

DOI:10.3969/j.issn.2096-8248.2024.01.006

共聚型耐高温热固性聚酰亚胺树脂的制备与性能研究*

宇平^{1a,b}, 彭万^{1a,b}, 张乐乐^{1a,b}, 黄琦睿^{1a,b}, 吴述培^{1a,b}, 贾子辰^{1a,b},
曲延培^{1a,b}, 王海跃^{1a,b}, 潘丽静², 胡一鸣²

(1. 江苏海洋大学 a. 环境与化学工程学院; b. 江苏省先进材料功能调控技术重点实验室, 江苏 连云港 222005;
2. 常州杰铭新材料科技有限公司, 江苏 常州 213200)

摘要: 航空航天、国防军工、电子设备等领域对材料的耐温等级提出了越来越高的要求。为进一步改善热固性聚酰亚胺材料的耐温性能,以3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA)为二胺,4-苯乙炔基苯酐(4-PEPA)为封端剂,利用异构的2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐(a-BPDA)和2,3,3',4'-二苯醚四甲酸二酐(a-ODPA)进行共聚改性制备一类热固性聚酰亚胺材料。利用红外光谱、X射线衍射、差示扫描量热分别表征了其化学结构、聚集态结构及热性能。结果表明,实验获得了聚合度为6的聚酰亚胺预聚体,其结构主要是非晶态结构,易溶解于有机溶剂。同时,预聚体材料玻璃化转变温度为196~209℃,固化后树脂的玻璃化转变温度由273℃提高到305℃,提高了32℃。该类共聚型热固性聚酰亚胺在高温部件和复杂结构件中具有潜在应用价值。

关键词: 热固性聚酰亚胺; 共聚; 不对称; 耐高温

中图分类号: TQ323.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-8248(2024)01-0038-06

引用格式: 宇平, 彭万, 张乐乐, 等. 共聚型耐高温热固性聚酰亚胺树脂的制备与性能研究[J]. 江苏海洋大学学报(自然科学版), 2024, 33(1): 38-43.

Preparation and Properties of Copolymerized Thermosetting Polyimide Resins with High Temperature Resistance

YU Ping^{1a,b}, PENG Wan^{1a,b}, ZHANG Lele^{1a,b}, HUANG Qirui^{1a,b}, WU Shupe^{1a,b}, JIA Zichen^{1a,b},
QU Yanpei^{1a,b}, WANG Haiyue^{1a,b}, PAN Lijing², HU Yiming²

(1. a. School of Environmental and Chemical Engineering; b. Jiangsu Key Laboratory of Function Control Technology for Advanced Materials, Jiangsu Ocean University, Lianyungang 222005, China;
2. Changzhou JME Advanced Materials Co., Ltd., Changzhou 213200, China)

Abstract: The demand for materials with higher temperature resistance is increasing in the fields of aerospace, national defense, electronic devices and other industries. In order to further enhance the temperature resistance of thermosetting polyimide materials, 3,4'-oxydianiline (3,4'-ODA) was used as diamine, and 4-phenylethynylphthalic anhydride (4-PEPA) was used as the reactive end cap. A series of thermosetting polyimide materials with copolymerization were prepared by modifying asymmetrical 2,3,3',4'-diphenyl tetracarboxylic anhydride (a-BPDA) and 2,3,3',4'-diphenyl ether tetracarboxylic acid dianhydride (a-ODPA). The chemical structure, aggregation state structure and thermal properties were characterized by infrared spectroscopy, X-

* 收稿日期: 2023-04-08; 修订日期: 2023-07-09

基金项目: 江苏省高校大学生创新创业训练计划项目(202311641176H, 202211641178T, 202311641099Y); 产学研合作项目(HKK2022038); 常州市第十二批科技计划项目(产业前瞻与关键核心技术)(CE20230002)

作者简介: 宇平(1989—), 男, 安徽滁州人, 讲师, 博士, 上海交通大学博士后, 研究方向为高性能树脂及先进复合材料, (E-mail) yup@jou.edu.cn.

ray diffraction and differential scanning calorimetry, respectively. The results indicate that the polyimide oligomers with a degree of polymerization of 6 have been successfully synthesized. The structure is amorphous, making it easily dissolved in organic solvents. At the same time, the glass transition temperature of the oligomers is 196—209 °C, and the glass transition temperature of the cured resin is increased by 32 °C from 273 °C to 305 °C. The paper provides a reference for the design and development of high-temperature-resistant polyimide resins.

