

联苯型聚酰亚胺的合成

郭梦扬 邓玉美 闫会征 (天津渤海职业技术学院, 天津 300402)

摘要: 聚酰亚胺是一种具有重要应用价值的高分子材料。由于它具有优异的性能, 因而二十多年来在品种、产量及应用范围等方面都得到了迅速发展。联苯型聚酰亚胺在一些强度要求高、耐化学性要求高, 因而近来受到人们的重视。本文以二氨基二苯醚 (ODA) 和均苯四羧酸二酐 (PMDA) 为单体在 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中合成了聚酰胺酸 (PAA), 又用不同比例的二氨基二苯醚 (ODA) 和对苯二胺 (PDA) 与联苯四羧酸二酐 (BPDA) 在 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中合成了 6 种聚酰胺酸 (PAA), 再经过去溶剂和亚胺化, 最终得到了不同结构的聚酰亚胺 (PI)。使用热失重分析得到结果看联苯型比均苯型 PI 有更高的热分解温度, 热性能更优。

关键词: 聚酰亚胺; 联苯型; 热稳定性

聚酰亚胺 (PI) 是一种具有优良的耐热性能、机械性能、电性能、自熄性、耐化学品腐蚀性以及耐辐射性能且无毒的工程塑料, 在航空航天、电器绝缘、原子能工业、卫星、核潜艇、微电子及其他精密机械方面具有广泛的应用^[1], 可用作薄膜、涂料、纤维、胶黏剂、质子传输膜等。PI 早在 1908 年就已报道, 首次合成是由 Bogert 和 Renshaw 进行的, 他们通过 4-氨基邻苯二甲酸酐或 4-氨基邻苯二甲酸二甲酯的熔融自缩聚反应首次制备了聚酰亚胺, 但那时 PI 的本质还没被认识, 所以也没受重视。直到 20 世纪 40 年代中期才有一些专利出现, 20 世纪 50 年代, PI 才作为一种具有优良综合性能的聚合物材料而逐步得到广泛的应用, 当时杜邦公司申请了若干项专利, 1961 年该公司生产出聚均苯四甲酸酐亚胺薄膜 (Kapton), 1964 年又开发生产出聚均苯四甲酸酐亚胺塑料 (Vespel)。在 1965 年公开报道之后, 相继而生的有粘合剂、涂料、纤维和泡沫, 从此开始了聚酰亚胺蓬勃发展的时代。

近年来, 随着合成技术和纺丝方法的改进和发展, 聚酰亚胺得到了更快的发展, 使得其应用范围更加广泛, 开发前景更加广阔。目前工业上大量使用的聚酰亚胺以均苯型为主, 但均苯型聚酰亚胺在一些强度要求更高、耐化学性更好的特殊场合不能满足要求, 而联苯型聚酰亚胺被发现大部分性能都优于均苯型, 如均苯型聚酰亚胺薄膜 (Kapton) 拉伸强度为 250MPa, 联苯型聚酰亚胺薄膜 (Upilex-S) 可达到 530MPa; 均苯型聚酰亚胺的热膨胀系数 $2 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$, 联苯型聚酰亚胺则可低至 $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。联苯型聚酰亚胺自被开发以来已经历了近三十年的发展, 已由当初的单一追求高耐热稳定性, 转变到兼顾材料的耐热性、力学性能、耐化学性、低介电常数、可加工性等水平上来。

1 实验内容

1.1 PI 的制备

原料干燥: 将所用二酐在 160℃ 的烘箱中干燥 3h, 二胺在 80℃ 的烘箱中干燥 5h, 密封存放于干燥器中备用。

1.2 PAA 的合成

本实验中合成体系固含量均为 18.5%, 二酐和二胺的摩尔比均为 $n(\text{二酐}):n(\text{二胺})=1.02:1$ 。

在装有机械搅拌器、温度计的 250mL 三口烧瓶中加入预先称量好的二胺, 量取 110mL NMP, 先加入 70mL 在 25℃ 水浴下搅拌至溶解。待二胺完全溶解后, 将温度设置

为 8℃, 待温度降至 8℃ 时, 分三次向溶液中等份加入二酐和剩余 30mL NMP, 时间间隔为 1h, 二酐加完后, 继续反应 4h (温度控制在 8℃), 在黏度较大时加入最后 10mL NMP, 反应最终得到一系列粘稠、颜色深浅不一的 PAA 溶液, 随着 PDA 含量的增加, 得到的 PAA 溶液颜色越深。

