

热塑性聚酰亚胺及其改性材料的制备与性能

郝彩霞^{1,2}, 高敬民², 易 勇², 王 进^{2*}, 贺继东¹

(1. 青岛科技大学, 橡塑材料与工程教育部重点实验室/山东省橡塑材料与工程重点实验室, 青岛 266042;
2. 株洲时代新材料科技股份有限公司技术中心, 株洲 412007)

摘要:聚酰亚胺具有优异的耐高温性能,但其熔融、加工性能较差,限制了其广泛应用。通过在聚酰亚胺分子结构中引入柔性基团、设计分子结构的异构化等方法,可制备热塑性聚酰亚胺,使得其加工性能得到改善,并可通过挤出、注塑等成型加工。本文在对热塑性聚酰亚胺单体及其树脂的合成方法进行综述的基础上,讨论了热塑性聚酰亚胺改性尼龙、聚醚醚酮、环氧树脂等材料的制备方法和性能特点,并对聚酰亚胺改性工程塑料的未来发展方向进行展望。

关键词:热塑性; 聚酰亚胺; 改性; 尼龙; 聚醚醚酮; 环氧树脂

引言

聚酰亚胺(Polyimide, PI)是一类含有酰亚胺环的高性能高分子材料,具有优异的热稳定性、机械性能及绝缘性能,广泛应用于航空航天、电子电气以及信息产业等领域。通常,PI 其主链结构呈线性,但由于其主链的刚硬结构以及链与链之间的强相互作用,使其不具备线性聚合物应有的热塑性^[1~2]。由于传统的 PI 熔融流动性能较差、加工温度高,成型加工工艺困难、成本高,使其应用受到限制。

为改善 PI 加工工艺,人们逐渐将研究热点转向可熔融加工的热塑性聚酰亚胺(Thermoplastic Polyimide, TPI)。本文论述的 TPI 是通过引入柔性组分、设计分子异构化等方法制备的,具有良好的熔、溶性能及可加工性能的线性 PI。其制备 TPI 有两种方法:(1)在传统 PI 分子结构中引入柔性组分^[3,4],如醚键、硫醚键、酮基、脂环结构、苄基等(见图 1),使 PI 链段柔顺性增加,熔融流动性能提高。但链段柔顺性增加,会使材料的玻璃化转变温度(T_g)降低,耐热性能不同程度的降低;(2)通过分子设计方法,实现 PI“异构化”^[3~6]。引入非共平面结构,增加 PI 链段扭曲度,破坏其链段的大 π 键结构,降低分子链段间的紧密堆积。该法制备 TPI 的 T_g 不会低于传统 PI,耐热性良好,熔、溶及加工性能得到提高。

PI 性能虽好,但由于价格高昂,限制了其应用。改性 PI 的常用方法是物理共混和化学共聚。通过共混和共聚,可以制备具有不同性能的材料,丰富材料种类,拓宽应用范围。另一方面,常见的高分子结构材料,如尼龙 6、聚醚醚酮以及环氧树脂等,由于耐热性能较差,也限制了它们的广泛应用。采用 PI 对上述材料进行改性,有利于提高材料的综合性能,降低成本,大幅度拓宽其应用领域。

本文首先对 TPI 单体及其树脂的制备方法进行综述,然后以 PI 改性尼龙、聚醚醚酮、环氧树脂等为例,阐述了 PI 改性工程塑料的制备方法以及性能特点,并对 PI 改性工程塑料的未来发展方向进行展望。

1 TPI 的制备

TPI 是指具有良好的熔融流动性能,是采用模压、挤出、注塑等常规塑料成型工艺方法进行加工成型的 PI。其合成方法可以分为两大类:第一类是在聚合过程中或在大分子反应中形成酰亚胺环,常见的是

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.01.004
收稿:2016-08-05;修回:2016-10-28;
作者简介:郝彩霞(1990—),女,硕士在读,研究方向为功能与特种高分子材料;
* 通讯联系人:王进(1972—),女,教授级高工,主要从事轨道交通用高分子材料及制品的研发、测试分析及标准化制定工作。E-mail: wangjin@csrzc.com.

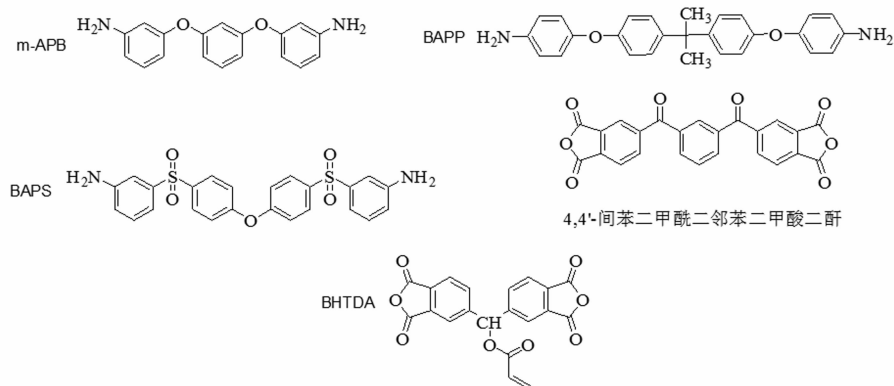


图 1 含有柔性结构单元的 PI 单体

Figure 1 Structures of polyimide monomer with flexibility unit

以二胺、二酐为单体缩聚合成 TPI;第二类是以含酰亚胺环的单体缩聚获得 TPI^[7,8]。

1.1 以二胺、二酐为单体缩聚合成 TPI

以二胺、二酐单体合成 TPI 是最常用、最主要的方式,这种聚合方式从反应机理上主要为“两步反应”^[7,8]:即第一步将二胺溶解在非质子极性溶剂中,如 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)等,再缓慢分阶段加入等摩尔二酐,经开环反应得到聚酰胺酸溶液;第二步利用这种溶液进行加工,除去溶剂后,再经过化学亚胺化或程序升温进行高温热亚胺化得到 TPI。制备 TPI 的特种单体及其制备方法如下:

1.1.1 含醚键的 TPI 单醚二酐是在均苯型四甲酸二酐(PMDA)中,引入单醚键得到的二酐。其典型制备方法有苯酐法、卤代苯酐法及四甲基二苯醚氧化法^[9,10]。其中以卤代苯酐为原材料,通过 Williamson 反应,制备得到单醚二酐的方法工艺路线短、原料价格低,副产物少产率高、产品容易精制,是最有竞争力的合成路线。

