含磷聚酰亚胺的合成与抗原子氧性能

苏英霞 王 凯 詹茂盛

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院，北京 100191)

摘 要：利用自行合成的含磷芳香族二胺单体——二(3-氨基苯基)苯基氧化磷(DAPPO)，制备了一系列含磷聚酰亚胺薄膜.在原子氧地面模拟设备中对该薄膜进行了原子氧暴露实验，并采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)和X射线光电子能谱(XPS)等分析手段对原子氧暴露前后薄膜表面的聚集态结构和化学结构演化进行了分析.结果表明，原子氧暴露后，引入含磷二胺单体的聚酰亚胺薄膜表面形成了富磷保护层，剥蚀率减小，抗原子氧性能明显提高，磷质量分数为5.47%的聚酰亚胺薄膜在原子氧作用20 h的总剥蚀率分别降低为Kapton®和Upliex-R型聚酰亚胺的13%和20%.

关 键 词：含磷二胺；原子氧；结构演化；聚酰亚胺

中图分类号：V 255

文献标识码：A **文 章 编 号**：1001-5965(2009)07-0807-05

Synthesis and atomic oxygen resistance of phosphorus-containing polyimide

Su Yingxia Wang Kai Zhan Maosheng

(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China)

Abstract: A series of phosphorus-containing polyimide films were synthesized by a self made phosphorus-containing diamine, bis(*m*-aminophenyl)phenylphosphine oxide (DAPPO). The atomic oxygen (AO) resistance testes of films were carried out using a ground-based atomic oxygen effects simulation facility of Beijing University of Aeronautics and Astronautics. The effects of phosphorus content on the morphology and structure evolvement of polyimide films were investigated using a field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and X-ray photoelectron spectrometer (XPS) respectively. The results indicate that the Kapton® and Upliex-R films were seriously damaged and formed lots of hill structure, but a phosphorus-rich layer was formed on the film based on the DAPPO after AO exposure, which decreased the erosion rate and obviously improved the AO resistance of the phosphorus-containing polyimide films, when the DAPPO content was 5.47% by weight, the erosion rate of phosphorus-containing polyimide film after 20 hour-AO exposure was only 13% and 20% of the Kapton® and Upliex-R films.

Key words: phosphorus-containing diamine; atomic oxygen; structure evolvement; polyimide

航天器在距地面100～1 000 km的低地球轨道运行时，要承受原子氧、真空紫外辐射、细小碎片撞击以及真空紫外辐射和原子氧协同作用等极端环境的考验.其中，原子氧可与几乎所有有机材料和部分无机材料作用，造成材料表面的氧化剥蚀和性能退化.国内外众多的地面模拟实验和美国宇航局(NASA)等的飞行实验(STS-8，STS-17，STS-41，STS-44)、长期暴露实验(LDEF)以及有限期选择性暴露实验(LDCE)，都证实原子氧是导致材料发生性能变化的主要原因[1-6].

收稿日期：2008-06-04

基金项目：中国航天科技集团公司航天科技创新基金资助项目；国家自然科学基金资助项目(50803003)

作者简介：苏英霞(1984－)，女，河北石家庄人，硕士生，wangkai@buaa.edu.cn.

聚酰亚胺(PI,Polyimide)类材料因其优异的力学性能、热稳定性和良好的介电性能[7],已作为复合材料基体树脂、摩擦材料、光学材料、热控材料和电力系统材料广泛用于航天器的各个部件.但其在原子氧的作用下,会发生质量损失,力、热、光、电性能明显劣化,进而影响航天器的功能和寿命.如何提高聚酰亚胺抗原子氧性能已引起人们广泛的关注.提高聚酰亚胺抗原子氧性能的研究很多,方法一般可分为表面强化法[8-10]和基体强化法两类.表面强化法是指通过表面涂覆、表面烷基化或离子注入等方法在材料表面形成一层防护涂层.基体强化法是指通过共聚、共混、掺杂等方法将抗原子氧的成分,如含硅[11-16]、锆[17]、磷[18-20]等基团引入到聚合物基体中,从而提高其整体抗原子氧性能.基体强化法具有以下优点:①避免防护涂层的缺陷和破坏对材料的影响;②在表面破坏后,材料能形成新的防护层,具有自钝化/自修复功能;③所需设备和工艺相对简单,不受工件形状和尺寸的限制;④既可作涂料、薄膜,也可作复合材料树脂基体使用.

