

微波辐射合成含三苯基吡啶结构超支化 聚酰亚胺及其光学性能的研究*

陈文求¹ 陈 川¹ 颜善银¹ 杨小进¹ 易昌凤^{1,2**} 徐祖顺^{1,2}

(¹ 湖北大学材料科学与工程学 院 ² 功能材料绿色制备与应用省部共建教育部重点实验室 武汉 430062)

摘 要 利用自己合成的含三苯基吡啶结构的 BB₂' 型芳香三胺 TAPP 与 A₂ 型的二酐 3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二酐(BTDA)在微波辐射下经“两步法”分别合成了氨基封端和酐基封端的新型超支化聚酰亚胺(AM-HBPI 和 AD-HBPI). 通过 FT IR、¹H-NMR、XRD、TGA、溶解性试验以及 UV-Vis 和荧光光谱等对产物进行了一系列的结构表征和性能测试. 结果表明,两种新型的含三苯基吡啶结构超支化聚酰亚胺(HBPI)在强极性非质子溶剂中均显示出良好的溶解性,对无机稀酸也具有一定的抗腐蚀性;它们还体现出优异的耐高温性,在 N₂ 中的 10% 热失重温度(*T*_{10%})分别高达 573℃ 和 568℃. 除此之外,AM-HBPI 和 AD-HBPI 还分别在 200~400 nm 和 200~350 nm 具有良好的紫外光吸收性能,以及紫、蓝色荧光发射性能. 而且它们被 HCl 质子化后的紫外光吸收谱带均扩宽至 425 nm,荧光发射峰的强度也大大增强.

关键词 超支化聚酰亚胺, 三苯基吡啶, 微波辐射, 光学性能

近年来,随着航空航天、机械和电子等工业对耐高温高分子材料的迫切需要,芳杂环高分子,特别是芳香聚酰亚胺(PI)的合成及应用研究得到了迅猛地发展,且这种高性能的工程塑料在许多高新科技领域也得到了广泛的研究和应用^[1~4]. 这类高分子的分子链因具有极大的刚性,限制了链的自由旋转,因而分子链的排列也较为规整,使得其具有很高的熔点以及不溶于有机溶剂. 开发可溶的、易加工成型的新杂环高分子材料一直是该领域的研究重点和热点^[5]. 其中,设计合成含有吡啶环或其衍生结构的新杂环 PI 材料^[6~13], 不仅使其具有良好的热稳定性及化学稳定性,而且借助吡啶环上极性 N 原子的质子化或烷基化^[14]增加了其在极性溶剂中的溶解性能,同时还可能赋予这种高分子材料良好的电子传输等光电性能^[15]. 此外,多取代吡啶衍生物,特别是对称的三芳基取代吡啶衍生物因具有良好的生理活性^[16]和光学活性^[17,18],尤其是荧光活性而得到广大科学工作者的关注^[19~21]. 但是这些研究仅限于含三芳基吡啶结构的线形 PI.

本研究是在自己合成的新型含三苯基吡啶结构芳香三胺——2,4,6-三(4-氨基苯基)吡啶(TAPP)的基础上,借助微波辐射在高分子聚合

反应中加热的高效、均匀和安全,以及可以提高反应的活性、缩短反应时间和增加产物的收率等优点^[22,23], 将其与 BTDA 反应,从而合成了两种不同端基的新型含三苯基吡啶结构的超支化聚酰亚胺(HBPI). 在测试表征所得 HBPI 的结构和溶解性能以及耐热性能后进一步通过 UV-Vis 和荧光光谱研究了它们的光学性能.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2,4,6-三(4-氨基苯基)吡啶(TAPP)为本实验室自制^[24]; 3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二酐(BTDA, Alfa Aesar 公司),使用前经 100℃ 真空干燥 48 h; *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP, 国药集团化学试剂有限公司(沪试)), CaH₂ 回流 48 h 后减压蒸馏,分子筛干燥 24 h; 乙酸酐和吡啶(AR, 湖大化工厂)以及相关溶剂均直接使用.

XH-100B 型电脑微波催化/合成萃取仪,北京市祥鸽科技发展有限公司.

