

http://pmse.scu.edu.cn

## 可溶性联苯型聚酰亚胺的合成及表征

李鹏<sup>1</sup>, 谢洪雪<sup>1</sup>, 毕艳飞<sup>1</sup>, 谢腾腾<sup>1</sup>, 陈阔<sup>1</sup>, 候影飞<sup>1</sup>, 牛青山<sup>2</sup>

(1. 中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室 化学化工学院, 山东 青岛 266580; 2. 深圳大学 高等研究院, 广东 深圳 518060)

**摘要:** 选用3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA)作为二酐单体,同时选用一种带有侧链的3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷(DMMDA)作为二胺单体,采用两步法合成了可溶性的联苯型聚酰亚胺。探讨了单体配比、固含量、反应温度和反应时间等因素对聚酰胺酸黏度的影响,以及化学亚胺化时间对PI亚胺化程度的影响,并确定了聚酰亚胺最佳的合成条件。聚酰胺酸合成过程的最佳单体配比确定为1:1,固含量为12%,反应温度为20℃,反应时间为8h,最优条件下的聚酰胺酸特性黏度为1.88 dL/g;聚酰亚胺合成过程的最佳化学亚胺化时间为24h,在该条件下亚胺化程度为98%。之后,对最优条件下合成的聚酰亚胺进行了一系列的结构和性能表征。结果表明,合成的聚酰亚胺相对分子质量较高(数均分子量( $M_n$ )和重均分子量( $M_w$ )分别为14万和21万)且分布较窄,在保持耐热性能和耐溶剂性能的同时,显著提高了成膜性、溶解性等加工性能,是制备耐溶剂纳滤膜的理想材料。

**关键词:** 聚酰亚胺;可溶性;合成;两步法

**中图分类号:**      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1000-7555(2023)03-000-

聚酰亚胺(PI)是一类综合性能优异的聚合物材料。PI的主链上同时含有芳环和酰亚胺基<sup>[1]</sup>,导致分子链间形成 $\pi$ - $\pi$ 、 $p$ - $\pi$ 等共轭体系,有利于电子在体系内发生极化及电荷转移,因此PI主链结构刚性较强,分子链间也存在较强的相互作用。PI特定的分子结构赋予了它独特而优异的性质,其耐溶剂性强,熔融温度高,还具备优异的力学和电光学性能,因此,在防护涂层的制备、微电子材料领域和车辆工程等方面具有广阔的应用<sup>[2-4]</sup>。

优异的耐温性能是PI最突出的特点之一<sup>[5]</sup>。其中,以对苯二胺合成的联苯型聚酰亚胺为代表,其在600℃以上的高温才会发生分解。另外,PI还具备较好的耐低温性能,甚至在-269℃的低温也不会断裂<sup>[6]</sup>。但同时,由于热分解温度和玻璃化转变温度过高,不利于PI的加工性能,因此可将含醚键、硫醚键的单体引入聚酰亚胺分子结构中,在保证其耐热性能的同时,适当降低其玻璃化转变温度。聚酰亚胺的另一特质是它的力学性能<sup>[7]</sup>,PI的力学性能受多方面因素的影响,如主链结构、PI相对分子

质量及分布情况、制备PI材料的条件和工艺等。除以上性能外,聚酰亚胺的化学稳定性也很好,通常不溶于一般的有机溶剂。但实际生产中,PI过高的化学稳定性常常不利于其加工应用,因此可向PI的主链中引入含柔性基团、引入大体积基团或者不对称分子结构,来改善PI的溶解性能,使其更利于加工。例如Wei等<sup>[8]</sup>利用一种含有柔性侧基的二胺单体亚甲基二苯胺合成了可溶性聚酰亚胺,在制膜常用的溶剂中表现出良好的溶解性,意味着其具有良好的可回收性,并且在长时间过滤过程中具有稳定性。Li等<sup>[9]</sup>选用具有不对称结构的2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑作为二胺单体合成PI,得到了在非质子极性溶剂中表现出良好的溶解度的聚酰亚胺。

联苯型聚酰亚胺由于主链刚性较强,常常表现出不溶不熔的化学特性,不利于聚酰亚胺的加工利用,限制了其在某些领域的应用。本实验从聚合物单体选择出发,选用带有柔性链段的3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷(DMMDA)作为二胺单体,该单体通过1个亚甲基链接2个芳环,亚甲基及对称结

构的存在赋予分子链较好的柔顺性,同时芳环结构又保证了基本的力学和耐热性能。以常用的3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA)作为二酐单体,采用两步法合成溶解性能较好的联苯型聚酰亚胺。通过对聚酰胺酸的黏度进行测定,评价了其相对分子质量变化,并探究了其合成的主要影响因素,对最优条件下合成的聚酰亚胺进行了一系列的结构和性能表征。结果证明,合成的联苯型聚酰亚胺溶解性能较好,因此增强了聚酰亚胺的可加工性,拓宽了它的应用范围。聚酰亚胺的合成路线如图1所示。

