

新材料与新技术

3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷 及其聚酰亚胺的制备及其性能研究

张士伟¹ 徐永芬^{1*} 虞鑫海¹ 王 凯² 吕伦春²

(1. 东华大学化学化工与生物工程学院, 上海 201620;

2. 上海迪美高分子材料有限公司, 上海 201713)

摘 要 以 2,6-二甲基苯胺为原料,通过一步反应制备了 3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷(TMDDM),并对其结构进行表征。将 TMDDM、4,4'-二氨基二苯醚(ODA)与 4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)以不同的配比进行三元共聚,通过热亚胺化合成了 6 种 TMDDM/ODA/ODPA-聚酰亚胺(PI)薄膜,随后对 6 种薄膜进行了结构表征和性能研究。结果表明:6 种 PI 薄膜具有优良的热性能、疏水性、紫外-可见光透过率、机械性能和溶解性。

关键词 聚酰亚胺,三元共聚,非平面,溶解性,透过率

Preparation and property of polyimide film with TMDDM

Zhang Shiwei¹ Xu Yongfen¹ Yu Xinhai¹ Wang Kai² Lv LUNCHUN²

(1.College of Chemistry,Chemical Engineering and Biotechnology,Donghua University,
Shanghai 201620;2.Shanghai Demay Polymer Materials Co.,Ltd.,Shanghai 201713)

Abstract 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-diaminodiphenylmethane(TMDDM) was prepared by the reaction of 2,6-dimethylaniline and its structure was characterized.TMDDM,4,4'-diaminodiphenylether(ODA) and 4,4'-oxydipthalic anhydride (ODPA) were terpolymerized in different proportions and thermally imidized to obtain six TMDDM/ODA/ODPA-PI films,followed by structural characterization and performance studies.The results showed that six polyimide films all had good thermal properties,hydrophobicity,ultraviolet-visible,transmittance,mechanical properties,solubility and so on.

Key words polyimide,terpolymerization,non-planar,solubility,transmittance

随着汽车、电子、激光、航天、机械等行业的发展,对高性能材料的需求愈加迫切^[1-2],综合性能优良的聚酰亚胺(PI)材料受到了广泛关注^[3]。PI 材料不仅耐高温,而且具有优异的机械性能、绝缘性能、透过率等,因此是高聚物的研究热点之一^[4-6]。然而,传统的 PI 材料具有不易加工成型、难溶、难熔等缺点,这也导致了其应用受到限制^[7-10]。对 PI 进行改性使其具有优良的性能,可以通过引入空间位阻大的取代基,破坏原分子链的对称性和规整性^[11-15],或者通过主链引入饱和碳从而破坏分子主链的共轭^[16],从而得到高性能的 PI。

本研究以 2,6-二甲基苯胺为原料,在盐酸作用下与甲醛反应制备了 3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二氨

基二苯甲烷(TMDDM),将 TMDDM 与 4,4'-二氨基二苯醚(ODA)、4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)以不同配比进行三元共聚,得到聚酰亚胺(PAA),通过热亚胺化合成 PI 薄膜。通过引入带有甲基侧基的二胺单体 TMDDM 以破坏分子的平面性,主链亚甲基的引入可以切断主链共轭,从而制备溶解性、透过率提高,而其他性能没有明显下降的 PI 薄膜。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

2,6-二甲基苯胺(纯度 99%),阿法埃莎(中国)化学有限公司;甲醛(纯度 37%~40%),国药集团

基金项目:上海市科委“碳纤维电缆芯用高性能环氧基体树脂的研制产业化”项目(12521102002)

作者简介:张士伟(1994-),男,硕士研究生,从事聚酰亚胺研究工作。

联系人:徐永芬(1971-),女,博士,从事功能高分子研究。

化学试剂有限公司;盐酸(纯度 36%~38%),昆山晶科微电子材料有限公司;乙醇(纯度 99.7%),常熟市杨园化工有限公司;氢氧化钠(纯度 96%),平湖化工试剂厂;ODA(纯度 99%),上海电子 EMST 材料有限公司;ODPA(纯度 99%),上海电子 EMST 材料有限公司;N,N-二甲基乙酰胺(DMAc,纯度 99%),上海凌峰化学试剂有限公司。

