

异构化对二苯醚二酐/二苯醚二胺聚酰亚胺结晶行为的影响^{*}

张 敏^{1,2} 赵桂艳^{1,2} 王 震¹ 姜 伟¹ 高连勋¹ 丁孟贤^{1**}

(¹中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

(²中国科学院研究生院 北京 100049)

摘 要 合成了一系列基于 4,4'-ODPA, 3,4'-ODPA 以及 3,3'-ODPA 3 种异构二苯醚二酐单体的异构聚酰亚胺,以苯酐(PA)作为封端剂来控制分子量.用 DSC 和 WAXD 为主要手段研究了这几种异构聚酰亚胺的结晶行为.研究发现聚酰亚胺 4,4'-ODPA/ODA(二苯醚二胺)在分子量较低的情况下能够在热处理,退火或剪切作用下结晶.并且升高热处理温度和延长热处理时间有利于结晶的完善,在玻璃化温度以上施加剪切能够加速聚酰亚胺的结晶.而对于其他的两种异构体 3,4'-ODPA/ODA 以及 3,3'-ODPA/ODA 无论是经过热处理还是施加外力剪切都未能使其结晶.

关键词 聚酰亚胺, 结晶, 异构二酐, 异构体

聚酰亚胺是一类综合性能优异的耐高温高分子材料,它拥有广泛的应用领域,可以用作薄膜,高性能工程塑料,胶粘剂,光刻胶以及先进复合材料基体树脂等等^[1~4].

大部分聚酰亚胺被认为是无定形的聚合物,但事实上有一些聚酰亚胺在分子量较低的情况下是可以结晶的.而这种分子量范围正是使某些聚酰亚胺获得可注射成型所要求的,因此研究聚酰亚胺的结晶行为具有重要的现实意义.在聚酰亚胺材料中引入结晶可以提高材料的热稳定性,耐溶剂性以及抗辐射性,还可以使材料在 T_g 以上温度也能保持一定的机械性能^[1,5~7].此外,当将结晶聚合物用于某些关键场合时,要事先对材料的结晶行为有充分的了解,比如,当作为电缆绝缘材料时,则要考虑在使用过程中,尤其在热及环境作用下有可能诱导结晶,过大的结晶度会使材料变脆.所以从实际使用的角度出发,对高性能聚合物结晶动力学研究是很重要的^[1].在早期关于聚酰亚胺结晶性的研究主要集中在 LARC-TPI 和 NEW-TPI 系列上^[8~12],Cheng 等报道了基于 3,3',4,4'-二苯醚二酐(4,4'-ODPA)和长链脂肪族二胺聚酰亚胺的结晶动力学及结晶形态的研究^[13~15].近期,聚酰亚胺的结晶性研究主要集中于长链的三苯二醚二胺聚酰亚胺上^[5~7,15~19].除了 PMDA/ODA 以外对短链 ODA 聚酰亚胺结晶性的研究却

很少见^[20~22].人们一般认为聚酰亚胺 4,4'-ODPA/ODA 为无定形聚合物,然而这种无定形的聚合物在比浓对数粘度小于 0.5 dL/g 时却呈现出明显的结晶性.早期俄国人曾经报道过 4,4'-ODPA/ODA 拉伸纤维的结晶形态^[23],但是对于 4,4'-ODPA/ODA 粉末或薄膜的结晶性却鲜见报道.近年来异构聚酰亚胺的研究引起了研究者的广泛兴趣,因为异构的聚酰亚胺表现出不同的物理化学性质,比如由 3,4'-二酐得到的聚酰亚胺比由 4,4'-二酐得到的聚合物具有更高的玻璃化转变温度 T_g ,较低的熔体粘度以及较好的溶解性等等^[2].但是至今为止鲜见涉及异构聚酰亚胺结晶性研究的报道.

本文主要报道了以苯酐封端的 4,4'-ODPA/ODA/PA 聚酰亚胺的结晶行为.还详细研究了退火温度、退火时间,分子量及外力场剪切等因素对其结晶性的影响.此外还对其异构体 3,4'-ODPA/ODA/PA 和 3,3'-ODPA/ODA/PA 的形态进行了研究.DSC 和 WAXD 被用作结晶性研究的主要手段.

1 实验部分

1.1 原料和仪器

2,3',3,4'-二苯醚二酐(3,4'-ODPA)和 2,2',3,3'-二苯醚二酐(3,3'-ODPA)均为实验室自

^{*} 2007-05-31 收稿,2007-07-19 修稿;国家自然科学基金(基金号 50333030),国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 G2003CB615604 和 2003CB615704)资助项目;^{**} 通讯联系人,E-mail: mxding@ciac.jl.cn

制^[24], 4,4'-ODPA 购于上海树脂所, 使用前真空升华, 3 种异构二酐单体的化学结构式见图 1; 二苯醚二胺 ODA 及苯酐使用前升华; *N,N*-二甲基乙

酰胺(DMAc), 使用前干燥处理. 其余试剂均为分析纯, 用前经提纯处理.

