

含氟及硫醚基团聚酰亚胺光波导材料的合成及表征^{*}

黄孝华 黄 卫^{**} 颜德岳

(上海交通大学化学化工学院 金属基复合材料国家重点实验室 上海 200240)

摘 要 通过分子设计,合成了含三氟甲基及硫醚基团的二胺单体 4,4'-双(4-氨基-2-三氟甲基苯硫基)二苯硫醚(6FSEDA),利用其与 6 种芳香二酐单体:3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(BPDA)、4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)、3,3',4,4'-二苯酮四酸二酐(BTDA)、4,4'-(六氟异丙基)-苯二酸酐(6FDA)、3,3',4,4'-二苯硫醚四酸二酐(DTDA)及 3,3',4,4'-二苯砷四酸二酐(DSDA)经一步法合成了一系列含氟及硫醚基团的聚酰亚胺(PI),并对其结构与性能进行了研究.结果表明,该系列 PI 的玻璃化温度 T_g (DSC) 在 199.8 ~ 231.7℃ 范围,5% 和 10% 热失重的温度(N_2 氛围)分别在 491℃ 和 517℃ 以上,在 400 ~ 700 nm 的可见光波长范围内具有优异的光学透明性,在光通讯波段(1310 nm 和 1550 nm 处)均无明显吸收,且在这两个波长处测得的平均折射率范围分别为 1.5401 ~ 1.6142 和 1.5389 ~ 1.6124,在波长 632.8 nm 测得的双折射范围为 0.0012 ~ 0.0045. 可见,含氟及硫醚基团聚酰亚胺薄膜具有良好的热稳定性和光学性能.

关键词 高透明性,聚酰亚胺,硫醚,三氟甲基,光波导

随着以光纤网络为代表的光通讯产品的飞速发展,市场对高容量、高带宽、高速信息传播技术的需求越来越强烈,光学波分复用(wavelength division multiplexing, WDM)就是应运而生的一种重要技术,然而 WDM 进入城域网和接入网的关键所在是降低其成本.因此,作为光纤通讯载体的光通讯材料开发已成为人们研究的热门课题.

目前,获得实际应用的光通讯材料主要包括无机材料(如玻璃^[1]、 $LiNbO_3$ ^[2]、III-V 族材料(GaAs 或 InP)^[3] 和 Si^[4~7])和有机聚合物材料^[8]两类,尽管无机材料的研究与器件的开发已有很多报道,但由于其成本高,加工工艺复杂等因素限制了其进一步的应用与开发.最近几年,聚合物材料因其独特的优势在光通信领域获得了极其广泛的应用^[9,10],如聚甲基丙烯酸甲酯及其衍生出来的氟化物和氟化物、环氧树脂、含氟聚芳醚和聚芳硫醚、氟代聚酰亚胺、聚苯并环丁烯、聚硅氧烷、聚硅烷、聚碳酸酯等,它们具有光学损耗低、折射率精确可调、介电常数低、耐热稳定性、易与微电子器件相容或集成及加工工艺简单等优点^[11].特别是含氟聚酰亚胺受到人们的广泛关

注,其不仅具有耐高温的特性,而且由于氟原子的引入,其很强的电负性会破坏聚合物分子链中具有发色功能的共轭结构,减少了分子内或分子间电荷转移络合物(CTC)的形成,从而大大降低了在通讯波段的光学损耗,提高了自身的透明性.此外,含氟聚酰亚胺折射率的大小可以通过含氟量来调节,其良好的溶解性便于光学器件加工.可见,含氟聚酰亚胺是一种比较理想的光波导用高分子材料,应用前景良好^[12].因此,开发新型的含氟聚酰亚胺材料显得越来越重要^[13].

根据 Lorentz-Lorenz 方程^[14],若在聚合物分子结构中引入具有高摩尔折射率的基团(如硫醚基团),则可以提高聚合物自身的折射率^[15~17];若引入柔性分子结构单元(如硫醚单元),则可以有效地降低聚合物材料的双折射^[18];若引入三氟甲基则可以增加聚合物材料的自由体积,提高其溶解性及热稳定性,降低聚合物材料的介电常数、吸水率、折射率和双折射^[19~21].而有关在分子结构中引入氟及硫醚基团的聚酰亚胺报道相对较少,如 Jiang^[22]等报道了一种新型二胺单体 2,2'-二三氟甲基-4,4'-二氨基-二苯硫醚,通过其与二酐单体的缩聚制备了一系列可溶性高透明聚

^{*} 2011-09-01 收稿,2011-11-15 修稿;国家基础研究发展计划(973 计划,项目号 2009CB930400, 2012CB821500)和国家自然科学基金项目(基金号 50873058, 21174086, 20874060)资助项目;^{**} 通讯联系人,E-mail:hw66@sjtu.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11231

酰亚胺,并初步研究了它们在光波导领域的应用.本文拟通过分子设计将上述结构单元引入聚酰亚胺中,期望获得具有相应特征的材料,以满足不同光学领域的需求.

本文以 2-氯-5-硝基三氟甲苯和 4,4'-二巯基二苯硫醚为原料,经过缩合和还原两步反应得到一种新型二胺单体——4,4'-双(4-氨基-2-三氟甲基苯硫基)二苯硫醚(6FSEDA),然后与 6 种芳香二酐单体经一步法制得制备了一系列含氟和硫醚基团的 PI,对所得 PI 的化学结构、溶解性、热稳定性及光学特性等进行了表征,并探讨了氟和硫醚基团对其各项性能的影响.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

2-氯-5-硝基三氟甲苯,上海达瑞精细化工有限公司;4,4'-二巯基二苯硫醚, Sigma-Aldrich 化学试剂公司;3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(BPDA)、4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA),常州临川化工有限公司;3,3',4,4'-二苯酮四酸二酐(BTDA)、4,4'-(六氟异丙基)-苯二酸酐(6FDA)、3,3',4,4'-二苯砜四酸二酐(DSDA),日本 TCI 化学试剂公司;3,3',4,4'-二苯硫醚四酸二酐(DTDA)参照文献[23,24]合成;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),*N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),间甲酚,上海国药化学试剂公司,用氯化钙干燥并经减压蒸馏后待用;若未作说明,其它试剂直接使用.

