

含三氟甲基聚酰亚胺的合成与性能研究*

陈建升** 杨士勇 范 琳 李仲晓 左红军 陶志强

(中国科学院化学研究所高技术材料研究室 北京 100080)

摘 要 通过在 4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-ODA)单体中引入三氟甲基合成了一种新型二胺单体 2-三氟甲基-4,4'-二氨基二苯醚(3FODA),该单体具有良好的溶解性和高的反应活性,使用 3FODA 替代 4,4'-二氨基二苯甲烷(MDA)制备了 PMR 热固性聚酰亚胺树脂.树脂溶液高浓度低粘度,具有室温下良好的储存稳定性.树脂具有很好的加工性能,成型后的模压件显示了优异的热性能和耐热氧化稳定性,玻璃化转变温度在 336 ~ 379℃ 之间.此外树脂具有较好的电性能和较低的吸水率.

关键词 含氟聚酰亚胺, PMR, 热性能, 玻璃化转变温度

聚酰亚胺因其优异的耐高温性能、良好的力学性能和电性能,而作为轻质耐高温结构材料和绝缘材料等广泛地用于航空、航天及微电子等高科技领域^[1,2].其中作为耐高温基体树脂材料使用的热固性单体反应物原位聚合(in situ polymerization of monomer reactants, PMR)聚酰亚胺自上世纪 70 年代开始受到了最广泛的关注^[3],美国 NASA 在该领域进行了深入系统的研究,并取得巨大成功,国内包括中科院化学所等单位最早在 20 世纪 70 年代开始也在该领域进行了大量的研究工作.第一代 PMR 型聚酰亚胺材料 PMR-15、KH-304 和 KH-308 等具有优良的综合性能,可以在 316℃ 高温下长期使用^[4];第二代 PMR 型聚酰亚胺材料 PMR-II、AFR-700B 和 KH-305 等具有更优异的耐高温性能,可以在 371℃ 下使用^[5].但是在研究和应用过程中发现第一代 PMR 聚酰亚胺存在一些问题,包括使用的单体 MDA 具有潜在致癌性,在成型较大和较复杂部件时树脂流动性不够,加工性能需要进一步改善^[6].

4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-ODA)是目前聚酰亚胺领域中用量最大的芳香族二胺单体,杜邦公司的 Kapton 薄膜就由该单体制备,该单体的特点是反应活性高,制备的材料力学性能和热性能优异,且成本低.但是由于 4,4'-ODA 结构规整性好,易结晶,在低沸点醇类溶剂中溶解度太低,难以使用 PMR 方法制备树脂溶液.本研究在 4,4'-ODA 的基础上设计并合成了一种新型含氟二胺单体 2-三氟甲基-4,4'-二氨基二苯醚(3FODA),该单体结

构不对称,不易结晶,同时含有三氟甲基,这使得单体具有良好的溶解性和加工性,此外三氟甲基的引入可以提高材料的热氧化稳定性,降低吸水率和介电常数.本文使用 3FODA 制备了设计分子量为 1500 和 3000 的 PMR 聚酰亚胺基体树脂,对树脂溶液的合成,树脂体系的固化过程,树脂模压件的制备和树脂模压件的性能进行了研究,研究结果表明该树脂体系作为耐高温材料在航空航天等领域具有良好的应用前景.

1 实验部分

1.1 原料与仪器

对氨基苯酚,化学纯;2-三氟甲基-4-硝基氯苯,实验室合成;无水碳酸钾,分析纯;*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc),分析纯,减压蒸馏后分子筛干燥;还原铁粉,分析纯;浓盐酸;无水乙醇,分析纯,分子筛干燥;3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA),分析纯,使用前真空干燥;降冰片烯酸酐(NA),化学纯,使用前减压升华提纯.