本文利用自制含磷二胺——二(3-氨基苯基)苯基氧化磷(DAPPO)制备了一系列含磷聚酰亚胺薄膜,考察了磷含量对其抗原子氧性能的影响,并利用FE-SEM和XPS等分析了原子氧环境下聚酰亚胺表面的聚集态和化学结构演化.

1 实验部分

1.1 主要原料

三苯基氧磷(PPO,Triphenylphosphine Oxide),江苏金坛市华东化工研究所;4,4'-联苯四甲酸二酐(4,4'-BPDA),上海合成树脂研究所;4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-ODA),中国医药上海化学试剂公司;N,N'-二甲基乙酰胺(DMAc),北京化工厂.

1.2 DAPPO合成

1)硝化.在装有机械搅拌和恒压滴液漏斗的1 L三口瓶中加入55.6 g(0.2 mol)PPO和400 mL浓硫酸,搅拌溶解后,冰/盐浴冷却到约-5 ℃,缓慢滴加19.3 mL(29 g)发烟硝酸和200 mL浓硫酸的混合溶液,在室温下搅拌约12 h,将溶液倒入3 L冰水混合物中,过滤,滤饼用水洗至中性,烘干得粗产物.用水/乙醇重结晶,得到黄色粉末47 g,产率约为63.8%,熔点约137 ℃.

2)还原.在装有机械搅拌的250 mL三口瓶中加入14.73 g(0.04 mol)二硝基化合物、100 mL无水乙醇和1.0 g Pd/C试剂,加热回流,缓缓滴加85%的水合肼9.42 g(0.16 mol),滴加完毕后,继续回流16 h,趁热过滤,静置,过滤得到浅黄色固体7.43 g.干燥后用乙醇/水重结晶得6.27 g,产率约为50.8%,熔点约211 ℃.

1.3 含磷聚酰亚胺薄膜制备

在装有机械搅拌的250 mL三口瓶中按一定摩尔比加入两种二胺DAPPO,4,4'-ODA和DMAc溶剂,溶解后分批加入与二胺等摩尔的BPDA,反应6~8 h得聚酰胺酸溶液,固含量20%.

将聚酰胺酸溶液涂敷在玻璃板上,程序升温至300 ℃酰亚胺化得一系列不同磷含量的聚酰亚胺薄膜.编号P_0,P_1,P_2,P_3,P_4分别代表DAPPO与4,4'-ODA的摩尔比为0∶1,1∶3,1∶1,3∶1和1∶0.

1.4 性能表征

利用北京航空航天大学的灯丝放电磁场约束型原子氧效应地面模拟设备进行原子氧暴露实验,真空室工作气压为0.15 Pa,放电电流为140 mA.原子氧实验前将试样于100 ℃真空干燥8 h.原子氧通量与累积通量按商品化的标准Kapton®试样的质量损失计算,公式如下:

$$F=\Delta M_k/(\rho A r) \tag{1}$$

其中,F是原子氧累积通量,atom/cm^2;ΔM_k是质量损失,g;ρ是材料密度,g/cm^3;A是试样面积,cm^2;r是材料的剥蚀率,cm^3/atom.本次实验20 h内原子氧累积通量约为6.40×10^{20} atom/cm^2.

利用美国FEI公司的XL30S-FEG型场发射扫描电子显微镜观察试样在原子氧暴露前后的表面微观形貌和聚集态结构.

利用日本ULVAC-PHI公司的PHI Quantera型X射线光电子能谱仪分析原子氧暴露前后薄膜的元素组成及价态变化.靶材料为单色化Alka,用污染碳氢化合物的C1s=284.8 eV校准.

2 结果与讨论

2.1 DAPPO的合成

以PPO为原料,经硝化、还原两步反应得到目标产物——DAPPO[21].分别利用FT-IR,^{1}H-NMR和元素分析对合成的硝基化合物(DNPPO)和DAPPO进行了表征.图1为PPO,DNPPO和DAPPO的FT-IR图谱.可见,硝化后,在1.5276×10^3和1.3495×10^3 cm^{-1}含磷二胺处出现硝基的不对称和对称伸缩振动吸收峰;还原后,这两处硝基的特征吸收峰消失,在3.3×10^3~3.