1.2 聚合物的合成

1.2.1 以氨基封端的超支化聚酰亚胺(AM-HBPI)的合成 在装有磁力搅拌、温度传感器

* 2009-12-07 收稿,2010-01-20 修稿;湖北省自然科学基金(基金号 2008CDB276)项目资助; ** 通讯联系人, E-mail:

changfengyi@hubu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2010.09435

和 N_2 入口以及冷凝回流管的 100 mL 干燥的四口瓶中加入 1 mmol TAPP 和 15 mL NMP, 在 N_2 保护下搅拌溶解, 然后设定微波功率为 600 W, 反应温度 40°C 和时间 3 h, 同时用恒压滴液漏斗将 1 mmol BTDA 的 NMP (15 mL) 溶液在 1.5 h 内均匀滴入其中, 反应完后即得氨基封端的超支化聚酰胺酸 (AM-HBPAA) 的 NMP 溶液. 在上述反应液中加入 15 mL 间二甲苯, 然后在 Dean-Stark 分水器的保护下将微波反应器温度升至 170°C , 功率 600 W 反应 3 h, 反应结束后将反应液倒入大量甲醇中沉析, 抽滤后的滤渣经去离子水冲洗, 将得到的棕黄色产物 (AM-HBPI) 真空 60°C 干燥 48 h.

1.2.2 以酞基封端的超支化聚酰亚胺 (AD-HBPI) 的合成 将 1 mmol TAPP 的 NMP (15 mL) 溶液在 2 h 内均匀滴入 2 mmol BTDA 和 30 mL NMP 的混合溶液中, 同样在微波反应器中 40°C 反应 3 h 得到酞基封端的超支化聚酰胺酸 (AD-HBPAA) 的 NMP 溶液. 然后缓慢加入 3 g 乙酸酐和 1 g 吡啶的混合溶液, 在微波辐射下 40°C 反应 6 h, 反应结束后的反应液同样用甲醇沉析, 滤渣用去离子水冲洗, 得到的黄色产物 (AD-HBPI) 于真空 60°C 干燥 48 h.

1.3 测试与表征

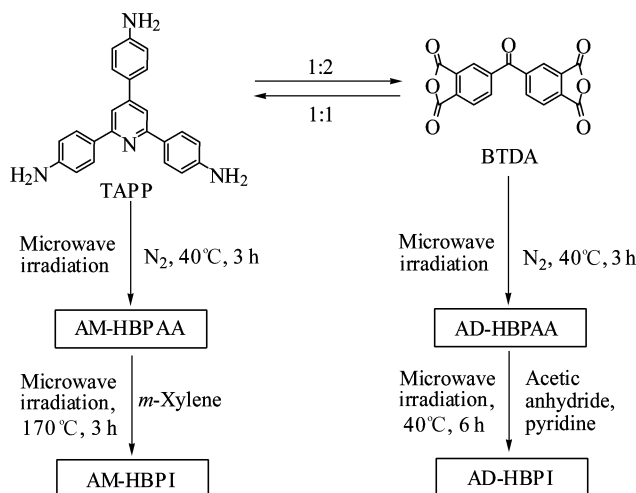
FTIR 由美国 Perkin-Elmer 公司 Spectrum One 型傅立叶红外光谱仪测定, KBr 压片法; $^1\text{H-NMR}$ 由美国 Varian 公司的 INVOA-600 型核磁共振仪测得, TMS 为内标, $\text{DMSO}-d_6$ 为溶剂; 特性黏度 ($[\eta]$) 是以 NMP 为溶剂, 在 $(30 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 下采用毛细管内径为 0.5 ~ 0.6 mm 的乌氏黏度计测得的; XRD 用日本理学电机株式会社的 D/MAX-III

C 型 X 射线衍射仪对聚合物进行分析, 测试条件为 Cu 靶, $K\alpha$ 辐射, 石墨弯晶单色器, X 射线管电压 35 kV, 电流 25 mA, 扫描速度为 $15(^\circ)/\text{min}$, 采样间隔为 0.02° ; 溶解性是由 10 mg 样品在 5 mL 的相应溶剂中室温或加热后得到; TGA 采用美国 Perkin-Elmer 公司的 DETLASERIES TGA7 型热重分析仪测定, 升温速度为 20 K/min , 流动介质为 N_2 ; 紫外-可见光光谱 (UV-Vis) 采用 Perkin Elmer 公司的 λ -17 型紫外-可见光光谱仪测定, 以 NMP 为溶剂和参比液, 溶液浓度为 10^{-4} g/mL , 扫描范围 200 ~ 450 nm; 荧光光谱则采用 Shimadzu 公司的 RF-540 型荧光光谱仪测定, 以 NMP 为溶剂, 溶液浓度为 10^{-4} g/mL , 激发波长为 360 nm, 扫描范围 375 ~ 650 nm.