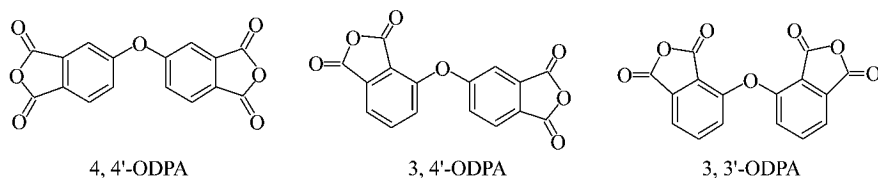


Fig. 1 Chemical structures of isomeric dianhydrides

比浓对数粘度采用乌氏(Ubbelohde)粘度计在 30℃ 以间甲酚为溶剂配成浓度为 0.5 g/dL 的溶液来测定; 示差扫描 DSC, 热重分析 TGA 采用 Perkin-Elmer 系列热分析仪测定; 广角 X-射线(WAXD)采用日本的 Rigaku max 2500 V PC X-ray 仪测定; 剪切采用 Linkam CSS-450 高温光学剪切台实现. DSC 在 N_2 流中测定, 升温速率为 20 K/min; TGA 在空气和氮气中测定, 升温速率均为 10 K/min.

1.2 异构聚酰亚胺的合成

所有的异构聚酰亚胺均采用传统的两步法合成, 苯酐为封端剂来控制分子量. 在室温把称好的二酐粉末在搅拌下加入到二胺的 DMAc 溶液中, 搅拌 4 h 左右得到固含量为 10% 左右的聚酰胺酸溶液, 之后加入封端剂苯酐, 继续搅拌 20 h 得到苯酐封端的聚酰胺酸溶液. 接着加入一定量的乙

酸酐及三乙胺进行化学亚胺化, 大约反应 20 h 后在乙醇中沉淀, 所沉淀出的聚酰亚胺粉末用乙醇在索氏提取器中萃取后真空 200℃ 热处理 1 h 得到聚酰亚胺样品, 称为初始样品.

2 结果及讨论

2.1 异构聚酰亚胺的合成

如图 2 所示, 所有的聚酰亚胺均采用传统的两步法合成, 即先由二酐和二胺在 DMAc 中缩聚, 生成以苯酐封端的聚酰胺酸溶液, 后经化学酰亚胺化得到目标聚合物. 在制备聚酰亚胺 3,4'-ODPA/ODA/PA 和 3,3'-ODPA/ODA/PA 时为了抑制环状低聚物的生成, 聚酰胺酸溶液的初始固含量控制在 40% 左右, 然后渐渐稀释至 10%. 通过控制封端剂苯酐的比例制得了一系列具有不同分子量的聚合物.

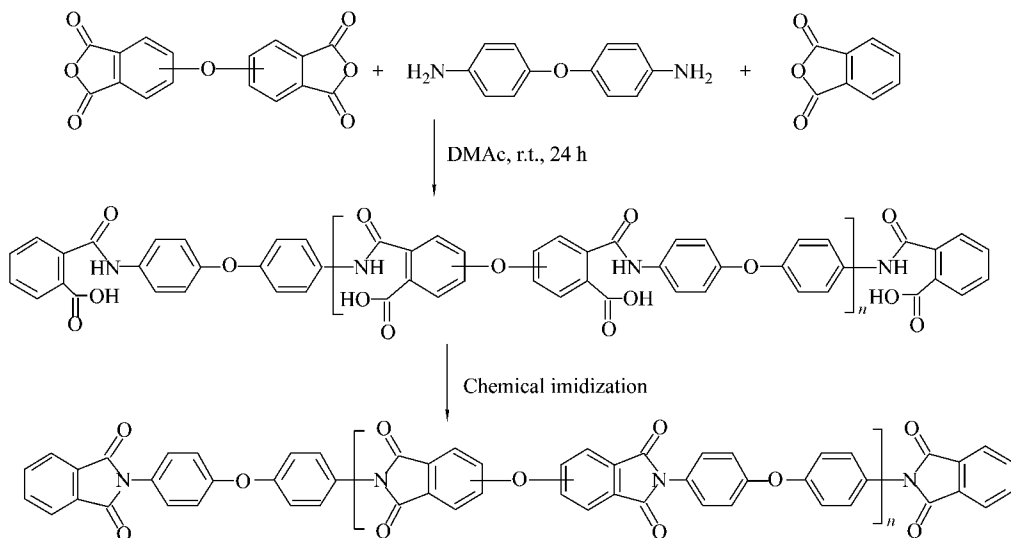


Fig. 2 Synthesis of isomeric polyimides

2.2 异构聚酰亚胺的热及热氧化稳定性

由表 1 给出的 TGA 数据显示这 3 种异构聚酰亚胺无论在空气中还是氮气条件下 5% 热失重

温度都在 500℃ 以上, 这表明其较高的热及热氧化稳定性. 对于这 3 种由苯酐封端的较低分子量的聚酰亚胺, 3,3'-位异构体拥有最高的玻璃化转

变温度,而 4,4'-位最低,这与我们所报道的不加封端剂的高分子量异构聚酰亚胺的玻璃化转变温度的变化规律一致^[2].