5×10^3 cm^{-1}处出现 N—H 的伸缩振动吸收峰,表明分别发生了硝化和还原反应. 1.437 6 $\times10^3$ cm^{-1}的 Ph—P 与 1.187 8 $\times10^3$,1.118 3 $\times10^3$ cm^{-1}的P═O的峰强度没有明显变化.

元素分析:DNPPO 理论值(质量分数,%):C 58.70,H 3.56,N 7.61;实验值(质量分数,%):C 58.68,H 3.88,N 7.63;DAPPO 理论值(质量分数,%):C 70.12,H 5.56,N 9.09;实验值(质量分数,%):C 69.97,H 5.39,N 9.13. 可以看出,C,H,N 各元素含量的实验值和理论值都相符.

DAPPO 的^{1}H-NMR 图谱如图 2 所示. 各个 H 的峰形和积分与化学结构相符.

上述分析表明已获得目标产物 DAPPO.

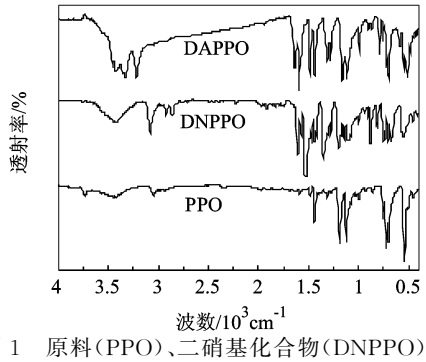


图 1　原料(PPO)、二硝基化合物(DNPPO)和含磷二胺(DAPPO)的 FT-IR 图谱

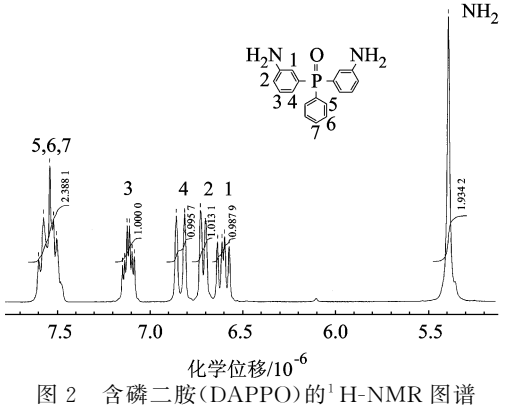


图 2　含磷二胺(DAPPO)的^{1}H-NMR 图谱(溶剂二甲基亚砜)

2.2　含磷聚酰亚胺合成与抗原子氧性能表征

利用自制 DAPPO,采用两步法制备了一系列聚酰亚胺薄膜,其中,P_0 由 4,4'-BPDA 和 4,4'-ODA 均聚合成,其化学结构与商品化的 Upilex-R 一致;在 P_1～P_4 中,DAPPO 的理论含量逐渐增加,磷元素质量分数分别为 1.59%,3.02%,4.30%和 5.47%. 经灯丝放电磁场的束型原子氧效应地面模拟设备的抗原子氧实验后,得到不同聚酰亚胺薄膜的质量损失和剥蚀率与原子氧暴露时间的关系分别如图 3 和图 4 所示.

由图 3 和图 4 可知,含磷聚酰亚胺的抗原子氧性能明显优于 Kapton® 和 Upilex-R 型(P_0)聚酰亚胺,且随 DAPPO 含量的增加,其质量损失和剥蚀率迅速下降. 其中,P_4 经 20 h 原子氧暴露实验后的总质量损失和剥蚀率为 0.35 mg 和 0.4 $\times10^{-24}$ cm^3/atom,分别下降为 Kapton® 薄膜和 P_0(Upilex-R 型)薄膜的 13%和 20%.

