

缩合聚酰亚胺 BTDA-ODA 的热力学及热稳定性研究

宋永吉^{1,2*} 孟霜鹤² 王复东² 孙彩霞² 谭志诚²

(¹北京石油化工学院化工系 北京 102600 ²中国科学院大连化学物理研究所 大连 116023)

摘 要 由 3, 3', 4, 4'-二苯甲酮四酸二酐(benzophenone-3, 3', 4, 4'-tetracarboxylic acid dianhydride, 简称 BTDA), 和 4, 4'-二氨基二苯醚(4, 4'-diaminodiphenyl ether 简称 ODA)缩合制备了聚酰亚胺 BTDA-ODA 样品, 通过低温量热的方法研究了其热容及低温热稳定性, 同时由热容数据计算了以标准状态(298.15 K)为基准的, 在 80 K 到 400 K 温度范围内的热力学数据。通过热分析的方法(TG, DSC)研究了其高温热稳定性和热分解特性。

关键词 聚酰亚胺 热力学 热分析 热稳定性 低温量热

Experimental Study on the Thermodynamics and Thermal Stability of Polyimide BTDA-ODA

Song Yongji^{a,b},

(^aSchool of Chemical and Material Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102600)

Meng Shuanghe^b, Wang Fudong^b, Sun Caixia^b, Tan Zhicheng^b

(^bThermochemistry Laboratory, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023)

Abstract In the present study polyimide BTDA-ODA sample was prepared by polycondensation or step-growth polymerization method. Its low temperature heat capacities were measured by an adiabatic calorimeter in the temperature range between 80 K and 400 K. No thermal anomaly was found in this temperature range. A DSC experiment was conducted in the temperature region from 373 K to 673 K. There was no phase change in this temperature range except a glass transition at 420.16 K and an elasto-viscous transition at 564.38 K. BTDA-ODA started to decompose at 673 K and the peak temperature was at ca. 773 K.

Key words Polyimide, Thermodynamics, Thermal analysis, Thermal stability, Calorimetry

聚酰亚胺是一类多杂环聚合物的总称, 自从 20 世纪 50 年代被发现以来, 文献已报道了数百种具有不同结构和分子形态的聚酰亚胺类聚合物, 这些聚合物具有不同的物理、化学和力学性能^[1-3]。聚酰亚胺类化合物在高温环境下具有优良的热稳定性, 它们最初被用于电器的高温绝缘, 现在已经广泛应用于电子、电机、航空航天、军事武器及民用品中。

尽管人们已经发现了许多类耐高温聚合物, 但是聚酰亚胺类聚合物之所以继续受到人们的重视, 是因为它具有独一无二的综合性能, 如热稳定性、化学和溶剂稳定性、优良的力学性能、价格合理、易于加工成型等。不象其它的耐高温聚合物, 聚酰亚胺类聚合物可以通过几种路径由一些价格低廉的单体来合成。通过选择初始合成原料, 人们可以得到特定性能要求的聚酰亚胺类化合物, 比如, 通过选择特定的反应物, 可以使聚酰亚胺的玻璃化温度、晶体溶化温度、热氧化稳

定性、硬度、介电常数、热膨胀系数、化学稳定性、力学性能等控制在一定的范围之内。

本文以 3, 3', 4, 4'-二苯甲酮四酸二酐和 4, 4'-二氨基二苯醚为原料, 以吡啶为溶剂, 通过缩合制备了聚酰亚胺 BTDA-ODA 样品。通过低温量热的方法研究了其热容及低温热稳定性, 通过热分析的方法 (TG, DSC) 研究了其高温热稳定性和热分解特性。

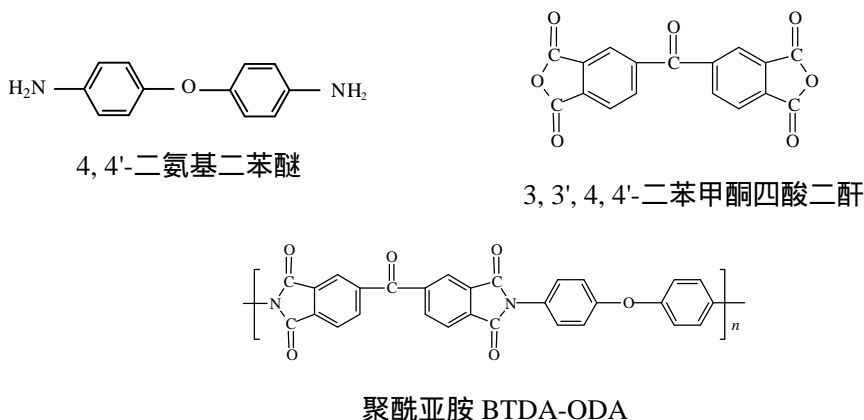
1 实验部分

1.1 试剂

实验所用试剂 3, 3', 4, 4'-二苯甲酮四酸二酐、4, 4'-二氨基二苯醚及吡啶均为分析纯。

1.2 样品制备

将一定量的 4, 4'-二氨基二苯醚溶于吡啶溶剂中, 然后加入等物质的量的 3, 3', 4, 4'-二苯甲酮四酸二酐, 在室温下搅拌 1h, 此时生成聚酰胺酸, 然后加热至 413 K, 恒温 4h, 使其亚胺化后生成聚酰亚胺 BTDA-ODA。将液固分离, 将固体物在常温下干燥后即得所需样品。其结构式分别为:



