

共缩聚醚酯聚酰亚胺的研究*

宋春康 余学海

(南京大学化学系, 南京 210008)

摘 要

本文以对氨基苯甲酸酯封端的聚(氧化四次亚甲基)醚, 4,4'-二氨基二苯醚和均苯四甲酸二酐, 利用溶液缩聚两步法合成了一组不同硬段含量的共缩聚醚酯聚酰亚胺, 使用动态力学分析 (DMA), 示差扫描量热 (DSC) 等方法研究了材料的形态结构, 并对材料的热稳定性能, 力学性能, 气体透过性能及介电常数等进行了测定。实验的结果表明, 共缩聚醚酯聚酰亚胺具有多相结构, 是一类新型的热塑性弹性体。

关键词 聚醚酯聚酰亚胺、多嵌段聚合物、芳氨基封端聚醚

作者前文[1]研究了由不同分子量的对氨基苯甲酸酯封端的聚(氧化四次甲基)醚, 芳香族二酐合成的多嵌段聚醚酯聚酰亚胺, 得到了一组可以在250℃以上使用的热塑性弹性体。为了进一步观察酰亚胺硬段的继续增加对材料性能的影响, 本文以对氨基苯甲酸酯封端的聚(氧化四次亚甲基)醚, 4,4'-二氨基二苯醚及均苯四甲酸二酐三元共缩聚, 合成了一组不同硬段含量的共缩聚醚酯聚酰亚胺, 对材料的性能随硬段含量的变化进行了研究。

实 验 部 分

1. 原料与试剂

对氨基苯甲酸酯封端的聚(氧化四次亚甲基)醚 (APTMO), $M_n = 1256$, 美国 POLAROID Co. 产品; 均苯四甲酸二酐 (PMDA), 美国 ALDRICH Co. 产品, 真空加热, 升华提纯; 4,4'-二氨基二苯醚 (ODA), CP, 40℃ 真空干燥 48 小时; N,N'-二甲基甲酰胺 (DMF), AR, 五氧化二磷浸泡, 减压蒸馏; 四氢呋喃 (THF), CP, 氢化钙回流, 常压蒸馏。

2. 样品合成

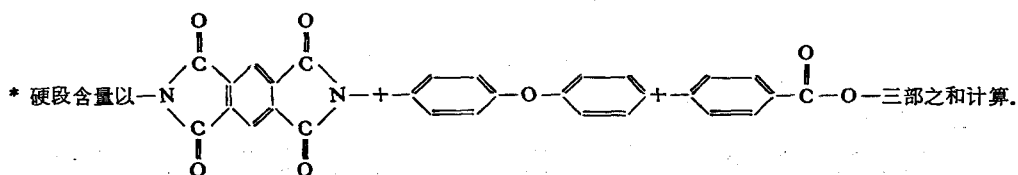
将 APTMO 溶于 THF 溶剂, 搅拌下将计量的均苯四甲酸二酐粉末逐渐加入, 物料摩尔配比为 PMDA: APTMO = 1.015:1, 体系物料百分重量浓度为 15%, 室温反应 4 小时, 放置过夜, 得到浅黄色粘稠的聚醚酯聚酰亚胺酸溶液。将聚酰亚胺酸溶液注入聚四氟乙烯模具, 35℃ 干燥去除溶剂, 逐步升温至 150℃, 样品最后在 200℃ 抽真空加热 1 小时, 最终得到浅黄色的聚醚酯聚酰亚胺薄膜样品。

* 1989 年 10 月 27 日收到。

按上述步骤, 将 APTMO, ODA 溶于 THF 与 DMF 混合溶剂中, 将 PMDA 逐渐加入进行共缩聚, 得到聚酰胺酸溶液, 然后热处理亚胺化, 最后得到不同硬段含量的共缩聚酯聚酰亚胺样品。合成结果详见表 1。

