

基于 AB 型单体聚醚酰亚胺共聚物的合成与性能

马玉婷, 刘 坤, 乔文强*, 王植源

(大连理工大学 化工学院 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 将 AB 型单体 3-氨基-5,6,9,10-四氢-[5]螺旋烯-7,8-二羰基-二甲酸酐 (ATHDA) 与 4,4'-(4,4'-异亚丙基二苯氧基)双(邻苯二甲酸酐) (BPADA) 和 4,4'-二氨基二苯醚 (ODA) 通过高温一步法共聚, 制备了一系列 ATHDA 含量不同的聚醚酰亚胺 PEI-AB_x (x 为 ATHDA 用量, 以 BPADA 和 ODA 的总质量计, 下同)。采用 FTIR、¹HNMR、DSC、DMA、TGA 对聚合物进行了表征, 对其力学性能和溶解性进行了测试。结果表明, PEI-AB_x 特性黏数在 0.60~0.87 dL/g 之间, 均具有良好的成膜性, 且该系列聚合物在常见的有机溶剂 *N,N*-二甲基乙酰胺、*N*-甲基吡咯烷酮中均具有优异的溶解性; 由 DMA 测得的玻璃化转变温度 (T_g) 在 228~256 °C 之间, N_2 气氛下 5% 热失重温度 ($T_{5\%}$) 为 505~536 °C, 表明 PEI-AB_x 具有优异的热稳定性; 聚合物薄膜的拉伸强度、杨氏模量和断裂伸长率分别在 41.7~88.1 MPa、1.7~2.7 GPa 和 3.3%~4.8% 之间, 具有良好的力学性能。另外, 聚合物分子链中的四氢-[5]螺旋烯结构可脱氢芳构化, 与 PEI-AB₂₀ 相比, 芳构化后 PEI-AB₂₀ 的 T_g 从 256 °C 提高至 283 °C, $T_{5\%}$ 从 531 °C 提升至 557 °C, 表明芳构化后聚合物耐热性得到进一步提升。

关键词: 聚醚酰亚胺; AB 型单体; 耐热性; 四氢-[5]螺旋烯; 溶解性; 力学性能; 功能材料

中图分类号: TQ323.7 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 01-0100-07

Synthesis and properties of polyetherimide copolymers based on AB-type monomer

MA Yuting, LIU Kun, QIAO Wenqiang*, WANG Zhiyuan

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

Abstract: A series of polyetherimides PEI-AB_x [x is the dosage of 3-amino-5,6,9,10-tetrahydro-[5]helicene-7,8-dicarbonyl-dicarboxylic anhydride (ATHDA), based on the total mass of 4,4'-(4,4'-isopropylidenediphenyloxy)bis-(phthalic anhydride) (BPADA) and 4,4'-diaminodiphenyl ether (ODA), the same below] were synthesized from AB-type monomer ATHDA, BPADA and ODA by high-temperature one-step method. The obtained polymers were then characterized by FTIR, ¹HNMR, DSC, DMA and TGA, and analyzed for their mechanical properties and solubility. The results showed that PEI-AB_x exhibited inherent viscosity of 0.60~0.87 dL/g, good film-forming property and excellent solubility in common organic solvents such as *N,N*-dimethylacetamide and *N*-methylpyrrolidone. Meanwhile, the polymers displayed glass transition temperatures (T_g) obtained from DMA analysis of 228~256 °C, and 5% thermal mass loss temperature ($T_{5\%}$) of 505~536 °C in N_2 atmosphere, indicating excellent thermal stability. Moreover, the PEI-AB_x showed good mechanical properties with tensile strength, Young's modulus and elongation at break of 41.7~88.1 MPa, 1.7~2.7 GPa and 3.3%~4.8%, respectively. In addition, the tetrahydro-[5]helicene structure in polymer chains could be dehydrogenated to form more rigid aromatic structure. Compared with those of PEI-AB₂₀, the T_g and $T_{5\%}$ of PEI-AB₂₀ after aromatization were increased from 256 °C to 283 °C and 531 °C to 557 °C, respectively, showing improved heat resistance of the polymers after dehydrogenation.

