

聚酰胺酸和热塑型聚酰亚胺薄膜的制备及表征

白瑞¹, 高平强¹, 卢翠英¹, 赵小伟²

(1. 榆林学院 化学与化学工程学院, 陕西 榆林 719000;

2. 榆神煤炭公司 银河煤业, 陕西 榆林 719000)

摘要: 目的 为缓解市场对聚酰亚胺的迫切需求, 制备聚酰胺酸前驱体溶液和聚酰亚胺薄膜, 并讨论工艺参数对聚酰亚胺特性黏度的影响。方法 分别采用两步法和热亚胺化制备了聚酰胺酸前驱体溶液和聚酰亚胺薄膜, 对单体配比、反应温度、反应时间及体系含水量等工艺参数进行优化实验, 并通过乌氏黏度计、红外光谱仪 (FTIR) 和 X 射线衍射仪 (XRD) 对聚酰胺酸和聚酰亚胺薄膜的黏度和结构进行表征研究。结果 优化后的工艺参数为: BTDA/ODA 摩尔比 1.02, 反应温度 20 °C, 反应时间 4 h, 体系含水量 0%。由此制得了黏度较高的聚酰胺酸溶液, 并通过热亚胺化制备了结构完整的聚酰亚胺薄膜。结论 制备的聚酰亚胺薄膜均一、透明, 具有完整的组织结构。

关键词: 聚酰胺酸; 聚酰亚胺; 特性黏度

中图分类号: TB43 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2016)06-0107-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2016.06.016

Preparation and Characterization of Polyamic Acid and Thermoplastic Polyimide Films

BAI Rui¹, GAO Ping-qiang¹, LU Cui-ying¹, ZHAO Xiao-wei²

(1. Chemical Engineering and Technology, Yulin College, Yulin 719000, China;

2. Yinhe Coal Industry, Yushen Coal Company, Yulin 719000, China)

ABSTRACT: **Objective** In order to relieve the urgent demand of market of polyimide, polyamic acid and polyimide films were prepared, and the effects of different parameters on the intrinsic viscosity of polyamic acid were discussed. **Methods** Polyamic acid solution (PAA) and polyimide films were prepared by two-step method and thermal imidization, respectively. The parameters of the monomer ratio, the reaction temperature, the reaction time and the water content in system were optimized by experiments, and the intrinsic viscosity and the microstructure of polyamic acid and polyimide films were characterized by Ubbelohde viscometer, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD). **Results** The optimized parameters were: the monomer ratio BTDA/ODA of 1.02, the reaction temperature of 20 °C, the reaction time of 4 h, the water content in system of 0%. Under this condition, polyamic acid solution with high intrinsic viscosity was obtained, and polyimide films with intact structure were prepared by thermal imidization. **Conclusion** The polyimide films prepared were homogeneous and transparent, with integrated structure.

收稿日期: 2016-03-02; 修订日期: 2016-04-26

Received: 2016-03-02; Revised: 2016-04-26

基金项目: 国家青年科学基金 (51502261)

Fund: Supported by the National Youth Science Foundation of China (51502261)

作者简介: 白瑞 (1988—), 女, 硕士研究生, 主要从事聚酰亚胺薄膜的制备及其性能的研究。

Biography: BAI Rui (1988—), Female, Master graduate student, Research focus: preparation and performance of polyimide films.

