

· 研究简报 ·

基于苯醚型含氟二胺的聚酰亚胺膜材料的合成与表征^{*}

鲁云华^{**} 高艳玲 李 伟 王永飞 胡知之

(辽宁科技大学化学工程学院 鞍山 114044)

摘 要 4,4'-二羟基二苯醚和2-氯-5-硝基三氟甲苯经Williamson反应得到4,4'-双(4-硝基-2-三氟甲基苯氧基)二苯醚;在Pd/C-水合肼还原作用下得到4,4'-双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)二苯醚(*p*-6FAPE).采用3种苯醚型含氟二胺1,4-双(3-氨基-5-三氟甲基苯氧基)苯、1,4-双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯和*p*-6FAPE分别与3,3',4,4'-二苯醚四酸二酐(ODPA)和均苯四甲酸二酐通过两步法制备出6种含氟聚酰亚胺(PI),对其溶解性、热性能和光学性能进行研究.这些PI具有较好的溶解性,且具有良好的热稳定性;ODPA基PI在可见光波长范围具有优良的透明性,450 nm处的透光率超过80%.

关键词 含氟聚酰亚胺,溶解性,热性能,光学性能

聚酰亚胺(PI)作为一种综合性能十分优异的有机高分子材料,已广泛应用于微电子、光电子等高新技术领域.但一般的PI都是黄-棕色的透明材料,从结构上分析是由于PI分子结构中存在较强的分子间及分子内相互作用,易形成电荷转移络合物(CTC),这是造成PI对光产生吸收的内在原因.通过分子设计避免或减少结构中的共轭单元,减少传荷作用可增加PI的透明性^[1].通常采用的手段包括(1)引入含氟取代基等侧基^[2,3]; (2)主链引入脂环结构^[4]; (3)引入非共平面结构^[5]; (4)间位取代二胺^[6]; (5)引入砜基结构^[7]等.此外,PI需在300℃以上高温处理才能达到较高的酰亚胺化程度,这使PI易氧化发黄,不利于制备透明材料.为改善加工性能,提高PI可溶性的手段有(1)在PI主链中引入—O—、—CH₂—、—CO—等柔性结构^[8]; (2)引入—CH₃等大体积侧基^[9]; (3)引入—CF₃取代基^[10,11]; (4)引入扭曲和非共平面结构^[12]等.因此苯醚型含氟二胺由于含有三氟甲基和柔性醚键,可使PI表现出较好的溶解性和透明性.

本文首先合成1种四苯三醚型含氟二胺单体4,4'-双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)二苯醚(*p*-6FAPE)和2种三苯二醚型含氟二胺1,4-双(3-氨基-5-三氟甲基苯氧基)苯(*m*-6FAPB)与1,4-双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯(*p*-6FAPB)^[13-15],

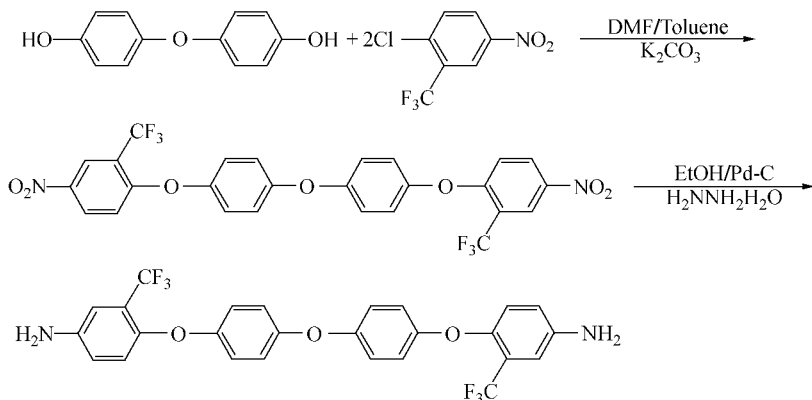
再分别与3,3',4,4'-二苯醚四酸二酐(ODPA)和均苯四甲酸二酐(PMDA)进行反应,经两步法制备出PI薄膜和粉末,考察其溶解性、热性能和光学透明性,并研究PI分子结构与性能间的关系.

