

DDM-PMDA-HAB-苯并咪唑酰亚胺共聚物的合成及其耐热性

高 原^{a b} 张茂根^{a b *} 王炳祥^{a b} 沈 健^{a b c}

(^a 南京师范大学化学与环境科学学院 南京 210097; ^b 江苏省生物医药功能材料工程研究中心 南京;
^c 南京大学表面和界面化学工程技术研究中心 南京)

摘 要 用 4,4'-二氨基二苯基甲烷 (DDM), 3,3'-二羟基联苯胺 (HAB), 与均苯四甲酸二酐 (PMDA) 在 *N,N*-二甲基乙酰胺中室温缩聚, 制备了 3 种共聚酰胺酸 (CPAA); CPAA 膜经热处理失水环化, 形成共聚酰亚胺 (CPI); 在 N_2 气下经 500 °C 热处理, 重排转变为 DDM-PMDA-HAB-苯并咪唑酰亚胺共聚物 (CPBI)。ATR 光谱显示了 CPI 和 CPBI 膜的特征结构。TGA 分析佐证了苯并咪唑化转变。CPBI 膜均显示优良的耐热性 (用质量损失 5% 时的温度 T_d 表示), 比相应的 CPI 高 93 ~ 138 °C; 比二元聚合物 PMDA-HAB 聚苯并咪唑 (PBO) 高 65 ~ 86 °C。廉价的 DDM 在二胺单体中所占摩尔分数为 75% 时, CPBI 仍保持优良的耐热性 (T_d 为 573 °C)。

关键词 共聚酰胺酸, 共聚酰亚胺, 苯并咪唑酰亚胺共聚物, 聚苯并咪唑, 制备, 耐热性

中图分类号: O 634

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2006)09-1027-05

高耐热聚合物需求很大, 但因价格昂贵使应用受限。聚苯并咪唑 (PBO) 是高耐热聚合物材料, 比 Kevlar 纤维的强度、模量提高 1 倍, 并具有阻燃性、耐高温高压、抗老化和耐摩擦等性能^[1, 2], 可广泛应用于航空航天、防火服等领域^[1], 在高技术纤维^[3]、热稳定非线性光学材料^[4]、光敏材料^[5] 等方面也获得了应用。

PBO 的制备方法很多^[1, 2, 6-12]。常用的合成方法是由 4,6-二氨基间苯二酚 (DAR) 与对苯二甲酸 (TPA) 在多聚磷酸中缩聚而成, 但 DAR 需多次重结晶和提纯才能达到聚合要求的纯度, 且原料来源比较困难^[1]。Tulbs 等^[6, 13] 用 3,3'-二羟基联苯胺 (HAB) 和 3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐 (BPDA) 分步得到 PBO, 虽然 HAB 和 BPDA 价格也都很昂贵, 但这个体系是采用二胺与二酐反应, 分步缩聚和热转变生成 PBO, 可选择的单体较多, 为共聚提供了很大的余地。本文在二胺-二酐法制备 PBO 的基础上, 采用廉价的 4,4'-二氨基二苯基甲烷 (DDM) 代替部分 HAB 与均苯四甲酸二酐 (PMDA) 进行共聚, 合成了苯并咪唑酰亚胺共聚物 (CPBI)。研究了其组成对耐热性的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc), 化学纯试剂, 经脱水处理; 3,3'-二羟基-4,4'-二氨基联苯 (HAB, 97%) (日本东京化成); 4,4'-二氨基二苯基甲烷 (DDM, 99%); 均苯四甲酸二酐 (PMDA, 99.5%)。

Nexus 670 型傅立叶红外光谱仪 (美国 Nicolet 公司), OMN 采样器 (ATR); Perkin Elmer TGA-7 型热分析仪 (美国), 升温速率 20.0 °C/min, Ar 气氛。