KEY WORDS: polyamic acid; polyimide; intrinsic viscosity

聚酰亚胺 (PI) 是一种以酰亚胺环为结构单元的高分子聚合物, 由于其具有优异的力学性能、热稳定性能、绝缘性、超疏水性及耐辐射性能等, 而广泛应用于航空航天、电子电气、石油化工及信息产业等领域^[1-4]。因此, 国内外许多学者致力于聚酰亚胺的制备, 并取得了许多重要的研究进展^[5-6]。聚酰亚胺的合成方法有一步法、两步法和三步法^[7-9], 目前使用最普遍的是两步法: 第一步是将二酐和二胺在非质子极性溶剂中进行低温溶液缩聚, 获得聚酰胺酸溶液 (PAA); 第二步是利用聚酰胺酸溶液进行加工, 如涂膜或纺丝, 再经阶梯升温热亚胺化 (也可采用化学法, 即用酸酐为脱水剂, 叔胺类为催化剂), 最终形成聚酰亚胺。其中聚酰胺酸的特性黏度大小对聚酰亚胺薄膜的合成至关重要。一般来说, 聚酰胺酸黏度越大, 相对分子质量越高, 更易于成膜、脱膜, 且能保证薄膜的强度; 黏度越低, 相对分子质量越小, 在后期很难成膜, 容易出现裂纹。因此, 研究聚酰胺酸的黏度对聚酰亚胺的合成非常重要。由于影响聚酰胺酸黏度的因素较多, 有必要对其进行深入研究。

本文以 3,3',4,4'-二苯酮四酸二酐 (BTDA) 和 4,4'-二氨基二苯醚 (ODA) 为单体原料, N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc) 为反应溶剂, 采用两步法合成了聚酰胺酸前驱体, 并研究了不同的工艺参数对聚酰胺酸特性黏度的影响。然后通过热亚胺化制备了聚酰亚胺薄膜。最后对聚酰胺酸和聚酰亚胺薄膜的结构进行了表征研究。

1 实验

1.1 聚酰胺酸的制备

在干燥的三口烧瓶中加入 40 mL DMAc 溶液, 将一定量的 ODA 单体加入烧瓶中溶解, 然后把一定摩尔配比的 BTDA 单体分三次加入烧瓶中, 不断搅拌至完全溶解, 整个实验过程持续通氮气。搅拌一段时间后, 当溶液包轴时即可得到棕黄黏稠的聚酰胺酸溶液。最后将聚酰胺酸溶液盛放在塑料瓶中, 密封置于冰箱冷藏备用。

1.2 聚酰亚胺薄膜的制备

将聚酰胺酸溶液涂覆在玻璃板上流延、静置消泡一段时间后, 放置在真空干燥箱中抽真空。通过阶梯升温程序加热进行热亚胺化, 升温程序为: 60 °C 保温 2 h—升温至 120 °C 并保温 1 h—升温至 200 °C 并保温 1 h—升温至 300 °C 并保温 1 h。待冷却至室温后, 将附有聚酰亚胺的玻璃基板置于沸水中脱膜。

1.3 结构表征

采用规格为内径 0.5 ~ 0.6 mm 的乌氏黏度计测定特性黏度, 测试环境为水浴 25 °C, 溶液质量浓度为 0.5 g/dL。首先分别测定纯 DMAc 溶剂和稀释的聚酰胺酸/DMAc 混合溶液的流出时间 t_0 和 t , 利用公式 $\eta_r = t/t_0$ 和 $\eta_{sp} = (t - t_0)/t_0 - \eta_r$ 分别求得相对黏度 η_r 和增比黏度 η_{sp} , 最后由 $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{c}$ 求得特性黏度。为提高准确度, 测试多次取平均值。分别采用 Nicollt Avatar 360 型红外光谱仪和 D/max-rb 型 X 射线衍射仪对酰胺酸及聚酰亚胺薄膜的结构进行表征分析。

2 结果与讨论

2.1 不同单体比对特性黏度的影响

当单体摩尔比 (BTDA/ODA) 从 0.96 逐渐增加至 1.06 时, 聚酰胺酸黏度呈现出先快速增加后缓慢降低的趋势。根据反应方程式可知, 理想的单体摩尔配比为 1:1, 但是当聚酰胺酸特性黏度出现最大值 1.491 时, 所对应的 BTDA/ODA 摩尔比为 1.02。这是因为二酐与 DMAc 发生一定的缔合作用, 使得参加反应的二酐减少, 从而需要加入更多的二酐。当 BTDA/ODA 摩尔比大于或小于 1.02 时, 特性黏度值均出现下降现象。这可能是由于二酐过量时会发生水解或与溶剂发生反应, 使聚合物黏度下降^[10]; 也可能是过多的二酐使大分子链两端封端, 从而使聚酰胺酸分子量变小^[11]。当二酐含量少时, 合成的物质为低聚体, 分子链不够大, 所以特性黏度较低。

