

苯乙炔封端含萘环的聚酰亚胺树脂

程晓君^{1,2} 余瑞莲² 冯志海² 徐 ■ 华^{1*}

(1. 北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029;

2. 航天材料工艺研究所先进功能复合材料技术国防科技重点实验室, 北京 100076)

摘要: 将二胺单体 1,3-双(4-氨基苯氧基)苯(1,3,4-APB)、3,4-二氨基二苯醚(3,4-ODA)分别与 3,3',4,4'-联苯四酸二酐(*s*-BPDA)和 1,4,5,8-萘四甲酸二酐(NTDA)进行缩聚反应,并在两种不同合成条件下合成三种苯乙炔苯酐(PEPA)封端的聚酰亚胺低聚物(PI1、PI2、PI3)。结果表明,含六元酸酐环的 NTDA 与二胺反应不仅形成酰亚胺结构,而且还形成异酰亚胺结构,并且酸性条件下更有利于酰亚胺结构的形成。这三种以苯乙炔苯酐封端的低聚物均具有良好的加工性能和热性能,有很宽的加工窗口,5%热失重温度均在 530.0℃ 以上。萘环的引入使低聚物固化前后的玻璃化转变温度均有所提高,但也使得低聚物黏度上升。

关键词: 酰亚胺; 萘环; 黏度; 热性能

中图分类号: TB332

引言

芳香族聚酰亚胺因具有优异的热性能,机械性能以及良好的介电性能和耐溶剂性能,广泛应用于航空航天、汽车及电子等领域。目前耐高温结构和次结构部件中广泛使用的聚酰亚胺基体树脂(PI)主要是降冰片烯酸酐封端的 PMR(单体反应物原位聚合)型聚酰亚胺,其中最具代表性的是 PMR-15,但其在制备复合材料时需使用溶剂,固化过程中挥发出低分子量的有机物,树脂溶液的稳定性较低^[1-3]。近年来,人们开发了以苯乙炔封端的 PETI(phenylethynyl terminated imide)型聚酰亚胺,Hergenrother 等对这类酰亚胺低聚物进行了系统研究,这类低聚物在一定的高温下具有很高的稳定性,具有很宽的加工窗口,而且在 350~371℃ 时可以快速交联而不放出小分子,固化工艺简单,固化后材料具有良好的力学性能和热氧化稳定性^[4-6]。国内也对此进行了一些研究^[7-8],但均以五元环型酸酐为基础,而利用六元环型酸酐进行这方面研究却很少有相关文献报道。

本文通过用含有萘环的二酐单体反应使聚酰亚

胺链段引入萘环和六元酰亚胺环结构,研究了 PETI 型聚酰亚胺的链结构与其热性能及流变等性能的关系,同时比较了不同合成法对聚合物分子链结构的影响。

1 实验部分

1.1 原料及仪器

3,3',4,4'-联苯二酐(*s*-BPDA),化学纯,北京波米科技有限公司;1,4,5,8-萘四甲酸二酐(NTDA),化学纯,北京马尔蒂克有限公司;1,3-双(4-氨基苯氧基)苯(1,3,4-APB),3,4-二氨基二苯醚(3,4-ODA),苯乙炔苯酐(PEPA),分析纯,由中科院化学所提供,使用前均放入烘箱中进行干燥;N-甲基吡咯烷酮(NMP)、异喹啉、间甲酚,分析纯,北京化学试剂公司。

示差扫描量热分析仪, Q100 型, TA 公司(美国);热重分析仪, Pyris1 型, Perkin-Elmer 公司;FTIR 光谱仪, Nexus 670 型, Nicolet 公司;紫外分光光度计, UV2450 型, 岛津公司(日本);流变仪, AR2000 型, TA 公司(美国);X-射线衍射仪, D/max2500VB+PC 型,理学公司(日本)。

1.2 苯乙炔封端的聚酰亚胺低聚物的合成

以 1,3,4-APB、3,4-ODA、*s*-BPDA 和 NTDA 中的几种单体,在不同的条件下得到了不同的聚合物(PI1、PI2 和 PI3)。三种低聚物理论分子量均为 750^[9](不包括封端剂部分),其结构式如下