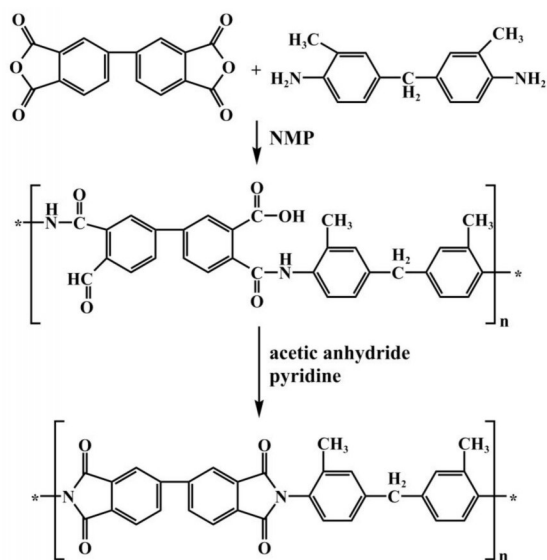


Fig.1 Synthesis of polyimide

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷、N,N-二甲基乙酰胺:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;分子筛4A型:水分 $\leq 1.5\%$ ,上海麦克林生化科技有限公司;1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基亚砷、二氯甲烷、N,N-二甲基甲酰胺、正己烷:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;乙酸酐、吡啶、四氢呋喃、甲醇、丙酮:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

### 1.2 聚酰胺酸(PAA)的合成

量取定量NMP倒入三口烧瓶中,将搅拌转速调至150 r/min,调节 $N_2$ 气流,使 $N_2$ 均匀冒出。然后准确称取定量DMMDA和BPDA粉末,先将DMMDA粉末直接加入三口烧瓶中,同时将BPDA溶于预留的NMP溶剂中。待DMMDA完全溶解后,将BPDA悬浊液分3次加入反应体系中。最后用封口膜密封瓶口,保证装置回路的密闭性。反应一段时间后,

可得到不同条件下的PAA溶液。

### 1.3 聚酰亚胺的合成

将定量的NMP加入反应完成的PAA溶液中,使溶液固含量变为10%。待溶液搅拌均匀后,加入由乙酸酐和吡啶混合而成的亚胺化试剂。反应单体、乙酸酐和吡啶的摩尔比为4.24:4:1。在室温继续搅拌一定时间后,得到PI溶液。

采用单因素变量法,通过改变PI亚胺化时间,考察亚胺化时间对亚胺化程度的影响。加入亚胺化试剂后的不同时间下,取适量PI溶液,均匀地涂覆在玻璃板上,浸入去离子水中进行相转化,得到PI薄膜。PI膜需在水中充分的溶剂置换,然后置于60 $^{\circ}C$ 真空烘箱中,干燥12 h,即可得到亚胺化时间不同的PI膜,装入自封袋中备用。

同时采用热亚胺化的方法制备聚酰亚胺。将反应生成的PAA溶液涂覆在玻璃板上,置于马弗炉中进行热亚胺化。马弗炉的升温程序为:先由室温升至100 $^{\circ}C$ ,然后在100 $^{\circ}C$ ,150 $^{\circ}C$ ,200 $^{\circ}C$ ,250 $^{\circ}C$ 和300 $^{\circ}C$ 分别保持0.5 h,最后升温至350 $^{\circ}C$ ,保持1 h。

### 1.4 测试与表征

**1.4.1 聚酰胺酸特性黏度测定:**采用LAWSON智能科技有限公司的0.4~0.5 mm乌式黏度计对聚合物溶液的黏度进行测定。配置PAA试样浓度固定为0.5 g/dL。在超级恒温水浴中对试样进行黏度测定,测定时的温度为25 $^{\circ}C$ 。

**1.4.2 聚酰亚胺亚胺化程度测定:**采用德国Bruker公司的Vertex7.0型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对聚酰亚胺的亚胺化程度进行表征。ATR模式。PI特征吸收峰的峰面积越大,PI亚胺化程度越高,选1373 $cm^{-1}$ 处PI的酰亚胺环上C—N伸缩振动吸收峰作为特征吸收峰,但由于不同测定试样之间会存在差异,再将1500 $cm^{-1}$ 附近出现的苯环伸缩振动吸收峰作为基准参照<sup>[6]</sup>。一般认为,联苯型聚酰亚胺经350 $^{\circ}C$ 保持1 h的热亚胺化处理后亚胺化完全,将热亚胺化PI的亚胺化程度定为100%,其他条件下的PI以此为基准,计算相应的亚胺化程度<sup>[10]</sup>。

**1.4.3 化学结构表征:**化学结构表征包括红外光谱和核磁分析。其中,红外光谱使用ATR对不同薄膜进行测定。核磁分析采用德国Bruker公司的AV500型400 MHz核磁共振仪进行表征,将PI溶于氘代试剂 $CDCl_3$ 中,测定PI的 $^1H$ -NMR谱。

**1.4.4 相对分子质量及其分布的测试:**使用美国Waters公司的WatersBreeze-2487型凝胶渗透色谱仪(GPC)对PI的相对分子质量及其分布进行测试。

PI 试样需提前 12 h 溶于 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中,测试温度为 25 °C,DMF 流速 1.0 mL/min。

**1.4.5 热稳定性能分析:**包括差示扫描量热分析 (DSC) 和热重分析 (TGA)。使用德国耐驰科学公司的 DSC 214 Polyma 型差示扫描量热仪对 PI 进行 DSC 测定,加热氛围为 N<sub>2</sub>,流速为 60.0 mL/min,升温速率为 10.0 °C/min,温度由室温升至 450 °C。使用瑞士 Mettler Toledo 有限公司的 WCT-D 型热重分析仪对 PI 进行 TG 分析,加热氛围为 N<sub>2</sub>,流速为 60.0 mL/min,升温速率为 10.0 °C/min,温度由室温升至 900 °C。

