

含全氟环丁烷环可溶性聚酰亚胺的合成与表征^{*}

李 思¹ 李洪后¹ 孟卫东¹ 卿凤翎^{1,2**}

(¹ 东华大学化学与化工学院 上海 201620) (² 中国科学院上海有机化学研究所 上海 200032)

摘 要 以乙酰氨基苯酚为原料,经过 $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$ 氟烷基化、 Zn 催化脱卤、热环化二聚,以及水解去保护,合成了一种含全氟环丁烷环的二胺单体 1,2,3,3',4,4'-六氟-1,2-双[4-(氨基)苯氧基]环丁烷. 用该单体分别与酯环二酐双环[2.2.1]辛烷-2,3,5,6-四羧基 2,3,5,6-二酐(BHDA)、芳香性二酐 3,3',4,4'-联苯四酸二酐(BPDA)和 3,3',4,4'-二苯酮四酸二酐(BTDA)通过“一步法”制备了 3 种新型含全氟环丁烷环聚酰亚胺. 通过粘度测试、溶解性实验、FT-IR、热失重分析(TGA)和差热扫描量热(DSC)分析等手段,对所合成的聚酰亚胺的结构与性能进行了表征. 结果显示该类聚酰亚胺可溶于大多数常用极性有机溶剂,热分解温度高于 480°C ,其中两种聚合物玻璃化温度低于 150°C ,表明含全氟环丁烷环聚酰亚胺具有良好的溶解性和可加工性.

关键词 全氟环丁烷环,聚酰亚胺,合成,表征

芳香族聚酰亚胺以优异的机械性能、热性能和电性能而引起广泛关注,并被广泛应用于高温薄膜、粘合剂和模具等领域^[1]. 但是部分常规型聚酰亚胺不溶于有机溶剂,通常都是以聚酰胺酸的形式成型,在应用处最终形成聚酰亚胺. 而且这类聚合物大多具有较高的玻璃化温度(T_g),因此热塑性聚酰亚胺一般都需要在很高的温度下加工成型,在一定程度上限制了该类聚合物在更广泛领域中的应用. 改进聚酰亚胺的加工成型性能最成功的方法之一是引入含氟单体^[2,3].

在高新材料的发展过程中,将含氟基团引入聚合物起到了重要作用,含氟聚合物显示出了优良的热稳定性、耐氧化稳定性、化学稳定性和优越的电绝缘性能^[4]. 部分氟化的聚酰亚胺成为近来研究的一个焦点,重复单元中的含氟基团可以增强其性能^[5,6]. Babb 及其合作者发现了一条新的合成路线,制备以三氟乙烯基封端的单体^[7]. 在此基础上,通过芳香族三氟乙烯基醚单体的自由基环化聚合反应,制备出一类新型的含全氟环丁烷环(PFCB)的聚合物^[8]. 这类含有 PFCB 环的聚合物因其较低的介电常数、良好的热-氧化稳定性、优异的加工性和光学性能而受到极大的关注. 本论文通过将 PFCB 环引入聚酰亚胺大分子链中对其进行改性,经性能测试发现所得的改性聚酰亚胺表现出良好的溶解性和可加工性.

1 实验部分

1.1 试剂及处理

双环[2.2.1]辛烷-2,3,5,6-四羧基 2,3,5,6-二酐(BHDA)为实验室自制,3,3',4,4'-联苯四酸二酐(BPDA)和 3,3',4,4'-二苯酮四酸二酐(BTDA)由北京波米科技有限公司提供,用醋酸酐重结晶纯化,真空干燥而得. 主要试剂均为分析纯, N,N -二甲基乙酰胺(DMAc)经过 CaH_2 干燥除水处理,蒸馏分离,得到无水 DMAc.