1.2 表征仪器及方法

傅里叶红外光谱(FTIR)采用 Perkin-Elmer Model 2400 II 型红外光谱仪测定;核磁共振氢谱(^1H -NMR)和碳谱(^{13}C -NMR)采用 400 MHz Bruker 核磁共振仪测定,氘代试剂为 DMSO- d_6 或 CDCl_3 ;紫外-可见-近红外光谱(UV-Vis-NIR)采用 Perkin-Elmer Lambda 20 紫外-可见-近红外联用光谱仪测定,扫描波长范围为 250 ~ 700 nm (UV-Vis)及 1000 ~ 2000 nm (NIR);示差扫描量热法(DSC)与热重分析(TGA)分别采用 TA Q2000 与 TA Q5000 IR 热分析仪测定,升温速率为 10 K/min,在氮气中测定;动态力学分析(DMA)采用 TA Q800 测定,样条尺寸为 15 mm $\times$ 5 mm $\times$ 0.045 mm,频率为 1 Hz,升温速率为 3 K/min,在空气中测定;折射率(n_{AV})采用变角椭偏仪(W-VASE32TM)测定,测试波长为 1310

nm 和 1550 nm. 双折射率(Δn)采用上海交通大学组装的菱镜耦合仪测定,测试波长为 632.8 nm.

1.3 二胺单体合成

1.3.1 4,4'-双(4-硝基-2-三氟甲基苯硫基)二苯硫醚(6FSEDN)

在一个配有机械搅拌、回流冷凝管及氮气入口的 250 mL 三口瓶中,依次加入 2-氯-5-硝基三氟甲苯(24.8 g, 0.11 mol),无水 K_2CO_3 (16.6 g, 0.12 mol),4,4'-二巯基二苯硫醚(12.5 g, 0.05 mol)及 125 mL DMF,然后升温至 130℃ 回流并搅拌反应 24 h. 反应结束后经减压蒸馏除去部分溶剂后降至室温,然后将反应混合物倾入 1000 mL 去离子水中,析出固体粗产物,抽滤并反复水洗,得到黄色粉末.粗产物经热乙二醇单甲醚溶解,活性炭脱色后重结晶,得到淡黄色晶体 25.5 g,产率 81.0%. 熔点 181.2℃ (DSC 测定).

^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): 8.43 (s, 2H, ArH), 8.34 ~ 8.32 (d, 2H, ArH), 7.64 ~ 7.62 (d, 4H, ArH), 7.54 ~ 7.52 (d, 4H, ArH), 7.24 ~ 7.22 (d, 2H, ArH); ^{13}C -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): 146.50, 145.60, 137.55, 136.57, 132.97, 130.98, 128.74, 128.35, 127.42, 127.28, 126.95, 126.63, 126.31, 124.70, 122.86, 212.96, 119.25; FTIR (KBr, cm^{-1}): 1625, 1605, 1574, 1473, 1446, 1339, 1264, 1168, 1128, 1114; 元素分析 ($\text{C}_{26}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_3$), 理论值: C 49.68%, N 14.46%, S 15.30%; 实测值: C 49.88%, N 14.56%, S 15.11%.

1.3.2 4,4'-双(4-氨基-2-三氟甲基苯硫基)二苯硫醚(6FSEDA)

在配有磁力搅拌、回流冷凝管、恒压滴液漏斗及氮气入口的 500 mL 三口瓶中加入二硝基化合物 6FSEDN (15.38 g, 0.024 mol) 和 10% 钯炭催化剂 (1.54 g) 及无水乙醇 250 mL, 搅拌、加热至回流,用恒压滴液漏斗在 1 h 内滴加 50 mL 85% 水合肼,继续回流 12 h,热过滤除去钯炭,滤液浓缩后倒入 500 mL 去离子水中,析出固体粗产物,抽滤并反复水洗得到淡黄色粉末.将粗产物经硅胶柱层析分离提纯,洗脱剂二氯甲烷和石油醚的混合溶剂(体积比为 1:1),得到淡黄色二胺单体 6FSEDA 10.40 g,产率 75.0%,熔点 31.4℃

(DSC 测定).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): 7.32 ~ 7.30 (d, 2H, ArH), 7.17 ~ 7.15 (d, 4H, ArH), 7.02 (s, 2H, ArH), 6.94 ~ 6.92 (d, 4H, ArH), 6.79 ~ 6.77 (d, 2H, ArH), 6.06 (s, 4H, NH_2); $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): 151.28, 141.16, 139.77, 134.12, 133.85, 133.56, 132.01, 128.38, 127.78, 125.66, 122.94, 118.06, 112.51, 111.90; FTIR (KBr, cm^{-1}): 3425, 3350, 1605, 1575, 1514, 1459, 1335, 1278, 1182, 1151, 1118, 1101, 785; 元素分析 ($\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{F}_6\text{N}_2\text{S}_3$), 理论值: C 54.92%, N 4.93%, S 16.92%; 实测值: C 54.55%, N 4.98%, S 17.22%.

1.4 聚酰亚胺的合成

含氟和硫醚基团 PI 采用二胺单体 6FSEDA 分别和 6 种二酐单体经一步法聚合得到, 这里以 6FSEDA 与 BPDA 的缩聚反应 (PI-1) 为例: 在通有氮气的 25 mL 三口瓶中, 加入二胺单体 6FSEDA (1.1372 g, 2.0 mmol), 二酐单体 BPDA (0.5884 g, 2.0 mmol), 间甲酚 (17.2 mL) 及异喹啉 (5 ~ 6 滴), 在室温下搅拌 30 min 后升温至 50℃, 并继续搅拌使反应物全部溶解, 体系变透明, 再升温至 120℃ 反应 10 h, 200℃ 反应 18 h, 然后体系冷却至 80℃ 后将聚合物溶液缓慢倒入甲醇中沉淀, 可得到纤维状产物, 经抽滤, 所得聚合产物在 150℃ 下真空干燥. 然后聚合产物用 DMF 溶解, 用甲醇重沉淀提纯, 干燥至恒重.

