

文章编号: 1000-5862(2015)02-0154-05

# TDPA 双酮酐型聚酰亚胺合成及性能

詹美栋 胡顺成 宋 琤\* 宋才生

(江西师范大学化学化工学院, 江西 南昌 330022)

**摘要:** 以 4,4'-对苯二甲酰二邻苯二甲酸酐(TDPA)和间苯二胺(MPD)为单体,以邻苯二甲酸酐(PA)为封端剂,采用2步法经低温溶液缩聚合成了系列结构新颖的双酮酐型聚酰亚胺(TDPA-PI)。采用 FT-IR、WAXD、DSC 和 TGA 测试对聚合物的结构与性能进行了表征。考查了封端剂用量及亚胺化方法对酮酐型聚酰亚胺性能的影响。FT-IR 表明 2 种方法均能使 TDPA-PAA 亚胺化。DSC 和 TGA 分析表明封端剂可在一定程度上提高 PI 的热性能,化学亚胺化得到的树脂热性能优于热亚胺化。TDPA-PI 属热塑性聚合物, $T_g$  为 280.6 °C (高于 Larc-I-TPI 的 259 °C),具有较好的耐热性和耐溶剂性能。

**关键词:** 酮酐型聚酰亚胺; TDPA; 封端剂

**中图分类号:** TS 174.8; TB33 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2015.02.08

## 0 引言

酮酐型聚酰亚胺(PI)由于其优异的热稳定性、粘结性能、介电性能和界面性能等,已广泛应用于复合材料基体树脂、粘结剂、电磁线漆、印刷线路板及超音速飞机、火箭、喷气发动机内的零部件等领域<sup>[1-2]</sup>。酮酐型 PI 主要分为单酮酐型 PI 和双酮酐型 PI。美国孟山都公司于 1967 年首先实现了单酮酐 PI 的工业化生产,并形成了 sky bond 700、720、6234 等单酮酐的制备专利<sup>[3-4]</sup>。双酮酐型 PI 鉴于其在军工等高新技术领域潜在的应用价值,可供参考的文献报道较少,双酮酐型 PI 的研究始于 20 世纪 70 年代,文献[5-6]涉及到了双酮酐的制备。20 世纪 90 年代 NASA 开发了间位双酮酐 4,4'-间苯二甲酰二邻苯二甲酸酐(IDPA)型 PI,其中商品名为 Larc-I-TPI (其结构单元见图 1),是由 IDPA 和间苯二胺经 2 步法制得,在室温下 Ti/Ti 单搭接拉剪强度达到 18.5 MPa,在 204 °C 和 232 °C 时分别达到 22.9 MPa 和 20.8 MPa<sup>[7-8]</sup>,具有优良的耐热性能,已作为耐高温粘结剂应用于石墨纤维复合材料机翼板的大面积粘结、耐高温复合材料层压板以及电绝缘漆材料等制品<sup>[9-12]</sup>。

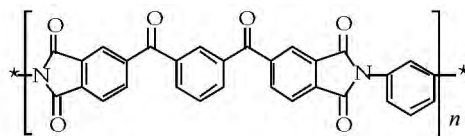


图1 Larc-I-TPI 结构单元

4,4'-对苯二甲酰二邻苯二甲酸酐(TDPA)为 IDPA 的异构体,其 TDPA 型 PI 鲜有文献报道<sup>[13]</sup>。

本文从分子结构设计出发,采用自制 4,4'-对苯二甲酰二邻苯二甲酸酐(TDPA)和间苯二胺(MPD)为原料,合成一种与 Larc-I-TPI 结构相似(结构单元中都带有 2 个酮基和 4 个苯环)的聚酰亚胺 TDPA-PI,并对其结构与性能进行了表征。结果表明,TDPA-PI 玻璃化转变温度( $T_g$ )为 283 °C,开始分解温度大于 500 °C,具有优良的热性能。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

