

含芴共聚聚酰亚胺胶黏剂的合成与性能研究

Synthesis and Performance of Fluorene-containing Copolyimide Adhesives

安颢媛, 詹茂盛, 王 凯

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100191)

AN Haoyuan, ZHAN Maosheng, WANG Kai

(School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

摘要: 以 3,3',4,4'-二苯甲醚四甲酸酐(ODPA)为二酐单体,采用等摩尔分数的 9,9'-二(4-氨基苯基)芴(BAFL)和 3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA)、4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-ODA)、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯(1,3,4-APB)或 1,4-二(4'-氨基苯氧基)苯(1,4,4'-APB)分别共聚制备含芴共聚聚酰亚胺(CPI)薄膜。对 CPI 薄膜进行 FT-IR, DMTA, TGA 和拉伸性能的测试。采用部分酰亚胺化的 CPI 薄膜与不锈钢黏结,制备单搭接黏结件,测试其室温及高温拉伸剪切强度,进而比较其黏结性能。结果表明,含芴 CPI 薄膜具有较好的力学性能和热性能。BAFL, 3,4'-ODA 与 ODPA 共聚所得 CPI 薄膜的黏结性能最好,室温拉伸剪切强度达到 19.2MPa,250℃ 仍然可达 13.4MPa。

关键词: 共聚聚酰亚胺; 芴; 拉伸性能; 热性能; 黏结性能

中图分类号: TQ323.7 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010)02-0017-04

Abstract: The fluorene-containing copolyimide(CPI) films were synthesized by polycondensation of 4,4'-oxydiphthalic anhydride(ODPA), 9,9'-bis(4-aminophenyl) fluorene (BAFL) and another diamine 3,4'-diaminodiphenyl ether(3,4'-ODA), 4,4'-diaminodiphenyl ether(4,4'-ODA), 1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene (1,3,4-APB) or 1,4-bis(4'-aminophenoxy)benzene (1,4,4'-APB) through two-step method. The CPI films were characterized by FT-IR, DMTA, TGA and tensile tests. The partially imidized CPI films were adhered to stainless steel plates for preparing single lap joints. The results showed that fluorene-containing CPI films possessed good mechanical and thermal properties. The lap shear strength (LSS) of CPI film synthesized from BAFL, 3,4'-ODA and ODPA were 19.2MPa and 13.4MPa at room temperature and 250℃ respectively.

Key words: copolyimide; fluorene; tensile property; thermal stability; adhesion property

聚酰亚胺(PI)具有较高的热稳定性、化学稳定性和力学性能,还具有特别优异的耐原子辐射性,可用于配制结构胶黏剂,胶接金属如不锈钢、铝、铜和钛合金等,是高温结构胶黏剂的可选材料之一^[1,2]。尽管聚酰亚胺有诸多优点,但由于其特有的刚性骨架结构和极强的分子间作用力,通常是不溶的,加工成型困难。目前,普遍采用结构改性的方法来提高聚酰亚胺的溶解性和加工性^[3,4]。近年来,芴基取代的聚酰亚胺逐渐受到了研究者的广泛关注。将芴基引入到聚酰亚胺中,可提高聚酰亚胺的耐热性、溶解性和加工性^[5,6]。同时,芴基庞大的自由体积以及稠环结构有利于增大分子链间的距离,降低分子链间作用力,提高熔融流动性,故可很好浸润黏结表面,提高黏结强度。9,9'-二(4-氨基苯基)芴(BAFL)是一种常见的含芴二胺单体,

其庞大的自由体积以及稠环结构赋予了PI优良的耐热性及溶解性。但因BAFL具有十分刚性的骨架结构,由其制备的PI分子结构内存在较大内应力,导致PI成膜性较差。采用BAFL与含柔性基团的二胺单体共聚得到的共聚型聚酰亚胺(CPI)成膜性较好,且因芴基团的引入可显著提高CPI的耐热性和加工性。

