

基于动态亚胺键的热固性聚酰亚胺的构建及自修复特性研究

雷星锋*, 连如贺, 薛书宇, 张秋禹

(西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710072)

摘要:以 4,4'-六氟异丙基邻苯二甲酸酐与 4,4'-二氨基二苯醚为反应原料,合成了一种分子结构中包含双酰亚胺基元的二胺单体,将其与对苯二甲醛及三(2-氨基乙基)胺通过胺-醛缩合反应制备了一种分子主链包含动态亚胺键($-\text{CH}=\text{N}-$)的热固性聚酰亚胺薄膜。该薄膜具有突出的耐热性及高的力学强度,其玻璃化转变温度及热分解温度分别高达 224℃ 和 385℃,拉伸强度大于 90MPa,拉伸模量为 2.16GPa,是目前报道的动态共价高分子的最高值。采用动态机械分析仪研究了该薄膜在不同温度下的应力松弛行为,并由此计算得到亚胺键在该聚酰亚胺骨架中发生可逆键交换反应的活化能为 222.7kJ/mol。本文利用了伯胺对亚胺可逆键交换反应的“促进机制”,实现了热固性聚酰亚胺薄膜在温和条件下的自修复。该设计思路可望拓展到其它动态共价高分子体系,有望为动态共价高分子的高性能化提供新的研究方向。

关键词:热固性;聚酰亚胺;亚胺键;动态共价;自修复

引言

热固性聚酰亚胺(PI)具有突出的机械性能、优异的耐高低温性能及良好的耐化学介质腐蚀性能,因而在军事防御、航天航空、微电子及汽车工业等工程领域得到广泛应用^[1,2]。然而,热固性 PI 不溶不熔,交联固化后丧失可塑性,无法再次加工。此外,PI 制品在其成型加工或使用过程中仍会不可避免地产生局部损伤或微裂纹,进而引发宏观裂纹,最终影响材料的整体性和力学性能,导致材料的安全性下降和使用寿命缩短。因此,急需开发可自修复且能够多次加工的新型智能 PI 材料。

最近,Vitrimer 的出现为热固性聚合物的多次成型及自修复提供了一个很好的契机,有望为热固性聚合物的回收利用提供颠覆性的技术支撑^[3~7]。Vitrimer 的交联网络结构与热固性聚合物类似,既不能溶解,也不能熔融,但在升温条件下分子链间的交联点可以发生可逆交换反应,促使聚合物骨架产生宏观应力松弛,体系黏度逐渐下降(服从 Arrhenius 方程),因此该类聚合物在升温条件下可以像热塑性聚合物一样多次被加工^[5,7,8]。研究表明,基于亚胺键($-\text{CH}=\text{N}-$)的高分子(聚亚胺)在受热时可表现出 Vitrimer 的性质,其亚胺键在水、热或其它外界刺激下能够发生可逆性断裂与重组,即亚胺交换反应(Imine Exchange Reaction),使聚合物骨架产生宏观应力松弛,从而实现对聚合物的多次加工及自我修复。聚亚胺是基于席夫碱化学(Schiff-Base Chemistry)的一类高分子,通常由胺、酰肼、肼与醛或酮缩聚而成^[9~13]。该类聚物品种繁多,聚合简单,无需催化,因此一直是智能材料领域的研究热点^[14~17]。基于此,本文提出将刚性酰亚胺基元以二元胺的形式通过亚胺缩聚反应引入聚合物分子骨架,经三胺交联后制备出分子主链同时包含酰亚胺基元以及动态亚胺键的热固性聚酰亚胺材料,利用亚胺键的动态特性赋予最终材料一定的自修复特性。本项目的研发将为深化和拓展 PI 材料的应用领域奠定理论基础,为高性能 Vitrimer 的构筑以及在工程领域的实际应用提供新的研发思路与数据支撑。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

4,4'-六氟异丙基邻苯二甲酸酐(6FDA)、4,4'-二氨基二苯醚(ODA)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.10.010

收稿:2019-06-19;修回:2019-07-25;

基金项目:西北工业大学中央高校基本科研业务费资助项目(31020180QD127),第 65 批中国博士后科学基金面上项目(2019M653733)资助;

* 通讯联系人:雷星锋(1988-),男,博士,主要从事功能/智能高分子材料的制备。E-mail:leifeng@nwpu.edu.cn.