PI-1: 产率 93%; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 8.02 ~ 7.99 (d, 2H, ArH), 7.81 (s, 2H, ArH), 7.54 (s, 2H, ArH), 7.50 ~ 7.48 (d, 4H, ArH), 7.40 ~ 7.30 (m, 10H, ArH); 元素分析 ($\text{C}_{42}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_3$)_n, 理论值: C 61.01%, N 3.39%, S 11.63%; 实测值: C 61.33%, N 3.30%, S 11.53%.

其它 PI 参照上述方法制备, 具体表征数据如下:

PI-2: 产率 92%; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 8.20 (s, 2H, ArH), 8.08 ~ 7.92 (d, 4H, ArH), 7.84 (s, 2H, ArH), 7.53 ~ 7.51 (d, 2H, ArH), 7.39 ~ 7.33 (m, 10H, ArH); 元素分析 ($\text{C}_{42}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_3$)_n, 理论值: C 59.85%, N 3.32%, S 11.41%; 实测值: C 59.63%, N 3.38%, S 11.50%.

PI-3: 产率 94%; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 8.29 ~ 8.20 (d, 4H, ArH), 8.13 (s, 2H, ArH), 7.82 (s, 2H, ArH), 7.51 ~ 7.49 (d, 2H, ArH), 7.45 ~ 7.28 (m, 10H, ArH); 元素分析 ($\text{C}_{43}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_3$)_n, 理论值: C 60.42%, N 3.28%, S 11.25%; 实测值: C 60.48%, N 3.30%, S 11.20%.

PI-4: 产率 92%; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 8.06 ~ 8.04 (d, 2H, ArH), 7.93 (s, 2H, ArH), 7.90 ~ 7.88 (d, 2H, ArH), 7.79 (s, 2H, ArH), 7.48 ~ 7.46 (d, 2H, ArH), 7.43 ~ 7.40 (d, 4H, ArH), 7.37 ~ 7.35 (d, 4H, ArH), 7.32 ~ 7.29 (d, 2H, ArH); 元素分析 ($\text{C}_{45}\text{H}_{20}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_3$)_n, 理论值: C 55.33%, N 2.87%, S 9.85%; 实测值: C 55.62%, N 2.80%, S 9.83%.

PI-5: 产率 90%; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 7.94 ~ 7.92 (d, 2H, ArH), 7.84 (s, 2H, ArH), 7.80 ~ 7.76 (m, 4H, ArH), 7.49 ~ 7.47 (d, 2H, ArH), 7.40 ~ 7.29 (m, 10H, ArH); 元素分析 ($\text{C}_{42}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_4\text{S}_4$)_n, 理论值: C 58.73%, N 3.26%, S 14.93%; 实测值: C 58.40%, N 3.33%, S 15.01%.

PI-6: 产率 93%; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 8.69 (s, 2H, ArH), 8.64 ~ 8.62 (d, 2H, ArH), 8.21 ~ 8.19 (d, 2H, ArH), 7.92 (s, 2H, ArH), 7.67 ~ 7.65 (d, 2H, ArH), 7.43 ~ 7.40 (m, 10H, ArH); 元素分析 ($\text{C}_{42}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_4$)_n, 理论值: C 56.62%, N 3.14%, S 14.40%; 实测值: C 56.90%, N 3.10%, S 14.31%.

1.5 聚酰亚胺膜的制备

不同厚度的 PI 薄膜分别采用溶液浇铸法和旋涂法制备. 将 0.30 g PI 溶于 4 mL DMF (质量分数约为 8%) 中, 然后缓慢倾倒在水平玻璃板 (6 cm × 6 cm) 上, 静置于 70℃ 烘箱中 24 h. 待溶剂完全挥发后, 升温至 190℃, 真空干燥 12 h. 冷却至室温后, 将玻璃板浸泡于去离子水中使 PI 膜脱落, 经真空干燥得到浅黄色透明柔韧的 PI 薄膜, 其厚度为 45 ~ 55 μm, 主要用于 DSC, TGA 和 DMA 测试; 同样, 将 15 mg PI 溶于 0.6 mL DMF (质量分数约为 2%) 中, 然后缓慢倾倒在水平玻璃板 (3 cm × 3 cm) 上, 可制得厚度为 5 ~ 10 μm 的 PI 薄膜, 用于红外, 紫外-可见光谱等测

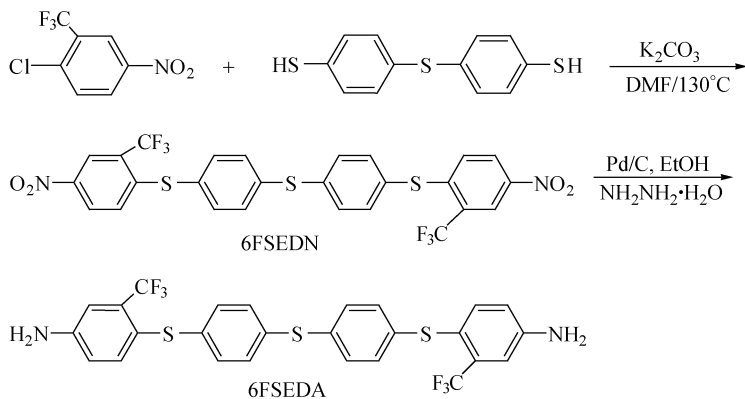
试;将一定量 PI 溶于环己酮溶液中,然后旋涂在石英片上,膜厚度通过控制匀胶机速度进行调节,真空干燥后可得厚度约 $1\ \mu\text{m}$ 左右的 PI 薄膜,主要用于近红外(NIR)吸收光谱测试;将 PI 环己酮溶液旋涂在硅片上,真空干燥可得厚度约 $2\ \mu\text{m}$ 的 PI 薄膜,用于室温下 PI 折光指数的测试;将 PI 环己酮溶液旋涂于菱镜测试面上,真空干燥可得厚度约 $2\sim 5\ \mu\text{m}$ 的 PI 薄膜,用于室

温下 PI 双折射值的测试.