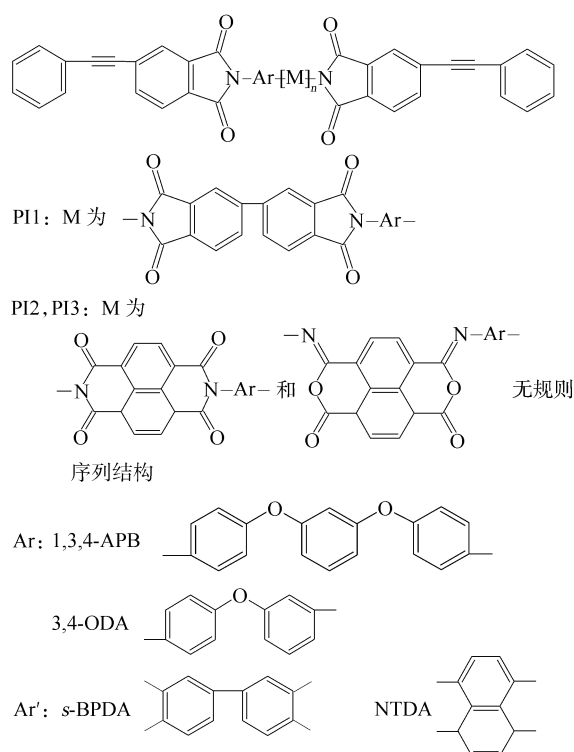
收稿日期: 2007-07-23

基金项目: 装备预先研究项目(51312010804)

第一作者: 男, 1982 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: xulh@mail.buct.edu.cn



1.2.1 低聚物 PI1 和 PI2 PI1 和 PI2 是通过经典的两步法在 NMP 中合成的, PI1 采用的二酐单体为 *s*-BPDA, 而 PI2 采用的二酐单体为 NTDA。将 2.8032 g (0.0096 mol) 1, 3, 4-APB 和 0.6400 g (0.0032 mol) 3,4-ODA 溶解在 15 mL NMP 溶剂中, 然后加入含 3.2984 g (0.0133 mol) 苯乙炔苯酐、二酐单体 1.6482 g (0.00615 mol) 和 15 mL NMP 的混合物, 得到固含量约为 30% 的混合物。分别采用二酐单体 *s*-BPDA (0.18081 g) 和 NTDA (1.6482 g) 合成 PI1 和 PI2。氮气气氛下将反应体系升温至 75℃ 左右, 反应约 4 h, 得到深棕色溶液。然后加入甲苯, 升温至 180℃, 利用共沸脱水, 反应约 9 h。再升温蒸除甲苯, 反应体系降温至 120℃, 倒入热水中, 使其沉淀。热水中反复洗涤, 真空下加热干燥得到黄色粉末。

1.2.2 低聚物 PI3 用与 PI2 相同的配方制备酰亚胺低聚物 PI3。将 2.8032 g (0.0096 mol) 1, 3, 4-APB 和 0.64 g (0.0032 mol) 3,4-ODA 溶解在 15 mL 间甲酚溶剂中, 然后加入含 3.2984 g (0.0133 mol) 苯乙炔苯酐、1.6482 g (0.00615 mol) NTDA 和 15 mL 间甲酚的混合物, 得固含量约 30% 的混合体系。氮气气氛下搅拌 12 h, 加入约 1 mL 异喹啉(催化剂)。将反应体系升温至 190℃ 左右, 回流 8 h 后反应体系降温至 120℃, 倒入热的氢氧化钠(质量分数约 30%)的水溶液中, 使其沉淀。多次洗涤后再用热水

