

耐高温芳杂环聚吡咯的合成与性能

刘金刚 杨海霞 范琳 杨士勇

(中国科学院化学研究所高技术材料实验室,北京 100080)

文 摘 利用主链含有吡啶环的新型四胺单体,2,6-双(3',4'-二氨基苯基)-4-氟苯基吡啶(FPPA)与几种芳香族四酸二酐单体,2,2-双[4-(3',4'-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐(BPADA)、3,3',4,4'-二苯醚四羧酸二酐(ODPA)、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)或4,4'-(六氟异丙基)双邻苯二甲酸二酐(6FDA)通过热缩聚、热环化反应成功制备了一系列具有半梯形主链结构的芳杂环聚合物-聚吡咯(PPy)。结果表明:所制备的聚吡咯具有优异的耐热稳定性;其玻璃化转变温度达到367℃,在氮气氛围中的起始热分解温度超过500℃,10%失重温度超过560℃,750℃时的残重率超过60%。另外,聚吡咯薄膜表现出优良的耐碱水解性能,在10%NaOH水溶液中浸泡7d后仍具有优良的柔韧性和耐热性。

关键词 聚吡咯,吡啶,耐高温,耐水解

Synthesis and Properties of High Temperature Polypyrrolone

Liu Jingang Yang Haixia Fan Lin Yang Shiyong

(Laboratory of Advanced Polymer Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract A series of novel polypyrrolones is synthesized from a new aromatic tetraamine, 2,6-bis(3',4'-diaminophenyl)-4-fluorophenyl pyridine (FPPA) and various aromatic dianhydrides, including 2,2-bis[4-(3',4'-dicarboxyl phenoxy) phenyl] propane dianhydride (BPADA), 3,3',4,4'-Benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA), 4,4'-Oxydiphthalic anhydride (ODPA), or 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride (6FDA). Experimental results demonstrate that the PPy's exhibit excellent thermal stability with glass transition temperature up to 367℃, initial thermal decomposition temperature of higher than 500℃, 10% weight loss temperature of higher than 560℃ and residual weight of above 60% at 750℃. Furthermore, the PPy films exhibit excellent hydrolytic resistance in alkaline aqueous medium.

Key words Polypyrrolone, Pyridine, Thermal resistance, Hydrolytic stability

1 引言

随着航天、航空飞行器向着高马赫数、高机动性、高精度控制、高可靠性方向的发展,由气动加热引起的飞行器表面驻点温度不断提高。高马赫数飞行器在飞行过程中,表面驻点温度短时高达400~500℃,甚至600~700℃;第四代超声速战斗机要求某些关键性轻质部件的耐热性能超过300℃。因此,发展轻质、耐高温树脂基复合材料一直是航天、航空领域关注的研究热点之一。

聚吡咯(PPy)具有比聚酰亚胺更稳定的主链结构,在耐超高温树脂基复合材料领域中具有潜在的应用价值^[1~2],但PPy过于刚性的骨架结构极大地限制其加工性。为了改善PPy在有机溶剂中的溶解性以及可加工性,有人将柔性的酯键引入到PPy的主链

中,使材料在间甲酚、对氯苯酚等溶剂中具有良好的溶解性能,可以进行简单的成型加工^[3];但同时却极大地牺牲了其耐热性能,其10%失重温度仅为350℃。因此,在保证PPy优异的耐高温性能和力学性能的前提下,大幅度提高其溶解性以及成型工艺性一直是PPy材料研究领域内的热点课题之一^[4]。

本文将含有吡啶基团的芳香族四胺、2,6-双(3',4'-二氨基苯基)-4-氟苯基吡啶(FPPA)与不同的芳香族四酸二酐单体通过热缩聚反应制备一系列PPy,并对PPy进行表征和性能测试。

2 实验

2.1 原料

FPPA,按照文献[5]报道的方法合成。2,2-双[4-(3',4'-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐

收稿日期:2005-12-08;修回日期:2006-04-07

基金项目:国家自然科学基金资助(50403025)

