

特种工程塑料

聚酰亚胺合成实验

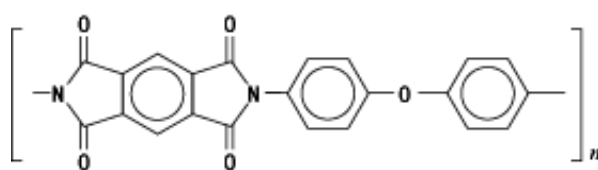
实验目的：

1. 了解特种工程塑料聚酰亚胺的合成
2. 了解聚酰亚胺的一般性质，尤其是耐高温性
3. 学会用 DSC 测定聚酰亚胺的热性能。

实验原理

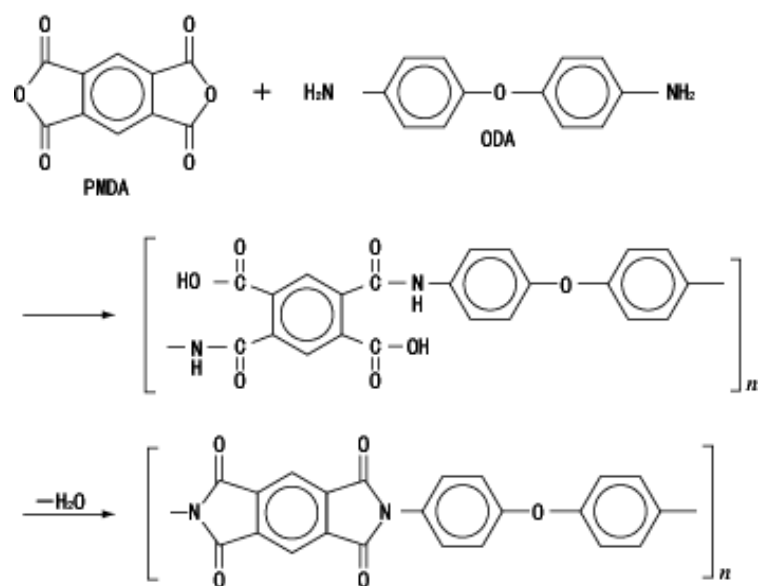
聚酰亚胺是综合性能最佳的有机高分子材料之一，耐高温高达 400°C 以上，长期使用温度范围 -200~300 °C。聚酰亚胺是指主链上含有酰亚胺结构的一类聚合物，其中以环状酰亚胺结构的聚酰亚胺为主，属于含氮杂环聚合物的一种。聚酰亚胺作为一种特种工程材料，已广泛应用于航空、航天、微电子、纳米、液晶、分离膜、激光等领域。上世纪 60 年代，各国都在将聚酰亚胺的研究、开发及利用列入 21 世纪最有希望的工程塑料之一。聚酰亚胺，因其在性能和合成方面的突出特点，不论是作为结构材料或是作为功能性材料，其巨大的应用前景已经得到充分的认识，被称为是“解决问题的能手”（problem solver），并认为“没有聚酰亚胺就不会有今天的微电子技术”。

缩聚型聚酰亚胺



聚酰亚胺「Kapton」

缩聚型芳香聚酰亚胺是由芳香族二元胺和芳香族二酐、芳香族四羧酸或芳香族四羧酸二烷酯反应而制得的。



加聚型聚酰亚胺

一般是指带有不饱和端基的低聚聚酰亚胺树脂，通过端基聚合成高分子量的聚合物。比如聚双马来酰亚胺、降冰片烯酰亚胺等。

全芳香聚酰亚胺按热重分析，其开始分解温度一般都在 500°C 左右。由均苯四甲酸二酐和对苯二胺合成的聚酰亚胺，热分解温度达 600°C ，是迄今聚合物中热稳定性最高的品种之一。聚酰亚胺可耐极低温，如在 -269°C 的液态氮中不会脆裂。

聚酰亚胺具有优良的机械性能，未填充的塑料的抗张强度都在 100MPa 以上，均苯型聚酰亚胺的薄膜（Kapton）为 170MPa 以上，杭州塑盟特热塑性聚酰亚胺（TPI）的冲击强度高达 261kJ/m^2 。而联苯型聚酰亚胺（Upilex S）达到 400MPa 。作为工程塑料，弹性模量通常为 $3-4\text{GPa}$ ，纤维可达到 200GPa ，据理论计算，均苯四甲酸二酐和对苯二胺合成的纤维可达 500GPa ，仅次于碳纤维。