N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、对苯二甲醛和三(2-氨基乙基)胺,以上试剂均为分析纯级,购自北京百灵威科技有限公司。无水乙醇和间二甲苯,均为分析纯级,购自上海国药集团化学试剂有限公司。

1.2 实验仪器与工作条件

傅里叶变换红外(FT-IR)光谱由德国 Bruker 公司 TENSOR27 型红外光谱仪测定。核磁共振氢谱(^1H -NMR)采用 Bruker Avance 400 型核磁共振谱仪测定,DMSO- d_6 为溶剂,TMS 为内标。样品热失重分析(TGA)在瑞士 Mettler Toledo 公司 TGA/DSC 1 型热分析仪上测定,升温速率为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,温度范围为 $25\sim 800^\circ\text{C}$,氮气氛围。薄膜的动态机械热分析(DMA)由瑞士 Mettler Toledo 公司 DMA/SDTA861e 型分析仪测定,升温速率为 $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,温度范围为 $25\sim 350^\circ\text{C}$,拉伸模式,频率为 1Hz ,内耗因子峰值对应的温度认定为试样的玻璃化转变温度。薄膜的应力松弛采用 Netzsch DMA242E 分析仪测定,预应力为 0.01N ,拉伸应变为 2% 。薄膜力学性能依照 ASTM D882-88 测定,夹具牵引速率为 $2\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$,拉伸强度和断裂延伸率以 5 次平行测量结果的平均值为准。

1.3 包含双酰亚胺结构的二元胺 BIDA 的合成

包含双酰亚胺结构的二元胺单体的合成参照文献^[18]报道的方法进行。具体为:向完全干燥并装有分水器的三口瓶中依次加入 $4.00\text{g}(20\text{mmol})$ ODA 和 50g DMAc,在 N_2 保护下搅拌溶解后一次性加入 $4.44\text{g}(10\text{mmol})$ 6FDA,待完全溶解后于室温条件下继续搅拌反应 24h ,得到聚酰胺酸溶液。向该溶液中加入 16mL 间二甲苯并加热至 160°C 开始回流,利用间二甲苯与水的共沸除去酰亚胺化过程中产生的水。回流 10h 后,通过分水器将间二甲苯全部蒸出,并使体系缓慢冷却至室温,将反应液倒入蒸馏水中使沉淀析出,抽滤,用蒸馏水洗涤滤饼 $2\sim 3$ 次,随后,将滤饼在索氏提取器中用乙醇萃取 24h ,收集萃取液,浓缩,得粗产物,通过柱色谱分离技术提纯,洗脱液为二氯甲烷和异丙醇的混合液($v/v=60:1$),得到 2.09g 包含双酰亚胺结构的二元胺单体 BIDA,产率为 25.8% 。合成路线如图 1 所示。

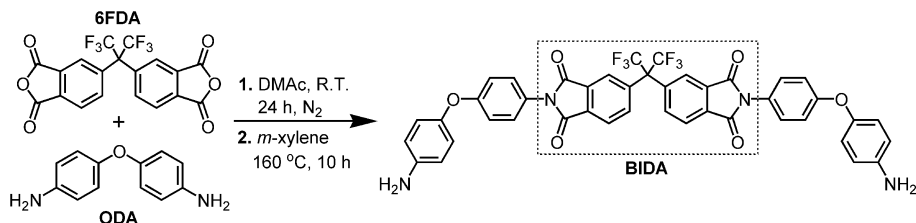


图 1 包含双酰亚胺结构的二元胺单体的制备路线示意图

Figure 1 The reaction scheme for the synthesis of bisimide-containing diamine monomer