Key words: polyetherimides; AB-type monomers; heat resistance; tetrahydro-[5]helicene; solubility; mechanical properties; functional materials

聚醚酰亚胺 (PEI) 是分子结构中含醚键的热塑性聚醚酰亚胺 (PI), 具有优异的力学性能及电绝缘性能等, 已被广泛应用于电子电器、医疗设备、汽车机械及航空航天等领域^[1-4]。醚键的引入可赋予 PEI 良好的溶解性及加工性, 但也降低了 PEI 的耐热性, 从而导致 PEI 应用受限。因此, 通过合理的分子结构设计, 制备出既具有较高的耐热性, 又具有良好溶解性和加工性的新型聚醚酰亚胺, 将会扩大该类材料的应用领域。

目前, 改善材料耐热性的策略通常是在材料主链中引入苯并咪唑^[5-7]、苯并噁唑^[8-9]、喹啉^[10-13]、茛基^[14-15]等刚性结构。胡志强等^[15]将含茛基结构的二胺与 4,4'-(4,4'-异亚丙基二苯氧基)双(邻苯二甲酸酐) (BPADA) 和 4,4'-二氨基二苯醚 (ODA) 共聚, 制备出一系列 PEI, 聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 从 218 °C 提高至 241 °C, 但其溶解性较差, 在 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 中仅能溶胀。结果表明, 刚性结构的引入虽然可以提高材料的耐热性, 但也影响了材料的溶解性和加工性。如果在聚合物主链中引入兼具芳香环和脂肪环的扭曲大体积多环结构的四氢-[5]螺旋烯, 一方面其扭曲且体积较大的结构可以降低分子间的相互作用, 从而提高溶解性; 另一方面, 大的刚性结构的引入又可以提高材料的耐热性^[16]。此外, 四氢-[5]螺旋烯在高温或者有氧化剂存在的条件下可脱氢芳构化, 因此, 利用该特性可将分子结构中含四氢-[5]螺旋烯结构的聚合物在成型后进行芳构化^[17], 获得耐热性更高的制品。更值得一提的是, AB 型单体加入共聚体系时, 无需改变原体系的投料比, 在合成中易于操作与控制, 为其实际应用提供了便利。

本文拟以 AB 型单体 3-氨基-5,6,9,10-四氢-[5]螺旋烯-7,8-二羰基-二甲酸酐 (ATHDA)、BPADA 和 ODA 为原料来合成一系列 ATHDA 结构单元含量不同的聚合物, 并考察 ATHDA 结构单元含量变化以及四氢-[5]螺旋烯结构的芳构化对材料性能的影响。本研究旨在对聚醚酰亚胺材料的改性及应用领域提供一定的借鉴。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

ODA (质量分数 98%)、BPADA (质量分数 98%)、间甲酚 (质量分数 98%)、邻二氯苯 (*o*-DCB, 质量分数 98%)、异喹啉 (质量分数 97%)、无水 PtO_2 (质量分数 99%)、异喹啉 (质量分数 97%), 安耐吉试剂公司; 二酐单体使用前经升华并在 120 °C 下真空干燥 24 h; 3-硝基-5,6,9,10-四氢-[5]螺旋烯-7,8-

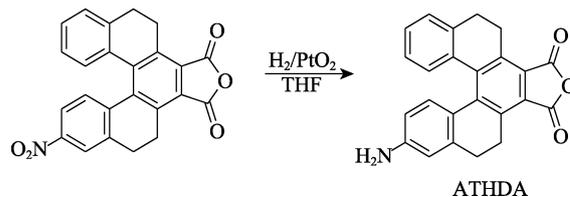
二羰基-二甲酸酐 (质量分数 85%), 鞍山七彩化学股份有限公司, 采用体积比为 1:1 二氯甲烷和乙酸乙酯混合溶剂将 2.0 g 原料进行柱分离 (层析柱直径 46 mm、有效长度 305 mm; 硅胶粉填料量 130.0 g), 备用; *N,N*-二甲基乙酰胺 (DMAc)、*N*-甲基吡咯烷酮 (NMP), 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司; 甲醇、无水乙醇、四氯乙烷 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$)、氯仿 (CHCl_3)、四氢呋喃 (THF), 分析纯, 天津市光复精细化工研究所; 液溴 (Br_2 , 质量分数 99.5%), 国药集团化学试剂有限公司; N_2 、 H_2 , 体积分数均 99.99%, 大连大特气体有限公司。

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 上海力辰邦西仪器科技有限公司; NXB-63 高精度数显恒温平台, 深圳帆与航电子科技有限公司; HRT-1 小容量控温型振荡加氢反应釜, 优莱博技术有限公司; Varian DLG400 核磁共振波谱仪, 美国 Varian 公司; IRAffinity-1S 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 日本 Shimadzu 公司; Q20 型差示扫描量热仪 (DSC)、Q850 型动态力学分析仪 (DMA)、Q500 型热失重分析仪 (TGA), 美国 TA 仪器公司; 乌氏黏度计 (毛细管内径为 1.07 mm), 江苏哲晶玻璃仪器厂; Instron 5567A 型万能材料试验机, 美国 Instron 公司。

