

聚酰亚胺 / 聚 N- 乙烯吡咯烷酮分子复合物的 合成和表征*

袁于民 吴美琰**

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘 要 由原位缩聚制备了刚性高分子聚酰亚胺(PI)和柔性基体聚 N- 乙烯吡咯烷酮(PVP)的分子复合物, 并由实验证明了中间体聚酰胺酸(PA)和聚 N- 乙烯吡咯烷酮大分子之间存在的酸- 碱相互作用. 这种相互作用促进了混溶性, 使聚酰亚胺能以分子水平或接近分子水平分散在聚吡咯烷酮的基体之中. 聚酰亚胺 / 聚 N- 乙烯吡咯烷酮分子复合物的薄膜呈透明性, 在整个组成范围内只有一个 T_g , 显示单相行为. 当 PI 含量 <20% 时, SEM 相片呈现均相形貌, 看不到 PI 微晶. 广角 X-ray 衍射图表明 PI 特征结晶峰消失, 和无定形的 PVP 完全混容. 当 PI 含量 >40%, SEM 显示有均匀分布的、棒状 PI 微晶存在.

通过分子复合, 即使 PI 含量为 10%, 聚 N- 乙烯吡咯烷酮不再溶于乙醇, 耐热性也有提高.

关键词 分子复合物, 聚酰亚胺, 聚 N- 乙烯吡咯烷酮, 刚性棒状高分子, 混溶性

刚性高分子和柔性基体聚合物之间的热力学混溶性差, 是制备它们分子复合物的最大障碍. 原因是高聚物的混合熵非常小, 加之刚性棒状高分子有倾向于集聚的强烈趋势, 更增加了制备它们分子复合物的困难. 但是, 利用高分子之间的特殊相互作用, 共混过程 ΔH 的贡献, 则可以有效增加刚性高分子和柔性基体高分子之间的混溶性. 有文献报道, 利用氢键的相互作用^[1], 离子- 离子^[2], 以及离子- 偶极相互作用^[3], 可使原来不混溶的体系变成混溶体系. Ogata 通过在苯乙烯中引入吡啶基团以增加基体聚合物和刚性高分子间的混溶性, 制备了聚酰亚胺以及尼龙 3, 和聚苯乙烯- 聚 4- 乙烯吡啶的微相复合物^[4].

本文通过聚酰胺酸和聚 N- 乙烯吡咯烷酮之间的酸- 碱相互作用, 成功地制备了聚酰亚胺 / 聚 N- 乙烯吡咯烷酮分子复合物.

1 实验方法

原材料: 均苯四甲酸酐, 北京化工厂, 化学纯, 真空升华提纯; 对苯二胺, 北京化工厂, 化学纯, 干燥处理; N, N- 二甲基甲酰胺(DMF), 北京化工厂, 化学纯, 经在 CaH_2 上回流, 减压蒸馏; 聚 N- 乙烯吡咯烷酮(PVP)进口分装, 真空干燥, 分子量 1500.

1.1 原位缩聚制备聚酰胺酸 / 聚 N- 乙烯吡咯烷酮复合物中间体(PA / PVP)

在一干燥的锥形瓶中, 加入聚 N- 乙烯吡咯烷酮(PVP), 用 DMF 溶解, 再加入定

* 1996-01-16 收稿; 1996-04-05 修回; ** 通讯联系人

量的对苯二胺, 搅拌溶解后, 分批加入等摩尔的均苯四酸酐, 反应立即进行. 如遇体系粘度骤增, 搅拌困难, 可酌加少量 DMF 稀释.

1.2 溶液成膜和亚胺化

将 PA / PVP 的 DMF 溶液在玻璃板上 50 ~ 60 °C 浇铸成膜, 得到的膜在真空烘箱中脱水环化. 环化条件为: 100 °C, 2h; 150 °C, 2h; 200 °C, 2h; 250 °C, 2h, 然后慢慢冷却, 亚胺化程度由红外光谱检测.

1.3 复合物表征

1.3.1 结晶行为由 SRA M18XHF 型广角 X-ray 衍射仪测定, X-ray 发生器功率为 18KW.