反复洗涤过滤, 真空下加热干燥得到黄色粉末。

2 结果与讨论

2.1 聚酰亚胺低聚物 PI1-3 的结构分析

2.1.1 红外光谱 PI2 和 PI3 的红外谱图较为相似。图 1 为 PI1、PI3 和固化后 PI3 的红外谱图。PI2 和 PI3 在 1677 cm^{-1} 和 1347 cm^{-1} 处出现吸收峰。而 PI1 无此吸收, 但在 1720 cm^{-1} 左右处分为靠得很近的两个峰。许多文献将分出来的 1711 cm^{-1} 处峰和 1677 cm^{-1} 处峰定为六元环酰亚胺的特征吸收峰, 这是不恰当的。结合紫外等综合分析后可知, 1711 cm^{-1} 和 1677 cm^{-1} 处的吸收峰应分别对应六元环内酯上羰基和 $\text{C}=\text{N}$ 键的特征吸收^[10]。这说明由萘酐合成的低聚物中含有异酰亚胺结构。1380 cm^{-1} 为五元环酰亚胺结构中 $\text{C}-\text{N}$ 键的特征吸收峰, PI2、PI3 也含有该峰, 主要是封端剂 PEPA 和二胺形成的五元环酰亚胺结构所产生的。而与 PI1 相比, PI2、PI3 在 1347 cm^{-1} 多出一个吸收峰, 这应为六元环酰亚胺结构中 $\text{C}-\text{N}$ 吸收峰, 因六元环酰亚胺结构中能在更大范围内形成共轭, 使得 $\text{C}-\text{N}$ 吸收峰会向低波方向移动。2210 cm^{-1} 处的吸收峰为炔基吸收峰, 固化后消失, 如图 1 所示。

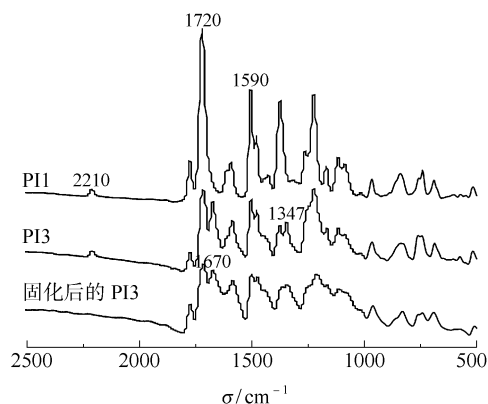


图 1 PI3 固化前后的红外谱图

Fig.1 FT-IR spectra of PI3 before and after cured

六元酸酐环与胺反应机理与五元酸酐环有明显区别。由于六元酸酐环比较稳定, 不容易打开, 故它与胺先形成异酰亚胺, 再由异酰亚胺在高温或催化剂的作用下转变为酰亚胺。而异酰亚胺又分为顺式和反式结构, 酸性条件有利于反式结构的形成。反式异酰亚胺高温下在异喹啉等催化剂作用下较容易转变成酰亚胺结构, 而顺式结构较难转变成酰亚胺结构^[11]。而在上述实验中, 含五元酸酐环的苯乙炔苯酐作为封端剂, 在反应中形成酰胺酸, 创造了一定

的酸性条件,而间甲酚本身又是质子极性溶剂,可以产生质子,使 PI3 的反应条件比 PI2 的更利于反式异酰亚胺的形成。低聚物 PI2、PI3 中 1670 cm^{-1} 处 $\text{C}=\text{N}$ 键和 1347 cm^{-1} 处的 $\text{C}-\text{N}$ 键吸收峰的相对强度如表 1 所示。由于苯环的含量在反应过程中未发生变化,故以苯环的吸收峰(1590 cm^{-1})强度为内标,探讨了 PI2 和 PI3 中异酰亚胺结构的相对含量。

表 1 低聚物 FT-IR 吸收峰的相对强度

Table 1 Intensities of IR absorption bands of the two oligomers

低聚物	A/A_{1590}	
	1670 cm^{-1}	1347 cm^{-1}
PI2	1.631	1.025
PI3	1.428	1.091

由表 1 知,与 PI2 的 A/A_{1590} 相比,PI3 的 A_{1670}/A_{1590} 值较小,而 PI3 的 A_{1347}/A_{1590} 值较大,这说明 PI3 中异酰亚胺结构较少,六元酰亚胺环结构较多。这是由于其酸性条件相对较强,使开始时易形成反式结构的异酰亚胺,导致最后形成的聚合物中酰亚胺结构相对较多,但相差的幅度不是很大。总体上看,PI2、PI3 分子结构中既含有六元酰亚胺环结构,也含有异酰亚胺结构。

2.1.2 紫外光谱 图 2 为三种低聚物的紫外吸收光谱图。PI2、PI3 与 PI1 相比,在 360 nm 左右产生新的较强且较宽的吸收峰,这是六元环内酯与 $\text{C}=\text{N}$ 双键所产生的吸收重合峰^[10-11],这进一步说明由萘酐合成低聚物 PI2 和 PI3 的过程中不仅形成酰亚胺结构,还形成了异酰亚胺结构。