2 结果与讨论

2.1 含三苯基吡啶结构的 HBPI 的合成与结构表征

在微波辐射条件下, 利用一种含三苯基吡啶结构的 BB'_2 型芳香三胺 TAPP 与 A_2 型芳香二酐 BTDA 在强极性溶剂 NMP 中经两步法合成含三苯基吡啶结构的 HBPI. 通过调节投料的顺序和比例, 分别得到 AM-HBPI 和 AD-HBPI, 如示意图 1 所示. 当控制 BTDA 和 TAPP 的摩尔量为 1:1 时, 将前者缓慢均匀的加入到后者中, 反应一定时间后用间二甲苯高温共沸回流亚胺化可得到 AM-HBPI, 而当 BTDA 和 TAPP 的摩尔量为 2:1 时, 将后者缓慢均匀的加入到前者中, 反应一定时间后再用乙酸酐和吡啶低温化学亚胺化即可得到 AD-HBPI. 在此过程中, 由于 $A_2 + \text{BB}'_2$ 型反应易发生



Scheme 1 Synthesis of AM-HBPI and AD-HBPI

交联而出现凝胶,因此必须严格控制反应物的浓度.通过实验后发现,对于 AM-HBPI,当单体浓度在 0.1 mol/L 以上时反应极易出现凝胶;而对于 AD-HBPI,单体浓度在 0.075 mol/L 以上时就会出现凝胶.

借助微波辐射在 高分子聚合反应中可以提高聚合反应的速率和聚合物的产率.相对于常规加热^[22,23],本文在大大缩短反应时间的前提下所得两种超支化聚酰胺酸(HBPAA)的产率均在 84% 以上,对应的 HBPI 的产率更是高达 98%,如表 1 所示.两种 HBPAA 的 $[\eta]$ 达到 0.75 dL/g 以上,对应 HBPI 的 $[\eta]$ 在 0.39 dL/g 以上.

含三苯基吡啶结构的 AM-HBPI 和 AD-HBPI 的形成由其 FT IR 图谱(图 1)证实.图中中间产物 AM-HBPAA 和 AD-HBPAA 均在 1665 cm^{-1} 和 1515 cm^{-1} 处分别出现—CONH—的 C=O 特征振动峰和 C—N 特征振动峰,1718 cm^{-1} 处出现—COOH 的 C=O 特征振动吸收峰.除此之外,它们在 3500 ~ 2900 cm^{-1} 之间出现的宽吸收峰为—COOH 的—OH、未反应的—NH₂、苯环上 C—H 以及残余溶剂的振动吸收峰重叠所致.而图中 AM-HBPI 和 AD-HBPI 在 1665 cm^{-1} 处的—CONH—特征峰均消失,而在 1785 cm^{-1} (C=O,

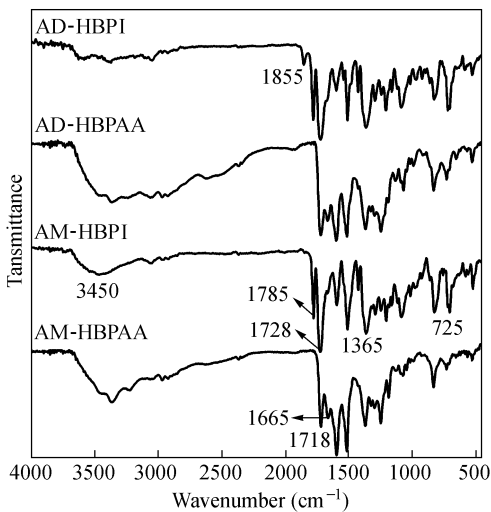


Fig. 1 FTIR spectra of AM-HBPAA, AD-HBPAA, AM-HBPI and AD-HBPI

对称伸缩)、1728 cm^{-1} (C=O, 不对称伸缩)、1365 cm^{-1} (C—N, 伸缩振动) 和 718 cm^{-1} (C=O, 面外弯曲) 附近分别出现酰亚胺的典型特征吸收峰,由此可以说明 HBPI 已经形成.除此之外,AM-HBPI 在 3450 cm^{-1} 处出现了其末端氨基的 N—H 伸缩振动吸收峰,AD-HBPI 在 1855 cm^{-1} 处出现末端酞基的 C=O 伸缩振动吸收峰.