Key words: thermosetting polyimide; copolymerized; asymmetry; high temperature resistance

聚酰亚胺材料因超高耐温、灵活可设计以及优良的电绝缘性等,广泛应用于航空航天、现代电子以及机械电器等重要领域^[1]。然而,传统的聚酰亚胺由于分子链结构具有极强的刚性和相互作用力,导致成型加工困难,存在溶解性和熔融性差等缺点。热固性聚酰亚胺为破除这一难题提供了有效的解决方案。交联前,热固性聚酰亚胺主要是由带有活性反应基团的低分子量预聚物构成,具有良好的加工性能;在光、热、气压等外部环境条件的引发下,进行加成反应后完成交联固化,形成刚性立体空间网格结构的一类材料,具有优异物理机械性能^[2-6]。

共聚改性是高分子材料改性的重要手段,它通过将几种不同二胺或二酐单体以共聚的方式获得^[7]。Zhou等^[8]通过在芳香族聚酰亚胺结构中引入含有脂肪族二胺的软段来控制分子链的流动性,合成了一系列具有形状记忆功能的共聚聚酰亚胺。Lei等^[9]通过共聚方法制备了低热膨胀系数的共聚聚酰亚胺材料。Zi等^[10]通过无规共聚制备了一系列具有高温形状记忆效应和可调性能的聚酰亚胺薄膜。笔者所在研究团队之前也研究报道了聚合度为4的基于2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐(a-BPDA)与柔性不对称的2,3,3',4'-二苯醚四甲酸二酐(a-ODPA)聚合的热固性聚酰亚胺,并将其应用于耐高温胶粘剂^[11]。另外,4-苯乙炔苯酐是一种活性的封端基团,在高温条件下可以通过化学反应进行固化交联,形成共轭多烯或环状结构,从而得到交联型聚酰亚胺特种材料^[12]。

基于此,本文使用3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA)作为二胺,4-苯乙炔基苯酐(4-PEPA)作为封端试剂,使用刚性不对称的2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐(a-BPDA)与柔性不对称的2,3,3',4'-二苯醚四甲酸二酐(a-ODPA)以不同比例共聚反应,通过平衡材料的刚柔性以探究其构效关系,获得耐温等级更高的聚酰亚胺材料。

1 实验部分

1.1 主要原料

2,3,3',4'-二苯醚四甲酸二酐(a-ODPA),纯度99.64%,常州阳光药业有限公司;2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐(a-BPDA),纯度99.6%,常州阳光药业有限公司;苯乙炔苯酐(4-PEPA),纯度99.89%,常州阳光药业有限公司;3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA),纯度99.92%,常州阳光药业有限公司;乙酸酐、三乙胺,分析纯,北京百灵威科技有限公司;甲基吡咯烷酮(NMP)、无水乙醇,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;去离子水为实验室自制。

1.2 主要设备及仪器

Nicolet iS10 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国 Thermo fisher 公司;NETZSCH DSC 214 差示扫描量热仪(DSC),德国耐驰公司;XPert Powder X 射线衍射(XRD),荷兰帕纳科公司;DHG-9076A 真空干燥箱,上海精宏实验设备有限公司。

1.3 热固性聚酰亚胺低聚物的制备

基于 a-ODPA 和 a-BPDA 共聚热固性聚酰亚胺预聚体的单体组成如表 1 所示。控制预聚体的理论聚合度为 6,通过改变二酐单体 a-ODPA 和 a-BPDA 的物质的量比例,研究不同种类二酐对热固性聚酰亚胺材料性能的影响。

表 1 共聚热固性聚酰亚胺预聚体单体组成

Table 1 Monomers constitution of thermosetting polyimide oligomers with copolymerization

预聚物	$n(\text{a-ODPA})/$ mmol	$n(\text{a-BPDA})/$ mmol	$n(3,4'\text{-ODA})/$ mmol	$n(4\text{-PEPA})/$ mmol
TPI-0	6.0	0	7	2
TPI-20	4.8	1.2	7	2
TPI-40	3.6	2.4	7	2
TPI-60	2.4	3.6	7	2
TPI-80	1.2	4.8	7	2
TPI-100	0	6.0	7	2

具体反应过程如图1所示。合成步骤如下:室温和氮气保护下,在250 mL带有磁力搅拌的三口圆底烧瓶中,先将3,4'-ODA单体加入到一定量的NMP溶剂中充分搅拌至溶解完全,再根据配比加入一定量的a-ODPA和a-BPDA单体,充分搅拌反应6 h后,加入4-PEPA单体和剩余的NMP溶剂(控制溶液固体质量分数为20%)反应16 h左右;然