锥板式粘度计(CAP 2000+型),美国博勒飞有限公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Varian 640 型),美国瓦里安有限公司;紫外-可见分光光度计(UV-Vis,4802H 型),上海尤尼柯仪器有限公司;自动元件分析仪(TH2828S 型),常州同惠电子有限公司;拉力试验机(CZ-2010 型),东莞众志检测仪器有限公司;接触角测定仪(DSA30 型),德国克吕士科学仪器公司;膜厚度测试仪(CMI200 型),英国牛津仪器公司;热失重分析仪(TG,TA Instrument-waters LLC 型),美国 TA 仪器公司;核磁共振氢谱仪(^1H -NMR,Bruker 400MHz 型),美国 Bruker 仪器公司。

1.2 TMDDM 的制备

以 2,6-二甲基苯胺为原料,在盐酸作用下与甲醛反应制备 TMDDM,其熔点为 122~124℃。

1.3 PI 薄膜的制备

将 TMDDM、ODA 按照不同摩尔比在 DMAc 中溶解,再加入足量干燥 ODPA,室温下搅拌 2h 得到黏稠均匀的 PAA 溶液(PAA-1—PAA-6)。将 PAA 溶液(PAA1—PAA6)均匀地涂在干净玻璃板上放入烘箱,从室温连续升至 100℃、200℃和 250℃,每个温度段均保持 1h,经过自然冷却至常温,脱膜得到透明坚韧的 PI 薄膜(PI-1—PI-6)。制备 PI 薄膜的单体配比如表 1 所示。

表 1 制备 PI 薄膜的单体配比

薄膜	$n(\text{TMDDM}):n(\text{ODA}):n(\text{ODPA})$	TMDDM 含量/%
PI-1	1:0:1	100.0
PI-2	5:1:6	83.3
PI-3	2:1:3	66.7
PI-4	1:1:2	50.0
PI-5	1:2:3	33.3
PI-6	1:5:6	16.7

注:TMDDM 含量为摩尔分数。

1.4 测试方法

黏度测试:锥板式粘度计转速为 750r/min,转子型号为 3 号,温度范围 50~130℃,以 10℃/min 的速率升温。

电性能测试:裁剪长宽均为 2cm 的 PI 薄膜(PI-1—PI-6),测量薄膜的厚度,将边长为 1.5cm 的正方形铝箔贴在 PI 薄膜两边,用自动元件分析仪进行介电性能测试。频率范围为 20Hz~1MHz,最小分辨率 1mHz。

傅里叶变换红外光谱测试:扫描范围 400~4000 cm^{-1} 。

紫外-可见分光光谱测试:以空气为对照(测试时不加样品),波长范围 200~900nm。

力学性能测试:将 PI 薄膜剪成长 5cm,宽 1cm 的样品,在拉力试验机上进行力学性能测试。

接触角测试:为了使读数更加准确,测试液体在薄膜表面的接触角时要测量 3 次,取平均值。

吸水率计算:参考 GB/T 1034—1996 测定 PI 薄膜的吸水率。吸水率计算方法见式(1):

$$W(\%) = \frac{G_2 - G_1}{G_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中, W 为吸水率,%; G_1 为干燥处理后试样浸水前的质量,mg; G_2 为试样浸水后的质量,mg。

2 结果与讨论

2.1 TMDDM 结构分析

TMDDM 的 FT-IR 谱图见图 1。由图可以看出:1610 cm^{-1} 、1531 cm^{-1} 、1499 cm^{-1} 处为苯环的伸缩振动特征吸收峰;739 cm^{-1} 处为 N—H 的面外弯曲振动特征吸收峰;3105 cm^{-1} 处为苯环上的 C—H 伸缩振动特征吸收峰。

