

*p*PDA/ODA-PMDA 嵌段共聚酰亚胺薄膜的聚集态结构

翟燕^{1,2}, 朱蓉琪¹, 顾宜¹

(1. 四川大学高分子科学与工程学院, 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065;
2. 太原工业学院, 太原 030008)

摘要 通过控制 2 个组分的序列长度, 制备了 *p*PDA(对苯二胺)/ODA(4,4'-二氨基二苯醚)-PMDA(均苯四羧酸二酐)嵌段共聚酰亚胺(b-PI). 采用偏光显微镜(PLM)、广角 X 射线衍射(WAXD)、透射电子显微镜(TEM)和力学性能测试研究了 b-PI 薄膜的聚集态结构. 结果表明, 所有 b-PI 薄膜均可结晶, 生成微晶或不完善的小球晶. 刚性棒状的 *p*PDA-PMDA 分子链段发生相分离, 形成晶核, 半刚性的 ODA-PMDA 分子链以 *p*PDA-PMDA 为晶核进行晶粒生长. 在结晶过程中, 晶核数目取决于 *p*PDA/ODA 比值及 *p*PDA-PMDA(PP)链段长度, 而晶粒尺寸依赖于 ODA-PMDA 链段(PO)的运动能力. 通过调节二元胺的比例及 2 个嵌段组分的序列长度, 可以对薄膜的聚集态结构实现可控制备, 从而达到对性能的控制.

关键词 嵌段共聚酰亚胺; 聚集态; 结晶

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)07-1449-05

在均聚酰亚胺中引入刚性酰亚胺链段制备的共聚酰亚胺具有较为优异的性能. 如在 ODA(4,4'-二氨基二苯醚)-BPDA(聚酰亚胺)中引入刚性分子链 *p*PDA(对苯二胺)-BPDA 制备的 *p*PDA/ODA-BPDA 无规共聚酰亚胺^[1]; 在 BPDA-*p*PDA 聚酰亚胺中引入刚性分子链 PMDA-*p*PDA 制备的 PMDA/BPDA-*p*PDA 无规共聚聚酰亚胺^[2~5]; 在 aBPDA(2,2',3,3'-联苯四羧酸二酐)-*p*PDA 聚酰亚胺中引入刚性分子链制备的 aBPDA/sBPDA-*p*PDA 无规共聚聚酰亚胺等^[6~8]. 迄今为止, 所报道的共聚酰亚胺大部分是无规共聚酰亚胺, 嵌段共聚酰亚胺涉及的较少. Yang 等^[9]将 *p*PDA-PMDA 刚性链段引入 BZD(联苯二胺)-PMDA(均苯四羧酸二酐)聚酰亚胺中制备了 BZD/*p*PDA-PMDA 嵌段共聚酰亚胺, 其热稳定性、结晶度及机械强度均高于无规共聚酰亚胺. 在均聚 BPDA-OTOL(3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐-联苯甲胺)中引入刚性链 BPDA-*p*PDA, 其力学性能和热性能均得到提高^[10,11]. Oishi 等^[12]和 Yamamoto 等^[13]将 *p*PDA-PMDA 刚性链段引入 ODA-PMDA 聚酰亚胺中, 通过控制加料顺序获得了 *p*PDA/ODA-PMDA 嵌段共聚酰亚胺, 随着 *p*PDA 含量的增加, 薄膜模量增加, 但与无规共聚物的性能没有明显差别.

目前嵌段共聚酰亚胺的研究主要集中于性能随配料的变化或者是与无规共聚酰亚胺进行对比, 而且共聚酰亚胺的制备大多数是采用加料顺序进行控制, 这样只能保证一个组分的序列长度, 而另一个组分的序列长度则是随机的, 不能精确控制. 本文通过严格控制嵌段组分的序列长度, 从配比和各组分的序列长度系统性地研究了薄膜的聚集态结构, 从而达到对薄膜性能的控制.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

N-甲基吡咯烷酮(NMP), 化学纯, 上海群力化学试剂厂产品, 经分子筛减压蒸馏后使用; 均苯四羧酸二酐(PMDA), 上海合成树脂研究所提供, 升华后使用; 4,4'-二氨基二苯醚(ODA), 上海合成树

收稿日期: 2008-11-26.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 50433010)资助.