2 结果与讨论

2.1 二胺单体 6FSEDA 的合成

含氟和硫醚基团二胺单体 6FSEDA 通过缩合和还原两步反应制得,具体反应过程如示意图 1 所示.



Scheme 1 Synthesis of the diamine 6FSEDA

首先,以 K_2CO_3 为缚酸剂,在溶剂 DMF 中由 2-氯-5-硝基三氟甲苯和 4,4'-二巯基二苯硫醚之间发生亲核取代反应,得到二硝基化合物 6FSEDN,然后再用钯碳催化剂和水合肼还原剂将二硝基化合物还原成含氟和硫醚基团的二胺单体 6FSEDA. 分别采用 FTIR, NMR 和元素分析对二胺单体 6FSEDA 进行表征. 其中图 1(A) 为二胺单体 6FSEDA 的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱,对图中出现的各类质子信号峰进行了归属并用相应的数字标明,如氨基质子的信号峰出现在化学位移 $\delta = 6.06$ 处,与二胺化学结构一致;图 1(B) 为二胺单体 6FSEDA 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 图谱,对图中出现的各类碳信号峰进行了归属并用相应的字母标明,图中所示的碳谱峰与二胺单体化学结构相一致. 此处需要说明的是,由于三氟甲基为强吸电子基团,导致三氟甲基($-\text{CF}_3$)及其相邻的碳原子发生多重裂解峰(图 1(B)中 g 和 e). 此外,红外光谱中在 $3300\sim 3500\ \text{cm}^{-1}$ 处可以观察到明显的氨基信号峰,元素分析的结果也表明所得二胺单体的化学结构与设计一致.

2.2 聚酰亚胺的合成

新型含氟和硫醚基团的 PI 由二胺单体 6FSEDA 与 6 种芳香二酐在间甲酚中通过高温一步酰亚胺缩聚法制得,用氮气流保护反应体系并

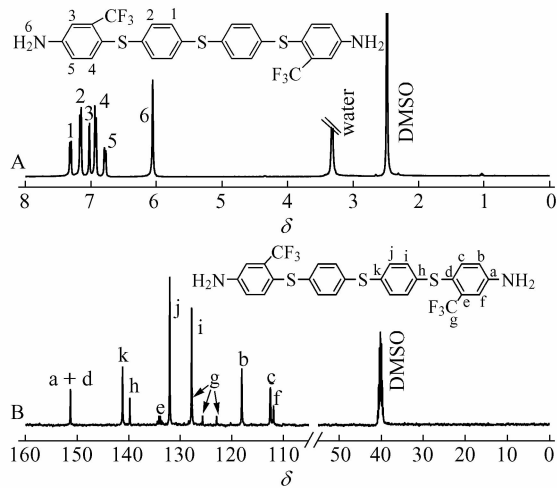
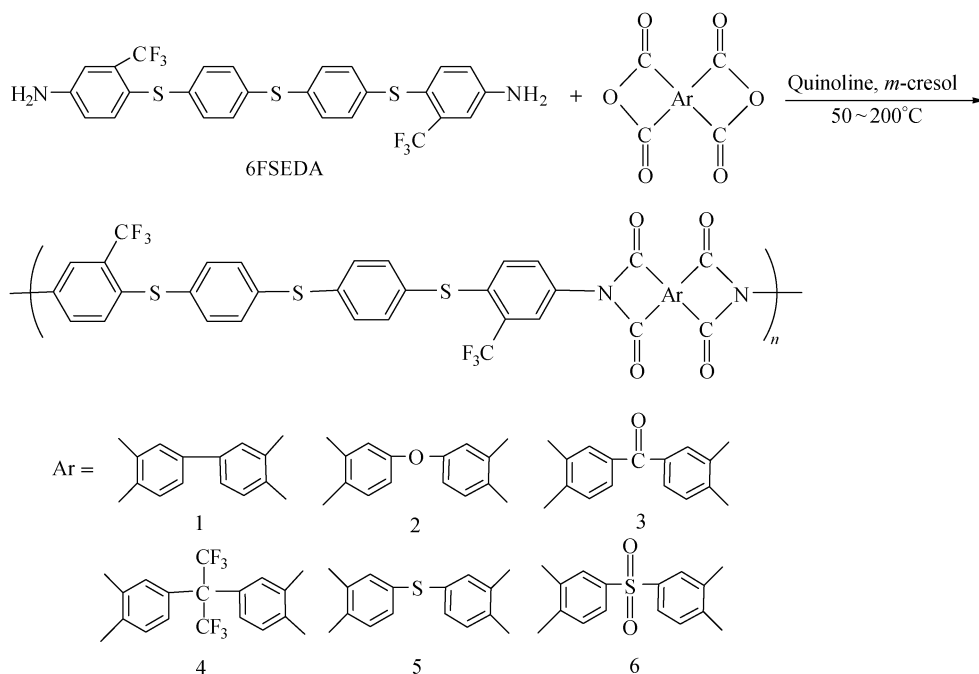


Fig. 1 $^1\text{H-NMR}$ (A) and $^{13}\text{C-NMR}$ (B) spectra of diamine 6FSEDA

将小分子副产物水除去,缩聚反应过程如示意图 2 所示.

