

新型含氟耐高温聚吡咙 ——合成与性能研究*

刘金刚¹ 王丽芳² 杨海霞² 李彦峰² 范琳¹ 杨士勇^{1**}

(¹中国科学院化学研究所高技术材料研究室 北京 100080)

(²兰州大学化学化工学院 兰州 730000)

摘 要 通过改进的 Chichibabin 反应合成了主链含有吡咙单元的新型含氟四胺单体, 2,6-双(3',4'-二氨基苯基)-4-(3'',5''-双三氟甲基苯基)吡咙(6FPA). 利用 6FPA 与芳香族二酐单体 3,3',4,4'-二苯醚四羧酸二酐(ODPA)通过两步热环化工艺制备了新型聚吡咙(Polypyrrolone, PPY)化合物. 对其所进行的各种性能测试结果表明, 这种主链含有刚性吡咙结构、侧链带有含氟取代基的芳杂环高分子材料不仅保持了其固有的耐热性能, 而且具有优良的成膜性能与耐水解性能. 例如其起始热分解温度为 558℃, 失重 10% 温度为 591℃, 720℃ 时的残余重量百分数为 68%, 玻璃化转变温度为 318℃. PPY 薄膜在 10% NaOH 水溶液中水解 7 天仍具有良好的耐热性能与柔韧性.

关键词 芳杂环高分子, 聚吡咙, 四胺, 三氟甲基, 耐高温

有机芳杂环高分子随着 20 世纪 50 年代末、60 年代初航空、航天、机械、汽车、电子等工业, 特别是军事工业对于耐热高分子材料的迫切需求而逐步发展起来. 这类高分子材料在其分子链中至少同时含有两个或两个以上的共轭环结构, 因此分子链具有很大的刚性. 另一方面, 这类分子的刚性链排列较为规整, 这两方面的原因使其具有很高的玻璃化转变温度和热分解温度^[1]. 20 世纪 60 年代, 人们对有机芳杂环高分子的研究达到了一个鼎盛时期, 但这些研究在很大程度上是建立在单纯追求材料耐热性的目标上的. 因此, 虽然这些材料具有非常高的耐热及热氧化稳定性, 但其中大部分却具有很差的加工性能, 文献中通常将这类材料称为“Brick dust(砖灰)”材料, 意思是它们只能以不熔不溶的橙色、红色甚至是黑色的粉末状形式得到. 另一方面, 起始原料或单体的种类以及加工这些材料所需要的苛刻条件也在很大程度上限制了芳杂环高分子材料的发展^[2-6].

近些年来, 随着人们对于材料的性能要求从单纯的耐热性向多功能化方向发展, 特别是随着许多新兴产业, 如微电子、通讯等领域的迅猛发展, 芳杂环高分子的研究重点几乎已不再是合成新的耐热性更高的材料, 而是致力于围绕可加工性的结构改性以及合成方法和操作工艺的改进、

降低成本以及发现新性能等方面的研究^[7]. 通过分子剪裁技术, 人们可以在保持这些材料传统优良特性的同时赋予其在某些方面独特的性能. 经过改性的芳杂环高分子材料具有非常优异的工程性能, 耐燃性、耐辐射稳定性、优异的力学与电学强度, 在很宽温度范围内的强度保持率, 以及优良的韧性、化学惰性和粘合性等. 这些优异的综合性能使得这类材料不仅可在传统的航空、航天以及电子工业中用作结构增强复合材料的基体树脂、在一些通用技术中用作吸热、吸声材料、结构粘接剂和保护涂层, 而且逐步开始在集成电路封装、液晶显示、发光器件、燃料电池、光纤通讯、气体分离等高科技领域中得到了广泛的应用^[8].

聚吡咙(PPY)材料具有半梯形结构, 是 1965 年于实验室首次合成的^[5]. 其后的几十年时间里人们发现其具有许多独特的性质, 例如优良的耐高温性能以及极为优异的耐辐射性能. 此外这类材料在某些特殊的情况下还表现出优良的气体分离性和导电性^[9,10]. 因而在航空、航天以及核领域中得到广泛应用, 成为芳杂环高分子材料研究领域内的热点话题之一. 但与其它芳杂环高分子类似, 传统 PPY 材料较差的加工性能以及起始原料或单体种类的限制很大程度上阻碍了其发展.

本研究旨在将含氟基团选择性地引入到 PPY

* 2003-05-23 收稿, 2003-06-18 修稿; 国家杰出青年基金资助项目(基金号 59925310); ** 通讯联系人

分子结构中,利用含氟基团特殊的物理化学性质,如较大的电负性、较小的摩尔极化率、较大的自由体积等来改善 PPy 的加工性能.同时尽可能保持其固有的耐热性能.基于此出发点,首先合成了主链含有刚性吡唑环、侧链带有三氟甲基取代基的新型含氟四胺单体 6FPA.利用其与芳香族二酐 ODPA 进行聚合制备了新型 PPy 薄膜材料,并着重考察了其耐热性能与耐碱水解性能.