联系人简介: 顾宜, 男, 教授, 主要从事耐热性高分子、热固性聚合物、树脂基复合材料及功能性高分子材料研究.

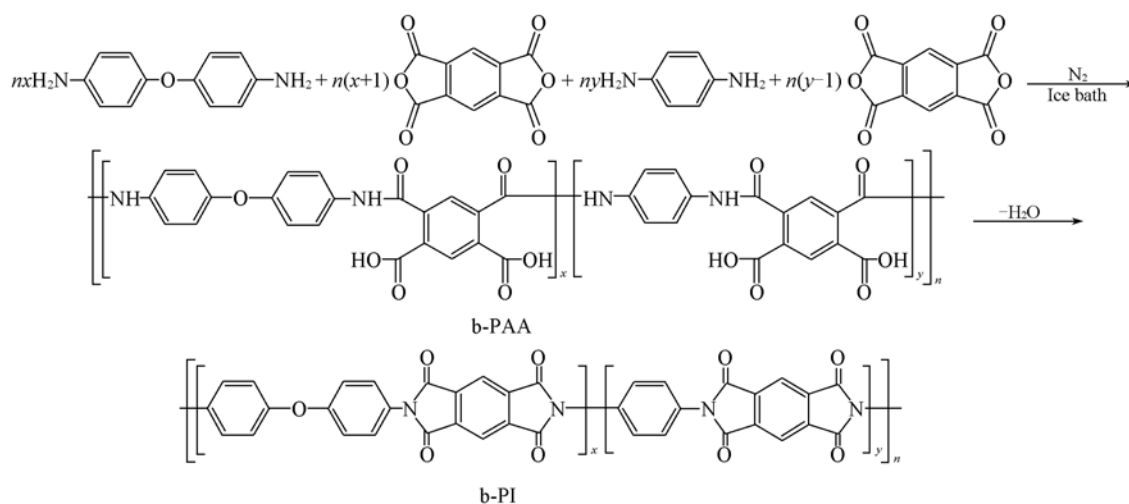
E-mail: guyi@scu.edu.cn

脂研究所提供,用乙醇重结晶后,在 N_2 气保护下抽真空干燥后使用;对苯二胺(*p*PDA),上海五联化工厂产品,使用前升华处理.

广角 X 射线衍射仪(X'-Pert-MPD, Philip),偏光显微镜(Leica, DMLP),透射电子显微镜,万能材料试验机(Instron 4320).

1.2 *p*PDA/ODA-PMDA 嵌段共聚型聚酰胺酸的合成

按照二胺总量和二酐的摩尔比为 1:1,在三口烧瓶中加入 ODA 和 NMP,搅拌使 ODA 溶于 NMP,然后按计量比分批加入 PMDA, $n(\text{ODA}):n(\text{PMDA}) = x:(x+1)$ (x 指重复单元数),在冰浴和 N_2 气保护条件下,搅拌 12 h,得到以酐封端的 ODA-PMDA 型酰胺酸预聚物.在另一只三口烧瓶中加入 *p*PDA 和 NMP,搅拌使 *p*PDA 溶于 NMP,然后按计量比加入 PMDA, $n(\text{pPDA}):n(\text{PMDA}) = y:(y-1)$ (y 为重复单元数),在冰浴和 N_2 气保护下搅拌 12 h,得到以胺封端的 *p*PDA-PMDA 型酰胺酸预聚物.将两种预聚物混合,继续在冰浴和 N_2 气保护下,搅拌 12 h,得到 10% 固含量的黄色透明嵌段共聚酰胺酸(*b*-PAA)溶液.反应式如 Scheme 1 所示.



Scheme 1 Syntheses of *b*-PAA and *b*-PI

1.3 *p*PDA/ODA-PMDA 嵌段共聚酰亚胺薄膜的制备

用 150 μm 厚度的刮刀将 *b*-PAA 溶液均匀铺覆在玻璃板上,然后置于烘箱中阶段性升温,在 50 $^{\circ}\text{C}/30 \text{ min}$, 80 $^{\circ}\text{C}/30 \text{ min}$, 200 $^{\circ}\text{C}/1 \text{ h}$, 300 $^{\circ}\text{C}/1 \text{ h}$ 条件下制备 *p*PDA/ODA-PMDA 嵌段共聚酰亚胺(*b*-PI)薄膜. *b*-PI 结构式如 Scheme 1, ODA-PMDA (PO) 链段长度用单体重单元数 x 表示, *p*PDA-PMDA (PP) 链段长度用单体重单元数 y 表示.表 1 列出了各种 *b*-PI 两嵌段组分的序列长度.