1 含氟二胺单体的合成

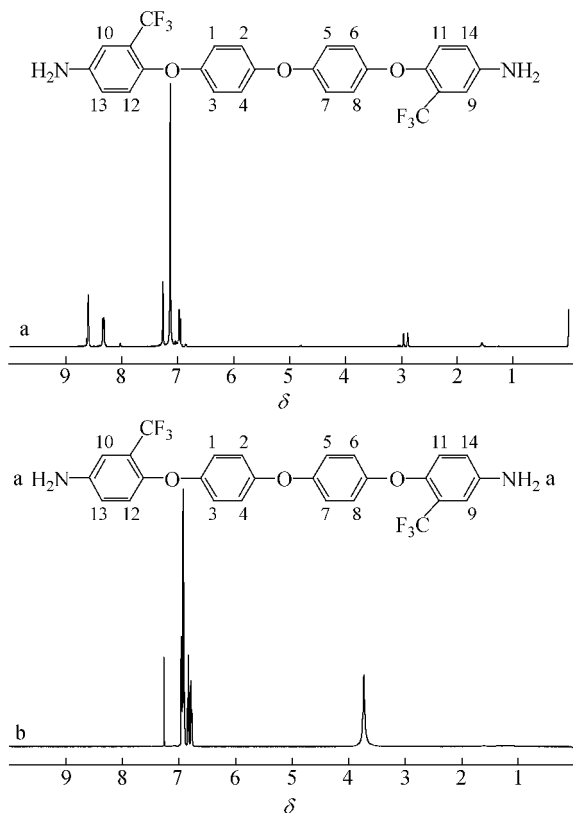
2-氯-5-硝基三氟甲苯,北京波米科技有限公司;4,4'-二羟基二苯醚,上海嘉辰化工试剂有限公司;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),北京市兴津化工厂,减压蒸馏,分子筛干燥.*p*-6FAPE的合成路线见图1.化合物的¹H-NMR谱由Brukey Avance 500 MHz核磁共振波谱仪测得,FTIR谱图由北京第二光学仪器厂WQF-310型红外光谱仪测得.

1.1 4,4'-双(4-硝基-2-三氟甲基苯氧基)二苯醚的合成(*p*-6FNPE) 在一个配有机械搅拌、温度计和氮气通入口的250 mL三口瓶中加入2.02 g(0.01 mol)4,4'-二羟基二苯醚,4.96 g(0.022 mol)2-氯-5-硝基三氟甲苯,11.04 g无水碳酸钾(0.08 mol),35 mL DMF和9 mL甲苯.氮气保护下加热到140℃回流24 h,冷却至室温后,缓慢倾入500 mL去离子水中得到浅棕色固体.抽滤,水洗至滤液无色,烘干得粗产物5.50 g,产率94.8%.粗产物用乙二醇单甲醚重结晶得到黄色细针状晶体4.74 g,产率81.7%,纯度98.0%(HPLC),mp 167.7 ~ 168.7℃. ¹H-NMR (500 MHz, CCl₃, δ) (图2a): 6.97 (2H, d), 7.19 (8H,

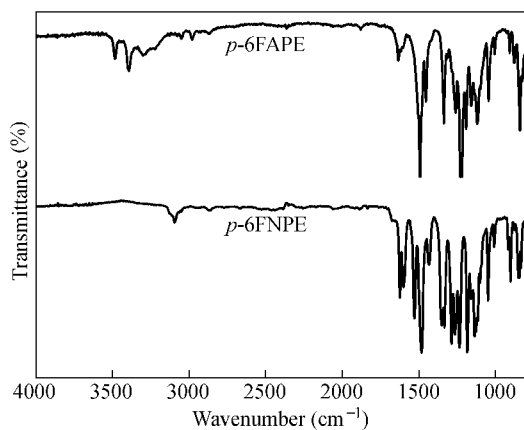
^{*} 2009-04-20 收稿,2009-06-17 修稿;辽宁省博士启动基金(基金号20071102)资助项目; ^{**}通讯联系人, E-mail: lee.lyh@163.com

Fig. 1 Synthetic scheme of 4,4'-bis(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy) diphenylether (*p*-6FAPE)

d), 8.32 (2H, d), 8.61 (2H, s). FTIR (KBr, cm^{-1}) (图 3): 1531, 1350 ($-\text{NO}_2$), 1288 (C—O) 和 1163 (—C—F).