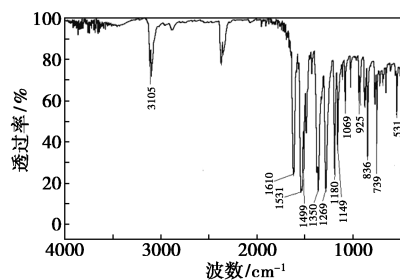


图 1 TMDDM 的 FT-IR 谱图

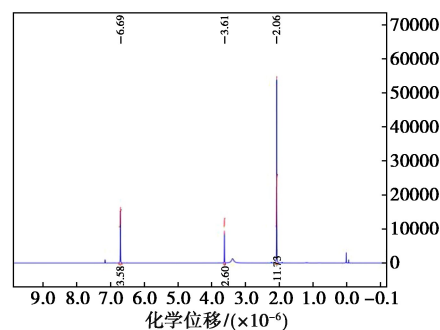


图 2 TMDDM 的 ^1H -NMR 谱图

图2为TMDDM的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。由图可知:化学位移 $\delta=6.69$ 处为苯环上的氢, $\delta=3.61$ 处为亚甲基的氢, $\delta=2.06$ 处为甲基的氢。由此可见,TMDDM的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图与其FT-IR分析结果吻合。

2.2 PI薄膜性能表征

2.2.1 不同配比PAA溶液的黏度分析

不同配比PAA溶液的黏度-温度曲线图如图3所示。从图可以看出,PAA溶液的黏度随着温度的升高而下降。这是因为在测试的过程中温度不断升高,PAA分子之间的相互运动加快,分子链坍塌,导致溶液黏度迅速下降。在 50°C 时可以观察到随着TMDDM含量的下降,溶液的黏度越来越高,其中PAA-6溶液的黏度最高,达到 $380\text{Pa}\cdot\text{s}$;随着温度的升高,PAA溶液的黏度降低,但总体来看黏度相差不大,溶液均具有较高的黏度。

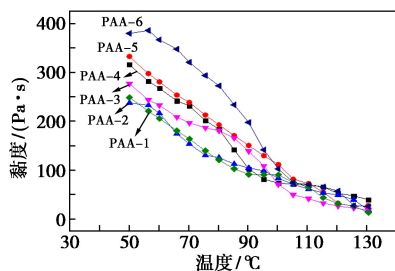


图3 不同配比PAA溶液的黏度-温度曲线图

2.2.2 PI薄膜的FT-IR分析

PI薄膜的FT-IR谱图见图4。由图可以看出: 2922.0cm^{-1} 处为C—H的伸缩振动峰; 1777.6cm^{-1} 、 1729.0cm^{-1} 处为C=O的伸缩振动峰; 1603.1cm^{-1} 处为苯环骨架的伸缩振动特征峰; 1367.3cm^{-1} 处为酰胺中C—N的振动特征峰; 1275.6cm^{-1} 处为酰胺中C—O的伸缩振动峰。

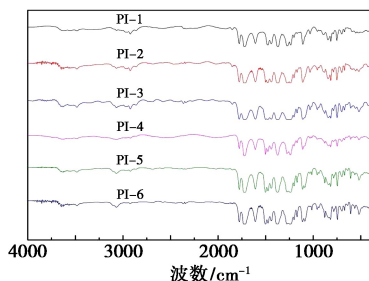


图4 PI薄膜的FT-IR谱图

2.2.3 UV-Vis分析

PI薄膜的UV-Vis谱图见图5。由图可知,PI薄膜的紫外可见光截止波长在 $330\sim 350\text{nm}$ 之间($200\sim 380\text{nm}$ 为近紫外区),说明PI薄膜具有良好

的抗紫外可见光性能。

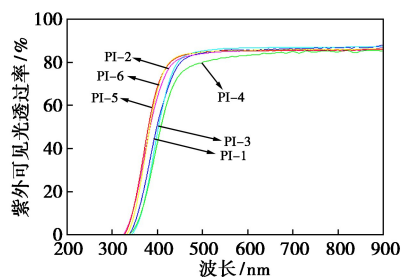


图5 PI薄膜的UV-Vis谱图

图6为TMDDM含量与薄膜最高透过率的关系曲线图。由图可知:随着TMDDM含量的降低,PI薄膜的最高透过率逐渐下降;PI-1薄膜的最高透过率为 91.06% ,PI-6薄膜最高透过率为 86.77% 。这是因为单体侧链上甲基的引入,破坏了分子的规整性,降低了分子的刚性,以及主链上引入亚甲基破坏了主链的共轭,使得PI薄膜的透过率得到提高。