红外光谱采用 Perkin-Elmer782 型傅立叶红外光谱仪测定,制样方法采用 KBr 压片法.¹H-NMR 的测试采用 Bruker DMX-300 核磁共振仪,核磁试剂为 DMSO-*d*₆ 或 CDCl₃.质谱(EI)测试采用 AEIMS-50 型质谱仪测定.熔点的测定采用日本 YAZAWA 熔点仪.粘度的测定采用 CSI CS-137C 旋转粘度计.示差扫描量热分析(DSC)、热重分析(TGA)、动态热机械分析(DMA)、热机械分析(TMA)采用 Perkin-Elmer7 系列热分析仪测定,氮

* 2005-09-20 收稿,2005-10-24 修稿;** 通讯联系人,E-mail: cjs@iccas.ac.cn

气流速 20 mL/min, DSC 升温速度 20 K/min, TGA 和 TMA 升温速度 10 K/min, DMA 升温速度 5 K/min. 材料成型使用青岛化工设备厂的高温平板硫化机. 表面电阻(R_s)及体积电阻(R_v)的测试采用上海第六电表厂生产的 ZC36 型超高电阻测试仪进行. 介电常数采用 LKI-1 电容仪测试, 频率 100 MHz, 温度 23℃.

1.2 单体的合成

1.2.1 3FONA 单体的合成 在配有机机械搅拌、水冷凝管和氮气入口的三口烧瓶内, 加入 63.0 g 的 2-三氟甲基-4-硝基氯苯, 30.5 g 的对氨基苯酚, 38.5 g 的碳酸钾和 200 mL 的 DMAc. 在氮气保护下, 于 120℃ 加热搅拌 16 h. 停止加热, 稍冷后, 减压蒸馏除去部分溶剂和未反应的原料. 然后在搅拌下将余下的溶液倾入到 10% 的 NaOH 溶液中, 析出土黄色固体, 抽滤, 用水反复冲洗至中性. 用 95% 的乙醇重结晶, 得 68.5 g 黄色粉状物, 产率为 82%. mp 90 ~ 91℃; $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ) : 3.42 ~ 8.46(d, 2H), 6.99 ~ 7.02 (d, 2H), 6.88 ~ 6.91 (d, 2H), 6.65 ~ 6.68 (d, 2H); 质谱 (MS) (EI, m/e , % 相对强度) : 298 (M^+ , 100) 元素分析计算值 ($\text{C}_{13}\text{H}_9\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_3$) : C 52.36%, H 3.04%, N 9.39%; 实测值 : C 52.33%, H 3.10%, N 9.36%.

1.2.2 3FODA 单体的合成 在配有机机械搅拌、水冷凝管和氮气入口的三口烧瓶内, 加入 65.0 g 的 2-三氟甲基-4-硝基-4'-氨基二苯醚, 150 g 的还原铁粉, 250 mL 50% 的乙醇, 搅拌加热至微沸. 缓慢滴加由 12 mL 的浓盐酸和 30 mL 50% 乙醇配制的溶液. 滴加完毕, 继续加热搅拌 2 h. 加入 12 mL 的浓氨水, 加热搅拌 0.5 h. 加入 300 mL 的无水乙醇, 加热回流 0.5 h. 趁热过滤, 并用 100 mL 的无水乙醇冲洗铁粉. 将滤出液浓缩至 400 mL 并加入到 1000 mL 的三口瓶中, 在搅拌下加入 400 mL 的去离子水, 析出粉色的固体物. 抽滤, 真空下于 50℃ 干燥, 得 52.5 g 的 2-三氟甲基-4,4'-二氨基二苯醚, 产率为 89.8%. mp 110 ~ 112℃; MS (EI, m/e , % relative intensity) : 268 (M^+ , 100). 元素分析计算值 ($\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{F}_3\text{N}_2\text{O}$) : C 58.21%, H 4.13%, N 10.44%; 实测值 : C 58.16%, H 4.10%, N 10.28%.

1.3 含氟 PMR 聚酰亚胺树脂的制备

制备了设计分子量分别为 1500 和 3000 的两种 PMR 聚酰亚胺树脂 3FODA-PI-15 和 3FODA-PI-30, 以 3FODA-PI-15 为例说明树脂制备过程,

3FODA-PI-30 的制备与 3FODA-PI-15 相似, 主要是改变了单体的比例.