Table 1 Tensile properties of *b*-PI films

Sample	$n(\text{ODA}):$ $n(\text{pPDA})$	$n(\text{pPDA}):$ $n(\text{PMDA})$	$n(\text{ODA}):$ $n(\text{PMDA})$	$y(\text{PP})$	$x(\text{PO})$	$[\eta]/$ ($\text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$)	G'/MPa	G''/GPa	Ultimate elongation(%)
b1-PI	9:1	5:4	45:46	5	45	3.58	118.9	2.294	22.7
b2-PI	8:2	5:4	20:21	5	20	3.53	122.0	2.369	15.5
b3-PI	7:3	5:4	11:12	5	11	3.68	143.2	2.973	14.4
b4-PI	6:4	5:4	7:8	5	7	3.62	161.0	3.013	12.6
b5-PI	7:3	3:2	7:8	3	7	3.71	134.9	2.517	16.0
b6-PI	7:3	7:6	16:17	7	16	3.56	138.2	2.726	15.9
b7-PI	7:3	9:8	21:22	9	21	3.59	130.4	2.497	16.1

PP: PMDA-*p*PDA segment; PO: PMDA-ODA segment; x : number of PP repeating units; y : number of PO repeating units; G' : tensile strength; G'' : tensile module.

2 结果与讨论

2.1 二胺比对嵌段共聚酰亚胺薄膜聚集态结构的影响

在刚性 PP 链段长度相同的条件下,改变 ODA 与 *p*PDA 的摩尔比,半柔性 PO 链段长度随之变化,

2 种胺的摩尔比对薄膜聚集态结构的影响实际上就是 PO 链段长度的变化对薄膜聚集态结构的影响. 图 1 为 PP 链段重复结构单元数均为 5, PO 链段重复单元数不同的 b-PI 薄膜的偏光显微镜照片.

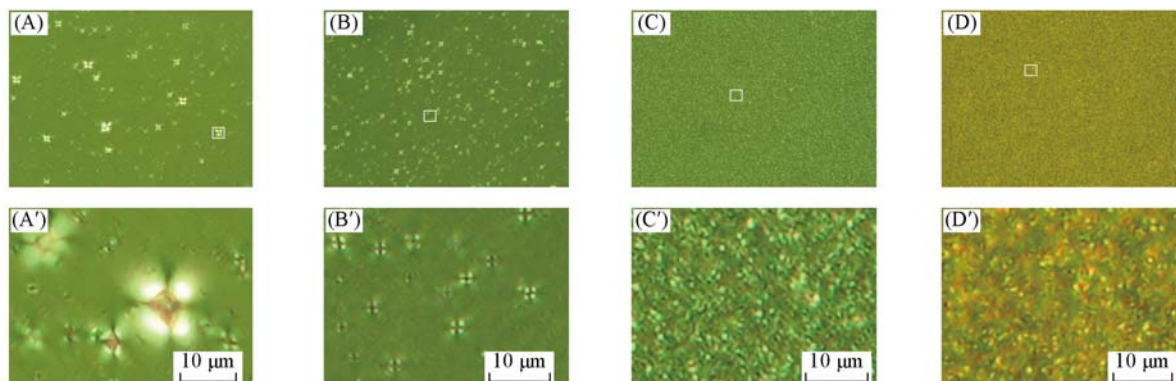


Fig. 1 PLM of b-PI (different ratio of diamines) films

$y = 5$. (A) b1-PI, $x = 45$; (B) b2-PI, $x = 20$; (C) b3-PI, $x = 11$; (D) b4-PI, $x = 7$.
(A'), (B'), (C'), (D') Local magnification of b1-PI, b2-PI, b3-PI and b4-PI.

所有的照片都出现双折射现象, 并在 b1-PI 和 b2-PI 的照片中观察到较明显的黑十字消光的球形形貌, 表明薄膜发生了结晶. 此结论通过透射电子显微镜观察也可得到证实. 图 2 为 PP 链段的重复结构单元数为 5 的嵌段共聚物 b3-PI 薄膜的结晶形态, 晶粒尺寸为 $0.8 \sim 1 \mu\text{m}$, 这与偏光显微镜[图 1 (C)]所观察到的晶粒尺寸接近; 晶粒的形状完全类似于球晶生长的初级阶段. 与 b1-PI 和 b2-PI 比较, b3-PI 中含有更多的刚性二胺 *p*PDA, 而 ODA-PMDA 分子链段的运动能力受刚性 *p*PDA-PMDA 分子链段的牵制, 因此结晶很不完善.