1.4 分子主链包含酰亚胺基元及动态亚胺键($-\text{CH}=\text{N}-$)的热固性聚酰亚胺薄膜的制备

向装有磁力搅拌的反应瓶中依次加入 0.81g BIDA 及 10mL DMF,搅拌溶解后,加入 0.18g 对苯二甲醛,继续搅拌反应 1h ,然后加入 0.03g 三(2-氨基乙基)胺,混合均匀后将反应液采用孔隙为 220nm 的四氟乙烯滤芯过滤后转移至事先调至水平的表面皿中,于 80°C 真空烘箱中反应 12h ,冷却至室温后取出表面皿,经去离子水浸泡 $2\sim 3\text{h}$ 后取下薄膜,并于 150°C 下真空干燥 24h ,得到包含酰亚胺基元和动态亚胺键的热固性聚酰亚胺薄膜。制备路线如图 2 所示。

2 结果与讨论

2.1 BIDA 的分子结构表征

采用 FT-IR 对所得二胺单体 BIDA 的分子结构进行表征,谱图如图 3 所示。其中,出现在 1780cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ 不对称伸缩振动)、 1722cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ 对称伸缩振动)、 1379cm^{-1} ($\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动)和 721cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ 弯曲振动)处的吸收峰为酰亚胺基元的特征峰^[18~20]。此外,在 $3300\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 区域内出现的双峰为伯氨基的特征峰,表明所制备的单体中含有伯氨基^[21],可以进行后续胺-醛缩合反应。

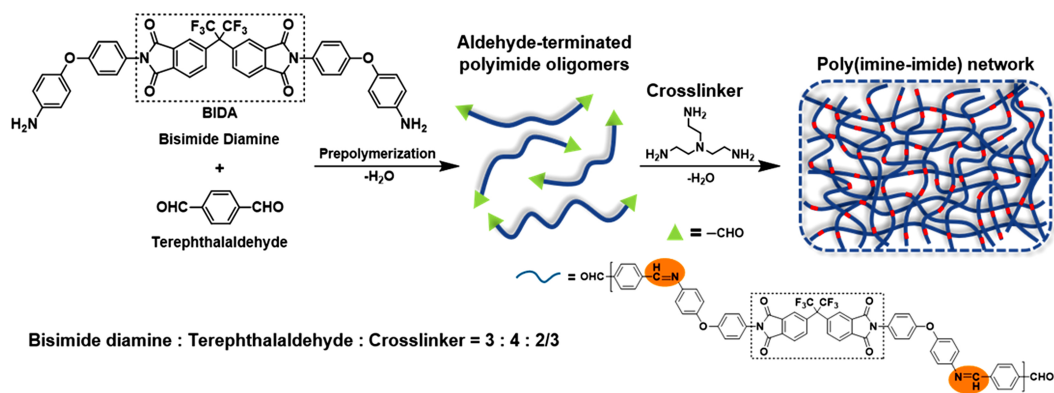


图 2 包含动态亚胺键的热固性聚酰亚胺薄膜的制备路线示意图

Figure 2 Schematic representation for preparing dynamic imine bond-containing thermoset polyimide thin film

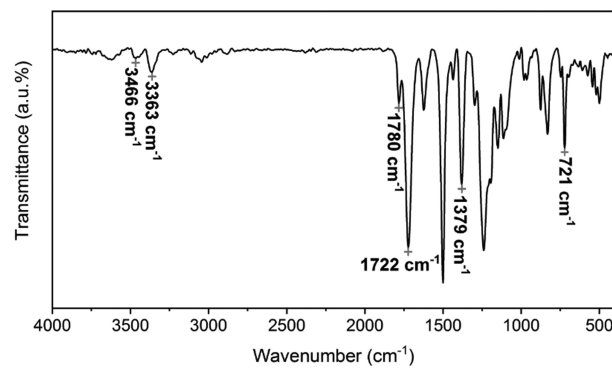


图 3 BIDA 单体的 FT-IR 谱图

Figure 3 FT-IR spectrum of BIDA monomer

图 4 是 BIDA 的¹H-NMR 谱图,该图中 δ5.03 处的峰归属于 BIDA 中的伯氨基氢原子的化学位移, δ6.6~7.4 区域内出现的四组峰分别对应于 ODA 残基中芳香氢原子的化学位移(b, c, d, e),δ7.7~8.2 范围内出现的三组峰由 6FDA 残基中的芳香氢(f, g, h)所引起。结合每组特征峰对应的积分面积和之前的文献报道,可确定谱图结果与所设计的二胺单体结构吻合^[18]。