1.2 仪器及测试

核磁共振由 Bruker 公司 AM300 (300 MHz)测定,TMS 作为内标;质谱由 HP5989 型质谱仪测定,采用 EI 离子化,EI 离子化在 70 eV 测得;傅立叶红外光谱分析由 Nicolet 560-IR 傅立叶变换红外光谱仪测定,将样品配成溶液涂于溴化钾片上,烘干溶剂成膜后测定;热重分析测试由德国 NETZSCH 公司生产的 TG209 热重分析仪测定,测定条件为氮气环境、升温速度 10 K/min ;差热扫描量热由德国 NETZSCH 公司生产的 DSC204 差热扫描量热仪测定,测定条件为氮气环境、升温速度 10 K/min ,温度范围 $-50 \sim 350^\circ\text{C}$. 特性粘度由乌氏粘度计于 30°C 恒温下测定,以 DMAc 为溶剂. 熔点由北京泰克仪器有限公司的 X-4 型显微熔点测定仪测得.

^{*} 2005-12-06 收稿,2006-01-04 修稿;^{**} 通讯联系人,E-mail: flq@mail.sioc.ac.cn

1.3 二胺单体的制备

1.3.1 1,2,3,3,4,4-六氟-1,2-双[4-(乙酰胺)苯氧基]环丁烷(3) 参考文献[2]的方法合成化合物 4-(2-溴四氟乙氧基)乙酰苯胺(1)和 4-(三氟乙烯氧基)乙酰苯胺(2),熔点分别为 100 ~ 101℃ 和 72 ~ 73℃(文献值分别为 99 ~ 101℃ 和 72 ~ 73℃).经¹H-NMR 和 FT-IR 测试证实其结构.

在装有磁力搅拌器、氮气管、温度计、回流冷凝管的 500 mL 三口烧瓶中,加入化合物 2(11.6 g, 0.05 mol),通氮气 30 min,加热至 180℃ 并持续 24 h,反应结束后冷却至室温,用中性氧化铝填柱,石油醚和乙酸乙酯作淋洗剂,分离得淡黄色产物 3(5.8 g, 50%),同时回收未反应的原料 2(4.0 g, 34%).产物 3, mp 101 ~ 103℃; ¹H-NMR (CDCl₃, δ): 2.1 (s, 6H, CH₃), 6.9 ~ 7.4 (dd, 8H, Ar-H), 8.5 (s, 2H, NH); ¹⁹F-NMR (CDCl₃, δ): -128.6 ~ -131.6 (m, 6F, PFCB-F₆); FT-IR (KBr, ν, cm⁻¹): 3600 (PFCB), 1700 (C=O), 3100 ~ 3400 (-NH).

1.3.2 1,2,3,3,4,4-六氟-1,2-双[4-(氨基)苯氧基]环丁烷(4) 将 5.8 g(0.0125 mol)化合物 3 投入 10% 稀盐酸中,搅拌下加热至回流并持续 2 h.将反应液冷却至室温,用 10% NaOH 溶液中和,调 pH 值到 7.再用二氯甲烷萃取 3 次,收集有机相,水洗后干燥,旋干溶剂得 4.5 g(95%)化合物 4 的白色晶体, ¹H-NMR (DMSO-d₆, δ): 6.9 ~ 7.4 (dd, 8H, Ar-H), 3.4 (s, 4H, NH₂); ¹⁹F-NMR (DMSO-d₆, δ): -128.6 ~ -131.6 (m, 6F, PFCB-F₆); GC/MS (M⁺ calcd as C₁₆H₁₂O₂N₂F₆ = 378.27) m/z (%): 379.2 (14.38), 378.2 (68.98), 189.05 (15.99), 142.05 (15.12), 109.1 (18.12), 108.1 (100), 92.05 (36.16), 80.05 (22.78), 65.06 (32.99), 36 (12.66); FT-IR (KBr, ν, cm⁻¹): 3600 (PFCB), 1508, 3200 (Ar), 3350 ~ 3450 (NH₂).