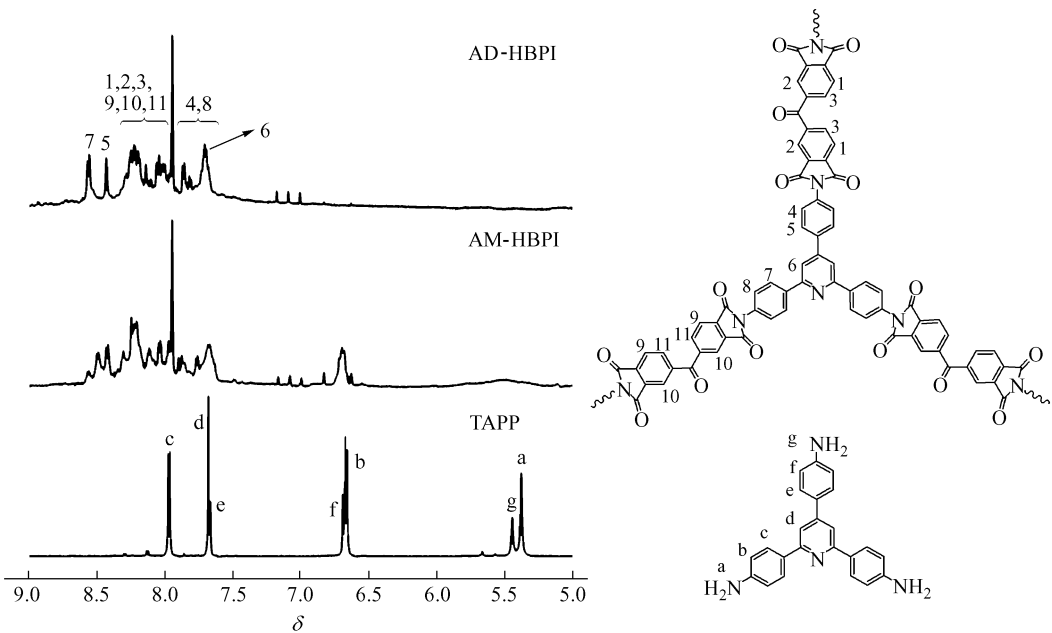


Fig. 2 ¹H-NMR spectra of AM-HBPI and AD-HBPI

由 TAPP 这种 BB₂' 型三胺合成得到的 HBPI,因其线形单元和端基单元各有 2 种不同结构的同

分异构体存在^[25],因此要定量确定其支化结构(即计算其支化度(DB))极其不易.含吡啶环结

构的 AM-HBPI 和 AD-HBPI 在 DMSO-*d*₆ 中的¹H-NMR 图谱如图 2 所示. 两者在化学位移(δ)为 8.60~7.60 之间均出现不同程度的质子信号峰, 其中 δ 在 8.38~8.00 之间的信号峰为 BTDA 单元中苯环上的质子信号峰,δ 为 8.56 和 8.43 则是 TAPP 单元中 7 和 5 的质子信号峰,7.7 为 TAPP 单元中 6 的信号峰,而 8 和 4 的信号峰则重叠出现在 7.9~7.6 之间. 这些信号峰可能因 TAPP 的氨基反应位置不同而有少许出入. 对于 AM-HBPI,5.50 和 6.69 附近还分别出现了未反应的氨基(a 和 g)以及 b 和 f 的信号峰,这证明所合成的 HBPI 中确有未反应的氨基;而 AD-HBPI 在此处无信号峰,说明 TAPP 的氨基全部与 BTDA 的酞基反应,其 DB 为 1.

所得含三苯基吡啶结构的 AM-HBPI 和 AD-HBPI 的 XRD 图谱如图 3 所示. 总体来说,它们分别在 22.35°和 23.87°附近出现比较钝的衍射峰,没有非常明显的尖锐晶体衍射峰出现. 这可能是因为两种 HBPI 的高度支化结构和不对称的三苯基吡啶结构,造成其对称性和规整度降低,从而使其结晶度比较低. 经测试这两种 HBPI 的 DSC 后发现它们均无明显的熔融吸热峰,再次验证了两种产物主要为无定形的聚集状态. 因此,这两种结晶度极低的含三苯基吡啶结构的 HBPI 从理论上应该具有良好的溶解性.

Table 2 Solubility of AM-HBPAA, AD-HBPAA, AM-HBPI and AD-HBPI

	<i>m</i> -Cresol	NMP	DMSO	DMAc	DMF	THF	HCl(2% V/V)	H ₂ SO ₄ (2% V/V)
AM-HBPAA	++	++	++	++	++	+-	/	/
AD-HBPAA	++	++	++	++	+	+-	/	/
AM-HBPI	++	++	+	+-	+-	+-	—	—
AD-HBPI	++	++	+	+-	+-	—	—	—

++ : Soluble at room temperature; + : Soluble upon heating; +- : Partly soluble upon heating; - : Insoluble even upon heating; / : Not measured