1.3.2 玻璃化转变温度, 在 Perkin-Elmer DSC-7 型上测定, N₂ 保护, 升温速度 20 °C / min.

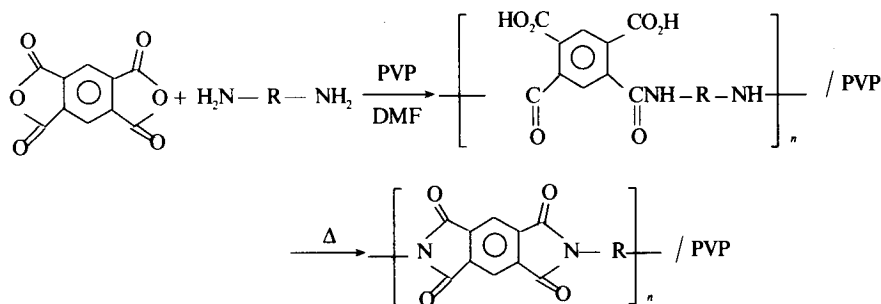
1.3.3 热失重(TG), 在 Perkin-Elmer DSC-2 型上测定, N₂ 保护, 升温速度为 10 °C / min.

1.3.4 表面及断面形貌. 薄膜样品经乙醇刻蚀, (在乙醇中回流 10h), 真空喷金, 由 HITACHI-S530 扫描电镜观察.

2 结果与讨论

聚酰亚胺是一种耐高温、耐溶剂、尺寸稳定性和透明性都优良的刚性高分子材料. 通常不溶不融, 难于用一般共混方法, 制备分子复合物. 本文通过酸酐和对苯二胺在 PVP 的 DMF 溶液中, 原位缩聚制备聚酰胺酸 / PVP 分子复合物(PA / PVP), 然后浇铸成膜, 再将膜经加热亚胺化, 得到聚酰亚胺 / PVP 分子复合物(PI / PVP).

PI / PVP 复合物的合成过程如下:



Scheme 1

当酸酐和对苯二胺在 PVP 存在下进行缩聚反应过程中, 中间体聚酰胺酸(PA)的羧酸基可和吡咯烷酮发生特殊酸-碱相互作用, 而形成 PA / PVP 复合物, 如式 2 所示. 正由于这种酸-碱相互作用, 使聚酰亚胺和聚吡咯烷酮的混溶性显著增加, 在一定组成范围成为分子复合物.

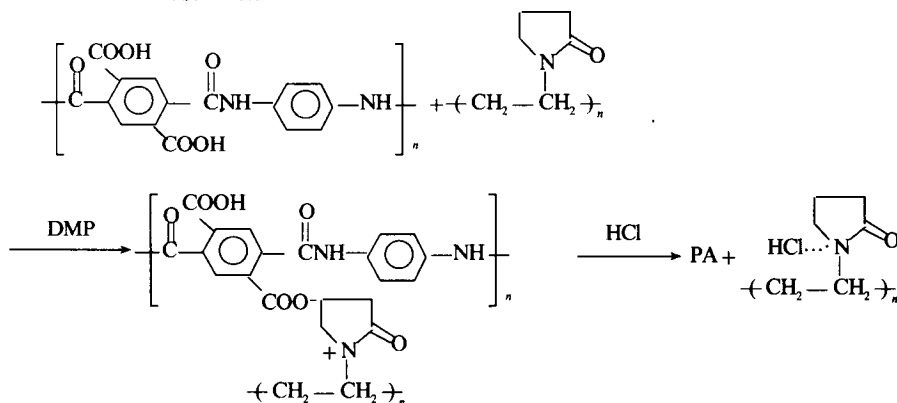
2.1 酸碱相互作用的实验证明

当均苯四酸酐分批加入溶有 PVP 和对苯二胺的 DMF 溶液中, 反应立即进行. 随反应进行, 反应混合物由淡黄色变为黄色, 最后成为深红色的透明溶液. 这种深红色正是形成复合物的现象. 这时, 如向深红色溶液中, 滴加入少许浓 HCl, 红色即于瞬间褪

去. 原因不难解释, 因为 HCl 是比羧酸基更强的酸, 可以取代 COOH 和吡咯烷酮作用, 从而破坏了复合物的生成, 红色迅速褪去.