Table 1 Some properties for the isomeric polyimides				
Polymer	η_{inh} (dL/g)	T_g ($^{\circ}C$)	$T_{5\%}$ ($^{\circ}C$)	
			Air	Nitrogen
4,4'-ODPA/ODA/PA	0.48	247	538	545
3,4'-ODPA/ODA/PA	0.48	274	532	537
3,3'-ODPA/ODA/PA	0.47	282	536	544

2.3 聚酰亚胺 4,4'-ODPA/ODA/PA 的结晶行为

如图 3 所示,未经处理的初始样品(比浓对数粘度为 0.48 dL/g)的 WAXD 呈现出典型的弥散峰,说明这种聚酰亚胺粉末在常温下为无定形聚合物.从图 4 发现经过 DSC 第一次升温扫描,玻璃化转变 a 之后出现了一个弱而宽的放热峰 b,紧接着是两个较弱的吸热峰 c 和 d. 307 $^{\circ}C$ 附近的 B 峰可能是由于在升温过程中的进一步酰亚胺化放热而引起的, 332 $^{\circ}C$ 附近的 c 峰和 365 $^{\circ}C$ 附近的 d 峰可归因于一种或多种不完善的晶粒在升温过程中熔融吸热,我们推测这些小的晶粒可能来源于两部分,一是本来就存在于样品中的,由于晶粒尺寸较小或含量较少而没被 WAXD 检测出来;另外一种可能是在升温过程中形成的.在接下来的降温过程中则只出现了一个玻璃化转变.经过第二次升温 and 降温扫描之后其 DSC 曲线中除了玻璃化转变之外没有发现其它任何的热转变,这说明那些小的晶粒在第一次升温过程中已完全熔融,而在随后的处理过程中并没有再结晶出来.

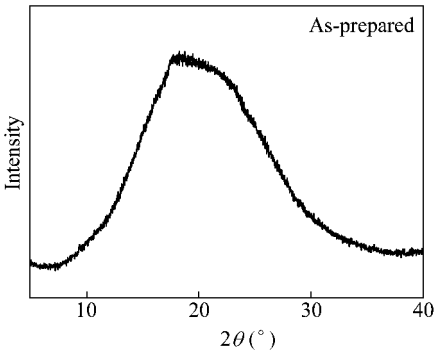


Fig. 3 WAXD curve for as-prepared 4,4'-ODPA/ODA/PA with the inherent viscosity of 0.48 dL/g

为了弄清楚聚酰亚胺 4,4'-ODPA/ODA/PA 的结晶行为,根据初始样品的 DSC 扫描曲线选择几个具有代表性的温度点对样品进行等温热处理.初始样品分别在 260,300,330,350 和 370 $^{\circ}C$ 等

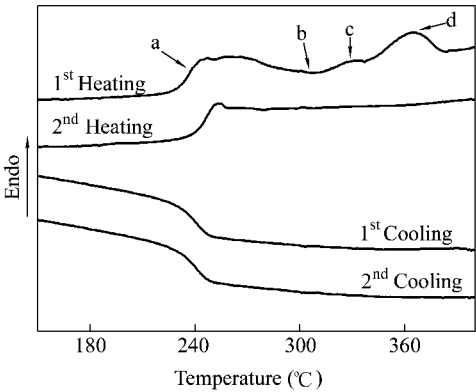


Fig. 4 DSC scans for as-prepared 4,4'-ODPA/ODA/PA with the inherent viscosity of 0.48 dL/g

温热处理 50 min 后,对热处理后的样品进行广角 X-射线表征.由图 5 发现在 300,330,350 及 370 $^{\circ}C$ 热处理 50 min 之后谱图上出现了多个强度不等的衍射峰,处理温度越高衍射峰越尖锐,但峰形却保持不变,说明在不同温度处理所得到样品的晶型保持不变.在 260 $^{\circ}C$ 处理则得到与初始样品相似的弥散峰,这说明在 T_g 附近热处理对聚酰亚胺的结晶性影响不大.热处理后的样品经 DSC 升温扫描,从图 6 发现 260 $^{\circ}C$ 热处理样品的 DSC 曲线与初始样品的相似,其 T_g 以上部分的放大曲线见图 6 的插入部分,同样呈现出多个弱的转变峰,在 300,330 $^{\circ}C$ 热处理的 DSC 曲线上分别出现两个较明显的结晶熔融峰,主峰的强度随着热处理温度的升高而增强并且峰的位置向高温移动,在 350,370 $^{\circ}C$ 热处理后则逐渐变为单个较强的熔融峰,其熔点分别位为 372 和 380 $^{\circ}C$ 左右.这说明聚酰亚胺 4,4'-ODPA/ODA/PA 在较低的温度下生成了一系列完善程度不同的结晶,而高温更有利于其结晶的完善.

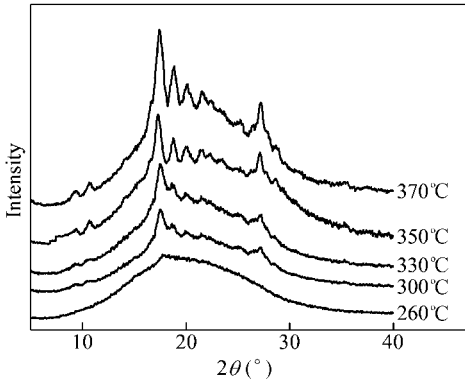


Fig. 5 WAXD patterns of 4,4'-ODPA/ODA/PA annealed for 50 min at various temperature