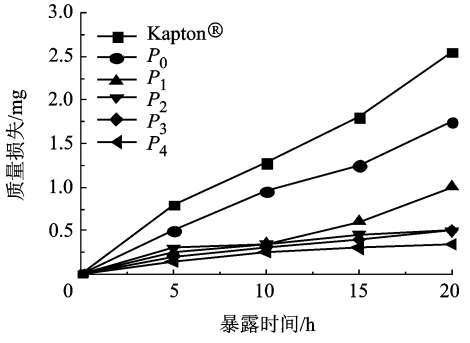


图 3　原子氧暴露时间对聚酰亚胺的质量损失的影响

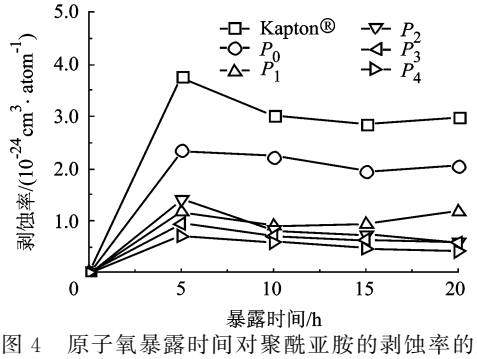


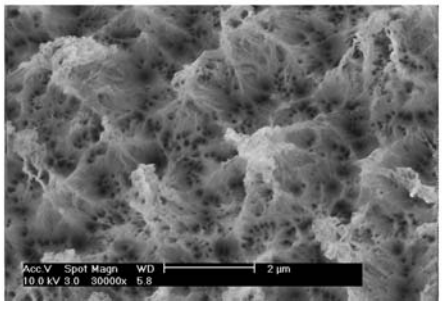
图 4　原子氧暴露时间对聚酰亚胺的剥蚀率的影响

此外,实验初期聚酰亚胺薄膜的剥蚀率相对较大,可能是由于薄膜中还含有微量的小分子或齐聚物,在薄膜表面被原子氧破坏后释放出来,表现为薄膜失重,也可能是新鲜薄膜表面的活性较高,更容易与原子氧作用,导致初期失重较快. 随薄膜暴露时间的增加,Kapton® 薄膜和 P_0(Upilex-R 型)薄膜的质量损失呈线性变化,剥蚀率基本稳定,而 P_2,P_3 和 P_4 则表现出非线性的质量损失规律,其剥蚀率随暴露时间的增加而降低. P_4 在原子氧暴露实验最后 5 h 内的质量损失和剥蚀率为 0.5 mg 和 0.23 $\times10^{-24}$ cm^3/atom,分别为 Kapton® 和 P_0 薄膜的 6.67%和 10%. 这表明含磷聚酰亚胺与不含磷两类聚酰亚胺的原子氧剥蚀机理是不同的. 一个合理的解释是磷元素在与原子氧作用后形成稳定结构,磷含量达到一定程度后,能在聚合物表面形成富磷保护层,从而减缓原子氧对下层材料的侵蚀速度. 磷含量较低的 P_1 在实验后期表现出质量损失和剥蚀率的突然升高,这很可能是由于富磷的稳定结构在表面分布过少,原子氧侵蚀了局部保护层区域的底部,使部

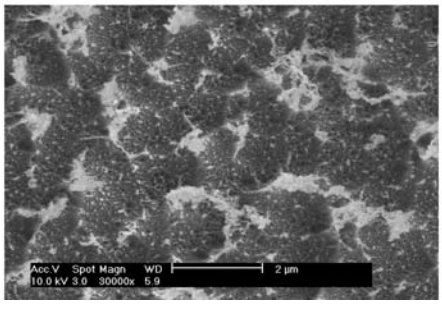
分保护层随基体一起剥离所致.

2.3 聚酰亚胺薄膜的表面形貌

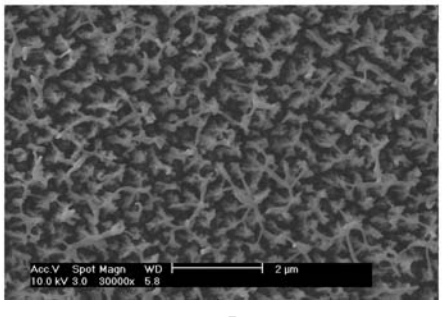
利用FE-SEM观察了原子氧暴露后各聚酰亚胺薄膜的表面形貌,结果如图5所示.