1.4 聚酰亚胺的合成

1.4.1 聚酰亚胺 PI5 的合成 向装有磁力搅拌器、氮气管、温度计、回流冷凝管和气球的 500 mL 三口烧瓶中,通入氮气彻底除氧除水,将二胺单体 4(1.51 g, 0.004 mol)溶解在 100 mL 无水 DMAc 中,在氮气保护下加入到三口瓶中,然后将溶解在 100 mL 无水 DMAc 中的二酐单体 5(0.95 g, 0.004 mol)迅速加入反应体系,在 0℃ 反应 2 h,缓慢加热到 30 ~ 35℃ 反应 24 h,最后加热

至 180℃ 持续回流,再反应 24 h,反应结束后将反应液倒入水中,过滤得到沉淀,乙醇洗并真空干燥得聚合物 PI5(1.97 g, 85%).

1.4.2 聚酰亚胺 PI6, PI7 的合成 聚酰亚胺 PI6 和 PI7 的合成方法同上,所用二酐单体为 6, 7 其产率分别为 89% 和 91%.

2 结果与讨论

2.1 单体的合成与表征

已报道的含氟二胺单体的合成方法主要有以下几种,含氟二硝基化合物的还原、含氟酮化合物与硝基苯、苯胺或其衍生物的反应、含氟苯的偶联反应、含氟胺或醇与二硝基卤代苯或二硝基酰卤的反应、含氟硝基苯的硝基取代反应^[9].氟原子的引入一般是以三氟甲基或者氟代苯的形式,本文尝试将全氟环丁烷环引入二胺单体,从而达到改性的目的.新型二胺单体 4 的合成路线如示意式 1 所示,化合物 1、2 的合成基于文献[2]的路线,化合物 3 是经过三氟乙烯基官能团的[2 + 2]型环化二聚反应得到,最后在酸性条件下水解,高收率得到含氟二胺单体 4.其中生成化合物 3 的二聚反应符合单一的环加成反应机理,主要以头并头的方式进行,得到一个 1,2-二取代的六氟环丁烷.相应的 1,3-二取代产物通常不超过总量的 2%^[10].反应的选择性符合步增反应机理(如示意式 2 所示),首先烯键断裂,两分子间头碰头连接形成一个最稳定的双自由基中间体,然后分子内双自由基相互碰撞,得到 1,2-二取代的六氟环丁烷环化合物.该步反应产率仅 50%,不过未反应的化合物 2 可以回收(约为投料量的 34%).

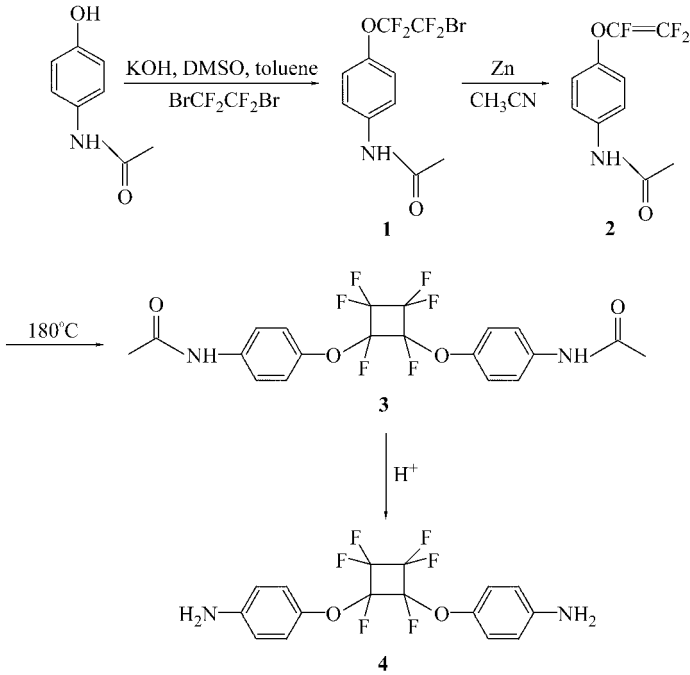
二胺单体 4 的结构通过¹H-NMR、¹⁹F-NMR、MS 和 FT-IR 进行了表征.¹H-NMR 谱图中 δ = 3.4 处显示出氨基的活泼氢,¹⁹F-NMR 谱图中 δ = -128.6 ~ -131.6 显示出全氟环丁烷环的多重峰,FT-IR 谱图中在 960 cm⁻¹处显示出全氟环丁烷环的特征吸收峰.二胺单体 4 的质谱图中可观察到分子离子峰(M + 1)为 379,几个主要碎片离子峰与碎裂途径相符, C₈H₆NF₃O⁺, m/e = 189; C₆H₆NO⁺, m/e = 108; C₆H₆N⁺, m/e = 92,证实了目标化合物的结构.