1.2 共聚物的合成及膜的制备

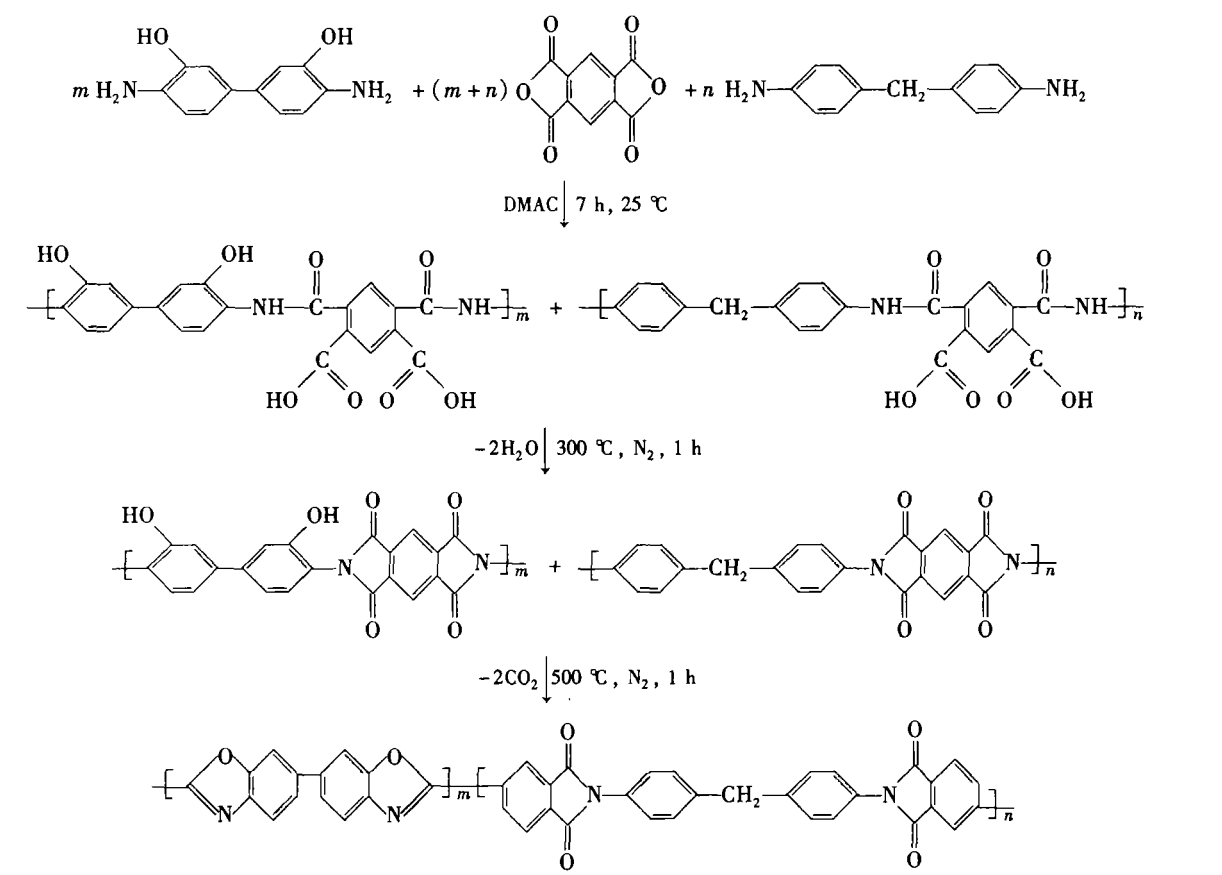
参照文献 [6] 方法制备不同组成的 DDM-PMDA-HAB 共聚酰胺酸 (PAA), 然后脱羧关环酰亚胺化转变为共聚酰亚胺 (CPI), 再经高温热处理得 PBO-PI 共聚物 (benzoxazole-imide copolymer, CPBI) 膜。以 CPBI04 为例, 在装有电磁搅拌、温度计和 N_2 气保护装置的三颈烧瓶中, 加入 0.162 2 g HAB 和 0.446 1 g DDM, 用 6 mL DMAc 溶解后, 分批加入 0.654 4 g PMDA, 室温下反应 7 h 得聚酰胺酸 (CPAA

2005-10-24 收稿, 2006-02-18 修回

上海伊曼纺织化工有限公司资助 (南京师范大学 211090B423)

通讯联系人: 张茂根, 男, 博士, 副教授; E-mail: maogenzhang@hotmail.com; 研究方向: 功能高分子材料

04)溶液。将 CPAA 溶液涂膜,在 60 ℃下真空干燥 1 h,120 ℃下真空干燥 2 h,在 N₂气下 300 ℃处理 1 h 得聚酰亚胺(CPI04)膜。在 N₂气下 500 ℃处理 1 h,得 CPBI04 膜。在相同条件下制备了二元聚合物 PI 或 PBO。有关反应和聚合物的示意结构和组成见 Scheme 1。



