

联茴香胺聚酰亚胺及聚苯并噁唑转变

——(I)邻取代联苯二胺聚酰亚胺制备及耐热性比较

高原¹, 张茂根¹, 袁良正^{1 3}, 王昉², 王炳祥^{1 3}, 沈健^{1 3 4}

(1. 南京师范大学化学与环境科学学院, 210097, 江苏, 南京)

(2. 南京师范大学分析测试中心, 210097, 江苏, 南京)

(3. 江苏省生物医药功能材料工程研究中心, 210097, 江苏, 南京)

(4. 南京大学表面和界面化学工程技术研究中心, 210093, 江苏, 南京)

[摘要] 通过均苯四甲酸二酐(PMDA)分别与联苯二胺(DABP)、3,3'-二甲氧基联苯胺(DMOB)和 3,3'-二羟基-4,4'-二氨基联苯(HAB)的缩合及相应聚酰胺酸的热环化失水酰亚胺化反应, 制备了联苯均酞型聚酰亚胺(PI)。TGA 和 DSC 研究表明, 邻-甲氧基和邻-羟基使 PI 的开始分解温度和不同失重百分比的温度降低。其耐热性为 DABP-PMDA PI > DMOB-PMDA PI > HAB-PMDA PI。发现 DMOB-PMDA PI 和 HAB-PMDA PI 的热行为相似, 其热分解过程可能涉及重排成聚苯并噁唑(PBO)的类似反应。

[关键词] 聚酰亚胺(PI) 聚苯并噁唑(PBO) 制备 耐热性

[中图分类号] O634, [文献标识码] A, [文章编号] 1001-4616(2005)01-0069-05

Preparation and Heat Resistance of Poly(biphenylenepyromellitimide)s

Gao Yuan¹, Zhang Maogen¹, Yuan Liangzheng^{1 3}, Wang Fang²,
Wang Bingxiang^{1 3}, Shen Jian^{1 3 4}

(1. School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, 210097, Nanjing, China)

(2. Analysis and Test Center, Nanjing Normal University, 210097, Nanjing, China)

(3. Jiangsu Engineering Research Center of Biomedical Functional Materials, 210097, Nanjing, China)

(4. Research Center of Surface and Interface Chemistry and Engineering Technology, Nanjing University, 210093, Nanjing, China)

Abstract Poly(biphenylenepyromellitimide)s with or without ortho-substituted groups are prepared by polycondensing pyromellitic dianhydride(PMDA) with 4,4'-Diamino biphenyl(DABP), 3,3'-Dimethoxy benzidine(DMOB), and 3,3'-Dihydroxy-4,4'-Diamino biphenyl(HAB), and then are imidized by thermally cyclodehydrating the corresponding poly(amic acid)s. Their TGA and DSC studies show that the o-hydroxy or o-methoxy substituents decrease the specific temperatures at which the PIs start decomposition and the temperatures losing different weight percent. The heat resistance is DABP-PMDA PI > DMOB-PMDA PI > HAB-PMDA PI. It is found that the heat behaviors of DMOB-PMDA PI and HAB-PMDA PI are similar, which suggests a similar reaction mechanism of rearrangement to polybenzoxazole(PBO) during their thermal decomposition.

Key words polyimide(PI), polybenzoxazole(PBO), preparation, heat resistance

芳族纤维因其高强、高模、高耐热特点近年来得到快速发展,其中以聚苯并噁唑(PBO)性能最为突出,素有纤维之王之称^[1]。PBO 纤维是高性能有机纤维市场的一个较新品种,Toyobo 与 Dow 公司联合于 1998 年首次推出商品 Zylon 纤维^[2]。PBO 纤维具有优异的性能,如热稳定性和阻燃性,可用作防火服装^[3],优良

收稿日期: 2004-09-28.

基金项目: 上海伊曼化学公司(南京师范大学编号 211090B423)资助项目.