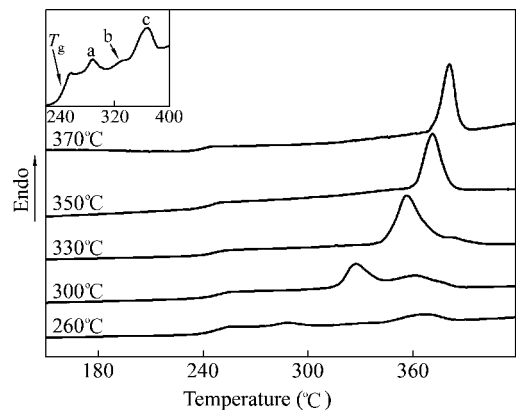


Fig. 6 DSC comparison curves of 4,4'-ODPA/ODA/PA annealed for 50min at various temperatures

根据上述实验结果,选择在 370℃ 来考察时间对聚酰亚胺 4,4'-ODPA/ODA/PA 结晶性的影响.分别把样品在 370℃ 等温热处理不同的时间后退火至室温.图 7 和 8 所示为 WAXD 和 DSC 表征曲线,从图 7 可以看出,在 370℃ 等温处理不同的时间都能得到多个尖锐的衍射峰,且峰形相似.从图 8 所示的 DSC 扫描曲线上能明显看出随着热处理时间的延长,其结晶熔融峰增强,所对应的熔融焓值列于表 2,很显然热处理时间越长熔融吸收的热越多,这说明延长热处理的时间有助于结晶的完善,其所对应的熔点向高温稍有移动.

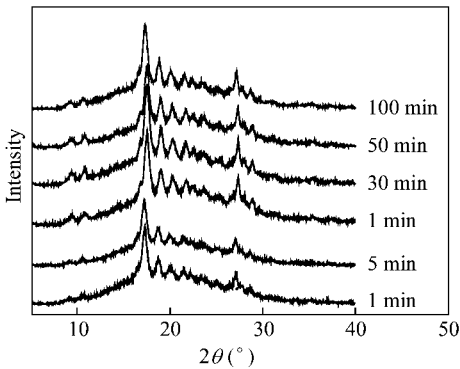


Fig. 7 WAXD curves for 4,4'-ODPA/ODA/PA annealed at 370℃ for different time

Table 2 DSC data for 4,4'-ODPA/ODA/PA annealed at 370℃ for different time

Time (min)	1	5	10	30	50	100
T_m (°C)	376.7	378.7	379.3	381.2	382.5	388.1
ΔH_m (J/g)	18.5	21.5	25.6	29.8	31.8	35.3

众所周知,分子量对聚合物的结晶性具有重要的影响.我们通过控制封端剂苯酐的用量合成了一系列具有不同分子量的聚酰亚胺 4,4'-ODPA/

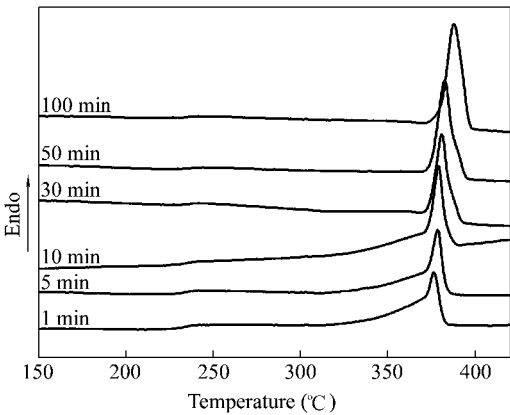


Fig. 8 DSC scans for 4,4'-ODPA/ODA/PA annealed at 370℃ for different time

ODA/PA.将具有不同比浓对数粘度的 4,4'-ODPA/ODA/PA 初始样品分别在 370℃ 等温热处理 50 min,对热处理后的聚酰亚胺样品进行 WAXD 以及 DSC 表征.由图 9 的 WAXD 曲线可知,比浓对数粘度为 0.34 dL/g 的样品呈现出非常尖锐的衍射峰,随着比浓对数粘度的增加衍射峰的强度减弱,而衍射峰的位置却没有随着分子量的不同而改变,当比浓对数粘度为 0.64 dL/g 时聚酰亚胺 4,4'-ODPA/ODA/PA 只显示出较弱的衍射峰,而比浓对数粘度为 1.1 dL/g 的聚合物只表现出宽的弥散峰,这说明聚酰亚胺在分子量较低时容易结晶,随着分子量的增加其结晶性变弱,而比浓对数粘度为 1.1 dL/g 的 4,4'-ODPA/ODA/PA 则已经为完全无定形的聚合物.可能的解释是当分子量较高时,其较高的本体粘度阻碍了分子链的运动,从而不利于分子链间的有序化再排列.图 10 所示的 DSC 扫描曲线同样表明低分子量的聚合物有利于形成较完善的结晶.

