

耐超高温双酮酐型聚酰亚胺的合成及性能

刘勇军 周丽云 盛寿日 宋 琤* 侯豪情 宋才生

(江西师范大学化学化工学院 南昌 330022)

摘 要 以4,4'-对苯二甲酰二邻苯二甲酸酐(TDPA)为芳二酐单体,对苯二胺(PPD)为芳二胺单体,经低温溶液缩聚制得成膜性能优良的高相对分子质量聚酰胺酸(PAA),再经过热亚胺化制备双酮酐型聚酰亚胺(PI)薄膜。采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)、广角X射线衍射(WAXD)、差示扫描量热仪(DSC)、动态热机械分析仪(DMA)、热重分析仪(TGA)、紫外-可见分光光度计(UV-Vis)及力学性能等技术手段表征了聚酰亚胺膜的结构和性能,考察了不同亚胺化温度对合成的双酮酐型聚酰亚胺膜性能的影响。结果表明,经程序升温至320℃能使PAA热亚胺化基本趋于完成。PI薄膜为部分有序聚集态结构,玻璃化转变温度(T_g)为298℃,具有优异的热性能,热失重温度($T_{5\%}$)为523℃。拉伸强度达到130 MPa,弹性模量为5.77 GPa。PI薄膜紫外光透过截止波长为375 nm,在可见光区具有良好的透光性能及耐溶剂性能。

关键词 双酮酐型聚酰亚胺;热性能;透光性能

中图分类号:O631.5

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2019)06-0658-06

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2019.06.180352

聚酰亚胺(PI)薄膜由杜邦公司1961年首次推出,商品名Kapton,这类耐高温聚合物薄膜是目前世界上性能最好的薄膜类绝缘材料之一^[1]。随着科技的日新月异和经济的快速发展,制备高强、高模及耐温性更高的PI薄膜一直是人们研究的热点^[2-5]。双酮酐型PI由于其优异的综合性能而备受关注,美国航天局(NASA)兰利研究中心1988年首次报道了4,4'-间苯二甲酰二邻苯二甲酸酐(IDPA)的制备方法以及与各种不同结构的芳二胺缩聚制备间位取代双酮酐型PI的性能,与对苯二胺(PPD)缩聚制得PI的玻璃化转变温度(T_g)为208℃^[6-8],由于制得的聚酰胺酸(PAA)相对分子质量较低,未见PI薄膜及其力学性能的报道,限制了其在航空航天、微电子及电气绝缘等领域的应用。

通过分子设计、选用不同结构的芳二胺与双酮酐可制备性能各异的PI树脂。本课题组研发了一种与IDPA互为异构体的芳二酐单体4,4'-对苯二甲酰二邻苯二甲酸酐(TDPA)^[9]。以TDPA和芳二胺制备的PI与热塑性PI树脂LARC-TPI中3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐(BTDA)具有相似的结构和同样出色的热氧化稳定性,以及羰基键对酰亚胺环进行稀释可望提高其熔融加工性和溶解性,另外该芳香酮酸酐在制备PI型负性光刻胶及保护涂层等方面也有更广泛的应用。本课题组以TDPA分别与1,3-双(4-氨基苯氧基)苯(BABP)、4,4'-(3-氨基苯氧基)二苯甲酮(BAPB)制备了具有较好溶解性和可熔融的PI^[10-11]。本文从分子结构设计出发,以TDPA、对苯二胺(PPD)为单体,采用两步法制得结构新颖的双酮酐型PI,并对其结构及性能进行了表征,可望制得具有更高的耐热性、高强度等优良性能的PI,扩展其在高技术领域的应用。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

4,4'-对苯二甲酰二邻苯二甲酸酐(TDPA),自制^[9];对苯二胺(PPD)购自常州阳光药业有限公司,工业品,减压蒸馏后使用;*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc,分析纯)购自西陇化工股份有限公司,加少量