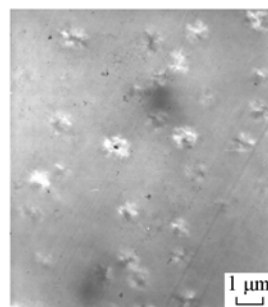


Fig. 2 TEM image of b3-PI film

从图 1 可以看出, 随着 $n(\text{ODA}):n(\text{pPDA})$ 摩尔比的减小, PO 链段长度缩短, 晶粒数目增多, 尺寸减小. 当 PO 链段重复结构单元数为 45 和 20 时, 薄膜中晶粒尺寸分别为 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 和 $1 \sim 2 \mu\text{m}$; 当 PO 链段重复结构单元数为 11 和 7 时, 薄膜中晶粒尺寸分别为 $0.8 \sim 1 \mu\text{m}$ 和 $0.5 \sim 0.9 \mu\text{m}$, 均为细小的晶粒. PO 链段长度的改变引起晶粒尺寸和数目大幅度的变化, 这可能与 PP 和 PO 两种链段的结晶性相关. 刚性 PP 分子链结构比 PO 分子链结构规整, 易于有序排列, 因此先发生结晶, 形成晶核; 而 PO 分子链含有—O—键, 具有一定的柔顺性, 运动能力强, 容易向晶核扩散, 并以 PP 为晶核进行晶粒生长. 随着 $n(\text{ODA}):n(\text{pPDA})$ 从 9:1 变为 8:2, 7:3, 6:4, *p*PDA 含量逐渐增大, PP 分子链段数目增多, 即晶核数目增多, 同时 ODA 含量逐渐减小, PO 分子链长度缩短. 越来越短的 PO 分子链段的运动能力受到 PP 分子链段的牵制而减弱, 不容易向晶体生长前沿扩散, 导致晶粒尺寸减小. 从图 3 可以看出, 随着 *p*PDA 含量的增加, X 射线衍射峰强度增大, 峰形更加尖锐, 半峰宽减小, 说明在 b-PI 中, *p*PDA 含量越大, 分子链排列的有序程度增加. 表 1 中的数据也进一步证实了这一点. 随着 *p*PDA 含量的增大, 拉伸强度和弹性模量升高, 断裂伸长率略有下降. 可见, PO 链段重复单元数小于 20 时, 有利于 b-PI 薄膜形成微晶, 从而使力学性能得到提高.

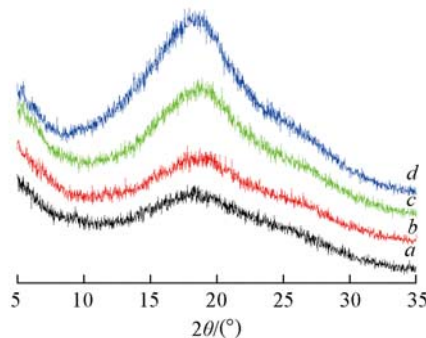


Fig. 3 WAXD patterns of b-PI (different ratio of diamines) films

a. b1-PI; b. b2-PI; c. b3-PI; d. b4-PI.

2.2 *p*PDA-PMDA 链段长度对嵌段共聚酰亚胺薄膜聚集态结构的影响

在相同 $n(\text{ODA}):n(\text{pPDA})$ 情况下, 改变 PP 链段长度, PO 链段长度也会随之改变. 图 4 为

$n(\text{ODA}):n(\text{pPDA})=7:3$, PO 与 PP 链段长度均不相同的 b-PI 的偏光显微镜照片. 刚性 PP 链段重复结构单元数越多, PO 链段重复结构单元数也越多. 当 PP 链段重复结构单元数由 3 增加到 5, 7, 9 时, PO 链段重复结构单元数也相应增加, 分别为 7, 11, 16, 21[图 4(A), (B), (C), (D)], 晶粒数目逐渐减少, 晶粒尺寸逐渐增大, 分别为 0.5, 0.8~1, 1~1.2 和 1.2~1.5 μm . 这是由于随着 PP 链段长度的增加, 嵌段共聚物中 PP 链段的数量减少, 晶核数目减少; 但由于相对柔性的较长 PO 链段的运动能力增强, 分子链更容易向晶体生长前沿扩散, 即以 PMDA-pPDA 为晶核进行晶粒生长, 因此晶粒尺寸逐渐增大, 并在图 4(D) 中观察到不明显且尺寸很小的黑十字消光的球晶形貌.