将 27.2 g (0.0845 mol) 的 BTDA 在 45 mL 无水乙醇中搅拌加热回流 2 h 后得到 BTDE 的澄清溶液. 将 16.4 g (0.1000 mol) NA 在 30 mL 无水乙醇中搅拌加热回流 4 h 后得到 NE 的澄清溶液. 在一个配有机械搅拌、氮气入口、回流冷凝管的三口瓶内, 加入 36.0 g 的 3FODA (0.1343 mol) 和 45 mL 的无水乙醇, 室温搅拌一定时间后加入前述 BTDE 溶液和 NE 溶液. 氮气保护下继续搅拌 6 h, 得到浅红色的均相粘稠溶液. 将树脂溶液在旋转蒸发器上除去大部分乙醇溶剂, 然后在 60℃ 真空处理 4 h, 120℃/2 h, 200℃/2 h, 得到金黄色模塑粉.

1.4 树脂的模压成型与测试

将装有树脂模塑粉的模具放入预热至 270℃ 的平板硫化机中, 施加接触压并升温到 290℃, 恒温一段时间后加压 0.5 ~ 1 MPa, 升温到 320℃, 恒温保压 2 h 后降温到 200℃ 以下时开模得到树脂模压件. 在空气流中 (100 mL/min) 将纯树脂模压件放于老化炉中, 于 320℃ 后固化 10 h. 将经后固化的模压件裁成所需尺寸 (10 mm × 10 mm × 1.5 mm), 在空气流下进行恒温热氧化失重测试.

2 结果与讨论

2.1 单体的合成与表征

新型含氟二胺单体的合成如图 1 所示, 通过两步法合成得到. 先由对氨基苯酚与 2-三氟甲基-4-硝基氯苯反应生成单硝基化合物 2-三氟甲基-4-硝基-4'-氨基二苯醚 (3FONA), 再由 Fe/HCl 体系还原得到目标化合物 2-三氟甲基-4,4'-二氨基二苯醚 (3FODA). 两步反应的产率较高, 产物较纯, 化学结构通过 FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ 及元素分析得到进一步确认. 图 2 为 3FONA 和 3FODA 的红外谱图, 其各种吸收峰的归属如表 1 所示.

Table 1 Characterization of 3FONA and 3FODA	
Monomer	FTIR (cm^{-1})
3FONA	3395(s, N—H, NH_2), 3105(w, Ar—H)
	1600, 1597, 1510, 1484 (s aromatic ring C=C)
	1523(s, ν_{NO_2})
	1633, 1500, 1455(S, aromatic ring, C=C)
3FODA	3423, 3401, 3304, 3208(s, N—H, NH)
	3078, 3054(w, Ar—H)

含氟二胺单体 3FODA 有多组氨基的红外吸收峰, 单硝基化合物 3FONA 仅有一个较强的氨基

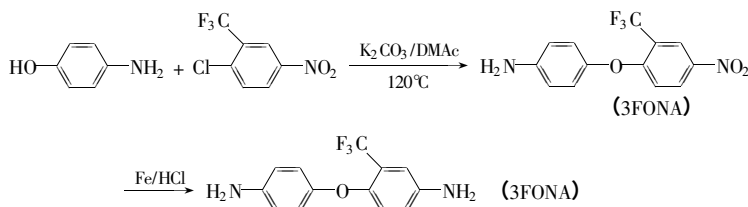


Fig. 1 Synthesis of diamine (3FODA)

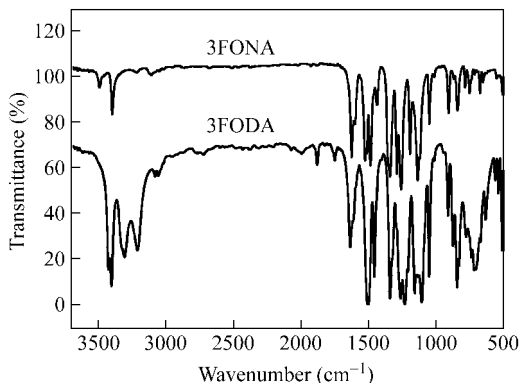
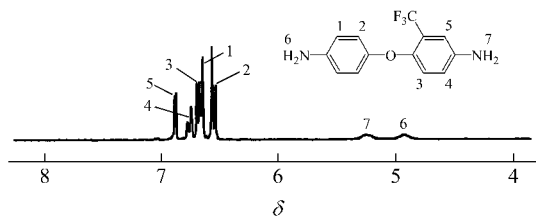


Fig. 2 FTIR spectra of 3FONA and 3FODA

吸收峰.此外 3FONA 在 1523 cm^{-1} 处有硝基的不对称伸缩振动峰,经还原得到二胺单体 3FODA 没有此吸收峰,表明硝基已被完全还原成为氨基.