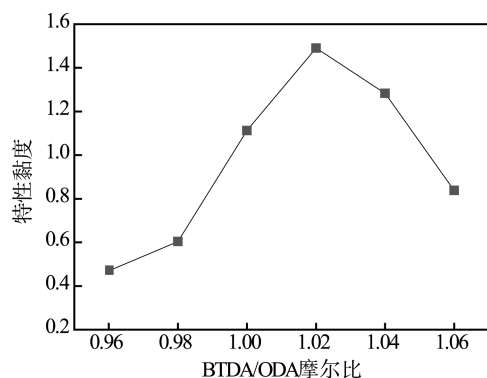


图 1 单体配比对聚酰胺酸特性黏度的影响

Fig.1 The effect of monomer ratio on the intrinsic viscosity of polyamic acid

2.2 反应温度对特性黏度的影响

图 2 是反应温度和聚酰胺酸特性黏度的关系曲线。由图 2 可以看出,体系温度越高,聚酰胺酸的特性黏度下降越快。当温度低于 20 ℃时,特性黏度较大,约为 1.35;当温度升高至 40 ℃时,特性黏度急速下降至 0.45。这是由于二酐和二胺的开环聚合反应属于放热反应,升高温度会阻碍反应向正反应方向进行,从而抑制了分子链的增长。此外温度升高时容易使二酐单体发生分解,但是温度过低会导致整个反应速率降低,从而影响反应进行。因此,在制备聚酰胺酸的过程中控制温度尤为重要,通常适宜温度在零度和室温之间。

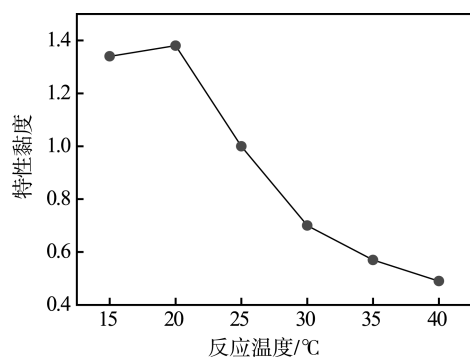


图 2 反应温度对聚酰胺酸特性黏度的影响

Fig.2 The effect of reaction temperature on the intrinsic viscosity of polyamic acid

2.3 体系含水量对特性黏度的影响

聚酰胺酸体系中的水分为自缩水和外来水。自缩水是指长期存放的聚酰胺酸部分亚胺化生成 PI,从而脱去少部分的水,它会在保存过程中引起缓慢的自然降解。外来水是指由溶剂、单体、空气以及反应器皿等多种途径带入的水分,它造成聚酰胺酸

的初始降解,而且影响较大。因此本实验研究的是外来水对聚酰胺酸黏度的影响。图 3 是体系不同含水量所对应的聚酰胺酸特性黏度曲线。从图 3 可以看出,随着体系含水量的增加,聚酰胺酸的特性黏度急速下降。当体系含水量超过 0.2%(质量分数)时,聚酰胺酸的特性黏度下降至小于 0.4。特性黏度快速下降主要是因为聚酰亚胺主链带有极性,因此较易发生水解、醇解或酸解^[12-14]。所以制备聚酰胺酸必须在无水条件下进行。

