

# 苯乙炔苯酐封端聚酰亚胺低聚物的合成与性能

陈建升<sup>1</sup> 左红军<sup>1</sup> 杨士勇<sup>1</sup> 余瑞莲<sup>2</sup> 汪明<sup>2</sup>

(1 中国科学院化学研究所高技术材料实验室,北京 100080)

(2 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

**摘 要** 将 4-苯乙炔苯酐(4-PEPA)和 3,3',4,4'-二苯醚四酸二酐(ODPA),与 3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA)和 1,4-双(4'-氨基-2'-三氟甲基苯氧基)苯(BTPB)或 1,3-双(4-氨基苯氧基)苯(1,3,4-APB)混合物通过高温缩合聚合反应合成了两种苯乙炔苯酐封端的聚酰亚胺低聚物 PI-1 和 PI-2,对其熔体黏度、热行为及固化物的热性能等进行了研究。实验表明,PI-1 和 PI-2 低聚物在 280 时具有低的熔体黏度( $<1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ )和良好的熔体黏度稳定性;经 371 固化后形成的纯树脂固化物具有优异的耐热性能,5% 热失重温度超过 520,  $T_g$  超过 330,有望成为适用于 RTM 工艺的复合材料基体树脂。

**关键词** 苯乙炔苯酐,聚酰亚胺低聚物,熔体黏度

## Synthesis and Characterization of Polyimide Oligomers Endcapped With Phenylethynylphthalic Anhydride

Chen Jiansheng<sup>1</sup> Zuo Hongjun<sup>1</sup> Yang Shiyong<sup>1</sup> Yu Ruilian<sup>2</sup> Wang Ming<sup>2</sup>

(1 Laboratory of Advanced Material, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

(2 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** The synthesis and characterization of phenylethynyl end-capped polyimide oligomers designated PI-1 and PI-2 derived from 4-phenylethynylphthalic anhydride (4-PEPA), 3,3',4,4'-Oxydiphthalic anhydride (ODPA), 3,4'-oxydianiline (3,4'-ODA), 1,4-bis(4'-amino-2'-trifluoromethyl-phenoxy) benzene (BTPB), and 1,3-bis(4'-aminophenoxy) benzene (1,3,4-APB) are described in this paper, with particular emphasis on melt viscosity stability and thermal properties. PI-1 and PI-2 oligomers showed low complex melt viscosity ( $<1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) and high viscosity stability at 280, which mean PI-1 and PI-2 oligomers can be processed by resin transfer molding techniques. The cured resins of PI-1 and PI-2 exhibit high glass transition temperatures and high 5% weight loss temperatures ( $>520$ ).

**Key words** Phenylethynylphthalic anhydride, Polyimide oligomers, Melt viscosity

### 1 引言

芳香族聚酰亚胺材料具有优异的耐高温性能、良好的力学性能和多样的功能性,被广泛地应用于航空、航天和微电子等领域<sup>[1-2]</sup>。目前,耐高温复合材料部件中广泛使用的聚酰亚胺基体树脂主要是降冰片烯酸酐封端的 EMI 型聚酰亚胺树脂,其中最具代表性的是 EMI-15,而复合材料部件的主要成型工艺方法是高温热模压或真空热压罐工艺<sup>[3]</sup>。树脂传递模塑(RTM)成型工艺技术是近年来迅速发展的一种复合材料成型工艺技术,具有效率高、投资低、工艺

适应性强、制件尺寸精度高、部件整体成型等特点,但对基体树脂具有很高的性能要求,要求基体树脂熔体在注射或挤出温度下具有很低的熔体黏度和良好的熔体黏度稳定性,同时在固化过程中最好没有或仅有少量的有机物挥发逸出。近年来,研究发现以苯乙炔基封端、低分子量的聚酰亚胺树脂具有很低的熔体黏度,而且其熔体在一定温度下具有很好的稳定性。通过系统研究,美国科学家成功开发了  $T_g$  为 298 和 330 的适于 RTM 成型的聚酰亚胺基体树脂<sup>[4]</sup>。