含三苯基吡啶结构的 AM-HBPAA 和 AD-HBPAA,以及对应的 HBPI 在 N₂ 气氛中的热失重如图 4 所示. 其中 AM-HBPAA 和 AD-HBPAA 出现了三次明显的失重. 100℃之前出现的失重是由于产物中残留的水分和溶剂的挥发造成;100℃至 300℃之间的失重则归因于酰胺酸受热发生酰亚胺环化反应,此后一直到 450℃则出现了一个平台,说明酰胺酸的亚胺化已经完成;随着温度的继续升高,HBPI 的芳香链段开始分解而出现非常明显的失重. 而对于 AM-HBPI 和 AD-HBPI,它们的

Table 1 Yelid, inherent viscosity, 5% and 10% thermal decomposition temperature of AM-HBPAA, AD-HBPAA, AM-HBPI and AD-HBPI

Sample	Yelid (%)	[η] ^a (dL/g)	<i>T</i> _{5%} ^b (℃)	<i>T</i> _{10%} ^b (℃)	Ch. Y. ^c (%)
AM-HBPAA	84	0.78	/ ^d	/	63
AD-HBPAA	86	0.75	/	/	62
AM-HBPI	97	0.45	525	573	65
AD-HBPI	98	0.39	502	568	64

^a Inherent viscosity of polymer in NMP with the concentration 0.8 g/dL; ^b 5% and 10% thermal decomposition temperature of polymer measured by TGA in N₂; ^c Char yield-weight of remained polymer at 800℃ in N₂; ^d Not measured

2.2 含三苯基吡啶结构的 HBPI 的溶解性能和热稳定性能分析

实际观察含三苯基吡啶结构的 HBPAA 和 HBPI 在常见有机溶剂中的溶解情况(如表 2 所示)后发现,AM-HBPAA 和 AD-HBPAA 均能很好的溶解于间甲酚、NMP、DMSO、DMAc 和 DMF 等,甚至在加热下能部分溶于 THF;对应的 HBPI 在室温下能溶于间甲酚和 NMP,加热后还能完全溶解于 DMSO,部分溶于 DMAc 和 DMF. 与含有类似三苯基吡啶结构的线性 PI^[6]相比,这 2 种新型结构的 HBPI 显示出更加良好的溶解性能. 除此之外,AM-HBPI 和 AD-HBPI 在 2% V/V 的 HCl 和 H₂SO₄ 中浸泡 24 h 基本无变化,说明它们在常见无机稀酸中具有一定的稳定性.

Table 2 Solubility of AM-HBPAA, AD-HBPAA, AM-HBPI and AD-HBPI

	<i>m</i> -Cresol	NMP	DMSO	DMAc	DMF	THF	HCl(2% V/V)	H ₂ SO ₄ (2% V/V)
AM-HBPAA	++	++	++	++	++	+-	/	/
AD-HBPAA	++	++	++	++	+	+-	/	/
AM-HBPI	++	++	+	+-	+-	+-	—	—
AD-HBPI	++	++	+	+-	+-	—	—	—

++ : Soluble at room temperature; + : Soluble upon heating; +- : Partly soluble upon heating; - : Insoluble even upon heating; / : Not measured

TGA 曲线在 450℃以前基本保持一条水平直线,说明第二步酰亚胺化反应进行的非常完全,这与 FTIR 的分析结果一致.

AM-HBPI 的 5% 热失重温度(*T*_{5%})为 525℃, 10% 热失重温度(*T*_{10%})为 573℃,而 AD-HBPI 的 *T*_{5%} 为 502℃, *T*_{10%} 为 568℃,并且它们在 800℃时的残余质量分别高达 65% 和 64%. 这些都表明这两种端基不同的新型含吡啶环 HBPI 具有优良的热稳定性,可以耐高温到 450℃以上,作为耐高温聚合物材料有着极大的应用前景.