Scheme 1 Preparation routes and schematic structures of CPBIs, PI and PBO

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

不同组成的 PAA 经处理后所得 5 种 PI 膜的红外光谱归属见表 1。这些 PI 样品的主要红外吸收峰基本符合预期结构,均有 PI 特征峰,即 1 775 ~1 778 cm⁻¹和 1 717 ~1 722 cm⁻¹的 C=O 伸缩及 1 369 ~1 375 cm⁻¹ C—N 伸缩振动峰,表明聚酰亚胺已进行了酰亚胺化反应,生成了聚酰亚胺^[14]。

表 1 聚酰亚胺的组成、红外光谱及其归属 (cm⁻¹)

Table 1 Compositions and FT IR data of (C) PIs and their Assignment (cm⁻¹)

(n (PMDA) n (DDM) n (HAB))	PI 03 (1:1:0)	CPI 04 (1:0.75:0.25)	CPI05 (1:0.5:0.5)	CPI 06 (1:0.25:0.75)	PI06 (1:0:1)
$\nu_{\text{C=O}}$	1 778 1 718	1 777 1 722	1 778 1 721	1 778 1 718	1 775 1 717
$\nu_{\text{C-N}}$	1 372	1 371	1 369	1 375	1 375
$\delta_{\text{C-H(1,4)}}$	811	805	802	803	
$\delta_{\text{C-H(1,2,4)}}$		841	832	847	808
$\delta_{\text{C-H(1,2,4,5)}}$	863	870	832	880	848
$\nu_{\text{C-OH}}$		1 193	1 193	1 189	1 193

* ν and δ are the stretching and deforming vibration respectively.

PMDA-HAB 聚合物 (PI06) 在 500 ℃可以脱 CO₂重排成 PBO^[15]。CPI 样品在 N₂气下 500 ℃处理 1 h

后,所得 CPBI膜的 ATR显示 PBO 特征环振动吸收峰,即 $1\,602\sim1\,611\text{ cm}^{-1}$ 的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 伸缩和 $1\,062\sim1\,097\text{ cm}^{-1}$ 的 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动峰(见表 2),表明这些 CPI样品连有羟基部分的链节已转变成杂 唑 结构。同时,由于 CPI中有的链节可转变成 PBO,有的链节则不能,故红外谱图中兼有酰亚胺和杂 唑 的特征峰。

表 2 CPBI和 PBO 的红外光谱归属 (cm^{-1})
Table 2 FT IR assignment of CPBIs and PBO (cm^{-1})

Assignment	CPBI04	CPBI 05	CPBI06	PBO 06
$\nu_{\text{C}=\text{N}}$	1 604	1 607	1 603	1 602
$\nu_{\text{C}-\text{O}}$	1 095	1 097	1 108	1 062

2 2 TG 分析

PMDA-DDM PI (PI03), DDM 没有邻位羟基,不能热转变成 PBO。PI03有良好的耐热性,从 $470\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右开始明显失重,TGA曲线基本上连续变化(DTG曲线上的不规则小变化为仪器噪音),在 DTG曲线约为 $594\text{ }^{\circ}\text{C}$ 上只有 1个峰(图 1)。

HAB- PMDA-DDM 共聚物 CPI 部分链节可热转变成 PBO,部分链节则不能。从 CPI04到 CPI06 随着含有羟基官能团的 HAB在二胺单体中所占的摩尔比增加,可热转变成 PBO 部分增加,TGA 和 DTG 曲线上约 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右 PI转变成 PBO 的 DTG 峰逐渐变得明显,表明杂 唑 化程度增大。这些 CPI的热失重过程可分为 2个阶段:先是部分热转变成 PBO,然后是 PI和 PBO 的分解。