2018-11-06 收稿,2019-01-13 修回,2019-01-14 接受

国家自然科学基金(51663011)、江西省教育厅科学技术研究项目(GJJ170177)资助

通讯联系人:宋琤,副教授;Tel:0791-88120380;E-mail:sonyia416@gmail.com;研究方向:功能高分子材料和纳米材料

CaH₂干燥后,减压蒸馏,并加入分子筛备用。

Nicolet 6700 型傅立叶变换红外光谱仪 (FT-IR, 美国热电尼高利公司); Bruker-XRF 型多晶 X 射线衍射仪 (WAXD, 德国布鲁克公司), CuK α 40 kV/30 mA, 2 θ = 4° ~ 90°; NETZPCH DSC200F3 型差示扫描量热仪 (DSC, 德国耐驰公司), 升温 and 降温速率为 10 K/min, N₂ 气气氛; U-3310 型紫外-可见分光光度计 (日本日立公司); Diamond TG/DTA 型热失重分析仪 (TGA, 美国 PE 公司), 温度范围 20 ~ 800 °C, 升温速率为 10 K/min; CMT8102 型微型万能材料试验机 (深圳 SANS 公司), 按照 GB/T1040-1992 标准进行测试; Perkin-Elmer Diamond 动态热机械分析仪 (DMA, 美国 PE 公司), 振幅为 10 μ m, 频率为 1 Hz, 升温速率为 3 °C/min, N₂ 气气氛, 测试温度 25 ~ 450 °C。

1.2 PI 的制备

1.2.1 PAA 的制备

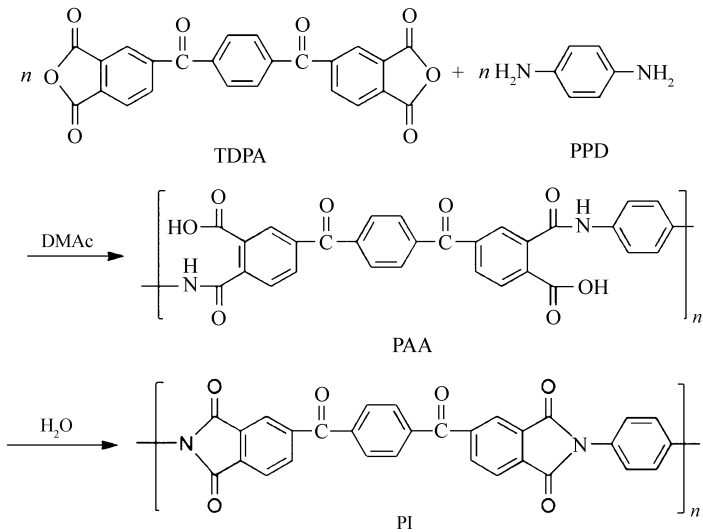
在装有 N₂ 导出管的洁净干燥的 250 mL 三颈瓶中加入 PPD (0.973 g, 9.0 mmol) 和 DMAc (30 mL) 搅拌使 PPD 完全溶解; 冰浴冷却下加入 TDPA (3.911 g, 9.18 mmol), 反应 30 min 后, 在常温 (15 ~ 25 °C) 下, 反应 6 ~ 7 h, 静置 2 h 脱泡, 得到粘稠状淡黄色 PAA 溶液, 测得其 η_{inh} 为 1.37 dL/g, 表明 TDPA 和 PPD 经溶液缩聚制得了高相对分子质量的 PAA。

1.2.2 热亚胺化制备 PI 薄膜

将制得的 PAA 的 DMAc 溶液倒在光滑洁净的玻璃板上流延成薄膜, 薄膜厚度控制在 0.2 mm 左右, 放入烘箱 90 °C 脱溶剂后得到金黄色 PAA 薄膜, 将薄膜夹在自制铁架上 180 °C 下双向拉伸各 4 h, 在稍有拉力下放入马弗炉程序升温热亚胺化制得金黄色 PI 薄膜, 改变程序升温的最高温度, 制备 4 种 PI 薄膜 PI-1 ~ PI-4, 如表 1 所示。PI 的合成反应方程式如 Scheme 1 所示。

表 1 PI 薄膜热亚胺化条件
Table 1 Conditions for preparing PI films by thermal imidization

Sample	Thermal history
PI-1	220 °C × 1 h, 250 °C × 2 h, 280 °C × 0.5 h, 300 °C × 0.5 h, 320 °C × 0.5 h
PI-2	220 °C × 1 h, 250 °C × 2 h, 280 °C × 0.5 h, 300 °C × 0.5 h, 320 °C × 0.5 h, 350 °C × 0.5 h
PI-3	220 °C × 1 h, 250 °C × 2 h, 280 °C × 0.5 h, 300 °C × 0.5 h, 320 °C × 0.5 h, 350 °C × 0.5 h, 380 °C × 0.5 h
PI-4	220 °C × 1 h, 250 °C × 2 h, 280 °C × 0.5 h, 300 °C × 0.5 h, 320 °C × 0.5 h, 350 °C × 0.5 h, 380 °C × 0.5 h, 400 °C × 0.5 h