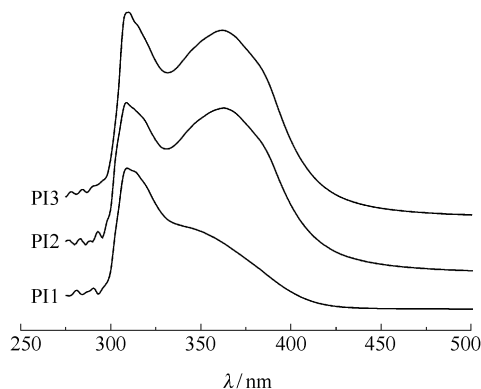


图 2 三种低聚物的紫外吸收光谱

Fig. 2 UV spectra of the PI oligomers

2.1.3 X-射线衍射 图 3 为各低聚物的 X-射线衍射图。从图 3 可以看出,PI1 为较宽的弥散峰,表明 PI1 的聚集态结构为无规高分子结构。而 PI2、PI3

在宽大的弥散峰上由许多较小的尖锐峰,说明这两种低聚物中有一定的有序结构。这可能是由于萘环的引入,使链段间易形成共平面结构,有利于分子链的取向,从而分子链的规整性有一定的提高。

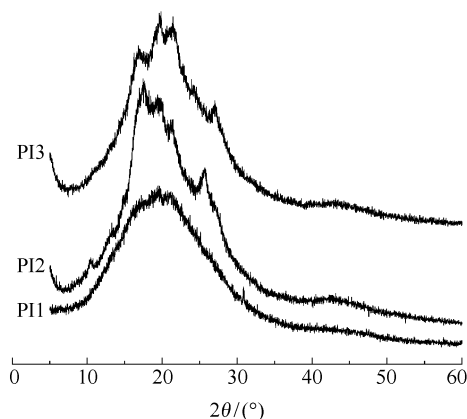


图 3 低聚物的 X-射线衍射图

Fig. 3 XRD patterns of the PI oligomers

2.2 聚酰亚胺低聚物 PI1-3 的热性能

PI1 与 PI2、PI3 在配方上的区别是 PI1 的配方中有 *s*-BPDA,而 PI2、PI3 的配方中有 NTDA。由图 4 知,PI2、PI3 玻璃化转变温度均在 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,高于 PI1 的,这是由于萘环引入主链后,使得主链上可以内旋转的单键相对减少,分子刚性增加,同时萘环较大的体积也在一定程度上使得主链内旋转位垒增大,从而使得 T_g 增加。通过对曲线中交联反应放热峰进行积分可算出低聚物的反应放热量。由图 4 可知,三种低聚物的交联反应放热量分别为 178.0 、 188.6 和 194.1 J/g ,PI2 和 PI3 的放热焐值稍大于 PI1 的,这是由于 PI2 和 PI3 中除了苯乙炔基发生交联反应外,萘环在一定程度上也促进或参与了反应^[12]。

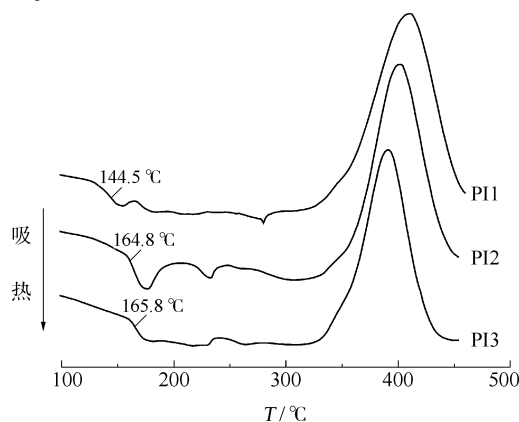


图 4 三种低聚物热流随温度变化的曲线

Fig. 4 DSC curves for the three oligomers

图 5 为 PI1、PI2 和 PI3 低聚物在 371 °C 下固化 1h 后,以 10 °C /min 进行扫描所得 DSC 曲线。从图 5 中可以看出 PI1、PI2、PI3 的玻璃化转变温度分别为 305.6、328.6、336.3 °C,分子链中引入萘环后,玻璃化转变温度明显得到提高,热性能得到提高,这主要也是由于萘环取代联苯后使得主链上可以内旋转的单键相对减少,分子刚性增加。