2.2 聚酰亚胺的合成

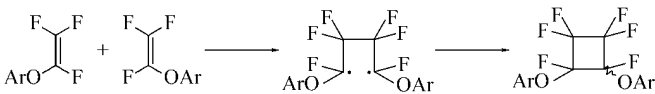
聚酰亚胺是通过二胺的氨基进攻二酐上的羰基碳反应生成酰胺键而得到的.该亲核进攻反应的速率很大程度上取决于氨基的供电势以及酐羰

基的亲电势. 因此,单体的性质在很大程度上决定了聚酰亚胺的合成工艺. 氟原子高的电负性会降低氨基的碱性以及增加酐的亲电性. 某些情况下,

含氟基团的空间及电子特征可能会降低缩聚反应中亲核组分的反应活性,从而使聚合反应难以发生.



Scheme 1 Synthesis of diamine 4



Scheme 2 Mechanism of perfluorocyclobutane (PFCB) aromatic ether formation

本文采用一步法合成含氟聚酰亚胺,合成路线如示意式 3 所示,即由二酐同二胺单体在高沸点溶剂 DMAc 中,惰性气体保护下,高温下进行缩合反应,反应过程中保持体系均相,直接生成亚胺化完全的聚酰亚胺. 该法是一种制备可溶性聚酰亚胺的有效方法,同传统的两步法相比具有反应周期短、亚胺化完全、生成的聚合物分子量等优点. 粘度测试结果显示利用一步法得到了分子量较大的聚酰亚胺(见后文).

2.3 聚酰亚胺的性能

2.3.1 溶解性能 含有 PFCB 环的聚酰亚胺溶解性能如表 1 所示. 可以看出,所得聚酰亚胺可溶

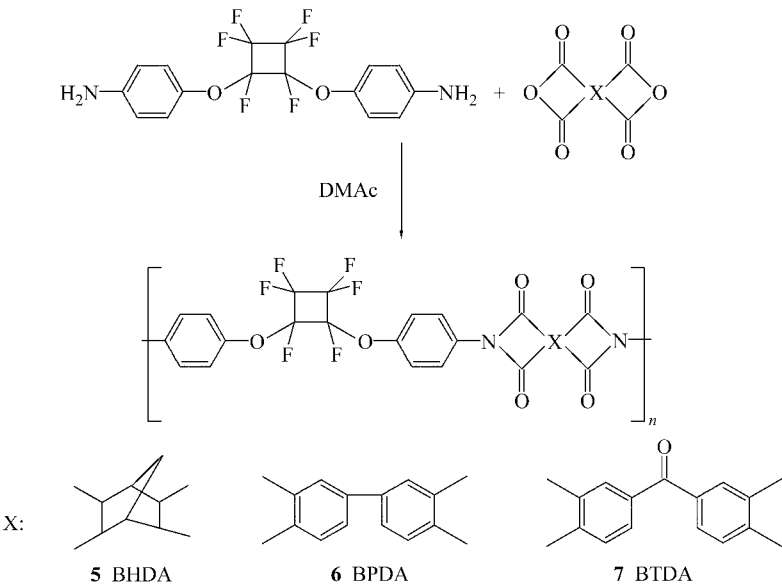
解于大部分极性有机溶剂,如 DMF、NMP、THF,显示出良好的溶解性能. 由于在二胺单体中引入了全氟环丁烷环和醚键,增大了分子链的柔顺性,降低了主链的规整性,减少了分子间作用力,从而提高溶解性. 另外全氟环丁烷环切断了聚酰亚胺大分子链的共轭结构,降低了聚合物的结晶能力,也有助于提高溶解性.

