

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 Hao-yuan, ZHAN Ma-sheng, 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 19.2 MPa, 250℃ 仍然可达 13.4 MPa。

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: T Q323.7 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'-oxydiphthalicanhydride(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 amino-phenoxy)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 19.2 MPa and 13.4 MPa 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), CaH_2 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, 1374 cm^{-1} 和 744 cm^{-1} 左右均出现了较强的吸收峰, 分别对应酰亚胺环中 $\text{C}=\text{O}$ 的不对称伸展吸收峰、 $\text{C}=\text{O}$ 的对称伸展吸收峰、 $\text{C}-\text{N}$ 的伸展吸收峰和酰亚胺环的弯曲振动吸收峰; 图 1 中, 3100~3500 cm^{-1} 范围内未出现对应 PAA 中氢键 ($\text{O}-\text{H}$) 的宽吸收峰, 表明 350℃时酰亚胺化已完全。

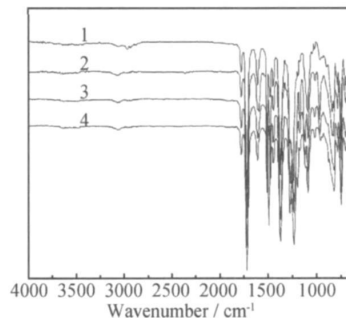


图 1 四种共聚酰亚胺薄膜的红外光谱

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 viscosity ^a / (mPa·s)	PAA apparent viscosity ^b / (mPa·s)	Tensile strength/ MPa	Tensile modulus/ GPa	Elongation at break/ %
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 94.9MPa 和 3.0GPa。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 tanδ 曲线如图 2 所示。图 2 中,tanδ 曲线的峰值对应 CPI 的玻璃化转变温度(T_g)。

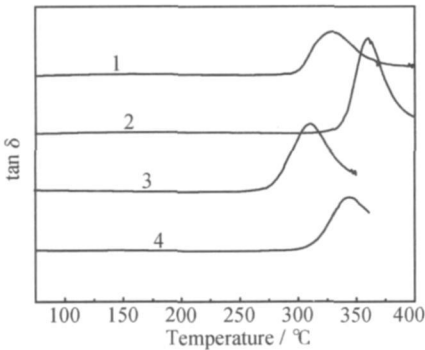


图 2 CPI 薄膜的 tanδ 曲线
Fig. 2 The tanδ curves of CPI films

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℃。

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℃时的残余

质量分数。氮气气氛中 5% 的失重温度全部在 518℃以上,10% 的失重温度全部在 537℃以上,700℃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。

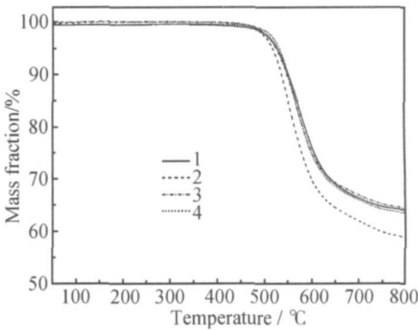


图 3 CPI 薄膜的 TGA 谱图
Fig. 3 TGA of CPI films

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 19.2MPa。

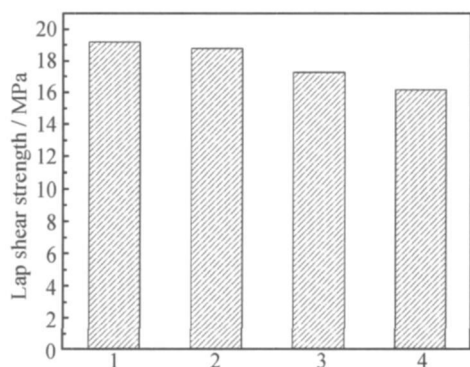


图4 四种 CPI 的室温拉伸剪切强度

Fig. 4 LSS of four CPIs at room temperature

图5表示3,4'-ODA, BAFL与ODPA共聚所得CPI的高温拉伸剪切强度,测试温度分别为室温(25℃),100,150,200℃和250℃。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℃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。

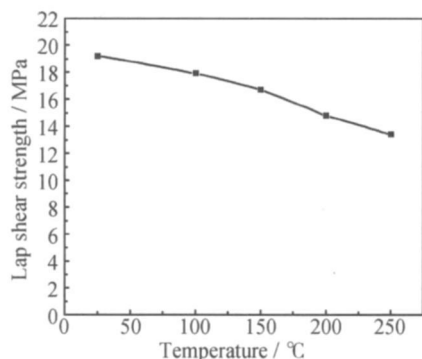


图5 CPI 的高温拉伸剪切强度

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ODPA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ODPA共聚所得CPI薄膜的 T_g 值最高,达到360℃。

(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ODPA共聚所得CPI薄膜的室温拉伸剪切强度最高,达到19.2MPa;250℃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 Hai-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, RAOUF A. 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. Organosoluble 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 Chun-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