**1.4.6 溶解性能表征:**PI 在不同溶剂中的溶解性能是评价 PI 化学稳定性和加工性能的重要标准。实验中,称取 0.1 g PI 加入到不同有机溶剂中,溶剂体积为 10 mL。室温静置 24 h 后,观察 PI 在溶剂中的溶解情况。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚酰胺酸合成条件的探索

采用单因素变量法,分别改变二酐和二胺的单体配比、固含量、反应温度和反应时间。将不同反应条件下合成的聚酰胺酸溶液进行黏度测定,考察反应条件对聚酰胺酸相对分子质量的影响,并探究各因素对相对分子质量的作用机理,最终确定合成聚酰胺酸最优的工艺条件。

**2.1.1 单体配比的影响:**单体配比指的是二酐与二胺单体的摩尔比,是影响 PAA 相对分子质量的重要因素。通过改变二酐和二胺的单体配比,制备了不同黏度的 PAA,考察单体比对 PAA 相对分子质量的影响。不同条件下的 PAA 试样黏度测定结果见 Fig.2。单体配比不同时,合成的 PAA 相对分子质量差别非常明显。 $n(\text{BPDA}):n(\text{DMMDA})$  由 0.96 增加到 1.04 时,PAA 黏度呈先增加后减小的趋势,且变化幅度较大。当单体配比为 0.96 时,PAA 黏度较低,仅为 0.45 dL/g,而随着单体配比的增加,PAA 的黏度迅速增加,当单体配比达到等摩尔比时,PAA 黏度达到最大值,特性黏度为 1.15 dL/g。而随着单体配比的进一步增大,PAA 的黏度又发生了显著的下降。这一趋势表明,虽然实际过程可能存在一些客观因素导致实际反应配比偏离等摩尔配比,但这个偏差可以通过规范实验步骤最大程度地避免。因此,最高相对分子质量的 PAA 仍在单体配比为 1:1 时获得,确定其为最优化的单体配比。

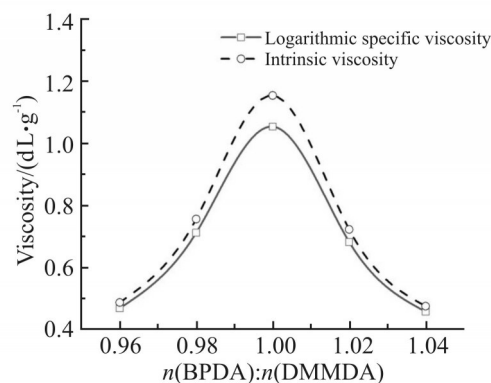


Fig.2 Effect of monomer ratio on viscosity of polyamide acid solution

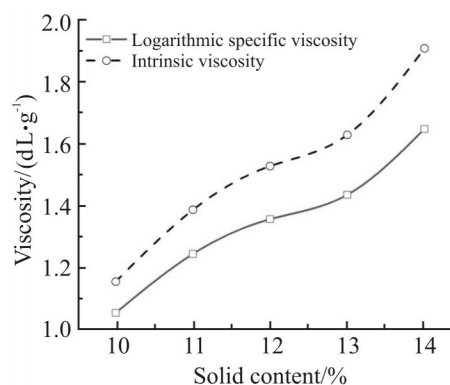


Fig.3 Effect of solid content on viscosity of polyamide acid solution

**2.1.2 固含量的影响:**实验过程中,为了直观地体现单体浓度对反应生成的聚酰胺酸黏度的影响,使用固含量来表示聚酰胺酸溶液的浓度,固含量为二酐和二胺在反应体系中所占的质量比。Fig.3 为不同固含量条件下,PAA 试样的黏度,反应了固含量对 PAA 相对分子质量的影响。实验数据显示,随着固含量由 10% 增大到 14%,PAA 的黏度呈持续增加的趋势。这是因为二酐与二胺的反应是可逆反应,体系中单体浓度的增加有利于反应的正向发生,使 PAA 相对分子质量增大,溶液黏度也随之升高;另外,当固含量较低时,体系内未除尽的水分与单体的摩尔比相对较高,这会增加二酐水解的几率,不利于反应发生。当固含量升高为 12% 时,所得 PAA 试样的特性黏度达到 1.53 dL/g。随着固含量的进一步增大,体系出现了凝胶化现象,也就是俗称的“爬杆”现象,PAA 的表现黏度急剧增加,机械搅拌无法正常运作,不利于后续反应的进行。原因可能是固含量的进一步增大,导致体系中溶剂占比减小,PAA 或体系中的低分子聚合物与溶剂产生氢键作用,形成了具有空间网状结构的凝胶<sup>[11]</sup>。因此,为了后续加工的便利,选择 12% 为最优的固含量条件。



**2.1.3 反应温度的影响:**温度也是影响二酐和二胺反应的重要因素。温度对反应平衡的影响可从两方面考虑。一方面为热力学因素,因为合成PAA的反应是放热反应,当温度升高时,会导致反应逆向发生,不利于合成相对分子质量较高的PAA;另一方面,反应温度也不宜过低,因为温度较低会影响单体的反应活性,体系内单体的扩散速率也会降低,从而导致反应效率降低,使PAA相对分子质量下降,实验中表现为PAA溶液黏度下降,此为动力学因素的影响。设定不同的反应温度,分别为0℃,10℃,20℃,30℃和40℃,保持其他条件不变,合成PAA和PAA溶液黏度随反应温度变化如图4所示。

