

共聚聚酰亚胺胶粘剂的制备与性能研究

张亚飞 庆 健 王海凤

(东华大学材料科学与工程学院,上海 201620)

摘 要 用 3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐(BTDA)与两种二胺单体按照不同比例在极性溶剂中通过共聚制备出 3 种聚酰亚胺,并通过热酰亚胺化得到对应的聚酰亚胺。分别通过红外光谱、X 射线衍射、差示量热和热重等手段对产物的结构官能团、结晶状态和热学性能等进行测试和表征。结果表明:实验制备出了聚酰亚胺且后期热酰亚胺化进行充分;合成的 3 种聚酰亚胺均为无定形态,它们均有较高的玻璃化转变温度和优异的的热稳定性,热分解温度都在 500℃以上。通过对胶粘剂粘结性能影响因素的探讨,发现用 1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)作为反应溶剂,反应体系固含量为 25%的条件下充分反应 12h,所得胶粘剂的粘结性能更佳。

关键词 共聚,聚酰亚胺,耐高温,胶粘剂

Preparation and property of polyimide adhesive by copolymerization

Zhang Yafei Qing Jian Wang Haifeng

(School of Material Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620)

Abstract Three kinds of polyamic acid were prepared by using different proportion of benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic dianhydride(BTDA) and two diamine monomer in polar solvent through copolycondensation and then the corresponding polyimide (PI) was got by heat treatment. Functional groups, crystalline state and thermal property were characterized by FT-IR, XRD, DSC and TGA respectively. The results showed that the polyamic acid were prepared and imided fully. The three kinds of PI showed amorphous state and had high glass transition temperature. Their thermal decomposition temperature were all above 500℃. The influence of solvent type, concentration of reactant and reaction time on adhesion properties of PI were discussed. Adhesive had excellent performance under the condition that NMP was used as reaction solvent, 25% solid content in reaction system and the reaction time was 12h.

Key words copolymerization, polyimide, high temperature resistant, adhesive

聚酰亚胺(PI)是一种杂环聚合物,其分子重复结构单元中含有酰亚胺基团($-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$)^[1-3]。常用的芳香型 PI 分子中具有十分稳定的芳杂环结构单元,使其具有很好的耐热性能、抗氧化性能、化学稳定性和优异的力学性能,其可以用作耐高温结构胶粘剂^[4-8]。聚酰亚胺胶粘剂因其优异的耐热性能和高温粘接性在航空、航天领域得到了很好的应用^[9]。常用的联苯型二酐和均苯四酸型二酐单体所制备的 PI,虽然各方面综合性能很高,但其分子链结构具有很大的刚性,在实际应用中会影响到 PI 胶粘剂的粘结性能^[8,10-11]。本研究采用均为芳香族的 3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐(BTDA)和 4,4'-二胺基二苯醚(ODA)作为聚合单体,以保证产物优异的耐热性能,同时在单体中引入柔性较好的 2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)进行共聚改性,以改善胶粘剂的粘结性能。

改变两种二胺单体的摩尔比例,通过缩聚反应制备出 3 种聚酰亚胺胶粘剂,分别对其结构官能团、热学性能和力学性能进行了测试,并探讨了反应溶剂、反应时间和反应体系固含量对胶粘剂粘结性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

4,4'-二胺基二苯醚(ODA)、二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMAC)、二甲基亚砜(DMSO),国药集团化学试剂有限公司;3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐(BTDA),Alfa Aesar 公司;2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP),梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),天津市化学试剂六厂;均为分析纯。

红外光谱分析仪(FT-IR, Nicolet 8700 型),美

国 Nicolet 公司;X 射线衍射仪(XRD,DMAX-2000 型),美国 Rigaku 公司;差示扫描量热仪(DSC,DSC822 型),瑞士梅特勒托利多公司;热失重分析仪(TGA,TGA7 型),美国 Perkin Elmer 公司;万能材料试验机(WDW3020 型),长春科新试验仪器公司。