2.2 聚酰亚胺薄膜的热性能及力学性能

表 1 列出了所制备的聚酰亚胺薄膜的玻璃化转变温度(T_g)及 5%热分解温度(T_d)。薄膜的 T_g 及 T_d 分别为 224℃和 385℃,是目前报道的动态共价高分子的最高值^[22~25]。动态亚胺键的引入虽然降低了刚性酰亚胺基元在 PI 分子骨架中的分布密度,但依据热性能测试结果可知,亚胺键并没有显著降低聚合物的分子链刚性及链间相互作用,薄膜依旧具有非常刚硬的分子骨架和优良的耐热性。

聚酰亚胺薄膜的拉伸强度测定结果如表 1 所示。不难发现,动态亚胺键的引入对薄膜的力学性能影响不大,薄膜拉伸强度仍可保持在 90MPa 以上,拉伸模量高达 2.16GPa,断裂延伸率为 6.0%,同时薄膜的断裂韧性可达到 3.22MJ/m³,表明所制备的 PI 薄膜具有“强而韧”的力学特性。

表 1 所制备的热固性聚酰亚胺薄膜的热性能及力学性能

Table 1 Thermal and mechanical properties of the prepared thermoset polyimide thin films

样品	酰亚胺/亚胺 (摩尔比)	T_g^a / ℃	T_d^b / ℃	E^c / GPa	σ / MPa	ϵ / %	断裂韧性 ^d / (MJ·m ⁻³)
聚酰亚胺	1 : 1.33	224	385	2.16±0.12	90.2±1.5	6.0±1.0	3.22±0.52

^a tan δ 曲线的峰值温度为 T_g ; ^b 失重 5% 时对应的温度; ^c 应力-应变曲线的初始斜率为拉伸模量; ^d 断裂韧性通过应力-应变曲线所包围的积分面积计算得到。