本文以 4-苯乙炔苯酐(PEPA)为封端剂,使用

收稿日期:2007-09-30

作者简介:陈建升,1978年出生,博士,主要从事耐高温聚酰亚胺材料的研究工作

芳香族二酐 3,3',4,4'-二苯醚四酸二酐(ODPA),与 3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA)和 1,4-双(4'-氨基-2'-三氟甲基苯氧基)苯(BTPB)或 1,3-双(4-氨基苯氧基)苯(1,3,4-APB)的混合物通过高温缩聚反应制备了两种苯乙炔苯酐封端的聚酰亚胺树脂,对其熔体性能、固化物的热性能等进行了研究。

## 2 实验

### 2.1 原料与测试仪器

4-苯乙炔苯酐(PEPA),1,4-双(4'-氨基-2'-三氟甲基苯氧基)苯(BTPB),1,3-双(4-氨基苯氧基)苯(1,3,4-APB)和 3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA)为实验室自制;3,3',4,4'-二苯醚四酸二酐(ODPA)购自上海合成树脂所。

DSC、TGA 和 DMA 采用 Perkin - Elmer 7 系列热分析仪测定,氮气流速 20 mL/min。DSC 的升温速度为 20 /min, TGA 的升温速度为 10 /min, DMA 的升温速度为 5 /min;红外光谱采用 Perkin - Elmer 782 型傅里叶红外光谱仪测定;流变学性能的测试使用美国 TA 公司的 AR 2000;广角 X 射线衍射测试采用 Rigaku D/max 02500 X 射线衍射仪进行连续扫描;低聚物分子量的测定使用凝胶渗透色谱法 GPC (Gel Permeation Chromatography),以四氢呋喃为溶剂。

### 2.2 聚酰亚胺低聚物 PI-1 和 PI-2 的合成

PI-1 和 PI-2 低聚物使用的反应性封端剂和芳香族二酐为 4-苯乙炔苯酐和 3,3',4,4'-二苯醚四酸二酐,PI-1 低聚物使用的二胺为 3,4'-ODA 和 BTPB,PI-2 低聚物使用的二胺为 3,4'-ODA 和 1,3,4-APB。

以 PI-1 为例说明低聚物的合成过程。将 1,4-双(4'-氨基-2'-三氟甲基苯氧基)苯和 3,4'-ODA 溶解在 NMP 溶剂中,然后加入 4-苯乙炔苯酐、3,3',4,4'-二苯醚四酸二酐和 NMP 的混合物;反应体系升温到 70~80 后,搅拌一定时间得到深棕色的均相溶液;然后加入甲苯,利用共沸脱水,升温到 185 左右反应 8~10 h;继续升温蒸除甲苯后,反应体系降温到 120 倒入热水中,经反复洗涤后,真空下加热干燥得到黄色的酰亚胺低聚物粉体,产率 > 99%。

## 3 结果与讨论

### 3.1 聚酰亚胺低聚物 PI-1 和 PI-2 的合成

聚酰亚胺低聚物的合成过程如图 1 所示,其计算分子量为 1 250<sup>[5]</sup>,低聚物的产率大于 99%,值得注意的是低聚物在制备过程中,一般洗涤所使用的溶剂

为水,而不采用丙酮或乙醇,以防低聚物中低分子量部分溶解。使用 GPC 方法,以四氢呋喃为溶剂测定了 PI 低聚物的数均分子量,PI-1 低聚物测定得到数均分子量在 2 200 左右,比计算分子量大,在 Connell 等的工作中也发现类似的研究结果<sup>[6]</sup>,而 PI-2 在四氢呋喃中不能完全溶解,因而无法采用 GPC 测得数均分子量,这也说明 PI-1 低聚物中含氟二胺的使用有效地提高了低聚物的溶解性能。XRD 的测试结果表明 PI-1 和 PI-2 低聚物都是无定形的,不含有结晶部分。