作者简介: 高原,女,1980—,硕士研究生,主要从事功能高分子材料学习与研究. E-mail: gaoyuan5678@163.com

通讯联系人: 张茂根,1963—,博士,副教授,主要从事功能高分子材料及精细化学品教学与研究. E-mail: maogenzhang@hotmail.com

的卷曲、耐化学品、耐剪切、耐摩擦及耐高温磨擦性质,耐冲击性能,吸湿性小,能制成长丝、短纤等各种织物,可用作安全防护服和防弹材料等^[4,5],很高的比强度和比模量,作为增强纤维可用于高性能的结构复合材料如发动机、宇宙空间器材^[6],优异的耐烧蚀性能,可用于隔热烧蚀复合材料^[7]等。因此,PBO 在很多领域都有着应用前景。近年来 PBO 已经引起越来越多的重视,CA 检索得到的 PBO 年文献数量呈显著增加趋势(图 1)。2004 年迄今可查到的 CA 文献多为专利。国内关于 PBO 的介绍较多,而研究报道较少。

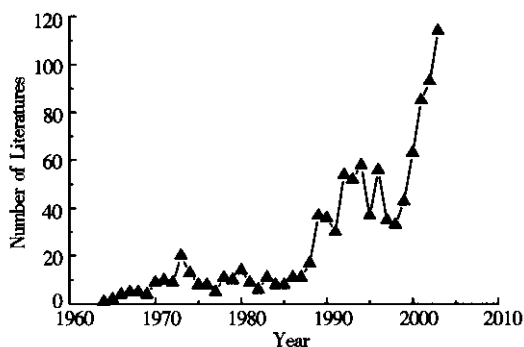


图 1 CA 检索得到的 PBO 文献数量

制备 PBO 的常用方法之一,是用邻羟基型芳二胺如 3,3'-二羟基联苯胺(HAB)^[8],4,6-二氨基间苯二酚(DAR)^[9],与芳二酐缩聚,并酰亚胺化得到聚酰亚胺(PI),再重排转变为 PBO^[8,9]。如由 3,3'-二羟基联苯胺(HAB)与 3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(BPDA)得到 HAB-BPDA PI,然后在 500℃脱 CO₂ 重排转变为 HAB-BPDA PBO^[8]。然而,由于制备上的困难,HAB 的市场供应稀少,价格昂贵。而 PBO 的昂贵价格将影响其进一步的推广应用和市场化。如果能够把价格较大幅度地降低,则意义重大。

用较简单易得的邻甲氧基型芳二胺单体制备 PBO 的研究罕见。作者研究发现,邻甲氧基型芳二胺单体也可生成 PBO。HAB 的主要制备方法是从联茴香胺,即 3,3'-二甲氧基联苯胺(DMOB)脱甲基得到。DMOB 是比较廉价的染料中间体,市场供应充足。均苯四甲酸二酐(PMDA)是最廉价的二酐单体。本文主要研究用 DMOB 制备 DMOB-PMDA PI,并用 HAB、联苯二胺(DABP)制备类似 PI,比较其热行为。发现 DMOB-PMDA PI 的热行为与 HAB-PMDA PI 相似,表明其分解过程可能涉及重排成 PBO 的类似反应。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

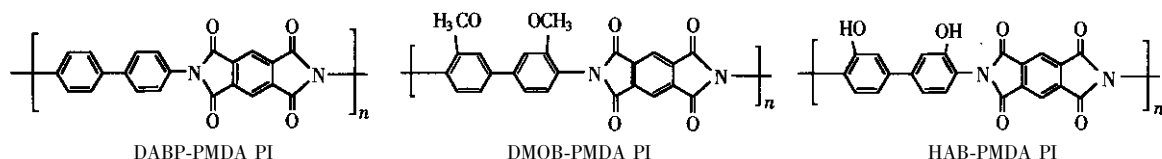
N,N-二甲基乙酰胺(DMAc),上海凌峰化学试剂有限公司,化学纯,经脱水处理。联苯二胺乙酸盐(DABP·2HOAc),北京恒业中远化工有限公司,化学纯,经脱乙酸处理。3,3'-二甲氧基联苯胺盐酸盐(DMOB·2HCl),上海富蔗化工有限公司,工业级,经脱盐酸处理。3,3'-二羟基-4,4'-二氨基联苯(HAB),东京化成工业株式会社,98%。均苯四甲酸二酐(PMDA),宁波贝特化工新材料有限公司,一级品。