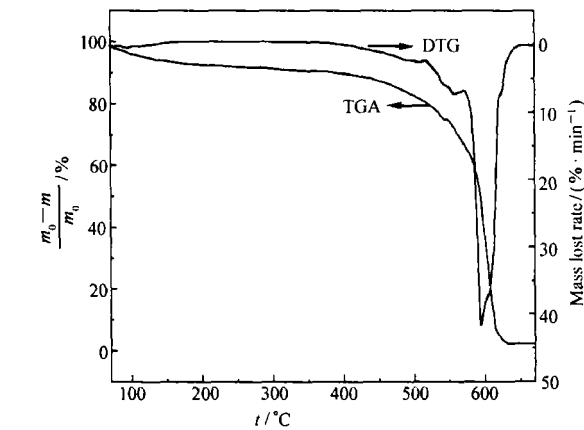


图 1 PI03的 TGA 和 DTG
Fig 1 TGA and DTG of PI03

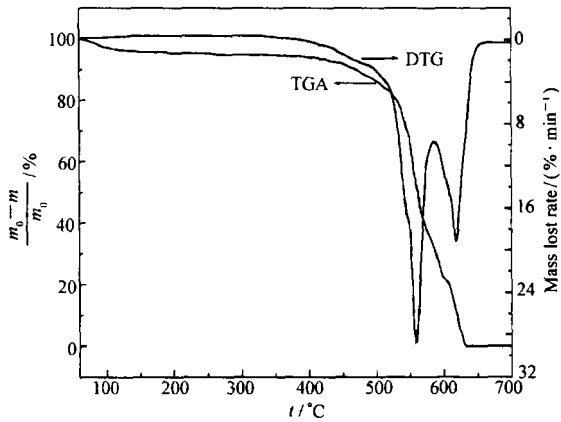


图 2 CPI04的 TGA 和 DTG
Fig 2 TGA and DTG of CPI04

HAB在二胺单体中所占的摩尔分数为 25%的共聚物 CPI04(图 2)中,TGA 和 DTG 曲线上 PI转变成 PBO 的峰尚不明显,但仍能看出 TGA 曲线上约 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近变化较缓慢,相应的 DTG 曲线上有 1个小的凹变。随后 DTG 曲线分为 2个峰。第 1个 DTG 峰在 $557\text{ }^{\circ}\text{C}$,峰面积较大,是 PI部分的分解;第 2个 DTG 峰,是热转变成 PBO 部分的分解,峰面积较小,与共聚物 CPI04的组成相符。

HAB摩尔分数为 50%的共聚物 CPI05(图 3),因 HAB 含量增加,能够转变成 PBO 的链节含量增加,DTG 曲线上 PI转变成 PBO 的峰 ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右)已经很明显,在 $650\sim700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 有 1个带肩峰的较大峰,最大峰值 T_2 为 $671\text{ }^{\circ}\text{C}$,这是共聚物中 PI部分和热转变成 PBO 部分的分解。

HAB摩尔分数为 75%的共聚物 CPI06的 TGA 图(未出示)与 CPI05类似,但 HAB的含量更多,能够转变成 PBO 的链节含量增加,DTG 曲线上 PI转变成 PBO 的峰 ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右)更加明显。其后的 DTG 曲线基本上为 1个峰,是共聚物中少量 PI部分和主要的热转变成 PBO 部分的分解。

PI06可完全杂 唑 化转变成 $\text{PBO}^{[15]}$ (DTG图与 CPI05类似,图略)。
为使 PI能转变成 PBO 的部分较充分地转变,这些 CPI膜在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 通氮气处理 1 h 所得聚合物 (CPBI)膜的典型 TGA 和 DTG 曲线(以 CPBI05为例)如图 4所示。主要的热分析结果列于表 3