与单醚二酐相比,二醚二酐柔顺基团密度增加,经“两步法”制得的 TPI 分子链段柔顺性较好,熔融流动性能、加工性能更优异。而且双酚 A(双酚 F、双酚 S)型二醚二酐含有异丙叉结构,同样会使链段柔顺性增加,制备得到的 TPI 加工性能更好。陈鑫^[11]、郭锋^[12]、舒亚莎^[13]按照图 2 的路线合成了双酚 A 型二酐:双酚 A 经过成盐、缩合、水解、酸化及脱水 5 步反应,经实验条件优化,得到产率较高的双酚 A 型二醚二酐。

相比双酚 A 型二醚二酐的合成,双酚 A 型二胺的合成路线(如图 3)较短。虞鑫海^[14]、柯昌美^[15]以对氯硝基苯、双酚 A 为原料,通过 Williams 键合生成 2,2'-双[4-(4-硝基苯氧基)苯基]丙烷,再经水合肼将硝基还原为氨基制备得到双酚 A 型二胺。

朱鹏^[16]用双酚 S 替换双酚 A 制备了双酚 S 型二醚二胺,在二胺单体中成功引入砜基($-\text{SO}_2-$)和二醚键。虞鑫海^[17]、韩青霞^[18]将双酚 A 重新设计为双酚 F,经缩合、还原实验步骤得到双酚 F 型二醚二胺,得到的材料不仅具有良好的加工性能,而且引入氟原子使阻燃性能提高。

1.1.2 含脂环结构的 TPI 脂环族 TPI 是指聚合物链中含有脂环族链节或链段的 PI,一般由脂环族有机四酸二酐或脂环族有机二胺通过缩聚反应得到。不同种类脂环族二酐的合成方法包括^[21]:由脂环式活性单酐(常指含有双键)经氧化、脱水制得(如图 4 中 a 所示)、经两分子脂环式活性单酐与小分子反应制得、经脂环式活性单酐的双键分子间的[2+2]环加成反应制得(b)以及经含共轭双键单酐的 D-A 反应(c)制得等。

王宏远等^[20]研究了三种不同结构 PI:均苯四甲酸二酐(PMDA)与 4,4'-二氨基二苯醚(ODA)、3,3',4,4'-二苯醚四甲酸二酐与 ODA、含有脂环族的二酐(3,5,6-三羧基-2-乙酰基-二环[2,2,1]庚烷)与 ODA 反应分别得到 PI。对比分析表明,脂环族 TPI 的溶解性有明显的提高,能较好地溶解在强极性有

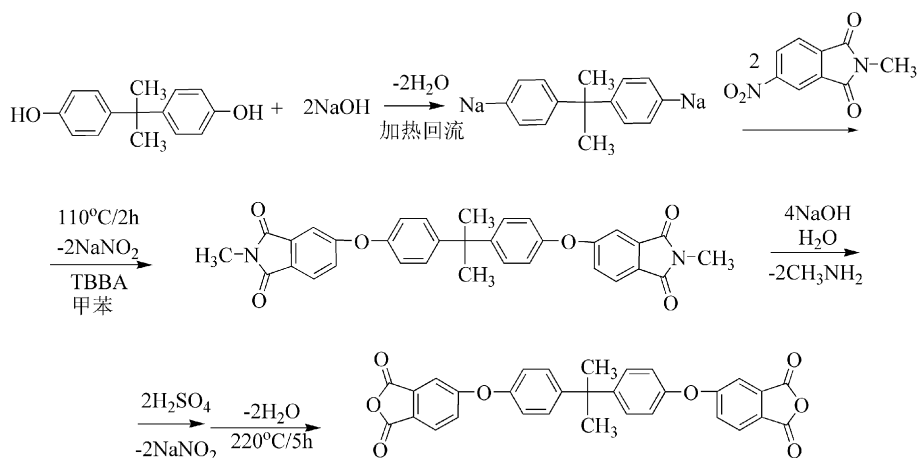


图 2 双酚 A 型二醚二酐单体的合成路线

Figure 2 Synthesis route of [4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenyl] propane dianhydride

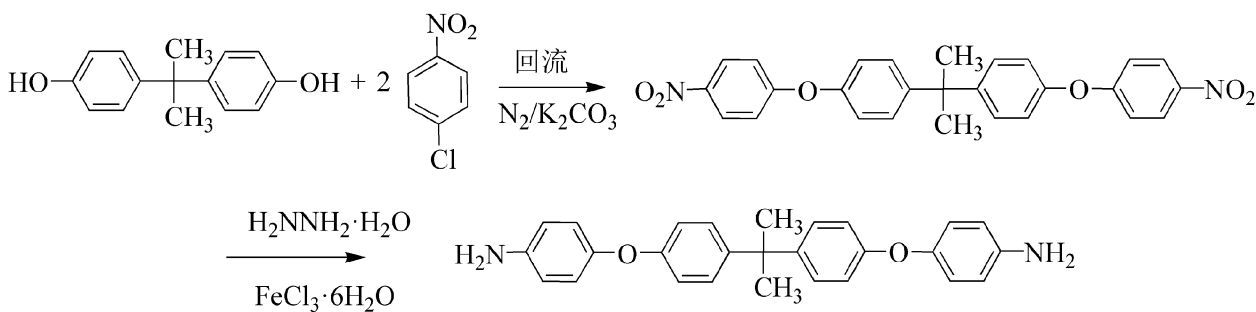


图 3 双酚 A 型二胺单体的合成路线

Figure 3 Synthesis route of 2,2'-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]propane