1 实验部分

1.1 原料

对氨基苯乙酮,冰乙酸,乙酸酐,发烟硝酸,无水乙醇等,北京化学试剂公司,使用前未经处理.3,5-双三氟甲基苯甲醛,Acros,直接使用.3,3',4,4'-二苯醚四羧酸二酐(ODPA),上海合成树脂研究所,乙酸酐重结晶处理.*N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),北京化学试剂公司,使用前经 CaH_2 脱水并减压蒸馏.

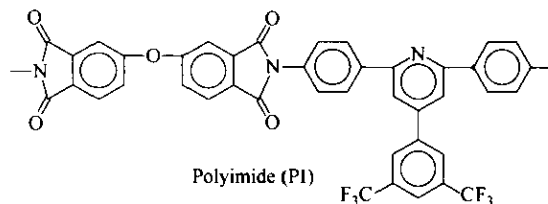
1.2 测试手段

特性粘度采用 Ubbelohde 粘度计测试,测试温度为 30℃,样品为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{dL}^{-1}$ NMP 溶液.吸水率测试是通过将薄膜样品($3.0 \text{ cm} \times 1.0 \text{ cm} \times 0.005 \text{ cm}$)于 25℃ 下浸润于去离子水中 24 h,然后快速干燥、称量,并按式(1)来计算.红外光谱采用 Perkin-Elmer782 型傅立叶红外光谱仪测定,样品为薄膜,扫描范围为 $4000 \sim 370 \text{ cm}^{-1}$. $^1\text{H-NMR}$ 与 $^{13}\text{C-NMR}$ 测试采用 Varian XL-200 与 Bruker DMX-300 核磁共振仪,核磁试剂为 $\text{DMSO}-d_6$.示差扫描量热分析(DSC)与热重分析(TGA)采用 Perkin-Elmer7 系列热分析仪测定,升温速度为 10 K/min .

$$W = (G_1 - G_2) / G_2 \times 100\% \quad (1)$$

其中, W 为吸水率(%); G_1 、 G_2 分别为吸水后和吸水前样品的质量(g).

聚吡唑薄膜耐碱水解性能实验按如下步骤进行.分别将规格为 $3.0 \text{ cm} \times 1.0 \text{ cm} \times 0.005 \text{ cm}$ 的 350℃ 固化的聚吡唑薄膜以及结构类似的聚酰亚胺薄膜(结构如结构式 1 所示^[11])置于 10% 的 NaOH 水溶液中,加热回流,观察水解现象,记录开始水解的时间 t_d 以及完全水解的时间 t_w . t_d 定义为水溶液开始出现浑浊的时间,而 t_w 定义为薄膜完全水解的时间,由此来考察两种薄膜的耐碱水解性能.



Scheme 1 Structure of the polyimide compared in the anti-hydrolyzing property

1.3 单体合成

1.3.1 间硝基对乙酰氨基苯乙酮 在一个配有机械搅拌、温度计以及氮气入口的 3000 mL 三口圆底烧瓶中加入 1000 g 对氨基苯乙酮与 800 mL 冰醋酸.通入氮气,于剧烈搅拌下缓慢加入 800 mL 乙酸酐,其间对氨基苯乙酮逐渐溶解,得到透明的棕红色液体且伴有明显的放热现象.加完后,将体系加热至回流,并维持恒温反应 0.5 h.体系冷却后,于搅拌下缓慢倒入 5000 mL 冷水中,得到粉末状米黄色固体.将生成的沉淀物过滤,并用大量水洗至中性.将得到的固体在 60℃ 真空干燥箱中干燥过夜,得产品对乙酰氨基苯乙酮 1312 g,产率 100%.熔点(DSC)为 174 ~ 176℃(文献报道为 174 ~ 175℃^[12]).

在一个配有机械搅拌、温度计以及冰盐浴冷却的 500 mL 三口圆底烧瓶中加入 100 mL 发烟硝酸($d = 1.5 \text{ g/mL}$),将反应体系温度控制在 0℃ 以下.搅拌下逐渐加入 20 g 对乙酰氨基苯乙酮,约需 0.5 h.加完后搅拌反应 15 min.,然后将反应混合物于剧烈搅拌下倒入 2000 mL 冰水中,得到淡黄色粉末状固体.抽滤后得到颗粒状黄色固体,反复水洗,真空干燥得到粗品.将粗品用无水乙醇重结晶得到黄色晶体间硝基对乙酰氨基苯乙酮 16 g,产率 64%.熔点 136 ~ 137℃(文献报道 137℃^[12]). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): 2.12 (s; 3H, H_a); 2.59 (s; 3H, H_b); 7.80 (d; 1H, H_3 ; $^3J_{\text{H}_3-\text{H}_2} = 8.5 \text{ Hz}$); 8.17 (d; 1H, H_2 ; $^3J_{\text{H}_2-\text{H}_3} = 8.5 \text{ Hz}$); 8.37 (s; 1H, H_1); 10.53 (N—H). MS (EI): 222 (M^+ , 6.2%); 180 (19.4%); 165 (41.7%); 43 (100%).