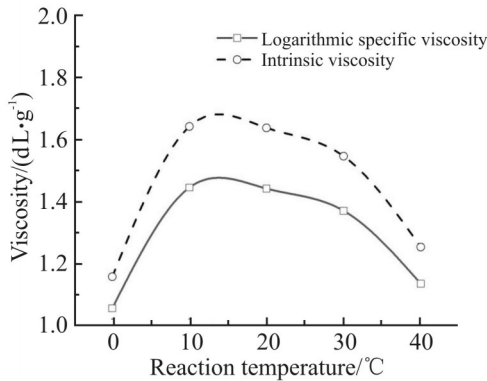


Fig.4 Effect of reaction temperature on viscosity of polyamide acid solution

实验结果表明,PAA的相对分子质量随反应温度的升高,呈现先升高后降低的趋势,在10~20℃之间达到临界点。这说明,当温度小于临界点时,反应体系受动力学因素影响较大,PAA相对分子质量随温度升高而增大;当温度大于临界点时,动力学因素影响减弱,反应体系由热力学因素主导,PAA相对分子质量随温度升高而逐渐降低。但实际生产过程中临界点处的温度范围不易实现,因此选择更接近室温的20℃为最佳反应温度。

**2.1.4 反应时间的影响:**除了以上几个因素外,反应时间也会显著影响聚酰胺酸的相对分子质量。设定不同的反应时间,对不同条件下的聚酰胺酸溶液黏度进行测定,结果如图5所示。

由图可知,当反应时间为8h时,PAA黏度达到最大值,证明此时PAA相对分子质量最高。PAA相对分子质量随反应时间变化的内在机理较为复杂,根据其黏度变化可分为3个阶段进行分析。第1阶段是反应初期,即反应时间由0h到4h之间,在这一阶段,PAA相对分子质量随反应时间的延长迅速

增大,这是因为反应初期单体浓度较高,反应迅速,导致PAA相对分子质量急剧增加;随着时间延长,反应进入第2阶段,此时单体浓度下降,逆反应速度加快,同时二酐还可能会发生部分水解,导致PAA相对分子质量略微下降,但可逆反应仍未达到平衡,会继续正向进行,PAA相对分子质量达到最大值,因此,这一阶段PAA相对分子质量呈现先降低后升高的趋势;最后一个阶段为反应8h之后,在此阶段,PAA相对分子质量随反应时间的进一步延长呈不断起伏的趋势,此时反应已达到相对平衡状态,反应时间的进一步延长不会对PAA相对分子质量产生明显变化。

在实际生产过程中,需要综合考虑各方面因素,所合成的聚酰胺酸相对分子质量既要达到较高水平,也要保证生产效率,反应时间不宜过长,因此选定最佳的反应时间为8h。

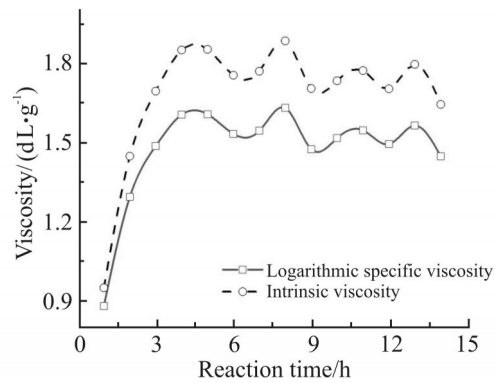


Fig.5 Effect of reaction time on viscosity of polyamide acid solution

## 2.2 聚酰亚胺合成条件的探索

两步法合成的聚酰亚胺性能除受聚酰胺酸相对分子质量影响较大外,聚酰亚胺的亚胺化程度也是非常重要的因素。本节为确定最佳的亚胺化时间,分别测定了不同亚胺化时间下聚酰亚胺的亚胺化程度,实验结果如图6。

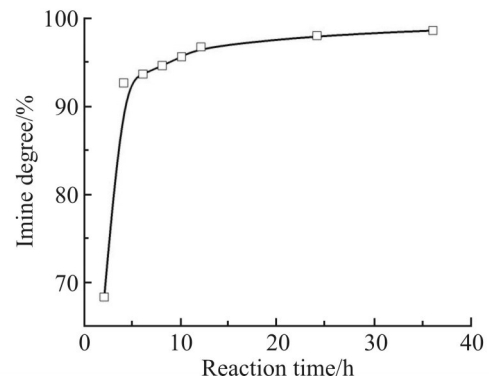


Fig.6 Effect of chemical imidization time on imidization of polyimide

由图可知,随着亚胺化时间的延长,PAA的亚胺化程度始终呈上升的趋势,但上升速率逐渐减小。反应时间由2 h增加到4 h时,亚胺化程度迅速增加,由最初的68.37%升高到92.72%。这一阶段,由于亚胺化试剂加入后,大量的PAA在接触到亚胺化试剂后,迅速发生脱水闭环反应,因此反应速率最高,PAA的亚胺化程度增加最明显。而当反应时间进一步延长时,PAA浓度迅速减小,导致反应速率下降,因此随着时间延长,PAA亚胺化程度增加的幅度逐渐减小。实验中亚胺化程度在24 h时达到98.11%,亚胺化程度较高,再进一步增加12 h的反应时间后,亚胺化程度仅增加0.59%,因此选择24 h为最佳的反应时间。