作者简介:刘金刚,1973年出生,博士,主要从事耐高温芳杂环聚合物材料的分子设计与合成研究

(BPADA,上海合成树脂研究所); 3, 3', 4, 4'-二苯醚四羧酸二酐 (ODPA,上海合成树脂研究所), 乙酸酐重结晶后 180 °C 真空干燥; 3, 3', 4, 4'-二苯甲酮四羧酸二酐 (BTDA, Acros公司), 乙酸酐重结晶后 180 °C 真空干燥; 4, 4'-(六氟异丙基)双邻苯二甲酸二酐 (6FDA, Hoechst Celanese Comp.), 乙酸酐重结晶。N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP,北京化学试剂公司), 使用前经 CaH₂脱水并减压蒸馏。

2.2 测试

特性黏度:采用 Ubbelohde黏度计测试,测试温度为 30 °C,样品为 0.5 dL/g NMP溶液。**吸水率:**将薄膜样品 (3.0 cm × 1.0 cm × 0.005 cm)在 25 °C 下浸润于去离子水中 24 h,然后快速干燥、称量,按式 (1) 计算吸水率。

$$W = (G_1 - G_2) / G_2 \times 100\% \quad (1)$$

式中, G₂、G₁分别为吸水前后样品的质量。

红外光谱:采用 Perkin-Elmer782型傅里叶红外光谱仪测定,扫描范围为 4000 ~ 370 cm⁻¹,空气气氛。**量热示差扫描分析 (DSC)与热重分析 (TGA):**采用 Perkin-Elmer7系列热分析仪测定,升温速度为 20 °C/min。

PPy薄膜耐碱水解性能:分别将规格为 3.0 cm × 1.0 cm × 0.005 cm的经 350 °C固化的 PPy薄膜置于 10%的 NaOH水溶液中,加热回流,观察水解现象,

记录开始水解的时间 t₁以及完全水解的时间 t₂。t₁定义为水溶液开始出现浑浊的时间,而 t₂定义为薄膜完全水解的时间,依此确定薄膜的耐碱水解性能。

2.3 PPy合成

在配有机械搅拌、氮气进出口及恒压漏斗的 100 mL三口瓶中,加入 3.8544 g FPPA和 25 mL新蒸馏 NMP混合,固体溶解后形成溶液。将反应瓶用冰盐浴冷却,温度控制在 -15 ~ 0 °C。在此温度下,缓慢滴加 5.2012 g BPADA的 15 mL NMP溶液,约需 4 ~ 5 h。随着滴加过程的进行溶液颜色逐渐变深。反应体系温度控制在 -10 °C左右,搅拌反应 5 h。反应液升温至室温,继续搅拌反应 12 h,得到黏稠的 PPy预聚物-聚氨基酰胺酸 (PAAA-1)溶液。

将 PAAA-1溶液用 2 μm的针孔过滤器过滤除去杂质,均匀涂覆于干净的玻璃片上并置于烘箱中,在氮气保护下按下述程序进行加热固化,得到 PPy薄膜 PPy-1: 80 °C / 3 h 120 °C / 3 h 180 °C / 3 h 280 °C / 3 h 300 °C / 3 h 350 °C / 3 h。