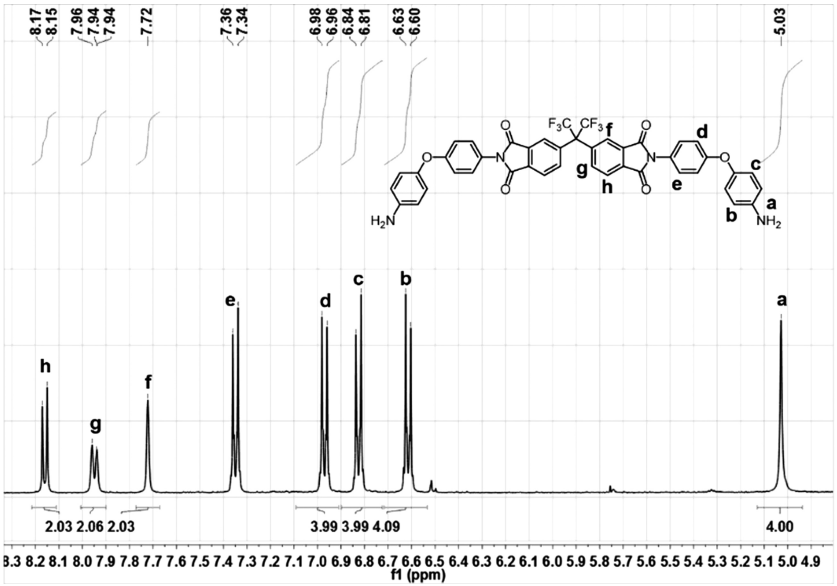


图 4 BIDA 单体的¹H-NMR 谱图

Figure 4 ¹H-NMR spectrum of BIDA monomer

2.3 制备的 PI 薄膜的应力松弛及自修复行为研究

图 5a 给出了所制备的 PI 薄膜分别在 190、210、230、240 和 260℃ 的应力松弛曲线。由图 5 可见,当测试温度(190℃和 210℃)低于材料的 T_g (224℃) 时,材料的应力松弛行为较为缓慢,而当测试温度(230℃、240℃和 260℃)高于 T_g 时,聚合物骨架能够迅速将应力松弛掉,并呈现出一定的粘流行为。根据 Maxwell 粘弹性流体模型可知,材料在一定温度下将内部应力松弛掉 63.2% 时所需的时间 t 定义为材料在该温度下的松弛时间^[26],并随温度的变化服从 Arrhenius 定律(见式 1)。本研究所制备的热固性 PI 分子骨架的松弛时间,从 190℃ 时的 165.2s 迅速减小至 240℃ 时的 0.7s 和 260℃ 时的 0.2s,该松弛时间是目前文献中报道的 T_g 高于 100℃ 的动态共价高分子中最短的^[25~27],表明动态亚胺键的引入可使 PI 聚合物骨架在高温下表现出优良的动态特性。

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \tag{1}$$

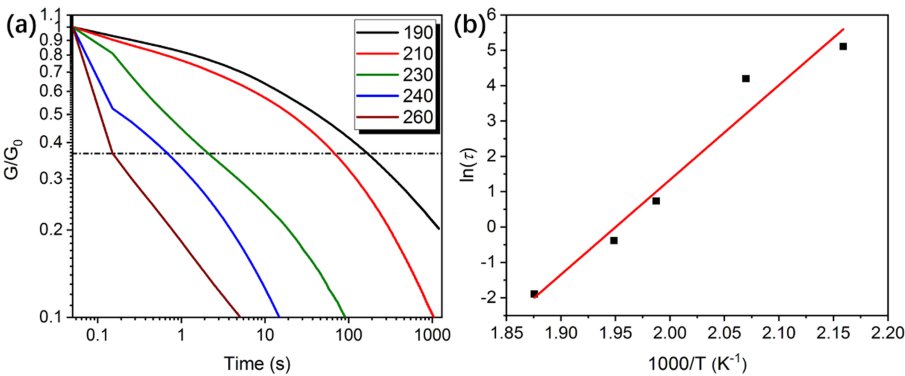


图 5 (a) 聚酰亚胺薄膜在不同温度下的应力松弛曲线;(b) 应力松弛时间与测定温度的拟合关系($R^2=0.947$)

Figure 5 (a) Normalized stress relaxation curves of the dynamic polyimide network at different temperature;
(b) fitting of the relaxation time to the Arrhenius' equation ($R^2=0.947$).

聚合物分子骨架的应力松弛时间随温度的变化服从 Arrhenius 定律(式 1),通过式(1)及图 5b 可计

算出激发 PI 聚合物骨架发生应力松弛时所需的活化能为 222.7 kJ/mol, 数值显著高于文献中报道的聚亚胺及双硫体系的活化能^[24~28], 说明在低温条件下, 亚胺键在 PI 骨架中几乎完全处于冻结状态, 不能有效地进行可逆键交换反应, 这对于 PI 薄膜实现自修复颇为不利。然而, Stefano^[29] 及 Zhang 等^[30] 认为, 即使痕量的伯胺也能引发亚胺键在温和条件下进行快速的亚胺交换反应, 促使聚合物分子骨架高效地进行拓扑结构重排。因此, 即使动态亚胺键嵌入刚性的 PI 分子骨架后由热力学导致的亚胺交换反应被抑制, 但伯胺存在时的转氨作用引发的由动力学主导的亚胺交换反应并没有被锁定(机理如图 6 所示)^[30]。因此, 在痕量伯胺的诱导下, 刚性 PI 分子骨架中的亚胺键仍可以高效地进行拓扑结构重排, 促使材料在温和的实验条件下实现应力松弛, 进而表现出良好的动态特性, 实现自修复。

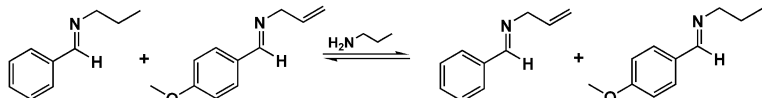


图 6 痕量伯胺诱导下的亚胺交换反应机理示意图

Figure 6 Schematic representation of the primary amine-promoted imine exchange reaction

