

新醚酮聚酰亚胺*

张龙庆

(上海合成树脂研究所 上海 200233)

摘 要 二苯醚分别与对位和间位-硝基苯甲酰氯以及间苯二甲酰氯反应合成了五种醚酮双硝基化合物,经还原生成五种相应的二胺,其中,4,4'-双(3-氨基苯甲酰基)二苯醚(BADPE)分别与均四苯甲酸二酐(PMDA)、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐(BTDA)和4,4'-氧化二邻苯二甲酸二酐(ODPA)聚合亚胺化后可生成橙色透明薄膜,其韧性好,拉伸强度高,耐溶剂,并有一定的耐强碱性.它们的 T_g 分别为 273.5、239 和 224℃,它们的高温氧化稳定性均很好,它与 BTDA 聚合而成的聚酰胺酸对铝/铝及铜/铜等金属都有极好的胶粘性,亚胺化后胶接强度极高.

关键词 聚酰亚胺,胶粘剂

1987~1989 年美国国家宇航局报道了醚酮聚酰亚胺现在称作 LaRC-CPI 的合成研究^[1,2],LaRC-CPI 薄膜强度是 LaRC-TPI 的 10 倍,破裂能是 LaRC-TPI 的 3 倍^[3,4],LaRC-CPI 的 T_g 虽然只有 222℃,但作为胶粘剂,使用温度可以 $\geq 232^\circ\text{C}$. LaRC-CPI 虽然有许多优点,但合成起始原料氟苯贵,溶剂 DMAc 浪费大,产率又偏低,对此我们设计并合成了新结构芳香醚酮二胺,产率高,成本低,而聚酰亚胺性能与 LaRC-CPI 相似.

1 实验部分

1.1 单体的合成

各单体的合成参照文献[1]和[6].

1.2 聚合物的合成

将二胺溶于 DMAc,用冰水浴冷却,充入氮气,搅拌下分次加入芳香四酸二酐,总固含量 15% (W/V). 加完四酸二酐后,在氮气氛中继续搅拌 12h 以上,酸酐往往过量 1~2%.

1.3 聚酰亚胺薄膜

将聚酰胺酸的 DMAc 溶液在水平玻璃板上流延成膜,加热固化:80~100℃ 1 h, 200 $\pm$ 5℃ 1 h, 300 $\pm$ 5℃ 1 h. 多数聚酰亚胺薄膜与玻璃板粘得比较牢,必须在沸水中浸泡 1~1.5 h,最长需浸泡 3 h 才能从玻璃板上取下薄膜.

1.4 胶接

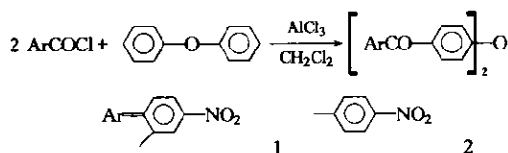
用 LY12CZ 铝合金试片,胶接面积是 2 cm $\times$ 1.5 cm,表面按 Mynford 报道的方法处理^[5]. 胶粘剂是聚酰胺酸的 DMAc 溶液涂层,烘干溶剂后的厚度约为 0.1~0.2mm 胶接后进行热压亚胺化.

* 1995-02-20 收稿;1996-05-08 修稿;上海市 1992 年度自然科学基金资助;部分内容分别在深圳'92 全国芳杂环讨论会和 SAMPE 上海分支召开的'95 国际新材料和新工艺讨论会上报告过

2 结果与讨论

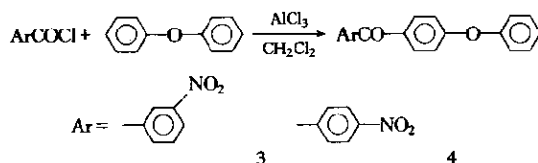
二苯醚与 2 倍摩尔的硝基苯甲酰氯在 AlCl_3 存在下很易生成我们需要的四环二硝基物, 重结晶后的产率约 85%. 根据还原产物二胺 9 的 ^{13}C -NMR 可知, 酰化反应只在醚键的对位发生, 虽然按想像二苯醚的 4-和 4'-位置可以同时发生反应, 但实验结果显示 4-和 4'-的酰化反应是分步进行的.

Schem 1

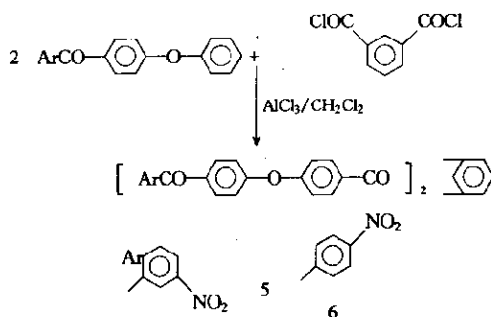


二苯醚与等摩尔的硝基苯甲酰氯反应时, 如果控制好反应条件, 可以得到几乎定量的三环单硝基物, 间二苯甲酰氯与 2 倍摩尔的三环单硝基物在 AlCl_3 存在下反应生成七环二硝基物, 产率 84~6%. 但是 5 和 6 难溶于普通溶剂中, 所以无法作核磁共振分析.