1.3.2 2,6-双(3'-乙酰氨基-4'-硝基苯基)-4-(3'',5''-双三氟甲基)苯基吡啶(1) 在一个配有机械搅拌、温度计以及氮气入口的 250 mL 三口圆底烧瓶中加入 26.64 g (0.12 mol) 间硝基对乙酰氨基苯乙酮, 60 g (0.78 mol) 乙酸酐, 14.53 g (0.06 mol) 3,5-双三氟甲基苯甲醛, 150 mL 冰醋酸.将反应体系于搅拌下加热至回流,反应液颜色逐渐变深,约

0.5 h 左右产生黄色沉淀,继续搅拌 3 h.将反应混合物趁热过滤得到黄色沉淀,50% 乙酸溶液充分洗涤,真空干燥.将得到的沉淀与 500 mL 乙醇加热至回流,反应 1 h 后趁热过滤,得到 9.57 g 固体 1.产率为 49.3%.熔点为 287 ~ 288 °C. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): 2.11 (s; 6H, H_a); 7.84 (d; 2H, H_3 ; $^3J_{\text{H1-H3}} = 8.6 \text{ Hz}$); 8.25 (s; 1H, H_6); 8.50 (s; 2H, H_4); 8.68 (q; 2H, H_2 ; $^3J_{\text{H1-H3}} = 8.6 \text{ Hz}$); $^3J_{\text{H1-H2}} = 1.6 \text{ Hz}$); 8.76 (s; 2H, H_5); 8.85 (d; 2H, H_1); 7.82 (d; N—H).

1.3.3 2,6-双(3'-氨基-4'-硝基苯基)-4-(3',5'-双三氟甲基)苯基吡啶(2) 在一个配有机械搅拌、温度计以及回流装置的 1000 mL 三口瓶中加入 32.37 g (50 mmol) 1 以及 250 mL 甲醇.搅拌下滴加 10 g 82% KOH 的 60 mL 甲醇溶液,约需 0.5 h.滴加完成一次性加入 5 g 82% 的 KOH 固体,搅拌回流 6 h.稍冷后,将反应混合物倒入 2500 mL 水中,得到沉淀,抽滤,水洗至中性得到 23.3 g 桔黄色固体产物 2,产率 82.6%.熔点 > 300 °C. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): 7.22 (d; 2H, H_3 ; $^3J_{\text{H2-H3}} = 8.8 \text{ Hz}$); 7.73 (s; N—H); 8.23 (s; 2H, H_4); 8.25 (s; 1H, H_6); 8.43 (d; 2H, H_2 ; $^3J_{\text{H2-H3}} = 8.8 \text{ Hz}$); 8.72 (s; 2H, H_5); 8.98 (s; 2H, H_1). MS (EI): 563 (100%); 564 (28.7%); 565 (5.6%).

1.3.4 2,6-双(3',4'-二氨基苯基)-4-(3'',5''-双三氟甲基)苯基吡啶(6FPA) 在一个配有电磁搅拌、回流冷凝管以及温度计的 250 mL 三口瓶中加入 5.6342 g (10 mmol) 2 与 0.12 g Pd/C 和 150 mL 乙醇.将反应体系加热至回流后,滴加 15 mL 99% 的水合肼,约需 1 h 加完,反应液逐渐变黑,反应放出大量的氮气.继续搅拌 24 h.趁热过滤,得到红棕色液体,冷却加水得到白色晶体,抽滤,产物颜色变黄.真空干燥 24 h,得到 3.02 g 黄色固体 6FPA.产率为 60%.熔点为 > 300 °C. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3336.84, 1589.15, 1552.34, 1457.16, 1624.04, 1519.70, 1284.12, 1173.41, 1129.44, 897.45, 820.21, 855.66, 754.55, 685.07. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): 8.59 (s; 2H, H_5); 8.20 (s; 1H, H_6); 7.85 (s; 2H, H_4); 7.58 (d; 2H, H_1 ; $^3J_{\text{H1-H2}} = 1.5 \text{ Hz}$); 7.48 (q; 2H, H_2 ; $^3J_{\text{H2-H3}} = 8.0 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H2-H1}} = 1.5 \text{ Hz}$); 6.54 (d; 2H, H_3 ; $^3J_{\text{H3-H2}} = 8.0 \text{ Hz}$); 2.00 (N—H); 1.99 (N—H). MS (EI): 503 (100%); 504

(29%); 505 (4.3%). $^{13}\text{C-HMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): 113.6 (C_6); 113.7 (C_3); 114.4 (C_8); 117.5 (C_4); 122.6 (C_{13}); 123.0 (C_{14} , 受氟原子的影响裂分成四重峰); 128.2 (C_{11}); 128.5 (C_5); 131.2 (C_{12} , 受 $-\text{CF}_3$ 甲基的影响裂分成四重峰); 134.9 (C_2); 137.3 (C_1); 142.1 (C_{10}); 145.9 (C_9); 157.8 (C_7).