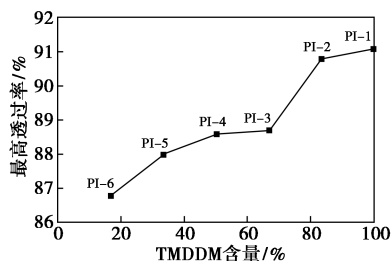


图6 TMDDM含量与薄膜最高透过率关系曲线图

2.2.4 力学性能分析

PI薄膜的力学性能如表2所示。由表可知,PI薄膜的拉伸断裂强度在 $101.36\sim 153.47\text{MPa}$,断裂伸长率在 $2.2\%\sim 3.7\%$,杨氏模量在 $2.74\sim 6.98\text{GPa}$ 。随着TMDDM含量的减少,PI薄膜拉伸断裂强度提高;PI-4、PI-5、PI-6薄膜的拉伸断裂强度均大于PI-7薄膜(ODA与ODPA的二元聚合物^[17])的拉伸断裂强度。PI-1—PI-6薄膜的断裂伸

表2 PI薄膜的力学性能

薄膜	拉伸断裂强度/MPa	断裂伸长率/%	杨氏模量/GPa
PI-1	101.36	3.7	2.74
PI-2	101.58	2.4	4.23
PI-3	103.01	3.4	3.03
PI-4	130.33	2.4	5.43
PI-5	137.75	2.3	5.99
PI-6	153.47	2.2	6.98
PI-7	127.00	13.9	2.62

注:PI-7为ODA与ODPA的二元聚合物,下同。

长率均小于 PI-7 薄膜,这是因为单体 TMDDM 中间亚甲基韧性小于 ODA 中间的氧原子。

2.2.5 电性能分析

PI 薄膜的电性能见表 3。由表可知,PI 薄膜介电损耗值很小,而且相差较小,说明 PI 薄膜具有优良的绝缘性能。PI 薄膜的介电常数由高到低顺序为 PI-2、PI-6、PI-5、PI-4、PI-1、PI-3,小于杜邦 KaptonPI 薄膜的介电常数 $3.50\text{F/m}^{[18]}$ 。说明引入 TMDDM 后 PI 薄膜仍然具有优良的介电性能。

表 3 PI 薄膜的电学性能

薄膜	厚度/ μm	1MHz 时 电容值/pF	1MHz 时 介电损耗值	1MHz 时介电 常数/ $(\text{F}\cdot\text{m}^{-1})$
PI-1	20.8	40.782	0.00857	2.95
PI-2	26.8	40.139	0.00658	3.74
PI-3	18.4	32.274	0.00741	2.07
PI-4	21.3	44.411	0.00516	3.29
PI-5	20.5	46.128	0.00646	3.32
PI-6	23.9	40.090	0.00454	3.33

2.2.6 表面能及吸水率分析

PI 薄膜的表面能及吸水率如表 4 所示。首先测试去离子水、甘油、乙二醇在 PI 薄膜上的接触角,然后根据所测接触角利用 YGGF 方程可以计算 PI 薄膜的表面能。由表 4 可知,PI 薄膜的表面能在 $37.7\sim 44.0\text{mJ/m}^2$,比引入全芳香族单体改性的 PI 薄膜表面能(28.76mJ/m^2)^[19]高。这是因为 TMD-DM 中四甲基和亚甲基的引入以及 ODPA、ODA 中柔性醚键都会使聚合物的吸水率升高,但 PI 薄膜的表面能远小于水的表面能 72.8mJ/m^2 ,说明分子链中引入 TMDDM 对薄膜的疏水性没有显著影响。由表 4 还可以看出,随着 TMDDM 含量的降低,PI-1 至 PI-6 薄膜吸水率提高,因为引入的亚甲基、甲基比氧疏水。