4,4'-对苯二甲酰二邻苯二甲酸酐(TDPA),自制<sup>[14]</sup>;间苯二胺(MPD),常州阳光药业有限公司,工业品,重结晶后使用,m.p.: 64 ~ 65 °C;N,N-二甲基乙酰胺(DMAc),天津市福晨化学试剂厂,加少量 GaH<sub>2</sub> 静置 24 h 后减压蒸馏,加 0.4 nm 分子筛 24 h 后使用;邻苯二甲酸酐(PA),常州阳光药业有限公司。

收稿日期: 2014-12-20

基金项目: 国家自然科学基金(51003044),2012 年度北京分子科学国家实验室开放课题基金,江西省教育厅科技项目(GJJ12193),江西省自然科学基金(20132BAB206035)和江西省教育厅科技落地计划(KJLD13023)资助项目。

通信作者: 宋 琤(1975-),女,江苏江阴人,副教授,博士,主要从事功能高分子材料和纳米材料的研究。

司,工业品,  $m.p.$ : 130.8 ~ 131.0  $^{\circ}\text{C}$ ; 无水乙醇, 上海国药集团化学试剂有限公司, 分析纯; 乙酸酐, 中国医药上海化学试剂有限公司; 吡啶 (Py), 天津市永大化学试剂有限公司, 分析纯.

1.2 仪器及表征方法

对数比浓粘度 ( $\eta_{inh}$ ) 按文献 [15] 方法测定, 将 TDPA-PAA 溶于 DMAc 中, 配制成  $1.0\text{ g}\cdot\text{dL}^{-1}$  的溶液, 在  $(35\pm1)^{\circ}\text{C}$  恒温水槽中, 用乌氏粘度计按公式  $\eta_{inh} = c^{-1}\ln t/t_0$  计算; 红外光谱分析用 AVA-TAR370 型傅里叶变换红外光谱仪, 采用薄膜和 KBr 压片法, 测试范围为  $400\sim4\,000\text{ cm}^{-1}$ ; 广角 X-射线衍射用 Bruker-XRF 型多晶 X-射线衍射仪测定,  $\text{Cu K}\alpha$  40 kV/30 mA,  $2\theta = 4^{\circ}\sim90^{\circ}$ ; 示差扫描量热分析 (DSC) 用 TA-Q100 型示差扫描量热仪测定, 升、降温速率为  $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ , 测试温度范围为  $50\sim400^{\circ}\text{C}$ , 氮气气氛; 热重分析 (TGA) 用 TA-CDR-1 型热失重分析仪测定, 温度范围为  $20\sim800^{\circ}\text{C}$ , 升温速率为  $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ . 利用 CMT7105 万能材料试验机对聚酰亚胺树脂剪切强度进行测试, 测试根据 GB/T-1040.4-2006 进行.

1.3 TDPA-PAA 的制备

在通有  $\text{N}_2$  保护的洁净干燥的 250 mL 三颈瓶中加入 MPD 1.622 1 g ( $0.015\,0\text{ mol}$ ), 加 50 mL DMAc, 搅拌使二胺完全溶解; 冰浴下加入 TDPA 6.517 8 g ( $0.015\,3\text{ mol}$ ), 反应 30 min 后, 撤去冰浴, 控制反应温度在  $0\sim20^{\circ}\text{C}$ , 反应 7 ~ 8 h 后, 静置 2 h 脱泡, 制得粘稠状淡黄色 TDPA-PAA 溶液. 改变 TDPA: MPD: PA 的摩尔配比, 以同样的方法制得了如表 1 所示的 3 种 PAA 溶液.