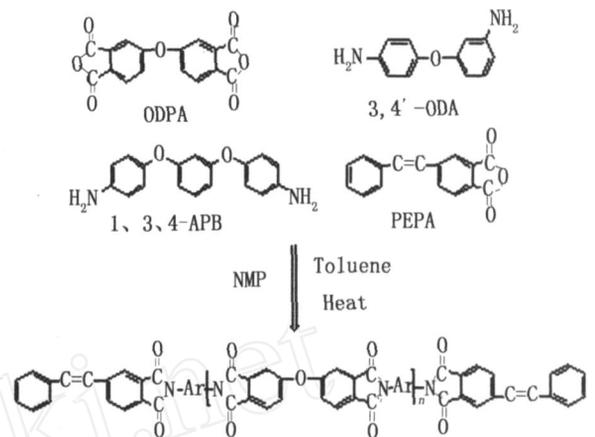


图 1 PI 低聚物的合成过程

Fig 1 Synthesis of phenylethynyl-terminated oligoimides

### 3.2 PI 低聚物的流变性能

将 PI-1 和 PI-2 低聚物粉末通过冷压制成直径 25 mm,厚度约为 1.5 mm 的圆片,在 AR2000 流变仪上采用平板振荡模式测定 PI 低聚物的熔体流变性能。首先测定了 PI 低聚物在升温过程中熔体黏度随温度的变化曲线,测试温度区间为 200~400,升温速度为 4 /min;然后测定了 PI 低聚物在高温下的熔体黏度稳定性,测试程序为以 4 /min 从 200 升温到 280,恒温 2 h 后,以 4 /min 从 280 升温到 371。图 2(a)是 PI-1 和 PI-2 低聚物升温过程中熔体黏度随温度的变化曲线,可以看出,两种低聚物在 250~350 内均具有较低的熔体黏度(最低在 0.6 Pa·s 左右),而所使用的芳香族二胺单体的化学结构对树脂熔体的黏度变化影响不大;此外,到达一定温度后,体系的熔体黏度迅速增加,这归因于更高温度下苯乙炔苯酐封端剂的快速扩链交联反应。图 2(b)是低聚物程序升温过程中熔体黏度随温度和时间变化的曲线;PI-1 和 PI-2 低聚物在 280 恒温 2 h 过程中表现出很好的熔体黏度稳定性(0.5~2 Pa·s),有希望采用 RTM 工艺制备树脂基复合材料。

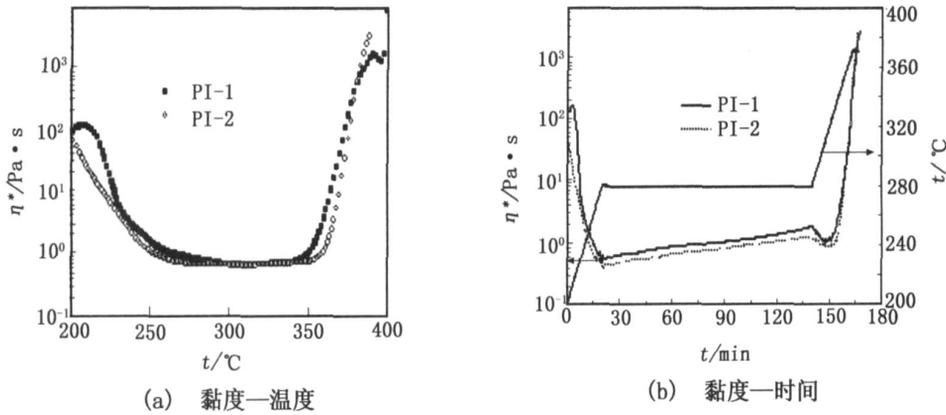


图 2 PI低聚物的熔体黏度随温度和时间的变化曲线

Fig 2 Dependence of complex melt viscosities on temperature and time of PI oligoimides

### 3.3 聚酰亚胺低聚物的热行为

图 3是 PI低聚物在 60 ~ 450 内的 DSC曲线。DSC曲线中 150 附近的吸热峰是归因于低聚物的玻璃化转变,在 350 ~ 400 高温下的放热峰是苯乙炔苯酐封端基发生扩链与交联反应的放热峰,峰值温度在 380 ~ 390 左右。苯乙炔苯酐封端基在高温下一般认为首先发生扩链反应形成多烯结构,而后经过多种途径得到交联体系<sup>[7]</sup>,但确切的交联机理仍在进一步研究中。图 4是 PI- 1和 PI- 2低聚物的热失重曲线,两种 PI低聚物都表现出很好的热稳定性,其 5%失重温度超过 520 。