2.3.2 粘度 氟原子以及含氟取代基对于氨基的碱性和二酐羰基的亲电性都有影响,氟原子高的电负性会降低氨基的碱性以及增加酐的亲电性,降低缩聚反应中亲核组分的反应活性,难以得到较高分子量的聚合物.

Table 1 Solubility of the polyimides

Polyimide	Acetone	THF	DMF	NMP	MeOH	CHCl ₃	Ethyl acetate	Toluene	Ether	H ₂ SO ₄
PI5	+	+	+	+	+ -	-	+ -	-	-	+
PI6	+	+	+	+	+	+	-	-	-	+
PI7	+	+	+	+	+ -	+	-	-	-	+

Note : (+) soluble ; (+ -) partially soluble ; (-) insoluble



Scheme 3 Synthesis of polyimide PI5,PI6,PI7

聚酰亚胺的特性粘数如表 2 所示,表中数据显示利用一步法聚合克服了含氟二胺难以较好聚合的缺点,得到了较高分子量的含全氟环丁烷环聚酰亚胺.通常一步法聚合过程中,如果所合成的聚酰亚胺无法溶解在所用溶剂中,则在聚合过程中聚合物会从体系中沉淀出来而发生凝胶,而含全氟环丁烷环的聚酰亚胺恰具有良好的溶解性,使得聚合过程可以顺利进行.

Table 2 Intrinsic viscosity of the polyimides

Polyimides	PI5	PI6	PI7
$[\eta]$ (dL/g)	0.34	0.69	0.51

2.3.3 热稳定性

聚合物 PI5,PI6,PI7 的 TGA 曲线图如图 1 所示,由表 3 可知,含全氟环丁烷环的聚酰亚胺保持了聚酰亚胺特有的较高的热分解温度,同时由于分子主链上引入了全氟环丁烷环这一空间结构较大的基团,打破了芳香共轭结构的刚性长链,降低了聚合物链间作用力,因此该类聚酰亚胺显示出较低的玻璃化温度.其中,聚合物 PI6 和 PI7 的玻璃化温度分别为 145.4℃ 和 122.8℃,显著低于常规型聚酰亚胺的 T_g (一般在 200℃ 以上).聚合物 PI5 的玻璃化温度为 208.8℃,可能是由于分子结构中刚性较大的降冰片烷基的存在.较低的玻璃化温度,虽然对于耐高温应用有一定限制,但是有利于加工成型,扩大了该类聚酰亚胺的应用范围^[11~13].

Table 3 Thermal properties of the polyimides

Polyimides	T_d (°C) *	T_g (°C)
PI5	482.7	208.8
PI6	520.0	145.4
PI7	498.4	122.8

* Decomposition temperature at which a 5% weight loss was recorded by TGA

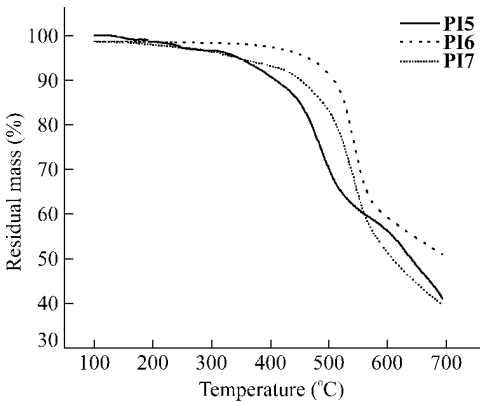


Fig. 1 The TGA curve of PI5,PI6,PI7

综上所述,通过三氟乙烯基的二聚反应,合成了一种含全氟环丁烷环的新型二胺单体,利用该单体与二酐的‘一步法’反应制备了 3 种新型含全氟环丁烷环聚酰亚胺.由于主链上的环丁烷环结构以及氟原子特殊的物理化学性质,该类聚酰亚胺显示出良好的溶解性和加工成型性,可溶于大多数常用极性有机溶剂,热分解温度为 480 ~ 520℃,两种聚合物的玻璃化温度低于 150℃.

