

可溶性共聚酰亚胺的合成与性能研究*

杨金田^{1,2} 黄 卫^{1**} 周永丰¹ 颜德岳^{1**}

(¹上海交通大学化学化工学院 上海 200240) (²湖州师范学院生命科学学院 湖州 313000)

摘 要 以均苯四甲酸二酐(PMDA)为二酐单体,4,4'-亚甲基二(2-特丁基苯胺)(MBTBA)和对苯二胺(PDA)为二胺单体,经高温溶液缩聚合成了一系列可溶性共聚聚酰亚胺,采用 IR、NMR、GPC、UV-Vis、TGA、DMA 等测试方法对所得共聚酰亚胺进行了表征,并采用¹H-NMR 谱来确定其共聚组成,考察了两种二胺单体的不同摩尔对比共聚酰亚胺溶解性、耐热性和透光性的影响.

关键词 聚酰亚胺,共缩聚,均苯四甲酸二酐,4,4'-亚甲基二(2-特丁基苯胺),对苯二胺

聚酰亚胺(PI)是一类分子主链上含有酰亚胺环的高分子材料,具有优越的机械、介电、绝缘、耐辐射、耐腐蚀、耐高低温等性能,是有机高分子材料中综合性能最好的材料之一,已在薄膜、粘合剂、涂料、层压复合材料、模塑料和电子封装等各领域得到了广泛的应用.但其存在诸如熔点太高、不溶于大多数有机溶剂、加工困难、易水解、热膨胀系数较大、成本高等缺点.如以均苯四甲酸酐(PMDA)和对苯二胺(PDA)缩聚成的典型聚酰亚胺不溶不熔,分子量很低时就从反应介质中沉析出来,无法加工和成膜.只能采用预缩聚和终缩聚的“两步法”来合成^[1].因此,对现有聚酰亚胺进行改性和合成新型的可溶性聚酰亚胺一直是人们研究的热点^[2~8].

许多研究者通过“共缩聚”^[9~11]或往分子中“引入大侧基”^[12~16]等方法来破坏分子链的规整性和对称性,增加分子链的柔顺性,减小结晶倾向,进而提高 PI 的溶解性和可加工性.本文在制备均苯四甲酸二酐-4,4'-亚甲基二(2-特丁基苯胺)(PMDA-MBTBA)均聚酰亚胺的前期工作^[17]基础上,选用商品化二胺单体对苯二胺(PDA)替代部分 MBTBA 单体,采用共聚的方法并通过调节共聚物组成,以期获得能够保持均聚酰亚胺原有优异性能且成本较低的共聚酰亚胺材料.结果表明,当 PDA 在二胺单体总量中摩尔含量小于 30% 时,所得共聚酰亚胺的可加工性能较好.

1 实验部分

1.1 原料

4,4'-亚甲基二(2-特丁基苯胺)(根据文献[17]制备);均苯四甲酸二酐(CP,中国医药集团上海化学试剂公司,经乙酸酐重结晶提纯);对苯二胺(CP,中国医药集团上海化学试剂公司,经乙醇重结晶提纯);乙酸酐(AR,上海凌峰化学试剂有限公司,直接使用);间甲酚(CR,上海泛洋精细化工有限公司,直接使用);喹啉(AR,中国上海亭新化工试剂厂,直接使用);氯仿(AR,中国医药集团上海化学试剂公司,直接使用);甲醇(工业级,直接使用).

1.2 共聚酰亚胺的合成

以 PMDA 与 MBTBA 及 PDA(摩尔比 MBTBA/PDA = 8/2)共缩聚为例.

在装有机机械搅拌装置、氮气进口和冷凝管的 100 mL 三颈烧瓶中,加入 PMDA 0.6543 g (3.0 mmol),MBTBA 0.7440 g (2.4 mmol),间甲酚 15 mL,喹啉几滴.通氮气,开启搅拌装置,并逐渐升温至 80℃,待固体反应物溶解、体系变透明后,将温度上升至 120℃左右,继续反应 8 h.然后体系温度降至室温,投入 PDA 0.0649 g (0.6 mmol),反应 10 h.再慢慢升温至 190℃,反应 20 h.中止反应,将物料冷到室温,得淡黄色透明粘稠物,用 10 mL 氯仿稀释后缓慢滴注到 500 mL 剧烈搅拌的甲醇中,析出淡黄色纤维状沉淀物.抽滤得到的纤维

* 2005-08-01 收稿,2005-08-30 修稿;国家 973 计划项目(2005CB623083),上海市科学技术委员会基础研究重点项目(03JC14046,04JC14057)、浙江省自然科学基金(基金号 Y405500)资助项目;** 通讯联系人,E-mail:hw66@sjtu.edu.cn;dyyan@mail.sjtu.edu.cn

状共聚酰亚胺,将其置于 80℃真空干燥箱中干燥 12 h. 再用氯仿溶解后在甲醇中重沉淀,过滤后再置于 120℃真空干燥箱中干燥 24 h,得纯净的聚酰

亚胺 1.33 g(产率约 95%). 其他配比的共聚酰亚胺合成过程同上. 合成路线如图 1 所示.

