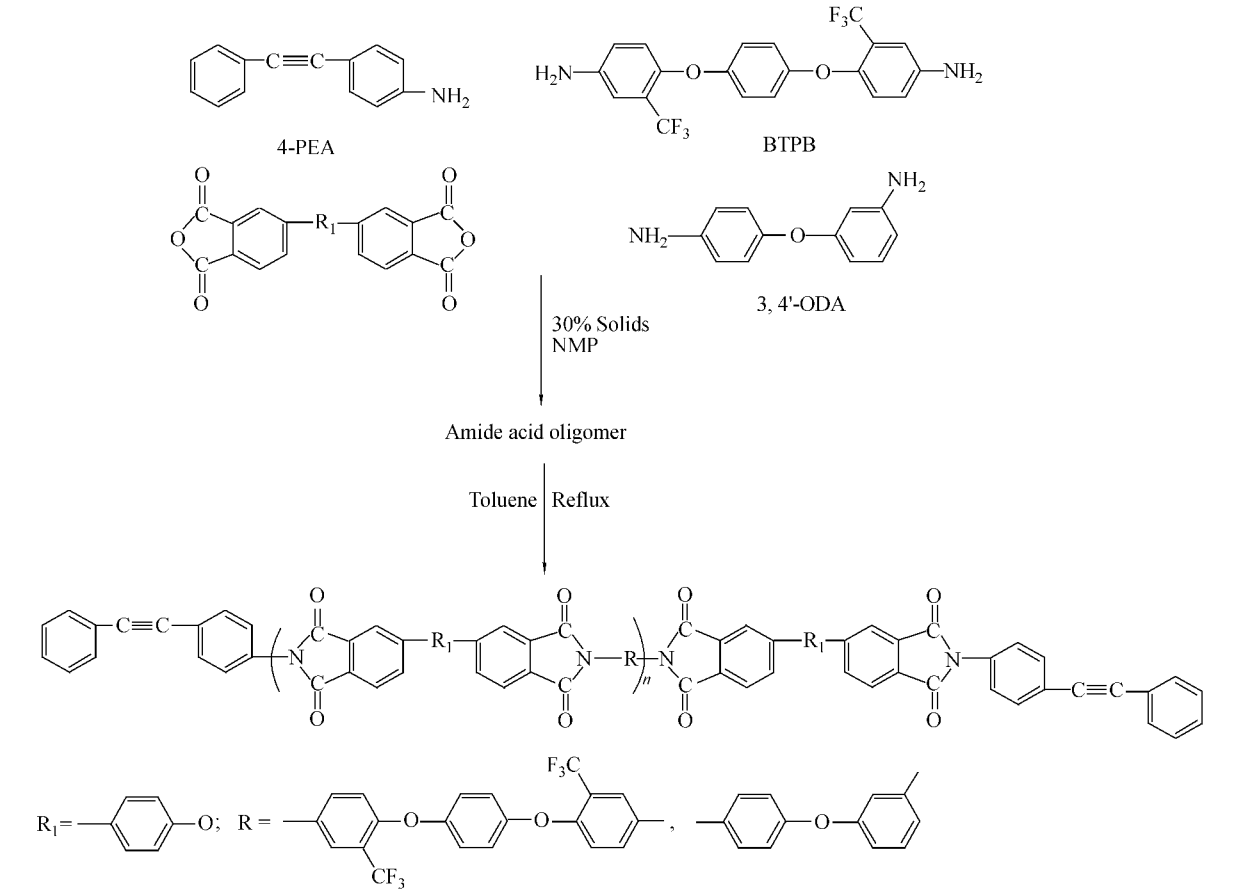


Fig. 1 Synthesis of phenylethynyl terminated oligomers

1.3 树脂的模压成型

将装有树脂模塑粉的模具放入预热至 300℃的平板硫化机中并升温到 371℃,在该温度下恒温 5 ~ 10 min 后施加 1 MPa 的压力,并恒温 1 h,随

后降温到 200℃以下撤去压力,室温下开模得到树脂模压件.

2 结果与讨论

2.1 聚酰亚胺低聚物 PETI 的合成

聚酰亚胺低聚物的化学组成与合成过程如表 1 和图 1 所示. PETI-1, 2 和 3 使用的二酐单体为 BPDA, PETI-4, 5 和 6 使用的二酐单体为 ODPA. PETI 系列低聚物使用的二胺单体为不同摩尔配比的 BTPB 和 3,4'-ODA 两种二胺单体. PETI 低聚物通过经典聚酰胺酸途径合成, 低聚物产率较高, 在 96% 以上. PETI 系列低聚物均不能完全溶解在四氢呋喃溶剂中, 因而不能使用实验室 GPC 测定其分子量. PETI 系列低聚物可以完全溶解在 NMP 中, 测定的特性粘度在 0.90 ~ 1.05 dL/g 之间, 低聚物的化学结构对其特性粘度影响不大. XRD 的测试结果表明 6 种低聚物均具有不同程度的结晶性, 基于 BPDA 的低聚物显示了更强的结晶性能, 在我们其它研究中, 类似的主链结构使用苯乙炔苯酐作为反应性封端剂时, 低聚物基本是无定形的^[13], 图 2 是典型低聚物 PETI-1 和 4 的 XRD 曲线.