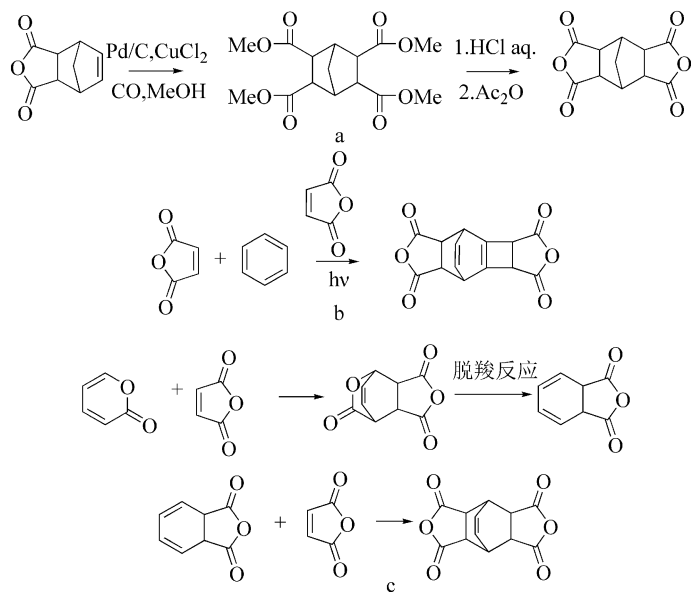


图 4 脂环族二酐的合成

Figure 4 Synthesis of cycloaliphatic dianhydride

机溶剂中,如 DMAc、DMF、DMSO 等,而且其耐热性能也较好,热失重的起始温度在 460℃左右。

由于脂环族二胺单体的碱性比相应的芳香族二胺单体强,在与有机二酐的反应中,理论上存在由于生成盐(如图 5 所示)而阻碍高分子量 PAA 生成的可能^[21]。陈超峰^[22]采用 Williamson、Mitsunobu 两种反应原理逆向设计了几种含有脂环基团的二胺(氨基链接在非脂环基团上)的实验方案。通过与相应的二酐制备得到 TPI,其中部分 TPI 的差示扫描量热法谱图(DSC)显示为两个 T_g :分别为软段和硬段的 T_g ,并且所制备的 TPI 的耐热性能良好,在氮气环境下的热分解温度均在 400℃ 以上。

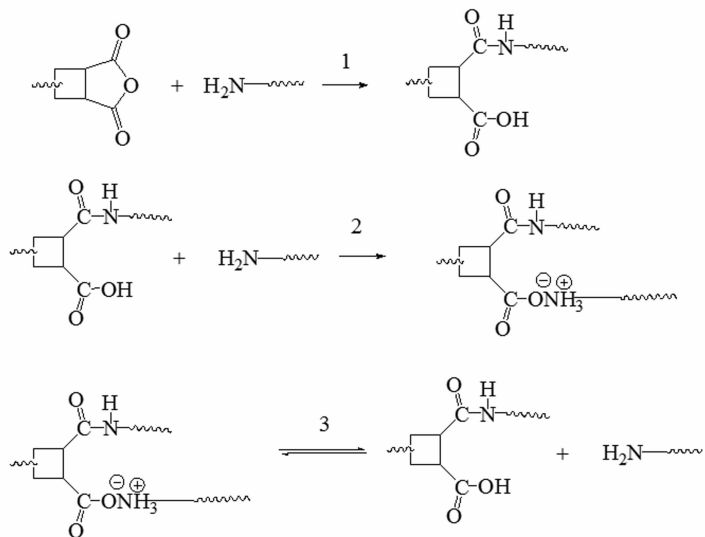


图 5 脂环族 PI 合成过程中的成盐示意图

Figure 5 Sketch of salt producing in synthesis of aliphatic polyimide

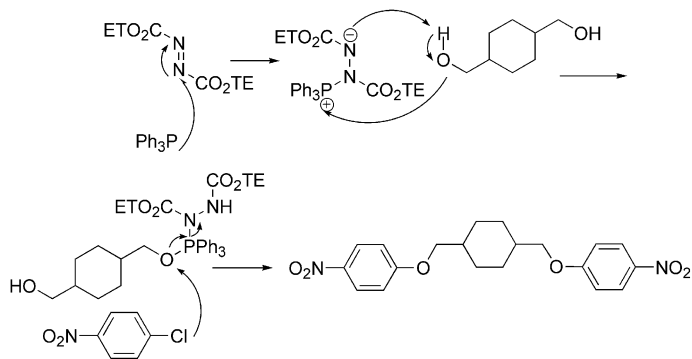


图 6 Williamson 反应机理

Figure 6 Reaction mechanism of Williamson

脂环族 TPI 由于分子结构中不存在或存在较少 π 电子,难以形成分子间及分子内的电荷转移络合物(见图 8),因此具有颜色浅、介电常数低、溶解性好、折光指数低、光损耗小等优点^[1]。

1.1.3 含苄基 TPI 由于苄基庞大的自由体积以及稠环结构,赋予 PI 优良的综合性能,如在有机溶剂中优良的溶解性能、耐热及热氧化稳定性能、良好的机械性能以及低介电常数与介电损耗等,因此含苄基 TPI 成为近期研究热点。刘金刚等^[23]合成了高纯度的二胺单体——9,9-双(4-氨基苯氧基苯基)苄,并将其与联苯二酐的两种异构体 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(s-BPDA)以及 2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐(a-BPDA)聚合得到相应的 TPI。研究发现:苄基的引入使得 TPI 的热分解温度在 520℃ 以上,并且在强极性溶剂中具有良好的溶解性,通过紫外吸收光谱分析:不对称单元破坏了 PI 分子间及分子内电荷转移络合物的形成,使得 PI 在可见光区域具有良好的透过率。

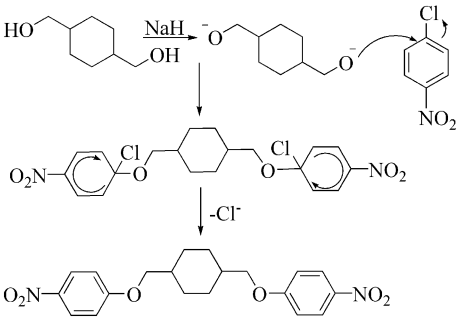


图 7 Mitsunobu 反应机理
Figure 7 Reaction mechanism of Mitsunobu

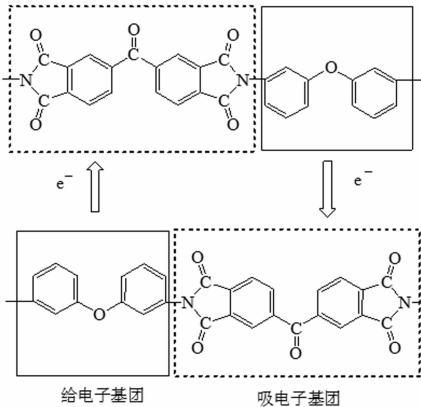


图 8 电荷转移络合物(CTC)模型
Figure 8 Charge transfer complex(CTC)model

尚雪亚等^[24]合成了二胺单体 9,9-双(3,5-二甲基-4-氨基苯氧基苯基)芴(如图 9 所示),并与双酚 A 型二醚二酐经“两步法”合成溶解性良好的 TPI 薄膜材料。姜国民等^[25]以联苯和 2,7-二溴芴酮为初始原料,经过烷基化、溴代、格氏反应和盖布瑞尔合成,得到了新的螺旋双芴二胺单体(2,7-二氨基-2',7'-二叔丁基-9,9'-螺二芴)。该化合物分子中的四个苯环呈扭曲状、具有非共平面结构,这可能会降低 PI 分子链间的作用力和结晶度,从而提高 PI 分子链的流动性、溶解性和可加工性。