聚酰亚胺做胶黏剂主要采用以下三种形式^[7,8]:聚酰亚胺薄膜、聚酰亚胺粉末和聚酰胺酸溶液。Saeed M B^[7]等采用部分酰亚胺化的聚酰亚胺薄膜做胶黏剂,只需在较低的温度下就能使其充分浸润黏结表面,得到较高的黏结强度。

鉴于此,本研究采用含芴二胺BAFL与其它二胺3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA)、4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-ODA)、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯(1,3,4-APB)

或 1,4-二(4'-氨基苯氧基)苯(1,4,4'-APB)和 3,3',4,4'-二苯甲醚四甲酸酐(ODPA)二酐共聚制备 CPI, 期待获得力学性能和热性能均较好的 CPI 薄膜。将部分酰亚胺化的 CPI 薄膜与不锈钢黏结, 制备单搭接黏结件, 测试其室温及高温拉伸剪切强度, 进而比较其黏结性能。研究芴的引入及单体的结构对材料力学性能、热性能及黏结性能的影响。

1 实验

1.1 主要原料与试剂

二胺利用 BAFL, 3,4'-ODA, 4,4'-ODA, 1,3,4-APB 和 1,4,4'-APB; 二酐利用 ODPA, 150℃真空干燥 8h 后使用; 溶剂利用 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP), CaH₂ 处理, 减压蒸馏。

1.2 PAA 溶液的制备

首先, 将两种二胺单体同时充分溶解于溶剂 NMP 中; 然后, 边搅拌、边加入等摩尔分数的二酐单体, 使其完全溶解于上述溶液中。反应温度通过冰水浴控制在 0~5℃。反应 24h 后, 得到透明、黏稠的 PAA 溶液。PAA 溶液的质量分数为 20%。表 1 表示实验中合成的 CPI 体系。

表 1 CPI 体系的单体组成

Table 1 Monomer compositions of CPIs

System	Component
1	BAFL/3,4'-ODA-ODPA
2	BAFL/4,4'-ODA-ODPA
3	BAFL/1,3,4-APB-ODPA
4	BAFL/1,4,4'-APB-ODPA

1.3 CPI 薄膜的制备

将 PAA 溶液均匀涂覆在洁净的玻璃板上, 涂覆厚度由套在玻璃棒上的铜丝直径控制。部分酰亚胺化 CPI 薄膜制备工艺为: 80℃/2h, 120℃/1h, 150℃/1h, 200℃/1h, 水煮脱膜、真空干燥后备用。完全酰亚胺化 CPI 薄膜的制备工艺为: 80℃/2h, 120℃/1h, 150℃/1h, 200℃/1h, 300℃/1h, 350℃/1h, 水煮脱膜、真空干燥后备用。

1.4 单搭接黏结件的制备与热压工艺

采用 100 目砂纸将不锈钢的黏结表面充分打磨, 之后用丙酮冲洗, 在电热鼓风干燥箱中烘干。将部分酰亚胺化的 CPI 薄膜裁剪成特定尺寸, 根据 GB7124-86 标准制备单搭接黏结件。将压机预热到 200℃, 放入黏结件, 闭模, 施接触压; 分别在 300℃和 350℃的温度下热压 0.5h, 期间始终保持 1~2MPa 的压力; 最后

停止加热, 保压至 200℃后开模, 取出试样。

1.5 结构表征与性能测试

傅里叶红外光谱 (FT-IR) 采用 Nexus-470 型红外光谱仪测定, 试样为 CPI 的薄膜。表观剪切黏度测试采用 NDJ-1 型旋转黏度计, 测试温度为 25℃, 采用 4 号转子, 转速为 12r/min。在 INSTRON-5565 微机控制万能试验机上, 采用 GB/T 13022-1991 标准测试薄膜的静态拉伸性能, 拉伸速率为 5mm/min。采用 Rheometric Scientific DMTA IV 型动态力学热分析仪 (Dynamic Mechanical Thermal Analysis, DMTA) 对 CPI 薄膜进行玻璃化转变温度 (T_g) 的测试, 升温速率为 10℃/min, 测试频率为 1Hz。热重分析 (TGA) 采用 TG/DTA 6300 热分析仪测定, 升温速率为 10℃/min, 测试环境为氮气气氛。采用 GB7124-86 标准, 分别在 SANS 万能试验机和 INSTRON-8801 微机控制万能试验机上测试黏结件的室温及高温拉伸剪切强度, 拉伸速率为 5mm/min。高温测试分别在 100, 150, 200℃和 250℃下进行。