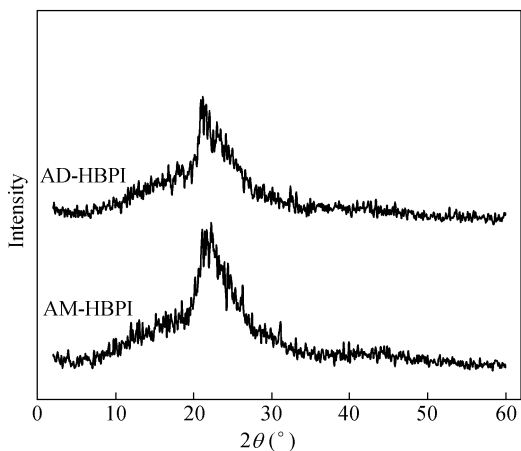


Fig. 3 XRD patterns of AM-HBPI and AD-HBPI

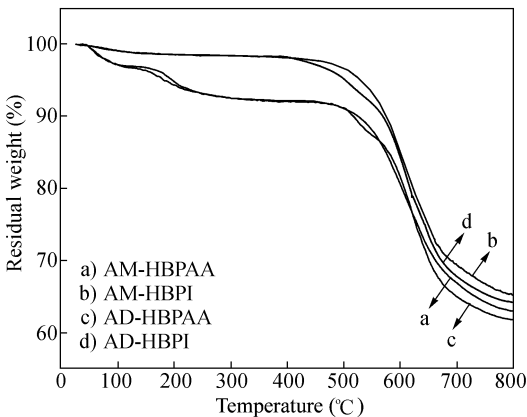


Fig. 4 TGA curves of AM-HBPAA, AD-HBPAA, AM-HBPI and AD-HBPI

2.3 含三苯基吡啶结构的 HBPI 的紫外-可见光 (UV-Vis) 谱和荧光光谱分析

图 5 是含三苯基吡啶结构的 AM-HBPI 和 AD-HBPI 在 NMP(10^{-4} g/mL)中以及经 HCl 处理后的 UV-Vis 图谱。由图可知,AM-HBPI 和 AD-HBPI 均在 200 ~ 350 nm 期间出现不同程度吸收峰。其中 258 nm 处出现的最大吸收峰为苯环和吡啶环上的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁以及酰亚胺的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁重叠所致,前者在 285 nm 出现吡啶环上的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸收峰,后者则在 270 nm 附近出现吡啶环的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收峰。两者经不同浓度的 HCl 处理后的 UV-Vis 图谱出现了极大的变化。对于 AM-HBPI,经 0.01 mol/L 的 HCl 处理后其 UV-Vis 图谱仅在 285 nm 处出现了少许的减弱;而经 0.1 mol/L 的 HCl 处理后,285 nm 处的吸收峰则明显减弱,且在 360 nm 处出现了一个新的吸收峰。这是因为 HCl 加入到 AM-HBPI 的 NMP 溶液中后,首先与胺端基反应使其铵盐化,再开始与吡啶环上含有孤电子对的 N

作用使其质子化,导致其结合键长度增加,从而使其 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁出现红移。而对于 AD-HBPI,270 nm 附近吡啶环的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁峰随着 HCl 浓度的增加显著减弱,且质子化后在 340 nm 处出现的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁峰随着 HCl 浓度的增加而迅速增强。这则是由于 HCl 一开始就与 AD-HBPI 分子中吡啶环上的 N 作用所致。

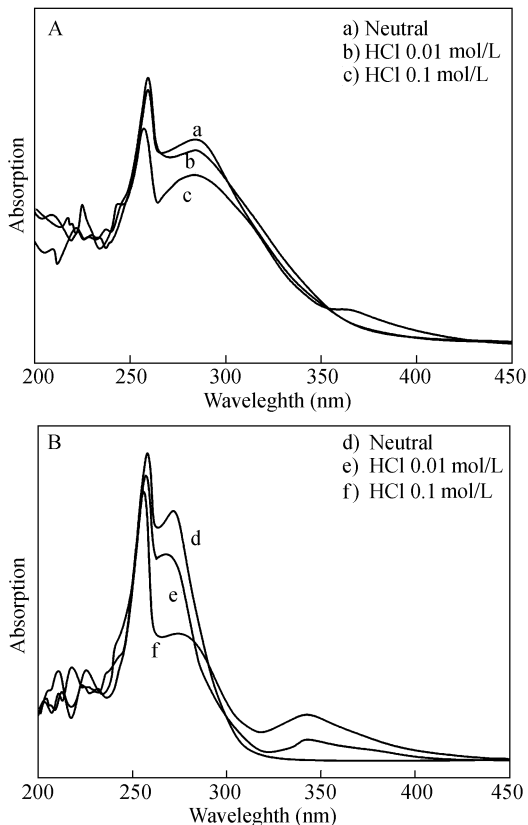


Fig. 5 UV-Vis spectra of AM-HBPI (A) and AD-HBPI (B) in NMP solution (10^{-4} g/mL)

如图 6 所示,在波长为 360 nm 的近紫外光激发下,AM-HBPI 和 AD-HBPI 分别在 400 nm 和 460 nm 附近出现非常强的紫色和蓝色荧光发射峰。这可能是由于 2 种 HBPI 大分子链中的刚性苯环和酰亚胺环的共轭平面结构,以及三苯基吡啶的平面结构所致^[17,18]。两者经不同浓度的 HCl 处理后的荧光发射峰均出现了不同程度的增强。对于 AM-HBPI,经 0.01 mol/L 的 HCl 处理后其荧光发射峰的增强趋势没有经 0.1 mol/L 的 HCl 处理后的荧光发射峰明显,这与前面分析的 HCl 先与胺端基反应,再与吡啶环上极性的 N 原子发生质子化反应有关。这可以从后者在 475 nm 附近的发射峰增强得到印证。而对于 AD-HBPI,由于 HCl 直接使吡啶环上的 N 质子化,因而 460 nm 附近