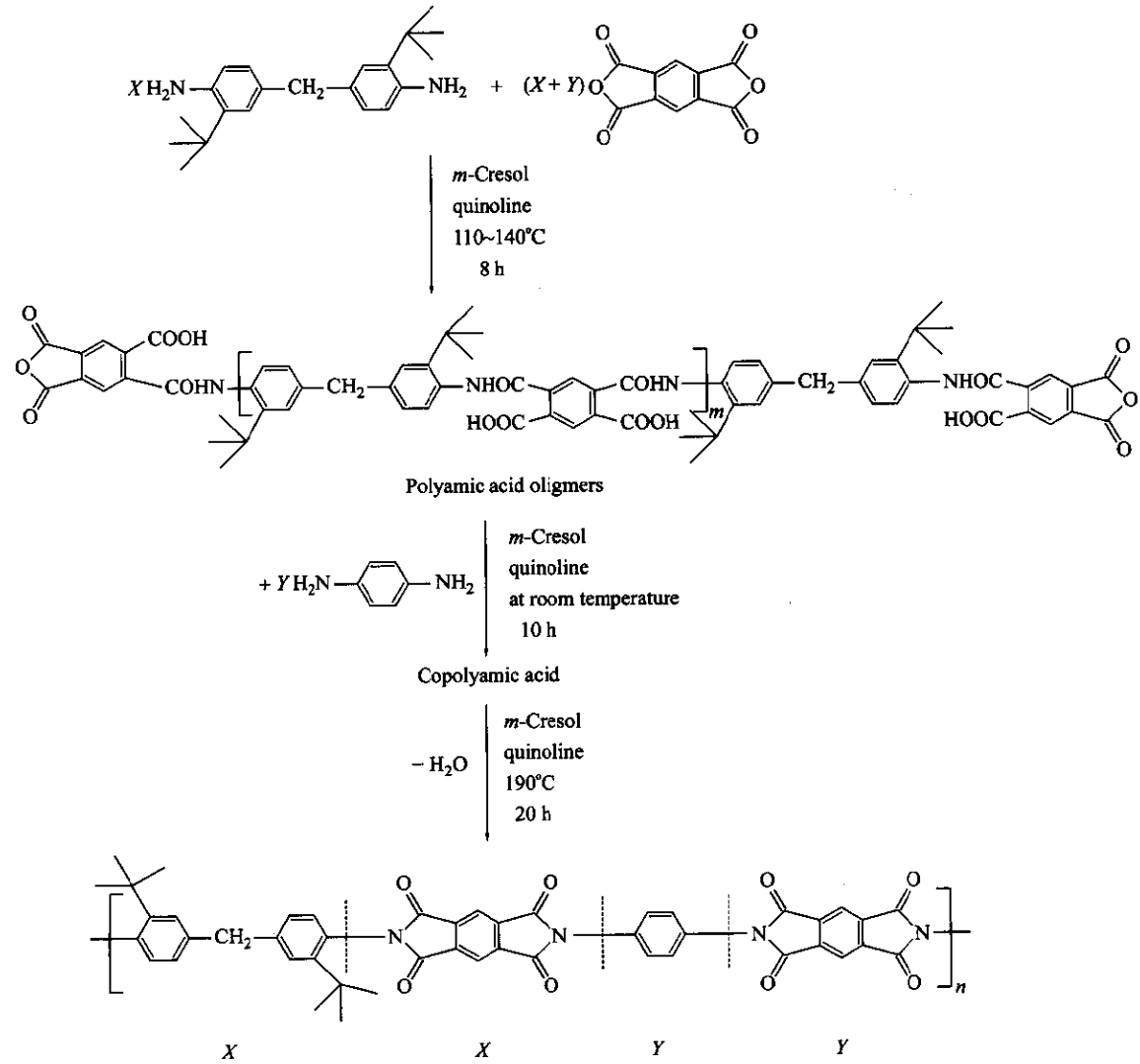


Fig. 1 The synthetic scheme of the copolyimides

1.3 测试仪器及方法

IR 采用 Perkin-Elmer FTIR 红外光谱仪测定; TGA 采用 Perkin-Elmer Pyris- I 型热分析仪在氮气下测定(升温速率 20 K/min, 室温至 850℃); ^1H -NMR 采用 400 MHz Bruker 核磁共振仪测定(以 $DMSO-d_6$ 为溶剂); DMA 采用 DMA2980 动态热机械分析仪测试(氮气氛, 频率 1 Hz, 加热速率 10 K/min, 50℃至 450℃, 薄膜样条 35 mm×5 mm×0.04 mm). 分子量采用 Perkin-Elmer Series 200 型凝胶渗透色谱仪(GPC)测定(70℃下, 流动相为含有 LiBr(0.01 mol/L)的 DMF, 流速为 1.0 mL/min, 以聚苯乙烯标样为基准). UV 采用 Perkin-Elmer Lambda

20 型紫外-可见分光光度计测试(波长范围 200 ~ 800 nm).

2 结果与讨论

2.1 共聚酰亚胺的制备

聚酰亚胺通常由二酐单体和二胺单体通过溶液缩聚来制备,其方法主要包括“两步法”和“一步法”. 其中“两步法”适用于由活性较高的单体制备溶解性较差的聚酰亚胺. 第一步在较低温度下(通常为室温)于非质子强极性溶剂中使二酐单体和二胺单体预缩聚成聚酰胺酸;第二步通过热亚胺化或化学亚胺化使聚酰胺酸转化为聚酰亚胺.

“一步法”适用于由反应活性较低的单体来合成溶解性较好的聚酰亚胺。