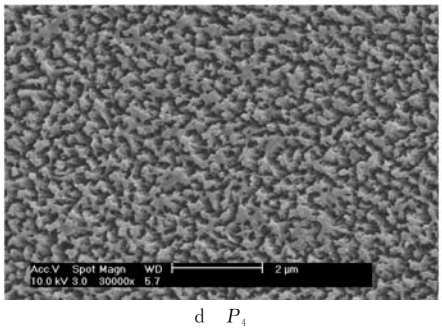
a Kapton®



b P_0



c P_2



d P_4

图5 聚酰亚胺在原子氧实验20 h后的FE-SEM照片

由图5a可见,Kapton®薄膜表面剥蚀最严重,形成了许多小山状突起和无数的细小孔洞.这是因为原子氧与聚酰亚胺分子反应生成挥发性的氧化物,材料表面变得疏松,原子氧透过疏松的表面继续向下"潜蚀"[2],形成各种大小的孔洞.图5b表明P_0表面剥蚀形貌与Kapton®类似,小山状突起较低,孔洞相对较少.图5c和d表明含磷聚酰亚胺P_2和P_4的形貌明显不同于前面两种薄膜,P_2表面形成较细密的绒毛状突起,P_4表面更明显地形成了一层平整、致密的结构,很可能是残留下来的富磷区域.

2.4 XPS分析

表1给出了含磷聚酰亚胺薄膜(P_4)在原子氧暴露实验前后的XPS分析结果.图6给出了原子氧暴露前后P元素的XPS图谱.

表1 含磷聚酰亚胺薄膜(P_4)原子氧暴露前后的XPS分析

峰线	结合能/eV		浓度/%	
	实验前	实验后	实验前	实验后
C_{1s}	284.7	284.7	76.98	33.97
N_{1s}	400.2	401.7	4.00	3.55
O_{1s}	531.8	531.8	18.04	50.83
P_{2p}	132.0	133.9	0.98	11.65

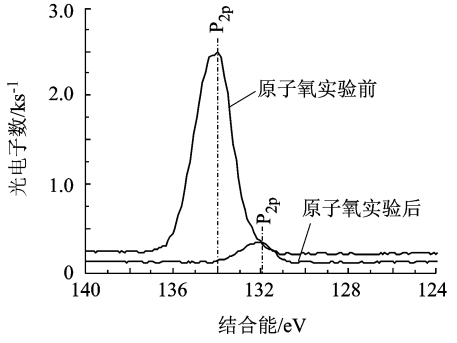


图6 薄膜P_4中P元素的XPS图谱

由表1可知,腐蚀后,其薄膜表面的C元素明显减少,P和O元素显著增加.这说明原子氧主要是与聚酰亚胺中的C元素作用,形成了可离去的物质如CO和CO_2等,导致薄膜质量损失.对比原子氧暴露前后各元素的结合能,发现C和O元素的结合能没有明显变化.

由图6可见,原子氧暴露实验后,P元素的结合能从132.0 eV升高到133.9 eV,升高约1.9 eV,这表明P元素与原子氧发生了反应,氧化态升高,导致其内层电子的结合能升高.该能量值与磷酸三苯酯的133.6 eV接近,说明在含磷聚酰亚胺的表面有可能形成了磷酸酯结构.众所周知,具有磷酸酯结构的化合物通常具有良好的热氧化稳定性,通常用作高分子材料的阻燃剂和抗氧剂.

3 结 论

在原子氧作用下,聚酰亚胺大分子链发生断裂,生成可挥发物质,导致薄膜质量减少;但大分子中的P元素与原子氧作用,能形成更稳定的磷酸酯结构,富集在薄膜表面,可有效提高薄膜的抗原子氧性能.

含磷聚酰亚胺的抗原子氧性能随磷含量的增加而提高,且质量损失呈明显的非线性特征;磷质量分数为 5.47%的 P_4 在原子氧作用 20 h 的总剥蚀率分别降低为 Kapton® 和 Upliex-R 型聚酰亚胺的 13%和 20%,最后 5 h 的剥蚀率分别降低为二者的 6.67%和 10%.