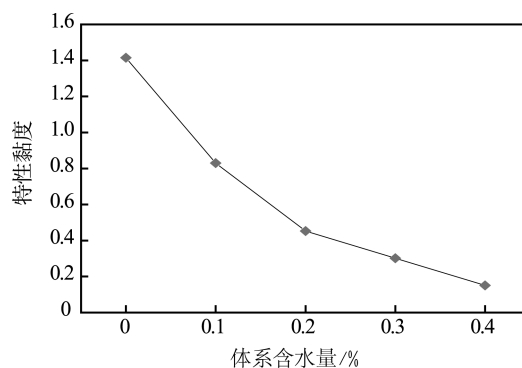


图 3 体系含水量对聚酰胺酸特性黏度的影响

Fig.3 The effect of water content in system on the intrinsic viscosity of polyamic acid

2.4 反应时间的影响

图 4 是反应时间对聚酰胺酸特性黏度的影响关系曲线。可以发现反应开始时,聚酰胺酸特性黏度随时间的延长迅速增大,当反应时间为 4 h 时,聚酰胺酸特性黏度达到最大值 1.28;随着反应时间继续增加,聚酰胺酸的特性黏度出现轻微的下陷趋势。这符合动力学理论,当体系黏度逐渐增加时,低聚物的活动能力变弱,互相聚合的速率会下降,而降解的逆反应倾向增加,因此特性黏度出现缓慢下降的趋势。

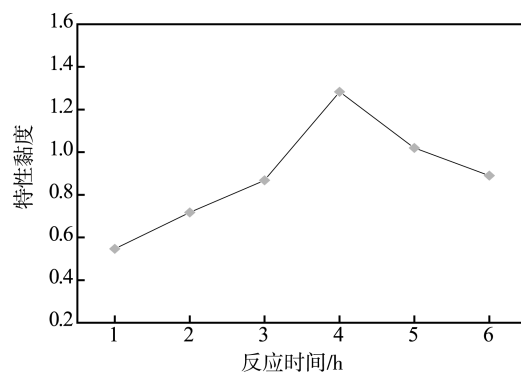


图 4 反应时间对聚酰胺酸特性黏度的影响

Fig.4 The effect of reaction time on the intrinsic viscosity of polyamic acid

2.5 PI 和 PAA 红外表征

图5是PAA和PI的红外光谱图。从图5可以看出PAA在2925、3427、1718、1604 cm^{-1} 处出现了明显的吸收峰,其中2925、3427 cm^{-1} 处是—OH和—NH的伸缩振动峰,1718 cm^{-1} 是羧基(—COOH)中C=O的伸缩振动峰,1604 cm^{-1} 是酰亚胺基(CONH)中C=O的伸缩振动峰。由于出现了聚酰胺酸的特征峰,说明成功制备了聚酰胺酸。PI曲线中这些特征振动峰都消失,说明热亚胺化比较彻底。1494 cm^{-1} 为芳香苯环的振动峰,1370 cm^{-1} 为C—N基的伸缩振动峰,1230 cm^{-1} 为主链中C—O—C基的伸缩振动峰,这些均为聚酰亚胺的特征峰。由此说明聚酰亚胺经过热亚胺化,成功制备了聚酰亚胺薄膜。

