

聚酰亚胺薄膜的制备及其结构与性能分析 ——推荐一个高分子化学综合实验

宋艳江, 潘庆华, 祁盼盼, 涂旋, 沈旭康, 羊海棠*

杭州师范大学材料与化学化工学院, 有机硅化学及材料技术教育部重点实验室, 浙江省有机硅材料技术重点实验室, 杭州 311121

摘要: 实验选择多种芳香族二胺和二酐单体, 通过溶液聚合的方法合成二元或多元结构的聚酰胺酸溶液, 后经溶液流延及热亚胺化处理制得相应结构的聚酰亚胺薄膜。通过对聚酰胺酸和聚酰亚胺结构、性能的测试与表征, 探究不同单体、组成等因素对聚酰亚胺性能的影响。本实验密切衔接产业实践, 实验步骤与产业研究开发过程相一致, 在促进学生深入理解高分子材料结构与性能关系的同时, 可激发学生的创新创业思维, 培养学生分析、解决实际工程问题和项目开发的能力。

关键词: 聚酰亚胺; 结构; 性能; 综合实验

中图分类号: G64; O6

Preparation, Structure and Properties of Polyimide Films: A Comprehensive Experiment of Polymer Chemistry

Yanjiang Song, Qinghua Pan, Panpan Qi, Xuan Tu, Xukang Shen, Haitang Yang *

Key Laboratory of Organosilicon Material Technology, Zhejiang Province, Key Laboratory of Organosilicon Chemistry and Material Technology, Ministry of Education, College of Material Chemistry and Chemical Engineering, Hangzhou Normal University, Hangzhou 311121, China.

Abstract: Various aromatic diamines and dianhydride monomers were selected to synthesize binary or multi-structured polyamide acid solutions by solution polymerization, and the corresponding structured polyimide films were prepared by solution casting and thermal amination. The effects of different monomers, compositions, and other factors on the properties of polyimide were explored by testing and characterizing the structures and properties of polyamide acid (PAA) and polyimide (PI). This experiment is based on industrial practice, which is consistent with the process of industrial research and development. Encouraging students to deeply understand the relationship between the structure and performance of polymer materials can stimulate their innovative thinking and cultivate their ability to analyze and solve practical engineering problems.

Key Words: Polyimide; Structure; Property; Comprehensive experiment

高分子化学实验是高分子材料专业必修的一门实验课程, 是继高分子化学课程后学生接触到的第一门专业性实践课程。而目前多数高校的高分子化学实验项目仍着重于聚合物合成方法的认识、理解与操作上, 综合、设计性实验项目数较少, 学生在高分子材料结构与性能关系上仍停留在理论

收稿: 2023-02-20; 录用: 2023-06-21; 网络发表: 2023-06-29

*通讯作者, Email: yhaitang@126.com

基金资助: 杭州师范大学攀登工程项目(化学一流学科建设); 杭州师范大学教改项目(2022)

认知层面^[1]。在新工科背景下,开发基于产业背景的综合性实验项目,有助于学生对实验项目的理解,激发学生的专业学习兴趣,初步培养学生理论联系实际,综合利用所学专业知识与技能,分析问题、制订方案、探索科学规律,最终解决工程问题的能力^[2-5]。

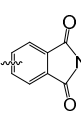
聚酰亚胺(PI)是高分子材料中性能最优异的特种工程塑料之一,具有突出的耐高低温性能,可在 $-200-300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间长期使用,即使在 $-269\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的液态氮中仍能保持良好的韧性;具有良好的电气绝缘性能,介电强度为 $100-300\text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$,介电常数在3.4左右,介电损耗仅0.004-0.007;同时还具有优异的力学性能、尺寸稳定性和耐候性等,其模塑料拉伸强度可达 100 MPa ,弹性模量也在 3 GPa 以上,而其拉伸薄膜或纤维产品则具有更高的强度和模量;其热膨胀系数也低至 $10^{-5}\text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 。PI因其突出的综合性能成为国防军工、电子信息等科技前沿重点开发的战略性材料之一,以其开发的薄膜、塑料、纤维、涂料、先进复合材料等产品已被广泛应用于航空、航天、机械、激光、微电子、光伏等领域。其中薄膜则是其最重要的产品形式之一,主要应用于电子、信息领域,并被认为是“没有聚酰亚胺就不会有今天的微电子技术”^[6]。但近年来随着各领域技术的高速发展,对承载技术的各类材料也提出了更高的要求,聚酰亚胺也因其突出的性能及可设计性而备受期待。