1.2 聚酰胺酸的合成

在 5℃下(低温恒温槽控温),按照化学计量比

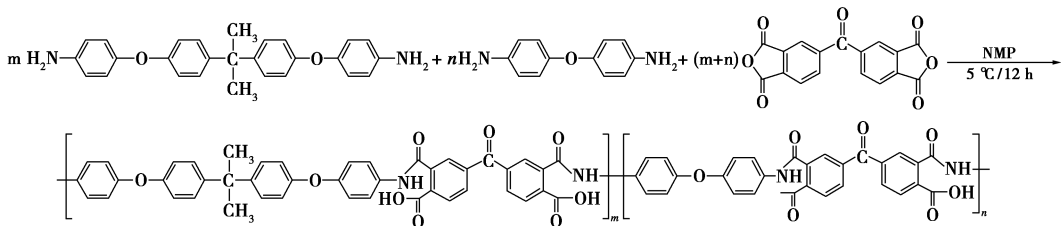


图 1 聚酰胺酸的合成反应方程式

表 1 反应原料及反应溶剂用量

样品	$m(\text{ODA})/\text{g}$	$m(\text{BAPP})/\text{g}$	$m(\text{BTDA})/\text{g}$	$V(\text{NMP})/\text{mL}$
PAA ₁	1.5	6.15	7.25	44.0
PAA ₂	1.5	3.08	4.88	27.6
PAA ₃	1.5	1.54	3.62	19.5

1.3 胶粘剂粘结件的搭接

先用砂纸均匀打磨钢板表面,然后用无水乙醇擦洗,经去离子水洗涤后,钢板置于 70℃烘箱中烘干。合成制备的 PAA 涂于剪切区域,按照图 2 示意图进行粘结件的搭接。将粘结件置于真空干燥箱中进行真空阶段升温固化,压力为 24kPa,固化工艺如下:在 90、130、180、220 与 260℃各温度点分别持续真空保温 1h(PAA₁、PAA₂ 与 PAA₃ 经阶段升温固化后分别标记为 PI₁、PI₂ 与 PI₃)。随后按照国家标准 GB/T 7124—2008 进行胶粘剂粘结件的拉伸剪切强度测试。

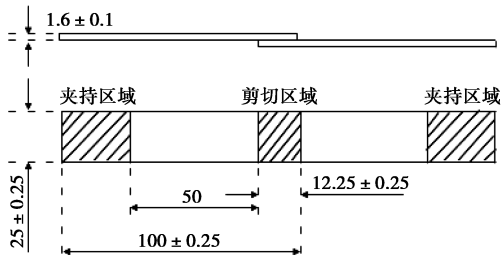


图 2 粘结件的结构示意图(单位:mm)

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 3 为 PAA 的 FT-IR 谱图。由图可知,

分别称取一定量的 ODA 与 BAPP,加入 100mL 三口烧瓶中,再加入对应量的溶剂 NMP(反应体系含量为 25%,质量分数),在 N₂ 气氛的保护下搅拌 30min,待混合二胺溶解充分后,加入对应量的 BTDA,继续恒温搅拌反应 12h,共聚制备 3 种聚酰胺酸(PAA₁、PAA₂ 和 PAA₃),低温密封保存。共聚制备聚酰胺酸的合成反应方程式如图 1 所示,3 种样品的反应原料及反应溶剂用量见表 1。

3400cm⁻¹处是仲酰胺基团 N—H 键的伸缩振动峰,3200cm⁻¹附近是羧基中 O—H 键的伸缩振动峰,1710cm⁻¹附近是羧基中 C=O 的伸缩振动峰,1650cm⁻¹附近是酰胺中 C=O 的伸缩振动峰,1550cm⁻¹附近是酰胺中 C—N 键的伸缩振动峰。因此,FT-IR 结果表明,所得特征峰与聚酰胺酸结构官能团相匹配。