表 1 不同摩尔配比的 TDPA-PAA 溶液及同比例文献 [7] 中 IDPA-PAA 溶液  $\eta_{inh}$

TDPA-PAA	TDPA: MPD: PA	$\eta_{inh}/(\text{dL}\cdot\text{g}^{-1})$	IDPA-MPD $\eta_{inh}/(\text{dL}\cdot\text{g}^{-1})$ [7]
TDPA-PAA-1	1.02: 1.00: 0	0.81	0.52
TDPA-PAA-2	1.00: 1.00: 0	0.72	0.51
TDPA-PAA-3	0.99: 1.00: 0.04	0.70	0.43

1.4 热亚胺化制备 TDPA-PI 胶膜

将 TDPA-PAA 的 DMAc 溶液倒在光滑洁净的玻璃板上流涎成薄膜, 薄膜厚度控制在 0.5 mm 左右, 放入烘箱  $90^{\circ}\text{C}$  脱溶剂后得金黄色 TDPA-PAA 薄膜; 将薄膜放入马弗炉内  $180^{\circ}\text{C}\times1\text{ h}$ 、 $220^{\circ}\text{C}\times1\text{ h}$ 、 $250^{\circ}\text{C}\times2\text{ h}$ 、 $280^{\circ}\text{C}\times0.5\text{ h}$  程序升温热亚胺化制得

棕黄色薄膜 (TDPA-T-PI). 合成路线见图 2.

1.5 化学亚胺化制备 TDPA-PI 粉末

在 TDPA-PAA 的 DMAc 溶液中加入体积比为 2: 1 的乙酸酐/Py 混合溶剂, 在  $(60\pm5)^{\circ}\text{C}$  下回流 18 h, 得到 TDPA-PI 的 DMAc 溶液, 冷却后用无水乙醇沉析, 过滤, 收集 TDPA-PI 的聚合物. 用丙酮抽提 24 h, 用去离子水洗涤 3 ~ 4 次,  $120^{\circ}\text{C}$  真空干燥 24 h, 得到粉末状 TDPA-C-PI 树脂. 合成路线见图 3.

2 结果与讨论

2.1 TDPA-PI 合成与表征

图 4 为 TDPA-PAA、TDPA-T-PI 和 TDPA-C-PI 的红外图谱. 由图 4 可见, TDPA-PAA 在  $1\,715\text{ cm}^{-1}$  和  $1\,657\text{ cm}^{-1}$  处出现羧基  $\text{C}=\text{O}$  和酰胺基  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动峰, 在  $1\,780\text{ cm}^{-1}$  处出现酰亚胺环上  $\text{C}=\text{O}$  的特征峰, 在  $3\,385\text{ cm}^{-1}$  附近为羧基  $\text{O}-\text{H}$  和酰胺基  $\text{N}-\text{H}$  的的缔合吸收峰, 表明 TDPA-PAA 在  $90^{\circ}\text{C}$  脱溶剂过程中发生了部分亚胺化. 热亚胺化的 TDPA-T-PI 薄膜和化学亚胺化的 TDPA-C-PI 粉末分别在  $1\,780$ 、 $1\,722\text{ cm}^{-1}$  处和  $1\,780$ 、 $1\,728\text{ cm}^{-1}$  处出现酰亚胺环上 2 个  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动峰,  $\text{O}-\text{H}$  与  $\text{N}-\text{H}$  键的特征峰消失, 由此证明热亚胺化和化学亚胺化均能使 TDPA-PAA 亚胺化. FT-IR 特征峰的归属见表 2.

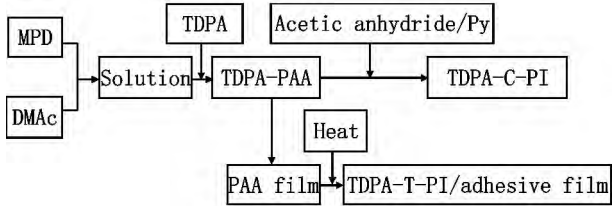


图 2 TDPA-PI 合成过程图

表 2 TDPA-PI 与 TDPA-PAA 的红外特征吸收  $\text{cm}^{-1}$

	$\text{C}=\text{O}$	$\text{O}-\text{H}/\text{N}-\text{H}$	$\text{C}-\text{N}$
TDPA-PAA	1 780, 1 715, 1 657, 715	3 385	1 355
TDPA-T-PI	1 780, 1 722, 1 661, 719	-	1 360
TDPA-C-PI	1 780, 1 728, 1 664, 719	-	1 363