同济大学王晓岗等^[7]及哈尔滨工业大学李欣等^[8]分别设计了基于刚性结构单体对PI薄膜性能影响的综合实验和高温形状记忆的PI合成综合实验。两个实验项目在培养学生综合实践能力的同时,有助于深化学生对专业的认知与理解,但在设计性及学生自主学习方面有一定欠缺。本实验也以聚酰亚胺为实验对象,备选多种二胺和二酐单体,引导学生通过文献的阅读自主选择某一实验主题,设计实验体系,先采用溶液聚合的方法合成几种二元或多元结构的聚酰胺酸,然后经过溶液流延和热亚胺化制得相应结构的聚酰亚胺薄膜,最后通过对聚酰胺酸及聚酰亚胺的测试与表征分析单体结构与聚酰亚胺性能之间的关系,并探讨其科学规律。

1 实验目的

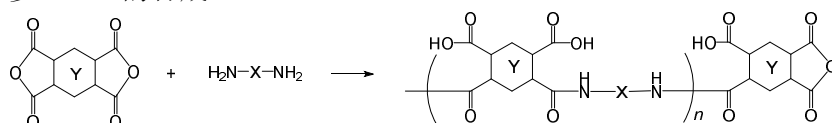
- (1) 了解聚酰亚胺的结构特征和性能特点,并通过文献查阅了解其研究现状。
- (2) 掌握聚酰亚胺薄膜制备的一般步骤和操作方法。
- (3) 了解红外光谱仪、热重分析仪、差示扫描量热仪、动态热机械分析仪等仪器在高分子材料研究中的应用。
- (4) 学习借助实验数据总结归纳高分子材料制备、结构与性能之间的相互影响关系。

2 实验原理

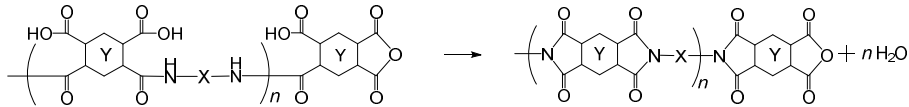
聚酰亚胺(PI)通常是指主链上含有酰亚胺环()结构的一类聚合物,其中又以含有酞酰亚胺结构()的最为重要^[6]。PI主要可由二元胺和二元酐经两步反应得到。首先二胺和二元酐单体在极性溶剂,如二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMAc)、四氢呋喃(THF)/甲醇混合溶液、N-甲基吡咯烷酮(NMP)等溶剂中进行低温预聚,得到聚酰亚胺的前驱体——可溶性聚酰胺酸(PAA);然后经过化学亚胺化或热亚胺化的方法得到PI。

聚酰亚胺的合成反应机理如下。

第一步: PAA的合成。



第二步：PAA的亚胺化。



其中—x—可以为：等；其中Y可以为：等。目前，产业应用较为成熟的二胺、二酐单体可参见表1所示。

表1 实验可选用各类试剂

种类	名称	结构式	分子量	熔点/°C	CAS号
溶剂	<i>N,N'</i> -二甲基乙酰胺 (DMAc)		87.12	—	127-19-5
二胺	对苯二胺		108.14	138–143	106-50-3
	4,4'-二氨基二苯醚		200.24	188–192	101-80-4
	1,3-二(4'-氨基苯氧基)苯		292.33	115–118	2479-46-1
	4,4'-二(4-氨基苯氧基)二苯砜		432.49	195	13080-89-2
	2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]- 1,1,1,3,3,3-六氟丙烷		518.45	159–163	69563-88-8
二酐	1,2,4,5-环己烷四甲酸二酐		224.17	240	2754-41-8
	均苯四甲酸二酐		218.12	283–286	89-32-7
	3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐		294.22	299–305	2420-87-3
	六氟二酐		444.24	244–247	1107-00-2