另一现象, 由 PA / PVP 分子复合物的深红色溶液浇铸成膜, 可以得到均匀透明的薄膜. 相反, 由加有少许 HCl, 令红色褪去后的溶液浇膜, 则成膜性很差, 并且变为不透明. 表明后者 PA 和 PVP 不混溶. 进一步证明了中间体 PA 和 PVP 间的酸-碱相互作用, 是形成分子复合物的主要因素.

2.2 PA 同 PVP 的酸-碱相互作用可表示为:



Scheme 2

2.3 PA / PVP 亚胺化

PA / PVP 复合物的亚胺化, 由红外光谱检测. PA / PVP 经加热亚胺化, 转变为 PI / PVP 复合物, 在 IR 谱图上出现了酰亚胺结构的特征峰, 1780、1720、1360(C—N 环)和 720cm⁻¹. 而 PA 中羧酸基的羰基, 吸收峰在 1640cm⁻¹, 在亚胺化后仍有部分存在, 说明反应还不十分完全.

2.4 PI / PA 分子复合物的表征

DSC 是衡量高聚物混溶性的重要手段. 图 2 表明 PI / PVP 的 T_g 随 PI 含量而变化, 而且只有一个 T_g . 纯 PVP 的 T_g 为 156 °C. 当 10%PI 加入 PVP 后, PVP 的 T_g 升至 165 °C; 当 PI 含量为 20% 时, PVP 的 T_g 迅速上升至约 180 °C, 而当 PI 含量在 30% 以上时, 就可有效阻止 PVP 的链段运动, 在所测量范围内不再出现 PVP 的 T_g . 显示了 PI / PVP 复合物的单相行为.

图 3 是不同组成 PI / PVP 复合物的广角 X-ray 衍射图. 当 PI 含量为 10% 时, PI 尖锐的结晶衍射峰消失, 在 2θ 为 11.7° 和 21.5° 处出现两个很宽的衍射峰. 说明在复合物中, PI 微晶完全被破坏, 同无定形的 PVP 完全混溶. 当 PI 含量为 20%, 在 2θ 14.7° 处出现一个强度非常弱的 PI 特征峰, 提示有很小的排列无序的微晶形成. 当 PI 含量继续增加, PI 的结晶衍射峰进一步增强. 但是即使 PI 增加至 80%, 其峰形和峰强仍然和纯 PI 有非常大的差别, 前者微晶很小, 无序性高.

复合物的结晶行为也同样显示, 在整个组成范围内 PI 和 PVP 在复合物中有良好的混溶性, 并在低 PI 含量时, 达到完全混溶.

PI / PVP 复合物的形貌, 用扫描电镜(SEM)进行观察, 图 4 是不同组成的复合物样

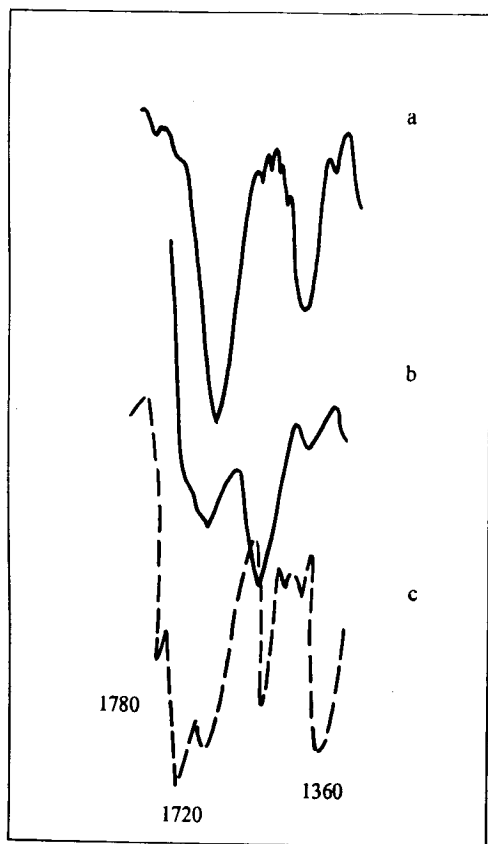


Fig.1 IR Spectra

(a) Pure PVP; (b) PA; (c) PI / PVP (PI 80%)