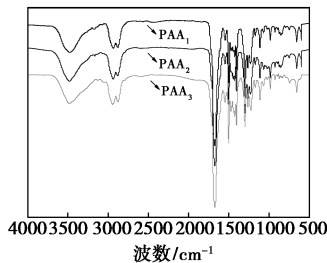


图 3 PAA 的 FT-IR 谱图

图 4 为 PI 的 FT-IR 谱图。由图可知,1780、1720 和 1370cm⁻¹处特征峰分别对应于酰亚胺环中 C=O 的不对称振动峰、C=O 的对称振动峰和 C—N 键的伸缩振动峰。可见,PAA 已完成热酰亚胺化,同时 3400 与 3200cm⁻¹附近吸收峰的消失也说明热酰亚胺化比较完全^[11-13]。

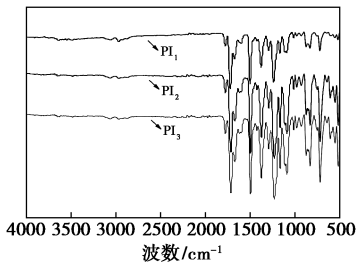


图 4 PI 的 FT-IR 谱图

2.2 XRD 分析

图 5 为 PI 的 XRD 谱图。由图可知,3 种 PI 都是比较钝的弥散峰,说明 3 种 PI 均为无定型结构,原因是在摩尔量相等的情况下,BAPP 相比于 ODA 具有更多的醚键和甲基,增加了分子链的柔性,且 BAPP 分子量大具有更大的空间旋转自由度,通过共聚合破坏了聚合物分子链的规整性,减小了结晶倾向。随着 BAPP 的引入,使得 3 种 PI 都有很低的结晶度,同时也提高了聚合物的溶解性。

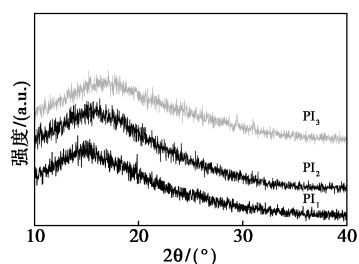


图 5 PI 的 XRD 谱图

2.3 DSC 和 TGA 分析

PI 的 DSC 曲线如图 6 所示。由图可知,在 250℃之前,3 种 PI 都没有出现吸热峰,说明经固化工艺处理后,3 种 PAA 胶粘剂热酰亚胺化的很充分,形成稳定的杂环结构。3 种 PI 的玻璃化转变温度(T_g)分别为 258.2、262.5 和 264.7℃,可见随着 BAPP 用量增加,对应的 T_g 有下降的趋势^[14]。这可能是因为 BAPP 的引入很好地改善了聚合物分子的柔性,破坏了结晶度。同时较高的 T_g 也保证了胶粘剂的高温使用性。

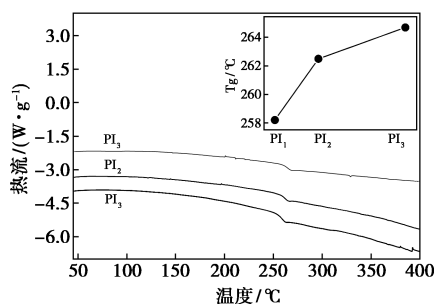


图 6 PI 的 DSC 曲线图

PI 的 TGA 曲线如图 7 所示。由图可知,3 种 PI 热失重曲线相差不大。500℃以前热失重比例都很小,可见经阶梯升温固化工艺处理后 PI 都得到很充分的热环化。3 种 PI 的热分解温度都在 500℃以上,可见都具有很好的热稳定性,可作为耐高温胶粘剂使用^[15]。3 种 PI 热失重的有关数据见表 2。