REFERENCES

- 1 Harris F W, In Wilson D, Stenzenberger H, Hergenrother P M, eds. Polyimides. New York: Blackie, 1990. 1 ~ 37
- 2 Choi W S, Harris F W. Polymer, 2000, 41: 6213 ~ 6221
- 3 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
- 4 Ando S, Matsuura T, Sasaki S. In Hougham G, Cassidy P E, Johns K, Davidson T, eds. Properties, Fluoropolymers 2. New York: Plenum, 1999. 277 ~ 303
- 5 Cai Hui(蔡辉), Yan Fengyuan(闫逢元), Chen Jianmin(陈建敏), Xue Qunji(薛群基). J Mater Sci Eng(材料科学与工程学报), 2003, 21(1): 95 ~ 98
- 6 Zhang Chunhua(张春华), Yang Zhenghua(杨正华), Ding Mengxian(丁孟贤). Chin J Appl Chem(应用化学), 2001, 18(7): 544 ~ 547
- 7 Babb D A, Smith D W. Macromolecules, 1996, 29: 852 ~ 860
- 8 Souzy R, Ameduri B, Boutevin B. Prog Polym Sci, 2004, 29: 75 ~ 106
- 9 Liu Jingang(刘金刚), He Minhui(何民辉), Wang Lifang(王丽芳), Yang Haixia(杨海霞), Li Yanfeng(李彦峰), Fan Lin(范琳), Yang Shiyong(杨士勇). Polym Bull(高分子通报), 2003, (3): 1 ~ 14
- 10 Babb D A, Ezzell B R, Clement K S, Richey W F, Kennedy A P. J Polym Sci Part A Polym Chem, 1993, 31: 3465 ~ 3473
- 11 Liu Jingang(刘金刚), He Minhui(何民辉), Wang Lifang(王丽芳), Yang Haixia(杨海霞), Li Yanfeng(李彦峰), Fan Lin(范琳), Yang Shiyong(杨士勇). Polym Bull(高分子通报), 2003, (4): 10 ~ 24
- 12 Jang Minsok(张民锡), Yu Haifeng(于海峰), He Yanning(和亚宁), Lian Yanqing(连彦青), Wang Xiaogong(王晓工). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2004, (3): 321 ~ 326
- 13 Fan Haojun(范浩军), Gu Yi(顾宜), Xie Meili(谢美丽). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2001, (4): 494 ~ 498

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOLUBLE POLYIMIDES
CONTAINING PERFLUOROCYCLOBUTANE RINGSLI Si¹, LI Hongqi¹, MENG Weidong¹, QING Fengling^{1,2}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Donghua University, Shanghai 200051)

(2. Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032)

Abstract Polyimides containing perfluorocyclobutane rings were synthesized from a new diamine 1,2,3,3',4,4'-hexafluoro-1,2-bis(4-aminophenoxy)cyclobutane with three dianhydrides, namely bicyclo[2.2.1]octane-2,3,5,6-tetracarboxylic 2,3,5,6-dianhydride (BHDA), biphenyltetracarboxylic dianhydride (BPDA) and benzophenone-3,3',4,4'-tetracarboxylic dianhydride (BTDA), respectively. The new diamine was synthesized *via* fluoroalkylation of 4-acetamidophenol with BrCF₂CF₂Br followed by Zn-mediated elimination and exothermic cyclodimerization. The polymers were characterized by means of FT-IR, inherent viscosity, solubility determination, differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). TGA studies indicated that the polymers were all stable up to 480°C. DSC results show that two of the three polymers have a *T_g* below 150°C. The polymers were found to be soluble in the commonly used polar solvents. Thus the polymers containing perfluorocyclobutane rings exhibited excellent solubility and processability.

Key words Perfluorocyclobutane, Polyimide, Synthesis, Characterization