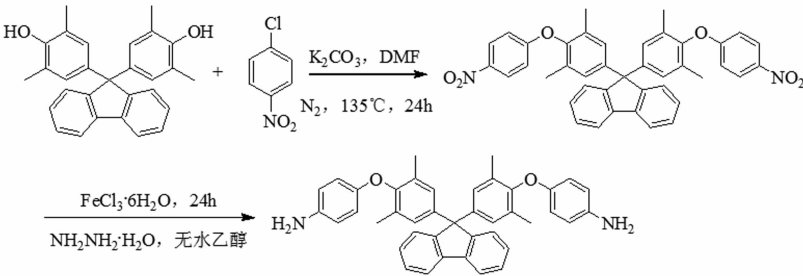


图 9 芴二胺的合成路线图
Figure 9 Synthesis route of 9,9-di(3,5-dimethyl-4-amino phenoxy phenyl) fluorene

1.1.4 基于异构化的 TPI 传统 PI 分子结构中存在大量刚性苯环及与苯环相连的五元酰亚胺环,这些结构为 PI 链段形成大 π 键提供了保证,而大 π 键构的存在增加了高分子链之间的相互作用,为高分子链段紧密堆积创造了条件,最终导致 PI 熔融加工性能及溶解性较差。因此,通过分子设计引入非共平面结

构,在不降低刚硬结构密度的前提下,增加 PI 链段的扭曲度,可以破坏 PI 链段的大 π 键结构,降低分子链段间紧密堆积,从而达到提高 PI 熔融加工性能和溶解性能的目的。

赵慧文等^[5]分别以 2,2',3,3'-三苯二醚四甲酸二酐(3,3'-HQDPA)、3,3',4,4'-三苯二醚四甲酸二酐(4,4'-HQDPA)为二酐单体(如图 10 所示),邻苯二甲酸酐为封端剂,与 4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-ODA)进行无规共聚。通过调节 3,3'-HQDPA 与 4,4'-HQDPA 配比制备不同种类 PI。对比分析其性能,得出基于异构二酐的 TPI 的 T_g 规律:3,3'位>4,4'-HQDPA;溶解性能顺序是 3,3'位>4,4'-HQDPA,以及 TPI 具有最好的熔体流动性时 3,3'-HQDPA 与 4,4'-HQDPA 的配比。刘燕峰等^[6]制备了一系列基于异构联苯二酐[2,2',3,3'-联苯四甲酸二酐(3,3'-BPDA)、2,3',3,4'-联苯四甲酸二酐(3,4'-BPDA)和 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(4,4'-BPDA)]的 PI 均聚物和共聚物,并比较研究了聚合物的热性能和力学性能,得出由异构化二酐(3,3'-BPDA、3,4'-BPDA)制备的 TPI, T_g 和溶解性均高于共面结构的二酐(4,4'-BPDA)制备的 PI,并且异构化得到的 TPI 同样具有良好的耐热性能和力学性能。

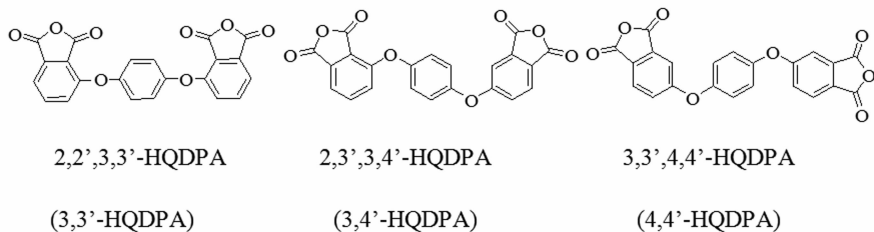


图 10 异构化三苯二醚四甲酸二酐分子结构式

Figure 10 Molecular structural of isomerization of hydroquinone diphtalic dianhydride(HQDPA)

1.2 以含酰亚胺环的单体缩聚获得 TPI

最为典型的 TPI 是 GE 公司的 Ultem 系列树脂,它是由双酚 A 和含有酰亚胺环的二硝基化合物合成的。李炳海等^[26]采用双氯代酞酰亚胺与双酚 A、对苯二酚、联苯二酚的钠盐反应,经过 Williamson 反应制得 TPI,具体反应路线如图 11 所示。通过不断优化实验条件,得到高产率的 TPI。研究发现:主链上含有异丙基结构的 TPI 溶解性能最好。但相比于其它 TPI,主链上含有异丙基,会导致耐热性能降低。

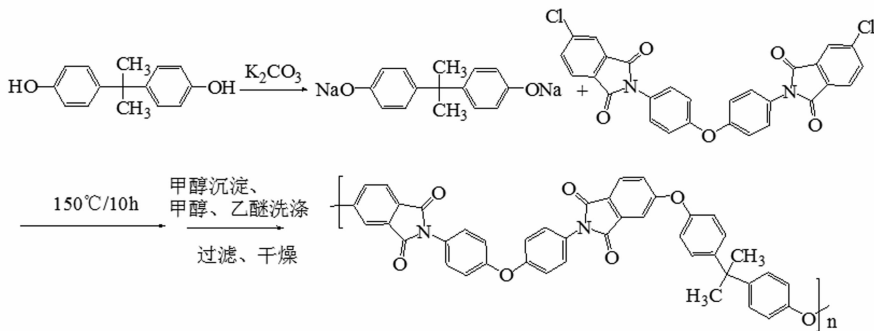


图 11 由含酰亚胺环单体合成 TPI

Figure 11 Synthesis of thermoplastic polyimide by monomers containing imide ring

杨洋^[27]通过优化双酚 A 成盐过程,采用双酚 A 与氢氧化钠在甲醇中反应制备双酚 A 盐,继而与双氯代酞酰亚胺反应制备 TPI。这种实验方案不会影响亲核取代反应活性,因此使得反应速率加快、聚合度提高、产率更高。

2 PI 改性工程塑料

PI 是工程塑料中耐热性能最好的材料,长期使用温度高达 300℃,常用来改善其它材料的耐高温性能。TPI 相比传统 PI,具有更好的韧性和高损伤容限,并且 TPI 具有良好的加工与溶解性能,制备得到的改性材料不仅高耐热而且在力学性能方面也会有不同程度的提高。