后利用化学亚胺化对聚酰亚胺酸预聚体进行脱水环化,将脱水剂乙酸酐、催化剂三乙胺缓慢滴加到酰亚胺酸溶液中,使其在室温下继续搅拌反应6 h至反应结束;最后,将反应混合液倒入大量去离子水中沉析并多次水洗,最后一次采用无水乙醇清洗,将得到的米白色产物置于150 °C的高温真空烘箱中充分烘干至质量恒定^[13]。

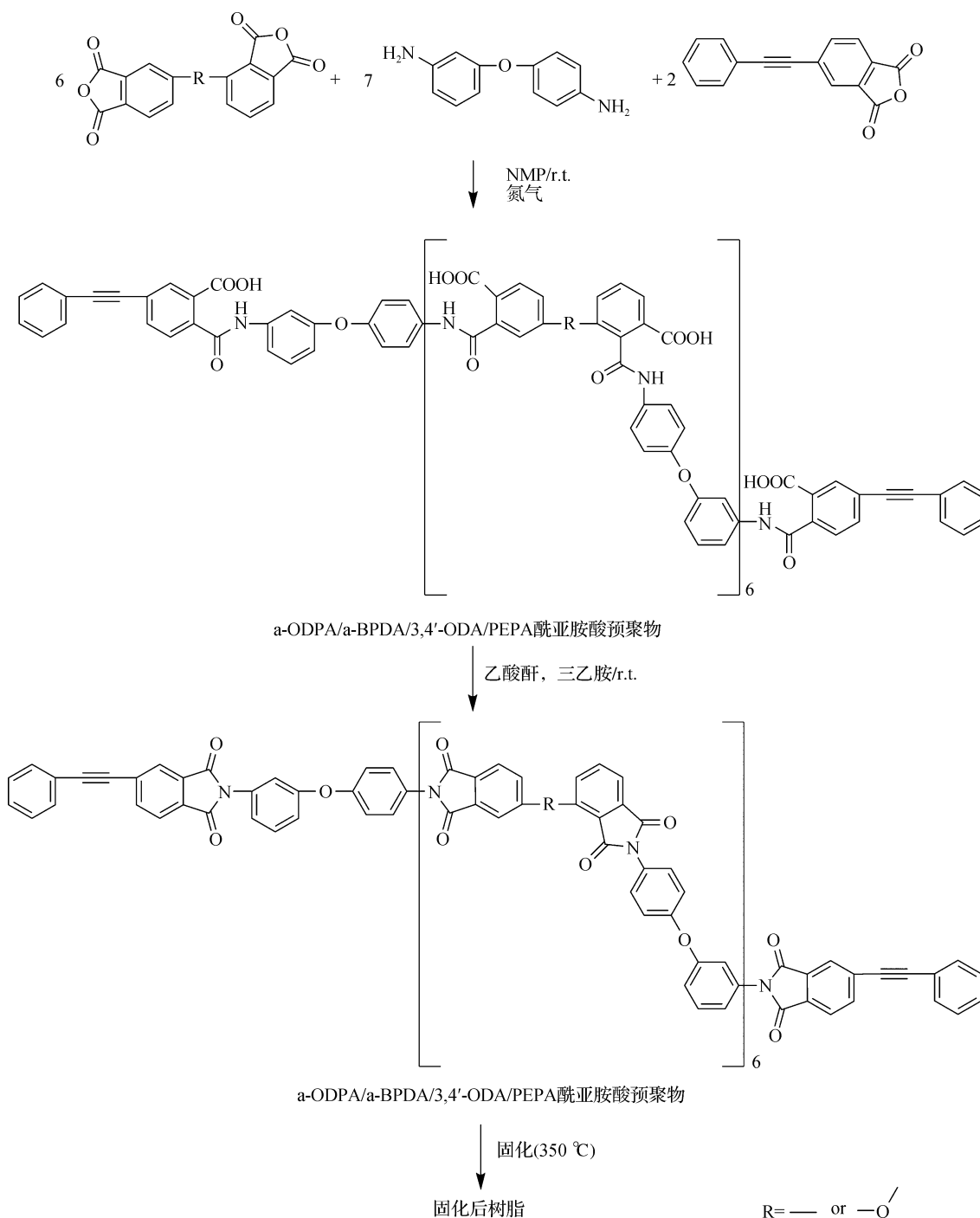


图1 基于a-ODPA和a-BPDA共聚热固性聚酰亚胺预聚体的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of thermosetting polyimide oligomers with copolymerization of a-ODPA and a-BPDA