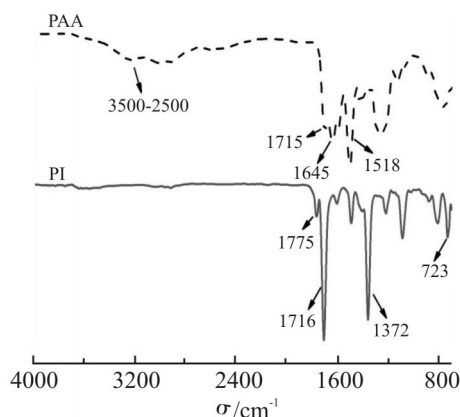


Fig.7 FT-IR spectra of polyamide acid and polyimide

## 2.3 聚酰亚胺的表征与评价

**2.3.1 化学结构表征:**化学结构表征包括红外光谱分析(FT-IR)和核磁共振分析(NMR)。使用FT-IR对聚酰胺酸和聚酰亚胺进行测定,红外光谱图见Fig.7。可以看出,PAA的谱图中,在2500~3500  $\text{cm}^{-1}$ 处出现明显的复合吸收峰,分别是3500~3100  $\text{cm}^{-1}$ 处酰胺基团中仲胺基( $-\text{NH}-$ )的伸缩振动峰、2500~3300

$\text{cm}^{-1}$ 处羧酸的羟基( $-\text{OH}$ )吸收峰。1715  $\text{cm}^{-1}$ 处为羧酸基团中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动吸收峰,1645  $\text{cm}^{-1}$ 处均为酰胺基团中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰,几处特征峰的出现表明成功合成了PAA。PI的红外光谱中,存在明显的PI特征吸收峰:1775  $\text{cm}^{-1}$ 和1716  $\text{cm}^{-1}$ 处为酰亚胺环上羰基( $-\text{C}=\text{O}$ )的伸缩振动峰,1372  $\text{cm}^{-1}$ 处为酰亚胺键( $-\text{C}-\text{N}$ )的伸缩振动峰,723  $\text{cm}^{-1}$ 处为酰亚胺环上羰基( $-\text{C}=\text{O}$ )的弯曲振动峰,同时2500~3500  $\text{cm}^{-1}$ 处 $-\text{NH}-$ 和 $-\text{OH}$ 的复合宽峰峰强明显减弱,表明PAA已基本亚胺化形成PI。

同时,采用NMR对PI结构进行表征,测定的结果如图8所示。Fig.8中各类质子的出峰位置与合成的PI中不同位置的H质子相对应。 $\delta 7.0\sim 8.5$ 范围内的各类特征峰为PI分子骨架中苯环上的质子峰。其中, $\text{H}^1$ 和 $\text{H}^{2+3}$ 对应PI分子单元中二酞单体中苯环贡献的H质子,分别在 $\delta 8.29$ 和 $8.13$ 处出现特征峰; $\text{H}^4$ 和 $\text{H}^{5+6}$ 对应二胺单体苯环中贡献的H质子,分别在 $\delta 7.29$ 和 $7.23$ 处出现吸收峰。另外, $\text{H}^7$ ( $\delta 4.09$ )代表二胺单体中连有2个苯环的H质子;而 $\text{H}^8$ 表示二胺单体中三甲基贡献的H质子,由于数量较多,在 $\delta 2.26$ 处出现峰强较强的吸收峰。

**2.3.2 相对分子质量及其分布:**相对分子质量及分布是评价聚合物最基本的指标,聚合物适中的相对分子质量是保证其材料力学性能和可加工性能的基础。将GPC数据与标准曲线对照,进行数据处理后可得到PI相对分子质量微分分布曲线(如图9)。从图中可以看出,PI的 $M_n$ 约为14万, $M_w$ 约为21万,表明经过前期对聚酰胺酸合成条件及化学亚胺化条件的探索后,在最佳条件下合成的聚酰亚胺已达到了所期望的较高相对分子质量,为实现优异的综合性能奠定了基础;且聚合物分散性指数

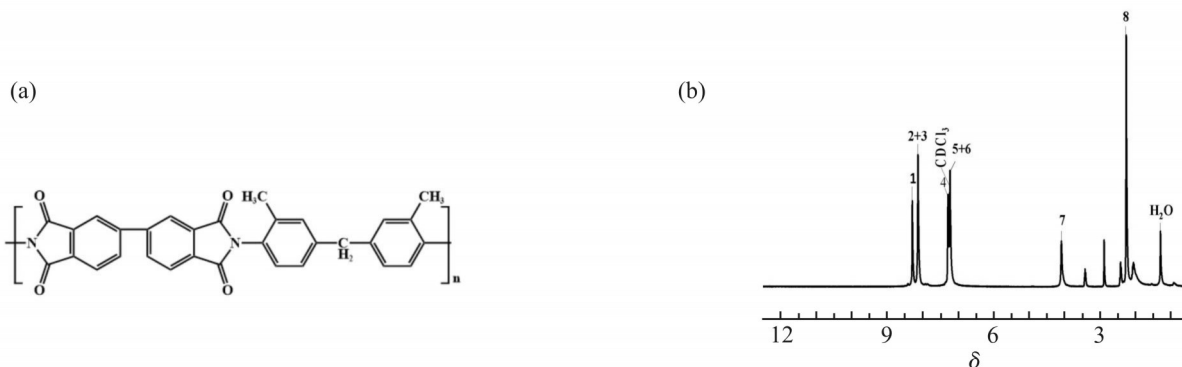


Fig.8 (a) Chemical structure and (b)  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of polyimide