2.3 低温量热、TG 及 DSC 实验研究

实验用一精密低温绝热量热计来测定样品的热容, 有关此量热计及测试方法的详细原理请参考有关文献^[4,5], 在此仅做一简要介绍。所用的绝热量热计为逐次加热及温度平衡的量热计, 量热计的样品池为一容积约 6mL, 镀金的银质圆柱小盒, 小盒内置一 Y 形翅片以提高传热速率。样品池盖用密封胶与池体密封, 盖上中心有一紫铜毛细管用于对样品池抽真空和充氮气, 以便使样品内样品具有良好的导热性。样品池充完氮气后, 将毛细管口切断并用锡焊封口。

样品池悬挂于内绝热屏中心, 而内绝热屏又悬挂于外绝热屏之中, 然后将整套组件悬挂于一高真空池内 (真空度为 $1.0 \times 10^{-5} \sim 1.0 \times 10^{-6}$ MPa)。样品池与内绝热屏及内外绝热屏之间的温差用两组热电堆来测量, 所得的信号通过一 PID 系统用于控制对内、外绝热屏的加热, 使内、外绝热屏的温度尽可能与样品池保持一致, 以减少热损失。对样品池的加热及温度的测量完全由一计算机自动完成。本量热计采用两种国际规定的标准物质 α -三氧化铝和正庚烷进行热容标定, 其精度为 $\pm 0.1\%$, 与美国国家科技研究院的标准数据相比较, 误差在 $\pm 0.2\%$ 。

实验中, 测定低温热容所用的样品量为 1.1515 g, 测定的温区范围为 80~400K。

以 DSC 和 TG 实验研究了样品的高温热稳定性及热分解特性。热重实验采用日本岛津的 DT-20B 热重仪, 使用样品量为 9.40 mg, 升温速率为 10 K/min, 实验气氛为氮气。扫描量热实验采用美国 Perkin-Elmer 公司的 7 系列热分析系统, 样品量为 10.44 mg, 加热速率为 10.0 K/min。

2 实验结果及讨论

2.1 热容

本文在 80~400K 的温度范围内, 测定了样品在两种不同的冷却速率下的热容, 一次的冷却速率为 0.1 K/min, 另一次的冷却速率为 10.0 K/min。实验结果表明, 冷却速率对样品的热容值没有产生影响, 在这段温度区间内, 样品的热容没有异常现象出现。这说明 BTDA-ODA 在 80~400K 的温度范围内热性能是稳定的。图 1 列出了其中一次的实验结果。

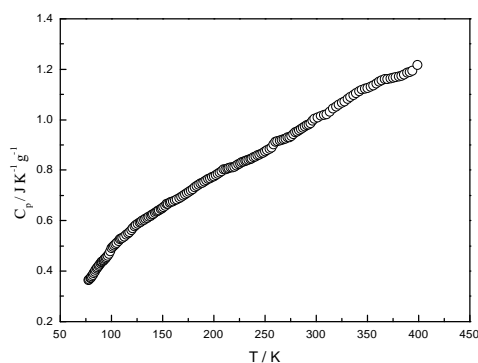


图 1 聚酰亚胺 BTDA-ODA 的热容

Fig. 1 Heat capacity of polyimide BTDA-ODA

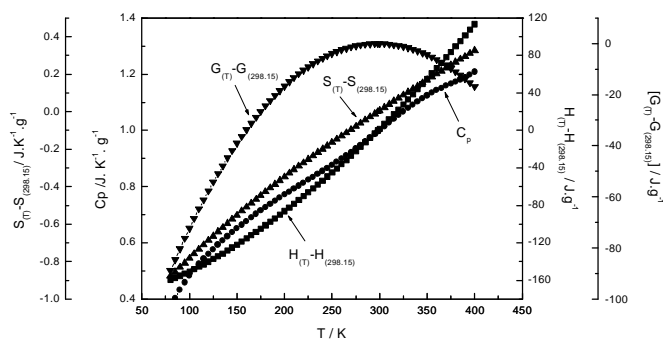


图 2 聚酰亚胺 BTDA-ODA 的热力学函数

Fig.2 Thermal function of polyimide BTDA-ODA

2.2 热力学数据

用多项式方程来回归聚酰亚胺 BTDA-ODA 热容实验数据, 得到如下多项式方程:

$$C_p = 0.851 + 0.337X + 0.0746X^2 + 0.243X^3 - 0.147X^4 - 0.402X^5 + 9.107 \times 10^{-4}X^6 + 0.247X^7$$

其中, 折合温度 $X = (T - 238) / 160$, 折合温度的定义为 $X = [T - (T_2 + T_1)/2] / [(T_2 - T_1)/2]$,