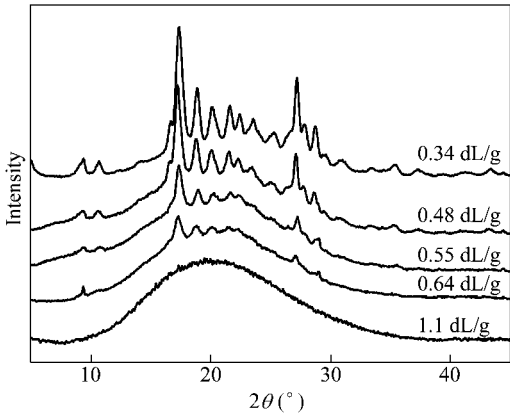


Fig. 9 WAXD patterns for 4,4'-ODPA/ODA/PA with different molecular weight annealed at 370℃ for 50 min

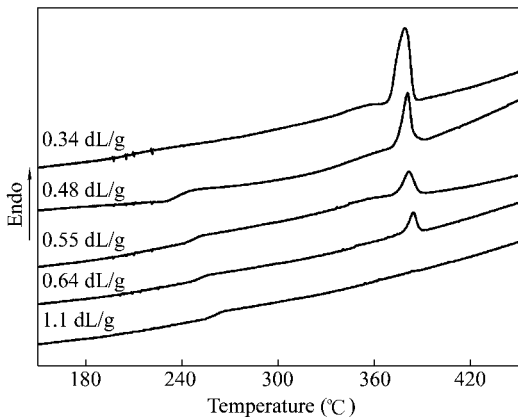


Fig. 10 DSC scans for 4,4'-ODPA/ODA/PA with different molecular weight annealed at 370°C for 50 min

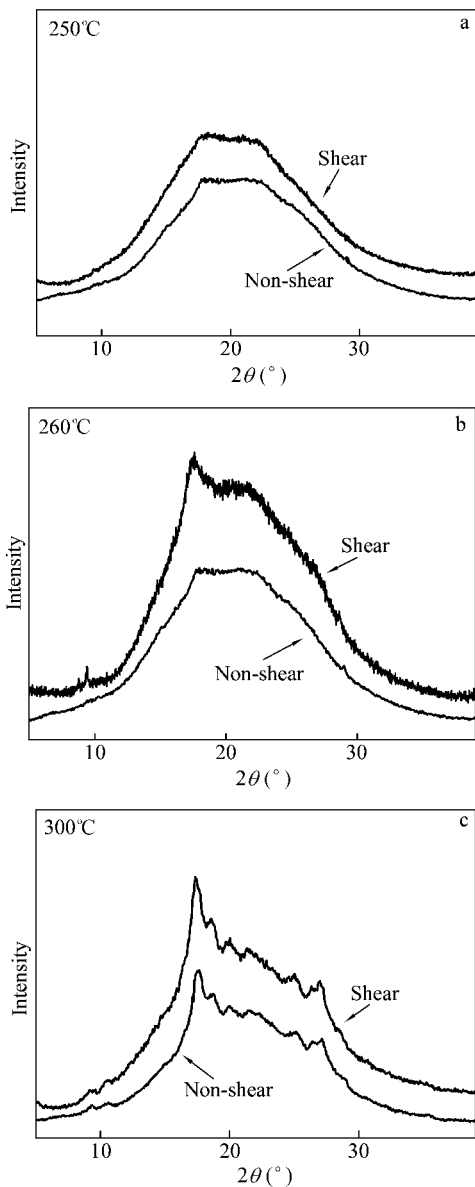


Fig. 11 Comparative WAXD results of sheared and non-sheared 4,4'-ODPA/ODA/PA at (a) 250°C, (b) 260°C and (c) 300°C for 100 min

此外我们还研究了外力场剪切对聚酰亚胺结晶性的影响,由于实验条件的限制,主要探索 T_g 附近剪切对结晶性的影响. 分别在 250, 260 和 300°C 下以 2 s^{-1} 的剪切速率对 4,4'-ODPA/ODA/PA 聚酰亚胺进行 100 min 的剪切. 图 11 所示为剪切前后样品的 WAXD 表征,很明显在 250°C 剪切前后几乎没有任何改变,而在 260 和 300°C 剪切之后衍射峰的强度有所增强,但是增强的幅度很小,图 12 所示的 DSC 曲线表明,4,4'-ODPA/ODA/PA 在剪切前后的热转变并没有较大的差异. 这说明在 T_g 之上剪切确实可以加速聚酰亚胺的结晶性,但是剪切的效果并不明显.

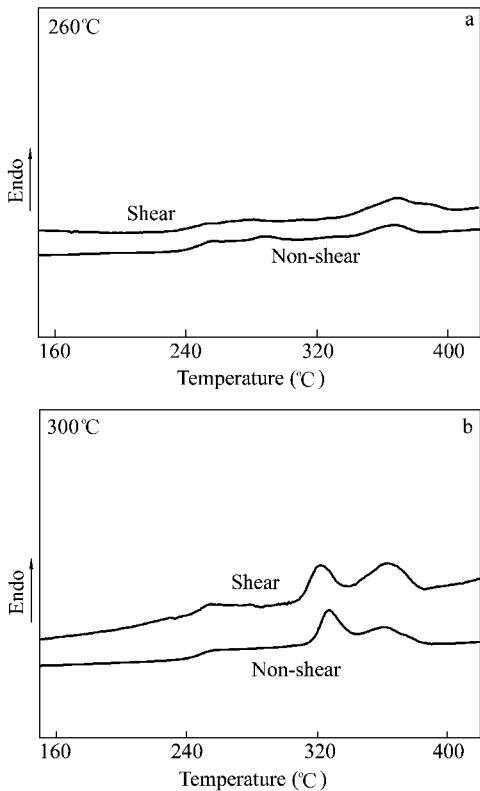


Fig. 12 Comparative DSC scans of sheared and non-sheared 4,4'-ODPA/ODA/PA at (a) 260°C and (b) 300°C each for 100 min