其他 PPy按同样方法制备。

3 结果与讨论

3.1 PPy合成

PPy的合成路线如图 1所示。

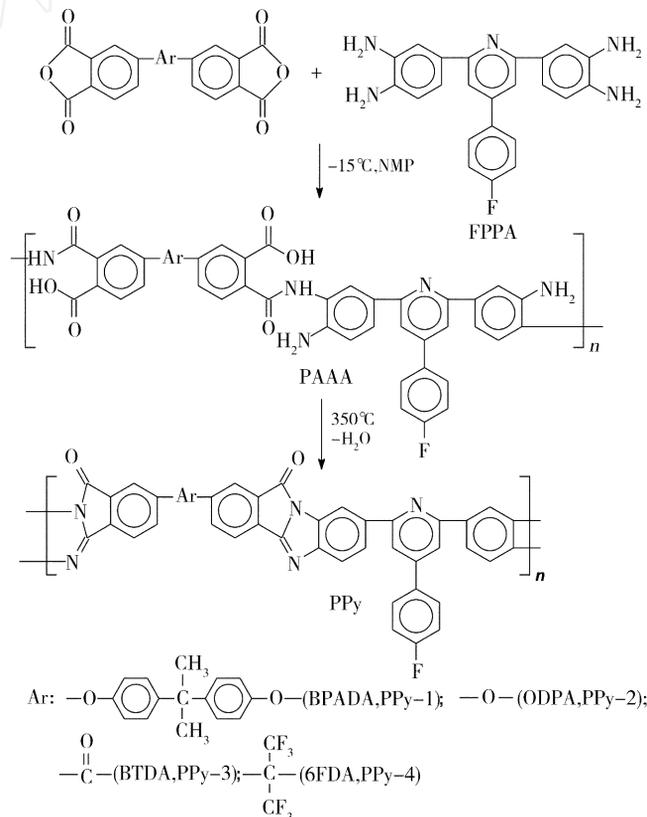


图 1 PPy的合成

Fig 1 Synthesis of polypyrrone

FPPA与芳香族四酸二酐单体等摩尔比通过缩聚反应,首先形成 PPy前躯体溶液 - 聚(氨基酰酐酸) (PAAA),该反应受单体摩尔配比、反应温度以及加料顺序的影响。经过多次实验,发现将四酸二酐溶液滴加到芳香族四胺溶液中使其发生缩聚反应,可以得到高分子量的 PAAA 黏稠溶液,其特性黏度为 0.62~1.63 dL/g(表 1)。PAAA 溶液经两步热环化工艺可以得到 PPy薄膜。PAAA 在热环化过程中发生了如图 2 所示的化学过程。首先在 180 生成聚氨基酰亚胺 (PAI),随后在 350 再次脱水环化得到 PPy。所制备各种 PPy薄膜的性质如表 1 所示。除了

PPy - 4 外,其他三种薄膜均具有良好的柔韧性,这可能与 6FDA 在低温下的反应活性相对较低有关。PPy 薄膜的吸水率为 1.4% 左右。

表 1 PPy树脂薄膜的基本性质

Tab 1 Physical feature of polypyrrolone films

PPy	薄膜颜色	薄膜品质	PAAA /dL·g ⁻¹	吸水率 /%
PPy - 1	桔黄	柔性	1.63	1.45
PPy - 2	桔黄	柔性	1.39	1.38
PPy - 3	棕红	柔性	1.46	1.42
PPy - 4	棕红	脆	0.62	-