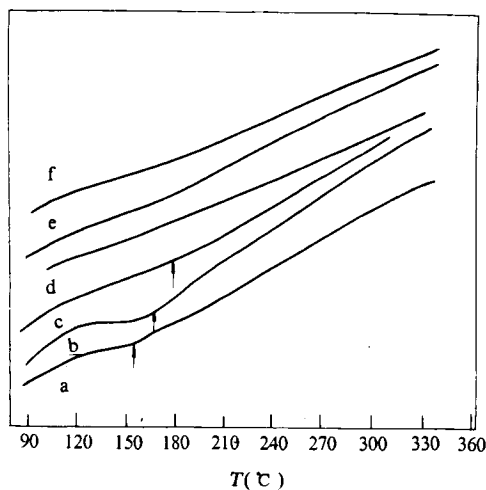


Fig.2 DSC traces of PI / PVP

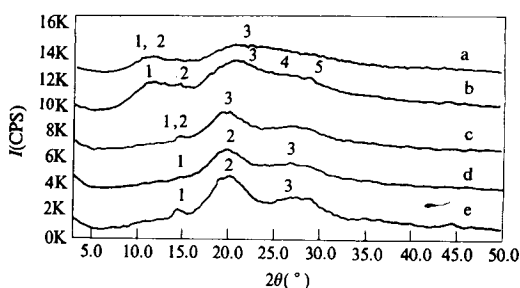
(a) Pure PVP; (b) PI / PVP 10 / 90; (c) PI / PVP 20 / 80
(d) PI / PVP 30 / 70; (e) PI / PVP 80 / 20; (f) Pure PI

Fig.3 Wide angle X-ray diffraction patterns

(a) PI / PVP 10 / 90; (b) PI / PVP 20 / 80; (c) PI / PVP 40 / 60
(d) PI / PVP 50 / 50; (e) PI / PVP 80 / 20

品, 并经乙醇回流刻蚀 10h 后的 SEM 图. PI 含量为 10% 的复合物为均相形貌, 看不到两相结构存在, PI 含量为 20% 的样品, 在 SEM 可分辨范围内也无法观察到其精细结构, 只有当 PI 含量增加到 40% 和 60% 的样品中, 有尺寸非常小的棒状结构. 和广角 X-ray 分析相一致, 当 PI 含量大于 40%, 复合物中出现 PI 微晶.

综合以上讨论, 可以认为, 在 PI 含量 $\leq 20\%$ 时, PI / PVP 达到分子分散, 而在 PI 含量 $\geq 40\%$ 时, PI / PVP 接近分子分散.

2.5 复合物的耐溶剂性和耐热性

PVP 在常温下, 极易溶于乙醇, 但当 PVP 和少量 PI 进行分子水平、或接近分子水平的复合后, PVP 的耐溶剂性显著提高. PI / PVP 复合物即使在乙醇中回流十几小时, 也不会溶解, 说明在分子复合物中 PI 和 PVP 间有很强的相互作用.