图 3 为 3FODA 的 $^1\text{H-NMR}$, $\delta = 5.25$ 和 $\delta = 4.92$ 处弱的宽峰为氨基的化学位移,与三氟甲基相连的苯环上的氨基的化学位移出现在低场 ($\delta = 5.25$). $6.52 \sim 6.67$ 之间的四重峰为不含三氟甲基苯环上的氢的化学位移,与三氟甲基相连的苯环上氢的化学位移在低场 $6.67 \sim 6.88$ 之间.各种氢的积分面积与实际氢的数量非常接近.质谱 (EI) 和元素分析结果与理论值相符.该种二胺单体可溶于甲醇、乙醇、丙酮和氯仿等常用有机溶剂,适合于 PMR 树脂的制备.

Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of 3FODA

2.2 树脂溶液的制备与性能

二胺单体 3FODA 在乙醇中具有很好的溶解性和反应活性,常温下即可制得均相稳定的树脂溶液,在制备过程中要严格控制单体与溶剂纯度,酸酐与溶剂比例以及酯化时间.如表 2 所示树脂溶液固体含量 $40\% \sim 45\%$,粘度较低 ($24 \sim 33\text{ mPa}\cdot\text{s}$),非常适宜制备预浸料.树脂溶液为浅红

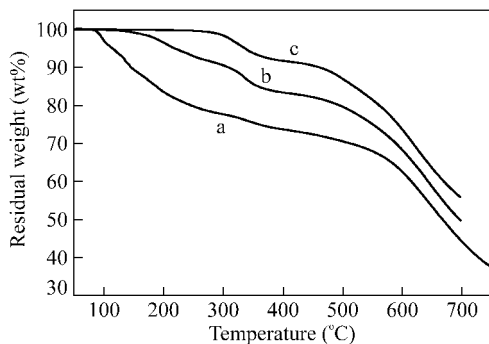
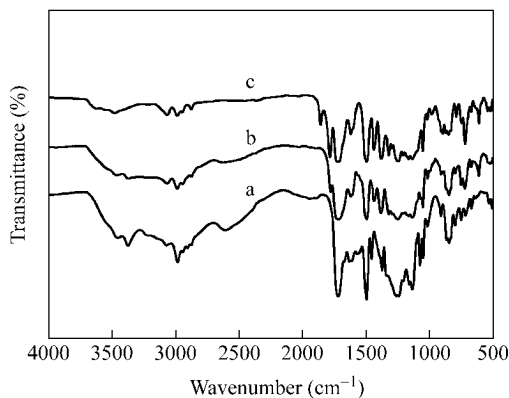
色,在室温下存放两个月没有发现分相和明显的颜色变化,红外吸收基本没有变化,表明树脂溶液具有良好的储存稳定性,为其实际应用提供了保障.

Table 2 Characterization of monomer resin solution

Monomer resin solution	Molecular weight	Resin content (wt%)	Apparent viscosity ($\text{mPa}\cdot\text{s}$, 25°C)
3FODA-PI-15	1500	43	24 ~ 26
3FODA-PI-30	3000	44	28 ~ 33

2.3 树脂模塑粉的制备与性能

树脂溶液经过程序升温处理后得到模塑粉,在此过程中体系基本完成酰胺化反应^[7,8].图 4 和 5 分别是 3FODA-PI-15 树脂不同温度处理后的热失重曲线和红外谱图.

Fig. 4 TGA curves of 3FODA-PI-15 samples
a) 60°C ; b) 120°C ; c) 200°C Fig. 5 FTIR spectra of 3FODA-PI-15 samples
a) 60°C ; b) 120°C ; c) 200°C

可以看到在 150°C 之前有 15% 的失重,主要

归属于溶剂乙醇的失去,酰胺化脱除乙醇,另外还有少量的酰亚胺化关环反应(脱去水分子). 150 ~ 300℃ 之间约有 5% 的失重,主要是树脂模塑粉进一步酰亚胺化反应. 由红外谱图可以看出,随处理温度的升高,1782 cm^{-1} (酰亚胺环羰基不对称伸缩振动)处酰亚胺环的吸收峰越来越明显. 此外,200℃ 处理过的模塑粉在1850 cm^{-1} 处有一弱的吸收峰,这是升温过程中羧酸脱水成酐的吸收峰,通过酐与二胺的反应,预聚物的分子量进一步增加,经过更高温度的处理,酸酐的吸收峰消失^[9].