2.4 异构聚酰亚胺 3,4'-ODPA/ODA/PA 和 3,3'-ODPA/ODA/PA 的结晶性

3 种异构聚酰亚胺在结构上的差异只是二酐部分柔性 O 原子的连接位次的不同,我们已经报道过这种结构上的微小差异对聚酰亚胺的 T_g , 溶解性,熔体粘度等多方面都有很大的影响(异构效应)^[1,2] 为了使研究结果具有可比性,合成了与 4,4'-ODPA/ODA/PA 具有可比比浓对数粘度的聚酰亚胺 3,4'- 和 3,3'-ODPA/ODA/PA. 发现 3,4'- 和 3,3'-ODPA/ODA/PA 的初始样品与 4,4'-ODPA/ODA/

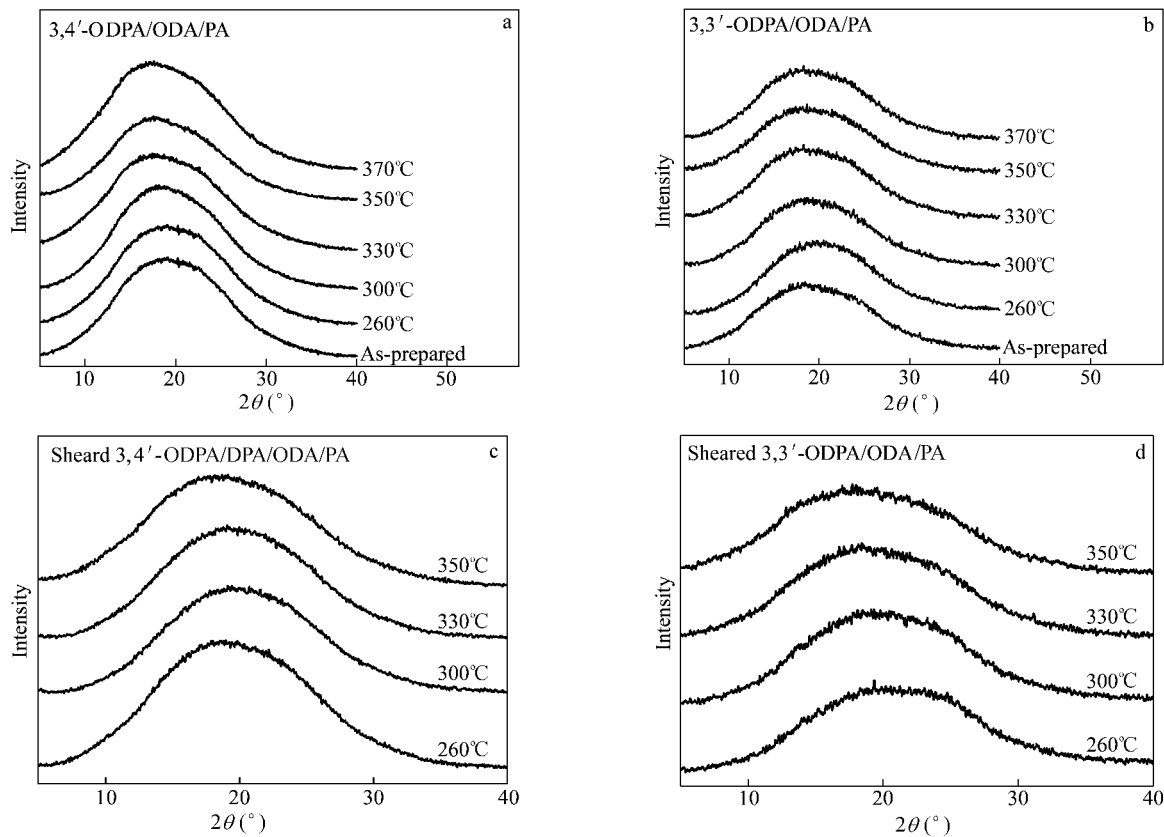


Fig. 13 WAXD patterns for isomeric polyimides
a) 3,4'-ODPA/ODA/PA ; b) 3,3'-ODPA/ODA/PA annealed at various temperature for 50 min ; c) 3,4'-ODPA/ODA/PA ; d) 3,3'-ODPA/ODA/PA
sheared at various temperature for 100 min