1.4 聚吡啶合成

在一个配有机机械搅拌、氮气出入口及恒压漏斗的 100 mL 三口瓶中将 5.0345 g (10 mmol) 6FPA 溶于 30 mL 新蒸馏的 NMP 中.将反应体系用冰盐浴冷却,温度控制在 $-15^\circ\text{C} \sim 0^\circ\text{C}$ 左右.于此温度下缓慢滴加 3.1022 g (10 mmol) ODPa 的 15 mL NMP 溶液,约需 4 ~ 5 h 滴完.溶液颜色随着滴加过程的进行而逐渐变深.保持反应体系温度为 -10°C 左右,并维持恒温搅拌 5 h.反应结束后,将体系升温至室温并继续搅拌反应 12 h,得到粘稠的聚吡啶预聚物聚氨基酰胺酸(PAAA)溶液.

将 PAAA 溶液用 $2 \mu\text{m}$ 的针孔过滤器过滤除去杂质后,均匀涂覆于干净的玻璃片上,并置于烘箱中,于氮气保护下按如下程序进行升温固化: $80^\circ\text{C}/3 \text{ h}$; $120^\circ\text{C}/3 \text{ h}$; $180^\circ\text{C}/3 \text{ h}$; $280^\circ\text{C}/3 \text{ h}$; $300^\circ\text{C}/3 \text{ h}$; $350^\circ\text{C}/3 \text{ h}$,最终得到聚吡啶薄膜.

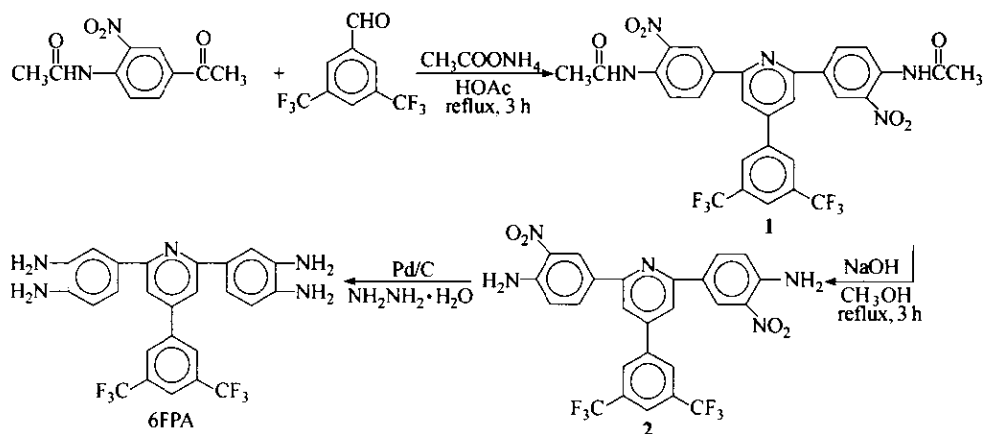
2 结果与讨论

2.1 6FPA 合成反应机理

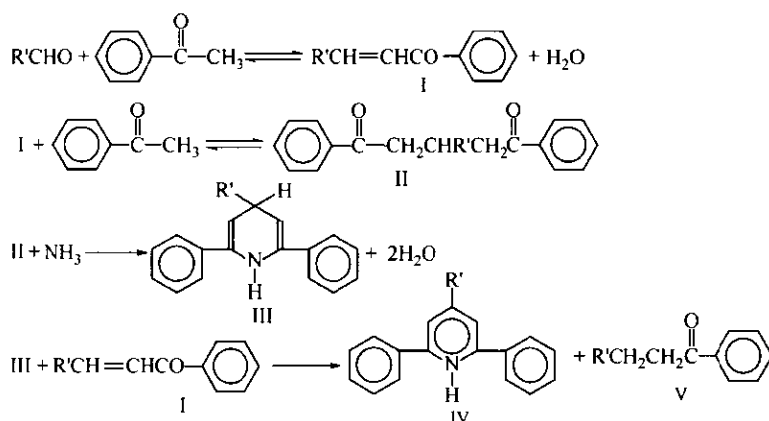
以间硝基对乙酰氨基苯乙酮与 3,5-双三氟甲基苯甲醛为起始原料,通过改进的 Chichibabin 反应制备了主链含有吡啶结构、侧链带有三氟甲基取代基的新型四胺单体 6FPA,其合成路线如反应式 2 所示,该反应的机理如反应式 3 所示.