2.4 树脂模压件的制备

PMR 聚酰亚胺树脂加工成型的过程是树脂

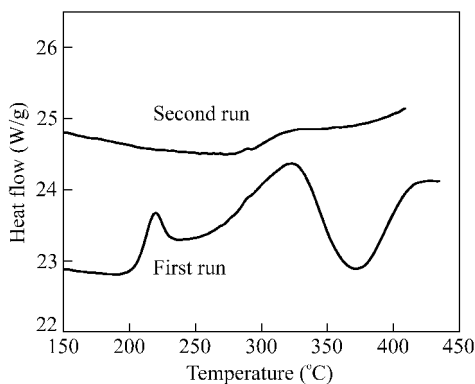


Fig. 6 DSC curves of 3FODA-15

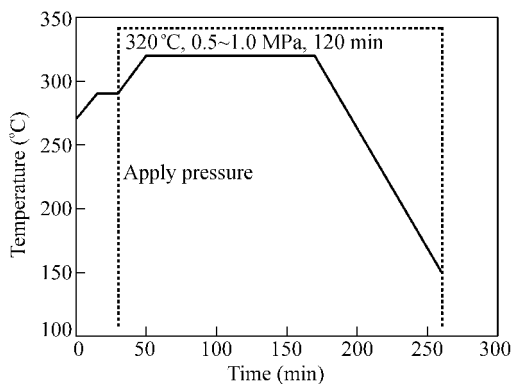


Fig. 7 Thermal curing process of PI resin

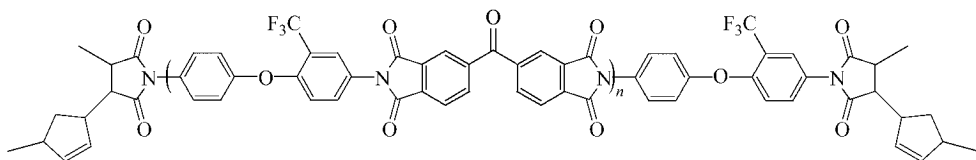


Fig. 8 Chemical structure of 3FODA-PI resin

2.5 树脂模压件的性能

树脂成型后在空气氛围中进行了后固化,红外谱图显示树脂化学结构后固化前后基本没有变化. 图9是树脂后固化前后的 TGA 谱图,后固化前(NPC), 3FODA-PI-15 和 3FODA-PI-30 的分解温度分别为 532℃ 和 566℃, 5% 失重分别为 480℃ 和 500℃. 后固化后(PC), 3FODA-PI-15 和 3FODA-PI-30 的分解温度分别为 514℃ 和 571℃, 5% 失重分别为 481℃ 和 571℃. 分子量较高的 3FODA-PI-30 比分子量低的 3FODA-PI-15 有更高的热分解温度,这是因为 3FODA-PI-15 树脂中封端剂 NA 的含量比 3FODA-PI-30 高,在高温下由于交联点含有较多的 C 饱和键,耐热性差,成为交联网络中的弱点,因而有较大的热失重. 图10是 3FODA-PI-15 树脂模压件后固化前后的 DMA 谱图,可以看到树

进一步酰亚胺化和封端剂交联的过程,这两个反应在一定时间内同时进行,其过程复杂. 图6是树脂模塑粉经过 200℃ 处理后两次扫描的 DSC 曲线,在第一次扫描过程中在 220℃ 有明显吸热峰的出现,这是进一步酰亚胺化反应吸热,在 320 ~ 380℃ 之间有大的放热峰出现,这是封端剂 NA 发生交联^[10]. 在第二次扫描过程中,两个峰消失,在 305℃ 附近出现吸热峰,这是树脂的玻璃化转变吸热峰. 树脂模压件的模压成型工艺与 KH-304 类似,工艺流程如图7所示. 树脂固化交联后的可能的结构如图8所示.