2.2 TDPA-PI 广角 X-射线衍射分析 (WAXD)

采用广角 X-射线衍射分析 (WAXD) 对聚合物结晶行为进行表征, 测试结果表明 2 种亚胺化工艺制得的 PI 具有不同程度的结晶性. 热亚胺化制备的 TDPA-T-PI 的 WAXD 出现 1 个弥散的衍射峰 (见图 5), 无结晶面衍射峰出现, 表明它为非晶聚集态, 黄

超伯等<sup>[13]</sup>对热亚胺化的结晶行为进行了研究. 在热亚胺化过程中, 升温速率很快, 且无停留地直接升温到最终亚胺化温度下亚胺化, 薄膜中分子在这种快

速亚胺化过程中没有充足的时间进行规整排列, 几乎没有高分子结晶生成.

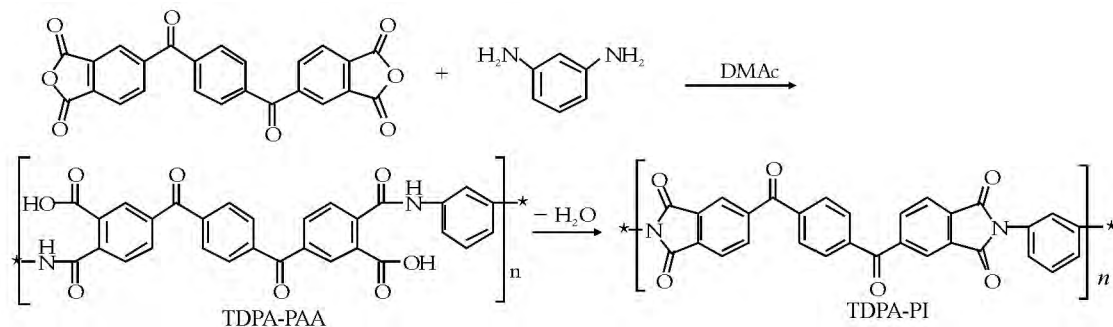
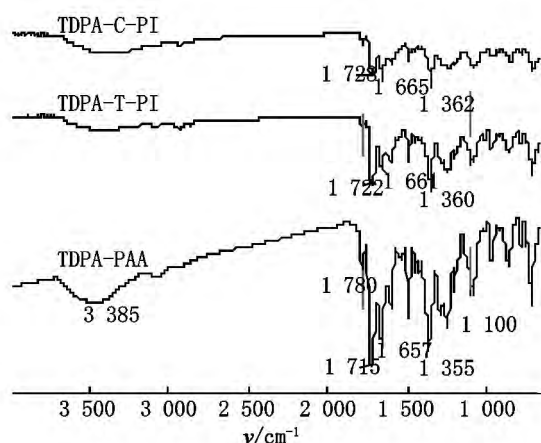


图3 TDPA-PI 合成反应方程式



4 TDPA-PAA、TDPA-T-PI 和 TDPA-C-PI 的红外图谱

化学亚胺化制备的 TDPA-C-PI 出现结晶晶面衍射峰, 表现出更强的结晶性能. 在进行化学亚胺化时, 溶剂诱导聚合物分子链进行结晶. 聚合物溶于乙酸酐/Py 及 DMAc 混合溶剂中, 大分子链(PAA 和 PI)可自由伸展, 运动自由度较大, 易于排列成结晶所要求的长程有序排列<sup>[16]</sup>. 这种结晶性使得聚合物

具有较好的耐热性能, 这与其 TGA 测试结果相吻合.