下文中, 以“二酐/ODA:PDA=ODA 摩尔含量:PDA 摩尔含量”表示不同组的单体成分, 如“BPDA/ODA:PDA=60:40”表示二酐为 BPDA, 二胺 ODA 与 PDA 摩尔含量为 60:40 聚合成的 PI 薄膜。不同 PAA 的配方如表 1 所示:

表 1 不同组分配方表

组	n(ODA): n(p-PDA)	二酐		二胺	
		PMDA/g	BPDA/g	p-PDA/g	ODA/g
PMDA/ ODA:PDA=100:0	100:0	13.579	0	0	12.221
BPDA/ ODA:PDA=100:0	100:0	0	15.475	0	10.325
BPDA/ ODA:PDA=80:20	80:20	0	16.064	1.158	8.577
BPDA/ ODA:PDA=60:40	60:40	0	16.702	2.408	6.689
BPDA/ ODA:PDA=40:60	40:60	0	17.394	3.762	4.643
BPDA/ ODA:PDA=20:80	20:80	0	18.145	5.232	2.422
BPDA/ ODA:PDA=0:100	0:100	0	18.964	6.836	0

使用自动涂膜烘干机, 将上步制备的 PAA 溶液均匀涂覆在干净玻璃板上, 厚度控制在 100μm, 平放于真空烘箱中, 在 80℃、120℃、150℃ 依次保持真空度 0MPa、0.02MPa、0.04MPa, 每次间隔时间为 1h, 烘干结束后缓慢冷却至室温, 使用热水脱膜, 晾干得到 PAA 薄膜, 裁剪成 2.5cm × 7.5cm 备用。

将所得 PAA 膜放在箱式炉中, 依次梯度升温 210℃、240℃、270℃、300℃, 每个温度下保持 0.5h, 结束得到 PI 薄膜, 与 PAA 薄膜相比颜色更深。

1.3 性能测试

PI 的热失重 (TG) 测试。

采用日本岛津公司生产的 DTG-60/60H 仪器测定薄膜。气氛为氮气, 升温速率为 $20^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 氮气流量为 $20\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 实验结果

将制备的不同组分的 PI 薄膜做热重分析, 得到曲线如图 1。

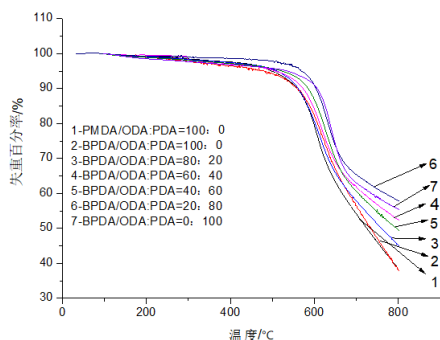


图 1 不同组分 PI 薄膜 TG 曲线
与之相对应的 DTG 曲线如图 2 所示:

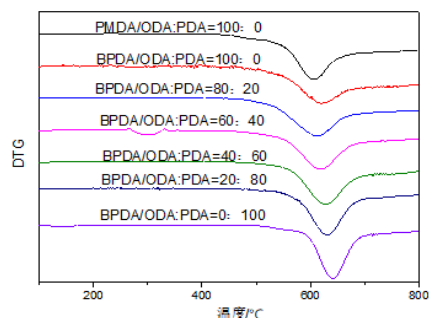


图 2 不同组分 PI 薄膜 DTG 曲线
以薄膜失重 5% 时的温度为 $T_{5\%}$, 失重 10% 时的温度为

$T_{10\%}$, DTG 曲线的峰温作为热失重的最高分解速率对应的温度, 记作 $T_{\max}$; 失重 50% 时的温度记为 T_{mid} 。得到的各薄膜热分析数据数据显示, 除 BPDA/ODA:PDA=100:0 和 BPDA/ODA:PDA=80:20 组 PI 薄膜, 其余组 $T_{5\%}$ 均大于 PMDA/ODA:PDA=100:0 组分 PI; 而所有联苯型 PI $T_{10\%}$ 、 $T_{\max}$ 、 $T_{50\%}$ 均大于均苯型 PI, 即 PMDA/ODA:PDA=100:0 组 PI。由此可见, 联苯型 PI 薄膜热稳定性大于均苯型 PI 薄膜。另随 PDA 含量的增加, PI 薄膜的热分解温度逐渐增大, 即热稳定性逐渐增强。这是由于聚酰亚胺分子链刚性越强, 表现出的热稳定性越优异^[2]。随着 PDA 含量的增加, 聚酰亚胺分子链的柔性越小, 而刚性越大, 因此 BPDA/ODA:PDA=0:100 组所得聚酰亚胺薄膜的热稳定性最强。