与所有聚合物一样，PI材料性能优先取决于其合成单体的化学结构^[6,9,10]。通常情况下，选用单体的结构刚性越强，所制备PI材料的耐热性和力学性能越好；所用单体的分子链越柔顺，则所制备PI材料可溶性和可熔融加工性能越好。在PI分子结构中引入具有较强电负性的原子(如氟原子)，降低PI结构的规整性，增加分子间空隙，则可以降低PI中电子和离子的极化率，达到降低材料介电常数的目的，从而使PI满足在高性能电子器件中的应用^[11,12]。此外，PI分子结构中存在大量的苯环，苯环电子云的共轭，在电子给体(二胺)与电子受体(二酐)间易形成电荷转移络合物，从而使材料对光产生吸收，使其带有颜色。如在PI分子结构中引入较大电负性的取代基(如含氟取代基或侧基)，降低PI分子结构中芳香结构的含量，在PI分子结构中引入间位取代结构的二胺或引入非共平面结构则可以减少PI中电荷转移络合物的形成，使所制备的PI材料趋于无色透明，从而使其满足在光伏、LED等领域的应用^[13–15]。

3 实验仪器和试剂

3.1 实验仪器

红外光谱仪(VERTEX 70, 德国BRUKER), 热重分析仪(TG 209 F1, 德国NETZSCH), 动态热机械分析仪(Q-800, 美国TA), 万能材料试验机(UTM4204, 三思纵横), 分析天平, 电动搅拌器, 恒温油浴锅, 鼓风干燥箱, 真空干燥箱等。

3.2 实验试剂

实验试剂主要有非质子性溶剂、芳香族二胺、芳香族二酐, 表1给出了产业应用中比较有代表性的各类试剂, 所用试剂中溶剂为分析纯, 二胺和二酐均为工业纯。

4 实验步骤

4.1 PAA溶液的制备

(1) 按图1所示搭建实验装置, 并根据所选烧瓶的大小确定反应物料总量。反应体系总体积应控制在烧瓶容积的1/3–2/3。

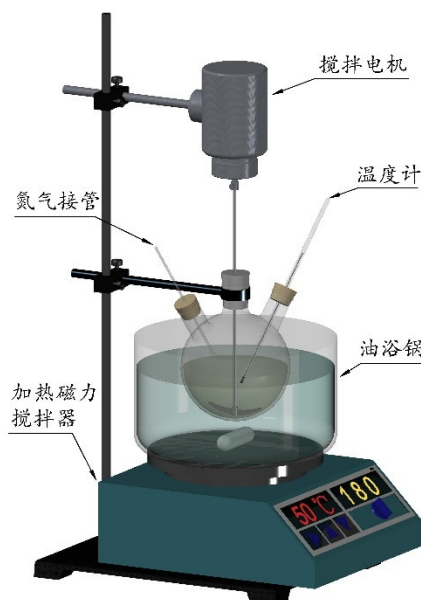


图1 聚酰胺酸(PAA)合成装置示意图

(2) 称取定量的二胺单体置于三口烧瓶中, 并加入适量的溶剂, 打开搅拌, 待二胺完全溶解。

(3) 将与二胺摩尔比为1:1的二酐单体缓慢加入三口瓶中, 通入氮气, 控制反应体系温度在20–60 °C之间, 充分反应2 h后即可得到相应的PAA溶液。PAA溶液的质量浓度应控制在25%–35%之间为宜。

文中试样1和试样2的单体组成见表2。

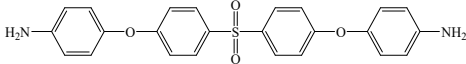
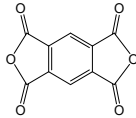
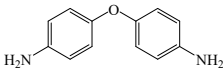
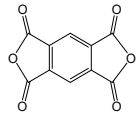
4.2 PAA固体试样的制备

取一定量的PAA溶液缓慢倒入去离子水中, 即可析出白色偏黄的PAA沉淀, 过滤。为能够得到纯净的PAA固体, 所得沉淀必须用丙酮或乙醇浸泡、洗涤多次, 以充分去除沉淀中残留的溶剂。室温晾干, 在60 °C下真空干燥至恒重, 得到PAA固体。

4.3 PAA测试与表征

(1) PAA的热分析。采用热重分析仪或差示扫描量热仪, 在氮气气氛下对PAA进行热行为分析, 确定PAA的热亚胺化温度范围、玻璃化转变温度(T_g)、热分解温度(T_d)及结晶熔融温度(T_m)等。热亚胺化温度可以用来指导PAA的热亚胺化工艺。