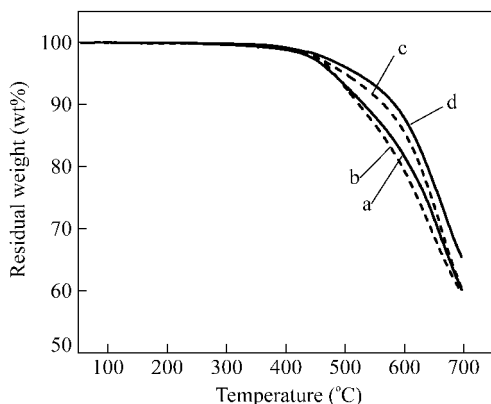


Fig. 9 TGA curves of PI resin

脂在后固化前后的玻璃化转变温度变化不大,后固化前的玻璃化转变温度是 377℃,后固化之后

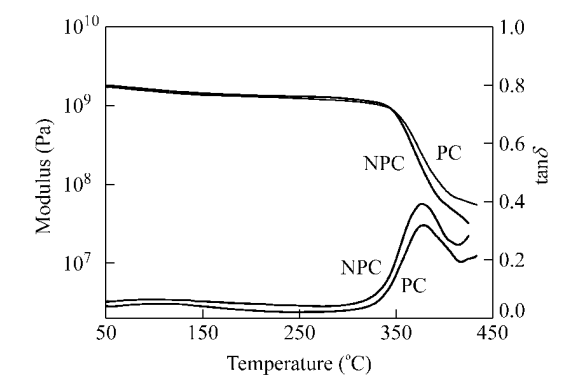


Fig. 10 DMA curves of 3FODA-15 resin

Table 3 Thermal properties of PI resin

	T_g (°C)				T_d (°C)	
	DSC		DMA			
	NPC	PC	NPC	PC	NPC ^a	NPC ^b
3FODA-PI-15	314	326	377	379	532	514
3FODA-PI-30	304	325	323	336	566	571

^a NPC :no postcure ; PC :postcure

为 379℃.由表 3 可以看到 3FODA-PI-30 树脂后固化后的玻璃化转变温度升高更明显,但是因为其交联密度低于 3FODA-PI-15,因而其玻璃化转变温度低于 3FODA-PI-15^[11].

我们对树脂体系在空气中的热氧化失重进行了测定,样品的失重与样品的尺寸和具体测试条件相关,本文测试的样品为 5.0 mm×5.0 mm×1.5 mm.测定了 3FODA-PI-15 和 3FODA-PI-30 纯树脂模压件在空气流中的恒温热失重,经 300 h 的热老化,3FODA-PI-15 的热失重为 8%,3FODA-PI-30 的热失重为 5%,分子量较大的 3FODA-PI-30 失重明显小于分子量较小的 3FODA-PI-15.这是由于在 316℃高温下,树脂的热失重很大一部分来自于端基及交联点的氧化分解^[12].3FODA-PI 树脂在 316℃可能的热氧化机理如图 11 所示^[13].

对树脂的电性能和吸水率进行了初步测试,结果如表 4 所示.电性能测试样品为厚度为 5 mm,直径为 50mm,吸水性按国标 GB1034-86测

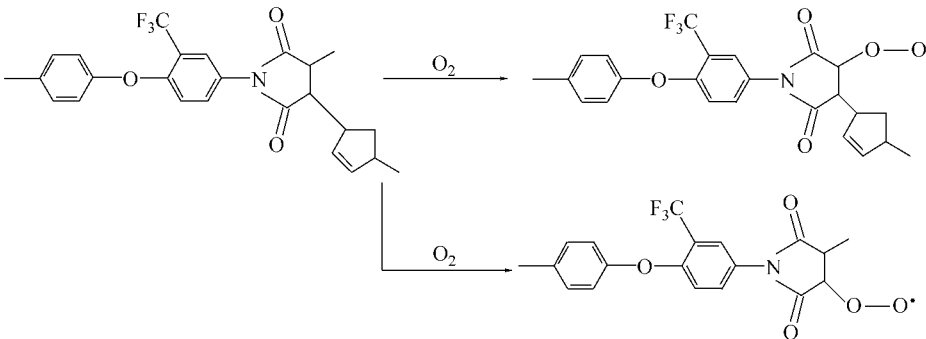


Fig. 11 Thermal degradation of PI resin

Table 4 Characterization of PI resin

Sample	Volume resistance ($\Omega\cdot\text{cm}$)	Surface resistance (Ω)	Dielectric constant	Water uptake (wt%)
3FODA-PI-15	1.3×10^{15}	2.6×10^{14}	3.28	1.08
3FODA-PI-30	1.2×10^{15}	2.4×10^{14}	3.30	1.05