其中 T_1 和 T_2 为实验的起始和中止温度, 一般取整数。本实验中 T_1 和 T_2 分别为 78 K 和 398 K。

由此方程和热力学函数式, 可计算出^[6]聚酰亚胺 BTDA-ODA 在 80~400 K 温度范围内, 以标准状态 (298.15 K) 为基准的热力学函数数据, 结果如图 2 所示。

2.3 热稳定性及热分解

为了研究 BTDA-ODA 在高温条件下的热稳定性和热分解特性, 本文对样品进行了差示扫描量热 (DSC) 和热重 (TG) 实验, 图 3 和图 4 分别是实验结果。

从 DSC 实验结果 (图 3) 可以看出, BTDA-ODA 在 373~673 K 的温度范围内, 没有熔化峰也没有热分解, 其热性能是稳定的, 但有一个玻璃态转变和一个弹粘态转变。玻璃化转变温度为 420.16 K, 它起始于 398.71 K, 结束于 438.46 K, 相应的热容变化为 0.068 J/g·K。弹粘态转化温度为 564.38 K, 相应的热容变化为 0.824 J/g·K, 它起始于 529.33 K, 结束于 600.16 K。

图 4 是 BTDA-ODA 样品的热重 (TG) 和微分热重 (DTG) 曲线, 很明显, 此聚酰亚胺在 673 K

以下是稳定的(在氮气气氛中), 此温度与文献报道过的另一种聚酰亚胺类聚合物——Polypyromellitimide^[7]的分解温度相比要低约 40 K。BTDA-ODA 在 673 K 开始分解, 分解峰温度约为 773 K。从微分热重(DTG)曲线上还可以看出在 323 K 处有一明显小峰, 它是由于样品吸收少量水造成的。

上述实验结果表明, 聚酰亚胺 BTDA-ODA 不但在高温环境中具有优良的热稳定性, 而且在低达 80 K 的情况下也有较好的低温稳定性, 在不高于 673 K 的情况下, 此高分子聚合物可以安全地使用。

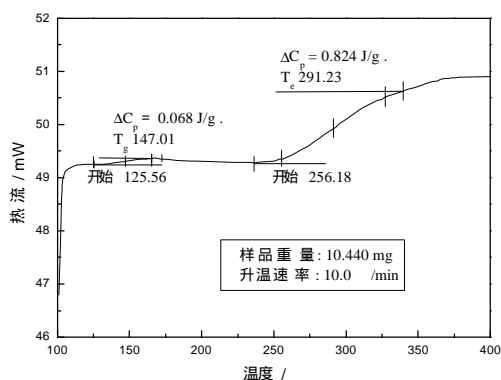


图 3 聚酰亚胺 BTDA-ODA 的扫描量热实验结果

Fig.3 DSC experiment result of polyimide BTDA-ODA

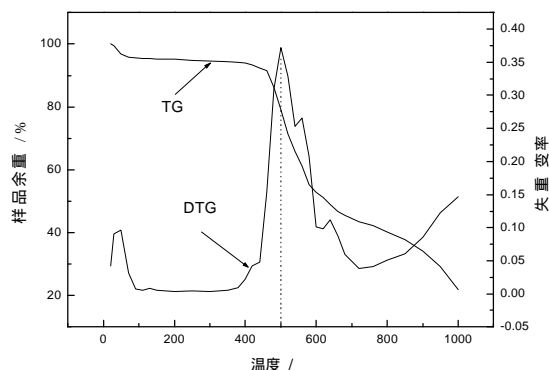


图 4 聚酰亚胺 BTDA-ODA 热重的实验结果

Fig.4 TG experiment result of polyimide BTDA-ODA

3 结语

聚酰亚胺 BTDA-ODA 在高温和低温环境中都是热稳定性优良的高分子聚合物。从 80~673 K 的温度范围内, 除了在 420.16 K 和 564.38 K 有一个玻璃化转变和一个弹粘态转变外, 聚酰亚胺 BTDA-ODA 没有相变和其它热异常。聚酰亚胺 BTDA-ODA 从约 673 K 开始分解, 分解峰温度约为 773 K。

参考文献

- [1] Bessonov M I, Koton M M, Kuoyavtsev V V et al. Polyimides, Plenum Publishing Co., New York, 1987.
- [2] Critchley J P, Knight G J, Wright W W. Heat Resistant Polymers, Plenum Press, New York, 1983.
- [3] Weber W D, Gupta M R. Recent advances in polyimide science and technology, Society of Plastics Engineers, Inc., Poughkeepsie, New York, 1987.
- [4] Tan Z C, Zhou L X, Chen S X et al. Scientia Sinica (Series B), 1983, 26:1014~1026.
- [5] Tan Z C, Sun G Y, Sun Y et al. J. Thermal Anal., 1995, 45:59~67.
- [6] 薛斌, 谭志诚, 陆世维 等. 化学学报, 1999, 57:881~885.
- [7] Wu X M, Tan Z C, Meng S M et al. Thermochimica Acta, 2000, 359(2):103~107.