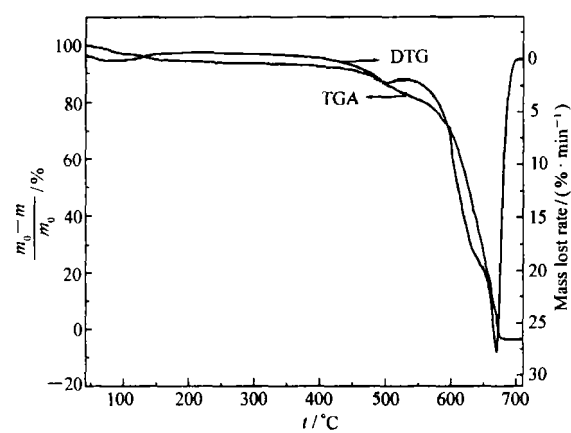


图 3 CPI 05 的 TGA 和 DTG
Fig 3 TGA and DTG of CPI 05

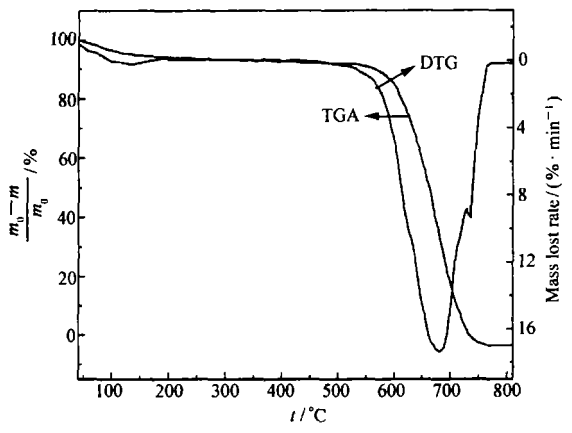


图 4 CPBI 05 的 TGA 和 DTG
Fig 4 TGA and DTG of CPBI 05

表 3 CPI 和 CPBI 的热稳定性

Tab k 3 Thermal stability of CPIs and CPBIs

<i>n</i> (PMDA)	<i>n</i> (DDM)	<i>n</i> (HAB)	1:1:0	1:0.75:0.25	1:0.5:0.5	1:0.25:0.75	1:0:1
CPI or PI			PI 03	CPI 04	CPI 05	CPI 06	PI 06
CPBI or PBO			—	CPBI 04	CPBI 05	CPBI 06	PBO 06
CPI or PI	<i>T</i> _d	°C ^a	473	459	483	456	404
	<i>T</i> ₁	°C ^b	594	557	494	512	480
	<i>T</i> ₂	°C ^c	—	616	671	630	552
CPBI or PBO	<i>T</i> _d	°C ^d	—	573	576	594	508
	<i>T</i> ₃	°C ^e	—	638	681	680	615

a the temperature at which the mass loss on TGA for PI is 5%; *b* the 1st DTG peak temperature of CPI or PI film; *c* the 2nd major DTG peak temperature of CPI or PI film; *d* the temperature at which the mass loss of CPBI or PBO on TGA is 5%; *e* the DTG peak temperature of CPBI or PBO film.

由图 4 可见, CPBI 05 的 DTG 曲线基本上只有 1 个峰, 原来 CPI 05 在 500 °C 左右重排成苯唑的 DTG 峰消失了。表明 500 °C 热处理后 CPI 中能转变成 PBO 的部分已转变成 PBO。CPBI 05 在 630 ~ 725 °C 之间有 1 个 DTG 单峰, 峰值温度 *T*₃ 为 681 °C, 与 CPI 05 的 DTG 峰值 *T*₂ (671 °C) 基本一致。这说明, 在 TGA 测试条件下, CPI 05 可发生苯唑化转变的链节有较好的转变。

可用失重 5% 时的温度 *T*_d 来比较聚合物的耐热性^[6-15]。由表 3 可见, CPBI 的耐热性明显高于同系 PI 聚合物。还可看到, 所有三元共聚物的 *T*_d 均高于其相应的二元共聚物。

对于可能发生热转变的聚合物来说, 尤其当热转变温度与分解温度比较接近时, *T*_d 不能真正反映其耐热性。比如, CPI 05 和 CPBI 05 的 *T*_d 有显著差异。因为 CPI 05 在 TGA 测试过程中发生了分子结构转变, 造成部分失重, 导致 *T*_d 较低, 而不是真正的分解。而 CPBI 05 经过 500 °C 处理 1 h 后, 发生了分子结构转变和部分失重, 故 *T*_d 比较高。因此把 *T*_d 和 TGA 曲线、DTG 曲线结合起来考虑, 比较耐热性, 也许更合理些。例如, CPI 05 的 TGA 曲线从 500 °C 左右即开始分解失重, 经过一个缓慢失重的热转变过程后, 开始快速失重, 到 680 °C 左右完全分解。而 CPBI 05 的 TGA 曲线从 560 °C 左右开始明显失重, 直到 750 °C 左右才完全分解。如果在 TGA 测试条件下 CPI 05 可以充分地发生苯唑化转变, 二者的完全分解温度应该一致。但在 TGA 测试过程中, CPI 05 可发生苯唑化转变的链节在转变仍不够充分时就开始分解。将 CPI 05 在 500 °C 处理 1 h 有助于使连有羟基的链节较充分地转化为 PBO。

用廉价的 DDM 代替部分 HAB 与 PMDA 所得 CPBI 具有优良的耐热性, 并优于二元 PI 和 PBO。CPB 中, DDM 在二胺单体中所占的摩尔分数, 可以高达 50% ~ 75%, 而依然保持优良的耐热性。