本文在前期工作的基础上,进一步选用商品化二胺单体 PDA 替代部分 MBTBA 单体,通过调节共聚物的组成,以期制得能够保持均聚酰亚胺原有优异性能且成本较低的共聚酰亚胺材料。两种二胺单体的投料摩尔比定义为 $MBTBA/PDA = X/Y$,相应二酐 PMDA 的用量为 $(X + Y)\text{mol}$ 。由于 MBTBA 中氨基邻位的特丁基空间位阻较大,其聚合反应活性比 PDA 小得多。若两种二胺单体同时投料,则因 PMDA 与 PDA 的聚合速率远比 PMDA 与 MBTBA 的高,将很快形成 PMDA 与 PDA 的低聚物,在亚胺化过程中由于其溶解性极差而从溶剂间甲酚中析出,无法得到组成较均匀的可溶性共聚酰亚胺。因此,本文采用分步加料的方式,即先使聚合活性较差的 MBTBA 与 PMDA 反应,然后再加入反应活性较好的 PDA 来与之聚合,从而解决共聚过程中两种二胺单体活性不相等的问题。

2.2 共聚组成的确定

均聚酰亚胺及共聚酰亚胺的¹H-NMR 谱图及各峰的归属如图 2 所示。图 2 中峰 a($\delta = 1.2$)为 MBTBA 中特丁基上甲基的氢质子;峰 e($\delta = 4.2$)对应的是 MBTBA 中两个苯环中间亚甲基上的氢质子;峰 g($\delta = 8.5$ 左右)为 PMDA 苯环上 2 个氢质子;峰 b,c,d 分别对应于 MBTBA 两个苯环上的 3 组氢质子;均聚物与共聚物的谱图相比,在共聚物谱图中的 $\delta = 7.7$ 左右出现了一个新的峰 f,它对应于二胺单体 PDA 苯环上的氢质子,且其峰面积随着 PDA 用量的增加而逐渐增大,表明共聚反应是成功的。本文采用¹H-NMR 谱来确定共聚酰亚胺的实际组成,即可以根据峰 b 和峰 f 的峰面积来计算共聚组成 X/Y ,计算公式如(1)所示,具体计算结果见表 1。但由于峰 b 与峰 f 有部分重叠,计算结果存在一定误差。