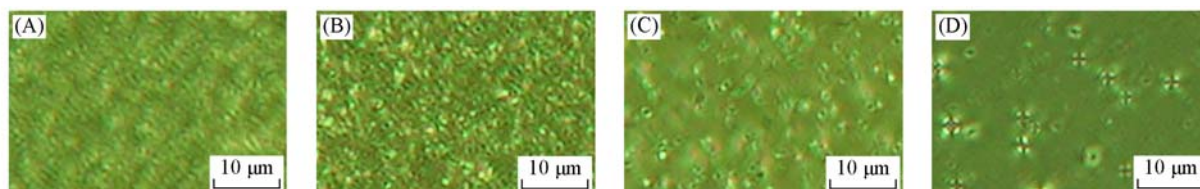


Fig. 4 PLM of b-PI (different length of pPDA-PMDA segment) films

(A) b5-PI; (B) b3-PI; (C) b6-PI; (D) b7-PI.

图 5 为 $n(\text{ODA}):n(\text{pPDA})=7:3$ 时, 随 PP 链段和 PO 链段长度变化的嵌段共聚物的 WAXD 图. 从图 5 谱线 b 可以看出, PP 链段的重复结构单元数为 5 时, X 射线衍射峰强度最高, 峰形较尖锐, 说明其分子链排列的有序程度最高. 随着 PO 链段重复结构单元数的增加, X 射线衍射峰强度逐渐减弱, 峰形更加弥散, 说明分子链排列的有序程度下降, 这与晶粒数目减少的结果相吻合. 当 PP 链段重复结构单元数为 3 时(图 5 谱线 a), X 衍射峰强度较小, 峰形也较为弥散, 分子链排列的有序程度较低, 这与图 4(A) 的偏光显微镜照片中出现的晶粒尺寸较小的结果是一致的. 因此, 具有 5 个重复结构单元的 PP 链段比 3 个重复结构单元的 PP 链段制备的 b-PI 薄膜的有序程度更高.

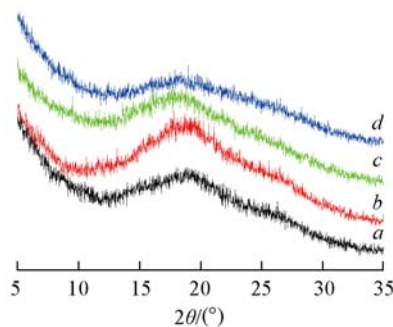


Fig. 5 WAXD patterns of b-PI (different length of pPDA-PMDA segment) films

a. b5-PI; b. b3-PI; c. b6-PI; d. b7-PI.

表 1 中 b3-PI, b5-PI, b6-PI, b7-PI 的力学性能数据分别为 PO 链段重复结构单元数为 7, 11, 16, 21 的嵌段共聚物薄膜的拉伸性能. 随着 PO 链段重复结构单元数的增加, b3-PI, b6-PI, b7-PI 薄膜的拉伸强度和弹性模量呈减小趋势, 这与 WAXD 和 PLM 的变化规律完全吻合. 而 b5-PI 薄膜的拉伸强度和弹性模量小于 b3-PI 薄膜, 这可能是由于 b5-PI 薄膜中形成的分子链有序排列程度较低所致. 随 PO 链段长度的改变, 断裂伸长率没有明显变化, 为 15% 左右.