表2 试样单体组成

序号	二胺	二酐
试样1		
试样2		

(2) PAA及PI的红外光谱分析。将干燥的PAA固体颗粒或已亚胺化的PI研磨成粉末后,采用全反射(ATR)法进行红外光谱分析,得PAA红外光谱谱图,可用来分析PAA亚胺化前后的结构变化,判断亚胺化的进程。

4.4 PI薄膜的制备

PI薄膜成型包含PAA溶液的涂膜脱溶剂得到PAA凝胶膜及PAA凝胶膜的热亚胺化两个步骤。

(1) 将PAA溶液倒到四边粘贴有适宜厚度的聚酰亚胺高温胶带的洁净玻璃板上,用玻璃棒刮涂,使PAA溶液均匀涂覆于玻璃板表面(如图2所示)。PAA溶液浓度和高温胶带厚度是控制PI薄膜厚度的关键参数。

(2) 将涂覆有PAA溶液的玻璃板水平放置于可程序控温的鼓风干燥箱中。设置干燥箱升温程序(可参考图3),以满足PAA液膜的脱溶剂及亚胺化在不同阶段对温度的要求,确保所得PI薄膜的质量。在脱溶剂阶段(t_0-t_1),为避免溶剂逸出过快在薄膜表面留下气泡,此处升温不宜过快,一般建议 $2-5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,液膜越厚、升温速度越要慢。亚胺化阶段升温(t_1-t_2)可以适当提高升温速度到 $5-10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,其中亚胺化终止温度 T_i 应参考PAA的热失重(TGA)或差示扫描量热法(DSC)分析数据得到。为确保足够的亚胺化程度,一般建议在 T_i 温度下维持 $10-20\text{ min}$ 时间(t_2-t_3),最后关闭温度程序,使PI膜随炉冷却至室温(t_3-t_4)。所得PI薄膜在水中浸泡一段时间可与玻璃板自行分离。

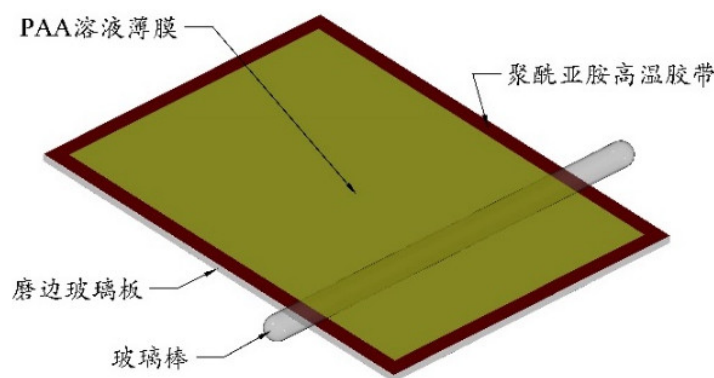


图2 PAA溶液涂膜示意图

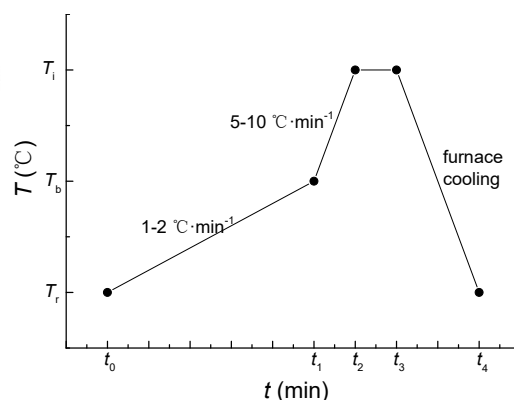


图3 PI薄膜制备温度程序曲线

T_r : 室温; T_b : 溶剂沸点; T_i : PAA亚胺化温度

4.5 PI薄膜的测试与表征

(1) PI薄膜拉伸性能的测试。按国家标准GB/T 1040.3-2006将PI薄膜裁切成宽度 $10-25\text{ mm}$,长度大于 150 mm 的长条试样。采用万能材料试验机测试拉伸强度、拉伸弹性模量和断裂伸长率,测试拉伸速度 $2-10\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

(2) PI薄膜动态热机械性能表征(DMA)。将PI薄膜裁切成5 mm宽, 长度大于30 mm的试样, 采用动态热机械分析仪进行拉伸测试。测试温度范围: 室温–400 °C, 升温速度5 °C·min⁻¹。