FT-ATR 用 Nexus670(Nicolet 公司)OMNI 测定(ATR)。TGA 用 PERKIN-ELMER 7 热分析系统测定,20.0℃/min,氮气氛围。DSC 用 PERKIN-ELMER DTA1700 测定,20.0℃/min,氮气氛围。

1.2 聚合物的合成及膜的制备

在装有电磁搅拌、温度计和氮气保护装置的三颈烧瓶中,加入一定量的二胺和 DMAc,搅拌完全溶解后,加入等量配比的二酐(DMAc 溶液),于室温条件下反应 7 h,得聚酰胺酸(PAA)溶液。将 PAA 溶液涂膜,在 60℃下真空干燥 1 h,120℃下真空干燥 2 h,在 300℃通氮气干燥 1 h,成 PI 膜。

三种 PI 的结构如下:



2 结果与讨论

2.1 聚酰亚胺的红外光谱

三种聚合物的红外光谱图见图 2~4。

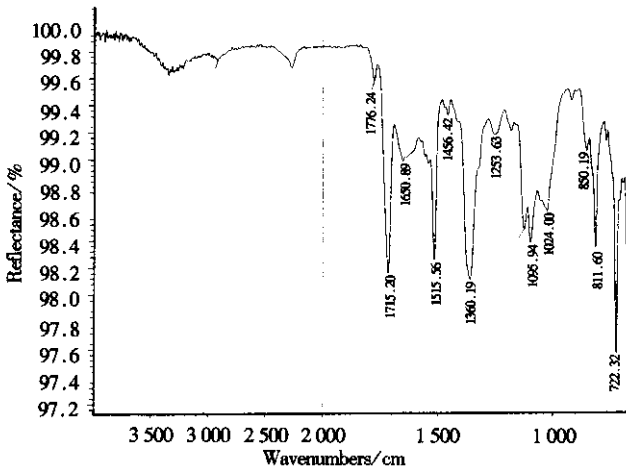


图2 HAB-PMDA PI 的 FI-ATR

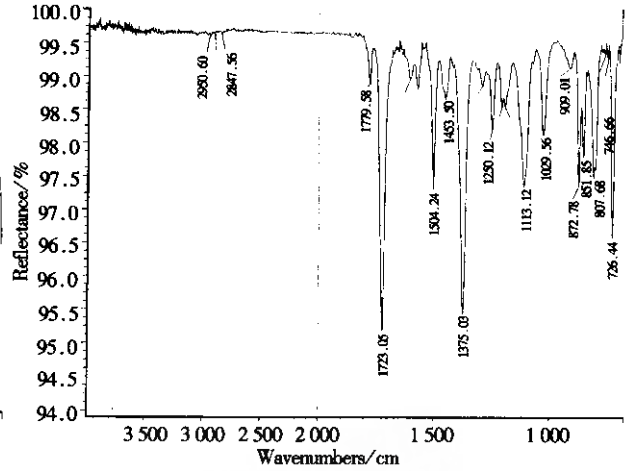


图3 DMOB-PMDA PI 的 FI-ATR

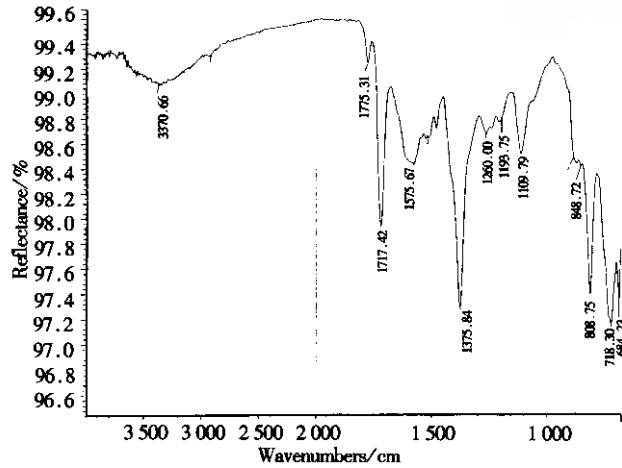


图4 DABP-PMDA PI 的 FI-ATA

由图 2~4 可见,三种聚合物均有 PI 的特征峰,1775~1779 cm^{-1} 和 1715~1723 cm^{-1} 的 C=O 伸缩振动峰,1360~1375 cm^{-1} C—N 伸缩振动峰,表明聚酰胺酸已进行了酰亚胺化反应,生成了 PI^[10,11].其它主要吸收峰的归属见表 1.