1.4 性能测试与结构表征

红外光谱(FTIR)测试:使用 Nicolet iS10 型傅里叶红外光谱仪测试,扫描范围为 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,表征共聚聚酰亚胺预聚体的红外结构。

差示扫描量热(DSC)分析:氮气下,称量预聚体粉末 $5 \sim 10\text{ mg}$ 置于坩埚中进行测试,研究预聚体及其固化后树脂的玻璃化转变温度和固化交联行为。测试时对样品分别进行两次升温扫描,扫描温度为 $50 \sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$,两次升温扫描速率为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,其中第一次升温扫描后降温速率为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

X 射线衍射(XRD)分析:使用 XPert Powder 型粉末衍射仪进行测试,扫描范围为 $5^{\circ} \sim 60^{\circ}$,扫描速度为 $2(^{\circ})/\text{min}$,射线源为 Cu-K α 靶。研究聚酰亚胺预聚体粉末的凝聚态结构。

2 结果与分析

2.1 分子和凝聚态结构

为了验证聚合产物的化学结构,基于 a-ODPA 和 a-BPDA 共聚热固性聚酰亚胺预聚体的傅里叶红外光谱($600 \sim 2800\text{ cm}^{-1}$)如图 2 所示。

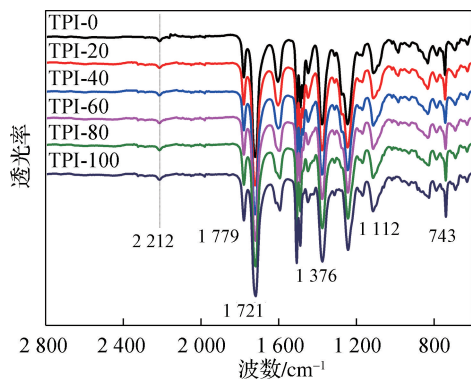


图 2 基于 a-ODPA 和 a-BPDA 共聚热固性聚酰亚胺预聚体的红外光谱图

Fig. 2 FTIR of thermosetting polyimide oligomers with copolymerization of a-ODPA and a-BPDA

所有共聚预聚体都具有相似的化学结构谱图,波数 $2\,212\text{ cm}^{-1}$ 归属于 4-PEPA 中的活性交联基团 $\text{C}\equiv\text{C}$ 的伸缩振动峰,波数 $1\,779, 1\,721, 1\,376, 743\text{ cm}^{-1}$ 归属于酰亚胺环结构的特征吸收峰。具体是: $1\,779\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,721\text{ cm}^{-1}$ 分别为酰亚胺环上羰基 $\text{C}=\text{O}$ 不对称和对称伸缩振动峰, $1\,376\text{ cm}^{-1}$ 归属于酰亚胺环上 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动峰, 743 cm^{-1} 归属于酰亚胺环上 $\text{C}=\text{O}$ 弯曲振动吸收峰^[14]。同时,

波数 $1\,800\text{ cm}^{-1}$ 和 905 cm^{-1} 的特征峰并没有显示,说明结构中不含有异酰亚胺结构基团。由此可见,本文成功制备了系列 4-PEPA 封端的共聚型热固性聚酰亚胺预聚体。

热固性聚酰亚胺预聚体的结晶性会影响其在有机溶剂中的溶解性,从而导致溶液加工或浸渍涂覆纤维变得困难。基于 a-ODPA 和 a-BPDA 共聚热固性聚酰亚胺预聚体的结晶形态结构如图 3 所示。可以看出所有样品的衍射峰比较宽大,说明这些预聚体是非晶的无定形态结构,有利于其在有机溶剂中的高浓度溶解。这主要归因于,无论是二元胺还是两种二元酐单体,都是不对称的结构,同时,结构中含有的大量柔性醚键也不利于分子链的堆积,从而使分子链不易规整排列形成结晶相^[13]。高浓度溶解的热固性聚酰亚胺预聚体有助于碳纤维复合材料预浸料的高质量制备。