2.2 6FPA 结构表征

2.2.1 红外分析(FT-IR) 6FPA 及其中间体 2 的 FT-IR 谱图如图 1 所示. 3336 cm^{-1} 与 3374 cm^{-1} 处为分子结构中伯胺的 N—H 伸缩振动吸收峰; 3040 cm^{-1} 处为吡啶环的不饱和 $\text{C}=\text{H}$ 伸缩振动吸收峰; 1624 cm^{-1} 处为吡啶环上的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动吸收峰; 1552 cm^{-1} 与 1519 cm^{-1} 处为苯环的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动吸收峰; 1129 cm^{-1} 与 1091 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{F}$ 对称伸缩振动峰; 855 cm^{-1} 处为吡啶环上的 $\text{C}-\text{H}$ 弯曲吸收振动峰.从吡啶环、氨基以及 $\text{C}-\text{F}$ 键的特征吸收峰可以看出,我们制得了含有吡啶环的含氟四胺单体.



Scheme 2 The synthesis of tetraamine 6FPA by Chichibabin's reaction



Scheme 3 Reaction mechanism of aldehyde and acetophenone derivatives in literature

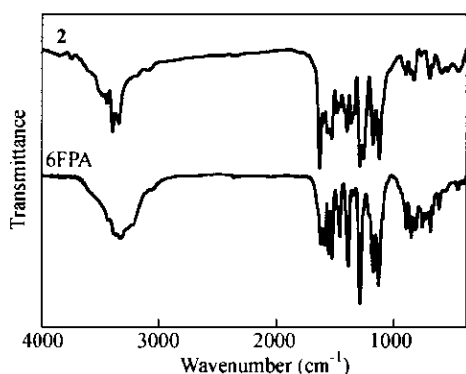


Fig. 1 FT-IR spectra of 6FPA and the intermediate(KBr sample)

2.2.2.2 核磁测试(NMR) 6FPA 的 ^1H -NMR 与 ^{13}C -NMR谱图与归属如图 2 所示.从图中可以看出,6FPA 分子结构中各种 H 原子与 C 原子均可准确地加以指认.在 ^1H -NMR 中,两个氨基 H 原子的化学位移位于谱图的最高场,而且两个氨基 H 原子由于所处化学环境不同,表现出不同的吸收峰.与两个氨基处于同一苯环上的 H 原子,如 H_3

与 H_2 则处于谱图的次高场, H_3 与 H_2 偶合裂分形成双重峰, H_1 受到 H_2 的间位偶合作用裂分成双重峰, H_2 受到 H_3 的邻位偶合及 H_1 的间位偶合裂分成两个双重峰; H_5 由于邻位三氟甲基吸电子作用和吡唑环的共轭作用处于最低场.从 ^{13}C -NMR 谱图可以看出,吡唑环上 $\alpha\text{-C}$ (C-7)的化学位移处于谱图的最低场位置;C-12 受到三氟甲基氟原子偶合作用裂分成四重峰;三氟甲基上的 C-14 受氟原子的耦合裂分成四重峰,而且这种偶合作用随着与 F 原子相邻化学键数目的增大而逐渐减弱,这一点可从偶合常数看出来.

此外,6FPA 的质谱(MS-EI)与元素分析的测试结果也与预期的相符,因此我们所合成的四胺化合物 6FPA 的结构与预期的相符,可以满足后续聚吡唑合成的要求.