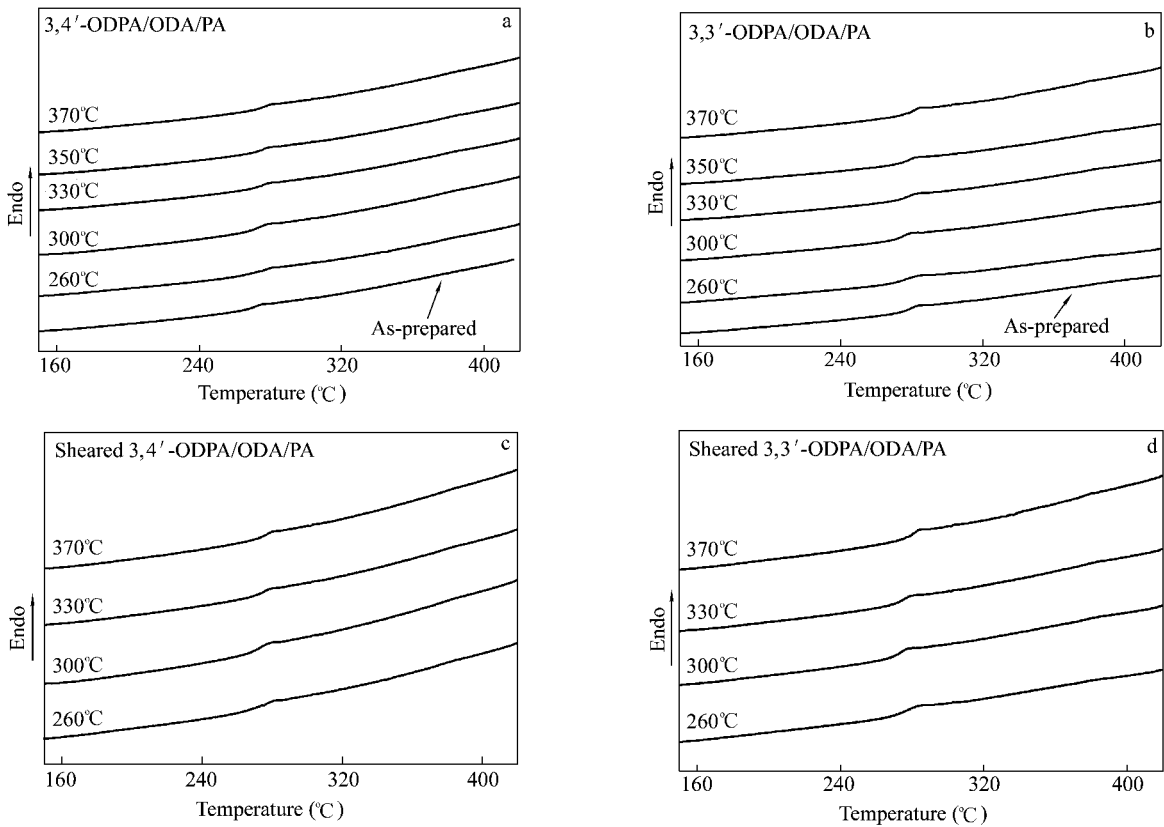


Fig. 14 DSC curves for isomeric polyimides
a) 3,4'-ODPA/ODA/PA ; b) 3,3'-ODPA/ODA/PA annealed at various temperature for 50 min ; c) 3,4'-ODPA/ODA/PA ; d) 3,3'-ODPA/ODA/PA
sheared at various temperature for 100 min

PA 的一样,都表现为无定形的聚合物,其 WAXD 及 DSC 曲线见图 13 和 14.把聚酰亚胺 3,4'- 和 3,3'-ODPA/ODA/PA 的初始样品同样分别在 260,300,330,350,370℃等温热处理 50 min,其表征结果显示热处理后的这两种异构聚酰亚胺依然为完全无定形的聚合物.而把这两种异构聚酰亚胺分别在不同的温度施加剪切 100 min,其 WAXD 及 DSC 扫描曲线表明这两种异构聚酰亚胺仍然保持无定形.由此可知聚酰亚胺 3,4'- 和 3,3'-ODPA/ODA/PA 由于分子链的弯曲程度比 4,4'-ODPA/ODA/PA 大,使其很难结晶.由这个结果说明,聚酰亚胺 4,4'-ODPA/ODA 虽然具有很好的性能,但由于在分子量降低到一定程度后出现较大的结晶

倾向,难以用注射成型得到高性能的制品,如果采用 3,4'-或 3,3'-ODPA/ODA 则应该可以进行注射成型.

综上所述,4,4'-ODPA/ODA/PA 在加热或剪切过程中可以结晶,并且升高热处理温度或延长热处理时间有利于结晶的完善.分子量的大小对聚合物的结晶性影响很大,分子量较低的聚合物很容易在热处理过程中结晶,而随着分子量的增大结晶变难.外力场剪切确实能加速聚合物的结晶,但是剪切的作用并不明显.异构的 3,4'- 和 3,3'-ODPA/ODA/PA 聚酰亚胺无论是用热处理还是在剪切作用下都很难结晶.

REFERENCES

1 Ding Mengxian(丁孟贤). Poyimides Chemistry, Relationship between Structure and Properties and Materials(聚酰亚胺 化学、结构与性能的关系及材料). Beijing(北京) Science Press(科学出版社),2006.5 ~ 299

2 Ding M X. Progress in Polymer Science,2007,32 623 ~ 668

3 Takekoshi T. Polyimide Fundaments and Applications. In Ghosh M K, Mittal K L, eds. New York Marcel Dekker,1996.7 ~ 48

4 Xia Aixiang(夏爱香), Li Guanghua(吕光华), Qiu Xuepeng(邱雪鹏), Ding Mengxian(丁孟贤), Gao Lianxun(高连勋). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2007,(3) 623 ~ 668