$$\frac{X}{Y} = \frac{S_b/2}{S_f/4} \tag{1}$$

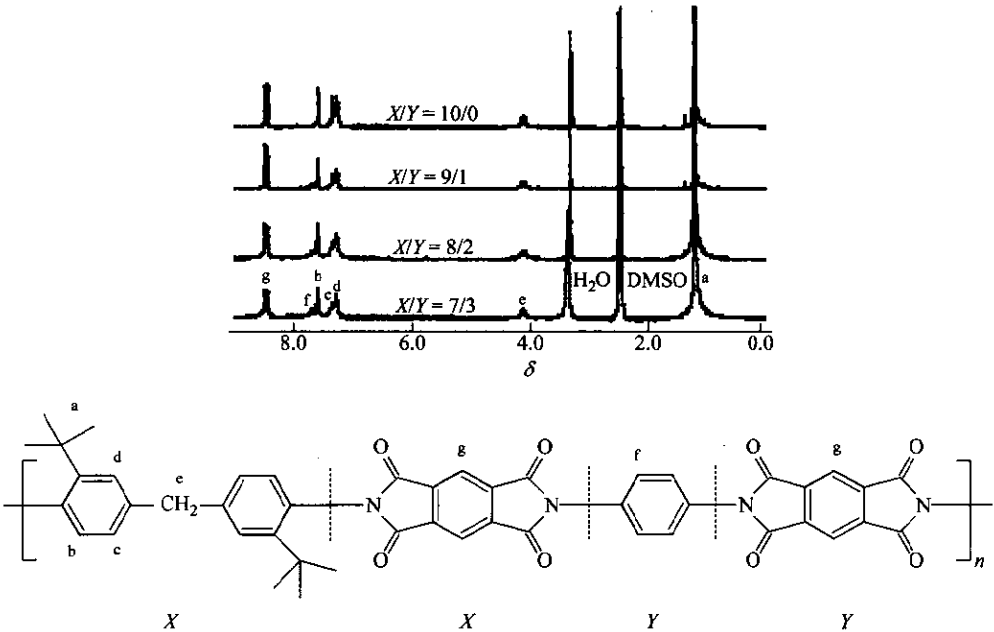


Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of the copolyimides

Table 1 The copolymerization composition of the copolyimides

Sample number	X/Y^a	X/Y^b
1	10/0	10/0
2	9/1	9/0.8
3	8/2	8/1.7
4	7/3	7/2.5

^a The molar ratio of two diamines in feed; ^b Calculated by ¹H-NMR

2.3 共聚酰亚胺的溶解性

不同二胺摩尔比($X/Y = MBTBA/PDA$)的共聚酰亚胺在不同有机溶剂中的溶解性能见表 2。由 MBTBA 与 PMDA 制成的均聚酰亚胺具有优良的溶解性,常温下可溶解在氯仿等低沸点溶剂中。而用商品化二胺 PDA 部分替代 MBTBA 后,随着共聚酰亚胺中 PDA 含量的升高,其在有机溶剂中溶解性明显下降。当 MBTBA 和 PDA 摩尔比 $X/Y =$

9/1 ~ 8/2 时,共聚物在室温或轻微加热下可较好地溶解于氯仿中;当 $X/Y = 7/3 \sim 6/4$ 时,聚合物可溶解于热的 DMF 中;但当 $X/Y < 6/4$ 时,基本不溶于热 DMF 中.可见,往聚酰亚胺分子主链中引入 PDA 后,由于其分子结构的十分刚性,使得共聚酰亚胺的溶解性明显下降.

Table 2 The solubility of the copolyimides in different organic solvents

Molar ratio(X/Y)	<i>m</i> -Cresol	DMF	DMAc	NMP	CHCl ₃	THF
10/0	S	S	S	S	S	S
9/1	S	S	S	S	S	S
8/2	S	S	S	S	P	P
7/3	S	P	P	P	I	I

S:soluble; P:partly soluble; I:insoluble

2.4 共聚酰亚胺的分子量

共聚酰亚胺的分子量是采用以 DMF 为流动相的 GPC 测定的,结果如表 3 所示.其 GPC 流出曲线如图 3 所示.