3 实验结论

本文利用溶液聚合及热亚胺化法合成了均苯型聚酰亚胺及不同结构的联苯型聚酰亚胺, 并对其热稳定性进行了研究, 通过热重分析发现, 与均苯型聚酰亚胺相比, 联苯型聚酰亚胺薄膜具有更高的热稳定性。且随着 PDA 含量的增加, 所得 PI 薄膜热分解温度逐渐增大, $T_{5\%}$ 最高可达 569.09℃, 比均苯型聚酰亚胺高出 69.93℃。

参考文献:

- [1] 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(9).
- [2] 晁敏, 寇开昌, 吴广磊, 等. ODA/TPER 共聚型聚酰亚胺的合成及其性能研究 [J]. 航空材料学报, 2011, 31(3): 86-89.

(上接第 136 页) 潜山为目的层、揭露潜山厚度较大的井共计 48 口。油层发育, 厚度大, 含油井段连续集中, 单井最大解释厚度 473m。一般单井厚度多 100m 以上。平均解释厚度 194.6m。上部片麻岩段油层发育程度差, 富集于冷 137~冷 124-22-30 井一线。差油层解释比重占 87.4%。下部混合岩段油气富集, 在两条内幕断层夹持的高垒块油层富集程度很高, 解释油层比重 96.7%, 而高垒块外油层发育很差, 解释油层比重 3.3%。

3 产能分布评价, 确定潜力目标区

平面上: 高产井主要集中在油层及裂缝发育的主体部位, 呈北东向条带状分布。就单井对比而言, 油井产能变化比较大, 但从区域分布看位于油藏主体部位的油层发育 15 口油井产能较高, 平均初期日产油 23.2t/d, 占全块初期日产油的 70.8%, 累积产油 33×10^4 t, 占全块 77.9%, 而边部则较差。

纵向上: 集中在混合花岗岩段。总累计产量、平均单井日产量, 花岗岩储层明显高于片麻岩。花岗岩产量占 71%。通过四性关系、油层产能分布研究, 确定油层发育主体部位的混合花岗岩段为二次开发潜力目标区域。

4 开发方式优选, 油藏实现二次开发

4.1 开发方式筛选

从储层参数条件看, 该油藏较适合开展火烧方式开发, 但考虑到火烧技术复杂及操作难度大, 本次开发暂时不考虑这种方式。对于蒸汽吞吐除孔隙度渗透率相差较大外,

其他指标接近筛选标准要求。但由于该油藏是潜山油藏, 裂缝发育, 孔隙度渗透率指标不能和砂岩油藏指标对比。综合比较, 蒸汽吞吐是比较适合区块的开发方式。

4.2 注汽参数优化

借鉴砂岩蒸汽吞吐油藏数值模拟优化注汽参数结果, 对冷 124 块潜山油藏影响注汽效果的各项参数进行优化。数值模拟结果表明: 同样的注汽参数条件下, 油层越厚蒸汽吞吐效果越好, 经济效益好。原油粘度越低、渗透率越高、含油饱和度越高蒸汽吞吐效果越好。注汽强度在 80-120t/m 为最优。

5 实施效果及经济效益评价

①增油效果: 区块实施蒸汽吞吐 7 井次, 注汽量 3.7×10^4 t, 阶段产油 1.4616×10^4 t, 阶段油汽比 0.4, 目前日产液 49t, 日产油 37.4t, 含水 24%。区块日产油由 10t 上升到最高的 72t, 目前日产油 70t; 采油速度由 0.02% 上升到最高 0.53%, 目前 0.48%; ②经济效益: 按照效益计算公式计算, 该项目创效 2067 万元。

参考文献:

- [1] 徐进成等. 老井复查评价技术在赵凹油田的研究与应用. 录井工程, 2004, 15(4): 34-39.
- [2] 魏艳春等. “三老资料”复查在老区勘探中的实践与认识. 内江科技, 2014(6): 55+58.
- [3] 温亮等. 小层划分对比技术方法 [J]. 内蒙古石油化工, 2010 (19).