在缩聚反应过程中,体系保持均相,表明含氟和硫醚基团的 PI 具有良好的溶解性. 因此,采用 GPC 对所得聚合产物进行了分子量测试,具体结果列于表 1. 由表中数据可知,所得聚合产物的数均分子量在 3×10^4 以上,分子量分布在 2.0 左右,可以通过溶液浇注法成膜. 采用 FTIR、 $^1\text{H-NMR}$ 和元素分析对所得含氟和硫醚基团 PI 的化



Scheme 2 Synthesis of polyimides containing fluorine and thioether groups

学结构进行了表征. 含氟和硫醚基团 PI 的 FTIR 图谱如图 2 所示, 从图中可以看出在 1777 和 1725 cm^{-1} 处出现的信号峰为酰亚胺环上羰基不对称和对称伸缩振动吸收峰; 1364 cm^{-1} 处出现的信号峰为酰亚胺环上 C—N 伸缩振动吸收峰; 1100 ~ 1250 cm^{-1} 处出现的信号峰为 C—F 伸缩振动峰; 而在 3300 ~ 3500 cm^{-1} 处氨基的振动吸收特征峰基本消失, 表明缩聚反应中酰亚胺化比较完全. 此外, 核磁共振氢谱和元素分析的结果也表明所得 PI 的化学结构与预期的一致.

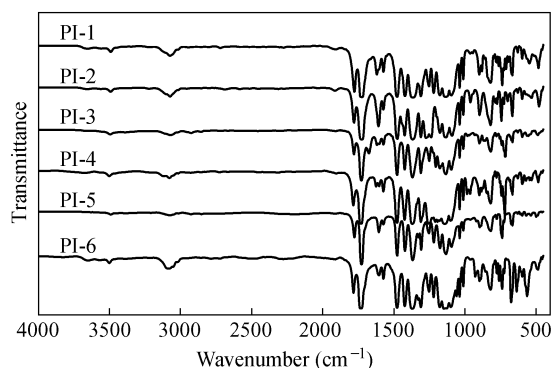


Fig. 2 FTIR spectra of polyimide films

2.3 聚酰亚胺的溶解性及热稳定性

一般的 PI 在有机溶剂中的溶解性极差, 难以进行加工, 而作为光波导器件使用的材料应具有良好的溶解性, 以便进行加工. 因此, 对所得

含氟和硫醚基团 PI 的溶解性进行了测试, 具体结果见表 1.

可以看出, 含氟和硫醚基团 PI 易溶于 DMF、DMAc、NMP、DMSO 和间甲酚等强极性有机溶剂, 而在中极性的低沸点溶剂氯仿中, PI-2 ~ PI-5 呈现出良好的溶解性, PI-1 和 PI-6 只有在加热条件下能部分溶解; 在丙酮中, 只有氟含量最高的 PI-4 呈现出良好的溶解性, 其它则表现为加热部分溶解或不溶解. 总之, 含氟和硫醚基团 PI 具有良好溶解性, 这主要归结于其主链中引入的柔性硫醚基团以及侧链的三氟甲基, 这 2 种基团的引入大大增加了聚合物链的柔韧性以及分子链之间的距离, 使链堆积不再紧密, 易于小分子溶剂的扩散、聚合物的溶胀并进一步溶解.

从光纤通信系统的器件制作来看, 光电集成器件的熔结温度一般在 260℃, 短时可能达到 400℃, 而且器件在使用过程中也要求所用材料有一定的热稳定性. 因此, 采用 TGA 对所得 PI 的热稳定性进行了研究, 其热失重曲线如图 3 所示, 失重 5% 和 10% 时的具体温度数据列于表 2 中. 结合图 3 和表 2 中的数据可以看出, 所有聚合产物在 N_2 中和空气中失重 5% 时的温度 ($T_{5\%}$) 超过 491℃, 失重 10% 时的温度 ($T_{10\%}$) 超过 495℃, 800℃ 时的残碳率大于 30%, 表明含氟和硫醚基团 PI 具有较好的热稳定性. 从表 2

Table 1 The molecular weights and solubility of polyimides containing fluorine and thioether groups

Polyimide	GPC data ^a			Solvent ^b						
	M_n	M_w	M_w/M_n	CHCl ₃	Acetone	DMF ^c	DMAc ^c	DMSO ^c	NMP ^c	<i>m</i> -Cresol
PI-1	6.2×10^4	1.3×10^5	2.10	—h	—	++	++	++	++	++
PI-2	7.7×10^4	1.6×10^5	2.08	++	—h	++	++	++	++	++
PI-3	3.0×10^4	7.5×10^4	2.50	++	—	++	++	++	++	++
PI-4	8.0×10^4	1.6×10^5	2.00	++	++	++	++	++	++	++
PI-5	5.3×10^4	1.1×10^5	2.08	++	—h	++	++	++	++	++
PI-6	3.0×10^4	6.1×10^4	2.03	—h	—	++	++	++	++	++

^a Relative to polystyrene standards, using DMF as the eluent; ^b Solubility was tested with a polymer concentration of 10 mg/mL in solvent with stirring; ++: soluble at room temperature; —h: partially soluble by heating; —: insoluble; ^c DMF, *N,N*-dimethylformamide; DMAc, *N,N*-Dimethylacetamide; DMSO, dimethyl sulfoxide; NMP, *N*-methyl-2-pyrrolidone

Table 2 Thermal properties of polyimides

Polymer	T_g (°C)		T_d at 5% ^c (°C)		T_d at 10% ^d (°C)		Char yield ^e (%)
	DSC ^a	DMA ^b	In N ₂	In air	In N ₂	In air	
PI-1	231.7	235.1	512	520	544	544	63
PI-2	202.5	202.6	535	525	557	549	56
PI-3	226.9	229.2	498	507	536	548	30
PI-4	228.2	232.7	508	512	535	533	42
PI-5	199.8	197.1	508	518	530	539	56
PI-6	215.9	211.5	491	495	517	524	48

^a Obtained from DSC with a heating rate of 20 K/min in nitrogen; ^b Obtained from DMA with a heating rate of 3 K/min at 1 Hz in air; ^{c, d} Obtained by TGA at a heating rate of 20 K/min; ^e Residual weight at 800°C in nitrogen

数据还可以看出,空气气氛中测得的 PI 热失重数据 $T_{5\%(\text{空气})}$ 和 $T_{10\%(\text{空气})}$ 部分大于对应的氮气气氛中测得的数据 $T_{5\%(\text{氮气})}$ 和 $T_{10\%(\text{氮气})}$, 这可能是由于热分解体系中不同的气体热导率和密度所致^[25,26].

