

4-苯乙炔苯酐封端聚酰亚胺树脂的合成与性能研究*

陈建升 左红军 何冠君 范琳 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 3,3',4,4'-二苯醚四酸二酐(ODPA)、3,3',4,4'-联苯四酸二酐(BPDA)、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯(1,3,4-APB)、3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA)和反应性封端剂 4-苯乙炔苯酐(4-PEPA)合成了设计分子量为 5000 的系列苯乙炔基封端的聚酰亚胺低聚物,并使用 XRD、DSC、TGA、FT-IR、DMA 和流变仪等对低聚物的化学结构、热性能和熔体性能,固化后树脂的热性能和力学性能进行了测试. 研究结果表明基于 ODPA 的低聚物具有低的熔体粘度和良好的熔体粘度稳定性,固化后的树脂具有很高的热失重温度,较高的玻璃化转变温度以及良好的力学性能尤其是高的断裂伸长率(> 10%); 基于 BPDA 的低聚物具有一定的结晶性,其结晶熔融温度与苯乙炔基固化交联温度相近,影响了材料的成型工艺性能.

关键词 聚酰亚胺, 苯乙炔苯酐, 热性能, 熔体粘度

20 世纪五、六十年代由于航空航天和电子等工业对耐高温聚合物材料的迫切需求,高性能聚酰亚胺材料得到快速发展,作为高性能基体树脂、工程塑料、薄膜、光刻胶、微电子封装材料、粘结剂、气体分离膜和非线性光学材料等应用于航空航天、电子/电气、汽车和石油化工等诸多领域^[1~5]. 经过半个世纪的发展,聚酰亚胺材料从当初比较单一的追求高耐热稳定性的研究水平发展到目前兼顾材料耐热稳定性、成型工艺性能和韧性的研究水平上,然而传统热固性和热塑性聚酰亚胺由于固有的一些问题难以在上述性能间达到较好的平衡^[1~3].

美国国家航空航天局的研究者在高速民用飞行器计划中的系统研究表明苯乙炔基封端聚酰亚胺材料由于苯乙炔基封端剂的特性使得该类材料可以在成型工艺性能、热性能和韧性之间达到较好的平衡^[6~9]. 苯乙炔基封端剂具有以下特性,(1) 苯乙炔基在高温下具有较好的稳定性,在一定时间内不发生非常明显的固化交联反应,从而具有较宽的熔体加工窗口,(2) 在更高温度下炔键打开形成多烯结构的扩链反应占据固化反应的重要部分,因此较低设计分子量的低聚物可以通过扩链反应得到高分子量线性链段部分,从而材料具有良好的韧性,并且低的设计分子量使得低聚物具有更好溶解性能和更低的熔体粘度,(3) 苯乙炔基反应后形成一定的交联结构,从而树脂

具有较高的玻璃化转变温度和良好的耐溶剂性能. 正是由于上述特性,苯乙炔基封端的聚酰亚胺成为耐高温聚合物材料研究的热点和重点,本实验室在该类材料研究方面也开展了较为系统的研究工作^[10~12],目前明晰这类聚合物材料结构与性能的关系是研究的重点.

在本文中我们使用反应性封端剂 4-苯乙炔苯酐合成系列聚酰亚胺树脂,考察树脂主链组成和形态对聚合物性能的影响. 在相关的研究中,研究者主要使用正构联苯酐合成了苯乙炔苯酐封端的聚酰亚胺树脂,我们将使用正构联苯酐和醚酐这两种二酐单体,考察二酐单体对聚合物性能的影响,同时研究二胺单体的变化对基于醚酐的苯乙炔基封端聚酰亚胺树脂性能的影响规律,我们所关注的性能主要是树脂的熔体加工性能和耐热稳定性.

1 实验部分

1.1 原料与仪器

4-苯乙炔苯酐(4-PEPA) 和 3,3',4,4'-联苯四酸二酐(BPDA) 由实验室合成,1,3-双(4'-氨基苯氧基)苯(1,3,4-APB)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)采用美国 TA 公司 Q100 热分析仪测定,氮气流速 20 mL/min,升温速

* 2007-07-10 收稿,2007-08-06 修稿;** 通讯联系人,E-mail: shiyang@iccas.ac.cn

度为 20 K/min 热重分析(TGA)采用 TA 公司 Q50 热分析仪测定,氮气流速 20 mL/min,升温速度为 10 K/min;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,升温速度为 5 K/min;红外光谱采用 Perkin-Elmer782 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计测定,条件为 25℃环境下,溶液浓度为 0.5 g/dL 的 NMP 溶液.力学性能测试使用 Instron 3365 型万能试验机,拉伸测试标准参照 GB/T 1040.2-2006 和 GB/T 1040.3-2006,弯曲测试标准参照 GB/T 9341-2000.