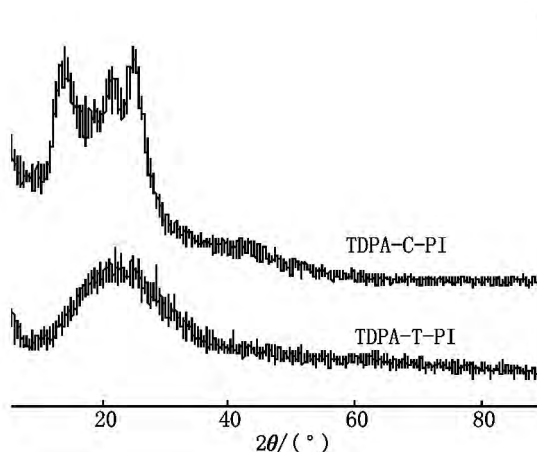


图5 TDPA-PI 的衍射花纹

### 2.3 TDPA-PI 溶解性能

取 10 mg TDPA-PI 薄膜和 TDPA-C-PI 树脂分别置于 5 mL 溶剂中, 在常温及加热条件下搅拌, 观察其是否溶解. 从表 3 可以看到, TDPA-PI 不溶于有机溶剂, 具有优良的耐溶剂性能.

表3 TDPA-PI 在不同有机溶剂中的溶解性能

TDPA-PI	NMP	DMF	DMAc	DMSO	THF	丙酮	乙醇	甲苯
TDPA-T-PI	-	-	-	-	-	-	-	-
TDPA-C-PI	-	-	-	-	-	-	-	-

注: ++ 在常温下可溶; + 加热溶解; - 不溶.

### 2.4 TDPA-PI 示差扫描量热法(DSC)分析

采用示差扫描量热法(DSC)对聚合物的热行为进行表征, 其 DSC 曲线如图 6 所示, 结果列于表 4. 由图表分析可知, 以 PA 封端 TDPA-T-PI-3 玻璃化转变温度  $T_g$  为 283.9 °C, 高于以 TDPA 过量封端的 TDPA-T-PI-4  $T_g$  (280.6 °C), 由于 TDPA-T-PI-4 带有 2 个本身端基结构, 相对于带有 PA 异种端基的 TD-

PA-T-PI-3 其周围的自由体积较大, 活动性较高, 导致 TDPA-T-PI-4 的  $T_g$  较低. 已封端 TDPA-PI 的  $T_g$  均高于未封端 TDPA-T-PI-2, 这是由于 TDPA-T-PI-2 分子链存在自由度较大的端氨基, 使  $T_g$  下降. TDPA-T-PI 出现明显的结晶熔融峰, 熔融温度 ( $T_m$ ) 为 372.4 °C, 表明实验制得了 PI 为热塑性聚酰亚胺. TDPA-PI 的  $T_g$  高于 Larc-I-TPI.

采用化学亚胺化制备的 TDPA-C-PI 的  $T_g$  为 299.3 °C, 高于由相同聚酰胺酸经热亚胺化制备的 TDPA-T-PI-1 的  $T_g$  (280.6 °C)。由于 TDPA-C-PI 在溶液中进行脱水环化, 环化程度较高, 因而在最终产物中链段的运动变得困难,  $T_g$  较高。

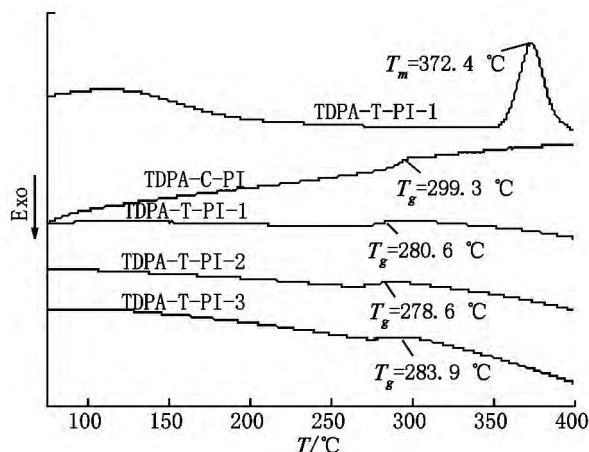


图6 TDPA-PI 的 DSC 曲线

## 2.5 聚合物的 TG 分析

芳香型聚酰亚胺由于其刚性结构一般都具有优良的耐热性, 开始分解温度 ( $T_d$ ) 在 500 °C 左右。TDPA-PI 的热重分析如图 7 所示。以 PA 封端 TDPA-T-PI-3 的  $T_d$  (513.1 °C) 高于以 TDPA 过量封端 TDPA-T-PI-1  $T_d$  (510.5 °C), 并且均高于未封端 TDPA-T-PI-2 的  $T_d$  (513.1 °C), 说明封端剂能在一定程度上提高 TDPA-PI 树脂的耐热性能。而未封端 TDPA-T-PI-2 分子链末端存在对热不稳定的氨基结构, 导致热稳定性降低。