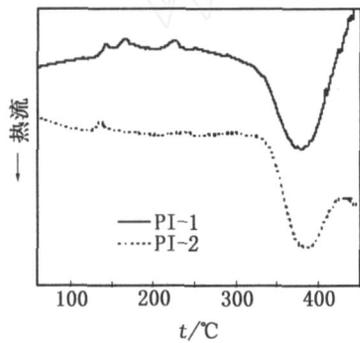


图 3 P低聚物的 DSC曲线

Fig 3 DSC curves of PI oligoimides

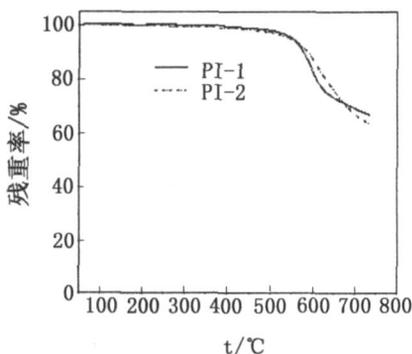


图 4 PI低聚物的 TGA曲线

Fig 4 TGA curves of PI oligoimides

### 3.4 PI- 1和 PI- 2热固化物的性能

将 PI- 1和 PI- 2低聚物粉体在 371 、0.5 ~ 1 MPa压力下固化 1 h后得到树脂固化物,PI- 1树脂固化前后的红外特征吸收如图 5所示,未固化的低聚物在 2 210  $\text{cm}^{-1}$ 处有明显的炔基特征吸收峰,高温固化后炔基吸收峰消失,此外在 1 720和 1 780  $\text{cm}^{-1}$ 处固化前后都有亚胺环的特征吸收峰。图 6是固化后树脂的 DMA曲线,可以看到使用 BTPB 制备的树脂 PI- 1相对于使用 1,3,4 - APB 的树脂 PI- 2固化后具有更高的  $T_g$ ,PI- 1和 PI- 2树脂的  $T_g$ 分别为 353 和 345 ,这可能是由于 BTPB 单体中苯环的连接都是对位。

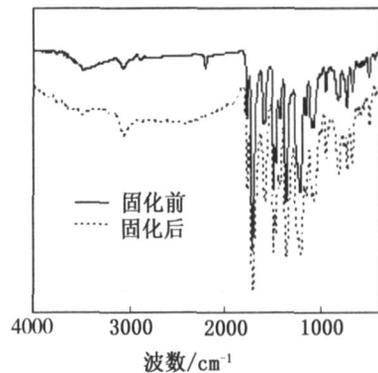


图 5 PI- 1低聚物固化前后的红外谱图

Fig 5 Comparison of FT - R spectra of PI- 1

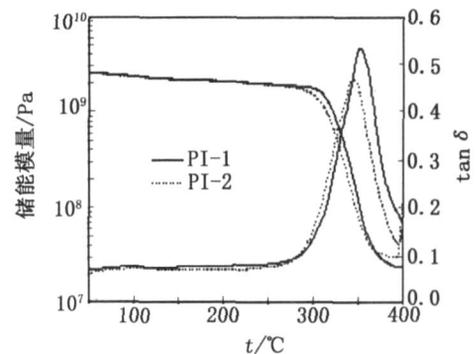


图 6 P树脂固化物的 DMA曲线

Fig 6 DMA curves of cured polyimide resins before and after thermal cure

两种树脂固化物具有较好的耐热稳定性, PI-1 和 PI-2 的储能模量拐点温度分别为 303 和 297。PI-1 和 PI-2 树脂固化物的热失重温度与树脂低聚物的热失重温度差别很小, 5% 失重温度在 520 以上, 也说明树脂低聚物中的挥发分等含量很低, 在固化过程中失重也很低, 非常有利于 RTM 工艺。