1.2 苯乙炔苯酐封端聚酰亚胺 PI 的合成

本文共合成了 4 种聚酰亚胺低聚物 PIB-1 和 PIO-1、2 和 3,如表 1 所示,聚酰亚胺的设计分子量为 5000,以 PIO-1 为例说明聚酰亚胺低聚物的制备过程^[13].

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 35.4 g (121 mmol)1,3,4-APB、72.7 g (363 mmol) 3,4'-ODA 和

300 g NMP 溶剂,将上述混合物在室温下搅拌 1 h 后加入 24.8 g (100 mmol) PEPA、134.6 g (434 mmol) ODPA 与 250 g NMP 溶剂的混合物,然后用 75 g NMP 溶剂清洗上述混合物并倒入前述三口瓶内.将混合物升温到 75℃,并在该温度下搅拌 2 h,此时单体完全溶解在 NMP 中,固含量在 30% 左右.将 100 mL 甲苯加入到混合液中,然后通过甲苯量的调节使反应温度稳定在 180℃左右,在该温度下反应 6~8 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,析出浅黄色沉淀,将浅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 241.5 g,产率 96.6%.化学反应过程如图 1 所示.

Table 1 Stoichiometry of PI oligoimides synthesized

Sample	Dianhydride	Diamines	
		3,4'-ODA	1,3,4-APB
PIB-1	BPDA	3	1
PIO-1	ODPA	3	1
PIO-2	ODPA	1	1
PIO-3	ODPA	1	3