2.3 聚吡唑的合成

聚吡唑合成反应方程式如反应式 4 所示. 6FAP 与 ODPa 首先在低温下反应生成聚吡唑前

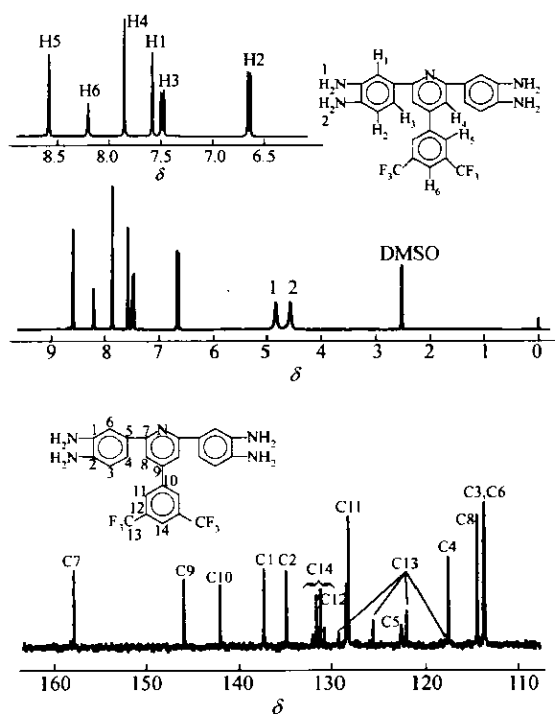
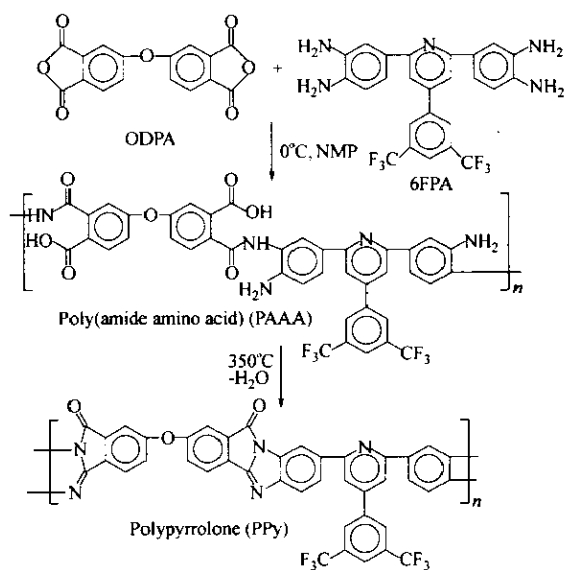


Fig. 2 ^1H -NMR and ^{13}C -NMR spectra of 6FPA. (300MHz, $\text{DMSO}-d_6$)

体溶液, 聚氨基酰胺酸(PAAA). PAAA 溶液在加热下发生环化, 脱除小分子水后, 最终闭环得到 PPy. 6FPA 的 NMP 溶液置于空气中比较容易氧化, 溶液的颜色由浅黄色变成棕红色甚至红黑色, 此时滴加二酐的 NMP 溶液则得不到粘度较大的 PAAA 溶液. 因此, 6FPA 的 NMP 溶液要在密闭情况下滴加 ODPA 的 NMP 溶液. 四胺单体和二酐单体反应属于多官能团反应, 易形成支链和交联结构的聚合物. 可通过低温聚合以及降低滴加速度来避免凝胶. 低温聚合得到的预聚物溶液颜色比较浅, 其储存稳定性比较差, 在冰箱内 (4°C) 保存溶液颜色会逐渐变深或者出现凝胶现象.

PAAA 溶液经过热环化反应生成 PPy 的过程中, 由于要发生两次脱水反应, 因此反应机理很复杂. 关于聚吡咯热环化机理方面的研究将在今后详细讨论. 对聚吡咯合成过程中热环化反应机理进行研究主要有两个目的, 一是提出并验证聚吡咯反应历程, 考察温度对形成聚吡咯环的影响; 二是确定最终固化温度与时间.

本研究中所合成 PAAA 溶液的特性粘度为 0.76, 表明合成的聚吡咯具有较高的分子量. PPy 薄膜具有良好的柔韧性, 其吸水率为 1.62%, 略高于结构类似的聚酰亚胺 (1.11%^[11]), 这可能是因为聚吡咯具有半梯形的刚性骨架结构, 分子链



Scheme 4 The synthesis of PPy by two-step procedure

的自由体积大于结构类似的聚酰亚胺的原因.

本研究所合成 PPy 的 FT-IR 谱图如图 3 所示. 从图中可以明显观察到吡咯环羰基在 1762 cm^{-1} 处的特征吸收以及吡啶环在 3080 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$)、 1598 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$) 以有 835 cm^{-1} ($\delta_{\text{C-H}}$) 处的特征吸收峰. 此外还可以在 1225 cm^{-1} 处可明显看到 C-F 键的伸缩振动吸收峰以及苯环的一系列吸收峰. 由此可见, 本研究中合成了带有吡啶环的聚吡咯化合物.

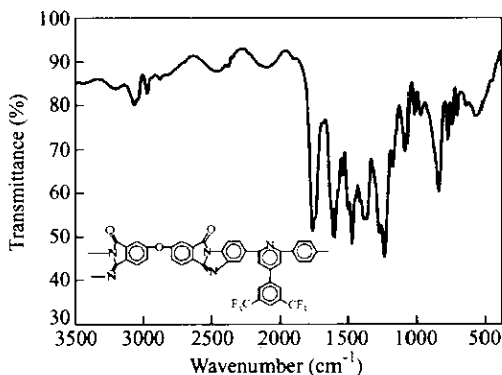


Fig. 3 FT-IR spectrum of the PPy (film sample)

2.4 聚吡咯薄膜的热性能

通过将含氟侧基以及吡啶单元引入到聚吡咯的分子结构中, 旨在保持其固有耐热特性的同时, 改善其成膜性能.