2.1 PI 改性尼龙

尼龙因其大分子链中含有酰胺键结构,分子链间能形成氢键,具有强韧、耐磨、耐冲击、耐疲劳、耐腐蚀等优异的性能,特别是耐磨性和自润滑性能优良,摩擦系数小,因而尼龙在与其它工程塑料的激烈竞争中产量稳步迅速增长。但是尼龙的长期使用温度范围为-40℃~120℃,并且吸水率较高,从而限制了其广泛应用。TPI 的长期使用温度可高达 180℃~300℃,用 TPI 共混、共聚的方法改性尼龙不仅可以提高尼龙材料的使用温度,而且可以降低其吸水率,提高部分力学性能。如弹性与回弹性能^[28]等。杨伟等^[29]以尼龙 66 为基材,采用挤出机共混 TPI 粉末制备改性尼龙材料,当 TPI 添加量为 3% (wt)时,共混物热变形温度由 255.6℃升高为 262.2℃,磨损率显著降低由原来的 4.43%降为 0.29%。另外,弯曲模量和弯曲强度提高也得到不同程度的提高。

TPI 共聚改性尼龙的方法分两类:第一类为以具有反应活性端基的 TPI 预聚体、尼龙单体以及“分子桥”为原料,合成 TPI 嵌段共聚尼龙(TPI-*b*-PA6)体系;第二类是在不加入“分子桥”的情况下,利用 TPI 与尼龙单体反应过程中,自身官能团的活性链接,最终得到 TPI-*b*-PA6 体系。Carriere^[30]合成了一种“分子桥”IPC,其结构式如图 12 所示,该“分子桥”既可以与 TPI 预聚体的端氨基反应,又可以与己内酰胺反应,从而生成 PA6-*b*-TPI 嵌段共聚物(如图 13 所示)。Chang 等^[31]以对苯二甲酰氯为“分子桥”,将端氨基聚酰胺预聚物与端氨基聚酰胺酸预聚物完美的连接在一起,再经热亚胺化得到 PBTA-*b*-PI 嵌段共聚物(如图 14 所示)。

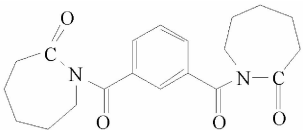


图 12 IPC 分子结构式
Figure 12 Structure of *N,N'*-isophthaloyl-di- ϵ -caprolactam(IPC)

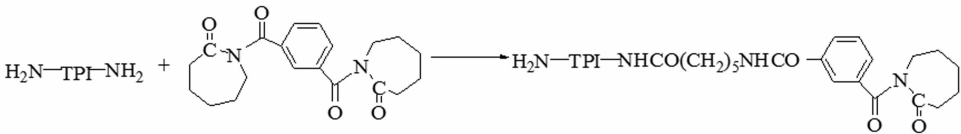


图 13 端氨基 TPI 与 IPC 反应原理
Figure 13 Mechanism of thermoplastic polyimide end capped with amino reacts with IPC

Niyogi 等^[32]利用 PI 预聚物热亚胺化脱去的水加速己内酰胺单体开环聚合的反应原理,制备了 PI 改性尼龙 6 薄膜,合成线路图如图 15 所示。对材料的耐热性能与结晶情况进一步分析,在改性薄膜中 PI 呈无定型形态,尼龙 6 为结晶形态。但材料的结晶情况与尼龙 6 不同,猜测 PI 与尼龙 6 形成了半互穿网络结构,使材料“相容性”得到改善,影响了尼龙 6 的结晶,从而提高了材料的耐热性能。

Fu 等^[33]合成了己内酰胺封端的 PI 大分子预聚物,并将其溶解在己内酰胺溶剂中,采用阴离子聚合,制备得到 PA6-*b*-PI 嵌段共聚物;研究了材料的热学性能、力学性能以及材料溶剂诱导结晶情况,分析得出:由间甲酚溶液涂膜制备的嵌段共聚物,其中 PI 段与尼龙段在无定型区相容性较好,模量相比纯尼龙 6 提高两倍,且 T_g 相比纯尼龙 6 提高 20℃。而由溶液 1,6-己二醇制备的材料在无定型区出现相分离,性能

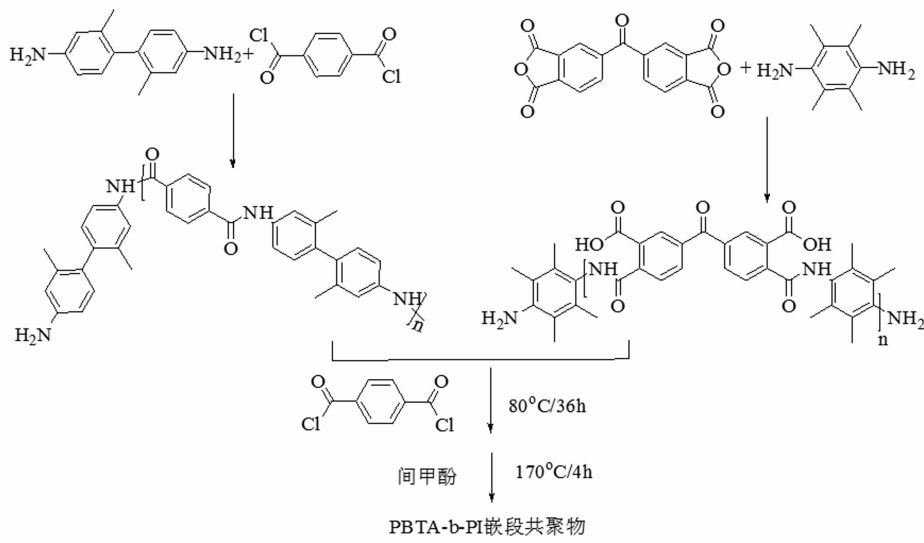


图 14 氨基封端的聚酰胺酸与氨基封端的聚酰胺(PBTA)反应流程图

Figure 14 Reaction scheme of polyamide acid end capped with amino and PBTA end capped with amino

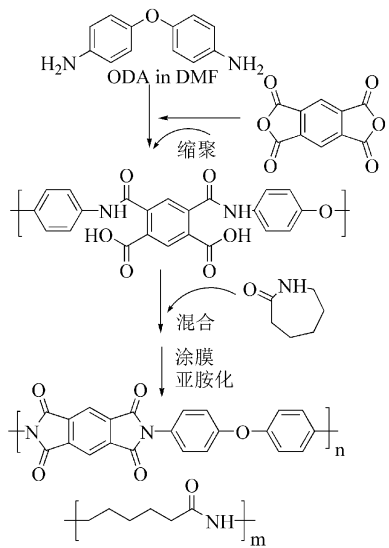


图 15 PI 改性尼龙薄膜制备流程图

Figure 15 Scheme for a PI film by blending with PA6

并无改善。

赵洪凯等^[34~37]制备了酐封端的PI大分子预聚物(如图16所示),并利用酐端基的反应活性,通过阴离子聚合接枝上己内酰胺单体,进一步形成尼龙6链段,从而得到PI共聚改性尼龙6树脂。分析发现,PI分子为无定型形态,且在尼龙基体中为片状结构,阻隔了水分子的渗透,降低吸水率并具有较明显的增强作用。