表 1 聚酰亚胺的红外光谱及其归属

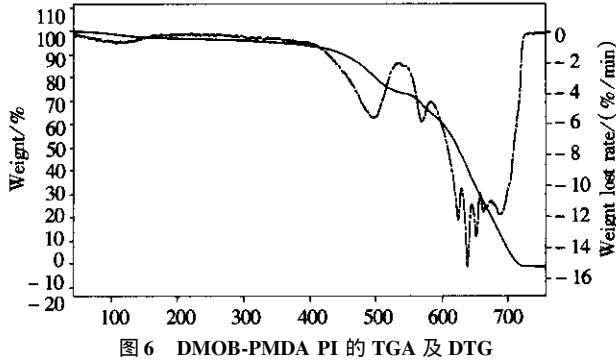
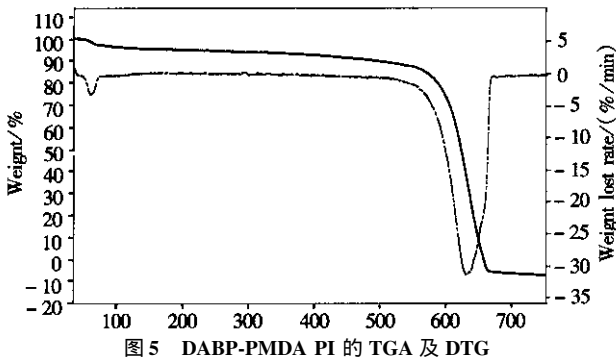
Assignment	DABP-PMDA PI/ cm^{-1}	DMOB-PMDA PI/ cm^{-1}	HAB-PMDA PI/ cm^{-1}
$\nu_{\text{C=O}}$	1776, 1715	1779, 1723	1775, 1717
$\nu_{\text{C-N}}$	1360	1375	1375
$\delta_{\text{C-H}}(1\text{ s})$	811		
$\delta_{\text{C-H}}(1\text{ 2 s})$		807	808
$\delta_{\text{C-H}}(1\text{ 2 5 s})$	850	851	848
$\nu_{\text{C-H}}$		2950, 2847	
$\nu_{\text{C-O}}$		1250	
$\nu_{\text{C-OH}}$			1193
$\nu_{\text{O-H}}$			3370

* 表中 ν 、 δ 分别表示伸缩、变形振动

2.2 聚酰亚胺的热性能

2.2.1 TGA 测试

测试了三种 PI 膜的 TGA 曲线,并做了微分处理得到 DTG 曲线,见图 5~7.表 2 列出了三种聚合物的碳/氢比、氮百分含量,相应 PI 膜的 TGA 上失重 5%、10%、20%、30% 和 40% 的温度,以及 DTG 曲线上的主峰峰值温度 T_d .



由联苯型的二胺 DABP 聚合所得的 DABP-PMDA PI 具有十分优异的耐热性. 测得在氮气下 5% 热失重温度为 518℃, 与文献^[12]在空气中 5% 热失重温度为 500℃ 基本一致. 虽然表 2 数据显示在 563℃ 有 10% 热失重, 但从 DTG 曲线可以看出, 除了刚开始加热时有一点失潮外, 实际上在 560℃ 之前几乎没有分解. DABP-PMDA PI 从 560℃ 才开始逐渐分解, DTG 曲线为单峰, T_d 为 629℃, 到 670℃ 才全部分解.