图 5 表明, PI / PVP 复合物的热分解温度随 PI 含量增加而升高. 纯 PVP 的热分解

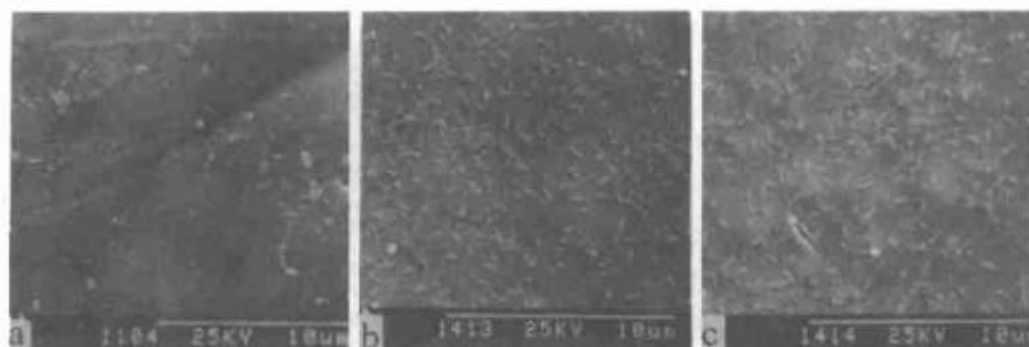


Fig.4 SEM photographs of etched surfaces of PI/PVP

(a) PI 30%; (b) PI 40%; (c) PI 60%

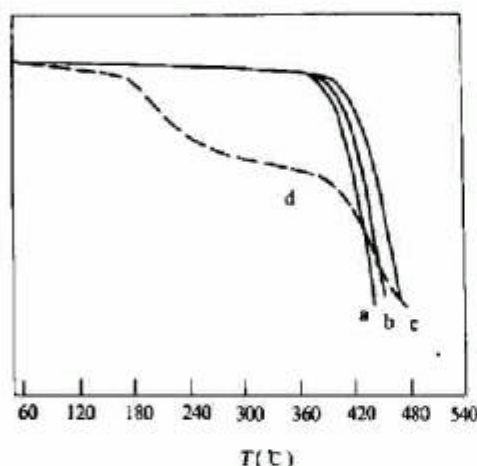


Fig.5 Thermogravimetric analysis curves of PI/PVP Composites

(a) Pure PVP; (b) 10% PI; (c) 30% PI;
(d) 30% PI, HCl treated

温度为 402℃, 含 10% PI 样品的热分解温度为 408℃, 而当 PI 含量为 30% 时, 热分解温度为 412℃. 图中虚线为 PI 含量相同, 为 30%, 但在中间体合成过程中, PA 和 PVP 之间的酸-碱相互作用, 被 HCl 破坏的样品, 很明显, 其耐热稳定性大大下降.

我们还曾研究过, 以 3,3'-二甲基联苯二胺, 代替对苯二胺, 在相同条件下制备相应的聚酰亚胺/聚吡咯烷酮复合物, 可能是由于空间因素, 具有这种结构的聚酰胺酸和聚吡咯烷酮未能形成分子复合物, 反应过程也不出现深红色. 由它制备的 PI/PVP 复合物, 混溶性明显下降, 详细结果, 将另行发表.

参 考 文 献

- [1] Painter P C, Tang W, Graf T F *et al.* *Macromolecules*, 1991, 24: 3929
- [2] Smith P, Hara M, Esienberg A. in *Current Topics in Polymer Chemistry*, Hauser Publisher, Munich: 1987
- [3] Hara M, Parker G J. *Polymer*, 1992, 33: 4650
- [4] An J, Ichikawa T, Ogata N. *Macromol. Symp.*, 1995, 96: 111

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF MOLECULAR COMPOSITES OF POLYIMIDE / POLYVINYLPIRROLIDONE

YUAN Yumin, WU Meiyan

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080*)

Abstract The molecular composites of a rigid polymer polyimide (PI) with a flexible matrix polymer polyvinylpyrrolidone (PVP) were successfully synthesized by in-situ polycondensation. A strong specific interaction of acid-base between the polyamic acid (the precursor of PI) and the PVP was confirmed experimentally. By this specific interaction the miscibility of PI with PVP was substantially improved. The PI dispersed in the PVP matrix polymer on a molecular level or nearly molecular level. The films of the molecular composites of PI / PVP are transparent. Only one T_g exhibited over the whole composition range suggesting a homogeneous phase. No phase separation was observed by SEM for the sample with PI content <20%. The wide angle X-ray diffraction patterns showed the disappearance of the crystallization peaks of PI. In this case the PI was totally miscible with the amorphous PVP. However when PI content was >40% the finely dispersed rod-like PI micro-crystals can be found by SEM. Due to the molecular composite formation of PVP with PI, the PVP become insoluble in ethanol even with only 10% PI.

Key words Molecular composite, Polyimide, Polyvinylpyrrolidone, Rigid-rod like Polymer, Miscibility