Schem 2

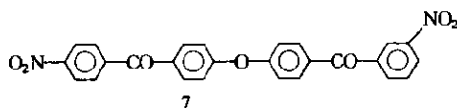


Schem 3



基于可以控制硝基苯甲酰氯只在二苯醚的一侧苯环上反应, 我们用二苯醚先后与等摩尔的对一硝基苯甲酰氯及等摩尔的间-硝基苯甲酰氯反应制得了[4-(3-硝基苯甲酰基)-4'-(4-硝基苯甲酰基)]二苯醚 7, 重结晶后的产率大于 70%.

Schem 4



二硝基物 1、2、5、6 和 7 在催化剂量的 Raney Ni 存在下, 用水合肼还原制得相应的二胺 8、9、10、11 和 12. 在乙醇中 1 和 7 的反应性能相似, 2 需要加少量的助溶剂, 而 5 和 6 的还原反应的溶剂系统是乙醇和助溶剂各占 50%. 助溶剂主要是能与水相混的极性非质

子性溶剂,二胺 9 的元素分析以及 H-NMR 均显示每分子二胺带 1/2 分子乙醇,而且无法去除.8、9 和 12 从反应溶剂中析出经水洗干燥后即可用作分析样品和聚合.而对于 10 和 11 还未找到合适的重结晶溶剂,图 1 是不对称二胺 12 的¹³C-NMR 图.

二胺 8 与芳香四酸二酐 BTDA、ODPA 和 PMDA 聚合而成的聚酰胺酸树脂的特性粘度和亚胺化后的玻璃化转变温度 *T_g* 列于表 1.

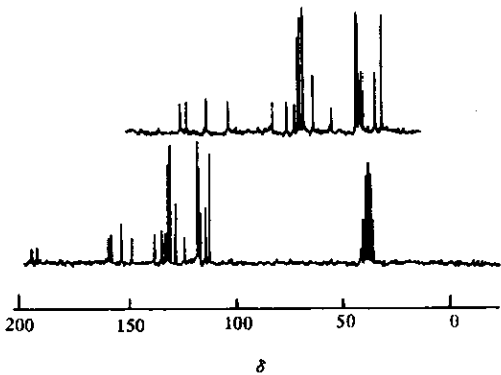
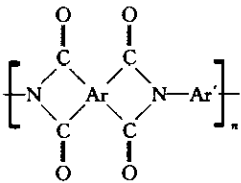


Fig.1 ¹³C-NMR of diamine 12 in DMSO-d₆

Table 1 Polyimides containing carbonyl and ether groups



Polyimides designation	Ar	Ar'	PAA η_{inh} (dl/g)	PI T_g (°C)
BTDA/8			1.2	239
ODPA/8			0.63	224
PMDA/8			1.1	273.5

PAA: Polyamic acid

实验发现,亚胺化的温度对薄膜的力学性能影响很大.例如特性粘度为 1.1~1.3 的聚酰胺酸,如果按常规方式固化,即 100℃ 1 h, 200℃ 1 h, 300℃ 1 h, 所得流延膜的强度仅 110~120 MPa, 而特性粘度仅 0.74 的同样组成的聚酰胺酸树脂,最后固化温度如果升至 350℃,其聚酰亚胺薄膜的拉伸强度平均为 131.5 MPa. 红外光谱研究显示,前者未全部亚胺化.而后者基本上亚胺化,关于这方面的工作我们将可能作进一步研究.表 2 为各聚酰亚胺薄膜力学数据的初步测试研究结果.

除了 BTDA/8 ($\eta_{inh}=0.74$) 外,其他薄膜的最后固化温度均小于 310℃. 由于需要长时间浸泡于沸水中才能从玻璃板上取下薄膜,这也大大影响了薄膜的实际强度. 即便如此,表 2 依然显示了这类聚酰亚胺的力学性能是极佳的. 虽然未经破裂能测试,但据对这些薄膜的揉、搓结果判断,它们的韧性也非常之好. 普通的聚酰亚胺只耐酸而不耐碱. 表 2 的数据显示,二胺 8 的各种聚酰亚胺都有较好的耐强碱性. 而 4, 4'-ODPA/PMDA (杜邦 Kapton 薄膜组成) 在同样条件下只浸泡了 4 h, 就开始变形萎缩, 20 h 后已腐烂. 初步试验显示,耐碱性按下列次序递增: PMDA/8<BTDA/8<ODPA/8. 研究还显示,二胺 12 的聚

Table 2 Thin film properties of polyimides

Polyimide	Exposure	Tensile strength(MPa)	Tensile modulus(GPa)	Elongation at break(%)
BTDA/8*	none	131.5	2.65	6~8
	30% NaOH(24 h)	116.2		5
	at 30~35℃			
	30% NaOH(50 h)	68.5		6
	at 30~35℃			
ODPA/8	none	117.8		7
PMDA/8	none	124.8	2.29	8
BTDA/10	none	105.0		brittle
BTDA/11	none	130.8		brittle
BTDA/12	none	123.5		8