(*PDI*)为 1.52, 而一般由逐步聚合所得的聚合物其值通常在 2.0 左右, 表明所合成的新型联苯型聚酰亚胺具有更窄的分子量分布, 可满足后续制备薄膜的要求。PI 的相对分子质量大小对于最终 PI 膜的结构与性能有较大影响<sup>[12-14]</sup>, 主要是由于 PI 相对分子质量的增加会降低溶剂/非溶剂的交换率, 并影响从瞬时相分离到延迟液-液相分离的相转化。因此, 将形成更密集的 PI 膜。

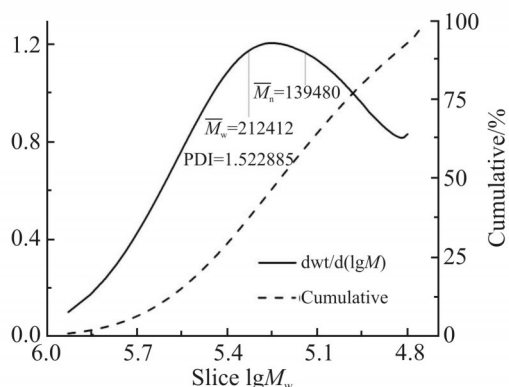


Fig.9 Gel permeation chromatogram of polyimide

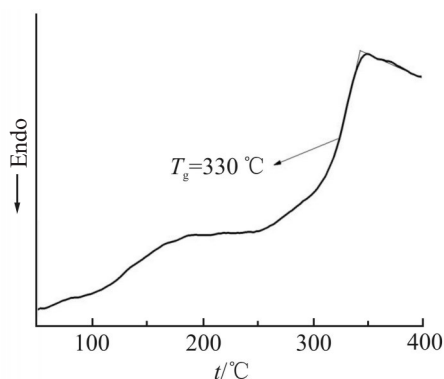


Fig.10 Differential scanning calorimetric curve of polyimide

**2.3.3 热稳定性能:**热稳定性能表征包括差示扫描量热法(DSC)和热重分析(TGA)。本实验制备的 PI 的 DSC 曲线如 Fig.10 所示, 当温度升高到至 270 °C 时, 基线开始向吸热方向移动, 温度升至 330 °C 时, 基线向吸热方向移动的斜率达到最大值, PI 的  $T_g$  为 330 °C。合成的联苯型 PI 的  $T_g$  较商用均苯型 PI (385 °C) 低一些。适中的  $T_g$  既保证了 PI 的热稳定性, 又在一定程度上改善了其热加工性能。在 150~200 °C 左右存在 1 个弱吸热峰, 为聚合物合成过程中残留的小分子蒸发, 以及化学亚胺化程度不完全, 残余的 PAA 中间体进一步酰亚胺化而释放小分子所致<sup>[15,16]</sup>。

同时, 采用 TG 分析方法测定 PI 的热失重曲线。通过对热失重曲线进行分析, 可以得到聚酰亚

胺的开始分解温度( $T_d$ ) (如 Fig.11) 为 408 °C, 较常规的联苯型 PI 有所下降, 这是因为本实验所制备的 PI 引入了含有柔性侧链的单体, 导致分子间相互作用力下降, 但仍保持了较高的分解温度, 该种 PI 在 400 °C 以下的环境中基本保持稳定不变。通过对热失重曲线进行微分处理, 可得到 PI 的失重速率与升高温度的关系, 如 Fig.11。由图可知, 本实验制备的 PI 在 400 °C 以下的温度范围内基本没有质量损失, 主要是溶剂 NMP 和水分的挥发, 以及未亚胺化的聚酰胺酸环化脱水导致质量损失<sup>[15]</sup>。温度升至 408 °C 时, 开始出现质量损失, 且失重速率随温度升高逐渐增大, 温度升至 550 °C 时, 失重速率达到最大值, 此时聚酰亚胺快速分解, 分子结构遭到破坏的程度最为严重, 质量损失已接近 50%。从而对聚合物材料的使用温度范围有定量的认识。