2 结果与讨论

2.1 CPI 的表征

图 1 表示四种 BAFL 基 CPI 薄膜的红外光谱。由图 1 可知, 四种 CPI 的红外谱图基本一致, 在 1778, 1720, 1374cm⁻¹ 和 744cm⁻¹ 左右均出现了较强的吸收峰, 分别对应酰亚胺环中 C=O 的不对称伸展吸收峰、C=O 的对称伸展吸收峰、C-N 的伸展吸收峰和酰亚胺环的弯曲振动吸收峰; 图 1 中, 3100~3500cm⁻¹ 范围内未出现对应 PAA 中氢键 (O-H) 的宽吸收峰, 表明 350℃时酰亚胺化已完全。

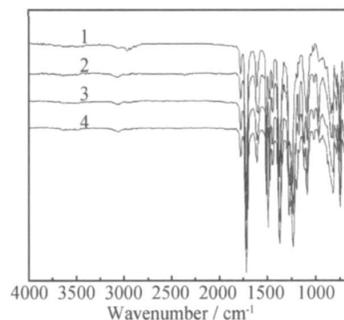


图 1 四种共聚酰亚胺薄膜的红外光谱

Fig. 1 FT-IR spectra of four kinds of CPI films

2.2 表观剪切黏度和拉伸性能

表 2 表示 PAA 溶液表观剪切黏度和 CPI 薄膜拉伸性能的测试结果。

表 2 PAA 溶液表观剪切黏度和 CPI 薄膜拉伸性能

Table 2 The apparent shear viscosity of PAAs and tensile properties of CPI films

No	PAA apparent	PAA apparent	Tensile strength/	Tensile modulus/	Elongation at break/ %
	viscosity ^a / (mPa·s)	viscosity ^b / (mPa·s)	MPa	GPa	
1	8920	23900	90.7	3.0	10.5
2	32500	∞	94.9	3.0	9.0
3	11700	35000	75.4	2.6	9.2
4	21950	49300	78.1	2.7	8.1

表 2 中, PAA apparent viscosity^a 表示实验中合成的四种 CPI 的表观剪切黏度, PAA apparent viscosity^b 表示不加 BAFL 时 ODPa 分别与四种二胺合成的均聚型 PI 的表观剪切黏度。其中, ∞ 表示 ODPa 与 4,4'-ODA 合成的 PAA 溶液表观剪切黏度太大, 采用 NDJ-1 型旋转黏度计不能读数。由表 2 可知, 苄基团的引入可显著降低 PAA 溶液的表观剪切黏度, 这是由于刚性联苯苄基团庞大的空间体积限制了 CPI 链的紧密堆积, 减弱了链间的相互作用, 有利于 NMP 溶剂的渗透与溶解。

表 2 列出了四种 CPI 薄膜的拉伸强度、拉伸模量和断裂伸长率。4,4'-ODA, BAFL 与 ODPa 聚合所得 CPI 薄膜的拉伸强度和拉伸模量最高, 分别为 94.9 MPa 和 3.0 GPa。3,4'-ODA, BAFL 与 ODPa 聚合所得 CPI 薄膜的断裂伸长率最高, 为 10.5%。

2.3 CPI 的热性能

对 CPI 薄膜进行 DMTA 测试, 其 $\tan \delta$ 曲线如图 2 所示。图 2 中, $\tan \delta$ 曲线的峰值对应 CPI 的玻璃化转变温度 (T_g)。