为了进一步证明所制备的热固性 PI 薄膜能通过上述机理实现自修复, 我们将所制备的聚酰亚胺薄膜样条裁剪成两段, 如图 7a 所示, 然后将样条重叠, 并在样条贴合部位滴加一滴极稀的伯胺溶液($c\text{-NH}_2 = 10\text{mg/mL}$), 将样条在 80°C 热压 2h, 冷却至室温后, 如图 7b 所示, 样条紧密地愈合在了一起。重新对样条进行拉伸性能测定, 发现样条的愈合部位并没有断裂, 而是在新的部位被拉断, 证明 PI 薄膜样条已全完愈合, 表现出能够再次修复的特性。因此, 即便制备的 PI 薄膜 T_g 高达 224°C , 但在痕量伯胺的诱导下, 仍可表现出良好的自修复特性。

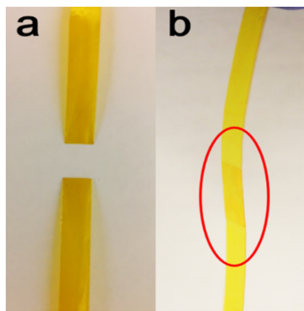


图 7 包含动态亚胺键的聚酰亚胺薄膜样条

(a)修复前与(b)修复后的数码照片

Figure 7 Dynamic imine bond-containing polyimide thin film before (a) and after (b) rehealable treatment

3 结论

设计合成了一种分子结构包含双酰亚胺基元的二胺单体, 将其与对苯二甲醛及三胺交联剂通过胺-醛缩合反应构筑了一种分子主链包含动态亚胺键的热固性 PI 薄膜。所制备的热固性 PI 薄膜具有刚性的分子骨架以及高的耐温性能, T_g 和 T_d 分别高达 224°C 和 385°C , 是目前报道的动态共价高分子的最高值。该薄膜在温度高于 T_g 的条件下可迅速实现应力松弛, 但由于 T_g 高达 224°C , 导致激发动态亚胺键发生可逆键交换反应的活化能高达 222.7 kJ/mol。痕量伯胺的存在可显著促进亚胺键的可逆键交换反应, 致使所制备的 PI 薄膜在 80°C 热压 2h 后即可实现完全修复。