一些聚酰亚胺品种不溶于有机溶剂，对稀酸稳定，一般的品种不大耐水解，这个看似缺点的性能却使聚酰亚胺有别于其他高性能聚合物的一个很大的特点，即可以利用碱性水解回收原料二酐和二胺，例如对于 Kapton 薄膜，其回收率可达 $80\%-90\%$ 。改变结构也可以得到相当耐水解的品种，如经得起 120°C ，500 小时水煮。

聚酰亚胺的热膨胀系数在 $2 \times 10^{-5} - 3 \times 10^{-5} ^\circ\text{C}$ ，热塑性聚酰亚胺 $3 \times 10^{-5} ^\circ\text{C}$ ，联苯型可达 $10^{-6} ^\circ\text{C}$ ，个别品种可达 $10^{-7} ^\circ\text{C}$ ；具有很高的耐辐照性能，其薄膜在 $5 \times 10^9 \text{rad}$ 快电子辐照后强度保持率为 90%；具有良好的介电性能，介电常数为 3.4 左右，引入氟，或将空气纳米尺寸分散在聚酰亚胺中，介电常数可以降到 2.5 左右。介电损耗为 10^{-3} ，介电强度为 $100 - 300 \text{kV/mm}$ ，广成热塑性聚酰亚胺为 300kV/mm ，体积电阻为 $10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ 。这些性能在宽广的温度范围和频率范围内仍能保持在较高的水平。

聚酰亚胺是自熄性聚合物，发烟率低；在极高的真空下放气量很少；无毒，可用来制造餐具和医用器具，并经得起数千次消毒。

由于聚酰亚胺由于其合成和性能上的特点，在很多方面都具有广泛的应用。

1、薄膜：是聚酰亚胺最早的商品之一，用于电机的槽绝缘及电缆绕包材料。主要产品有杜邦 Kapton, 宇部兴产的 Upilex 系列和钟渊 Apical。透明的聚酰亚胺薄膜可作为柔软的太阳能电池底板。

2. 涂料：作为绝缘漆用于电磁线，或作为耐高温涂料使用。

3. 先进复合材料：用于航天、航空器及火箭部件。是最耐高温的结构材料之一。例如美国的超音速客机计划所设计的速度为 2.4M ，飞行时表面温度为 $177 ^\circ\text{C}$ ，要求使用寿命为 60000h ，据报道已确定 50% 的结构材料为以热塑型聚酰亚胺为基体树脂的碳纤维增强复合材料，每架飞机的用量约为 30t 。

4. 纤维：弹性模量仅次于碳纤维，作为高温介质及放射性物质的过滤材料和防弹、防火织物。

5. 泡沫塑料：用作耐高温隔热材料。

6. 工程塑料：有热固性也有热塑型，热塑型可以模压成型也可以用注射成型或传递模塑。主要用于自润滑、密封、绝缘及结构材料。广成聚酰亚胺材料已开始应用在压缩机旋片、活塞环及特种泵密封等机械部件上。

7. 胶粘剂：用作高温结构胶。广成聚酰亚胺胶粘剂作为电子元件高绝缘灌封料已生产。

8. 分离膜：用于各种气体对，如氢/氮、氮/氧、二氧化碳/氮或甲烷等的分离，从空气烃类原料气及醇类中脱除水分。也可作为渗透蒸发膜及超滤膜。由于聚酰亚胺耐热和耐有机溶剂性能，在对有机气体和液体的分离上具有特别重要的意义。

9.光刻胶：有负性胶和正性胶，分辨率可达亚微米级。与颜料或染料配合可用于彩色滤光膜，可大大简化加工工序。

10. 在微电子器件中的应用：用作介电层进行层间绝缘，作为缓冲层可以减少应力、提高成品率。作为保护层可以减少环境对器件的影响，还可以对 α -粒子起屏蔽作用，减少或消除器件的软误差（soft error）。

11. 液晶显示用的取向排列剂：聚酰亚胺在 TN-LCD、STN-LCD、TFT-LCD 及未来的铁电液晶显示器的取向剂材料方面都占有十分重要的地位。

12. 电-光材料：用作无源或有源波导材料光学开关材料等，含氟的聚酰亚胺在通讯波长范围内为透明，以聚酰亚胺作为发色团的基体可提高材料的稳定性。

13.湿敏材料：利用其吸湿线性膨胀的原理可以用来制作湿度传感器。

综上所述，不难看出聚酰亚胺之所以可以从 60 年代、70 年代出现的众多的芳杂环聚合物中脱颖而出，最终成为一类重要的高分子材料的原因。

实验仪器：

差热分析仪、机械搅拌器以及配套搅拌杆、100ml 三口圆底烧瓶、磁力搅拌器、油浴锅、20ml 注射器、500ml 烧杯、300ml 烧杯、抽滤瓶、布氏漏斗、烘箱。