图 4 与图 5 分别给出了 PPy 薄膜与 PI 薄膜的 TGA 和 DSC 曲线. 表 1 给出了这两种薄膜的起始

热分解温度 (T_d)、5% 失重温度 ($T_{5\%}$)、10% 失重温度 ($T_{10\%}$)、玻璃化转变温度 T_g 以及 720℃ 时的残余重量百分数 (R_w)。从图 4 可以看出,PPy 薄膜的 T_d 为 558℃,比 PI 高 42℃;而其失重 10% 温度为 591℃,比 PI 高 48℃。PPy 薄膜 720℃ 时的残余重量百分数为 68%,而 PI 为 60%。由图 5 可以看

出,PPy 薄膜的 T_g 为 318℃,超过 PI 34℃。所有这些结果均说明,PPy 薄膜比结构类似的 PI 薄膜具有更好的耐热性能。这主要是因为 PPy 分子结构中刚性的半梯形结构使得其分子内及分子间具有更大的作用力,同时链段的运动受庞大共轭体系的限制,因而在高温下不易发生活动所致。

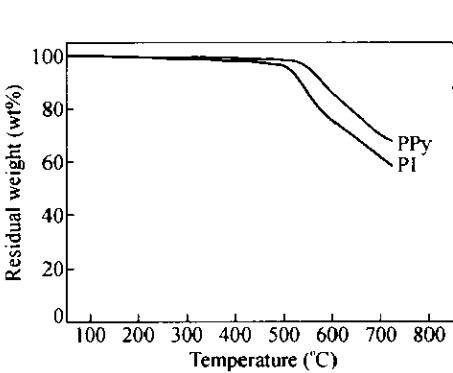


Fig. 4 TGA curves of the PPy and PI films(in N_2 ,heating rate:10 K/min)

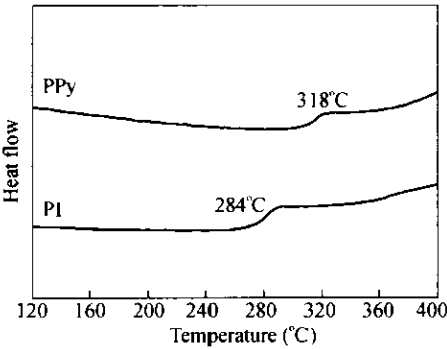
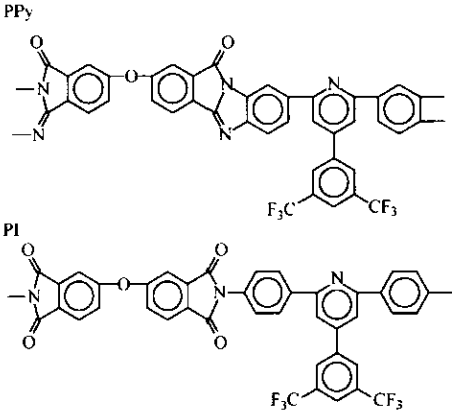


Fig. 5 DSC curves of the PPy and PI films(in N_2 , heating rate:10 K/min)

Table 1 Thermal properties of the PPy and PI films *

Polymer	T_d ($^{\circ}C$)	$T_{5\%}$ ($^{\circ}C$)	$T_{10\%}$ ($^{\circ}C$)	T_g ($^{\circ}C$)	R_w (%)
PPy	558	564	591	318	68
PI	516	521	542	284	60

* T_d : initial thermal decomposition temperature; $T_{5\%}$, $T_{10\%}$: temperatures at 5% and 10% weight loss; R_w : residual weight at 720℃

2.5 聚吡唑薄膜的耐碱水解性能

耐水解性能是芳杂环功能性材料的关键性能指标之一。薄膜材料耐水解性能的好坏直接关系到其在使用过程中的寿命与效果。例如,在集成电路或分立器件的封装保护中,钝化膜的耐水解性能直接影响器件的工作寿命,这主要是因为水分子的渗入与扩散是造成钝化膜失效、漏电流增大

以及应力开裂的主要原因。聚酰亚胺是目前应用最为广泛的集成电路钝化保护材料。其在中性以及酸性环境下具有优良的钝化效果,但其在碱性环境下则很容易发生水解,从而造成器件失效。

图 6 给出了 PPy 薄膜在 10% NaOH 水溶液中水解 7 天后的 TGA 谱图。表 2 列出了 PPy 与 PI 薄膜的耐碱水解性能数据。由表 2 可以看出,PPy 与 PI 薄膜开始发生水解的时间分别为 18 h 与 8 h。PI 薄膜在 18 h 后已水解完全,薄膜不复存在,只留下白色絮状物。而 PPy 薄膜水解 7 天后,薄膜仍保留初始状态,只是有些卷曲。由 TGA 谱图中可以看出,PPy 薄膜碱水解 7 天后,其耐温性能有所降低,在 400℃ 之前明显的前失重,失重率约为 10%