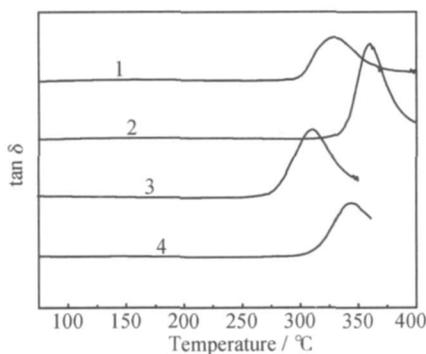
图 2 CPI 薄膜的 $\tan \delta$ 曲线Fig. 2 The $\tan \delta$ curves of CPI films

表 3 列出了 CPI 薄膜的特征温度。由表 3 可知, BAFL 基 CPI 的玻璃化转变温度 (T_g) 和热稳定性均较好。其中, No. 2 的 T_g 最高, 达到 360 °C。

由图 3 可知, 四个 CPI 的 TGA 曲线基本重合。表 3 中 $T_{5\%}$ 和 $T_{10\%}$ 分别表示 CPI 失重为 5% 和 10% 时对应的温度; Char yield 表示 CPI 在 700 °C 时的残余

质量分数。氮气气氛中 5% 的失重温度全部在 518 °C 以上, 10% 的失重温度全部在 537 °C 以上, 700 °C 时树脂的残余质量分数达到或超过 66%。可见, BAFL 基 CPI 具有十分优良的热性能。这是由于苄取代基的稠环结构使其在高温下可以保持优良的稳定性, 同时苄基刚性的链段结构使其在高温下运动困难所致。

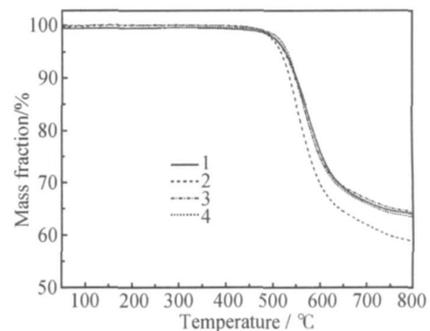


图 3 CPI 薄膜的 TGA 谱图

Fig. 3 TGA of CPI films

表 3 CPI 薄膜的热性能

Table 3 Thermal properties of CPI films

No	T_g / °C	$T_{5\%}$ / °C	$T_{10\%}$ / °C	Char yield / %
1	331	528	551	67
2	360	518	537	66
3	311	526	548	67
4	342	533	551	66

2.4 CPI 的黏结性能

将部分酰亚胺化的 CPI 薄膜置于两个不锈钢片之间, 采用 GB7124-86 标准制备单搭接黏结件, 并测试其室温及高温下的拉伸剪切强度。

图 4 表示四种 CPI 的室温拉伸剪切强度 (LSS)。一般来说, 具有刚性分子结构的聚酰亚胺不适宜用做胶黏剂, 虽然引入 BAFL 会显著提高 CPI 分子链的刚性, 但苄基庞大的自由体积以及稠环结构可增大分子链间的距离, 降低其熔融黏度, 提高熔融流动性, 故可很好浸润黏结表面, 提高黏结强度。由图 4 可见, 四种 CPI 均具有较高的室温拉伸剪切强度。其中, 3,4'-ODA, BAFL 与 ODPa 共聚所得 CPI 的 LSS 最高, 达到 19.2 MPa。

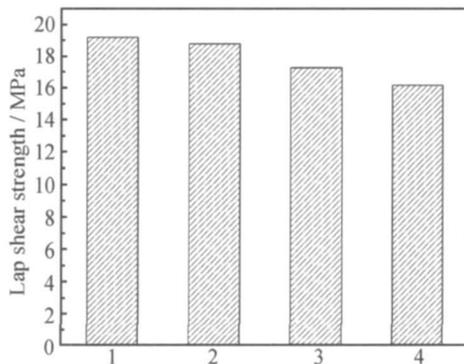


图 4 四种 CPI 的室温拉伸剪切强度

Fig. 4 LSS of four CPIs at room temperature

图 5 表示 3, 4'-ODA, BAFL 与 ODA 共聚所得 CPI 的高温拉伸剪切强度, 测试温度分别为室温 (25 °C), 100, 150, 200 °C 和 250 °C。将黏结件在测试实验机上随加热炉一起升温, 升至一定温度后在该温度下恒温 15min, 之后开始测试。由图可见, 含芴 CPI 具有较好的高温黏结性能, 在 250 °C 的测试温度下, 其拉伸剪切强度仍然达到 13.4MPa, 仅比室温下的降低 30.2%。此种含芴 CPI 可用做耐高温胶黏剂。