1.3 对数比浓粘度(η_{inh})测试

配制成 PAA 质量浓度为 0.5 g/dL 的 DMAc 溶液, 在 35 °C 恒温水槽中, 乌氏粘度计测定溶液的 η_{inh} , η_{inh} 按式(1)计算:

$$\eta_{inh} = \rho^{-1} \ln t_1/t_0$$

(1)

式中, ρ 为溶液的质量浓度(g/dL); t_0 、 t_1 分别为溶剂和溶液的流出时间(s)。

1.4 PI 薄膜溶解性

取 5 mg PI 薄膜分别置于 5 mL 不同溶剂中,在常温及加热条件下搅拌 30 min,观察其是否溶解或溶胀。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1 为 PI-1、PI-2 和 PI-3 薄膜的红外光谱图。由图 1 可见,在 1716 和 1364 cm^{-1} 处出现了酰亚胺基团 C=O 的对称伸缩振动和 C—N 的伸缩振动特征峰。1781 和 714 cm^{-1} 处出现了 C=O 的不对称伸缩振动和面外弯曲振动特征峰。这 4 个峰为芳香族 PI 的特征吸收峰,而 1550 和 840 cm^{-1} 处没有出现 PAA 的特征吸收峰^[12],表明 PAA 经程序升温至 320 $^{\circ}\text{C}$,热亚胺化已基本趋于完成。

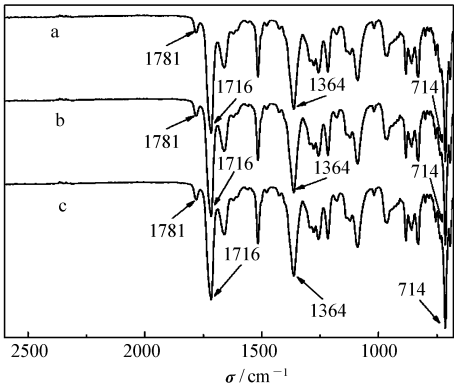


图 1 PI 薄膜的红外光谱

Fig. 1 FT-IR spectra of PI-1 (a), PI-2 (b) and PI-3 (c)

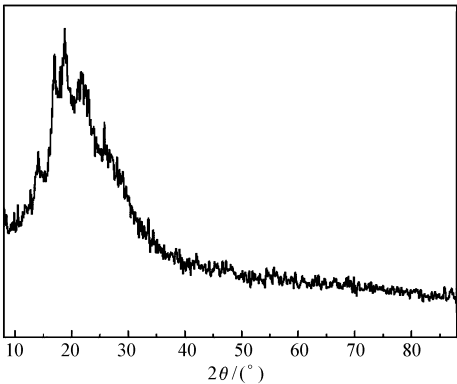


图 2 PI-1 的 WAXD 谱图

Fig. 2 WAXD spectrum of PI-1

2.2 WAXD 分析

采用 WAXD 对热亚胺化制得 PI-1 薄膜的聚集态结构进行表征,如图 2 所示。由图 2 可见,PI-1 在 $2\theta = 13.94^{\circ}$ 、 18.25° 、 21.88° 和 25.83° 处出现较弱的衍射峰,而从图 3 中 PI-1 的第 2 次升温的 DSC 曲线可以看到,在测试温度范围内,未出现熔融峰,因此可能存在部分有序结构。由 TDPA 与 PPD 制得的 PAA 在热亚胺化过程中,随着温度的升高,相邻酰胺酸基团以较快的速度脱水环化,大分子链的运动受阻,分子链较难达到结晶所要求的长程有序排列,因此衍射峰的强度较弱。