Buser^[38]以气相沉积的方法,将尼龙的反应单体对苯二甲酰氯、4,4'-二氨基二苯醚以及PI的反应单体均苯三甲酸二酐、4,4'-二氨基二苯醚置于能自动调节温度的电磁阀中,通过调节电磁阀,使反应单体在不同的反应时间内气化、反应到Si(100)基片上,从而得到嵌段共聚材料。

PI改性尼龙的方法还包括共混改性。Harris等^[39]研究了PI溶液共混、原位共混、嵌段共聚三种改性尼龙的制备方法。其中,原位共混与嵌段共聚的主要差别是,原位共混中PI段是以没有化学反应活性

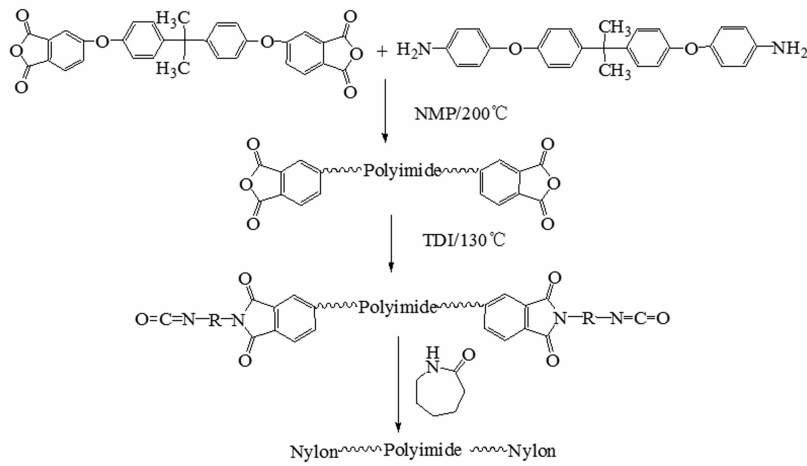


图 16 阴离子原位聚合 PI 改性尼龙制备流程图

Figure 16 Scheme for preparation of PA-b-PI by anion in-situ polymerization

的苯基封端的。通过动态力学性能分析得知,材料的 T_g 和储能模量的变化趋势均为:纯尼龙 6<溶液共混<原位共混<嵌段共聚。此外作者还分别研究了 PI 段的刚度、分子量两个因素对材料的 T_g 和储能模量等热力学性能的影响。

2.2 PI 改性聚醚醚酮

聚醚醚酮(PEEK)属于半结晶材料,具有良好的力学性能,其耐溶剂性能良好,而且具有良好的注射成型加工性能。但是, T_g 约为 $140^{\circ}\text{C}\sim 145^{\circ}\text{C}$, 软化点为 168°C , 其模量随着温度的提高逐渐下降,限制了 PEEK 的应用。为了得到耐热性能、耐化学性能、加工性能均良好的材料,制备 PI 与 PEEK 复合材料已为大势所趋。王运良^[40]通过熔融共混的方式,制备了一系列 PI/PEEK 的共混改性树脂,改性树脂具有良好的热性能。但是 PEEK/PI 的相容性不好,扫描电子显微镜图片上呈现相分离态,所以目前的问题是如何提高两种材料的相容性。

Gao 等^[41]制备了不同分子量的 PEEK-*b*-TPI 嵌段共聚物(如图 17 所示),然后加入到 PEEK/TPI 中,通过 SEM、TEM 观察由于嵌段聚合物的加入,PEEK 与 TPI 的相容性提高。而且复合材料的耐热性能、溶解性、力学性能也得到了提高。往相容性较差的复合材料中加入无机填料,能够有效地改善复合材料的形态属性。Gao^[42,43]制备了 PEEK/TPI/炭黑、PEEK/TPI/碳纳米管共混物。经研究,无机填料仅分散于 TPI 中,随着无机填料量的增加,共混物的相容性增加,“相分离”现象消失,合金耐热性能提高,当炭黑添加量为 10%时, $T_{5\%}$ 相比 PEEK/TPI 提高了 26°C 。炭黑、碳纳米管具有良好的导电性能,它们的加入使得共混物的导电性能提高 $10^4\sim 10^6$ 倍。

2.3 PI 改性环氧树脂

环氧树脂主要用作结构胶粘剂,它的黏附性好,具有优异的耐磨蚀性、力学性能、化学稳定性等,但耐热性能较差,长期使用温度仅为 $-60^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$;内应力较大;高温下易降解;蒋伯成等^[44]利用聚酰胺酸(PAA)与环氧树脂混合,使复合胶黏剂的热分解温度高达 411°C ,提高了胶黏剂的耐热性能。同时,还发现 PAA 用量影响胶黏剂的剪切强度。赵莉^[45]从“相分离”的角度入手,分析了不同酰亚胺-环氧树脂体系的改性情况。以 PAA 改性环氧树脂得到的胶黏剂微观呈现“双连续结构”,利于分散应力,提高强度,保持 PI 的高耐热性和环氧树脂的优异粘结性。聚醚酰亚胺改性环氧树脂在一定条件下出现“相反转”现象。不同结构的聚醚酰亚胺对改性体系的相态变化不同,但若与环氧树脂相容性好可形成双连续相,有利于体系综合性能提高,同时增加韧性。