参考文献(References)

[1] 多树旺,李美拴,张亚明,等.低地轨道环境中的原子氧对空间材料的侵蚀与防护涂层[J].腐蚀科学与防护技术,2002,14(3):152－156
Duo Shuwang, Li Meishuan, Zhang Yaming, et al. Atomic oxygen attack on space materials in LEO environment and protective coatings[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2002, 14(3): 152－156 (in Chinese)

[2] Bruce A B, Kim K de G, Sharon K M. Low earth orbital atomic oxygen interactions with spacecraft materials[R]. NASA/TM-2004-213400, 2004

[3] Gittemeier K. Low earth orbit environmental effects on space tether materials[D]. Alabama: The Department of Mechanical and Aerospace Engineering, The University of Alabama in Huntsville, 2005

[4] Leger L, Visentine J, Santos-Mason B. Selected materials issues associated with space station[J]. SAMPE Quarterly, 1987, 18(2): 48－54

[5] 湛永钟,张国定.低地球轨道环境对材料的影响[J].宇航材料工艺,2003(1):1－5,23
Zhan Yongzhong, Zhang Guoding. Low earth orbit environmental effects on materials[J]. Aerospace Materials and Technology, 2003(1): 1－5,23 (in Chinese)

[6] 盛磊.原子氧环境对聚合物及其复合材料性能的影响[J].中国空间科学技术,1994(5):54－61
Sheng Lei. Effects of polymer and composites properties by atomic oxygen exposure[J]. Chinese Space Science and Technology, 1994(5): 54－61 (in Chinese)

[7] 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,2006:1－7
Ding Mengxian. Polymides: chemistry, relationship between structure and properties and materials[M]. Beijing: Science Press, 2006:1－7 (in Chinese)

[8] 童靖宇,刘向鹏,孙刚,等.原子氧/紫外综合环境模拟实验与防护技术[J].真空科学与技术学报,2006,26(4):263－267
Tong Jingyu, Liu Xiangpeng, Sun Gang, et al. Simulation of combined environment of atomic oxygen and ultraviolet and development of protection technologies[J]. Chinese Journal of Vacuum Science and Technology, 2006, 26(4): 263－267 (in Chinese)

[9] 刘向鹏,童靖宇,李金洪.航天器薄膜材料在原子氧环境中退化研究[J].航天器环境工程,2006,23(1):39－41,59
Liu Xiangpeng, Tong Jingyu, Li Jinhong. Study on the degradation of spacecraft film material due to AO interaction[J]. Spacecraft Environment Engineering, 2006, 23(1): 39－41, 59 (in Chinese)

[10] Devapal D, Packirisamy S, Korulla R M, et al. Atomic oxygen resistant coating from poly (tetramethyldisilylene costyrene)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 94(6): 2368－2375

[11] Wang Xin, Zhao Xiaohu. The effects of atomic oxygen on polyimide resin matrix composite containing nano-silicon dioxide[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2006, 243(2): 320－324

[12] Duo Shuwang, Li Meishuan. Resistance of polyimide/silica hybrid films to atomic oxygen attack[J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200(24): 6671－6677

[13] Ryo T. A polyimide nanocomposite from octa(aminophenyl) silsesquioxane[J]. Chem Mater, 2003, 15(3): 793－797

[14] Rene I G, Sandra J T, Timothy K M, et al. Synthesis and atomic oxygen erosion testing of space-survivable POSS (polyhedral oligomeric silsesquioxane) polyimides[R]. NASA/TM-2003-0801109, 2003

[15] Phillips H S, Haddad S T, Tomczak J S. Developments in nanoscience: polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-polymers[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2004, 8: 21－29

[16] Wright M E, Petteys B J, Guenthner A J, et al. Chemical modification of fluorinated polyimides: new thermally curing hybrid polymers with POSS[J]. Macromolecules, 2006, 39: 4710－4718

[17] Illingsworth M L, Banks B A. Zr-containg 4-4'-ODA/PMDA polyimide composites[R]. NASA/TM-2001-211099, 2001

[18] Watson K A, Palmieri F L, Connell J W. Space environmentally stable polyimides and copolyimides derived from [2,4-Bis(3-aminophenoxy)phenyl] diphenyl-phosphine oxide[J]. Macromolecules, 2002, 35: 4968－4974

[19] John W C, Kent A W. Polyimides containing fluoring and phosphorus for potential space applications[R]. NASA-2000-fp-jwc, 2000

[20] Kent A W, John W C. Space environmentally stable polyimides and copolyimides[R]. NASA -2000-45Sampe Kaw, 2000

[21] Liu Y, Hsiue G, Lee R, et al. Phosphorus-containing epoxy for flame retardant III: using phosphorylated diamines as curing agents[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 63(7): 895－900

(责任编辑:文丽芳)