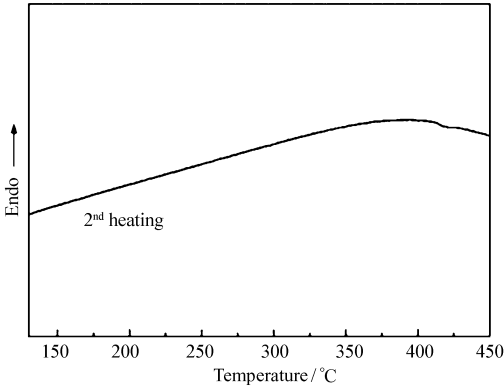


图 3 PI-1 的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curve of the PI-1

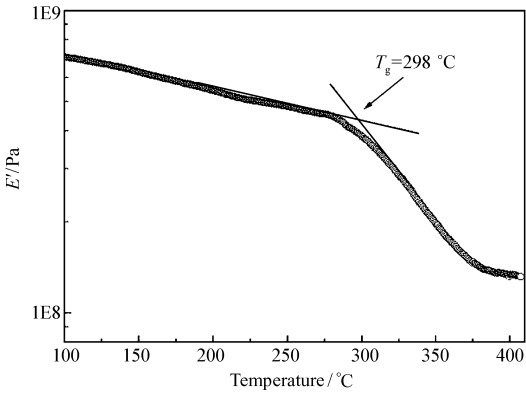


图 4 PI-1 的 DMA 曲线

Fig. 4 DMA curve of PI-1

2.3 PI 的热性能

2.3.1 DSC 分析

PI 的 T_g 直接决定其使用温度。图 3 的 DSC 曲线上未出现明显的 T_g , 为此, 采用 DMA 测定 PI 的 T_g , 如图 4 和表 2 所示。测得的 PI-1 的 T_g 为 298 °C, 而 NASA 兰利研究中心报道的 IDPA 与 PPD 缩聚制备间位取代双酮酞型 PI 的 T_g 为 208 °C^[7]。TDPA 与 IDPA 互为异构体, TDPA 的两个酮基处于苯基的对位, 而 IDPA 的二苯酮基处于间位, 与同样的二胺单体缩聚制得的 PI 结构更为规整, 大分子链的堆砌更紧密, 导致其 T_g 较高, 这表明 PI 具有优良的耐热性能, 绝缘等级为 H 级^[13]。

2.3.2 TGA 分析

由热亚胺化制得的 PI-1 的 TGA 曲线如图 5 所示, 实验数据列于表 2。可见, PI-1 起始分解温度 (T_d) 为 514 °C, 5% 和 10% 的热分解温度 ($T_{5\%}$ 和 $T_{10\%}$) 分别为 523 和 546 °C, 800 °C 残余质量分数为 55.4%, 这表明 PI-1 具有良好的耐热氧化稳定性。

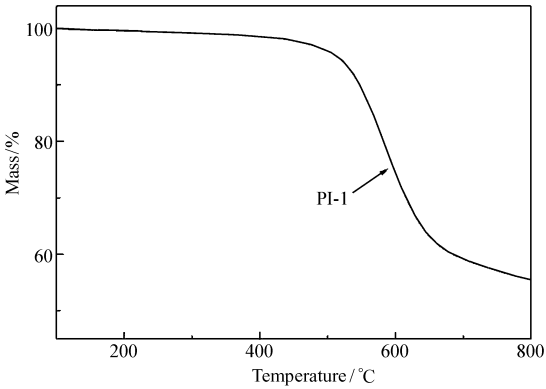


图5 PI-1 的 TGA 曲线

Fig. 5 TGA curve of PI-1

表 2 PI-1 的热性能数据

Table 2 Thermal properties of PI-1

Sample	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_d/^\circ\text{C}$	$T_{5\%}/^\circ\text{C}$	$T_{10\%}/^\circ\text{C}$	$R_w/\%$
PI-1	298	514	523	546	55.4

T_g : glass transition temperature; T_m : melting temperature; T_d : initial decomposition temperature; $T_{5\%}$: 5% decomposition temperature; $T_{10\%}$: 10% decomposition temperature; R_w : 800 °C residual mass fraction.

2.4 PI 薄膜的力学性能

PAA 成膜性能优良, 经热亚胺化后, 可制得坚韧的 PI 薄膜。表 3 为不同热亚胺化温度下制得 PI 薄膜的力学性能测试结果。由表 3 可知, 热亚胺化的温度为 320 °C 时, PI 薄膜 (PI-1) 的拉伸强度为 130 MPa。随着热亚胺化温度升高, PI 薄膜的拉伸强度减低, 如在 400 °C 热亚胺化时, PI-4 的拉伸强度为 65 MPa, 这是由于 PAA 热亚胺化过程实际上是大分子链成环和降解同时进行的过程, 温度越高, 降解更快, 因此拉伸强度开始下降^[14]。

表 3 PI-1 的力学性能数据

Table 3 Mechanical properties of polyimide films

Sample	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Tensile module/GPa
PI-1	130	4.5	5.77
PI-2	122	5.4	3.12
PI-3	70.7	2.5	2.10
PI-4	65.0	2.4	2.95