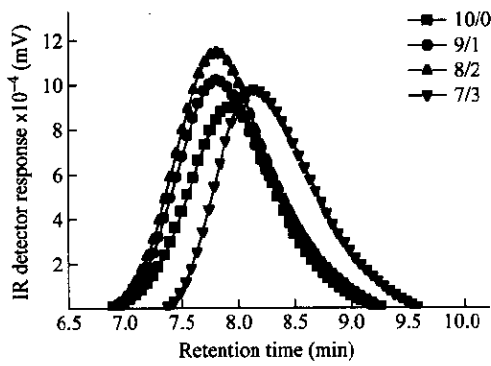


Fig. 3 The GPC curves of the copolyimides

表 3 数据表明,共聚酰亚胺的数均分子量在 4.00×10^4 到 9.10×10^4 之间,分子量分布系数在 1.5 左右.尽管 MBTBA 的反应活性较差,但通过分批投料,仍能制得较高分子量的共聚酰亚胺,表明共聚是比较成功的.随着共聚酰亚胺中反应活性较大的 PDA 摩尔含量的增加,产物分子量在总体上呈增大的趋势.数据表明,共聚酰亚胺的分子量先随 PDA 投料量的增加而明显上升,但当 PDA 投料量大于 20% 之后,共聚酰亚胺的分子量反而下降了.这是由于 PDA 含量过高时,共聚酰亚胺的溶解性迅速降低.在进行以 DMF 为流动相的 GPC 测试时,部分高分子量的产物会因溶解不好而被过滤除去,使测得的共聚酰亚胺的分子量偏小.

Table 3 The molecular weights of the copolyimides

Molar ratio (X/Y)	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	M_w/M_n
10/0	6.89	11.46	1.7
9/1	7.55	11.09	1.5
8/2	9.14	16.16	1.8
7/3	4.73	6.94	1.5

2.5 共聚酰亚胺的透光性能

共聚酰亚胺薄膜(厚度为 40 μm)的紫外-可见光谱见图 4.在 400 ~ 760 nm 的可见光范围内,共聚酰亚胺薄膜呈现出较好的透光性能,透光率在 70% ~ 90%.但随着共聚酰亚胺中 PDA 摩尔含量的增加,薄膜的透光率逐渐降低.这是由于 MBTBA 中的特丁基空间位阻较大,使分子链之间的距离增加,破坏了分子链的紧密堆叠和结晶,使其透光性能提高.而当共聚酰亚胺中 PDA 摩尔含量的增加时,MBTBA 的摩尔含量相应减少,从而使薄膜的透光率降低.

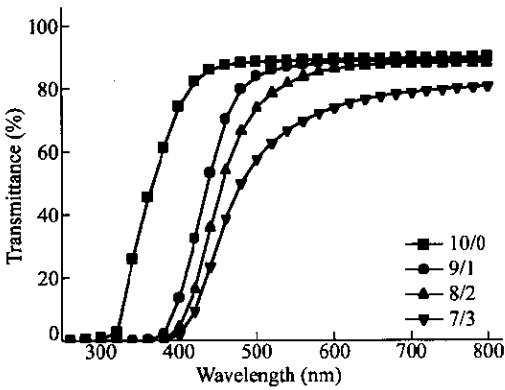


Fig. 4 The UV-Vis spectra of the polyimides

2.6 共聚酰亚胺的热性能

共聚酰亚胺的 TGA 曲线如图 5 所示.从图中可见,共聚酰亚胺在 500 $^{\circ}\text{C}$ 左右开始发生热分解.与相应的均聚物相比,其热稳定性略有提高,证明

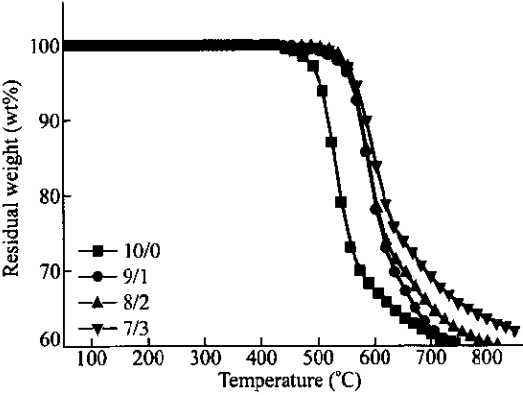


Fig. 5 The TGA curves of the copolyimides

共聚较为成功.

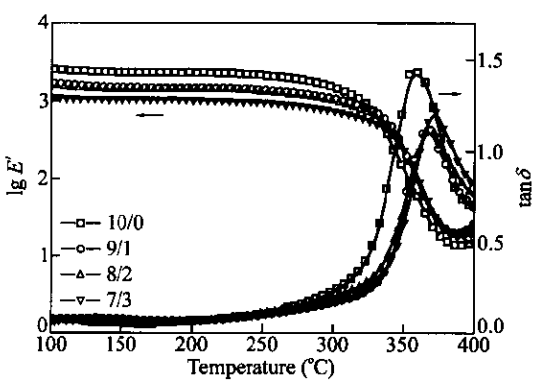


Fig. 6 The DMA curves of the copolyimides

共聚酰亚胺薄膜的 DMA 曲线如图 6 所示.