参考文献：

- [1] Wilson D. High Perform Polym, 1993, 5: 77~95.
- [2] 段春俭, 崔宇, 王超, 陶立明, 王齐华, 谢海, 王廷梅. 摩擦学学报, 2017, 37(6): 717~724.
- [3] Röttger M, Domenech T, van der Weegen R, Breuillac A, Nicolaÿ R, Leibler L. Science, 2017, 356(6333): 62~65.
- [4] Liu T, Hao C, Wang L, Li Y, Liu W, Xin J, Zhang J. Macromolecules, 2017, 50(21): 8588~8597.
- [5] Montarnal D, Capelot M, Tournilhac F, Leibler L. Science, 2011, 334(6058): 965~968.
- [6] Zou Z, Zhu C, Li Y, Lei X, Zhang W, Xiao J. Sci Adv, 2018, 4(2): eaq0508.
- [7] Lessard J J, Garcia L F, Easterling C P, Sims M B, Bentz K C, Arencibia S, Savin D A, Sumerlin B S. Macromolecules, 2019, 52(5): 2105~2111.
- [8] Denissen W, Winne J M, Du Prez F E. Chem Sci, 2016, 7(1): 30~38.
- [9] Roy N, Bruchmann B, Lehn J M. Chem Soc Rev, 2015, 44(11): 3786~3807.
- [10] Uribe-Romo F J, Doonan C J, Furukawa H, Oisaki K, Yaghi O M. J Am Chem Soc, 2011, 133(30): 11478~11481.
- [11] Taynton P, Yu K, Shoemaker R K, Jin Y, Qi H J, Zhang W. Adv Mater, 2014, 26(23): 3938~3942.
- [12] Li H, Bai J, Shi Z, Yin J. Polymer, 2016, 85: 106~113.
- [13] Zhu Y, Wan S, Jin Y, Zhang W. J Am Chem Soc, 2015, 137(43): 13772~13775.
- [14] Taynton P, Ni H, Zhu C, Yu K, Loob S, Jin Y, Qi H J, Zhang W. Adv Mater, 2016, 28(15): 2904~2909.
- [15] Wei Z, Yang J H, Liu Z Q, Xu F, Zhou J X, Zrínyi M, Osada Y, Chen Y M. Adv Funct Mater, 2015, 25(9): 1352~1359.
- [16] Jin Y, Wang Q, Taynton P, Zhang W. Accounts Chem Res, 2014, 47(5): 1575~1586.
- [17] Jin Y, Yu C, Denman R J, Zhang W. Chem Soc Rev, 2013, 42(16): 6634~6654.
- [18] Lei X, Jin Y, Sun H, Zhang W. J Mater Chem A, 2017, 5, 21140~21145.
- [19] Chang C C, Chen W C. Chem Mater, 2002, 14(10): 4242~4248.
- [20] Wang Z, Wang D, Zhang F, Jin J. ACS Macro Lett, 2014, 3(7): 597~601.
- [21] Liebl M R, Senker J R. Chem Mater, 2013, 25(6): 970~980.
- [22] Taynton P, Ni H, Zhu C, Yu K, Loob S, Jin Y, Qi H J, Zhang, W. Adv Mater 2016, 28: 2904~2909.
- [23] Wei Z, Yang J H, Liu Z Q, Xu F, Zhou J X, Zrínyi M, Osada Y, Chen, Y M. Adv Funct Mater, 2015, 25: 1352~1359.
- [24] Taynton P, Yu K, Shoemaker R K, Jin Y, Qi H J, Zhang W. Adv Mater, 2014, 26: 3938~3942.
- [25] Chao A, Negulescu I, Zhang D. Macromolecules, 2016, 49: 6277~6284.
- [26] de Luzuriaga A R, Martin R, Markaide N, Rekondo A, Cabanero G, Rodriguez J, Odriozola I. Mater Horiz, 2016, 3: 241~247.
- [27] Zhou F, Guo Z, Wang W, Lei X, Zhang B, Zhang H, Zhang Q Y. Compos Sci Technol, 2018, 167: 79~85.
- [28] Li H, Bai J, Shi Z, Yin J. Polymer, 2016, 85: 106~113.
- [29] Ciaccia M, Cacciapaglia R, Mencarelli P, Mandolini L, Stefano S D. Chem Sci, 2013, 4: 2253~2261.
- [30] Chao A, Negulescu I, Zhang D. Macromolecules, 2016, 49: 6277~6284.

Thermosetting Polyimide Based on Dynamic Imine Bonds: Fabrication and Rehealable Properties

LEI Xing-feng^{*}, LIAN Ru-he, XUE Shu-yu, ZHANG Qiu-yu

(Department of Applied Chemistry, School of Natural and Applied Sciences, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: In this study, bisimide-containing diamine monomer (BIDA) was synthesized by using 6FDA and ODA as starting materials. Thermoset polyimide (PI) thin film containing dynamic imine bonds was then fabricated by reacting BIDA with terephthalaldehyde and tris(2-aminoethyl)amine *via* amine-aldehyde condensation reaction. The resulting PI thin film exhibited outstanding thermal stability and high mechanical strength, whose glass transition temperature as well as thermal decomposition temperature were up to 224°C and 385°C, and tensile strength was above 90MPa, tensile modulus 2.16GPa, the highest value of the reported dynamic covalent polymers. The stress relaxation behavior of the film at different temperatures was investigated by dynamic mechanical analyzer, and the activation energy of the dynamic PI was calculated to be 222.7kJ/mol. In this study, the primary amine-promoted mechanism was utilized to realize the rehealability of the thermoset PI films under mild conditions. The designing concept is expected to expand to other dynamic covalent polymer systems, and it is also expected to open many new possibilities for future development of novel high-performance, malleable, and rehealable thermoset polymers.

Key words: Thermoset; Polyimide; Imine bond; Dynamic covalent; Rehealable