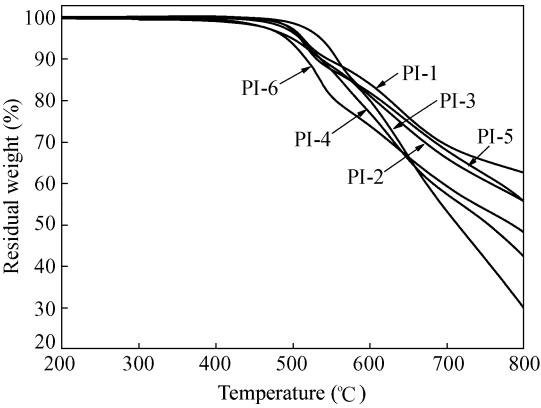


Fig. 3 TGA curves of polyimide films

将含氟和硫醚基团 PI 通过溶液浇注法制成薄膜,然后分别采用 DMA 法和 DSC 法表征其玻璃化转变温度,测试结果列于表 2 中.从表 2 数据可以看出,DMA 法测得 PI 的玻璃化温度 (T_g) 在 197.1 ~ 235.1°C 范围内,这与采用 DSC 方法测得的 T_g (199.8 ~ 231.7°C) 基本一致.由于采

用的是同一种二胺,因此所得 PI 的 T_g 差异是由于二酐结构不同造成的.其中 PI-1 的 T_g 最高,这是由于芳香二酐 BPDA 中的联苯结构刚性较强,导致 PI 分子链刚性增强,使得 PI-1 具有较高的 T_g ;其次是 PI-4 的 T_g 相对较高,这主要是由于二酐结构中含有较为特殊的六氟异丙基,使得其具有较高的 T_g ; PI-5 的 T_g 最低,这是由于 DTDA 中含有柔性硫醚基团,使得 PI 分子链的柔性较高,从而导致 T_g 相对较低.

2.4 聚酰亚胺的光学特性

含氟和硫醚基团 PI 薄膜的紫外-可见光谱图如图 4 所示.从图中可以看出,所有 PI 薄膜的截止波长在 380 ~ 417 nm 之间(具体数据列于表 3 中),450 nm 后则具有良好的光学透明性.这可以归结于 PI 主链上柔性硫醚基团(—S—)和大体积取代侧基(—CF₃)的引入,破坏了大分子链的紧密堆积,使得 PI 薄膜具有良好的透明性.此外,由于三氟甲基为强吸电子基团,降低了氨基的给电子能力,破坏了聚合物分子的共平面性和电荷转移络合物(CTC)的形成,也使得 PI 薄膜的颜色变浅,亦进一步改善了 PI 薄膜的透明性.

目前,光通讯采用的波段主要为近红外区域

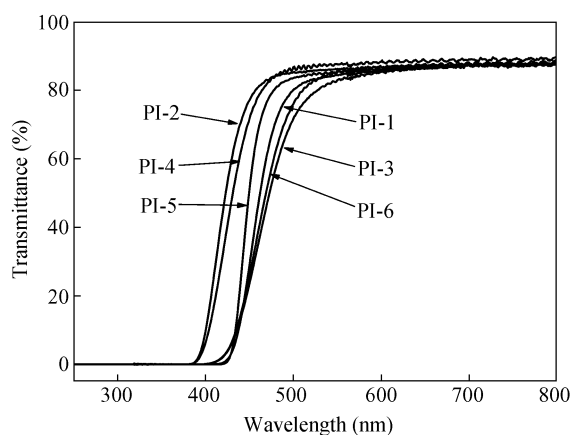


Fig. 4 UV-Vis spectra of polyimide films

的 1310 nm 和 1550 nm 这 2 个波长. 因此, 判断一种材料能否用于光波导器件首先就要看该材料在这 2 个波段是否有较低的吸收. 材料在近红外区域的吸收主要是由其化学键伸缩振动的谐振以及它们的耦合引起^[27], 如传统聚合物在近红外区的吸收是低能电子跃迁以及含有氢原子的化学键, 如 C—H, O—H 和 N—H 等的伸缩振动和耦合振动所带来的. 因此在材料分子结构设计中应尽量降低 C—H, O—H 和 N—H 等化学键的含量, 如芳香环上 C—H 键的氢原子可以用 F, Cl 和 D 等重原子取代, 以降低材料在通讯窗口处的吸收^[28,29]. 近红外光谱正是研究薄膜波导材料在近红外光波导通讯波段区域是否有吸收损耗的有力工具^[30]. 为了满足光波导器件低光学损耗的要求, 通常在聚合物分子结构中尽量引入多的 C—F 键, 使得吸收带从近红外窗口移开. 含氟和硫醚基团聚酰亚胺薄膜的近红外吸收光谱如图 5 所示, 其中对应 PI 中较强 C—H 一级振动峰 ($\nu_{\text{C-H}}$) 的吸收峰 1 大约位于 1650 nm 处; 对应

PI 中较弱的 C—H 伸缩振动和弯曲振动峰 ($2\nu_{\text{C-H}} + \delta_{\text{C-H}}$) 的吸收峰 2 大约位于 1400 nm 处, 对应 PIC—H 的二级振动峰 ($2\nu_{\text{C-H}}$) 的吸收峰 3 大约位于 1100 nm 处; 而在通讯波段 1310 nm 和 1550 nm 处光谱曲线平坦, 均无明显吸收. 可见, 含氟和硫醚基团聚酰亚胺在光通讯波段 (1310 nm 和 1550 nm) 具有较小吸收和较宽的“窗口”, 在光波导材料领域具有潜在的应用价值.