Bakar 等^[46]研究制备了 PAA、PI 改性环氧树脂,并从冲击强度、弯曲强度、断裂弯曲角以及拉伸强度

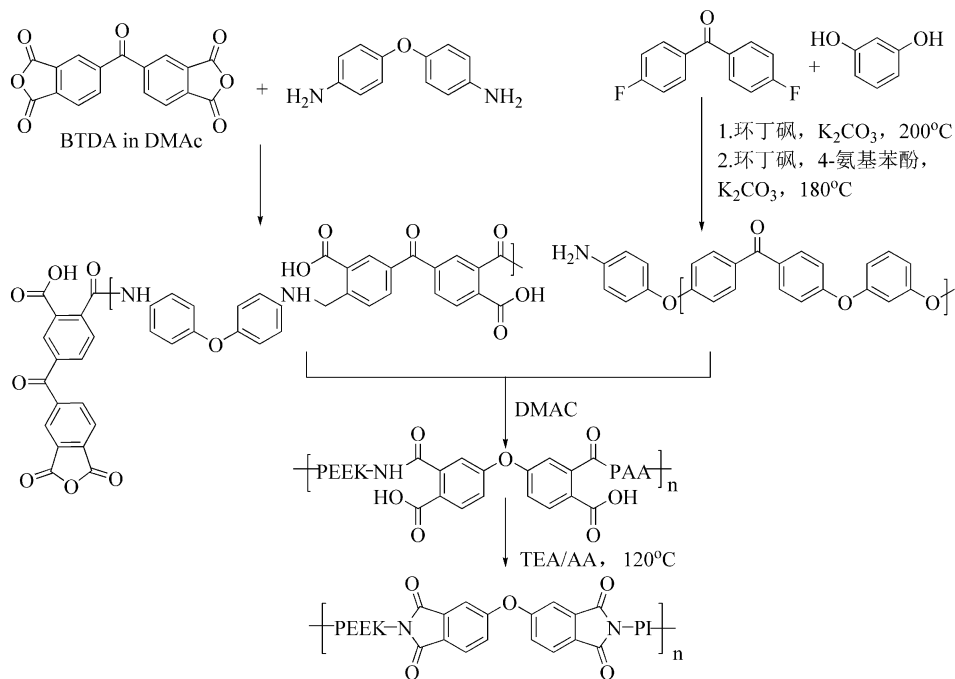
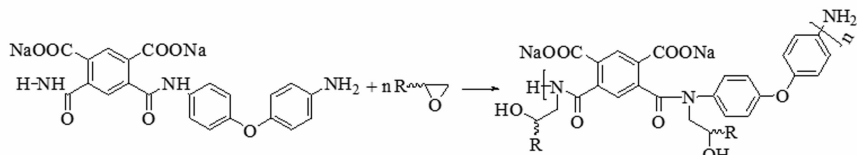
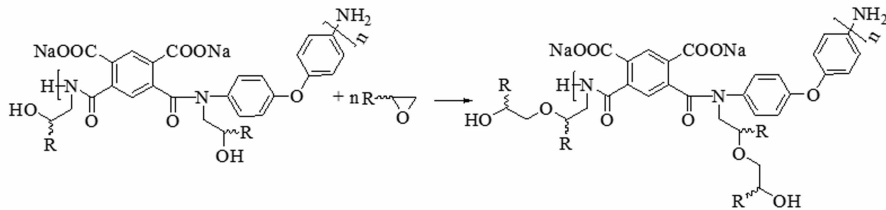
图 17 PEEK-*b*-PI 共聚物的合成路线

Figure 17 Synthesis route of poly(ether ether ketone)-block-Thermoplastic polyimide copolymer

等性能上分析两种改性树脂的差异,推测了三种胺(—N—H、—NH₂)与环氧树脂的反应情况(如图 18 所示)。由于从红外谱图上分析得知:PAA 在与环氧树脂反应后,存在大量的—OH 峰。最终结合力学性能变化情况最佳反应原理可能为:以每分子亚氨基与一分子环氧丙烷反应,得到的产物更加线性,支化度较少,柔顺性好。Chen^[47]用聚醚砜酰亚胺改性环氧树脂,聚醚砜酰亚胺结构中酰亚胺环基团能够催化环



Scheme 1



Scheme 2

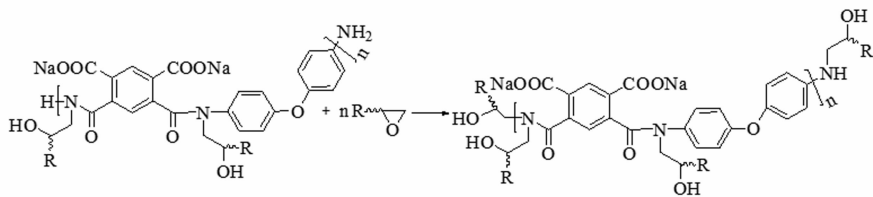


图 18 聚酰胺酸中胺官能团与环氧基团反应原理

Figure 18 Mechanism of epoxy groups react with amine groups of poly(amic acid)

氧树脂的固化反应,但与环氧树脂相容性差;醚砜基团与低固化度的环氧树脂相容性较好。通过制备不同酰亚胺环与醚砜基团比率的聚醚砜酰亚胺,研究了其对环氧树脂固化反应与相分离形态的影响。采用不同的固化方式,经过 150℃/3h+220℃/2h 固化后复合材料的玻璃化转变温度分别在 190℃和 250℃附近,并通过光学显微镜观察与小角光散射检测器测试表明两者的相容性不是很好,呈现相分离形态。

2.4 PI 改性其它树脂

许多研究者还研究了 PI 共混、共聚改性酚醛树脂^[48,49]、聚氨酯^[50~51]等,PI 组分的引入均能够提高材料耐热性能,并且能赋予材料一些其它性能,如韧性、硬度甚至改善材料的吸水性能等等。采用 PI 改性树脂材料,目前已成为研究热点。

3 小结与展望

总之,经过多年发展,PI 及其改性材料的制备方法逐渐增多,TPI 的出现改善了传统 PI 的熔融性能和加工成型方式,采用 PI 改性得到的材料,耐热性均有不同程度的提高。通过对 PI 及其改性材料制备方法的归纳与总结,我们认为:

(1)二胺、二酐或含有酰亚胺环的单体产率较低,成本较高,所以 TPI 应用率不高。研究合成路线简洁,产率较高,成本低的单体为大势所趋;

(2)PI 改性材料极大提高了某些材料(如尼龙、聚醚醚酮、环氧树脂等)的耐热性能,拓宽了复合材料的应用领域,赋予了复合材料单组份不具备的性能。但较差的相容性仍然阻碍材料获得优异性能,所以选择结构合适的 PI 或寻找合适的“偶联剂”来改性材料成为研究焦点。

参考文献:

[1] 王凯,高生强,詹茂盛,范琳,杨士勇. 高分子通报,2005,06(3):25~32.

[2] 方省众,严庆. 高分子通报,2008,(6):49~51.

[3] Liaw D J, Wang K L,Huang Y C,Lee K R,Lai J Y,Ha C S. Prog Polym Sci,2012,(37):907~974.

[4] 黄孝华. 新型功能性聚酰亚胺的合成与性能研究. 上海:上海交通大学博士学位论文,2011.

[5] 赵慧文,王玮,陈国飞,李星,张鸿飞,方省众. 工程塑料应用,2015,43(6):1~5.

[6] 刘燕峰,包建文,益小苏,王震,丁孟贤. 工程塑料应用,2012,40(3):9~13.

[7] 丁孟贤. 聚酰亚胺-化学、结构与性能的关系及材料. 北京:科学出版社,2006:1~2500.