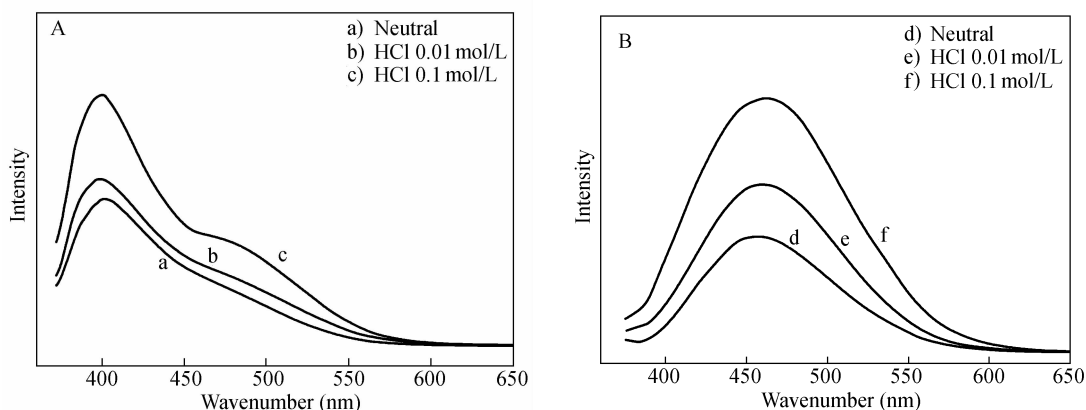


Fig. 6 Emission spectra of AM-HBPI (A) and AD-HBPI (B) in NMP solution (10^{-4} g/mL, excited at 360 nm)

的发射峰随着 HCl 浓度的增加而出现明显的加强。

由紫外和荧光特性可知,这种含三苯基吡啶结构 HBPI 在有机光致发光等光电材料领域具有一定的应用前景。

3 结论

利用微波辐射溶液缩聚经“两步法”合成了 2 种不同端基的新型含三苯基吡啶结构的 HBPI。所得两种产物的结构分别经 FTIR 和 $^1\text{H-NMR}$ 验证。2 种新型的含三苯基吡啶结构 HBPI 在强极性非

质子溶剂中均显示出良好的溶解性以及优异的耐高温性(N_2 中 $T_{10\%}$ 分别高达 573°C 和 568°C),而且对无机稀酸也具有一定的抗腐蚀性。此外,AM-HBPI 和 AD-HBPI 还分别在 $200 \sim 400$ nm 和 $200 \sim 350$ nm 具有良好的紫外光吸收性能,以及紫、蓝色荧光发射性能。且被 HCl 质子化后它们的紫外光吸收谱带均扩宽至 425 nm,荧光发射峰的程度也大大增强。因此,这种可溶性的含三苯基吡啶结构的 HBPI 在耐高温的有机光致发光等光电材料领域具有潜在地应用价值。

REFERENCES

- Bessonov M I, Koton M M, Kudryavtsev V V, Laius L A, eds. Polyimides. New York: Consultants Bureau, 1987. 1 ~ 95
- Ghosh M K, Mittal K L. Polyimides; Fundamentals and Applications. New York: Marcel Dekker, 1996. 743 ~ 758
- Naoki A, Kenji M, Masahiro W. Chem Mater, 2005, 16(15): 2841 ~ 2843
- Ding Mengxian(丁孟贤). Polyimides; Chemistry, Relationship between Structure and Properties Materials(聚酰亚胺——化学、结构与性能的关系及材料). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2006. 224 ~ 246
- Butt M S, Akhtar Z, Zaman M Z, Munir A. Eur Polym J, 2005, 41: 1638 ~ 1646
- Tamami B, Yeganeh H. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2001, 39: 3826 ~ 3831
- Zhang S J, Li Y F, Wang X L, Yin D X, Shao Y, Zhao X. Polymer, 2005, 46: 11986 ~ 11993
- Yang Haixia(杨海霞), Liu Jingong(刘金刚), Li Yanfeng(李彦锋), Fan Lin(范琳), Yang Shiyong(杨士勇). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (3): 489 ~ 495
- Zhang S J, Li Y F, Wang X L, Zhao X, Shao Y, Ma T. High Perform Polym, 2007, 19: 462 ~ 476
- Wang X L, Li Y F, Gong C L, Zhang S J, Ma T. J Appl Polym Sci, 2007, 104: 212 ~ 219
- Wang X L, Li Y F, Gong C L, Ma T, Yang F C. J Fluorine Chem, 2008, 129: 56 ~ 63
- Liu J G, Li Z X, Wu J T, Zhou H W, Wang F S, Yang S Y. J Polym, Sci Part A: Polym Chem, 2002, 40: 1583 ~ 1593
- Shang Y M, Fan L, Yang S Y, Xie X F. Eur Polym J, 2006, 42: 981 ~ 989
- Monkman A P, Palsson L O, Higgins R W T, Wang C, Bryce M R, Batsanov A S, Howard J A. K. J Am Chem Soc, 2002, 124: 6049 ~ 6055
- Dailey S, Halim M, Rebout E, Samuel I, Monkman A. Condens Matter, 1998, 10: 5171 ~ 5178
- Shirai H, Hanabusa K, Takahashi Y, Mizabe F, Hanada K. Jap patent 93125541. 1993
- Kufurst A, Lhotak P, Petru M, Kuthan J. Collet Czech Chem Commun, 1989, 54: 462 ~ 472
- Knyazhanskii M I, Makarova N I, Olekhovich E P, Pichko V A, Kharlanov V A. Zh Org Khim, 1996, 32: 1097 ~ 1103