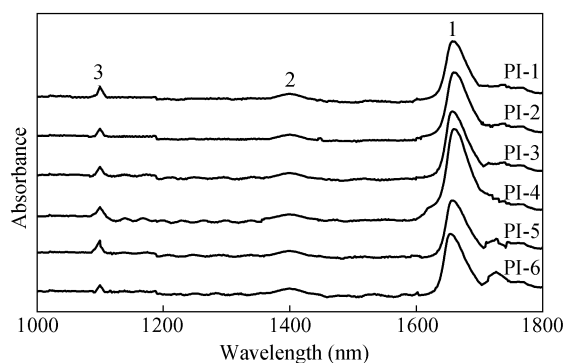


Fig. 5 Near-infrared absorption spectra of polyimide films

引入 F 原子是调节聚合物折射率的最有效方法^[31], 它可以从增大聚合物的分子自由体积, 减小极化率和使最大吸收峰红移 3 个方面同时减小材料的折射率; 同时, 还可大幅降低聚合物薄膜的双折射, 表面自由能和吸水率, 减小湿度对聚合物薄膜折射率的影响. 含氟和硫醚基团聚酰亚胺薄膜的折射率采用变角椭偏仪测定, 测试波长分别为 1310 nm 及 1550 nm; 双折射通过菱镜耦合仪测定, 测试波长为 632.8 nm, 具体测试结果见表 3. 从表 3 中数据可以看出, 在 632.8 nm 测得的 PI 薄膜平均折射率范围为 1.5865 ~ 1.6438, 双折射为 0.0012 ~ 0.0043. 在 1310 nm 及 1550 nm 测得的平均折射率范围分别为

Table 3 Optical properties and dielectric constants of polyimide films

Polymer	$\lambda_{\text{cutoff}}^a$ (nm)	S_c^b (%)	F_c^c (%)	n_{TE}^d	n_{TM}^d	n_{AV}^e	Δn^f	ϵ_{opt}^g	n_{AV}^h	n_{AV}^i
PI-1	411	11.63	13.79	1.6327	1.6284	1.6313	0.0043	2.93	1.5962	1.5947
PI-2	380	11.41	13.53	1.6261	1.6243	1.6255	0.0018	2.90	1.5843	1.5825
PI-3	405	11.25	13.34	1.6242	1.6222	1.6235	0.0020	2.90	1.5882	1.5861
PI-4	382	9.85	23.34	1.5863	1.5871	1.5865	0.0012	2.77	1.5401	1.5389
PI-5	417	14.93	13.27	1.6328	1.6306	1.6321	0.0022	2.93	1.5906	1.5893
PI-6	397	14.39	12.80	1.6443	1.6428	1.6438	0.0015	2.97	1.6142	1.6124

^aCutoff wavelength; ^bSulfur content; ^cFluorine content; ^dIn-plane refractive index (n_{TE}) or out-plane refractive index (n_{TM}) were measured by Prism coupling device at 632.8 nm; ^eAveraged refractive index at 632.8 nm; $n_{\text{AV}} = \sqrt{(2n_{\text{TE}}^2 + n_{\text{TM}}^2)/3}$; ^fBirefringence at 632.8 nm; $\Delta n = (n_{\text{TE}} - n_{\text{TM}})$; ^gDielectric constant estimated from the refractive index at 632.8 nm; $\epsilon_{\text{opt}} = 1.1n_{\text{AV}}^2$; ^hThe averaged refractive index was obtained using a spectroscopic ellipsometer at 1310 nm; ⁱThe averaged refractive index was obtained using a spectroscopic ellipsometer at 1550 nm.

1.5401 ~ 1.6142 及 1.5389 ~ 1.6124. 其中 PI-4 薄膜的折射率和双折射值最小,这可归因其最高的氟含量和具有柔性硫醚结构,这是决定聚合物折射率和双折射的重要因素;PI-6 薄膜的折射率最高,这是由于其氟含量最低所致;PI-1 呈现出最高的双折射值,这是因为其分子结构中 BPDA 具有相对刚性的联苯结构,使聚合物分子链堆积相对紧密,导致其具有较高的双折射值.

PI 薄膜的介电常数 (ϵ) 可以通过平均折射率 (n_{AV}), 根据改进的 Maxwell's 方程:

$$\epsilon_{opt} = 1.1n_{AV}^2$$

求得, 计算结果见表 3, 其介电常数 (ϵ) 在 2.77 ~ 2.97 范围内.

3 结论

本文通过分子设计, 将三氟甲基和硫醚基团引入 PI 分子链中, 制备出一类具有良好热稳定性和溶解性的含氟和硫醚基团聚酰亚胺材料, 其在 400 ~ 700 nm 可见光波长范围内具有优异的光学透明性, 且在光通讯波段 (1310 nm 和 1550 nm) 均无明显吸收, 在 1310 nm 及 1550 nm 波长处测得的平均折射率范围分别为 1.5401 ~ 1.6142 和 1.5389 ~ 1.6124, 在 632.8 nm 测得的双折射值范围为 0.0012 ~ 0.0045. 该聚酰亚胺材料在光波导材料领域中具有潜在的应用价值.