1.2 制备方法

1.2.1 ATHDA 的合成

以 3-硝基-5,6,9,10-四氢-[5]螺旋烯-7,8-二羰基-二甲酸酐为原料, 进行加氢还原反应制备 ATHDA, 反应路线如下所示:



将 1.00 g (2.52 mmol) 3-硝基-5,6,9,10-四氢-[5]螺旋烯-7,8-二羰基-二甲酸酐、15.0 mg (0.07 mmol) 无水 PtO_2 、3 滴去离子水和 50 mL THF 加入到 150 mL 小容量控温型振荡加氢反应釜中, 用 N_2 置换反应瓶中的空气后, 通入 H_2 , 维持压力 $3.10 \times 10^5 \text{ Pa}$, 在室温 (20~25 °C) 下反应 45 min 后停止振荡, 将所得的溶液过滤除去催化剂, 再向过滤后的溶液中加入无水 MgSO_4 干燥, 随后旋干 THF, 并于 35 °C 下真空干燥 8 h, 得到红色粉末固体 0.63 g, 产率 67%。采用二氯甲烷洗脱的短柱 (层析柱直径 26 mm、有效长度 254 mm; 硅胶粉填料量 45.0 g) 通过快速色谱法将所得 0.63 g 产物进一步纯化, 并于 35 °C 下真空干燥 8 h, 得到红色粉末状产物 0.45 g, 产率 48%。m.p.: 181.8 °C (DSC)。¹HNMR (400 MHz, CDCl_3),

升温去除溶剂 (60 °C/1 h、80 °C/1 h、100 °C/1 h、120 °C/1 h、150 °C/1 h、180 °C/1 h、220 °C/1 h)。随后自然冷却至室温, 将玻璃板放入 40 °C 温水中剥离聚合物薄膜, 薄膜的膜厚在 40~45 μm 之间。

1.3 样品表征及性能测试

^1H NMR 测试: 将 5.0 mg 样品溶于 0.5 mL 氘代氯仿中, 待测。FTIR 测试: 粉末样品采用 KBr 压片透射法测试, 薄膜样品使用全反射 ATR 模式进行测试, 波数范围为 4000~500 cm^{-1} 。DSC 测试: PEI 粉末 T_g 的测试气氛为 N_2 , 测试温度为 50~300 °C, 升温速率为 15 °C/min。DMA 测试: 对 PEI 薄膜的动态力学性能进行测试, 频率为 1 Hz, 测试温度范围为 50~300 °C, 升温速率为 3 °C/min。TGA 测试: 测试气氛为 N_2 , 测试温度范围为 30~800 °C, 升温速率为 20 °C/min。特性黏数 ($[\eta]$) 测定: 采用乌氏黏度计, 在 30 °C 恒温水浴中测定 PEI 的特性黏数, 溶剂为间甲酚, 溶液质量浓度为 5.0 g/L。机械性能测试: 采用万能材料试验机在拉伸载荷为 100 N, 拉伸速率为 5 mm/min 下进行测试。溶解性测试: 将 10.0 mg PEI 薄膜装入盛有含 1 mL 溶剂的试管中, 分别在室温或加热条件下观察其溶解情况。