2.5 PI 薄膜的光学性能

通过 UV-Vis 测试了 PI 薄膜的光学性能, 如图 6 所示。可知, PI 薄膜的截止波长为 375 nm, 在波长 400 ~ 700 nm 可见光范围内, 透过率的大小依次为 PI-1 > PI-2 > PI-3 > PI-4, 这是由于温度升高, 分子间电子转移络合物 (CTC) 作用增强而导致透过率减小的缘故^[15]。但制得的 PI 膜在可见光区透过率均大于 80%, 说明 PI 薄膜具有良好的透光性能。

2.6 PI 薄膜的耐溶剂性能

考察了 PI 薄膜在 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)、DMAc、*N*-甲基吡咯烷酮 (NMP)、1,2-二氯乙烷 (DCE)、四氢呋喃 (THF) 和乙醇中的耐溶剂性能, 实验结果可知, PI 薄膜在上述溶剂中均不溶解或溶

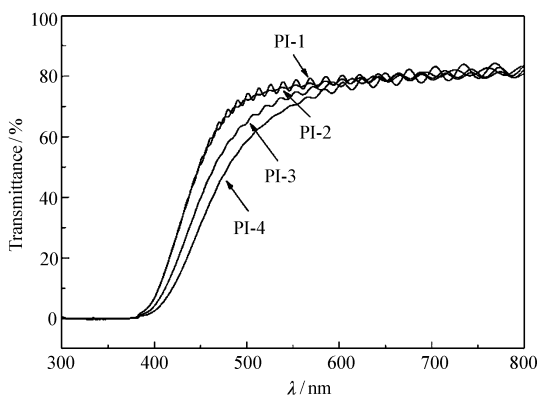


图6 PI薄膜的UV-Vis光谱

Fig. 6 UV-Vis spectra of polyimide films

胀,表明PI薄膜具有优良的耐溶剂性能。可能的原因是PI分子链具有较好的规整性和对称性,使分子链紧密堆砌而阻止溶剂分子渗入。

3 结 论

以自制的单体TDPA和PPD进行缩聚可制得高相对分子质量的PAA溶液,程序升温至320℃可使PAA亚胺化基本趋于完全。经热亚胺化制得的PI膜为部分有序聚集态结构,具有比IDPA型PI更高的耐温等级,玻璃化转变温度(T_g)为298℃、热失重温度($T_{5\%}$)为523℃。具有优良的力学性能,拉伸强度达到130 MPa,弹性模量为5.77 GPa。PI膜的截止波长为375 nm,在可见光区具有良好的透光性能及耐溶剂性能。该PI材料在航空航天、电子封装及电气绝缘等高新技术领域将具有广泛的应用前景。

参 考 文 献

- [1] WANG Jiaming. Technology Advances and Market Prospects of Polyimide Film[J]. *Synth Technol Appl*, 2012, **37**(3): 24-29 (in Chinese).
汪家铭. 聚酰亚胺薄膜技术进展与市场前景[J]. *合成技术及应用*, 2012, **37**(3): 24-29.
- [2] Min C Y, Liu D D, He Z B, *et al.* Preparation of Novel Polyimide Nanocomposites with High Mechanical and Tribological Performance Using Covalent Modified Carbon Nanotubes via Friedel-Crafts Reaction[J]. *Polymer*, 2018, **150**: 223-231.
- [3] Cheng Y, Dong J, Yang C R, *et al.* Synthesis of Poly(benzobisoxazole-co-imide) and Fabrication of High-Performance Fibers[J]. *Polymer*, 2017, **133**: 50-59.
- [4] Chen D, Zhu H, Liu T. *In Situ* Thermal Preparation of Polyimide Nanocomposite Films Containing Functionalized Graphene Sheets[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2010, **2**(12): 3702-3708.
- [5] YANG Shiyong. Progress in High Temperature Polyimide Resin[J]. *Polym Bull*, 2014, (12): 23-28 (in Chinese).
杨士勇. 耐高温聚酰亚胺树脂研究[J]. *高分子通报*, 2014, (12): 23-28.
- [6] Pratt J R, Blackwell D A, Clair T L S, *et al.* 4,4'-Isophthaloyldiphthalic Anhydride Polyimides[J]. *Polym Prepr*, 1988, **29**(1): 128-129.
- [7] Pratt J R, Blackwell D A, St. clair T L, *et al.* 4,4'-Isophthaloyldiphthalic anhydride Polyimides[J]. *Polym Eng Sci*, 1989, **29**(1): 63-68.
- [8] Pratt J R, St. clair T L, Progar D J. Processable Polyimide Adhesive and Matrix Composite Resin; US, 4937317 A[P]. 1990-06-26.
- [9] SONG Cheng, SONG Caisheng. A Preparation Method of 4,4'-Terephthaloyldiphthalic and Its Products and Uses; CN201310384452[P]. 2013-08-29 (in Chinese).
宋铮, 宋才生. 一种聚合级4,4'-对苯二甲酰二邻苯二甲酸酐的制法及其产品和用途; CN201310384452[P]. 2013-08-29.
- [10] ZHAN Meidong, HONG Huiming, WANG Liyun, *et al.* Synthesis and Properties of Organosoluble Diketone Anhydride Copolyimides[J]. *Polym Mater Sci Eng*, 2016, **32**(8): 16-20 (in Chinese).
詹美栋, 洪慧铭, 王利云, 等. 一种可溶性双酮酐型共聚酰亚胺的合成及性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2016, **32**(8): 16-20.
- [11] HU Shuncheng, CHEN Zhiqiang, HONG Huiming, *et al.* The Synthesis and Characterization of Novel Thermoplastic