由表可知,3 种 PI 都有很好的热稳定性,同时,随着二胺单体中 BAPP 比例的变大,对应的 T_5 、 T_{10}

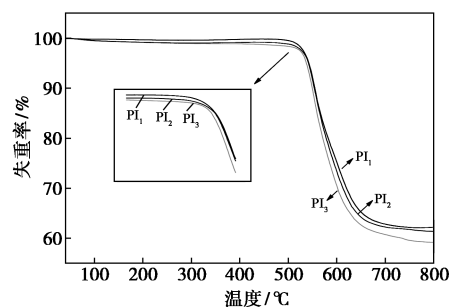


图 7 PI 的 TGA 曲线图

表 2 3 种 PI 的热失重温度数据

样品	$T_5/^\circ\text{C}$	$T_{10}/^\circ\text{C}$	$R_w/\%$
PI ₁	542.5	555.1	62.2
PI ₂	541.7	553.7	61.4
PI ₃	537.2	550.3	59.2

注: T_5 为失重 5% 对应的温度; T_{10} 为失重 10% 对应的温度; R_w 为最终 800℃ 时的残余质量分数。

和 R_w 均有微弱降低的趋势,但差距不大,这微小的差距可能是因为 BAPP 中醚键和烷基的热性能低于分子中苯环等刚性结构的缘故。

2.4 粘结性能测试及其影响因素探讨

本实验研究发现 PAA₁、PAA₂ 和 PAA₃ 的剪切强度均值分别为 12.8、10.2 和 8.7MPa。在实验条件相同的情况下,PAA₁ 具有更加优异的剪切强度值,且 PAA₁ 胶粘剂的粘结性能稳定,有更为集中的剪切强度值。因此,本实验以粘结性能最好的 PAA₁ 为例,探讨了反应溶剂、反应时间和反应体系固含量对胶粘剂粘结性能的影响。

2.4.1 反应溶剂对胶粘剂粘结强度的影响

图 8 显示了不同反应介质对胶粘剂粘结强度的影响。由图可知,反应溶剂 NMP 使胶粘剂具有最高的剪切强度值和最低的标准偏差,可见 NMP 作为反应溶剂所得胶粘剂性能更加稳定,剪切强度值更为集中。对于溶剂 NMP、DMAc 和 DMF,在 NMP 中得到的胶粘剂黏度最大,DMAc 次之,DMF

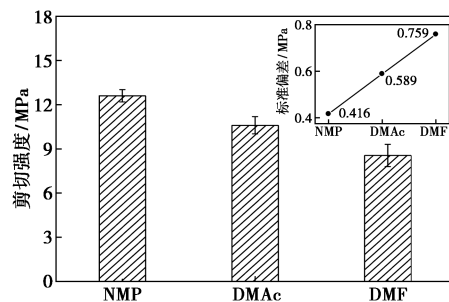


图 8 反应溶剂对胶粘剂粘结强度的影响

中得到的胶粘剂黏度较低。3种溶剂极性大小顺序为 $\text{NMP} > \text{DMAc} > \text{DMF}$, NMP 较大的极性可以使 PI 分子链得到很好的舒展,降低了链堆积和链缠结,使 PI 达到较为理想的溶解状态,同时具有较高的黏度,从而与粘结件的接头粘结更好,降低了粘结件接头的界面破坏,得到了更高的剪切强度值。

2.4.2 反应时间对胶粘剂粘结强度的影响

反应时间会影响到单体的聚合程度,进一步直接影响到胶粘剂的粘结性能。图9为反应时间对胶粘剂粘结强度的影响。由图可知,当反应时间较短时,分子的相对分子质量低、内聚强度低,此时粘结件的粘结强度低。随着反应时间的延长,粘结强度在逐渐增强,8h时,体系的粘结强度趋于稳定,继续适当的延长反应时间,单体反应更加充分,在12h时体系的粘结强度达到最大值。反应时间继续延长,胶粘剂的粘结强度变化不大,因此选取12h作为最佳反应时间。