参 考 文 献

1 JN Ning Ren(金宁人), HUANG Yin Hua(黄银华), WANG Xue Jie(王学杰). *J Zhejiang Univ Tech*(浙江工业大学

- 学报) [J], 2003 31(1): 82
- 2 Hasegawa M, Kobayashi J, Vladimirov L. *J Photopolym Sci Tech* [J], 2004 17(2): 253
 - 3 Xia Yan Zhi(夏延致), Qiming Zheng(蔡名正), Jiquan(纪全), et al. *J Qingdao Univ*(青岛大学化学学报) [J], 2002 15(4): 21
 - 4 Park K H, Song S, Lee Y S. et al. *Polym J* [J], 1998 30(6): 470
 - 5 Ueda M, Ebara K, Shibasaki Y. *J Photopolym Sci Tech* [J], 2003 16(2): 237
 - 6 Tulbs G L, Mathias L J. *Polymer* [J], 1999 (40): 3463
 - 7 Hsiao S H, Huang Y H. *Eur Polym J* [J], 2004 40(6): 1127
 - 8 HAN Zhe Wen(韩哲文), LU Zhi Bao(陆志豹), SHI Xiao Yang(石晓阳), et al. *Acta Polym Sin*(高分子学报) [J], 1997 (2): 141
 - 9 ZHANG Chun Yan(张春燕), SHI Zixing(史子兴), ZHU Zikang(朱子康), et al. *Chin J Chinese Univ*(高等学校化学学报) [J], 2004 25(3): 556
 - 10 LI Jin Huan(李金焕), HUANG Yurong(黄玉东), XU Hui(许辉). *Polym Mater Sci Eng*(高分子材料科学与工程) [J], 2003 19(6): 46
 - 11 Fukukawa K, Shibasaki Y, Ueda M. *Macromolecules* [J], 2004 37(22): 8256
 - 12 Fukukawa K, Shibasaki Y, Ueda M. *Polym J* [J], 2004 36(6): 489
 - 13 Tulbs G L, Powers J M, Jeskey S J. et al. *Macromolecules* [J], 1999 32(11): 3598
 - 14 KE Yikan(柯以侃) Chief Ed(主编). *Handbook of Analytical Chemistry*(分析化学手册) [M], Third Edition(第 3 分册), Spectroscopic Analysis(光谱分析). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1998
 - 15 Guzman Lucero D, Lkhatchev D. *Polymer Bull* [J], 2002 48(3): 261

Preparation and Heat Resistance of DDM-PMDA-HAB Benzoxazole Imide Copolymers

GAO Yuan^{a, b}, ZHANG Maogen^{a, b, *}, WANG Bingxiang^{a, b}, SHEN Jian^{a, b, c}

^(a)School of Chemistry and Environmental Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097;

^(b)Jiangsu Provincial Engineering Research Center of Biomaterial Functional Materials, Nanjing;

^(c)Research Center of Surface and Interface Chemistry and Engineering Technology, Nanjing University, Nanjing)

Abstract Three poly(amic acid) copolymers (CPAAs) were synthesized from 4,4'-diaminodiphenyl methane (DDM), 3,3'-dihydroxy-4,4'-diaminobiphenyl (HAB) and pyromellitic dianhydride (PMDA) by condensation in *N,N*-dimethylacetamide at room temperature. Thermal cyclodehydration of CPAA cast films led to the formation of polyimides (CPIs), which were rearranged to DDM-PMDA-HAB benzoxazole imide copolymers (CPBIs) by further thermal treatment at 500 °C under nitrogen. ATR spectra showed the characteristic structure of CPIs and CPBIs. TGA analysis confirmed the rearrangement to the formation of polybenzoxazoles (PBOs). All the CPBI films displayed excellent thermal stability, shown by T_5 , the temperature at which the mass loss of the polymer is 5%. T_d values of CPBI films are 93 ~ 138 °C higher than that of corresponding CPIs and 65 ~ 86 °C higher than that of PMDA-HAB PBO. The molar ratio of cheap DDM among diamines can increase up to 75%, while the CPBIs still have the excellent heat resistance (T_d is 573 °C).

Keywords poly(amic acid) copolymer (CPAA), polyimides (CPI), benzoxazole imide copolymers (CPBI), polybenzoxazole (PBO), preparation, heat resistance