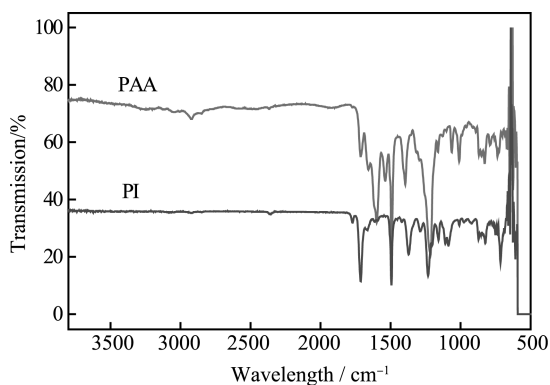


图5 PAA、PI 红外光谱图

Fig.5 The infrared spectra of polyamic acid and polyimide

2.6 PI 和 PAA 的 XRD 表征

图6是PAA和PI的X射线衍射谱图。二酐单体和二胺单体的物质结构的对称性和规整性非常高,因此容易结晶且结晶度较高。聚合之后PAA的XRD谱图可以看出没有任何峰,说明聚酰胺酸是一种无定型的非晶态聚合物,这与文献报道相符^[15]。这是因为聚酰胺酸分子链中引入了—COOH和—CONH基团,使分子链存在部分反式异构,导致分子链对称性和规整性受到破坏,由此失去了原有的结晶能力。通过热亚胺化制备的纯PI薄膜在 $2\theta=18.7^\circ$ 处出现了一个明显的衍射峰,这是表征聚酰亚胺特有的特征峰,表明聚酰亚胺薄膜具有一定的结晶度。而该衍射峰较宽,揭示了聚酰亚胺结晶能力较弱。这是因为聚酰亚胺主链上含有的杂原子

(如氧、氮)不同程度地降低了分子链的对称性,但是仍属于对称结构,因此结晶能力下降很多,但仍能结晶。

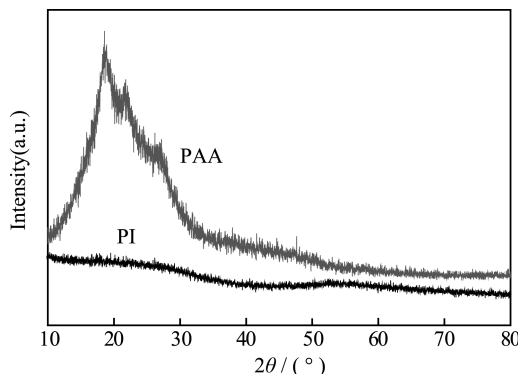


图6 PAA、PI 的 XRD 谱图

Fig.6 The X-ray diffraction spectra of polyamic acid and polyimide

3 结论

1) 采用两步法获得了黏度较高的聚酰胺酸前驱体溶液。通过研究单体配比、反应温度、反应时间及体系含水量等工艺参数对聚酰胺酸溶液黏度的影响进行工艺优化,优化后的工艺参数如下:BTDA/ODA 摩尔比 1.02,反应时间 4 h,反应温度 20 $^\circ\text{C}$,体系含水量 0%。

2) 聚酰胺酸溶液通过涂覆、流延、静置以及阶梯升温热亚胺化,获得了均匀透明的棕黄色薄膜。采用红外光谱仪和 X 射线衍射仪对聚酰胺酸和聚酰亚胺薄膜进行结构表征,进一步证实成功制备了聚酰胺酸溶液和聚酰亚胺薄膜。

参考文献

- [1] 汪称意,李光,江建明,等.聚酰亚胺研究新进展[J].化学进展,2009,21(1):174—181.
WANG Cheng-yi, LI Guang, JIANG Jian-ming, et al. The Latest Research Progress of Polyimides[J]. Progress in Chemistry, 2009, 21(1): 174—181.
- [2] 颜善银,陈文求,杨小进,等.聚酰亚胺薄膜的应用研究进展[J].化工新型材料,2009,37(9):26—29.
YAN Shan-yin, CHEN Wen-qiu, YANG Xiao-jin, et al. Research Progress on the Applications of Polyimide Membranes[J]. New Chemical Materials, 2009, 37(9): 26—29.
- [3] CHEN D, ZHU H, LIU T X. In-situ Thermal Preparation of Polyimide Nanocomposites Films Containing Functionalized Graphene Sheets[J]. ACS Applied Materials & Interface, 2010, 2(12): 3702—3708.