Fig. 2 ^1H -NMR spectra of *p*-6FNPE (a) and *p*-6FAPE (b)

1.2 4,4'-双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)二苯醚的合成 在一配有滴液漏斗、机械搅拌、冷凝管和氮气通入口的 250 mL 三口瓶中加入 2.90 g (0.005 mol) *p*-6FNPE, 0.45 g Pd/C 催化剂和 45 mL 无水乙醇。加热至回流后, 1 h 内滴加 20 mL 水合肼, 维持回流 8 h 后加入活性炭脱色, 热过滤除去 Pd/C 和活性炭, 除去溶剂得到固体 2.39 g,

Fig. 3 FTIR spectra of *p*-6FNPE and *p*-6FAPE

产率 92.0%。用无水乙醇重结晶得到无色针状晶体 2.17 g, 产率 83.4%, 纯度 99.2% (HPLC), mp 69.8 ~ 70.3 $^{\circ}\text{C}$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CCl_3 , δ) (图 2b): 3.75 (4H, s), 6.76 (2H, d), 6.78 (2H, d), 6.84 (2H, s), 6.97 (8H, d). FTIR (KBr, cm^{-1}) (图 3): 3440 ~ 3332, 3136 (N—H), 1615 ($-\text{NH}_2$), 1239 (C—O) 和 1177 (—C—F)。

2 PI 的合成

以 PI-1 (*m*-6FAPB/ODPA) 为例说明 PI 的制备。在一个配有机机械搅拌、氮气通入口和冷水浴的 250 mL 三口瓶中加入 *m*-6FAPB (4.2833 g, 0.01 mol) 和 DMF (30 mL), 搅拌 30 min 后得到透明的二胺溶液。一次性加入 ODPA (3.1021 g, 0.01 mol) 并用 DMF 洗涤 (14.6 mL), 同时调整反应体系固含量为 15% (质量分数)。搅拌 2 h 后得到透明黏稠溶液, 氮气保护下继续反应 15 h 得到透明黏稠的聚酰胺酸 (PAA) 溶液。(1) 热酰亚胺化, 15 mL PAA 溶液在表面光滑的玻璃板上涂膜后放入干燥箱中升温, 80 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$, 150 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$, 200 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$, 250 $^{\circ}\text{C}/$

h, 300℃/0.5 h, 自然冷却后置于去离子水中脱膜, 得到 PI-1 薄膜. PI-2 (*p*-6FAPB/ODPA)、PI-3 (*p*-6FAPE/ODPA)、PI-4 (*m*-6FAPB/PMDA)、PI-5 (*p*-6FAPB/PMDA)、PI-6 (*p*-6FAPE/PMDA) 按上述方法制备, 薄膜厚度为 35 ~ 45 μm. (2) 化学酰亚胺化, 在 15 mL PAA 溶液中加入 5 mL 乙酸酐和 3 mL 三乙胺, 室温下搅拌 2 h, 升温至 70℃ 继续反应 5 h 后反应体系中析出大量的 PI 粉末. 过滤, 250℃ 真空干燥 2 h. 产率约 95%.

3 结构表征

3 种含氟二胺与 2 种芳香二酐通过低温溶液缩聚工艺得到了 6 种 PI. 如表 1 所示, 前驱体 PAA 的特性黏度都超过了 0.8 dL/g, 表明 PAA 具有较高的分子量. 酰亚胺化后, PAA 溶液均转化为柔韧的 PI 膜. 从 FTIR 图 4 可以看出, 酰亚胺环的特征吸收峰, 羰基 C=O 分别位于 1780 和 1720 cm⁻¹ 附近的不对称与对称伸缩振动峰, C—N 键位于 1380 cm⁻¹ 附近的伸缩振动峰等都可以在谱图中准确的指认.

Table 1 The synthesis and thermal properties of PI				
PI system	[η] _{inh} ^a (dL/g)	T _{5%} ^b (℃)	T _{10%} ^b (℃)	R _{w750} ^c (%)
PI-1	0.81	540	560	58
PI-2	0.86	550	570	59
PI-3	0.84	552	574	63
PI-4	2.49	547	570	56
PI-5	2.86	550	575	55
PI-6	2.69	560	580	60

^a[η]_{inh}: Inherent viscosities measured with PAA at a concentration of 0.5 g/dL in NMP at 30℃; ^bT_{5%}, ^bT_{10%}: temperatures at 5% and 10% weight loss, respectively; ^cR_{w750}: residual weight ratio at 750℃ in nitrogen.