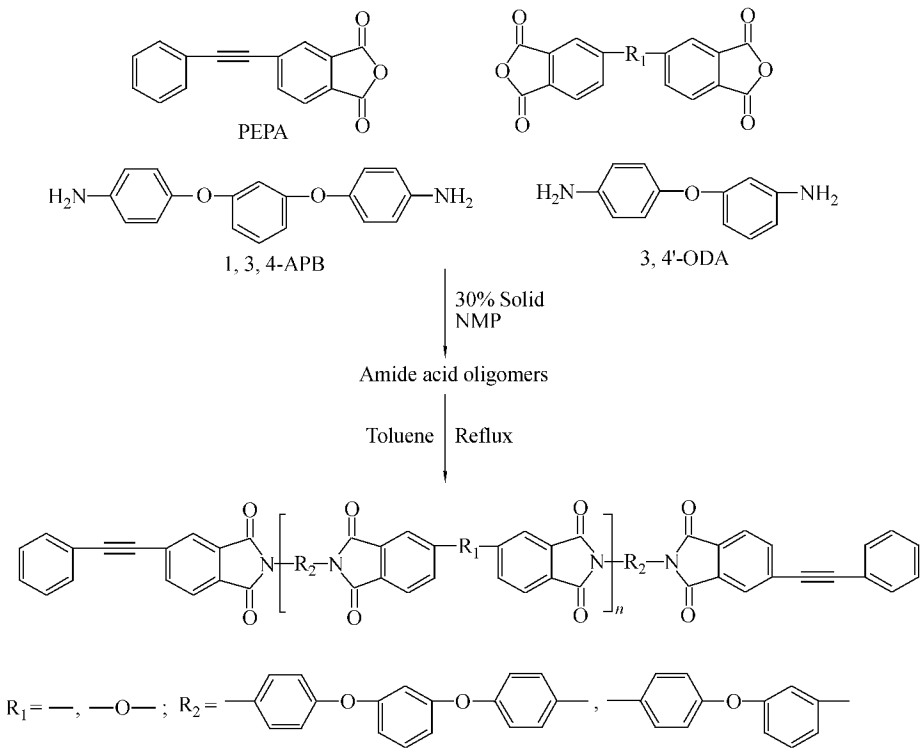


Fig. 1 Synthesis of phenylethynyl terminated oligomers

1.3 苯乙炔基封端聚酰亚胺树脂的模压成型

将装有聚酰亚胺低聚物粉末的模具放入预热至 300℃ 的平板硫化机中并升温到 371℃,并在该温度下恒温 10~20 min 后施加 1~2 MPa 的压力,恒温 1 h,然后降温到 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 PI 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。PIB-1 低聚物使用的二酐单体是 BPDA,PIO-1、2 和 3 低聚物使用的二酐单体为 ODPA,两类低聚物使用的二胺单体都是 1,3,4-APB 和 3,4'-ODA,PIB-1 和 PIO-1 的差别在于使用的二酐不同,PIO-2 和 3 与 PIO-1 的差别在于使用的两种二胺单体的配比不同。上述低聚物通过高温一步法制备得到,低聚物产率较高,在 96% 以上。PI 系列低聚物不能完全溶解在四氢呋喃溶剂中,不能使用实验室 GPC 测定分子量。PI 系列低聚物可以完全溶解在 NMP 中,PIB-1 的特性粘度为 0.34 dL/g,PIO-1、2 和 3 的特性粘度在 0.25~0.27 dL/g 之间,二胺的组成对 PIO 系列低聚物的特性粘度影响较小。图 2 是低聚物 PIB-1 和 PIO-1 的 XRD 曲线。XRD 的测试结果表明由刚性规整 BPDA 制备得到的 PIB-1 低聚物具有很强的结晶性,这与 Hergenrother 等制备的 PETI-5 相类似^[14],这种强的结晶性一般会使得低聚物具有高的熔融温度,影响材料的加工性能,而我们使用含有柔性醚键二酐单体 ODPA 制备得到的 PIO 系列低聚物基本是无定形的。

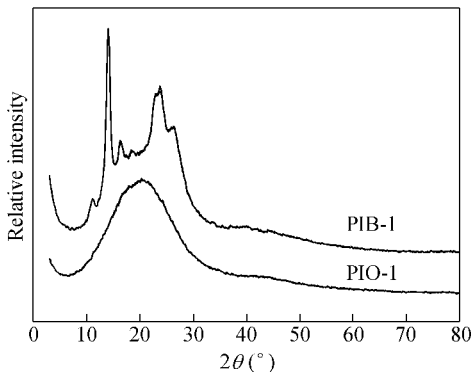


Fig. 2 XRD curves of PI oligomers

2.2 聚酰亚胺低聚物 PI 的性能

图 3 是典型 PI 低聚物第一遍升温扫描时的

DSC 曲线,升温速度为 20 K/min,温度范围为 60~440℃。可以看到 PIO-1 低聚物在测试过程中没有结晶熔融峰的出现,在 200℃ 有低聚物玻璃化转变的吸热峰,380℃ 附近的放热峰是苯乙炔基高温下固化交联反应造成的^[15],PIO-2 和 3 的 DSC 测试结果与 PIO-1 相似;PIB-1 低聚物在 370℃ 左右有非常明显的结晶熔融峰出现,这与 XRD 的测试结果相符,并且由于结晶区熔融的原因导致苯乙炔基固化交联反应的放热峰后移。

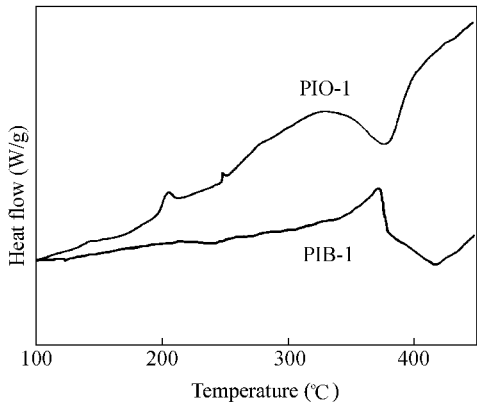


Fig. 3 DSC curves of PI oligomers

图 4 是低聚物在升温过程中熔体粘度随温度的变化曲线,熔体粘度的测定是在 TA AR2000 流变仪上采用平板振荡模式完成的,具体测试方法是首先将聚酰亚胺低聚物粉末在压机上常温冷压制备得到直径 25 mm,厚度约为 1.2 mm 的圆片,然后放置于流变仪的测试平板上,设定应变为 5%,频率为 10 rad/s,测试温度范围是 250~400℃,升温速度是 4 K/min。