药品：

ODPA、6FDA、TFMB、ODA、PEPA、苯酐、乙酸酐、三乙胺、无水 NMP（N-甲基吡咯烷酮）、间甲酚、乙醇

实验部分

聚合物的合成

本部分实验主要选用 TFMB 二胺、ODA 二胺为二胺原料，ODPA、6FDA 为二酐原料，PEPA 为封端剂，经过 24h 低温聚合后，用三乙胺和乙酸酐进行化学雅安华得到聚酰亚胺溶液。具体步骤如下。

实验一：

试剂		分子量	N/mmol	M/g
ODPA	二酐	310.22	12	3.7226
TFMB	二胺	320.233	12.25	3.9229
PEPA	封端剂	248.24	0.5	0.1241

NMP	溶剂			40
乙酸酐	脱水剂	102.09	36.75	
三乙胺	脱水催化剂	101.19	36.75	

实验步骤：

1. 在 100ml 三颈瓶（严格干燥）装上搅拌器、回流冷凝管、氮气袋及冰水浴，保持密封性；
2. 加入 TFMB 3.9229g 到三口烧瓶，并加入 30gNMP；
3. 将装置一端链接上真空水泵，抽真空至-0.09 后，保持真空，打开氮气袋旋钮，反复三次，让反应体系充满氮气；
4. 待 TFMB 完全溶解（约 30 分钟）之后加入 ODPA 3.7226g，用 10g NMP 冲洗；
5. 18h 后加入 PEPA 0.1241g 继续反应 6h；
6. 接着，加入三乙胺和乙酸酐，继续搅拌反应 24h>
7. 将得到的聚酰亚胺溶液分两批，一批保留到玻璃瓶中存放，另一批倒入大量水中沉淀，抽滤，烘干，得到聚酰亚胺粉末。

实验二：

试剂		分子量	N/mmol	M/g
ODPA	二酐	310.22	5.5	1.7062
6FDA	二酐	444.24	5.5	2.4433
TFMB	二胺	320.233	11.25	3.6026
PEPA	封端剂	248.24	0.5	0.1241
NMP	溶剂			40
乙酸酐	脱水剂	102.09	33.75	
三乙胺	脱水催化剂	101.19	33.75	

实验步骤按照实验 1。

实验三：

试剂		分子量	N/mmol	M/g
ODPA	二酐	310.22	5.5	1.7062
6FDA	二酐	444.24	5.5	2.4433
ODA	二胺	200.24	1.02	0.2042

TFMB	二胺	320.233	10.23	3.276
PEPA	封端剂	248.24	0.5	0.1241
NMP	溶剂			40
乙酸酐	脱水剂	102.09	33.75	
三乙胺	脱水催化剂	101.19	33.75	

实验四：

试剂		分子量	N/mmol	M/g
6FDA	二酐	444.24	10	4.4424
ODA	二胺	200.24	0.93	0.1862
TFMB	二胺	320.233	9.32	2.9846
PEPA	封端剂	248.24	0.5	0.1241
NMP	溶剂			40
乙酸酐	脱水剂	102.09	33.75	
三乙胺	脱水催化剂	101.19	33.75	

热性能测试 DSC（不同的仪器稍有差别，视具体仪器而定）

- 1、先开总电源，预热 10min，接通电炉冷却水。
- 2、转动手柄，
- 3、称取试验样品放入坩埚中，在另一只坩埚中放入质量相同的参比物 $\alpha - Al_2O_3 (AR)$
- 4、抬起仪器的加热炉。双手托住加热炉底部向上提加热炉到限定高度后向逆时针旋转到限定位置。
- 5、放入实验样品。支撑杆的左托盘放参比物，右托盘放试验样品。
- 6、放下仪器的加热炉。双手托住加热炉底部顺时针旋转到限定位置，缓慢放下切勿碰撞支撑杆。
- 7、打开热分析系统，进行数据采集，得到差热分析的实时曲线。
- 8、试验完毕后，点击保存，以便查找。
- 9、试验完毕后 40 分钟，关闭循环水，坩埚可重复使用请不要随意丢弃。

注意事项

- 1、实验前要充分了解各原料的性质。
- 2、DSC 测试，试样含水量太大，实验前需要干燥处理。

思考题：

- 1、为什么聚酰亚胺具有比较高的耐热性呢？
- 2、通用塑料和特种工程塑料有什么区别呢？