2 结果与讨论

2.1 PEI-AB_x 的合成与表征

采用“一步法”制备共聚聚醚酰亚胺^[18], 测定了 AB 型单体 ATHDA 和 PEI-AB₂₀ 的 FTIR 谱图, 结果见图 1。

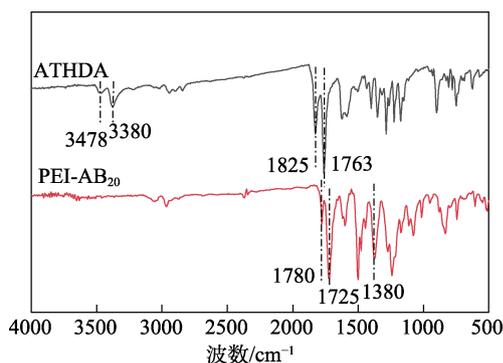
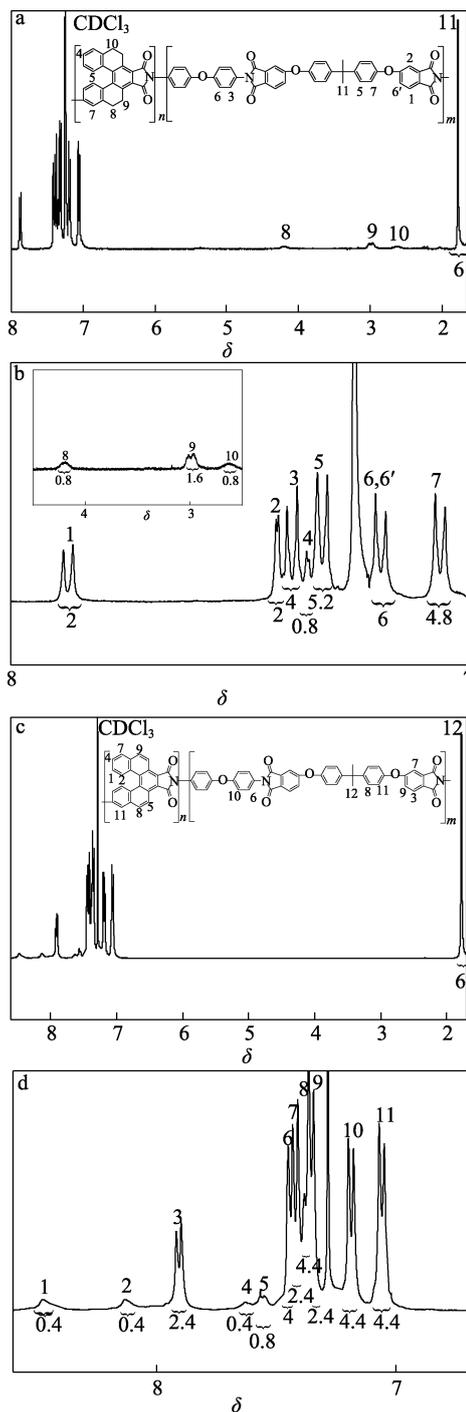


图 1 ATHDA 和 PEI-AB₂₀ 的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectra of ATHDA and PEI-AB₂₀

由图 1 可以看出, 3478 和 3380 cm^{-1} 处为 N—H 键的伸缩振动吸收峰, 1825 和 1763 cm^{-1} 处为酸酐羰基的不对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰, PEI-AB₂₀ 在此两处的吸收峰消失, 表明聚合反应进行完全。此外, PEI-AB₂₀ 在 1780 和 1725 cm^{-1} 处出现了五元亚胺环上两个 C=O 对称伸缩振动和不对称伸缩振动吸收峰, 1380 cm^{-1} 处出现了亚胺中 C—N 键的伸缩振动吸收峰。

PEI-AB₂₀ 和芳构化后 PEI-AB₂₀ 的 ^1H NMR 谱图, 结果见图 2, 图 2b 和 2d 分别为局部放大图。



a、b—PEI-AB₂₀; c、d—芳构化后 PEI-AB₂₀
图 2 PEI-AB₂₀ 和芳构化后 PEI-AB₂₀ 的 ^1H NMR 谱图
Fig. 2 ^1H NMR spectra of PEI-AB₂₀ and aromatic PEI-AB₂₀

由图 2a 可以看出, 聚合物 PEI-AB₂₀ 分子结构中的氢原子均与其特征振动峰一一对应, 且满足分子结构中的比例关系, 具体数据如下, ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ : 7.90 (d, 2H), 7.45 (s, 2H), 7.41 (d, 4H), 7.34 (t, 0.8H), 7.28 (m, 5.2H), 7.20 (m, 6H), 7.07 (m, 4.8H), 4.20 (s, 0.8H), 2.96 (d, 1.6H), 2.63 (s, 0.8H), 1.78 (s, 6H)。由图 2c 可以看出, 芳构化后

PEI-AB₂₀的 δ : 4.20、2.96、2.63 处的六元环氢质子信号峰消失, 说明该结构中的六元环成功脱氢, 聚合物结构中的氢质子信号峰均与其特征振动峰一一对应, 且满足分子结构中的比例关系, 具体数据如下, ¹HNMR (400 MHz, CDCl₃), δ : 8.47 (d, 0.4H), 8.13 (d, 0.4H), 7.90 (d, 2.4H), 7.63 (t, 0.4H), 7.55 (d, 0.8H), 7.43 (d, 4H), 7.41 (m, 2.4H), 7.36 (m, 4.4H), 7.34 (m, 2.4H), 7.20 (t, 4.4H), 7.07 (t, 4.4H), 1.78 (s, 6H), 证明了其分子结构的正确性。