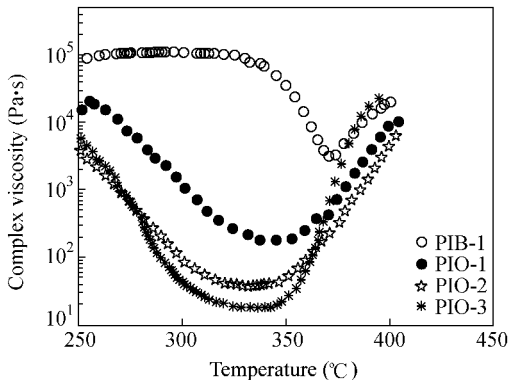


Fig. 4 Complex viscosity curves of PI oligomers

PIB-1 低聚物熔体粘度随温度的变化比较复杂,在测试初始阶段 PIB-1 低聚物熔体并没有随着温度的升高而出现明显下降,这是由于低聚物

结晶造成熔体粘度较高,不能与测试的平板间形成完全的接触,此时处于测试的不稳定阶段^[16],当温度继续升高时低聚物与测试平板间形成良好的接触,熔体粘度随着温度的升高而下降,结晶部分开始熔融,出现粘度最低值的温度在 372℃ 左右,然后随着温度继续升高,苯乙炔基固化交联反应导致体系熔体粘度快速升高的因素占据主导地位,体系的熔体粘度上升,苯乙炔基的固化交联反应比较复杂,确切的机理还在探讨中,主要可能的途径是苯乙炔基通过扩链反应形成多烯结构,然后进一步反应形成交联结构。

PIO 低聚物的熔体粘度随温度的变化趋势比较简单,在开始阶段随着温度的上升粘度快速下降,而后在粘度较低的区间出现小的平台期,这是由于两个相对的趋势共同作用造成的,一个是温度上升粘度下降的趋势,一个是苯乙炔基发生扩链交联反应导致粘度上升的趋势,随后扩链交联反应导致粘度上升占据主导地位,树脂的熔体粘度快速增加^[17-18]。此外随着 PIO 低聚物中柔性单体 1,3,4-APB 含量的增加,熔体粘度不断下降,PIO-1、2 和 3 的最低熔体粘度分别为 200 Pa·s、40 和 20 Pa·s,而 PIB 低聚物的最低熔体粘度在 3000 Pa·s 以上,无定形的 PIO 低聚物具有更优异的成型工艺性能。

聚酰亚胺低聚物一定温度下的熔体粘度稳定性对于其成型工艺性能是非常重要的,我们对 PIO-2 低聚物高温下的熔体稳定性进行了测试,如图 5 和 6 所示,测试条件为从 250℃ 以 4 K/min 的速度分别升温到 270 和 300℃,然后恒温 2 h 后升温到 371℃。PIO-2 低聚物在 270℃ 恒温过程中的起始粘度为 750 和 2900 Pa·s,在 300℃ 恒温过程中的起始粘度为 11 和 3500 Pa·s,苯乙炔基在上述温度下虽然发生了一定程度的扩链交联反应导致熔体粘度升高,但低聚物仍表现出较低的熔体粘度和较好的熔体粘度稳定性,显示良好的成型工艺性能,同时随着恒温温度的升高,苯乙炔基扩链交联反应速度增加。让我们比较意外的是低聚物在 270 和 300℃ 恒温过程的最终熔体粘度差别不大(2900 和 3500 Pa·s),在进一步升温过程中出现熔体粘度最低点的温度相近(340℃),但是熔体粘度的最低值差别很大(80 和 1400 Pa·s),原因尚不清楚。