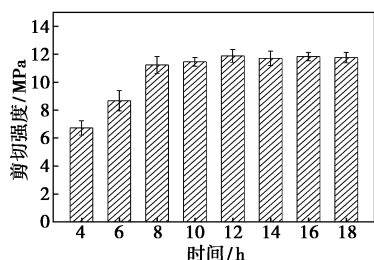


图9 反应时间对胶粘剂粘结强度的影响

2.4.3 反应体系固含量对胶粘剂粘结强度的影响

图10显示了反应体系固含量对胶粘剂粘结强度的影响。由图可见,当胶粘剂固含量达到25%时,粘结件具有最大的剪切强度值。当固含量偏低时,胶粘剂中溶剂的含量偏多,搭接件在固化过程中待处理溶剂量偏多,甚至处理不充分,从而降低了粘结件的粘结强度。当固含量增大时,溶液浓度较大,最终胶粘剂黏度太大,在粘结件表面浸润性差,浸润不充分,难以得到浸润性好,厚度均匀的胶层。这种受力不均匀会使剪切强度逐渐呈下降趋势。

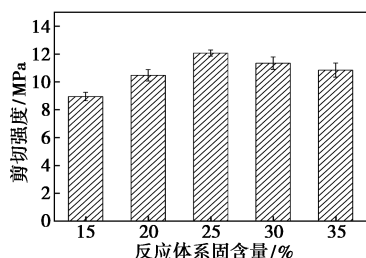


图10 反应体系固含量对胶粘剂粘结强度的影响

3 结论

(1)用两种二胺(ODA、BAPP)与二酐 BTDA 按照不同单体摩尔比分别合成了3种PAA,随后通过固化工艺进行了热酰亚胺化。FT-IR 分析表明聚酰胺酸成功制备且酰亚胺环化充分。XRD 分析表明3种PI均为无定形结构,BAPP的引入增加了分子链的柔性,通过共聚破坏了聚合物分子链的规整性。

(2)随着BAPP用量的增加,DSC分析表明对应的 T_g 有下降的趋势。TGA分析表明3种PI的热分解温度都在500℃以上,均具有很好的热稳定性,可作为耐高温胶粘剂使用。

(3)3种PAA胶粘剂中,PAA₁胶粘剂具有更加优异的剪切强度值,当以NMP作为反应溶剂,反应体系固含量为25%,充分反应12h的条件下,胶粘剂的粘结性能最佳。

参考文献

- [1] Kadiyala A K, Sharma M, Bijwe J. Exploration of thermoplastic polyimide as high temperature adhesive and understanding the interfacial chemistry using XPS, ToF-SIMS and Raman spectroscopy[J]. Materials & Design, 2016, 109(5): 622-633.
- [2] Furukawa N, Yamada Y, Kimura Y. Lap shear bond strength of thermoplastic polyimides and copolyimides[J]. High Performance Polymers, 1997, 9(1): 17-31.
- [3] Ghosh M. Polyimides: fundamentals and applications [J]. Belgeler Com, 1996, 2004(5): 404.
- [4] Miyauchi K, Yuasa M. A study of adhesive improvement of a Cr-Ni alloy layer on a polyimide surface by low pressure gas plasma modification[J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76(11): 1536-1542.
- [5] Akram M, Jansen K M B, Ernst L J, et al. Atmospheric plasma modification of polyimide sheet for joining to titanium with high temperature adhesive[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2016, 65(3): 63-69.
- [6] Park S C, Yoon S S, Nam J D. Surface characteristics and adhesive strengths of metal on O₂ ion beam treated polyimide substrate[J]. Thin Solid Films, 2008, 516(10): 3028-3035.
- [7] Tamai S, Kuroki T, Shibuya A, et al. Synthesis and characterization of thermally stable semicrystalline polyimide based on 3,4'-oxydianiline and 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride[J]. Polymer, 2001, 42(6): 2373-2378.
- [8] 宋晓峰. 聚酰亚胺的研究与进展[J]. 纤维复合材料, 2007, 24(3): 33-37.

(下转第174页)