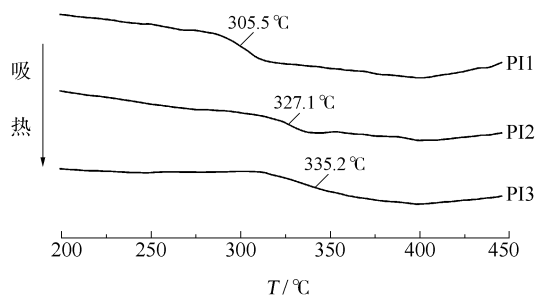


图 5 低聚物 371 °C 下固化 1h 的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of the PI resins cured at 371 °C for 1 h

图 6 为三种低聚物的热失重随温度变化曲线,可以看出,三种低聚物在 520 °C 之前重量并未发生明显变化,说明低聚物发生分解前的一系列变化中无小分子产生(包括交联反应)。PI1、PI2、PI3 的 5% 失重温度分别为 570.7、556.9、533.5 °C,PI2 和 PI3 较 PI1 热稳定性有所下降,但相对于 PMR-15 树脂,其热稳定性大幅度提高,这是由于苯乙炔类封端剂交联后形成多烯结构^[13],而不是降冰片烯类封端剂交联形成大量热稳定性差的 C—C 键。

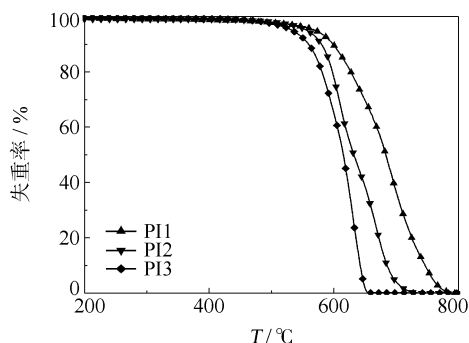


图 6 三种低聚物空气中的热失重-温度曲线

Fig. 6 Thermogravimetric analysis curves for the oligomers

2.3 聚酰亚胺低聚物 PI1-3 的流变性能

将这三种低聚物粉末冷压成直径为 25 mm,厚度为 1.5 mm 的圆片,在平板振荡模式下测定低聚物熔体黏度,频率为 10 Hz,升温速率为 4 °C /min,测试温区为 200~400 °C。图 7 为三种低聚物升温过程中熔体黏度随温度的变化曲线。可以看到开始时

PI1、PI2、PI3 的黏度均随着温度的升高逐渐下降,然后在一段温区内基本保持较低的黏度,最后因交联反应黏度急剧上升,这说明它们具有很好的加工性能,加工窗口较宽,其中含联苯结构的 PI1 在 280~340 °C 间熔体黏度小于 1 Pa·s,最低黏度达 0.5 Pa·s,已经完全适合 RTM 成型工艺。PI2、PI3 因含有萘环其黏度远远大于 PI1,这主要由于萘环替代联苯后,使得分子链刚性增强,链内的旋转位垒变高,流动单元链段变长,分子运动时内摩擦阻力变大。另外从图 7 也可以看到,PI2、PI3 黏度开始上升也早于 PI1,这说明 PI2、PI3 固化反应较 PI1 有所提前,与 DSC 分析一致,这可能是萘环促进了固化反应所导致的^[12]。

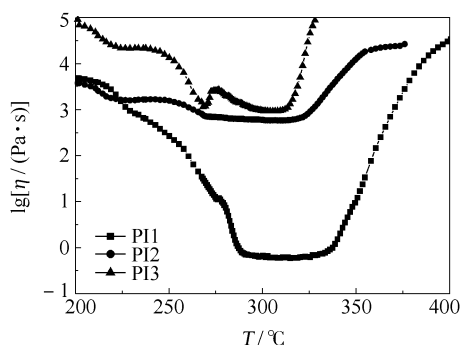


图 7 低聚物熔体黏度随温度变化曲线

Fig. 7 Complex viscosity curves for the oligomers

3 结论

(1) 含六元酸酐环的 NTDA 与二胺反应和含五元酸酐环的二酐与二胺反应不同,不仅形成酰亚胺结构,而且还形成异酰亚胺结构。在间甲酚中并用异喹啉做催化剂下比在 NMP 中反应更易得到六元酰亚胺环结构。

(2) 萘环的引入使低聚物形成一定的有序结构,并使其玻璃化转变温度提高,黏度上升。同时也因异酰亚胺亚胺结构的存在也使得热氧化稳定性能有一定的下降。但总体上看这三种以苯乙炔苯酐封端的聚酰亚胺树脂均具有良好加工性能和热性能。

参考文献:

- [1] MEADOR M A. Recent advances in the development of processable high-temperature polymers[J]. Annual Review of Materials Science, 1998, 28: 599–630.
- [2] WILSON D. PMR-15 processing, properties and problems-a review[J]. British Polymer Journal, 1988, 20 (5): 405–416.