REFERENCES

- 1 Luff B J, Wilkinson J S, Piehler J, Hollenbach U, Ingenhoff J, Fabricius N. J Lightwave Technol, 1998, 16: 583 ~ 592
- 2 Ogawa O, Watanabe T, Aizawa M, Sowa T, Ichizono S, Ito A. Optics & Laser Technology, 1995, 27: xii
- 3 Maisenh? lder B, Zappe H P, Kunz R E, Riel P, Moser M, Edlinger J. Sensors Actuators B, 1997, 39: 324 ~ 329
- 4 Mira C, Florin C, Dan D, Anca P, Adrian V. Proc IEEE, 1995, 449 ~ 452
- 5 Tien N C. Micro-optical inertial sensors using silicon MEMS. IEEE Aerospace Conference Proceedings, Colorado: Snowmass, 1998. 437 ~ 443
- 6 Fättinger C, Koller H, Schlatter D, Wehrli P. Biosensors Bioelectron, 1993, 8: 99 ~ 107
- 7 Murphy E J. (Editor) Integrated Optical Circuits and Components. New York: Marcel Dekker Inc, 1999. 335 ~ 376
- 8 Kunz R E. Integrated optical sensors based on hard dielectric films on replicated plastic substrates. Proc 8th Eur Conf Integrated Optics ECIO' 97, Sweden: Stockholm, 1997. 86 ~ 93
- 9 Brockmeyer A, Coutandin J, Groh W, Stehlin T F, Thesis J Appl Opt, 1992, 31: 746 ~ 748
- 10 Liu H Y, Peng G D, Chu P L. IEEE Photonic Technol, 2001, 13: 824 ~ 826
- 11 Kaino T, Fujiki M, Oikawa S, Nara S. Appl Opt, 1981, 20: 2886 ~ 2888
- 12 Imamura S, Yoshimura R, Izara T. Electron Lett, 1991, 27: 1342 ~ 1343
- 13 Matsuura T, Kobayashi J, Ando S, Maruno T, Sasaki S, Yamamoto F. App Opt, 1999, 38: 966 ~ 971
- 14 Tanio N, Irie M. J Appl Phys, 1994, 33: 3942 ~ 3946
- 15 Zhang Yi (张艺), Zheng Xuefei (郑雪菲), Niu Xinxing (牛新星), Zhang Yanzhu (张燕珠), Xiao Shanxiong (肖善雄), Lin Wenxuan (林文璇), Liu Siwei (刘四委), Huang Aiping (黄爱萍), Chi Zhenguo (池振国), Xu Jiarui (许家瑞). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2010, (11): 1288 ~ 1293
- 16 Liu Jingang (刘金刚), Li Zhuo (李卓), Gao Zhiqi (高志琪), Yang Haixia (杨海霞), Yang Shiyong (杨士勇). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2009, (1): 11 ~ 16
- 17 Li Zhuo (李卓), Liu Jingang (刘金刚), Gao Zhiqi (高志琪), Chen Jiansheng (陈建升), Yang Shiyong (杨士勇). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2009, (1): 17 ~ 22
- 18 Badarau C, Wang Z Y. Macromolecules, 2004, 37: 147 ~ 153
- 19 Goodwin A A, Mercer F W, McKenzie M T. Macromolecules, 1997, 30: 2767 ~ 2774
- 20 Harris F W, Hsu S L C. High Perform Polym, 1989, 1: 3 ~ 14
- 21 Hougham G, Tesoro G, Viehbeck A. Macromolecules, 1996, 29: 3453 ~ 3456
- 22 Jiang W, Wang D, Guan S W, Gao H, Zhao Y L, Jiang Z H, Gao W N, Zhang D, Zhang D M. J. Photochem Photobiol A: Chem, 2008, 197: 426 ~ 433
- 23 Li Q X, Fang X Z, Wang Z, Yang Z H, Gao L X, Ding M X. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2003, 41: 3249 ~ 3260
- 24 El H, Jamal M, Melquist-John L. 1991, US patent, 5206311. 1993-04-27
- 25 Li X G, Huang M R, Bai H, Yang Y L. J Appl Polym Sci, 2002, 83: 2053 ~ 2059
- 26 Liu J g, Nakamura Y, Ogura T, Shibasaki Y, Ando S, Ueda M. Chem Mater, 2008, 20: 273 ~ 281
- 27 Ando S, Matsuura T. Macromolecules, 1992, 25: 5858 ~ 5860

- 28 Watanabe T, Ooba N, Hayashida S, Kurihara T, Imamura S. *J Lightwave Technol*, 1998, 16: 1049 ~ 1055
29 Han K, Jang W H, Rhee T H. *Macromol Chem Phys*, 2000, 201: 747 ~ 751
30 Booth B L. *IEEE J Lightwave Technol*, 1989, 7: 1445 ~ 1453
31 Ma H, Jen A K Y, Dalton L R. *Adv Mater*, 2002, 14(19): 1339 ~ 1365

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYIMIDES CONTAINING FLUORINE AND THIOETHER GROUPS AS WAVEGUIDE MATERIALS

Xiao-hua Huang, Wei Huang, De-yue Yan

(*School of Chemistry and Chemical Engineering, State Key Laboratory of Metal Matrix Composites,
Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240*)

Abstract A novel aromatic diamine containing fluorine and thioether groups, 4, 4'-bis(4-amino-2-(trifluoromethyl) phenylsulfanyl) diphenyl sulfide (6FSDEA), was synthesized by the condensation and reduction reaction with 1-chloro-4-nitro-2-(trifluoromethyl) benzene and 4, 4'-thiobisbenzenethiol as starting material. Then it was polymerized with six various dianhydrides, including BPDA, ODPA, BTDA, 6FDA, DSDA and DTDA via one-pot polycondensation to produce a series of novel polyimides. The polyimides are soluble in conventional polar organic solvents, such as NMP, DMF, DMAc, *m*-cresol, and some of them are even soluble in CDCl₃ and acetone. The glass transition temperatures of polyimides were in the range of 197.1 ~ 235.1°C (DMA) and 199.8 ~ 231.7°C (DSC), respectively. Moreover in nitrogen atmosphere the 5% and 10% weight loss temperatures were in the range of 491 ~ 535°C and 517 ~ 557°C, respectively. And the char yields at 800°C were between 30 wt% ~ 63 wt%. In addition, the PI films showed good optical transparency in the visible light region (400 ~ 700 nm) with the cutoff wavelengths range of 380 ~ 417 nm, and little absorption at the optical communication wavelengths of 1310 nm and 1550 nm. Furthermore, the average refractive indices (n_{AV}) of the polyimide films at 1310 nm and 1550 nm were 1.5401 ~ 1.6142 and 1.5389 ~ 1.6124 respectively, measured by using a Variable Angle Spectroscopic Ellipsometer. The birefringence (Δn) of the polyimide films at 632.8 nm were in the range of 0.0012 ~ 0.0043 obtained by the prism coupling device. The above results showed that these PIs could be used as candidates for optical waveguide materials.

Keywords High transparency, Polyimide, Thioether, Trifluoromethyl, Waveguide