- [4] 寇玉洁, 张盼盼, 牛永安, 等. 耐磨涂层用 SiC/PI 复合薄膜的碳化研究[J]. 表面技术, 2014, 43(2): 42—48.
KOU Yu-jie, ZHANG Pan-pan, NIU Yong-an, et al. Study on the Structure of SiC/PI Composite Film and Its Performance in Carbonization Process[J]. Surface Technology, 2014, 43(2): 42—48.
- [5] 张雯, 张露, 李家利, 等. 国内外聚酰亚胺薄膜概况及其应用进展[J]. 绝缘材料, 2001(2): 21—23.
ZHANG Wen, ZHANG Lu, LI Jia-li, et al. Development of Production and Application of Polyimide Films Abroad[J]. Insulating Material, 2001(2): 21—23.
- [6] LI Q T, YANG X J, CHEN W Q, et al. Preparation of Polyamic Acid and Polyimide via Microwave-assisted Polycondensation of Aromatic Dianhydrides and Diamines[J]. Macromol Symp, 2008, 261: 148—156.
- [7] 任菲菲, 李明慧, 王井, 等. 聚酰胺酸的合成及其亚胺化过程[J]. 大连工业大学学报, 2008, 27(4): 316—318.
REN Fei-fei, LI Ming-hui, WANG Jing, et al. Synthesis and Imidization of Poly(Amide-imide)s[J]. Journal of Dalian Polytechnic University, 2008, 27(4): 316—318.
- [8] 李福成, 訾静. 聚酰亚胺 (PI) /无机纳米复合材料的制备、结构与性能[J]. 纤维复合材料, 2005(3): 6—10.
LI Fu-cheng, ZI Jing. Preparation, Structure and Property of Polyimide/Inorganic Nanocomposites[J]. Fiber Composites, 2005(3): 6—10.
- [9] LUONG N D, HIPPI U, KORHONEN J T, et al. Enhanced Mechanical and Electrical Properties of Polyimide Film by Graphene Sheets via In-situ Polymerization[J]. Polymer, 2011, 52: 5237—5242.
- [10] 景晓辉. 聚酰胺酸的合成与聚酰亚胺膜的制备及表征[J]. 应用化工, 2004, 33(6): 33—36.
- JING Xiao-hui. Study on Process for Synthesis of Polyamic Acid and Preparation and Characterization of Polyimide Membrane[J]. Applied Chemical Industry, 2004, 33(6): 33—36.
- [11] 刘俊英, 刘芳, 程茹, 等. 聚酰胺酸相对分子质量对亚胺化速率的影响[J]. 南京工业大学学报, 2004, 26(6): 11—14.
LIU Jun-ying, LIU Fang, CHENG Ru, et al. Effect of Molecular Weight of Poly(Amic Acid) End-capped with Phthalic Anhydride on the Rate of Imidization[J]. Journal of Nanjing University of Technology, 2004, 26(6): 11—14.
- [12] 宋晓峰. 聚酰亚胺的研究与进展[J]. 纤维复合材料, 2007, 33(3): 34—37.
SONG Xiao-feng. Research and Progress of Polyimide[J]. Fiber Composites, 2007, 33(3): 34—37.
- [13] 蒋英, 张竞, 黄培, 等. 聚酰亚胺薄膜表面水解动力学研究[J]. 绝缘材料, 2009, 42(2): 52—55.
JIANG Ying, ZHANG Jing, HUANG Pei, et al. Kinetics of Alkaline Hydrolysis of a Polyimide Surface[J]. Insulating Materials, 2009, 42(2): 52—55.
- [14] 李友清, 刘丽, 刘润山. 聚酰亚胺的改性[J]. 化工新型材料, 2003, 31(8): 18—24.
LI You-qing, LIU Li, LIU Run-shan. Research Trend in Modification of Polyimide[J]. New Chemical Materials, 2003, 31(8): 18—24.
- [15] 秦传香, 赵石林, 秦志忠. 聚酰胺酸的合成新方法及表征分析[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(3): 87—90.
QING Chuan-xiang, ZHAO Shi-lin, QING Zhi-zhong. Synthesis and Characterization of Polyamic Acid[J]. Polymer Materials Science and Engineer, 2003, 19(3): 87—90.