(3) PI薄膜透光率及雾度测试。按国家标准GB/T 2410–2008对所制备PI薄膜进行透光率及雾度的测定。

5 结果与讨论

5.1 PAA及PI红外光谱分析

不同物质的分子振动或转动会对特定波长的红外线产生吸收, 因此利用这一原理开发的红外光谱分析方法是研究分子的结构和化学键、表征和鉴别化合物种类的一种重要方法。本实验即可采用红外光谱法来鉴别分析PAA亚胺化前后结构的变化及PI的结构。图4列举了两种不同结构PI的红外光谱谱图, 均可找到归属于苯环的骨架振动吸收峰(1600、1580 cm⁻¹)、羰基特征伸缩振动吸收峰(1715 cm⁻¹)和亚甲基的特征峰(3060、2925、850、1465 cm⁻¹)。亚胺化后酰胺环特征峰(1776、1720、1375、1240 cm⁻¹)。试样1结构中的醚官能团特征峰(芳香醚C–O–C不对称伸缩振动1240 cm⁻¹)和苯环对位取代特征峰(850 cm⁻¹), 明显强于试样2, 试样2结构中的联苯环上的C–C键特征峰(124三取代780 cm⁻¹)和苯环间位取代特征峰(890、715 cm⁻¹)特别明显。对于酰胺酸化和亚胺化的反应过程前后也可以通过红外光谱进行官能团变化的确认, 限于篇幅在此暂不讨论。

5.2 PAA的TGA分析

TGA是在程序控制温度下, 测量物质的质量与温度或时间关系的方法, 质量变化是物质发生物理或化学变化的结果, 因此可以用来辅助分析物质的结构变化。图5是两种不同结构PAA的TGA及微分热重(DTG)分析曲线, 由DTG分析曲线可发现两个试样都有两个明显的失重峰, 其中220 °C左右的即为热亚胺化中放出小分子水的失重峰; 而在500 °C以上的失重峰则为相应PI的热分解失重峰。从DTG曲线还可以得到, 试样2的亚胺化起始温度要低于试样1, 且其亚胺化速度也低于试样1; 试样2的热分解温度(此处指最大热分解速率温度)在630 °C左右, 远高于试样1的540 °C, 这一结果可以从试样单体结构上找到答案。从PAA的亚胺化反应式可知其亚胺化过程中的理论热失重应为:

$$D_G = \frac{2 \times M_{\text{水}}}{M_{\text{二胺}} + M_{\text{二酐}}}, \text{ 分析TGA曲线, 如果试样亚胺化结束后的实际热失重大于 } D_G, \text{ 是因为PAA溶剂}$$