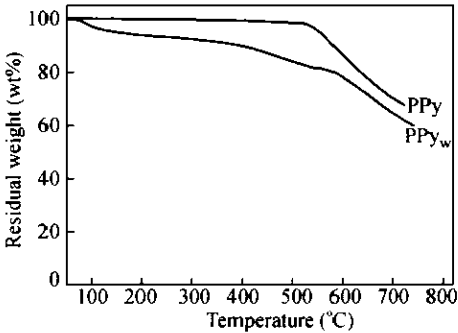


Fig. 6 TGA curves of the PPy and PPy_w treated with aqueous NaOH for one week

Table 2 Alkaline aqueous solution repellent properties of PPy and PI film^a

Polymer	t_d (h)	t_w (h)	$T_{10\%}$	R_w (%)
PPy	18	> 168 (7 days)	401	62
PI	8	18	—	—

^a t_d : initial hydrolyzing time(h); t_w : wholly hydrolyzing time(h); $T_{10\%}$: temperature at 10% weight loss; R_w : residual weight at 720℃

~15%左右.而在720℃时的重量残余率为62%,较未水解前下降了8%.由以上结果可以看出,本研究中合成的PPy薄膜具有较为优良的耐碱水解性能.

合成了主链含有刚性吡啶环、侧链带有三氟甲基的新型四胺单体6FPA.经过FT-IR、NMR、MS

以及元素分析等测试,结果表明所合成的单体其结构与预期的相符.利用6FPA与芳香族二酐ODPA通过两步热环化反应成功制备了高分子量聚吡咯薄膜.该薄膜具有优良的耐热性能,其起始热分解温度为558℃,720℃时的重量保持率大于60%通过TGA手段系统研究了PPy薄膜的耐碱水解性能.结果表明,PPy薄膜在水解7天后仍具有60%以上的重量保持率以及一定的柔韧性,而类似结构的聚酰亚胺在水解到18h后基本都水解完全,表明聚吡咯材料的耐碱水解性能比聚酰亚胺材料要优良的多.聚吡咯薄膜优异的耐碱水解性能有望使其成为可在碱性环境下工作的保护膜材料.

REFERENCES

1 Lu Fengcai(卢凤才).Polym Bull(高分子通报),1996,(1):1~7
2 Vogel H,Marvel C S.J Polym Sci,1961,50:511~529
3 Bower G M,Frost L W.J Polym Sci,Part A,1963,1:3135~3150
4 Stille J K,Williamson J R.J Polym Sci,Part A,1964,2:3867~3875
5 Dawans F,Marvel C S.J Polym Sci,Part A,1965,3:3549~3571
6 Hergenrother P M.J Polym Sci,Part A-1,1967,5:1453~1466
7 Rabilloud G. High-Performance Polymers, 2nd ed. Polyquinoxalines and Polyimides. Paris: Chemistry and Applications, Editions Technip, 1999. 12~15
8 Sillion B. High Perform Polym, 1999, 11: 417~436
9 Lu Fengcai(卢凤才),Sui Xiumei(眭秀媚),Wang Baigeng(王百庚).Gaofenzi Tongxun(高分子通讯),1980,3:146~151
10 Gao X S, Lu F C. Polymer, 1995, 36(5): 1035~1038
11 Liu Jingang. Doctoral thesis, Synthesis and Characterization of New Fluorinated Polyimides and the Applications in Microelectronic Fields. Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science. 2002
12 Elson L A, Gibson C S. J Chem Soc, 1931: 2388

NEW FLUORINATED POLYPYRROLONE WITH HIGH HEAT RESISTANCE
——SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

LIU Jingang¹, WANG Lifang², YANG Haixia², LI Yanfeng², FAN Lin¹, YANG Shiyong¹

(1 Laboratory of Advanced Polymer Materials
Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)
(2 College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Abstract A fluorinated polypyrrolone (PPy) derived from a new aromatic tetraamine, 2, 6-bis (3', 4'-diaminophenyl)-4-[3'', 5''-bis(trifluoromethylphenyl)]pyridine(6FPA), which was synthesized by the Chichibabin's reaction, and the aromatic dianhydride ODPA by a two-step polycondensation procedure was synthesized and characterized. The flexible and tough films prepared by casting from the precursor solutions PAAA, followed by thermal dehydrating, showed good thermal stability with thermal decomposition temperature of 544℃, 10% weight loss temperature of 591℃, glass transition temperature of 318℃ and weight retention ratio of 68% at 720℃. The PPy films exhibited excellent alkaline-aqueous-repellent properties and retained most of the properties even after boiling in 10% NaOH solutions for seven days, which made it a good candidate for protecting coating applications.
Key words Heteroaromatic polymers, Polypyrrolone, Tetraamine, Trifluoromethyl, Heat resistance