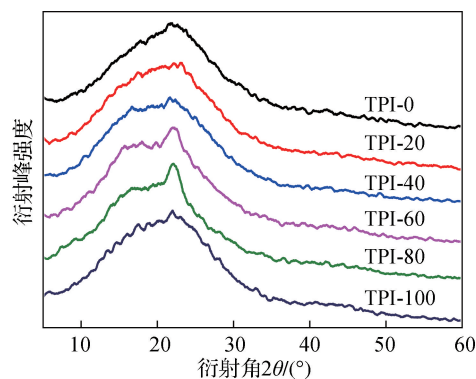


图 3 基于 a-ODPA 和 a-BPDA 共聚热固性聚酰亚胺预聚体的 X 射线衍射图

Fig. 3 XRD of thermosetting polyimide oligomers with copolymerization of a-ODPA and a-BPDA

2.2 玻璃化转变温度和交联固化行为

热固性聚酰亚胺预聚体的玻璃化转变温度会影响其熔融加工性能和熔融加工窗口,其固化后树脂的玻璃化转变温度决定了该类材料的耐高温使用性^[15]。为了研究不同含量刚性 a-BPDA 的引入对材料玻璃化转变温度和交联固化行为的影响,利用 DSC 对热固性聚酰亚胺预聚体粉末进行两次升温扫描。预聚体粉末的第一次升温扫描曲线如图 4 所示,可以看出所有曲线具有类似的规律特性,即先在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近产生玻璃化转变,再于 $350 \sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 出现交联放热峰,至交联固化完全,因此,该体系预聚体也具有较宽的熔融加工窗口。相应的热性能数据记录在表 2 中。对比发现,随着结构中 a-BPDA 含量

的逐渐增加,分子链刚性变强,预聚体粉末的玻璃化转变温度有所提高,由 196 °C 逐渐提高到 209 °C。通过对交联放热峰面积的积分计算,获得固化交联峰的放热焓值在 104~152 J/g,固化交联峰的峰值相差不大,在 412~429 °C 之间。预聚体粉末的第二次升温扫描曲线如图 5 所示,所有体系仅出现固化后树脂的玻璃化转变,均未出现交联固化放热峰,说明在第一次升温扫描过程中,预聚体交联固化完全。固化后树脂的玻璃化转变温度随着刚性 a-BPDA 的引入得到提升,固化后 TPI-100 的玻璃化转变温度高达 305 °C,相较于固化后 TPI-0 的玻璃化转变温度提高了 32 °C,实现了预期的期望,有效提高了基体树脂及复合材料的耐温使用等级。

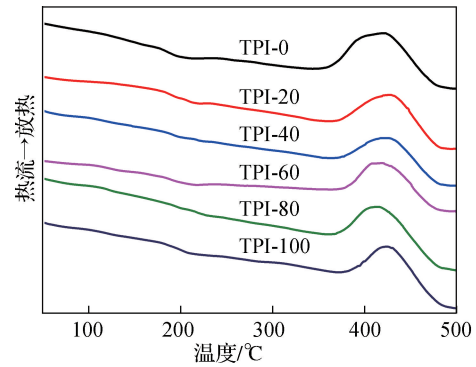


图 4 基于 a-ODPA 和 a-BPDA 共聚热固性聚酰亚胺预聚体的第一次升温扫描图

Fig. 4 First scanning curves of thermosetting polyimide oligomers with copolymerization of a-ODPA and a-BPDA

表 2 基于 a-ODPA 和 a-BPDA 共聚热固性聚酰亚胺预聚体的 DSC 热性能数据

Table 2 Thermal data on DSC of thermosetting polyimide oligomers with copolymerization of a-ODPA and a-BPDA

预聚物	起始 $T_{g1}^a/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(J \cdot g^{-1})$	固化 $T_{g2}^b/^\circ\text{C}$	$\Delta T_g^c/^\circ\text{C}$	固化峰 $T_p^d/^\circ\text{C}$
TPI-0	196	152	273	77	422
TPI-20	197	129	276	79	428
TPI-40	200	104	283	83	429
TPI-60	206	106	290	84	417
TPI-80	208	128	299	91	412
TPI-100	209	118	305	96	423

注: a 为起始预聚体粉末的玻璃化转变温度, b 为固化后树脂的玻璃化转变温度, c 为 $T_{g2} - T_{g1}$, d 为固化交联放热峰的峰值温度。

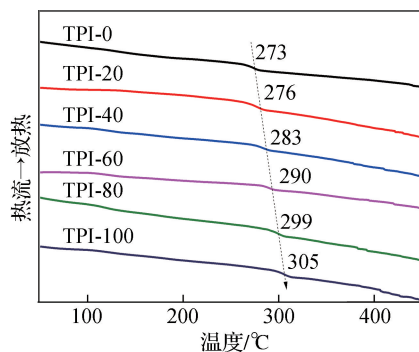


图 5 基于 a-ODPA 和 a-BPDA 共聚热固性聚酰亚胺预聚体的第二次升温扫描图

Fig. 5 Second scanning curves of thermosetting polyimide oligomers with copolymerization of a-ODPA and a-BPDA