5 Kreuz J A, Hsiao B S, Renner C A, Goff D L. Macromolecules,1995,28 6926 ~ 6930

6 Srinivas S, Caputo F E, Graham M, Gardner S, Davis R M, McGrath J E, Wilkes G L. Macromolecules,1997,30 1012 ~ 1022

7 Ratta V, Ayambem A, McGrath J E, Wilkes G L. Polymer,2001,42 6173 ~ 6186

8 Wang J, DiBenedetto A T, Johnson J F, Huang S J, Cercena J L. Polymer,1989,30 718 ~ 721

9 Hou T H, Wakelyn N T, St Clair T H. J Appl Polym Sci,1988,36 1731 ~ 1739

10 Don K B, Wilkes G L. Polymer,1994,35 5672 ~ 5677

11 Muellerleile J T, Risch B G, Rodrigues D E, Wilkes G L, Jones D M. Polymer,1993,34 789 ~ 806

12 Hsiao B S, Sauer B B, Biswas A. J Polym Sci Part B Polym Phys,1994,32 737 ~ 747

13 Cheng Z D, Herberer D P, Lien H S, Harris F W. J Polym Sci, Polym Phys Edn,1990,28 655 ~ 674

14 Heberer D P, Cheng Z D, Barlay J S, Lien S H S, Bryant R G, Harris F W. Macromolecules,1991,24 1890 ~ 1898

15 Cheng Z D, Herberer D P, Janimak J J, Lien H S, Harris F W. Polymer,1991,32 2053 ~ 2059

16 Graham M J, Srinivas S, Ayambem A, Rataa V, Wilkes G L, McGrath J E. Polym Prepr,1997,38 306 ~ 307

17 Ratta V, Ayambem A, Young R, McGrath J E, Wilkes G L. Polymer,2000,41 8121 ~ 8138

18 Hsiao B S, Kreuz J A, Cheng Z D. Macromolecules,1996,29 135 ~ 142

19 Srinivas S, Graham M J, Brink M H, Gardener S, Davos R M, McGrath J E, Wilkes G L. Polym Engng Sci,1996,36 1928 ~ 1940

20 Ojeda J, Martin D. Macromolecules,1993,26 6557 ~ 6565

21 Poon T W, Saraf R F, Silverman B D. Macromolecules,1993,26 3369 ~ 3374

22 Liu J, Cheng Z D, Harris F W. Macromolecules,1994,27 989 ~ 996

23 Kazaryan L G, Tsvanlon D Y, Ginsburg B M, Tuichiev S, Korzhavin L N, Frenkel S Y. Vysokomo Soedin A14,1972,5 1199 ~ 1206

24 Li Q X, Fang X Z, Wang Z, Gao L X, Ding M X. J Polym Sci Part A Polym Chem,2003,41 3249 ~ 3260

“ISOMERIC EFFECT” ON THE CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF POLYIMIDE FROM ODPA AND ODA

ZHANG Min^{1,2}, ZHAO Guiyan^{1,2}, WANG Zhen¹, JIANG Wei¹, GAO Lianxun¹, DING Mengxian¹

⁽¹⁾ State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

⁽²⁾ Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract The isomeric effects of dianhydride on the crystalline properties of polyimide were reported, it was a continuation of isomeric polyimides studies in our group. A series of molecular-weight-controlled isomeric polyimides powders based on three dianhydride isomers, 3,3',4,4'-oxydiphthalic dianhydride (4,4'-ODPA), 2,3',3,4'-oxydiphthalic dianhydride (3,4'-ODPA) and 2,2',3,3'-oxydiphthalic dianhydride (3,3'-ODPA), and 4,4'-oxydianiline (ODA) were prepared by traditional two-step method in DMAc, and phthalic anhydride (PA) was used as end-capper. Wide-angle X-ray diffraction (WAXD) and differential scanning calorimetry (DSC) were used to investigate the crystallization behavior of isomeric polyimides. The annealing temperature, annealing time, external force shearing and molecular weight effects on the crystallization of isomeric polyimides were studied. The results proved that 4,4'-ODPA/ODA-based polyimide powder was amorphous at room temperature and could crystallize during annealing or shearing process above T_g . The crystallization of 4,4'-ODPA/ODA-based polyimide was enhanced by increasing the annealing temperature and time, decreasing molecular weight or pushing shearing above T_g . Two melting endo-peaks appeared evidently when the annealing temperature was below 300°C. The two melting peaks tended to be close to each other with the increase of annealing temperature, and only one melting peak was found when annealing temperature reached 370°C. The higher melting temperature of 4,4'-ODPA/ODA-based polyimide was around 370 ~ 380°C, however, this polyimide was difficult to recrystallize once melted. This polyimide was annealed at 370°C for different times, the amorphous as-prepared samples had crystallized after annealing at 370°C only in 1 min, besides the crystallinity was increased with the increase of the annealing time, but no crystalline form change was found. The polyimide with low molecular weight was easy to crystallize. It can be seen that the polyimide with η_{inh} of 0.34 dL/g showed the highest endo-peak, the polyimide with the η_{inh} of 0.64 dL/g showed the smallest endo-peak, while the polyimide with the η_{inh} of 1.1 dL/g exhibited completely amorphous. Pushing shearing at 250, 260 and 300°C for 100 min with a shear rate of 2 s⁻¹ indicated that the shearing process indeed enhanced the crystallization of polyimide above 260°C, although the effect was not so obvious. While at 250°C or lower temperatures the shearing almost did not effect at all. The isomeric polyimides based on 3,4'-ODPA/ODA and 3,3'-ODPA/ODA were synthesized with the comparable inherent viscosity with 4,4'-ODPA/ODA. They were tested after the same treatment as we had did for 4,4'-ODPA/ODA, such as different annealing temperature, annealing time, shearing, etc., however, the two isomeric polyimides just as expected remained amorphous.

Keywords Polyimides, Crystallization, Isomeric dianhydride, Isomers