4 溶解性与热性能

表 2 是 6 种含氟 PI 在几种常用有机溶剂中的溶解性能. 可知 PI-1 ~ 6 均具有良好的溶解能

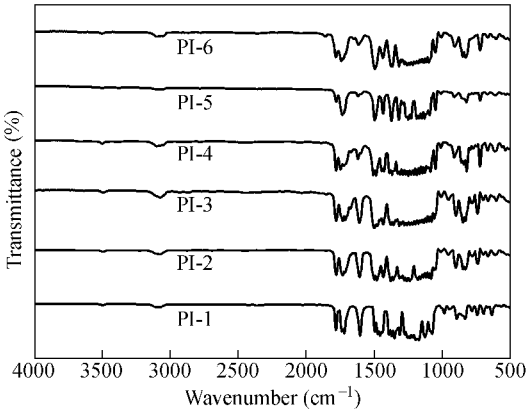


Fig. 4 FTIR spectra of PI-1 ~ 6 films

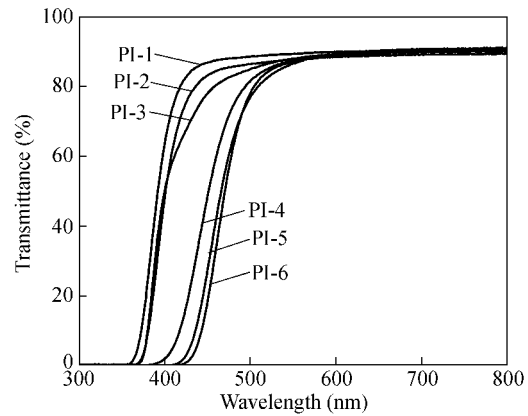


Fig. 5 UV-Vis spectra of PI-1 ~ 6 films

力, 能溶于极性非质子性溶剂 DMF、DMAc 和 NMP 中, 此外在间甲酚、THF 中也有较好的溶解性, 这是由于柔性基团—O—和—CF₃ 侧基的引入, 使大分子链的柔顺性变好, 分子链间的自由体积增加, 同时也切断了电子云, 破坏了共轭效应, 得到可溶性 PI. 此外, 由于间位取代的键角小于对位取代, 自由体积增大, 基于间位二胺的 PI 其溶解度和溶解速率均大于对位二胺, 因此在 PI 分子主链上引入间位结构对提高溶解能力是非常有效的.

Table 2 The solubility of PI in some organic solvents

Sample \ Solvent	DMF	DMAc	NMP	<i>m</i> -Cresol	Chloroform	Acetone	THF
PI-1	++	++	++	++	++	—	++
PI-2	++	++	++	++	+	—	++
PI-3	++	++	++	++	+	—	++
PI-4	++	++	++	++	+	—	++
PI-5	++	++	++	++	—	—	+
PI-6	++	++	++	++	—	—	+

+ : Soluble on heating; ++ : Soluble at room temperature; — : Insoluble on heating

热重分析 (TGA) 采用 Perkin-Elmer 的 Diamond TG-DTA6300 测定, 升温速度 10 K/min, 测试环境为氮气, 结果见表 1. 这 6 种含氟 PI 的 5% 热分解温度均在 540℃ 以上, 750℃ 时的残余质量分数在 55% 以上, 表明它们均具有较好的热稳定性. 对于同一种二酐, 6FAPE 可提高 PI 在 750℃ 时的残余质量分数, 比 6FAPB 具有更好的热稳定性. 对于 6FAPB, *p*-位比 *m*-位具有更好的热稳定性, 这主要是由于间位结构增加了分子链间距离, 减弱了分子链间的相互作用引起的.

5 光学透明性

紫外-可见光谱 (UV-Vis) 采用 Perkin-Elmer Lambda-900 型光谱仪测定, 扫描范围 300 ~ 800 nm, 见图 5. 可以看出 PI-1 ~ 3 的紫外截止波长比 PI-4 ~ 6 低 30 ~ 50 nm, 且 PI-1 ~ 3 在 450 nm 处的光透过率均超过 80%, 而 PI-4 ~ 6 的透过率较低, 在 30% 左右. 表明与同一含氟二胺反应, ODPA 可以得到更浅色透明的 PI 膜. 这是由于 ODPA 含有

醚键, 有利于提高分子链的柔顺性, 减少了分子链间 CTC 的形成. 对于同一二酐, *m*-6FAPB 比 *p*-6FAPB 更有助于提高 PI 膜的透明性, 这是因为苯醚基团上布满电子云, 间位结构阻碍了电子的流动, 不利于电子云扩散, 光的吸收变差. 此外, 6FAPB 比 6FAPE 具有更高的相对含氟量, 有助于减少 CTC 的形成, PI 的透过率稍高些.

6 结论

由于引入三氟甲基和柔性醚键, PI-1 ~ 6 均具有较好的溶解性, 可溶于 NMP、DMF、DMAc 等有机溶剂, 且具有良好的热稳定性, 5% 热失重温度超过 540℃; 与 PMDA 相比, ODPA 基 PI 薄膜在可见光波长范围 (400 ~ 700 nm) 具有更加优良的透明性, 450 nm 处的透光率超过 80%.