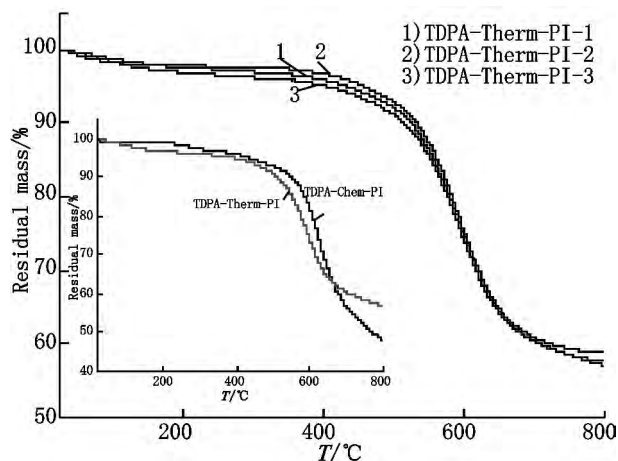


图7 TDPA-PI 的 TGA 分析

2 种不同亚胺化方法所获得的聚酰亚胺的热稳定性如图 7 中嵌入图所示。由图 7 可见, TDPA-C-PI (522.2 °C) 的  $T_d$  略高于 TDPA-T-PI-1 (510.5 °C), 表明化学亚胺化制得的 TDPA-C-PI 的热稳定性优

于热亚胺化, 这与 WAXD 和 DSC 所得结果一致。

表4 TDPA-PI 的热性能

Polyimide	$T_g$ / °C	$T_d$ / °C	$T_5$ / °C	$T_{10}$ / °C	$R_w$ / %
TDPA-C-PI	299.3	522.2	532.0	557.0	48.1
TDPA-T-PI-1	280.6	510.5	512.3	522.8	58.6
TDPA-T-PI-2	278.6	508.1	511.6	525.1	57.6
TDPA-T-PI-3	283.9	513.1	515.3	522.8	57.9

## 3 结论

以 TDPA 和 MPD 为单体以 TDPA 过量为封端剂, 在 DMAc 中溶液缩聚可制得高分子量的 TDPA-PAA 溶液, 热亚胺化和化学亚胺化均能使 TDPA-PAA 亚胺化转变为 TDPA-PI; 封端剂可在一定程度上提高 TDPA-PI 的热稳定性和玻璃化转变温度, 采用异种端基 PA 封端 PI 较 TDPA 本身端基封端 PI 热性能稍有提高, 但本身端基 TDPA 封端的 PI 具有较高的分子量; 采用化学亚胺化方法制备的 TDPA-C-PI 为结晶聚合物。化学亚胺化较热亚胺化更有利于获得高玻璃化转变温度、高热稳定性聚合物。TDPA-PI 具有比 Larc-I-TPI 更高的耐热等级, 在复合材料基体树脂、耐高温粘结剂及微电子等高新技术领域展示了良好的应用前景。