洗涤或干燥不彻底。

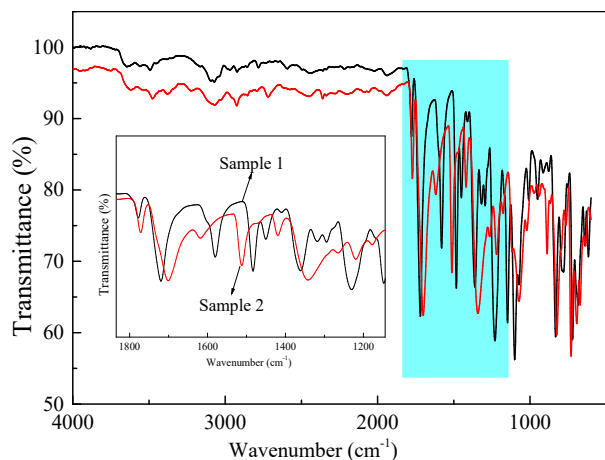


图4 两种结构PI红外光谱谱图

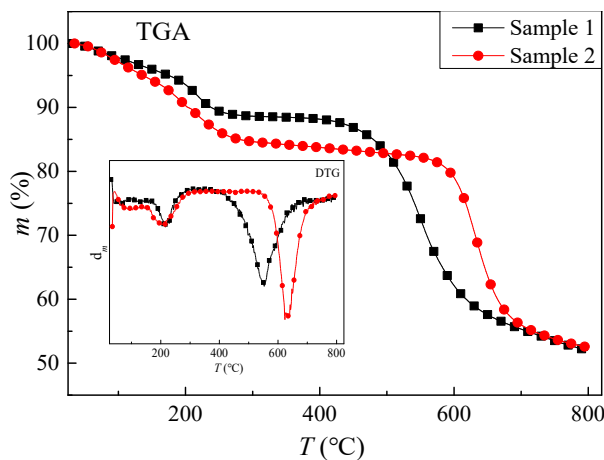


图5 聚酰胺酸(PAA)TGA及DTG分析曲线

5.3 PI薄膜的DMA分析

DMA是一种测量黏弹性材料的力学性能与时间、温度或频率的关系的方法。而高分子材料的动态黏弹行为又与其化学结构、聚集态结构密切相关。图6是两种结构PI薄膜的DMA分析曲线,两个试样的储能模量(G')均随温度的升高而下降,其中试样2的下降速度明显快于试样1,但试样2在更高温度(300 °C)以上仍能保持有一定的刚性,仅在330 °C出现了轻微的转变,这即是该PI的玻璃化转变 T_g 区。而试样1的 G' 在260 °C附近就出现了急剧的下降,存在明显的 T_g ,在275 °C以上试样 G' 即趋于0。DMA分析清楚说明了试样2的耐温等级、低温刚性明显优于试样1,但试样1明显的 T_g 则说明其具有良好的热塑加工性能。两个试样的不同的DMA表现主要取决于其合成单体的结构。

5.4 PI薄膜的力学性能

PI薄膜的拉伸性能测试则可以得到图7所示的应力-应变曲线。由图7可知试样1的拉伸强度低于试样2,但试样2则具有更高的拉伸断裂伸长率。此外分析曲线的斜率(即拉伸弹性模量: $E_t = \frac{\delta_2 - \delta_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}$)则可知试样1具有更好的柔性。这一数据也能够表明试样1的链结构柔性要优于试样2。这一结果对指导PI材料强度、刚性或柔性的设计具有较强的实践指导意义。

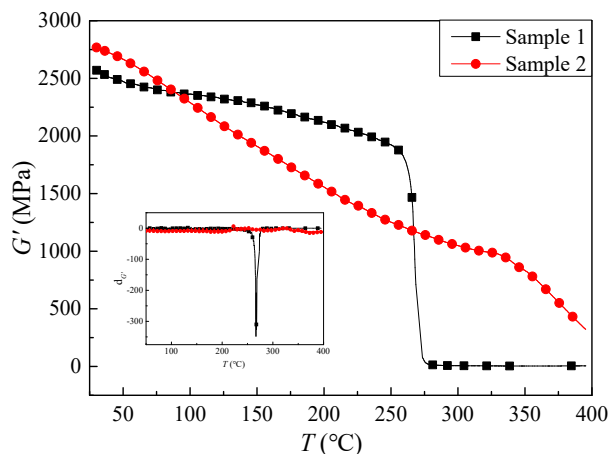


图6 聚酰亚胺(PI)薄膜DMA分析曲线

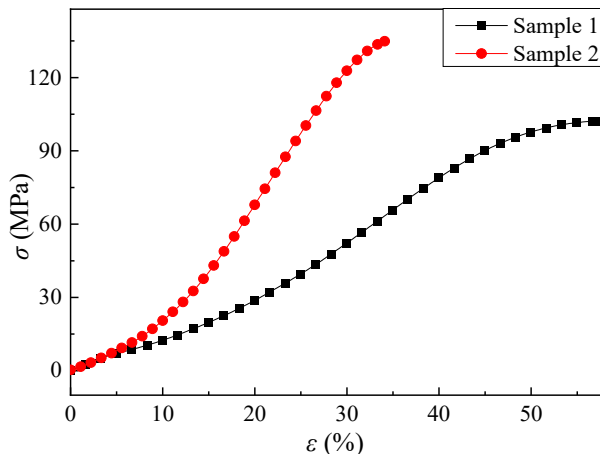


图7 聚酰亚胺(PI)薄膜拉伸应力-应变曲线

6 实验教学设计

本实验涉及聚合物的合成、材料制备、测试与表征等多环节,是高分子专业一项综合性的实验项目,需要学生具备高分子化学、高分子物理、高分子材料成型加工、聚合物表征等相关基础理论知识与实验技能,适合面向高分子专业三(下)或四年级本科生开设。为培养学生项目研究与开发的综合能力,建议进行分组实验,每组4-6人,每组选定一个主题方向在教师指导下自主开展实验探索。