Table 4 The glass transition temperatures of the copolyimides

Molar ratio (X/Y)	10/0	9/1	8/2	7/3
T_g (°C)	360	366	368	371

该薄膜是将浓度为 4.0 wt% 的共聚酰亚胺 DMF 溶液浇铸在 5 cm × 5 cm 洁净玻璃片上,于 75℃ 的烘箱中使溶剂挥发而制得. 测试用薄膜样条为 35 mm × 5 mm × 0.04 mm. 从 tanδ-T 曲线可以看出,在 350 ~ 375℃ 之间出现了较强的 α 转变,其对应于共聚酰亚胺的玻璃化转变温度 T_g . 与相应的均聚物对比,共聚酰亚胺的 T_g 略有提高(详见表 4). 随着共聚酰亚胺中 PDA 摩尔含量的增加,其 T_g 略有上升,但 lgE'-T 曲线图显示,其储能模量略有降低.

REFERENCES

1 Pan Zuren(潘祖仁). Polymer Chemistry(高分子化学). 3rd ed(第 3 版). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2003. 199 ~ 200

2 Qian Junmin(钱军民), Li Xuxiang(李旭祥). Insulated Materials(绝缘材料), 2001, (6): 32 ~ 36

3 Ioakim K S, John A M. Macromolecules, 1998, 31(2): 515 ~ 521

4 Yagci H, Mathias L J. Polymer, 1998, 39: 3779 ~ 3786

5 Sun Weilin(孙维林), Lu Fengcai(卢凤才). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1999, (5): 600 ~ 605

6 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, (2): 277 ~ 280

7 Jang Minsok(张民锡), He Yanning(和亚宁), Yu Haifeng(于海峰), Wang Xiaogong(王晓工). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (4): 544 ~ 548

8 Du Hongwei(杜宏伟), Kong Ying(孔瑛). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (4): 476 ~ 479

9 Rhee S B, Park J W, Moon B S, Chang J Y. Macromolecules, 1993, 26(2): 404 ~ 406

10 Park J W, Lee M, Lee M H, Liu J W, Kim S D, Chang J Y, Rhee S B. Macromolecules, 1994, 27(13): 3459 ~ 3463

11 Yin Jie(印杰), Xu Hongjie(徐宏杰), Zhang Jiao(张娇), Cao Ming(曹鸣), Wang Lei(王蕾), Li Qinghua(李庆华), Zhu Zikang(朱子康). Polymeric Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程), 1999, 15(2): 18 ~ 20

12 Hsiao S H, Yang C P, Chen S H. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2000, 38(9): 1551 ~ 1559

13 Liaw D J, Liaw B Y. Polym J, 1996, 28: 970 ~ 975

14 Auman B C. Polym Prepr, 1995, 36(1): 713 ~ 714

15 Tomikawa M, Cheng S Z D, Harris F W. Polym Prepr, 1995, 36(1): 707 ~ 708

16 Huang Jian(黄健), Huang Pei(黄培), Shi Jun(时钧). New Chemical Materials(化工新型材料), 2002, 30(5): 28 ~ 31

17 Huang W, Yan D Y, Lu Q H. Macromol Rapid Commun, 2001, 22(18): 1481 ~ 1484

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATIONS OF ORGANOSOLUBLE AROMATIC COPOLYIMIDES

YANG Jintian^{1,2}, HUANG Wei¹, ZHOU Yongfeng¹, YAN Deyue¹

(¹ College of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

(² Institute of Life Science, Huzhou Teachers College, Huzhou 313000)

Abstract A series of aromatic copolyimides was successfully synthesized from the commercial pyromellitic dianhydride (PMDA) with the commercial diamine *p*-phenyldiamine (PDA) and the diamine 4,4'-methylenebis-(2-tert-butylaniline) (MBTBA) specially designed by ourselves. The copolyimides were characterized by IR, NMR, GPC, UV-Vis, TGA and DMA. The copolyimide was precipitated in *m*-cresol in the polymerization process when the molar ratio of MBTBA and PDA was lower than 6/4. The number-average molecular weight of the soluble copolyimides measured by GPC was larger than 4.0×10^4 and the polydispersity index was higher than 1.5. Only one glass transition temperature of these copolyimides was detected around 360°C by DMA. The copolyimides did not show appreciable decomposition up to 500°C under N₂, and the thermal stability of the copolyimide increased a little with the introduction of the PDA into the polymer chains.

Key words Polyimide, Copolycondensation, Pyromellitic anhydride, 4,4'-Methylenebis-(2-tertbutylaniline), *p*-Phenyldiamine