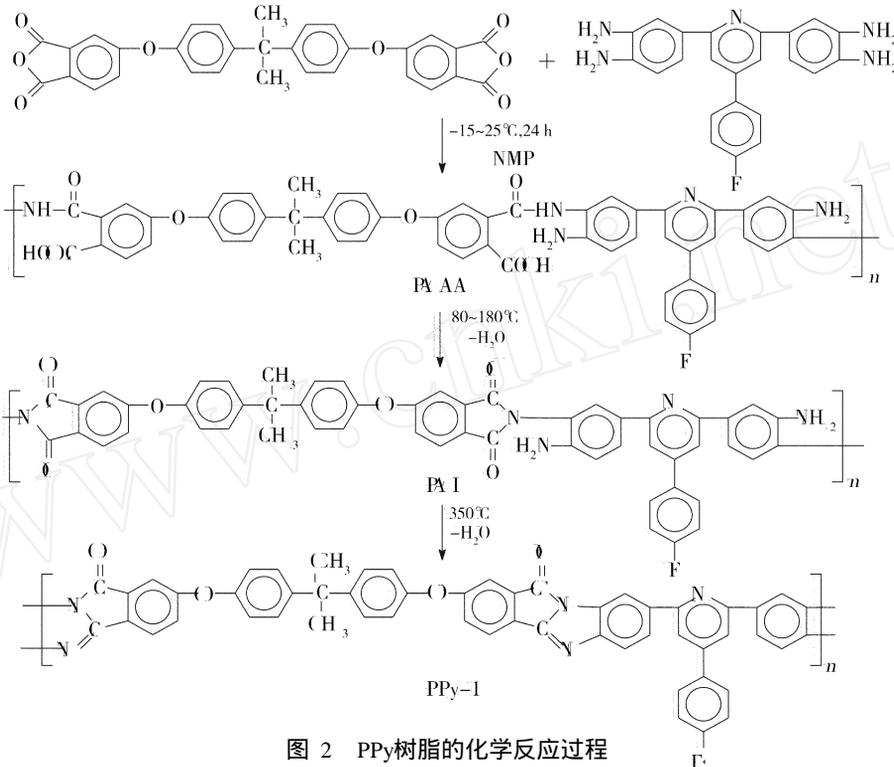


图 2 PPy树脂的化学反应过程

Fig 2 Synthesis pathway of polypyrrolone

图 3 给出了 PPy薄膜的 X射线衍射光谱,可以看出这类材料为典型的非晶聚合物。这种结构主要是庞大的苯侧基有效地增大了 PPy分子的自由体积,进而限制了其分子结晶的倾向。

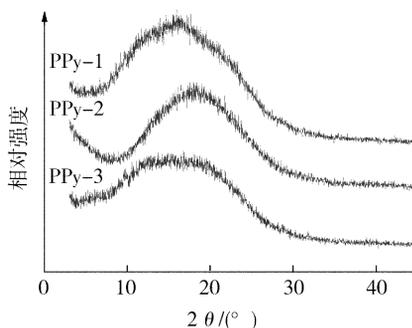


图 3 PPy薄膜的 X射线衍射图谱

Fig 3 X-ray spectra of PPy Films

3.2 耐热性能

PPy由于具有半梯形的骨架结构,具有优良的耐热性能。所制备的 PPy材料的热失重曲线如图 4 所示,其热性能数据如表 2 所示。可以看出,这类材料的起始热分解温度 (T_d)均超过了 500, 10%失重温度则超过了 560。750 时残重率 (R_w)超过 60%。分子结构最为柔顺的 PPy - 1 却显示出了最为优良的耐热性能,虽然 T_d 较低,但 R_w 却高达 80%。这可能是 PPy - 1 在高温下其分子结构中的甲基发生了部分交联所致。此外,合成的四种 PPy材料中只有 PPy - 1 表现出了较为明显的玻璃化转变行为, T_g 高达 367,而其他几类材料在加热过程中均未表现出明显的转变,这可能与材料分子链段的刚性有关。

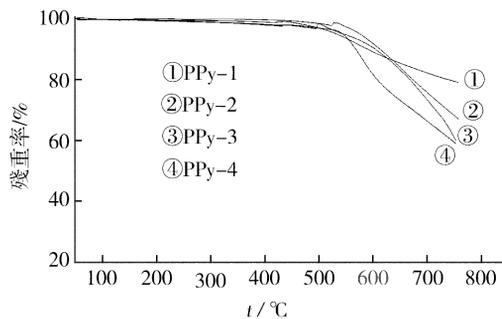


图 4 PPY的热失重曲线

Fig 4 TGA curves of PPY

表 2 PPY的耐热性能

Tab 2 Thermal properties of PPY films

PPy	T_g	T_d	$T_{5\%}$	$T_{10\%}$	R_w
	/	/	/	/	/% (750)
PPy - 1	367	513	528	586	80
PPy - 2	-	557	579	616	69
PPy - 3	-	547	552	607	61
PPy - 4	-	539	546	569	60