表 1 为聚合物的特性黏数。

表 1 聚合物的特性黏数
Table 1 Inherent viscosity number of polymers

聚合物	$[\eta]/(\text{dL/g})$
PEI-AB ₀	0.87
PEI-AB ₅	0.79
PEI-AB ₁₀	0.79
PEI-AB ₁₅	0.77
PEI-AB ₂₀	0.60
芳构化后 PEI-AB ₂₀	0.61

由表 1 可知, 聚合物特性黏数在 0.60~0.87 dL/g 之间, 随着 ATHDA 用量的增加, 聚合物的特性黏数呈降低趋势, 这可能是因为随着 ATHDA 用量的增加, 聚合物的主链刚性增加, 且四氢-[5]螺旋烯的结构使其空间位阻增大, 影响了反应的活性。总体而言, 该系列聚合物都具有较大的特性黏数。

此外, 聚合物均具有良好的成膜性, PEI-AB₂₀ 的薄膜照片如图 3 所示。由图 3 可知, 聚合物具有较高的相对分子质量。



图 3 PEI-AB₂₀ 的薄膜照片
Fig. 3 Photo of PEI-AB₂₀ film

2.2 PEI-AB_x 的溶解性

表 2 为聚醚酰亚胺在常见有机溶剂中的溶解性。由表 2 可知, 聚合物的溶解性随着分子结构刚性的增大而逐渐下降。含四氢-[5]螺旋烯结构的共聚 PEI 均具有较良好的溶解性, 在室温下能溶于 DMAc、NMP、C₂H₂Cl₄ 和 CHCl₃ 等常见有机溶剂, 这主要归因于聚合物分子链的结构, 一是主链含有大量的醚键, 而柔性醚键阻断了聚合物主链的共轭效应, 降低了分子链的刚性和分子链间的相互作用力; 二是四氢-[5]螺旋烯结构的引入增加了聚合物主链间

的空间位阻; 三是共聚在一定程度上破坏了聚合物主链的规整性, 使聚合物的结构变得疏松。但从表 2 可以看出, PEI-AB₁₀ 部分溶解于 THF, PEI-AB₁₅、PEI-AB₂₀ 不溶于 THF, 说明随着四氢-[5]螺旋烯结构在聚合物中比例的增加, 聚合物的溶解性也随之下降。但总体而言, 该类聚合物具有优异的溶解性, 为溶液流延制备聚合物薄膜及在邻二氯苯中的脱氢反应提供了条件。芳构化后的 PEI-AB₂₀ 薄膜由于其分子链中刚性[5]螺旋烯单元阻碍了分子链的运动, 结构更加紧密, 导致溶解性下降。

表 2 聚合物的溶解性
Table 2 Solubility of polymers

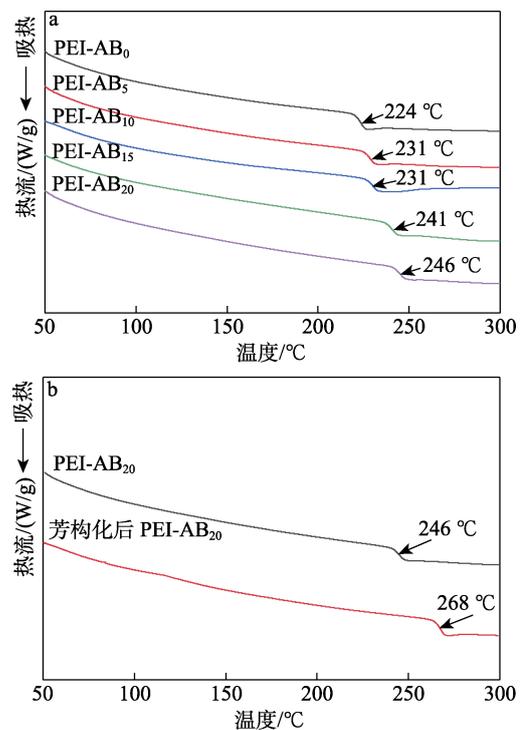
聚合物	DMAc	NMP	C ₂ H ₂ Cl ₄	间甲酚	THF	CHCl ₃
PEI-AB ₀	++	++	++	++	++	++
PEI-AB ₅	++	++	++	++	+	++
PEI-AB ₁₀	++	++	++	+	+	++
PEI-AB ₁₅	++	++	++	+	—	++
PEI-AB ₂₀	++	++	++	+	—	++
芳构化后 PEI-AB ₂₀	—	+	—	+	—	+