- Polyimide Based on Diketone Anhydride[J]. *J Jiangxi Norm Univ(Nat Sci)*, 2016, **40**(4):415-419(in Chinese).
胡顺成,陈志强,洪慧铭,等. 新型热塑性的双酮酐型聚酰亚胺的合成与性能研究[J]. 江西师范大学学报(自然科学版), 2016, **40**(4):415-419.
- [12] Seo Y, Lee S M, Kim D Y. Kinetic Study of the Imidization of a Poly(ester amic acid) by FT-Raman Spectroscopy [J]. *Macromolecules*, 1997, **30**(13):3747-3753.
- [13] SONG Cheng, CHEN Zhiqiang, JIANG Yangcheng, *et al.* Synthesis and Properties of 4,4'-Terephthaloyldiphthalic/PMDA Anhydride Copolyimide[J]. *Polym Mater Sci Eng*, 2015, **12**:27-31(in Chinese).
宋铮,陈志强,江杨诚,等. 4,4'-对苯二甲酰二邻苯二甲酸酐和均苯四甲酸酐共聚酰亚胺的合成与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, **31**(12):27-31.
- [14] Vanherck K, Koeckelberghs G, Vankelecom I. Crosslinking Polyimides for Membrane Applications: A Review[J]. *Prog Polym Sci*, 2013, **38**:874-896.
- [15] Liaw D J, Wang K L, Huang Y C, *et al.* Advanced Polyimide Materials: Syntheses, Physical Properties, and Applications [J]. *Prog Polym Sci*, 2012, **37**:907-974

Synthesis and Properties of Super-high Temperature Diketone Anhydride Polyimides

LIU Yongjun, ZHOU Liyun, SHENG Shouri, SONG Cheng*, HOU Haoqing, SONG Caisheng
(College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang 330022, China)

Abstract A novel diketone anhydride polyimide was synthesized by introducing *p*-phenylenediamine (PPD) to 4, 4'-terephthaloyldiphthalic anhydride through the traditional two-step method in dimethylacetamide (DMAc). The properties of the polyimide were characterized by Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR), wide-angle X-ray diffraction (WAXD), differential scanning calorimetric (DSC), dynamic thermomechanical analyzer (DMA), thermal gravimetric analysis (TGA), tensile test and ultraviolet-visible spectrophotometry (UV-Vis). The relationship between different thermal imidization temperature and the properties of the diketone polyimide was studied. The results showed that PAA formed the imide ring structure completely at 320 °C. The polyimide had good film-forming performance and partially ordered aggregate structure. The polyimide had excellent thermal properties: the glass transition temperature (T_g) was 298 °C and the thermal decomposition temperature ($T_{5\%}$) was 523 °C. The film had a tensile strength of 130 MPa and tensile modulus of 5.77 GPa at 320 °C. The cutoff wavelength of the film was 375 nm and the film had good transmittance in visible region.

Keywords diketone anhydride polyimide; thermal properties; transmittance

Received 2018-11-06; Revised 2019-01-13; Accepted 2019-01-14

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51663011), Science and Technology Research Project of Jiangxi Provincial Department of Education (No. GJJ170177)

Corresponding author: SONG Cheng, associate professor; Tel: 0791-88120380; E-mail: sonyia416@gmail.com; Research interests: functional polymer materials and nanomaterials