表 4 PI 薄膜的表面能及吸水率

薄膜	水接触角/ $(^\circ)$	甘油接触角/ $(^\circ)$	乙二醇 接触角/ $(^\circ)$	表面能/ $(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$	吸水率/ %
PI-1	79.6	66.7	77.2	37.7	0.9
PI-2	59.4	61.8	71.8	39.4	2.9
PI-3	60.8	59.2	70.1	40.1	2.8
PI-4	75.8	75.3	83.0	40.6	3.8
PI-5	74.6	66.8	78.9	42.4	4.2
PI-6	70.6	62.5	75.4	44.0	4.4

2.2.7 溶解性能分析

PI 薄膜在 25°C 时的溶解性能如表 5 所示。由表可以看出,PI-1—PI-5 薄膜溶于 DMAc、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、三氯甲烷(CHCl_3)、四氢呋喃(THF)、二甲亚砜(DMSO)溶液中,而 PI-6 薄膜和 PI-7 薄膜不溶于上述溶剂。这主要是因为分子链中引入 TMDDM 后发生了共聚反应,TMDDM 中的甲基为非共平面结构,破坏了分子链的规整性,降低了分子的刚性和分子链的堆密度,增大了分子间距离,有利于小分子溶剂的渗入,改善了聚合物的溶解性;当 TMDDM 含量为 16.7% 时,PI-6 薄膜的溶解性与 PI-7 薄膜溶解性相同。

表 5 PI 薄膜的溶解性能(25°C)

薄膜	DMAc	DMF	NMP	THF	DMSO	CHCl_3
PI-1	++	+	+	+	+	+
PI-2	++	+	+	+	+	+
PI-3	++	+	+	+	+	+
PI-4	++	+	+	+	+	+
PI-5	++	+	+	+	+	+
PI-6	—	—	—	—	—	—
PI-7	—	—	—	—	—	—

注:++表示完全溶解;+表示部分溶解;—表示不溶解。

2.2.8 TG 分析

PI 薄膜的热性能见表 6,PI 薄膜的 TG 曲线图如图 7 所示。结合表 6 和图 7 可以看出:PI 薄膜质量损失 5% 对应的温度($T_{\text{d},5\%}$)为 $388.1\sim 512.3^\circ\text{C}$;质量损失 10% 对应的温度($T_{\text{d},10\%}$)为 $492.0\sim 531.7^\circ\text{C}$;质量损失 15% 对应的温度($T_{\text{d},15\%}$)为

表 6 PI 薄膜的热性能

薄膜	$T_{\text{onset}} /$ $^\circ\text{C}$	$T_{\text{d},5\%} /$ $^\circ\text{C}$	$T_{\text{d},10\%} /$ $^\circ\text{C}$	$T_{\text{d},15\%} /$ $^\circ\text{C}$	$T_{\text{d},20\%} /$ $^\circ\text{C}$	$Y_c / \%$ (800°C)
PI-1	493.2	388.1	492.0	513.1	533.1	45.42
PI-2	499.4	419.1	493.6	515.5	536.8	49.23
PI-3	502.5	474.6	511.1	525.0	552.8	43.04
PI-4	506.7	477.6	512.6	528.3	545.0	54.60
PI-5	514.9	500.5	523.0	543.3	577.9	35.41
PI-6	529.3	512.3	531.7	555.2	579.1	43.83
PI-7	—	547.9	573.0	—	—	—

注: T_{onset} 为分解温度; Y_c 为残炭率。

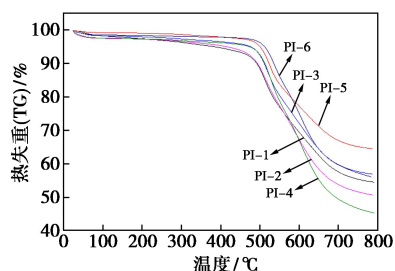


图7 PI薄膜的TG曲线图

513.1~555.2℃;质量损失20%对应的温度($T_{d,20\%}$)为533.1~579.1℃;二元聚合物(PI-7薄膜)质量损失5%对应的温度($T_{d,5\%}$)为547.9℃,质量损失10%对应的温度($T_{d,10\%}$)为573.0℃^[17]。与二元聚合物相比,三元聚合物(PI-1—PI-6薄膜)的温度下降幅度小,说明引入单体TMDDM后,PI薄膜的热稳定性变化较小。