- 19 Liaw D J, Wang K L, Chang F C, Lee K R, Lai J Y. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2007, 45: 2367 ~ 2374
- 20 Wang K L, Liou W T, Liaw D J, Chen W T. *Dyes and Pigments*, 2008, 78: 93 ~ 100
- 21 Wang K L, Liou W T, Liaw D J, Huang S T. *Polymer*, 2008, 49: 1538 ~ 1546
- 22 Li Q T, Yang X J, Chen W Q, Yi C F, Xu Z S. *Macromol Symp*, 2008, 261: 148 ~ 156
- 23 Li Q T, Yi C F, Xu Z S. *J Appl Polym Sci*, 2008, 107: 797 ~ 802
- 24 Chen Wenqiu(陈文求), Yang Xiaojin(杨小进), Chen Chuan(陈川), Yan Shanyin(颜善银), Xu Zushun(徐祖顺), Yi Changfeng(易昌凤). *New Chemical Materials(化工新型材料)*, 2009, 37(11): 48 ~ 50
- 25 Park S J, Li K, Jin F L. *Mater Chem Phys*, 2008, 108: 214 ~ 219

MICROWAVE-ASSISTED SYNTHESIS AND OPTICAL PROPERTIES OF HYPERBRANCHED POLYIMIDES CONTAINING TRIPHENYLPYRIDINE STRUCTURE

CHEN Wenqiu¹, CHEN Chuan¹, YAN Shanyin¹, YANG Xiaojin¹, YI Changfeng^{1, 2}, XU Zushun^{1, 2}

(¹College of Materials Science and Engineering, ²Ministry-of-Education Key Laboratory for
the Green Preparation and Application of Functional Materials, Hubei University, Wuhan 430062)

Abstract Novel amino-terminated and anhydride-terminated hyperbranched polyimides (AM-HBPI and AD-HBPI) were successfully prepared by the two step method with a BB₂'-type aromatic triamine containing triphenylpyridine structure (TAPP) and a A₂-type dianhydride, 3, 3', 4, 4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride (BTDA) under microwave irradiation. The chemical structure and properties of the resulting HBPIs were characterized by FTIR spectroscopy, ¹H-NMR spectroscopy, XRD, TGA, solubility test, UV-Vis spectroscopy and fluorescence spectroscopy, respectively. The results showed that the resulting AM-HBPI and AD-HBPI were highly organosoluble in strong polar aprotic solvents and showed certain resistance to dilute inorganic acid corrosion. These polymers exhibited good thermal stability with the 10% weight loss temperature (*T*_{d10%}) up to 573°C and 568°C in N₂ atmosphere, respectively. Furthermore, the obtained AM-HBPI and AD-HBPI containing triphenylpyridine structure exhibited UV-Vis absorption bands in the region of 200 ~ 400 nm and 200 ~ 350 nm, as well as possessed strong purple and blue fluorescence, respectively. The UV-Vis absorption bands both extended to 425 nm and fluorescence intensity increased after the polymers were protonated with hydrochloric acid. As a result, these organosoluble novel hyperbranched polyimides containing triphenylpyridine structure were promising as high temperature resistant materials for organic photoluminescent, *etc.*, photoelectric applications.

Keywords Hyperbranched polyimide, Triphenylpyridine, Microwave irradiation, Optical property