2.3 聚酰亚胺树脂固化后的性能

PI 低聚物在红外测试时,2214 cm^{-1} 处有苯乙

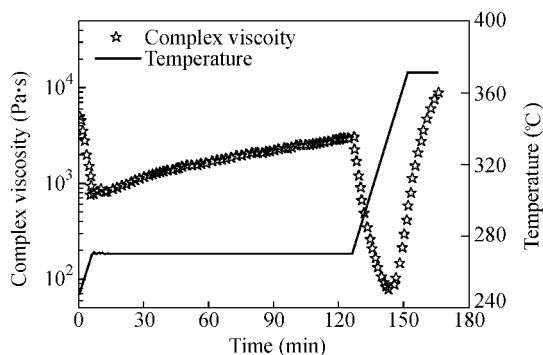


Fig. 5 Complex viscosity stability of PIO-2 at 270℃

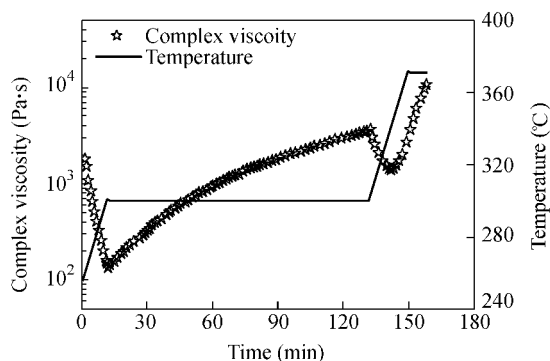


Fig. 6 Complex viscosity stability of PIO-2 at 300℃

炔基明显的特征吸收峰,而在 371℃ 固化后该特征吸收峰完全消失,但是由于该特征吸收峰不是很强,难以利用该峰定量研究苯乙炔基的固化交联反应。

图 7 是树脂固化后的 TGA 曲线,PIB-1、PIO-1、PIO-2 和 PIO-3 树脂的 5% 热失重温度分别为 588、578、567 和 552℃,显示了非常优异的耐热稳定性,由刚性 BPDA 制备的树脂具有更好的耐热稳定性,而随着 PIO 树脂中多醚键二胺单体 1,3,4-APB 含量的增加,树脂的热失重温度降低。表 2 列出了固化后树脂的热性能,PIB-1 树脂的玻璃化转变温度($\tan\delta$)较之 PIO-1 树脂高出 30℃,而

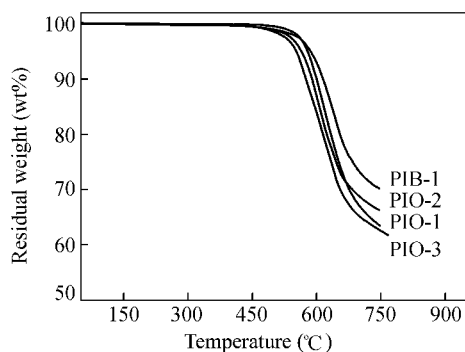


Fig. 7 TGA curves of cured PI resins

Table 2 Thermal properties of cure resins

Samples	T_g (°C) by DMA		T_g (°C) by DSC
	G''^a	T_g /°C	
PIB-1	286	312	288
PIO-1	256	281	258
PIO-2	235	260	238
PIO-3	222	243	233

在 PIO 系列树脂中随着 1,3,4-APB 含量的增加,树脂的玻璃化转变温度由 281℃降至 243℃.

此外我们对 PIO 树脂模压件的力学性能进行了测定,主链组成中二胺单体的配比对力学性能的影响很小,树脂表现出较为优异的力学性能,尤其是较高的断裂伸长率,苯乙炔基热固性聚酰亚胺高的断裂伸长率与苯乙炔基在固化交联反应过程中发生明显的扩链反应有关^[19],典型 PIO-2 树脂的拉伸强度为 102 MPa,弹性模量在 1.8 GPa,断裂伸长率 10.2%,弯曲强度在 142 MPa,弯曲模量 3.1 GPa.

综上所述,我们使用 3,3',4,4'-二苯醚四酸二酐(ODPA)、3,3',4,4'-联苯四酸二酐(BPDA)、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯(1,3,4-APB)、3,4'-二氨基

二苯醚(3,4'-ODA)和反应性封端剂 4-苯乙炔苯酐(4-PEPA)合成了设计分子量为 5000 的系列苯乙炔基封端的聚酰亚胺低聚物 PIB 和 PIO,低聚物产率在 96% 以上.研究结果表明由刚性规整 BPDA 合成的 PIB 低聚物具有一定的结晶性,由 OPDA 合成的 PIO 低聚物是无定形的. PIB 低聚物由于较强的结晶性使其熔体粘度较高,结晶部分的熔融温度与苯乙炔基固化交联温度相近;PIO 低聚物具有较低的熔体粘度,苯乙炔基封端剂在 270~300℃的高温下虽发生了一定程度的扩链交联反应,但在该温度范围内仍显现出较好的熔体粘度稳定性,此外随着主链中柔性结构单元比例的提高,低聚物的熔体粘度降低.在 371℃固化后的 PI 树脂均具有良好的耐热稳定性,5% 热失重温度在 550℃以上. DMA 测试结果表明基于刚性规整 BPDA 的 PIB 树脂玻璃化转变温度高达 312℃;随着刚性链段的增加,PIO 树脂的玻璃化转变温度由 243℃上升到 281℃.此外 PIO 树脂模压件具有良好的力学性能尤其是高的断裂伸长率(>10%).