表 1 共缩聚酯聚酰亚胺的合成*

样品	聚合物组成	硬段重量 百分含量(%)	反应溶剂	最终热处理 温度(°C)	T_g (°C) DSC
PEI-100-0	APTMO/PMDA	31.6	THF	200	-74.0
PEI-75-25	APTMO/ODA/PMDA	37.1	THF/DMF	210	-71.0
PEI-50-50	APTMO/ODA/PMDA	45.9	THF/DMF	230	-66.0
PEI-25-75	APTMO/ODA/PMDA	61.9	THF/DMF	250	-63.2
PEI-0-100	ODA/PMDA	100	DMF	300	



样品代号根据样品合成中 APTMO 与 ODA 的摩尔百分比命名。

3. 结构表征与性能测试

(1) 动态力学分析 (DMA): 仪器, 日本 RHEOVIBRON DDV-II-EA 动态粘弹谱仪。测试频率 110Hz, 升温速度 2°C/min, 温度区间 -120°C—250°C。采样频率 1 次/2°C。

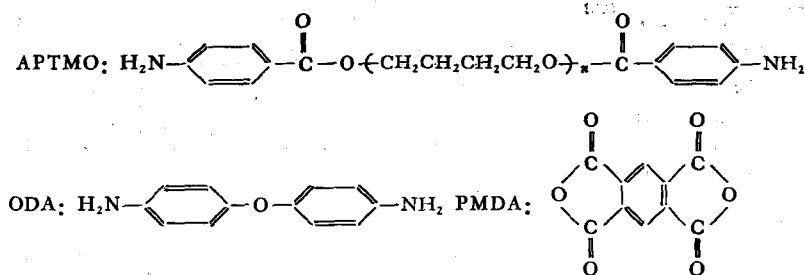
(2) 示差扫描量热 (DSC): 仪器 Perkin-Elmer DSC-2C, 升温速度 20°C/min, 温度区间 -100°C—500°C, Ar 气气氛中测试。

(3) 热重分析 (TG): 仪器, 日本 Rigaku Thermoflex 8150, 升温速度 10°C/min, 温度区间: 室温—500°C, 空气气氛中测试。

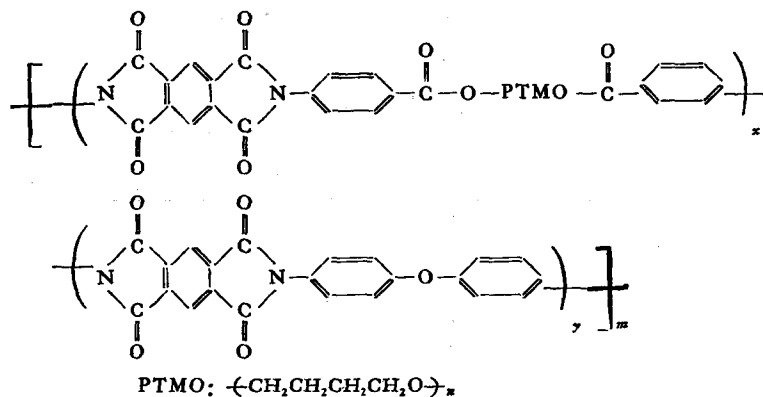
(4) 应力-应变分析: 仪器, WD-I 型电子万能试验机, 将试样裁成标准试片进行测试。

(5) 透气性能测定: 仪器, 日本 Yanaco GR-10 Gas Permeability Analyzer, 测试温度 35°C, 测试气体, 空气, 氮气。

(6) 介电常数测定: 仪器, 美国 GENERAL RADIO 1615A 型电容电桥, 测试样品用 GXD310B 型高真空多层镀膜机表面镀银, 温度 20°C, 测试频率 1000Hz。



聚合物结构:



结果与讨论

1. 样品合成

芳香族聚酰胺酸的合成一般在强极性溶剂中进行,对氨基苯甲酸酯封端的聚(氧化四次亚甲基)醚在 THF 溶剂中有较好的溶解度,但不易溶于 DMF 溶剂;而 4,4'-二氨基二苯醚却易溶于 DMF,难溶于 THF 溶剂。所以在共缩聚时必需使用 THF/DMF 的混合溶剂才能得到高分子量的产品。混合溶剂的用量与样品中氨基封端聚醚和二氨基二苯醚的比例相一致。作者在前文^[1]中发现,聚醚酯聚酰胺酸的亚胺化过程比芳香族聚酰胺酸更容易进行,在 150℃ 即可基本完成。随着样品中 ODA 用量的逐步增加,链的刚性亦逐步增加,其最后亚胺化处理温度必需相应提高。PEI-100-0, PEI-75-25 可以溶于三

氯甲烷,四氯乙烷等有机溶剂,PEI-50-50 只有部分溶解,PEI-25-75 则完全不溶,而只能溶于浓硫酸。由此可见,硬段含量增加,共缩聚醚酯聚酰胺的溶解性能降低。

2. 动态力学分析

图 1 为共缩聚醚酯聚酰胺系列样品的动态力学谱,从储能模量曲线上可以看到,PEI-100-0, PEI-75-25, PEI-50-50 三个样品,表现出典型的热塑性弹性体的动态力学行为,在软段的玻璃化温度转变之后,出现温度范围很宽的,平整的橡胶平台区,其上限温度可达 200℃ 以上,模量为 10^9 dyn/cm 数量级,表明其优良的力学性能。从内耗曲线上可以看到,随着体系硬段含量的逐渐增加,四氢呋喃聚醚的玻璃化转变峰明显增宽,玻璃化转变温度向高温移动,表明材料中软段与硬段相畴有一定的相容性^[2]。

3. 热分析

(1) 示差扫描量热。图 2 为共缩聚醚酯聚酰胺的 DSC 图,在低温部分 190K—

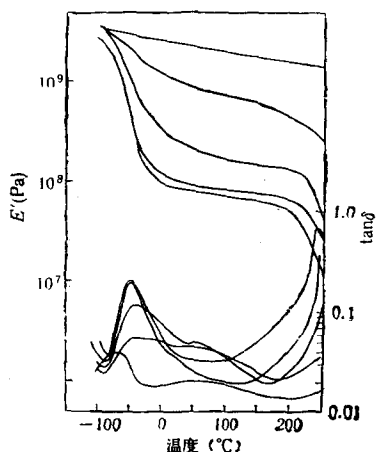


图 1 共缩聚醚酯聚酰胺的动态力学储能模量曲线与损耗因子曲线

图曲线从下往上数:

- 1——PEI-100-0; 2——PEI-75-25;
3——PEI-50-50; 4——PEI-25-75;
5——PEI-0-100

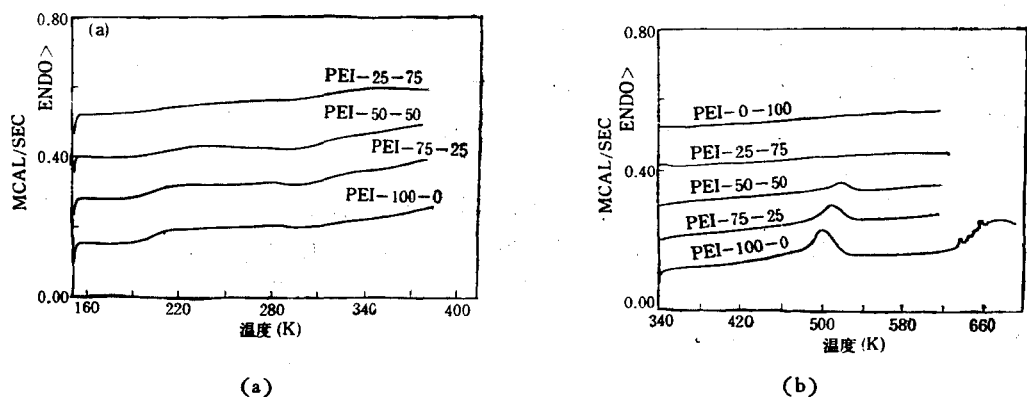


图2 共缩聚醚酯聚酰亚胺的 DSC 曲线

240K 温度范围内可以看到软段四氢呋喃聚醚的玻璃化转变,从 PEI-100-0,至 PEI-25-75 样品,硬段含量逐渐增加玻璃化转变区间增大,转变温度增高,这与动态力学分析取得的结果相一致。

在高温部分的 DSC 图中, 500K—530K 范围内 PEI-100-0, PEI-75-25 和 PEI-50-50 三个样品均有一个吸热峰出现,吸热峰的位置随硬段含量的增加向高温移动,归一化的热焓变化随硬段含量的增加而减小。实验的结果表明,硬段含量的增加,样品的有序程度降低,我们认为 DSC 曲线中高温部分的吸热峰是由硬段相畴中的有序结构的破坏所引起的,由于 4,4'-二氨基二苯醚与胺基封端聚醚进行无规共缩聚,一方面破坏了硬段链的规整性,使有序程度降低;另一方面却使链的刚性增加,故造成了上述结果。据文献^[3]报道, PEI-0-100 即聚(均苯四甲酸二酐, 4,4'-二氨基二苯醚)酰亚胺,除非进行特别的退火处理,一般是非晶的不熔聚合物, PEI-25-75 样品其硬段所占比例已超过软段,在 DSC 曲线上已经没有吸热峰出现。需要指出的是,共缩聚醚酯聚酰亚胺在 630K 以上出现分解吸热现象,关于样品是否在此温度范围内出现熔融峰从热分析尚难断定。我们将用 X 光衍射等方法对此做进一步的研究。

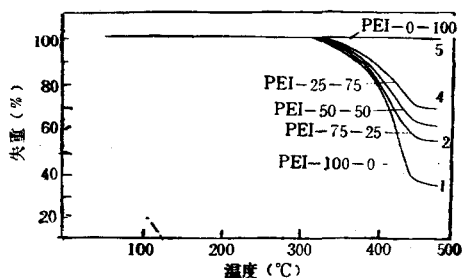


图3 共缩聚醚酯聚酰亚胺的热重分析曲线

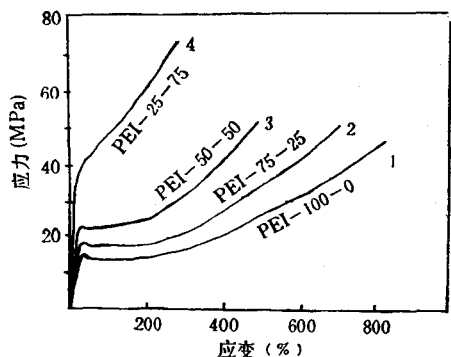


图4 共缩聚醚酯聚酰亚胺的应力-应变分析曲线

(2) 热重分析。图3为样品在空气中的热重分析曲线。共缩聚醚酯聚酰亚胺的热失

重百分率随硬段含量的增加而逐渐减少,表明硬段含量增加,材料的热稳定性提高,从表 1 样品的组成一栏可以看到, PEI-100-0 样品软段部分,即聚醚链段所占重量为 68.4%,这一数值与样品在 450℃ 时的热失重百分率相一致。这说明样品在这一温度区间的热失重,主要是由于软段的分解所致。

4. 应力-应变分析

图 4 为样品的应力-应变曲线,力学性能数据列于表 2。实验的结果表明,共缩聚醚酯聚酰亚胺具有良好的抗张强度和断裂伸长率,硬段含量增加,材料的抗张强度增大,断裂伸长率减小,当硬段含量达到 62.0% 时,即 PEI-25-75,样品仍具有 270% 的断裂伸长率,具有热塑性弹性体的性质。