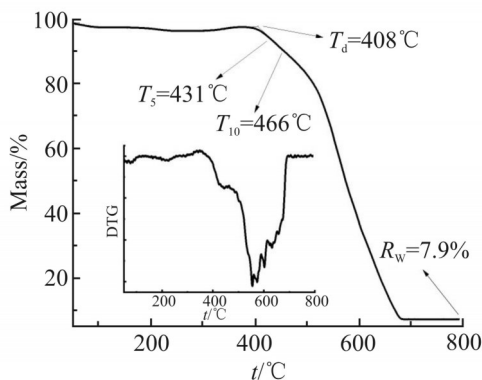


Fig.11 Thermogravimetric curve of polyimide

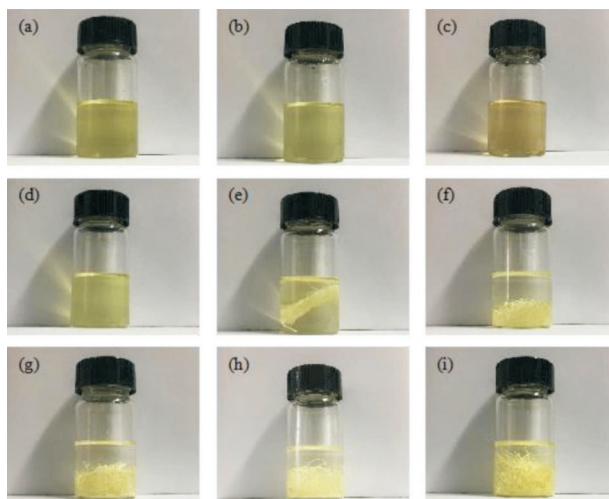


Fig.12 Chemical stability of polyimide in different solvents

(a): NMP; (b): DMAc; (c): DMF; (d): CHCl<sub>3</sub>; (e): DMSO; (f): THF; (g): CH<sub>3</sub>OH; (h): acetone; (i): n-hexane

**2.3.4 溶解性分析:**本实验的目的是为了制备一种可溶性的聚酰亚胺, 以满足后续耐溶剂纳滤膜制备的要求, 因此需要对制备的 PI 进行溶解性能测试,

Tab.1 Dissolution of polyimide in different solvents

Solvent	NMP	DMAc	DMF	CHCl <sub>2</sub>	DMSO	THF	CH <sub>3</sub> OH	Acetone	n-Hexane
Condition of dissolution	+	+	+	+	±	-	-	-	-

+, soluble; ±, swelling; -, nonsoluble

以评价其加工性能和溶剂稳定性能。实验测试了PI在9种常见有机溶剂中的溶解性,Tab.1为PI在这些溶剂中的实际溶解情况,Fig.12为PI在这些溶剂中的表现状态。

从图中可以看出,相比于常规联苯型PI,本实验制备的PI室温在NMP, DMAc及DMF等强极性有机溶剂中溶解性能较好,具有优异的加工性能,为后续PI薄膜制备奠定了基础。同时,该PI在二甲基亚砷(DMSO)中为溶胀状态,同时可在THF, CH<sub>3</sub>OH, n-Hexane等常规有机溶剂中长期稳定存在,表明其同时具备一定的耐溶剂性能,在经过简单的交联处理后即可用于耐溶剂纳滤过程。

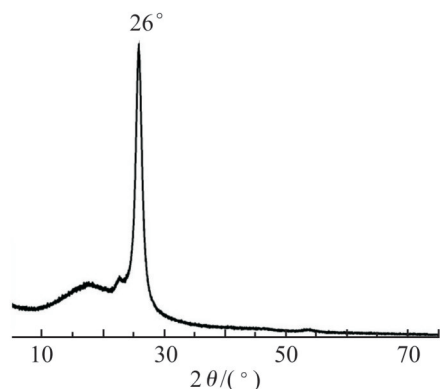


Fig.13 X-ray diffraction pattern of polyimide film

**2.3.5 X射线衍射分析:**除了聚合物的相对分子质量之外,聚合物的聚集态结构对膜性能也有着决定性的影响。而作为聚集态结构的一个主要方面,聚合物的结晶状况对其性能影响很大。Fig.13为PI薄膜的XRD谱图,可以看出,聚酰亚胺薄膜在10°~20°附近呈现弥散的宽峰,在26°处出现较尖锐的衍射峰,此外无明显的衍射峰产生,表明聚酰亚胺虽然由于链段取向困难而通常呈现无定形的聚集态结构,但在溶液缩聚的合成过程中能在局部形成有序的结构从而出现部分结晶,可能的原因是向聚酰胺酸溶液中加入亚胺化试剂后,刚性的酰亚胺结构增加,但在良溶剂NMP的诱导作用下,大分子链段仍保持一定的运动性,能在局部进行充分的取向,堆叠形成有序的结晶结构。形成部分结晶结构的聚

酰亚胺能保持良好的成膜性<sup>[17,18]</sup>。

### 3 结论

本文选用一种具有柔性结构的DMMDA与BPDA反应,采用两步法合成了一种可溶性聚酰亚胺。制备的聚酰亚胺 $M_n$ 和 $M_w$ 分别为14万和21万,聚合物PDI指数为1.5;玻璃化转变温度( $T_g$ )为330 °C,开始分解温度( $T_d$ )为408 °C;室温时在NMP, DMF等强极性溶剂中溶解性较好,同时能稳定存在于大多数常规有机溶剂中,表明其同时具备一定的耐溶剂性能。在改善溶解性能的同时仍然保持良好的热性能及力学性能。该类聚酰亚胺在高性能工程塑料和耐溶剂分离膜材料领域具有潜在的应用价值。

#### 参考文献:

- [1] Unsal E, Cakmak M. Real-time characterization of physical changes in polyimide film formation: from casting to imidization [J]. *Macromolecules*, 2013, 46: 8616-8627.
- [2] Qu L J, Tang L S, Bei R X, *et al.* Flexible multifunctional aromatic polyimide film: highly efficient photoluminescence, resistive switching characteristic, and electroluminescence[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10: 11430-11435.
- [3] Simon-Herrero C, Chen X Y, Ortiz M L, *et al.* Linear and crosslinked polyimide aerogels: synthesis and characterization[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, 8: 2638-2648.
- [4] Chen J J, An Q, Rodriguez R D, *et al.* Surface modification with special morphology for the metallization of polyimide film[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 487: 503-509.
- [5] Yang Z H, Chen Y, Wang Q H, *et al.* High performance multiple-shape memory behaviors of poly(benzoxazole-co-imide)s[J]. *Polymer*, 2016, 88: 19-28.