## 4 参考文献

- [1] 区英鸿, 邢春明, 李永先. 塑料手册 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 1991: 743-777.
- [2] Kim K, Ryou J H, Kim Y. Thermal imidization behavior of aromatic poly(amic dialkyl ester) precursors derived from biphenyltetracarboxylic dianhydride [J]. Polymer Bulletin, 1995, 34: 219-226.
- [3] 丁孟贤, 何天白. 聚酰亚胺新型材料 [M]. 北京: 科学出版社, 1998: 177-201.
- [4] McCracken J H, DeGorski J G, Gall W G. Process for preparing benzophenone acids and anhydrides and anhydrides resulting therefrom: US 3287373 [P]. 1966-11-22.
- [5] DeGorski E, Sillion B, DeGaudemaris G. French institute of petroleum fuels and lubricants. French Patent 1601094 [P]. 1970-09.
- [6] Pfeifer J, Geigy A. Homo and copolymer, process of their crosslinking and their use. EP 162017B1 [P]. 1985-11.
- [7] Donald J P, Terry L St Clair, Pratt J R. Thermoplastic adhesives based on 4,4'-isophthaloyl diphthalic anhydride (IDPA) [R]. NASA TM-401508, 1988.
- [8] Progar D J, Dezern J F. Initial evaluation of novel poly-im-

- ide-imides and their copolymers as adhesives [J]. J Adhes Sci Technol ,1989 ,3( 4) : 305-316.
- [9] Tamai S ,Kuroki T. Synthesis and characterization of thermally stable semicrystalline polyimide based on 3,4'-oxydianiline and 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride [J]. Polymer ,2002 ,42: 2373-2378.
- [10] Basset F ,Lefrant A ,Pascal T ,et al. Crystalline polyimide particles generated via thermal imidization in a heterogeneous medium [J]. Polymers for Advanced Technologies , 1998( 9) : 202-209.
- [11] Inoue H ,Muramatsu T ,Sasaki Y ,et al. Preparation of polyimide powder [J]. Journal of Applied Polymer Science , 1996 ,61: 929-933.
- [12] Gall W G. Process for preparing finely divided polyimide particles of high surface area: US ,3249588 [P]. 1966-05-03.
- [13] Lovejoy E R. Coupling polymerization of low molecular weight polyamide-acids to produce high molecular weight polyimides: US ,3511807 [P]. 1970-05-12.
- [14] 宋琰 ,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: 中国 ,236736. 4 [P]. 2013-10; 宋琰 ,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: 中国 ,384452. X [P]. 2013-10.
- [15] Goel R N ,Varma I K ,Varma D S. Preparation and properties of polyimide fibers [J]. J Appl Polym Sci ,1979 ,24: 1061-1067.
- [16] 侯豪情 ,黄超伯 ,张和安 ,等. 高强度聚酰亚胺的合成与性能表征 [J]. 高分子材料科学与工程 ,2007( 4) : 40-43.

## The Synthesis of TDPA-Polyimide and the Properties of the Adhesive Film

ZHAN Meidong ,HU Shuncheng ,SONG Cheng\* ,SONG Caisheng

( College of Chemistry and Chemical Engineering ,Jiangxi Normal University ,Nanchang Jiangxi 33002 ,China)

**Abstract:** A novel diketone anhydride poly( ether ketone ether) imides( TDPA-PI) was synthesized via the conventional two-step by using 4,4'-terephthaloyldiphthalic anhydride( TDPA) and *m*-Phenylenediamine ( MPD) . Polyimide acid( TDPA-PAA) was end capped with the excess TDPA or small amount of phthalic anhydride( PA) and took the research of the influence to the thermodynamic property. Research the two polyimide properties which prepared by thermal and chemical imidization. The structure and properties of TDPA-PI was characterized and measured by fourier transform infrared spectroscopy( FT-IR) ,wide-angle X-ray diffraction( WAXD) ,differential scanning calorimetric( DSC) ,thermal gravimetric analysis( TGA) and solubility tests. FT-IR tests show that the two imidization ways both can make TDPA-PAA form an imide ring structure. DSC and TGA show that end-cap can improve Thermal properties of TDPA-PI to some extent ,and the chemical imidization is superior to thermal imidization. TDPA-PI ,a Thermoplastic polyimide which  $T_g$  is 280. 6 °C( above Larc-I-TPI 259 °C) have good thermal and solvent properties. LSS tests show that TDPA-PI has excellent adhesion properties.

**Key words:** thermal imidization; TDPA; chemical imidization; adhesion properties

( 责任编辑: 刘显亮)