由苯环上带有甲氧基支链的二胺 DMOB 聚合所得的 DMOB-PMDA PI, DTG 曲线峰型较为复杂. 与 DABP 相比, DMOB 可以看作是在两个苯环上引入甲氧基支链. 据报道^[13], 对稠杂芳环系统, 较高的 C/H 比可赋予材料较高的热稳定性, 在 C/H 比接近时, 氮含量对热稳定性也有一定的影响, 较高的氮含量对热稳定性有利. 与 DABP-PMDA PI 不同, DMOB-PMDA PI 约在 460℃ 开始分解, 约在 410 ~ 530℃ 有一个 DTG 峰, 峰值约 490℃ 左右. 约在 540 ~ 580℃ 出现一个小的 DTG 峰 (峰值约 560℃ 左右) 之后, 在 580 ~ 720℃ 有一个较大的 DTG 复杂峰, 由几个小峰组成, 峰值约 620、640、650、660、690℃, 主峰峰值温度 T_d 为 640℃. 可见, 苯环上引入甲氧基支链, 使 DMOB-PMDA PI 的 C/H 比, 氮含量降低, 随之热分解温度降低, 分解温度变宽, 分解情况也变得复杂.

表 2 聚酰亚胺的 TGA 热性能

PI	DABP-PMDA PI	DMOB-PMDA PI	HAB-PMDA PI
C/H	2.20	1.70	2.20
N%	7.7	6.6	7.0
$T_{5\%}^a/^\circ\text{C}$	518	442	404
$T_{10\%}^a/^\circ\text{C}$	563	460	440
$T_{20\%}^a/^\circ\text{C}$	600	497	469
$T_{30\%}^a/^\circ\text{C}$	612	535	484
$T_{40\%}^a/^\circ\text{C}$	618	555	519
$T_d^b/^\circ\text{C}$	629	490, 640	480, 552

a : 为 TGA 上分别失重 5%、10%、20%、30% 和 40% 的温度;
 b : 为 DTG 上的主峰峰值温度.

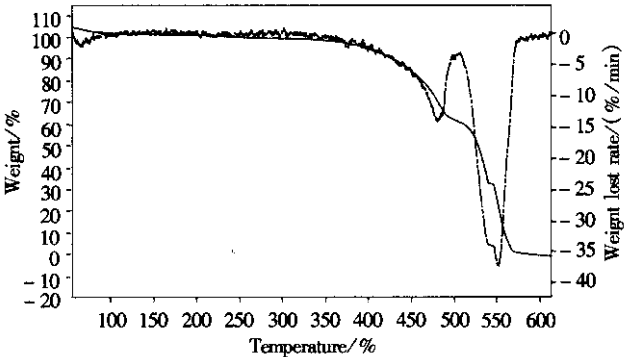


图 7 HAB-PMDA PI 的 TGA 及 DTG

HAB-PMDA PI 由苯环上带有羟基支链的二胺 HAB 聚合所得. 与 DABP 相比, HAB 可以看作是在两个苯环上引入羟基支链. C/H 比没有变化, 但氮含量降低. DTG 曲线显示, 该聚合物约在 440 ~ 500℃ 有一个 DTG 峰, 峰值约 480℃ 左右. 500℃ 左右有一个分解缓慢的小平台, 这可能是重排成聚苯并噁唑 (PBO) 的反应. 已知这种类型的聚合物在 500℃ 可以脱 CO_2 重排成 PBO^[8]. 所以, 此后约在 510 ~ 580℃ 的 DTG 峰, T_d 约 560℃ 左右, 可以看作是 PBO 的分解.

从表 2 失重的情况来看, 这三种 PI 都具有良好的热稳定性. 其各项分解温度数据基本上呈现出一个规律, 即 DABP-PMDA PI > DMOB-PMDA PI > HAB-PMDA PI.

2.2.2.2 DSC 测试

测试了这些 PI 的 DSC. 其吸热、放热温度见表 3.

表 3 聚酰亚胺的吸热、放热温度

PI	DABP-PMDA PI	DMOB-PMDA PI	HAB-PMDA PI
放热/ $^\circ\text{C}$		501	506
吸热/ $^\circ\text{C}$	648		

由表 3 可见, DABP-PMDA PI 的 DSC 曲线在 648℃ 有一个吸热峰, 600℃ 以下没有观察到玻璃化转变

— 72 — 万方数据

峰.这与 DABP-PMDA PI 的 TGA 只有一个简单单峰的情况一致.若与 DABP-PMDA PI 的 DTG 曲线结合起来看,DSC 吸热峰与 TGA 的 T_d 温度也基本一致.由于这时聚合物已经发生分解,作者认为不应解释为一般的玻璃化转变或熔融.但是,聚合物在分解的同时,也发生物态转变是可能的,即可能为熔融分解.