3 结论

(1)以TMDDM、ODA、ODPA为原料合成PI薄膜,随着TMDDM含量的增加,PI薄膜的最大透过率也随之提高,最高达91.06%。

(2)随着TMDDM含量的下降,PI薄膜的吸水率提高;PI薄膜的表面能介于37.7~44.0mJ/m²,说明制备的PI薄膜具有良好疏水性能。

(3)PI薄膜拉伸断裂强度在101.36~153.47MPa,断裂伸长率在2.2%~3.7%,杨氏模量在2.74~6.98GPa,说明PI薄膜的力学性能较好。

(4)随着TMDDM含量降低,PI薄膜溶解性变差,尤其是当TMDDM含量为16.7%时,PI-6薄膜溶解性和二元聚合物(PI-7薄膜)相同,不溶于有机溶剂DMAc、DMF、NMP、CHCl₃、THF、DMSO。

(5)TG分析表明,引入TMDDM后PI薄膜热性能变化较小,说明其热稳定性优良。

参考文献

[1] 徐永芬,陈硕,虞鑫海.2-苯基-4,4'-二苯基二苯醚及其聚酰亚胺的制备和性能表征[J].化工新型材料,2016,44(4):122-124.

[2] Ding Mengxian.Isomeric polyimides[J].Progress in Polymer

Science,2007,32(6):623-668.

- [3] 陈良飞,李唯真,虞鑫海,等.BDAPP型聚酰亚胺薄膜的制备及其研究[J].化工新型材料,2017,45(3):210-212.
- [4] 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.
- [5] Zhang Quanyuan,Li Shenghai,Li Wenmu,et al.Synthesis and properties of novel organosolublepolyimidesdrived from 1,4-bis[4-(3,4-dicarboxylphenoxy)] triptycenedianhydride and various aromatic diamines[J].Polymer,2007,48(21):6246-6253.
- [6] 刘飞龙,徐勇,王新龙,等.联苯型聚酰亚胺的研究与应用进展[J].化工新型材料,2014,42(11):202-205.
- [7] 许梅芳,虞鑫海,徐永芬.功能性聚酰亚胺的研究进展[J].化工新型材料,2013,41(9):1-3,7.
- [8] 虞鑫海,孙兆琪.新型耐高温聚酰亚胺改性环氧粘合剂的研制[J].绝缘材料,2017,50(10):6-9.
- [9] 于越,黄凤春,张浩,等.耐高温环氧树脂改性研究进展[J].中国胶粘剂,2017,26(7):54-58.
- [10] 王军.含羧基结构聚酰亚胺及其化学接枝改性聚合物的制备与性能研究[D].长春:吉林大学,2017.
- [11] 俞国栋.聚酰亚胺的合成方法及应用[J].辽宁化工,2013,42(5):542-544,546.
- [12] 王丽娜.一种热塑性聚酰亚胺改性聚醚醚酮树脂耐热性能研究[D].长春:吉林大学,2013.
- [13] 唐婷婷,周伍清,戴礼兴.聚酰亚胺的改性研究进展[J].合成技术与应用,2006,21(3):25-29.
- [14] 石玉界,范和平.3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷及其聚酰亚胺的合成与应用[J].绝缘材料,2008,41(6):34-36;40.
- [15] 黄孝华.新型功能性聚酰亚胺的合成与性能研究上海[D].上海:上海交通大学,2011.
- [16] 黄晓敏,王春艳,钱勇.苯二胺/己二胺/联苯二酐三元缩合聚合及表征[J].化工新型材料,2006,34(11):41-43.
- [17] 黄明富,颜善银,陈川,等.可溶性 ODA-ODPA-BPADA 共聚聚酰亚胺的合成与性能[J].高分子材料科学与工程,2011,27(10):31-34.
- [18] 白瑞,卢翠英,高平强,等.低介电常数聚酰亚胺薄膜的研究进展[J].广东化工,2016,11(43):116-117;119.
- [19] Hoontrakul Pat,Pearson R A.Surface reactivity of polyimide and its effect on adhesion to epoxy[J].Journal of Adhesion Science and Technology,2006,20(16):1905-1928.

收稿日期:2017-12-15

修稿日期:2019-01-07