注: “++”表示室温溶解; “+”表示室温部分溶解, 加热可溶; “—”表示室温不溶, 加热部分溶解; “—”表示加热不溶。

2.3 PEI-AB_x 的热性能分析

2.3.1 DSC 分析

T_g 是表征聚合物耐热性能的重要指标。图 4 为聚合物的 DSC 曲线。



a—PEI-AB_x; b—PEI-AB₂₀ 和芳构化后 PEI-AB₂₀

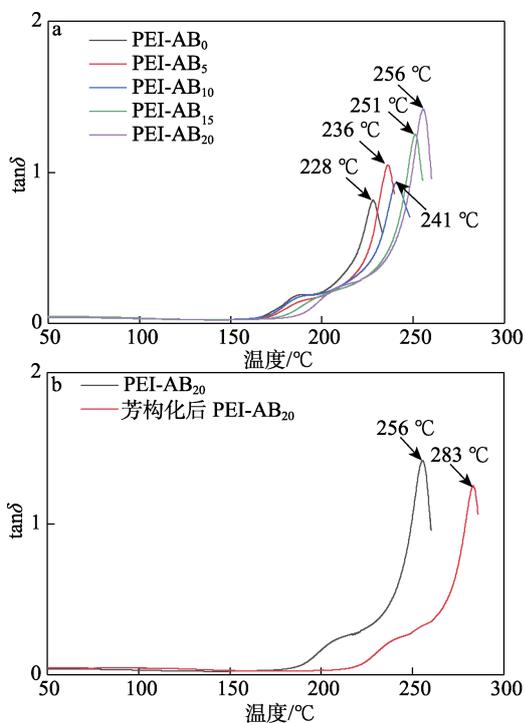
图 4 聚合物的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of polymers

由图 4a 可知, 含四氢-[5]螺旋烯结构的聚合物由 DSC 测得的 T_g 为 224~246 °C, 这些 PEI 具有相同的柔性链段, 因此, T_g 的高低主要取决于相应刚性结构的含量和聚合物的分子间的作用力。由图 4b 可知, 芳构化后 PEI-AB₂₀ 由 DSC 测得的 T_g 从 246 °C 提高至 268 °C, 这是因为, 聚合物的刚性进一步提高, 从而具备更加优异的热性能。

2.3.2 DMA 分析

图 5 为聚合物的 DMA 曲线。由图 5a 可知, 含四氢-[5]螺旋烯结构的聚合物由 DMA 测得的 T_g 为 228~256 °C。由图 5b 可知, 芳构化后的 PEI-AB₂₀ 由于含刚性[5]螺旋烯结构单元, 其热性能提高, 由 DMA 测得的 T_g 从 PEI-AB₂₀ 的 256 °C 提高至 283 °C。



a—PEI-AB_x; b—PEI-AB₂₀ 和芳构化后 PEI-AB₂₀

图 5 聚合物的 DMA 曲线

Fig. 5 DMA curves of polymers

PEI-AB_x 的 DSC 及 DMA 数据见图 6。由图 6 可知, 随着四氢-[5]螺旋烯结构在聚合物中含量的增加, 聚合物的刚性不断增强, 从而使 T_g 增加, 并且 DMA 测试的 T_g 比 DSC 测试的 T_g 要高, 这主要是两个原因, 一是测试方法的原理和测试条件不同, DSC 是根据热效应而 DMA 是根据模量, 聚合物的模量在发生玻璃化转变时热效应变化灵敏度更高; 二是 T_g 在一定程度上也是自由体积的体现, DMA 测试的是聚合物薄膜, 而 DSC 测试的是聚合物粉末, 在成膜过程中, 经过热处理分子链会有一些的取向且排列更加紧密规整, 自由体积更小, 所以 DMA 测试 T_g 偏高。