#### 4 结论

将 4-苯乙炔苯酐 (4-PEPA) 和 3,3',4,4'-二苯醚四酸二酐 (ODPA), 与 3,4'-二氨基二苯醚 (3,4'-ODA) 和 1,4-双(4'-氨基-2'-三氟甲基苯氧基)苯 (BTPB) 或 1,3-双(4-氨基苯氧基)苯 (1,3,4-APB) 混合物通过高温缩合聚合反应合成了两种苯乙炔苯酐封端的聚酰亚胺低聚物。PI-1 和 PI-2 低聚物都是无定形的, 在 280 时具有低的熔体黏度 ( $< 1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) 和良好的熔体黏度稳定性; 经 371 固化后形成的纯树脂固化物具有优异的耐热性能, 5% 热失重温度超过 520, 其  $T_g$  超过 330, 有望成为适用于 RTM 成型工艺的复合材料基体树脂。

#### 参考文献

1 Hergenrother P M. The use, design, synthesis, and properties of high performance/high temperature polymers: An or-

view. *High Performance Polymers*, 2003; 15(1): 3~45

2 杨士勇, 高生强. 耐高温聚酰亚胺树脂及其复合材料的研究进展, *宇航材料工艺*, 2000; 30(1): 1~6

3 Meador M A. Recent advances in the development of processable high-temperature polymers *Annual Review of Materials Science*, 1998; 28: 599~630

4 Connell J W, Smith Jr J G, Hergenrother P M. High temperature transfer molding resins: laminate properties of PETI-298 and PETI-330. *High Performance Polymers*, 2003; 15(4): 375~394

5 Criss J M, Connell J W, Smith Jr J G et al. Resin transfer molding and resin infusion fabrication of high-temperature composites *SAMPE Journal*, 2000; 36(3): 32~41

6 Smith Jr J G, Connell J W, Li C J. PETI-298 Prepared by microwave synthesis: neat resin and composite properties. In: 36<sup>th</sup> international SAMPE technical conference, 2004; 36: 115~127

7 Fang X M, Xie X Q, Simone C D. Solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR study of the cure of  $^{13}\text{C}$ -labeled phenylethynyl end-capped polyimides *Macromolecules*, 2000; 33(5): 1671~1681

(编辑 任涛)

## 《上海有色金属》2008年征订启事

《上海有色金属》是经国家科委批准、由上海市有色金属学会和上海有色金属行业协会联合主办的有色金属科学技术刊物, 国内外公开发行。主要报道我国有色金属材料行业的现状、动态和市场趋势, 刊登国内外有色金属材料各学科具有创新性的学术论文和科研成果, 报道有色金属材料科技发展的最新动向和综述评论。本刊设有专论、述评、学术讲座、考察报告、技革成果、科技简讯、行业信息等栏目。本刊是《中国期刊网》、《中国学术期刊(光盘版)》收录期刊、《中国学术期刊综合评价数据库》来源期刊、《万方数据资源系统数字化期刊群》入网期刊、《中国核心期刊(遴选)数据库》收录期刊。

《上海有色金属》读者对象为有色金属、钢铁、机械、化工、机电、汽车、仪表、轻工、建材、通讯、航空航天、能源、环保等行业的工矿企业、科研院所、设计院所、高等院校和经营管理单位的有关人员。

《上海有色金属》为季刊, 大 16 开, 每期 48 页。定价每期 8.00 元, 全年 32.00 元(含邮费)。国内单位或个人订阅请直接向《上海有色金属》编辑部索取订单, 办理订阅手续, 也可向全国非邮发报刊联订服务部(天津市大寺泉集北里别墅 17 号, 邮编: 300385)订阅。国外读者请向中国国际图书贸易总公司(北京 399 信箱)预订, 本刊国外发行代号: Q7550。国内统一刊号: CN31-1646/TF, 国际标准刊号: ISSN 1005-2046, 国际刊名代码: CODEN SYJ IEX。

《上海有色金属》编辑部地址: 上海市中山北一路 82 号 307 室 邮编: 200083

电话/传真: 021-55600072 E-mail: ysjsxh@online.sh.cn

帐号: 1001213909014413414 工行虹口武分 收款单位: 上海市有色金属学会