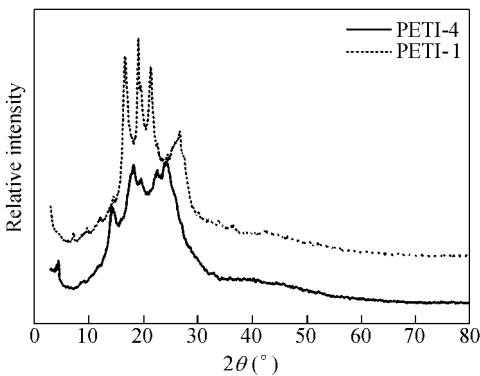


Fig. 2 XRD curves of PETI oligomers

2.2 聚酰亚胺低聚物 PETI 的热性能

图 3 是 PETI 低聚物典型的 DSC 曲线, 升温速度为 20 K/min, 温度范围为 60 ~ 420℃, PETI-2 和 3 低聚物均进行两次升温扫描. 由图 3(a), (b) 可以看到在第一次升温扫描过程中, PETI-2 和 3 在 300℃ 左右均有明显的结晶熔融峰的出现, 与 XRD 的测试结果相符合. DSC 曲线中在 330 ~ 400℃ 之间的放热峰是由于低聚物中苯乙炔封端剂在高温下发生固化交联反应. 由图 3(c), (d) 可以看到在第二次升温扫描过程中, 没有结晶熔融峰和固化交联放热峰的出现, 说明在第一遍升温扫描时苯乙炔基团基本反应完全. PETI-2 和 3 树脂在 280 ~ 300℃ 之间有玻璃化转变吸热峰的出现.

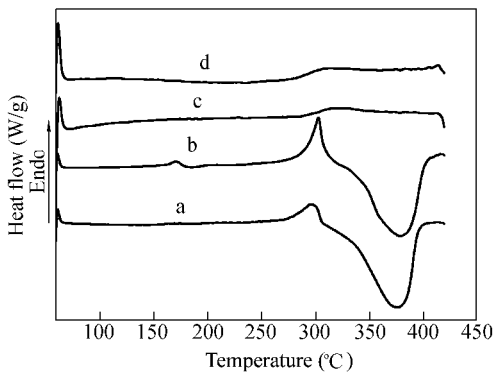


Fig. 3 DSC curves of PETI oligomers

a) PETI-2 first scan; b) PETI-3 first scan; c) PETI-2 second scan; d) PETI-3 second scan

图 4 是 PETI 低聚物典型的 TGA 曲线, 升温速度为 10 K/min, 温度范围为 50 ~ 750℃. 由图 4 可以看到低聚物在 300℃ 之前没有明显的失重, 说明低聚物在合成过程中酰亚胺化完全, 低聚物中没有残存的 NMP 溶剂. 低聚物表现出良好的热稳定性, 5% 热失重温度均在 470℃ 以上, 此外随着低聚物中 3,4'-ODA 在二胺单体中含量的增加, 其 5% 热失重温度升高.

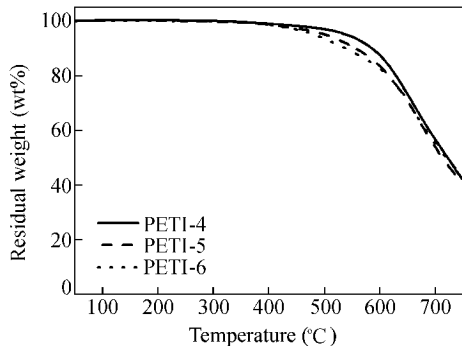


Fig. 4 TGA curves of PETI oligomers

2.3 聚酰亚胺低聚物 PETI 的流变学性能

将聚酰亚胺低聚物 PETI 粉末在压机上冷压制得到直径 25 mm, 厚度约为 1.2 mm 的圆片, 在 TA 公司 AR2000 流变仪上采用平板振荡模式测定低聚物的流变学性能. 我们测定了低聚物在升温过程中熔体粘度随温度的变化情况, 测试温度区间为 250 ~ 400℃, 升温速度为 4 K/min.