3 结论

本文兼顾热固性聚酰亚胺预聚体良好加工性能的同时,为提高特种树脂的耐温性,基于 a-BPDA 与 a-ODPA 的共聚改性,使用化学亚胺化方法成功制

备了聚合度为 6 的系列共聚型热固性聚酰亚胺预聚体。这些预聚体都具有非晶结构及较高的耐温性能,固化后树脂的玻璃化转变温度最低为 273 °C,最高为 305 °C,同时, a-BPDA 的引入明显提高了固化后材料的耐温性能。基于研究结果,该类共聚型热固性聚酰亚胺在航空航天和军事工业中的高温部件和复杂结构件中都具有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] GOUZMAN I, GROSSMAN E, VERKER R, et al. Advances in polyimide-based materials for space applications [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31 (18): 1807738.
- [2] CONNELL J W, SMITH JR J G, HERGENROTHER P M, et al. Neat resin, adhesive and composite properties of reactive additive/PETI-5 blends [J]. *High Performance Polymers*, 2000, 12(2): 323-334.
- [3] RAO Xianhua, DANG Guodong, ZHOU Hongwei, et al. Design and synthesis of atribranched phenylethynyl-terminated aryl ether compound and its use as a reactive diluent for PETI-5 [J]. *Journal of Polymer Sci-*

- ence Part A: Polymer Chemistry, 2007, 45 (21): 4844-4854.
- [4] ZHANG Haoyang, YUAN Lili, HONG Weijie, et al. Improved meltprocessabilities of thermosetting polyimide matrix resins for high temperature carbon fiber composite applications[J]. Polymers, 2022, 14(5): 965.
- [5] 宇平, 司政凯, 薛敏钊, 等. 耐高温乙炔基封端聚酰亚胺的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(2): 35-40.
- [6] 孟祥胜, 柯红军, 阎敬灵, 等. 热固性聚酰亚胺树脂研究进展[J]. 高分子通报, 2023, 36(8): 1027-1041.
- [7] WANG Lu, LI Ying, WANG Xuerui, et al. Copolyimide membranes fabricated by nonsolvent-induced phase separation for helium extraction from natural gas [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 313: 123455.
- [8] ZHOU Xinyan, ZHAO Xin, LI Xiuting, et al. Fabrication of controllable and reversible bidirectional shape memory fabric composites based on multiblock copolyimide and their properties[J]. Polymer, 2023, 265: 125608.
- [9] LEI Yonglin, SHU Yuanjie, PENG Jinhua, et al. Synthesis and properties of low coefficient of thermal expansion copolyimides derived from biphenyltetracarboxylic dianhydride with *p*-phenylenediamine and 4,4'-oxydianiline[J]. e-Polymers, 2016, 16(4): 295-302.
- [10] ZI Yucheng, PEI Dongxu, WANG Jianhua, et al. High-temperature-induced shape memory copolyimide [J]. Polymers, 2021, 13(19): 3222.
- [11] YU Ping, WANG Yan, YU Junrong, et al. Influence of different ratios of a-ODPA/a-BPDA on the properties of phenylethynyl terminated polyimide [J]. Journal of Polymer Research, 2018, 25(5): 2-11.
- [12] RUAN Kunpeng, GUO Yongqiang, GU Junwei. Liquid crystalline polyimide films with high intrinsic thermal conductivities and robust toughness [J]. Macromolecules, 2021, 54(10): 4934-4944.
- [13] YU Ping, WANG Yan, YU Junrong, et al. Development of novel cardo-containing phenylethynyl-terminated polyimide with high thermal properties [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2017, 28(2): 222-232.
- [14] YU Ping, WANG Yan, YU Junrong, et al. Synthesis and characterization of phenylethynyl-terminated polyimide oligomers derived from 2,3,3',4'-diphenyl ether tetracarboxylic acid dianhydride and 3,4'-oxydianiline [J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2016, 34(1): 122-134.
- [15] YU Ping, XUE Minzhao, LIU Yangang, et al. Effect of blending modifications for phenylethynyl-terminated polyimides [J]. Fibers and Polymers, 2020, 21(2): 282-289.

(责任编辑:秦海明 实习编辑:易圣杰)