表 2 应力-应变测试

样品	抗张强度 (MPa)	断裂伸长率(%)	杨氏模量 (MPa)
PEI-100-0	44.1	830	107.8
PEI-75-25	47.0	760	117.6
PEI-50-50	49.0	500	225.4
PEI-25-75	71.5	270	891.8
PEI-0-100	130.0	67	2350

5. 气体透过性质

由于聚酰亚胺聚合物在氢气、氦气分离膜材料方面开始得到应用,进一步改善提高此类材料的气体透过性能成为一个较为重要的应用研究工作^[5]。为此我们测定了共缩聚醚酯聚酰亚胺样品的气体透过性能。观察聚醚软段的引入对聚酰亚胺的气体渗透系数和分离系数的影响。实验的结果列于表 3。从实验的结果可以看出,在聚酰亚胺中引入聚醚软段,氦气的渗透系数有很大程度的提高。但同时使分离系数下降;硬段含量低,气体透过性高,而选择性低。

6. 介电常数

表 4 列出了 PEI-100-0, PEI-50-50, PEI-0-100 三个样品的介电常数。从数据的

表 3 气体透过性能 (BARRER), 35℃

样品	P_{N_2}	P_{O_2}	P_{He}	分离系数 (α_{He/N_2})
PEI-0-100	0.28	0.11	5.0	45.5
PEI-25-75	2.2	0.75	13.7	18.3
PEI-75-25	4.8	1.8	20.6	11.4
PEI-100-0	12.7	6.9	26.6	3.9

表 4 介电常数

样 品	介电常数
PEI-0-100	3.41
PEI-50-50	3.01
PEI-100-0	2.14

比较可以发现,聚醚酯聚酰亚胺的介电常数大大低于芳香族聚(均苯四甲酸二酐,二氨基二苯醚)酰亚胺的介电常数。样品中软段含量增加,介电常数降低。聚合物的介电常数通常取决于分子链的极性和分子链之间的电子相互作用^[4],在聚酰亚胺中引入聚醚软段,可以降低聚酰亚胺链之间的相互作用,故使材料的介电性能得到提高。

以上实验结果表明,聚醚酯聚酰亚胺是一类具有良好热稳定性能,低介电常数,优良力学性能的热塑性弹性体,将很有希望用作耐高温的软性印刷电路板用材料。

参 考 文 献

- [1] 余学海,李持,Cooper, S. L., 全国高分子学术论文报告会预印集,成都,1989.
- [2] Cooper, S. L. and Estes, Gerald M., *Advances in Chemistry Series Vol. 176, Multiphase Polymers* (ACS: Washington D. C.), 1979, p. 13.
- [3] Sroog, C. E., "Polyimides", in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Vol. 11, p. 265, John Wiley & Sons, Inc., 1969.
- [4] Clair, Anne K., Winfree, William P., *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 1988, 59, 28.
- [5] 徐纪平,功能高分子学报,1986,1,1.

INVESTIGATION ON SEGMENTED COPOLYETHER-ESTER POLYIMIDES

SONG Chunkang and YU Xuehai

(Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008)

ABSTRACT

A series of segmented copolyether-ester polyimides, based on the polycondensation of poly (tetramethylene oxide) glycol α, ω -di-p-amino benzoate (APTMO), 4,4'-oxydianiline (ODA) and 1,2,4,5-benzene tetracarboxylic dianhydride (PMDA) was synthesized. The dynamic mechanical analysis (DMA) and the differential scanning calorimetry (DSC) techniques were used to study the morphology of these polymers. Their thermal stability, mechanical properties, gas permeability and dielectrical constants were also measured. The experiment results indicated that these polymers had multiphase structures and were a new type of thermoplastic elastomer.

Key words Copolyether-ester polyimides, Segmented polymer, Aromatic amino terminated polyether