定,样品直径为 50 mm,厚度为 (3±0.2) mm 的圆片,在 23℃的水中浸泡 24 h.

综上所述,通过在 4,4'-二氨基二苯醚单体中引入三氟甲基,合成了二胺单体 2-三氟甲基-4,4'-二氨基二苯醚,该单体在醇类溶剂中具有良好的

溶解性能和反应活性.采用 PMR 方法制备得到了设计分子量分别为 1500 和 3000 的聚酰亚胺树脂溶液,树脂溶液具有良好的室温储存稳定性.通过热模压制备得到的树脂模压件具有较高的玻璃化转变温度,在 336~379℃之间,热分解温度在 500℃以上,3FODA-PI 树脂在 320℃空气中处理 300 h 后失重在 5%左右,有望在航空航天等领域作为耐高温结构和次结构部件材料使用.此外树脂具有较好的电性能和较低的吸水率.

REFERENCES

1 Meador M A. Annual Review of Materials Science,1998,28 599~630
2 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
3 Pater R H. SAMPE Journal,1994,30(5) 29~38

4 Scola D A,Vontell J H. Polymer Engineering Sciences,1991,31(1) 6~13
5 Vannucci R D. SAMPE Quarterly,1987,19(1) 31~36
6 Stenzenberger H. British Polymer Journal,1988,20(5) 383~396
7 Liu Runshan(刘润山),Hu Zhenglun(胡正伦). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1989,(6) 721~727
8 Huang Pei(黄培),Geng Hongbin(耿洪斌),Cheng Ru(程茹),Wang Xiaodong(王晓东),Shi Jun(时钧). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),
2004,(2) 256~262
9 Iroh J O,Jordan K. J Appl Polym Sci,1997,66(13) 2529~2538
10 Meador M A B,Johnston J C,Cavano P J. Macromolecules,1997,30(3) 515~519
11 Zhou J,Liu W L,Ding M X,He T B,Zhang J. Journal of Materials Science,1996,31(19) 5119~5125
12 Leung C L,Ghaffarian R. Polymer Degradation and Stability,1997,58(1-2) 11~14
13 Meador M A B,Johnston J C. Macromolecules 1999,32 5532~5538

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
TRIFLUROMETHYL-CONTAINING POLYIMIDES

CHEN Jiansheng, YANG Shiyong, FAN Lin, LI Zhongxiao, ZUO Hongjun, TAO Zhiqiang
(Laboratory of Advanced Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract A new fluorine-containing diamine of 2-trifluoromethyl-4,4'-diaminodiphenyl ether (3FODA) which has good solubility and high reactivity was synthesized. Two calculated molecular weight PMR polyimide resins were synthesized with 3FODA instead of methylene dianiline (MDA) in the first generation PMR polyimide KH-304 and PMR-15. The results showed that the monomer resin solution has high concentration, low viscosity and good stability under room temperature. The imidization process of the resin was investigated by TGA and FTIR, and the molding powder exhibited good processibility. The molded resins possessed high glass transition temperatures (T_g) in the range of 336~379℃ and the decomposition temperature in the range of 536~566℃. 3FODA-PI-15 resin exhibited high glass transition temperatures and low decomposition temperature compared to 3FODA-PI-30 because of its low molecular weight. In addition, both 3FODA-PI-15 and 3FODA-PI-30 resin showed good thermo-oxidative stability at 320℃, and 3FODA-PI-15 resin has lower weight loss because of lower content of nadic anhydride. 3FODA-PI resin exhibited excellent electrical properties and low water uptake. The combined properties suggested that this kind of polyimide resins can be used as matrix resin in aviation and space industry.

Key words Fluorinated polyimide, PMR, Thermal property, Glass transition temperature