图 5 是低聚物 PETI-1, 2 和 3 熔体粘度随温度的变化曲线. 可以看到随着温度的升高, PETI-1 低聚物的熔体粘度不断下降, 在 320℃ 左右到达熔体粘度最低值, 约为 6 Pa·s. 此后苯乙炔基团的固化交联反应导致的粘度增大效应超过由于温度升

高使低聚物粘度下降的效应,使得体系的粘度不断增加.低聚物中二胺单体的比例对于低聚物的熔体粘度影响较大,随着 3,4'-ODA 含量的增加,低聚物的熔体粘度下降,其中 PETI-1 和 2 熔体粘度差别不大,而 PETI-3 低聚物在 280℃ 之前熔体粘度基本没有变化,且其最低熔体粘度在 80 Pa·s 左右.此外可以看到 PETI-2 和 3 低聚物在 300℃ 附近出现了粘度变化的肩峰,这应该是由低聚物结晶部分熔融造成的,但是在 PETI-1 并未发现该肩峰(图 6 中低聚物 PETI-4,5,6 与之类似),这可能是由于低聚物结晶度较小且此时熔体粘度低.我们利用 DSC 测试了 6 种低聚物结晶熔融峰的熔融热,并定义 PETI-3 低聚物的相对结晶度为 100%,则其它几种低聚物的相对结晶度可通过其结晶熔融热与 PETI-3 低聚物结晶熔融热的比值得到.6 种低聚物的结晶度为 PETI-3 > PETI-2 > PETI-1 > PETI-4,5,6,并且低聚物在结晶熔融温度区域内的熔体粘度大小是 PETI-4,5,6 < PETI-1 < PETI-2 < PETI-3,因而认为肩峰的出现与低聚物结晶度和熔体粘度大小有关.

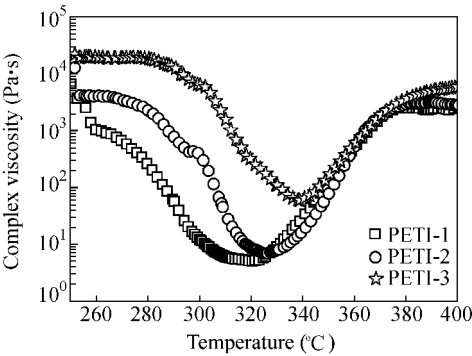


Fig. 5 Complex viscosity curves of PETI oligomers at different temperatures

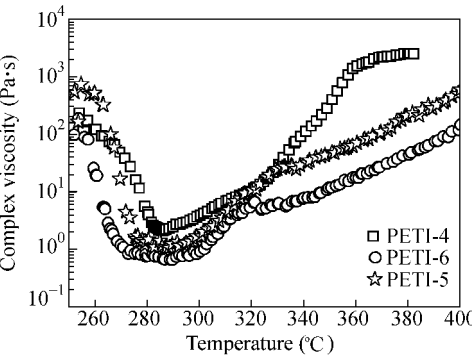


Fig. 6 Complex viscosity curves of PETI oligomers at different temperatures

图 6 是 PETI-4,5 和 6 熔体复合粘度随温度的变化曲线.其变化趋势与图 5 中的低聚物 PETI-1 相似,含有相对柔性二酐单体的低聚物中二胺单体的组成对于低聚物熔体粘度的影响较小.还可以看到低聚物熔体粘度达到最低值的温度更低,在较低的温度时苯乙炔基交联反应缓慢,从而 PETI-5 和 6 低聚物在 300℃ 之前较宽的温度范围内,都具有很低的熔体粘度,从而提高了低聚物的成行工艺性能.总的来看,使用含有柔性醚键二酐单体 ODPA 制备的低聚物与使用 BPDA 二酐制备的低聚物相比,聚合物主链应该更加柔顺,从而具有更好的加工性能.此外根据相关研究可以发现 4-苯乙炔基苯胺封端剂相对于苯乙炔苯酐封端剂会在更低的温度下发生明显的固化交联反应.

2.4 PETI 树脂固化后的性能

在 PETI 低聚物的红外谱图中,2210 cm⁻¹ 处炔基的吸收峰非常微弱,在 371℃ 固化后炔基吸收峰完全消失,但是由于低聚物自身炔基吸收峰很微弱,因而难以定量研究低聚物在 371℃ 时的固化情况.

表 2 列出了固化后树脂的热性能,树脂均具有较高的玻璃化转变温度,在 320℃ 以上.可以看到含有 BPDA 二酐单体的树脂具有更高的玻璃化转变温度, PETI-1 树脂的玻璃化转变温度为 344℃, PETI-4 树脂的玻璃化转变温度为 335℃.此外随着树脂中 3,4'-ODA 二胺单体含量的降低,树脂的玻璃化转变温度逐渐降低, PETI-1、2 和 3 的玻璃化转变温度分别为 344、340 和 334℃.