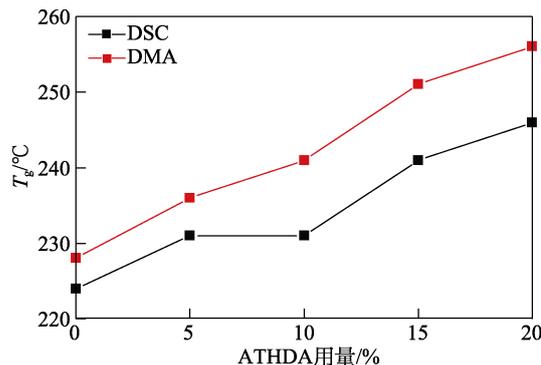
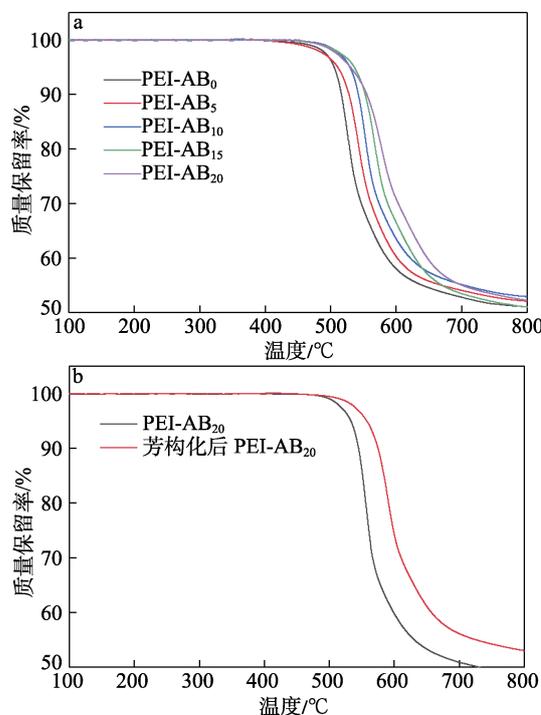


图 6 PEI-AB_x 的 DSC 及 DMA 数据

Fig. 6 DSC and DMA data of PEI-AB_x

2.3.3 TGA 分析

热分解温度是表征聚合物热稳定性的另一重要参数。聚合物的 TGA 曲线见图 7, 具体数据见表 3。



a—PEI-AB_x; b—PEI-AB₂₀ 和芳构化后 PEI-AB₂₀

图 7 聚合物的 TGA 曲线

Fig. 7 TGA curves of polymers

表 3 聚合物的热性能数据

Table 3 Thermal performance data of polymers

聚合物	T_g /°C ^①	T_g /°C ^②	$T_{5\%}$ /°C	$T_{20\%}$ /°C
PEI-AB ₀	224	228	505	529
PEI-AB ₅	231	236	511	543
PEI-AB ₁₀	231	241	529	555
PEI-AB ₁₅	241	251	536	568
PEI-AB ₂₀	246	256	531	578
芳构化后 PEI-AB ₂₀	268	283	557	591

①由 DSC 测试所得; ②由 DMA 测试所得。

由图 7a 可知, 含四氢-[5]螺旋烯结构的聚合物其 N₂ 气氛下 5% 的热失重温度 ($T_{5\%}$) 为 505~536 °C,

20%的热失重温度 ($T_{20\%}$) 为 529~578 °C, 说明合成的聚醚酰亚胺具有优异的热稳定性。由图 7b 可知, 芳构化后 PEI-AB₂₀ 热稳定性能显著提升, $T_{5\%}$ 从 531 °C 升至 557 °C, $T_{20\%}$ 从 578 °C 提升至 591 °C, 这主要得益于刚性[5]螺旋烯的结构单元。四氢-[5]螺旋烯结构的引入能够提高材料的耐热性, 且随着四氢-[5]螺旋烯含量的增加, 材料的热性能也随之提高。另外, 芳构化后聚合物由于含刚性[5]螺旋烯结构单元, 耐热性最好。

2.4 PEI-AB_x 的力学性能

PEI-AB_x 薄膜的力学性能结果见表 4 和图 8。

表 4 PEI-AB_x 薄膜的力学性能
Table 4 Mechanical properties of PEI-AB_x films

聚合物	拉伸强度/MPa	杨氏模量/GPa	断裂伸长率/%
PEI-AB ₀	45.7	1.7	4.8
PEI-AB ₅	50.2	1.9	4.7
PEI-AB ₁₀	63.6	2.2	4.6
PEI-AB ₁₅	71.3	2.4	4.4
PEI-AB ₂₀	88.1	2.7	3.3
芳构化后 PEI-AB ₂₀	96.2	2.9	3.1