3 结 论

在半刚性 ODA-PMDA 聚酰亚胺主链中引入刚性分子链段 pPDA-PMDA, 通过控制 2 个链段的序列长度制备了 pPDA/ODA-PMDA 嵌段共聚酰亚胺 b-PI, 所有 b-PI 薄膜均产生结晶, 生成微晶或不完善的小球晶. 首先是刚性棒状的 pPDA-PMDA 分子链段发生相分离, 形成晶核, 然后半刚性的 ODA-PMDA 分子链段以 pPDA-PMDA 为晶核进行晶体生长. 在结晶过程中, 晶核数目取决于二元胺 pPDA 与 ODA 的摩尔比和 pPDA-PMDA (PP) 链段长度, 而晶粒尺寸依赖于 ODA-PMDA (PO) 链段的运动能力. PO 链段越短, PP 分子链段对其牵制作用增强, PO 链段运动能力下降, 不容易向晶核扩散, 使晶粒尺寸减小. 在刚性 pPDA-PMDA (PP) 链段长度相同的条件下, 随着 ODA/pPDA 比值的减小, 晶核数目增多, 晶粒尺寸减小; 在相同 $n(\text{ODA}):n(\text{pPDA})$ 情况下, PO 链段越长, 晶核数目减少, 晶粒尺寸逐渐增大, 形成不完善的小球晶. 因此通过调节二元胺的比例及 2 个嵌段组分的序列长度, 可以对薄膜的聚集结构实现可控制备, 从而达到对性能的控制.

参 考 文 献

- [1] Numata S. , Kinjo N. , Makino D. . Polymer Eng. Sci. [J] , 1988 , **28** : 906—911
- [2] Inoue H. , Sasaki Y. , Ogawa T. . J. Appl. Polym. Sci. [J] , 1996 , **62** : 2303—2310
- [3] Ree M. , Shin T. J. , Park Y. H. , *et al.* . J. Polym. Sci. , Part B: Polym. Phys. [J] , 1998 , **36** : 1261—1273
- [4] Ree M. , Park Y. H. , Kim K. , *et al.* . Polymer[J] , 1997 , **38** : 6333—6345
- [5] Chung H. , Jang W. , Hwang J. , *et al.* . J. Polym. Sci. , Part B: Polym. Phys. [J] , 2001 , **39** : 796—810
- [6] Kochi M. , Uruji T. , Iizuka T. , *et al.* . J. Polym. Sci. , Part C[J] , 1987 , **25** : 441—446
- [7] Kochi M. , Yonezawa T. , Mita I. , *et al.* . Advances in Polyimide Science and Technology[M] , Lancaster: Technomic Publishing Co. , 1993 : 375—382
- [8] Hasegawa M. , Sensui N. , Shindo Y. , *et al.* . Macromolecules[J] , 1999 , **32** : 387—396
- [9] Yang C. P. , Hsiao S. H. . J. Appl. Polym. Sci. [J] , 1986 , **31** : 979—995
- [10] Shen D. , Wu Z. , Liu J. , *et al.* . Polym. Polym. Compos. [J] , 1994 , **2** : 149—156
- [11] Wu T. M. , Chvalun S. , Blackwell J. , *et al.* . Polymer[J] , 1995 , **36** : 2123—2131
- [12] Oishi Y. , Itoya K. , Kakimoto M. , *et al.* . Kobunshi Ronbunshu[J] , 1990 , **47** : 353—361
- [13] Yamamoto Y. , Kitahashi M. , Etoh S. , *et al.* . Polymer Reprints[J] , 1987 , **36** : 2534—2540

Morphology of *p*PDA/ODA-PMDA Block CopolymerZHAI Yan^{1,2}, ZHU Rong-Qi¹, GU Yi^{1*}

(1. State Key Laboratory of Polymeric Materials Engineering, College of Polymer Science & Engineering,
Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China)

Abstract *p*PDA/ODA-PMDA block copolymers (b-PIs) with different segment length of two components were prepared. Morphology and properties of their films were investigated by polarizing microscope (PLM), wide-angle X-ray diffraction (WAXD), transmission electron microscope (TEM) and tensile test. Measured results show all films of b-PI are crystalline. At first, phase separation of rigid segment of *p*PDA-PMDA takes place, forming nuclei. Then, semi-rigid segment of ODA-PMDA grows around the nuclei and forms small and imperfect grains. The number of nuclei is dependent of the ratio between *p*PDA and ODA and segment length of *p*PDA-PMDA (PP), while the size of grains is depended on the movability of ODA-PMDA (PO) segment. Morphology and properties of films can be controlled by changing the ratio of dianhydrides and segment length of two components.

Keywords *p*PDA/ODA-PMDA block copolymer; Morphology; Crystalline

(Ed. : W, Z)