3.3 耐水解性能

PPy薄膜的耐碱水解性能见表 3。一般来讲,线性芳香族聚合物,如聚酰亚胺等,具有优良的耐热性能,但其线性的分子结构易受碱性离子的进攻而发生水解。因此,聚酰亚胺虽然具有优良的综合性能,但耐水解,特别是碱水解性能却较差,例如, Kapton 薄膜在沸腾的碱性胂溶液中会很容易分解,生成单体^[6]。PPy由于具有半梯形的骨架结构,可有效地耐受碱性离子的进攻,使材料具有优良的耐水解性能。由表 3 可以看出,最终固化温度为 300 的 PPy 薄膜在 9~11 h 后会出现水解现象,在 50 h 后已经水解完毕。同样条件下,350 固化的 PPy 薄膜在 16~20 h 后出现水解迹象,7 d 后 PPy 薄膜依然保持着良好的形状与柔韧性。水解 7 d 后的 PPy - 2 薄膜的 TGA 曲线如图 5 所示,可以看出,与未水解的 PPy - 2 薄膜(曲线 ①)相比,水解后的薄膜(曲线 ②)仍具有良好的热性能,750 时 R_w 为 66%,说明还保持着耐热的分子骨架结构。

表 3 PPY的耐碱水解性能

Tab 3 Aqueous alkaline solution resistant properties of PPY films

PPy	$t_i - t_w/h(300)$	$t_i - t_w/h(350)$ ¹⁾
PPy - 1	11 - 49	20
PPy - 2	11 - 46	18
PPy - 3	9 - 48	16

注: 1) 在 10% NaOH 水溶液中水煮 7 d 后薄膜还存在。

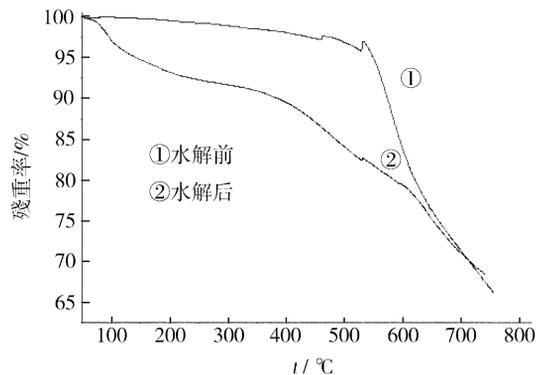


图 5 PPy - 2 薄膜水解后的 TGA 曲线

Fig 5 TGA curves of PPY - 2 film after hydrolysis

4 结论

由含有吡啶环的新型芳香族四胺单体、FPPA 与四种芳香族四酸二酐单体通过热缩聚、热环化反应成功制备了一系列具有半梯形主链结构的芳香族聚合物—— PPy。PPy 具有优异的耐热稳定性,在氮气氛围中的 T_d 超过 500, $T_{10\%}$ 超过 550, 750 时的 R_w 超过 60%。PPy - 1 的 T_d 高达 367。PPy 薄膜具有优良的耐碱水解性能,在 10% NaOH 水溶液中蒸煮 7 d 后仍具有较好的耐热性能。

参考文献

- 1 Ewa S B, Danuta S, Eugenia G et al Structure-properties relationship of some polyimidazopyrrolone foils High Performance Polymer, 2001; 13: 109 ~ 118
- 2 Li Y F, Yang H X, Zhou L C et al Synthesis and properties of PMR matrix resins of poly (pyrrolone-benzimidazole)s High Perform Polym s, 2004; 16(1): 55 ~ 68
- 3 Sek D, Schab-Balcerzak E, Grabiec E New semiladder polymers: I Synthesis and properties of new poly (esterimidazopyrrolones). Polymer, 1998; 39: 7 001 ~ 7 008
- 4 Yang H X, Li Y F, Liu J G et al Synthesis and properties of new polymerized reactants matrix resins of pyrrolone-benzimidazole copolymers containing pyridine unit J. Appl Polym. Sci, 2004; 91 (6): 3 981 ~ 3 990
- 5 Yang H X, Liu J G, Zhao X J et al Heteroaromatic polymers-high temperature polypyrrolones derived from 2, 6-bis(3', 4'-diaminophenyl-4-biphenyl pyridine and various aromatic dianhydrides Chin J. Polym. Sci, 2005; 23(5): 521 ~ 529
- 6 Dine-Hart R A, Parker D B V, Wright W W. Oxidative degradation of a polyimide film. II Studies using hydrazine hydrate British Polymer Journal, 1971; 3: 226 ~ 228

(编辑 李洪泉)