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 Ding M X. Prog Polym Sci,2007,32 623 ~ 668

4 Yang Jintian(杨金田),Huang Wei(黄卫),Zhou Yongfeng(周永丰),Yan Deyue(颜德岳). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2006,(3) 235 ~ 239

5 Yang J T,Jia B,Huang W,Zhou Y F,Yan D Y. Chinese J Polym Sci,2007,25(4) 409 ~ 417

6 Bryant R G,Jensen B J,Hergenrother P M. J Appli Polym Sci,1996,59(8) 1249 ~ 1254

7 Smith J G Jr,Connell J W,Hergenrother P M. Polymer,1997,38(18) 4657 ~ 4665

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

9 Hergenrother P M. Journal of Advanced Materials,1999,35(1) 30 ~ 32

10 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

11 Chen Jiansheng(陈建升),Qu Ximing(曲希明),Fan Lin(范琳),Zuo Hongjun(左红军),Sun Hongjie(孙宏杰),Yang Shiyong(杨士勇). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2007,(6) 519 ~ 523

12 Zuo H J,Chen J S,Hu A J,Fan L,Yang S Y. Eur Polym J,2007,43(9) 3892 ~ 3903

13 Jeon J Y,Tak T M. J Appli Polym Sci,1996,61(2) 371 ~ 382

14 Smith J G Jr,Connell J W,Hergenrother P M. Journal of Composite Materials,2000,34(7) 614 ~ 628

15 Li Y T,Morgan R J. J Appl Polym Sci,2006,101(6) 4446 ~ 4453

16 Hou T H,Wilkinson S P,Johnston N J,Schneider T L. High Performance Polymers,1996,8(4) 491 ~ 505

17 Fang X M,Xie X Q,Simone C D,Steven M P,Scola D A. Macromolecules,2000,33(5) 1671 ~ 1681

18 Hou T H. J Applied Polym Sci,2006,100(4) 3212 ~ 3221

19 Hinkley J A,Jensen B J. High Performance Polymers,1996,8(4) 599 ~ 605

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF 4-PHENYLETHYNYLPHTHALIC ANHYDRIDE TERMINATED OLIGOIMIDES AND POLYIMIDES

CHEN Jiansheng, ZUO Hongjun, HE Guanjun, FAN Lin, YANG Shiyong

(Laboratory of Advanced Material, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Thermosetting phenylethynyl terminated polyimides are well known for their super thermo-oxidative stability and excellent toughness, and have been widely used in aerospace area. PETI-5 (PhenylEthynyl Terminated Imide-5) developed by NASA is the state-of-art of this type polyimides, while it is a semi-crystalline polyimide with melting temperature of 353 °C near the crosslinking temperature of phenylethynyl groups, which made it difficult for PETI-5 to fabricate complex shape parts. In the pursuit of novel phenylethynyl terminated polyimides with high melt processability, researchers have developed several polyimides by introduction of fluorine groups and twisty structures. In this paper, a series of oligoimides (PIO) with calculated molecular weight of 5000 were prepared using flexible dianhydride of 4,4'-oxydiphthalic anhydride (ODPA), and mixtures of two diamines of 1,3-bis(4-aminophenoxy) benzene (1,3,4-APB) and 3,4'-oxydianiline (3,4'-ODA) in the presence of 4-phenylethynylphthalic anhydride (4-PEPA) as endcapping agent in order to enhance the processability. In addition, oligoimides (PIB) using 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride (s-BPDA) were also prepared for comparison. Effects of the kind of dianhydride and diamine on their properties and melt processabilities were systematically investigated. Experimental results indicated that PIO was amorphous in nature, and exhibited low melt viscosity and high melt viscosity stability at elevated temperatures, and with the increase of the content of 1,3,4-APB the melt viscosity decreased correspondingly. The PIB is semi-crystalline in nature and exhibited high melt viscosity at elevated temperatures, meanwhile, the melt temperature of PI-B was close to the cure temperature of phenylethynyl groups, which reduced the processability. The molecular weight-controlled oligoimides could be thermally cured at 371 °C to yield thermosetting polyimides by polymer chain extension and crosslinking of phenylethynyl groups. All cured resins showed good thermal stability with 5% weight loss temperature of > 500 °C, and high glass transition temperatures of > 243 °C. In addition, with the increase of the content of 1,3,4-APB, the glass transition temperatures of PIO cured resin decreased from 281 to 243 °C. PIO-2 cured resin also exhibited good mechanical properties with tensile strength of 102 MPa, tensile modulus of 1.8 GPa, high break elongation of 10%, flexural strength of 142 MPa and flexural modulus of 3.1 GPa.

Keywords Polyimide, 4-Phenylethynylphthalic anhydride, Thermal property, Rheological property