致谢 特别感谢北京航空航天大学材料科学与工程学院詹茂盛课题组的支持.

REFERENCES

- 1 Ding Mengxian(丁孟贤). Polyimides-Chemistry, Relationship between Structure and Properties and 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. 867 ~ 871
- 2 Lin S H, Li F, Cheng Stemhen Z D, Harris F W. Macromolecules, 1998, 31: 2080 ~ 2086
- 3 Chen Jiansheng(陈建升), Yang Shiyong(杨士勇), Fan Lin(范琳), Li Zhongxiao(李仲晓), Zuo Hongjun(左红军), Tao Zhiqiang(陶志强). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (1): 15 ~ 20
- 4 Toshihiko M, Shuichi K, Risa T. High Perform Polym, 2006, 18(5): 719 ~ 726
- 5 Liu Jingang(刘金刚), Zhang Xiumin(张秀敏), Kong Xiangfei(孔祥飞), Yang Shiyong(杨士勇). Journal of Functional Materials(功能材料), 2006, 37(9): 1496 ~ 1499
- 6 Dever J A, Messer R, Powers C. High Perform Polym, 2001, 13: 391 ~ 399
- 7 Liu J G, Nakamura Y, Suzuki Y, Shibasaki Y, Ando S, Ueda M. Macromolecules, 2007, 40: 7902 ~ 7909
- 8 Gungor A, Smith C D, Wescoott J. Polym Prepr, 1991, 32(1): 172
- 9 Yang C P, Chen R S, Chen K H. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2003, (41): 922 ~ 930
- 10 Yang C P, Chen R S, Chen K H. Colloid Polym Sci, 2003, 281: 505 ~ 515
- 11 Liu Jingang(刘金刚), Shang Yuming(尚玉明), Fan Lin(范琳), Yang Shiyong(杨士勇). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (4): 565 ~ 570
- 12 Yang C P, Hsiao S H, Chen Y C. J Appl Polym Sci, 2005, (97): 1352 ~ 1360
- 13 Jang W, Shin D, Choi S, Park S, Han H. Polymer, 2007, 48: 2130 ~ 2143
- 14 Havens S J, Hergenrother P M. High Perform Polym, 1993, 5(1): 15 ~ 19
- 15 Xie K, Zhang S Y, Liu J G, He M H, Yang S Y. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2001, 39(15): 2581 ~ 2590

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYIMIDES BASED ON PHENYL ETHER TYPE TRIFLUROMETHYL-CONTAINING DIAMINES

LU Yunhua, GAO Yanling, LI Wei, WANG Yongfei, HU Zhizhi

(School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114044)

Abstract 4,4'-Bis(4-nitro-2-trifluoromethylphenoxy) diphenylether (*p*-6FNPE) was synthesized by the Williamson reaction between 4,4'-dihydroxydiphenyl ether and 2-chlorine-5-nitro-trifluoromethyl benzene. Then, the reduction systems of Pd/C-hydrazine hydrate were adopted to obtain the corresponding products 4,4'-bis(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy) diphenylether (*p*-6FAPE). Using three kinds of phenyl ether type trifluoromethyl-containing diamine, *i. e.*, 1,4-bis(3-amino-5-trifluoromethylphenoxy) benzene (*m*-6FAPB), 1,4-bis(4-amino-2-trifluoromethyl phenoxy) benzene (*p*-6FAPB) and *p*-6FAPE, and two kinds of dianhydride, *i. e.*, 3,3',4,4'-oxydiphthalic anhydride (ODPA) and pyromellitic dianhydride (PMDA), six kinds of fluorine-containing polyimide (PI) films were prepared by the two-step method. The chemical structure and properties of the PI were characterized by FTIR, UV-Vis and TGA. The six kinds of fluorine-containing PI showed good solubility in aprotic polar organic solvents such as NMP, DMF and DMAc. PI obtained from *m*-position diamine showed better solubility. All the fluorine-containing PI films had good thermal stability, with a 5% weight loss temperature at 540°C or higher. In the case of a same dianhydride, PI based on 6FAPE possessed higher thermal resistance than 6FAPB. Compared with PI based on PMDA, fluorine-containing PI films based on ODPA exhibited more excellent transparency in the visible wavelength range (400 ~ 700 nm), and their transmittance at 450 nm was over 80%. PI based on *p*-6FAPB exhibited better transparency than *p*-6FAPE. PI films obtained from *m*-6FAPB tended to be colorless and transparent. The PI synthesized in this work could be expected to be used in the applications such as solar cell substrate and waveguide board materials.

Keywords Fluorinated polyimide, Solubility, Thermal property, Optical property