[8] 丁孟贤. 聚酰亚胺-单体合成聚合方法及材料制备. 北京:科学出版社,2011:1~983.

[9] 于明慧,蔡鲁航,任永昌. 化学与粘合,1999,(2):96~97.

[10] 张春荣,胡永玲,于明慧,耿庆生. 化学与黏合,2007,29(2):111~112.

[11] 陈鑫,陈武荣. 绝缘材料,2001,(6):7~11.

[12] 郭锋,薛瑞,冯成,赵继全. 化工科技市场,2010,33(7):9~11.

[13] 舒亚莎,周嘉珊,赵莎莎,邹开典,于承娥,魏家迪,徐程. 胶体与聚合物,2011,29 (1):15~18.

[14] 虞鑫海. 化工新型材料,2003,31(10):24~31.

[15] 柯昌美,王茜,汪振忠,张利玉,陈珊. 化工新型材料,2012,40(12):94~103.

[16] 朱鹏,沈拥军. 化工新型材料,2011,39(9):51~52.

[17] 虞鑫海,施沁清,徐军. 绝缘材料,2002,(4):3~7.

[18] 韩青霞,宋丽贤,张平,谷铮,黄樯,康明,黄渝鸿. 绝缘材料,2013,46(3):51~55.

[19] 朱帅柯,罗光明,田志林,刘峰. 化工新型材料,2011,39(4):5~13.

[20] 王宏远,印杰,王晓瑞,孙立民,房建华,徐宏杰,朱子康. 高分子材料科学与工程,1997,13(1):83~88.

[21] 刘金刚,何民辉,王佛松,杨士勇. 高分子通报,2001,(3):1~8.

[22] 陈超峰. 主链含脂环型改性聚酰亚胺的制备及其结构与性能研究. 上海:东华大学博士学位论文,2008.

[23] 刘金刚,陈建升,杨海霞,杨士勇. 航空材料学报,2008,28(2):76~81.

[24] 尚雪亚,白俊敬. 化工新型材料,2010,38(12):44~46.

[25] 姜国民,黄丹,范崇光,陈洪霞,景晓辉. 高分子材料科学与工程,2007,23(6):57~63.

[26] 李炳海,张淑萍,刘鑫业. 应用化学,1986,8(3):1~5.

- [27] 杨洋. 一种可溶可融聚醚酰亚胺的合成与表征. 四川: 四川大学硕士论文, 2007.
- [28] 刘东辉, 司小娟, 曹玲玲, 王依民. 材料工程, 2008, (10): 265~267.
- [29] 杨伟, 包睿莹, 杨鸣波, 谢邦互, 吴小军, 刘西强, 占克军. 中国专利: CN101570634, 2009-11-04.
- [30] Carriere F J, Sekiguchi H, Surin N N, Kotelnikov V A, Vygodskii YS. Polym Bull, 1995, (35): 441~448.
- [31] Chang K Y, Chang H M, Lee YD. J Polym Sci Pol Chem, 1994, (32): 2629~2639.
- [32] Niyogi S, Maiti S, Adhikari B. Eur Polym J, 2001, (37): 2079~2089.
- [33] Fu Q, Livengood B P, Shen C C, Lin F L, Li W H, Harris F W, Cheng S Z D, Hsiao B S. J Polym Res, 1997, (4): 1~7.
- [34] 赵洪凯, 钱春香, 肖力光, 王洪杰. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(10): 35~38.
- [35] 赵洪凯, 王洪里. 化学新材料, 2014, 42(12): 157~160.
- [36] 赵洪凯, 王洪里. 化工新型材料, 2015, 43(3): 41~44.
- [37] 钱春香, 赵洪凯. 中国: CN101230196, 2008-07-30.
- [38] Buser H, Friedrich K, Grolimund K. J Chromatogr A, 1975, 108(1): 181~182.
- [39] FW Harris, BP Livengood, H Ding, FL Lin, SZD Cheng. Thernochimica Acta, 1996, (272): 127~169.
- [40] 王运良. 一种热塑性聚醚酰胺改性聚醚醚酮树脂的研究. 吉林: 吉林大学博士学位论文, 2012.
- [41] Gao C, Zhang S, Li X, Zhu S, Jiang Z. Polymer, 2014, (55): 119~125.
- [42] Gao C, Han B, Zhang S, Pang J, Wang G, Jiang Z. Polym Int, 2015, 64(6): 828~832.
- [43] Gao C, Zhang S, Lin Y, Li F, Guan S, Jiang Z. Compos Part B-Eng, 2015, (79): 124~131.
- [44] 蒋伯成, 孔德忠, 刘丹, 汤隽莹, 刘达, 周浩然. 化学与黏合, 2010, 32(2): 13~15.
- [45] 赵莉. 绝缘材料, 2003, (4): 38~40.
- [46] Bakar M, Okulska-Bozek M, Zygmunt M. Mater Sci, 2011, 47(3): 355~362.
- [47] Chen C C, Chen Y S, Shen K S, Yu T L. Polym Res, 2003, (10): 39~46.
- [48] 张英杰, 李晓峰, 安燕, 张福华, 张玉良, 刘涛, 董丽华, 尹衍升. 高分子学报, 2013, (8): 1072~1079.
- [49] 伊廷会. 热固性树脂, 2001, 16(4): 29~33.
- [50] 唐启恒, 艾青松, 杨荣杰, 何吉宇. 高等学校化学学报, 2014, 35(1): 199~204.
- [51] 郁亮, 李汾. 特种橡胶制品, 2008, 29(6): 52~57.

Preparation and Properties of Thermoplastic Polyimide and Its Modified Material

HAO Cai-xia^{1,2}, GAO Jing-min², YI Yong², WANG Jin^{2*}, HE Ji-dong¹

(1. *Key Laboratory of Rubber-plastics of Ministry of Education/Shandong Provincial Key Laboratory of Rubber-plastics, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, China;*
2. *Zhuzhou Times New Material Technology Co., Ltd., Zhuzhou 412007, China*)

Abstract: Polyimide has excellent resistance to high temperature, but poor fusion and processing properties limited its wide application. Thermoplastic polyimide synthesized by introducing flexible groups, by designing the molecular structure of isomerization and other methods will get improved processing properties, and it can be used for extrusion and injection molding processing directly. In this paper, the synthesis methods of thermoplastic polyimide resin and its monomer were summarized. Moreover preparation methods and performance properties of nylon, poly(ether ether ketone) and epoxy resin modified with polyimide were proposed. Furthermore, the future development of polyimide modified engineering plastics were prospected.

Key words: Thermoplastic; Polyimide; Modification; Nylon; Poly(ether ether ketone); Epoxy resin