* Stage heating to 350℃

Table 3 Thermal stability of the polyimides*

Diamine	8					11
	PMDA	BTDA	ODPA	BPDA	BTDA	BTDA
Initial weight loss(℃)	68	98	450	423		63
2% Weight loss(℃)	450	424	486	478		400
5% Weight loss(℃)	503		518	517		
15% Weight loss(℃)	564		596	612		
50% Weight loss(℃)	603		596	612		
10.3% Weight loss(℃)	548	483	558	556		536

* in air

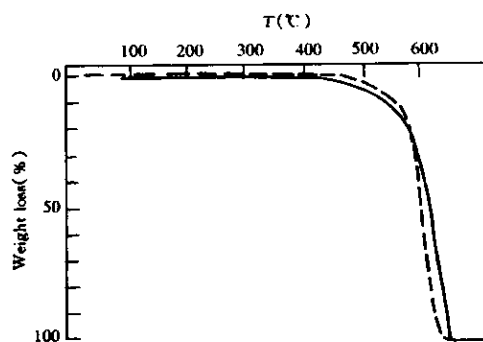


Fig. 2 Thermogravimetric analysis curves of PI

Sample form: Powder; Flowing air; Heating rate:

10 ℃/min;

8/CDPA-----; 8/BTDA———

酰亚胺性能与 8 的相似. 10 和 11 由于纯度不高, 其聚酰胺酸特性粘度很小. 然而生成的聚酰亚胺薄膜拉伸强度仍能达到 100~130MPa, 大概由于羧基含量比例偏高, 所以韧性较差. 二胺 9 的聚酰胺酸的粘度很难提高, 所以很难成膜.

二胺 8 的聚酰亚胺与普通聚酰亚胺一样, 热氧化稳定性非常好, 除了 BTDA/8 聚酰亚胺在空气中的热分解温度(失重 10.3%)为 483℃ 之外, 其余均在 550℃ 左右. 空气中热失重 2% 的温度均高于 400℃, 最高达 479℃. 表 3 是部分聚酰亚胺在空气中热分析失重数据. 图 2 是 BTDA/8 和 ODPA/8 的 TGA 图.

与普通聚酰亚胺相比, 8 的聚酰亚胺不仅有较好的耐强碱性能, 而且还具有较好的胶粘性. 作为胶粘剂, 8/BTDA 聚酰胺酸 DMAc 树脂在 200℃ 即可固化, 压力 1.5 kg/cm², 2h 后 Al/Al 最高剪切强度可达 31 MPa, 多数为 26~30MPa. 这对于胶接铝合金是很高的. 如果胶接钛合金或不锈钢, 强度可能会更高. 值

得一提的是普通聚酰胺酸胶粘剂在 200℃ 固化后的胶接强度是相当弱的,也可以讲,无强度.但如果希望 8/BTDA 在高温下有较大的胶接强度,实验显示,老化温度应高于 300℃.这是因为 300℃ 以下难以完全亚胺化.普通的聚酰亚胺胶粘剂对铜的胶接作用是非常弱的.实验显示,8/BTDA 聚酰胺酸可直接在铜箔上形成牢固的聚酰亚胺薄膜,Cu/Cu 的剥离强度大于 1.3kg/cm.除此而外,对玻璃等材料也有较强的胶接性.实验还显示,8 的其他聚酰亚胺也有较好的胶接性.

REFERENCES

- 1 Hergenrother P M, Wakelyn N T, Havens S J. J Polym Sci, Part A, Polym Chem Ed, 1987, 25:1093~1103
- 2 Hergenrother P M, Havens S J. J Polym Sci, Part A, Polym Chem Ed, 1989, 27:1161~1174
- 3 Hergenrother P M, Polyimides as Adhesives, in Polyimides, Ed by Wilson D, Stenzenberger H D, Hergenrother P M. New York:Blackie & Son Ltd, 1990, 158~186
- 4 Bell V L, Stump B L, Gager H. J Polym Sci, Part A, Polym Chem Ed, 1976, 14:2275~2291
- 5 Dean Minford S J. Adhes Age, 1980, 23(10):36~41
- 6 Fieser L F, Fieser M. Reagents for Organic Synthesis, New York. London. Sydney: John Wiley and Sons, Inc., 1967, 440

NEW POLYIMIDES CONTAINING CARBONYL AND ETHER GROUPS IN BACKBONE

ZHANG Longqing

(Shanghai Research Institute of Synthetic Resins, Shanghai 200233)

Abstract Several aromatic diamines containing carbonyl and ether groups between benzene rings were prepared from the reaction of nitrobenzoyl chlorides with diphenyl ether and isophthelic acid chloride, and reduction of these dinitrocompounds. The polyimides from the reaction of PMDA, BTDA and ODPA with 4, 4'-bis(3-aminobenzoyl)diphenyl ether 8 provided transparent orange films with excellent tensile properties, exceptional resistance to solvents and strong base, and high thermoxidative stability. Glass transition temperature ranged between 205 and 273 °C. In addition the polyamic acid from the reaction of 8 with BTDA provided excellent binding strength for aluminium to aluminium and copper to copper.

Key words Polyimides, Adhesive