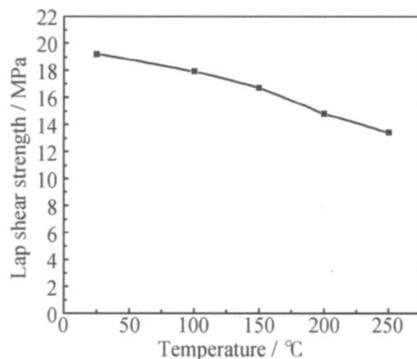


图 5 CPI 的高温拉伸剪切强度

Fig. 5 LSS of CPI at high temperature

3 结论

(1) 含芴 CPI 薄膜具有较好的拉伸性能和热性能。BAFL, 3, 4'-ODA 与 ODA 共聚所得 CPI 薄膜的拉伸性能最好, 拉伸强度、拉伸模量和断裂伸长率分别为 90.7MPa, 3.0GPa 和 10.5%。

(2) BAFL, 4, 4'-ODA 与 ODA 共聚所得 CPI 薄膜的 T_g 值最高, 达到 360 °C。

(3) 四种部分酰亚胺化的 CPI 薄膜均具有较高的黏结强度, 采用 3, 4'-ODA, BAFL 与 ODA 共聚所得 CPI 薄膜的室温拉伸剪切强度最高, 达到 19.2MPa; 250 °C 时 LSS 仍然可达 13.4MPa, 仅比室温下降低 30.2%。由此可见, 含芴 CPI 可用做耐高温的胶黏剂。

参考文献

- [1] SUN Hong-jie, HUO Ha-tao, NIE Hao, et al. Phenylethynyl terminated oligoimides derived from 3, 3', 4, 4'-diphenylsulfonetetracarboxylic dianhydride and their adhesive properties[J]. *European Polymer Journal*, 2009, 45(4): 1169-1178.
- [2] 范琳, 陈建升, 胡爱军, 等. 高性能聚酰亚胺材料的研究进展[J]. *材料工程*, 2007, (增刊 1): 160-163.
- [3] MOUSA G, RAOUFA. Synthesis of soluble and thermally stable polyimides from unsymmetrical diamine containing 2, 4, 5-triaryl imidazole pendent group[J]. *European Polymer Journal*, 2009, 45(6): 1681-1688.
- [4] LI Zhuo, LIU Jin-gang, GAO Zhi-qi, et al. Organo-soluble and transparent polyimides containing phenylphosphine oxide and trifluoromethyl moiety: Synthesis and characterization[J]. *European Polymer Journal*, 2009, 45(4): 1139-1148.
- [5] REDDY D S, CHOU Chia-hung, SHU Ching-fong, et al. Synthesis and characterization of soluble poly(ether imide)s based on 2, 2'-bis(4-aminophenoxy)-9, 9'-spirobifluorene[J]. *Polymer*, 2003, 44: 557-563.
- [6] HU Zhi-qiang, LI Shan-jun, ZHANG Chu-hua. Synthesis and properties of polyamide imides containing fluorenyl cardo structure[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 106: 2494-2501.
- [7] SAEED M B, ZHAN Mao-sheng. Adhesive strength of partially imidized thermoplastic polyimide films in bonded joints[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2007, 27: 9-19.
- [8] LIU Hong-bo, SIMONE C D, KATIYAR P S, et al. Adhesive properties of low-viscosity phenylethynyl (PE) end-capped co-oligoimides and co-oligoimide blends[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2005, 25(3): 219-226.

收稿日期: 2009-04-20; 修订日期: 2009-08-10

作者简介: 安颢媛(1980—), 女, 博士研究生, 现从事聚酰亚胺方面研究工作, 联系地址: 北京航空航天大学材料科学与工程学院(100191), E-mail: anhaoyuan@sohu.com