6.1 实验准备

实验指导教师在实验前的讲解中应向学生详细阐述PI的性能特点、PI在高端科技领域的应用现状及不可替代的作用,充分激发学生对PI材料的兴趣。指出PI在应用中仍然存在的不足,结合专业理论知识讲解常用的改进方法和手段,引导学生在实验前进行相关科技文献的查阅。指导学生根据所给单体类别,自选某一个实验主题并设计相应实验计划方案,在与指导教师讨论通过后开展实验。鼓励学生探究其他条件,如反应时间、反应温度、反应物浓度、聚合物分子量、亚胺化温度等因素与PI结构与性能的关系。

6.2 实验开展

为能得到更多的数据以用于分析探索科学规律,每个小组应对选定主题设计4-6个样本开展实验。

6.3 实验报告

实验结束后, 实验小组应对实验数据进行整理分析, 并根据实验现象及结果探讨考察因素与PI材料结构与性能之间的相互影响关系, 并撰写实验报告。指导教师则根据学生的实验过程各环节表现及其实验报告中对结果的分析与理解程度进行考核赋分, 同时做好过程考核评价, 指导教学改革与优化。

6.4 实验注意事项

- (1) 水分会导致二酐单体的水解, 从而影响PAA的合成, 使用完后要及时放入玻璃干燥器储存;
- (2) 空气中的水气也会缩短PAA溶液的储存周期, PAA溶液制备完成后应密封干燥保存, 并及时进行下一步实验;
- (3) PAA液膜的脱溶剂及亚胺化过程设备温度较高, 应确保全过程有人员监管, 确保实验过程的安全。

7 结语

推荐了一个聚酰亚胺薄膜的制备及其结构与性能分析的高分子化学综合实验, 实验涵盖了分子专业项目研究、开发的关键技术环节, 从聚酰胺酸(PAA)的合成, 到聚酰亚胺(PI)薄膜的制备, 再到聚合物PAA及PI的性能与结构表征。实验通过引导学生从合成单体的选择与组合优化出发, 探索单体结构、组成等因素对PI材料性能的影响规律。经过该实验教学的开展, 不仅可强化学生对专业知识的理解, 使学生充分认识理论对实践的指导意义, 激发学生的科研兴趣, 还可提升学生的综合实验技能和分析问题、解决问题的能力, 并实现对学生从事专业项目研究、项目开发的综合实践能力的培养。

参 考 文 献

- [1] 尚成新, 郝俊生, 于海英. 高分子通报, **2022**, No. 9, 139.
- [2] 田月兰, 白利斌, 秦江雷. 高分子通报, **2021**, No. 10, 86.
- [3] 姚明, 姜志国. 化工高等教育, **2021**, 38 (4), 110.
- [4] 吴红菊, 李华静. 教育现代化, **2015**, No. 11, 240.
- [5] 陈立妙, 李亚娟, 周发, 厉江华, 李嘉伟, 刘又年, 黄健涵. 大学化学, **2023**, 38 (3), 119.
- [6] 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, 2012.
- [7] 郑凤, 王晓岗. 大学化学, **2022**, 37 (6), 122.
- [8] 杜昊霖, 朱文慧, 黄海, 李冰, 肖鑫礼, 李欣. 大学化学, **2022**, 37 (5), 110.
- [9] 许晓洲, 刘仪, 何民辉, 莫松, 蓝邦伟, 翟磊, 范琳. 高等学校化学学报, **2021**, 42 (3), 919.
- [10] 王磊, 张锡文, 刘彩召, 张斌, 孙明明, 张绪刚. 中国胶粘剂, **2022**, 31 (4), 6.
- [11] 黄兴文, 朋小康, 刘荣涛, 廖松义, 刘屹东, 闵永刚. 功能材料, **2021**, 52 (5), 5018.
- [12] Li, Y. H.; Sun, G. H.; Zhou, Y.; Liu, G. M.; Wang, J.; Han, S. H. *Prog. Org. Coat.* **2022**, 172, 107103.
- [13] 叶志凤. 高 T_g 无色透明聚酰亚胺材料的制备与性能[硕士学位论文]. 南京: 南京理工大学, 2020.
- [14] 柳敬涵, 徐勇, 赵明, 王瑞雪, 曾立翔. 现代塑料加工应用, **2021**, 33 (5), 55.
- [15] Ni, H. J.; Liu, J. J.; Wang, Z. H.; Yang, S. Y. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, 28, 16.