- [3] HERGENROTHER P M. The use, design, synthesis and properties of high performance/high temperature polymer: an overview[J]. High Performance Polymers, 2003, 15: 3–45.
- [4] HERGENROTHER P M, Connell J W, Smith J G. Phenylethynyl containing imide oligomers[J]. Polymer, 2000, 41: 5073–5081.
- [5] SIMONE C D, SCOLA D A. Phenylethynyl end-capped polyimides derived from 4, 4'-(2, 2, 2-trifluoro-1-phenylethylidene) diphthalic anhydride, 4, 4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride, and 3,3',4,4'-biphenylene dianhydride: Structure-viscosity relationship [J]. Macromolecules, 2003, 36: 6780–6790.
- [6] CONNELL J W, SMITH J G, HERGENROTHER P M. High temperature transfer molding resins: Laminate properties of PETI-298 and PETI-330[J]. High Performance Polymers, 2003, 15: 375–394.
- [7] 陈健升, 左红军, 杨彩霞, 等. 适用于 RTM 成型聚酰亚胺树脂的合成与性能研究[J]. 航空材料学报, 2006, 26: 183–186.
- [8] 王震, 杨慧丽, 丁孟贤, 等. 苯炔基封端的联苯型聚酰亚胺复合材料[J]. 复合材料学报, 2006, 23: 1–4.
- [9] CRISS J M, CONNELL, SMITH J G Jr. Resin transfer molding and resin infusion fabrication of high temperature composites[J]. SAMPE Journal, 2000, 36(3): 32–41.
- [10] SEK D, WANIE A, SCHAB-BALCERZAK E. Investigation of polyimides containing naphthalene units. II. Model compounds synthesis [J]. J Polym Sci, Polym Chem, 1995, 33: 547–554.
- [11] SEK D, WANIE A, SCHAB-BALCERZAK E. Investigation of polyimides containing naphthalene units. III. Influence of monomers structure on polymers properties[J]. J Polym Sci, Polym Chem, 1997, 35: 539–545.
- [12] THOMPSON C M, HERGENROTHER P M. Aryl ethynyl terminated imide oligomers and their cured polymers[J]. Macromolecules, 2002, 35: 5835–5839.
- [13] FANG Xiaomei, XIE X-Q, SIMONE C, et al. Solid-state ^{13}C NMR study of the cure of ^{13}C -Labeled phenylethynyl end-capped polyimides [J]. Macromolecules, 2000, 33: 1671–1681.

Phenylethynyl end-capped polyimide resins containing naphthalene units

CHENG XiaoJun¹ YU RuiLian² FENG ZhiHai² XU LiangHua¹

(1. College of Materials Science and Technology, Beijing 100029; 2. National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076, China)

Abstract: The synthesis and characterization of phenylethynyl end-capped polyimide oligomers, designated PI1, PI2 and PI3, derived from 3, 3', 4, 4'-biphenylene dianhydride (*s*-BPDA), 1, 4, 5, 8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride (NTDA), 1,3-bis(4-aminophenoxy) benzene (APB), 3,4-diaminodiphenyl ether (3,4-ODA) and 4-phenylethynylphthalic anhydride (4-PEPA) under different reaction conditions are described. It was found that both naphthalimide and naphthalisoimide structures were formed during condensation of the six-membered naphthalene anhydrides with aromatic diamines; the naphthalimide structure was more readily formed under acid conditions. All the polyimide oligomers exhibited good processabilities and excellent thermal properties with large processing windows and high 5% weight loss temperatures ($>530.0\text{ }^{\circ}\text{C}$). Although NTDA afforded oligomers with higher T_g than *s*-BPDA, their processability was slightly inferior.

Key words: imide; naphthalene; viscosity; thermal property