Table 2 Thermal properties of cured resins

Samples	T_g (DMA, °C)		T_g (DMA, °C)
	G'	$\tan\delta$	
PETI-1	308	344	301
PETI-2	305	340	296
PETI-3	301	334	287
PETI-4	298	335	290
PETI-5	297	334	288
PETI-6	292	327	279

综上所述,使用 4-苯乙炔基苯胺作为封端剂通过经典聚酰胺酸途径合成了系列聚酰亚胺低聚物 PETI,低聚物具有较高的产率,XRD 和 DSC 测试结果表明所有低聚物均具有一定的结晶性.使用 OPDA 二酐单体的聚酰亚胺低聚物具有更低的熔体粘度,且出现最低熔体粘度的温度更低,从而低聚物具有更宽的加工窗口,具有良好的成形工

艺性能. PETI 低聚物在 371℃ 固化后表现出良好的热性能, 其中使用 BPDA 二酐单体的树脂具有更高的玻璃化转变温度. 低聚物中两种二胺单体的组成对低聚物的熔体粘度和固化后树脂的热稳定性具有一定影响, 对基于 BPDA 的低聚物熔体

粘度影响更大, 随着 3,4'-ODA 含量的下降, 低聚物熔体粘度升高, 出现最低熔体粘度的温度升高. 此外 4-苯乙炔基苯胺封端聚酰亚胺低聚物在 300℃ 开始发生固化交联反应.

REFERENCES

1 Meador M A. Annual Review of Materials Science,1998,28 599 ~ 630

2 Hergenrother P M. High Performance Polymer,2003,15(1) 3 ~ 45

3 Liu Jingang(刘金刚),Shang Yuming(尚玉明),Fan Lin(范琳),Yang Shiyong(杨士勇). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2003,(4) 565 ~ 570

4 Chen Yiwang(陈义旺),Nie Ronghua(聂华荣),Chen Lie(谌烈),Kang Entang(康燕铿). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2005,(6) 807 ~ 812

5 Sroog C E. Prog Polym Sci,1991,16(4) 561 ~ 694

6 Stenzenberger H. Bri Polym J,1988,20(5) 383 ~ 396

7 Simone C D,Scola D A. Macromolecules,2003,36(18) 6780 ~ 6790

8 Chen Jiansheng(陈建升),Yang Shiyong(杨士勇),Fan Lin(范琳),Li Zhongxiao(李仲晓),Zuo Hongjun(左红军),Tao Zhiqiang(陶志强). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2007,(1) 15 ~ 20

9 Chen Jiansheng(陈建升),Li Zhongxiao(李仲晓),Tao Zhiqiang(陶志强),Zuo Hongjun(左红军),Fan Lin(范琳),Yang Shiyong(杨士勇). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2007,(3) 235 ~ 239

10 Meador M A B,Johnston J C,Frimer A A,Christopher G S P. Macromolecules,1999,32(17) 5532 ~ 5538

11 Meador M A B,Johnston J C,Cavano P J. Macromolecules,1997,30(3) 515 ~ 519

12 Fang X M,Rogers D F,Scola D A. Stevens M P. J Polym Sci,Part A Polym Chem,1998,36(3) 461 ~ 470

13 Chen Jiansheng(陈建升),Zuo Hongjun(左红军),Yang Haixia(杨海霞),Liu Jingang(刘金刚),Fan Lin(范琳),Yang Shiyong(杨士勇). Journal of Aeronautical Materials(航空材料学报),2006,26(3) 183 ~ 186

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYIMIDE OLIGOMERS AND RESINS TERMINATED WITH 4-PHENYLETHYNYLANILINE

CHEN Jiansheng, QU Ximing, FAN Lin, ZUO Hongjun, SUN Hongjie, YANG Shiyong
(The Laboratory of Advanced Material, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract A series of new polyimide oligomers and resins terminated with 4-phenylethynylaniline were synthesized using 4,4'-oxydiphthalic anhydride (ODPA), 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride (s-BPDA), 3,4'-oxydianiline (3,4'-ODA), and 1,4-bis(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy) benzene (BTPB). The phenylethynyl terminated polyimide oligomers and resins were evaluated by their chemical structure, thermal properties and rheological properties. Experimental results showed that all these oligomers were crystal line. The PETI oligomers based on ODPA dianhydride exhibited lower melt viscosity and low-viscosity temperature range, which made PETI oligomers have more wide process window. After cured at 371℃ for 1 h, all PETI resins showed good thermal stability, and PETI resins based on BPDA have high glass transition temperatures. The diamine composition of BTPB and 3,4'-ODA has effect on both melt viscosity and thermal stability of oligomers and resins, especially on the melt viscosity of PETI oligomers based on BPDA. In addition, the thermal cure reaction of 4-phenylethynylaniline terminated oligomers occurred obviously at about 300℃.

Key words Polyimide, 4-Phenylethynylaniline, Thermal property, Melt viscosity