聚酰亚胺的结构,应该很容易结晶,因为具有平面环状结构,广阔的电子或电荷传递作用,强烈的链间相互作用.然而,由于这种聚酰亚胺是由高度无序的可溶性的聚酰胺酸衍生而来的,而且聚酰胺酸是以具有高粘度并粘度不断增加的定型膜的形式转化为聚酰亚胺,所以,实际上这种聚酰亚胺的结构也是无序的,为无定型结构或只具有很低的结晶性^[12].采用在膨胀剂存在下加热的方法,可以提高其结晶性,这样得到的 DABP-PMDA PI 在 577℃ 有玻璃化转变^[12].

DMOB-PMDA PI 和 HAB-PMDA PI 的 DSC 曲线在 500℃ 左右都有一个放热峰.已知 HAB-PMDA PI 在 400℃ 以上会发生分子重排,500℃ 左右分子完全转变成聚苯并噁唑^[8].注意到 DMOB-PMDA PI 也有这个放热峰,而且 DMOB-PMDA PI 和 HAB-PMDA PI 的 TGA 和 DTG 曲线,也颇为类似.我们推测,DMOB-PMDA PI 的热分解过程可能存在与 HAB-PMDA PI 类似的重排转变为 PBO 的反应.进一步的研究已证实了这个推测.与 HAB 具有酚羟基结构不同,具有甲氧基结构的 DMOB,却产生类似的 PBO 转变,这在反应机理上很有兴趣,在实践上也很有价值,因为 DMOB 要比 HAB 廉价得多.有关工作细节将另文发表.

综上所述,联苯二胺的苯环上衍生的羟基、甲氧基,对它们与 PMDA 生成的聚酰亚胺的热行为产生重要影响.对 PI 而言,无支链的 DABP-PMDA PI 热稳定性最好.但是,HAB-PMDA PI 和 DMOB-PMDA PI 可转变为热稳定性更好的聚苯并噁唑.

[参考文献]

- [1] 汪多仁. PBO 纤维的制备与应用[J]. 高科技纤维与应用, 2001, 2(2): 34—36.
- [2] 李金焕, 黄玉东, 许辉. PBO 纤维的合成、纺制、微相结构与性能研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(6): 46—50.
- [3] 罗意锋. 面向 21 世纪的超纤维 PBO[J]. 化工新型材料, 1996 (9): 10—15.
- [4] 金宁人, 黄银华, 王学杰. 超级纤维 PBO 的性能应用及研究进展[J]. 浙江工业大学学报, 2003, 31(1): 82—87.
- [5] 贾丽霞, 赵洪斌, 吴宏博. PBO 纤维及其复合材料性能研究[J]. 纤维复合材料, 2003, 15(3): 15—16.
- [6] 周晏云, 宋六九. Kevlar、PBO 有机纤维及其复合材料的性能[J]. 纤维复合材料, 2003, 18(4): 18—19.
- [7] 毕鸿章. PBO 短纤维代替石棉隔热材料[J]. 高科技纤维与应用, 2000, 25(1): 49—53.
- [8] Gordon L. Tullos, Lon J. Mathias, Unexpected thermal conversion of hydroxy-containing polyimides to polybenzoxazoles[J]. Polymer, 1999, 40(40): 3463—3468.
- [9] 张春燕, 史子兴, 朱子康, 等. 一种新的 4, 6-二氨基间苯二酚盐酸盐的制备方法及与对苯二甲酸的缩合聚合[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(3): 556—559.
- [10] 柯以侃. 分析化学手册 第三分册 光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998. 940—961.
- [11] 谢晶曦. 红外光谱在有机化学和药物化学中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1987. 39—53.
- [12] Sroog C E. Polyimides[J]. Prog Polym Sci, 1991, 16(1): 561—694.
- [13] 欧育湘. 实用阻燃技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 456—458.

[责任编辑: 孙德泉]