- [6] 丁孟贤. 聚酰亚胺:化学、结构与性能的关系及材料[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [7] Weber J, Su O, Antonietti M, *et al.* Exploring polymers of intrinsic microporosity-microporous, soluble polyamide and polyimide[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2007, 28: 1871-1876.
- [8] Wei C J, Cheng Q, Lin L G, *et al.* One- step fabrication of recyclable polyimide nanofiltration membranes with high selectivity and performance stability by a phase inversion-based process[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53: 11104-11115.
- [9] Li K, Zhou L, Wu S M, *et al.* A facile synthesis of soluble polyimides with high glass transition temperature and excellent mechanical properties due to intermolecular hydrogen bonds[J]. *High Performance Polymers*, 2020, 32: 316-323.
- [10] 宋颖. 联苯四酸二酐异构体及联苯型聚酰亚胺的合成研究[D]. 河北: 河北工业大学, 2006.
- Song J. Synthetise research of biphenyltetracarboxylic dianhydried and biphenyl-polimide[D]. Hebei: Hebei University of Technology, 2006.
- [11] 胥建美, 曹兵, 谢泓辉, 等. 两步法聚酰亚胺纳滤膜的制备——凝胶化过程对膜结构与性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2014, 30(8):130-133.
- Xu J M, Cao B, Xie H H, *et al.* Polyimide naofiltration membrane prepared by two- step method: influence of gelation processing on membrane structure and performance[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2014, 30(8): 130-133.
- [12] 宋可莹. 聚酰亚胺纳滤膜制备与性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
- Song K Y. Preparation and characterization of polyimide(PI) nanofiltration membrane[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013.
- [13] Choi J Y, Jin S W, Kim D M, *et al.* Enhancement of the mechanical properties of polyimide film by microwave irradiation[J]. *Polymers*, 2019, 11: 13.
- [14] Huo H T, Sun H J, Mo S, *et al.* Preparation of meltable aromatic polyimides and their adhesive properties[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2011, 48: 880-889.
- [15] Kong C L, Zhang Q H, Gu X F, *et al.* Synthesis, structures and properties of polyimide based on 2,2 '- bis(4- aminophenoxy phenyl) propane[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2006, 43: 1825-1833.
- [16] 熊兵, 徐敏, 朱泽昊, 等. 含氟及苯环侧基的聚酰亚胺材料的制备及表征[J]. *高分子材料科学与工程*, 2022, 38(1):19-26.
- Xiong B, Xu M, Zhu Z H, *et al.* Preparation and characterization of polyimide containing fluorine and benzene ring side group[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2022, 38(1): 19-26.
- [17] 刘迪. 半结晶型磺化聚芳醚酮质子交换膜的制备与性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2022.
- Liu D. Preparation and investigation of semi- crystalline sulfonated poly(arylene ether ketone) proton exchange membranes[D]. Changchun: Jilin University, 2022.
- [18] Kim D H, Park I K, Lee D H. Fluorinated sulfonated poly(arylene ether)s bearing semi- crystalline structures for highly conducting and stable proton exchange membranes[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45: 23469-23479.



## Synthesis and Characterization of Soluble Biphenyl Polyimide

Peng Li<sup>1</sup>, Hongxue Xie<sup>1</sup>, Yanfei Bi<sup>1</sup>, Tengting Xie<sup>1</sup>, Kuo Chen<sup>1</sup>, Yingfei Hou<sup>1</sup>, Q. Jason Niu<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, College of Chemistry and Chemical Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China; 2. Institute for Advanced Study, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

**ABSTRACT:** The soluble biphenyl polyimide was synthesized by a two-step method using 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride (BPDA) as dianhydride monomer and side-chain 4,4'-diamino-3,3'-dimethyldiphenylmethane (DMMDA) as diamine monomer. The effects of monomer ratio, solid content, reaction temperature, and reaction time on the molecular weight of polyamide acid (PAA), and the effect of chemical imidization time on the degree of polyimide (PI) imidization were discussed. The optimum synthesis conditions of polyimide were determined, for the synthesis of polyamide acid, the optimal monomer ratio is determined to be 1:1, the solid content is 12%, the reaction temperature is 20 °C, and the reaction time is 8 h. The characteristic viscosity of polyimide (PAA) under the optimal conditions was 1.88 dL/g. For the synthesis of polyimide, the optimal chemical imidization time is 24 h, and the degree of imidization is 98% under these conditions. Afterwards, a series of structures and properties of polyimide synthesized under the optimum conditions were characterized. The experimental results show that the synthesized polyimide has a higher molecular weight (the number-average molecular weight  $M_n$  and weight-average molecular weight  $M_w$  are  $1.4 \times 10^5$  and  $2.1 \times 10^5$ , respectively) and narrower distribution. While maintaining the great resistance to heat and solvent, the processing performance of the polyimide is improved, such as film formation and solubility, so it is ideal material to prepare nanofiltration membranes.

**Keywords:** polyimide; solubility; synthesis; two-step method