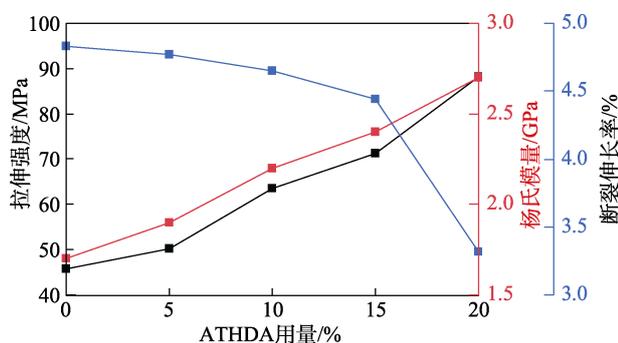


图 8 PEI-AB_x 薄膜的力学性能

Fig. 8 Mechanical property of PEI-AB_x films

由表 4 可知, 制备的 PEI-AB_x 薄膜的拉伸强度、杨氏模量和断裂伸长率分别在 45.7~88.1 MPa、1.7~2.7 GPa 和 3.3%~4.8% 范围内, 表明制得的 PEI 具有良好的力学性能。由图 8 可见, 含四氢-[5]螺旋烯结构的聚合物拉伸强度、杨氏模量随着四氢-[5]螺旋烯结构含量的增加而增大, 而断裂伸长率随着四氢-[5]螺旋烯结构含量的增加而减小。这是因为, 四氢-[5]螺旋烯结构使分子链刚性增强, 因此拉伸强度、杨氏模量增大; 而四氢-[5]螺旋烯结构含量较少的聚合物由于含有柔性醚键, 增强了分子链的运动能力, 因此其断裂伸长率较大。另外, 芳构化后含有刚性[5]螺旋烯结构的聚醚酰亚胺拉伸强度和杨氏模量均有所提升, 这是因为, 全芳构化的结构使其分子链刚性增加。

3 结论

通过高温溶液一步法制备出四氢-[5]螺旋烯结构含量不同的 PEI-AB_x, 并考察了四氢-[5]螺旋烯结构含量及其结构的芳构化对聚合物性能的影响。结果表明, 含四氢-[5]螺旋烯结构的聚醚酰亚胺均具有优异的溶解性, 具有较高的 T_g 以及良好的热稳定性。其中, PEI-AB₂₀ 由 DSC 和 DMA 测得的 T_g 分别达到 246 °C 和 256 °C, 由 TGA 测得的 $T_{5\%}$ 为 531 °C。另外, 芳构化后 PEI-AB₂₀ 的耐热性进一步提高, 由 DMA 所测得的 T_g 达到 283 °C。通过含四氢-[5]螺旋烯结构的 AB 型单体对聚醚酰亚胺进行化学改性, 可在确保材料溶解性的基础上大幅提高材料的耐热性, 同时 AB 型单体加入共聚体系时, 无需改变原体系的投料比, 这对于大规模生产具有重要的工业意义。

参考文献:

- [1] WANG X W (王新威), HU Z M (胡祖明), LIU Z F (刘兆峰). Performance, polymerization and spinning of polyetherimide[J]. Materials Reports (材料导报), 2007, 5(21): 408-412.
- [2] ZHOU K L (周坤鲁), YUE Y M (岳艳梅). Characteristics, processing and application of polyetherimide[J]. Electromechanical Components (机电元件), 2003, 3(23): 22-29.
- [3] WANG K (王凯), ZHAN M S (詹茂盛), GAO S Q (高生强), et al. Development of melt-processable thermoplastic polyimides[J]. Aerospace Materials and Technology (宇航材料工艺), 2004, 8(3): 5-11.
- [4] QIAN M Q (钱明珠). Research status and application prospects of polyetherimide[J]. Synthetic Technology & Application (合成技术及应用), 2011, 9(3): 30-33.
- [5] ARUNBABU D, SANNIGRAHI A, JANA T. Blends of polybenzimidazole and poly(vinylidene fluoride) for use in a fuel cell[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2008, 5(112): 5305-5310.
- [6] ZHANG M Y, NIU H Q, CHANG J J, et al. High-performance fibers based on copolyimides containing benzimidazole and ether moieties: Molecular packing, morphology, hydrogen-bonding interactions and properties[J]. Polymer Engineering and Science, 2015, 11(55): 2615-2625.
- [7] YU X H, LIANG W H, CAN J H, et al. Mixed rigid and flexible component design for high-performance polyimide films[J]. Polymers, 2017, 9(9): 451.
- [8] YANG Z H, WANG Q H, WANG T M. Tunable triple-shape memory binary mixtures with high transition temperature and robust mechanical properties[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2016, 6(217): 1305-1313.
- [9] JIA P Y, LIU J J, KONG J J, et al. Tailoring the micropore structure of 6FDA-based polyimide membrane for gas permselectivity studied by positron annihilation[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 282(B): 120044.
- [10] LIU T Q, ZHENG F, MA X R, et al. High heat-resistant polyimide films containing quinoxaline moiety for flexible substrate applications[J]. Polymer, 2020, 11(209): 122963.
- [11] LIU T Q, ZHENG F, DING T M, et al. Design and synthesis of a novel quinoxaline diamine and its polyimides with high- T_g and red color[J]. Polymer, 2019, 10(179): 121612.