

吡啶桥联的聚酰亚胺的合成与性能研究^{*}

杨海霞¹ 刘金刚² 李彦锋^{1**} 范琳² 杨士勇²

(¹兰州大学化学化工学院 兰州 730000)

(²中国科学院化学研究所高技术材料实验室 北京 100080)

摘 要 以3,4-二甲基苯乙酮与3,5-双(三氟甲基)苯甲醛为原料,通过 Chichibabin 反应制备了吡啶桥联的四甲基化合物,该化合物再经氧化、脱水反应制备了主链含有吡啶环、侧链带有双三氟甲基取代苯侧基的新型含氟芳香族二酐单体,2,6-双(3',4'-二羧基苯基)-4-(3'',5''-双三氟甲基苯基)吡啶二酐(6FDAPA)。FT-IR、NMR、质谱以及元素分析等测试结果表明,6FDAPA 的结构与预期的相符。利用 6FDAPA 与另外一种不含氟的二酐单体 2,6-双(3',4'-二羧基苯基)-4-苯基吡啶二酐(DAPA)分别与含氟二胺单体,1,4-双(2-三氟甲基-4-氨基苯氧基)苯(6FAPB)通过两步热亚胺化法制备了两种聚酰亚胺(PI)薄膜。测试结果表明,6FDAPA-6FAPB(PI-2)与 DAPA-6FAPB(PI-1)相比具有相近的耐热性能,玻璃化转变温度为 280℃,起始热分解温度为 580℃、700℃时的重量保持率 64.5%。同时 PI-2 具有更为优良的透光性,紫外可见光谱(UV-Vis)测试表明,PI-2 与 PI-1 薄膜在 450nm 处的透光率分别为 85.7%与 69.4%。

关键词 聚酰亚胺, 吡啶, 二酐, 三氟甲基, 透明性

作为一类重要的芳杂环高分子材料,聚酰亚胺(PI)具有优良的耐热及耐热氧化稳定性、高环境稳定性、高绝缘性能以及优异的力学性能等,因此,在航天、航空、机械、电子等现代工业中得到了广泛的应用^[1~4]。近年来,随着许多高新技术领域,如微电子、光纤通讯、先进显示等对于材料性能要求的多元化,传统的 PI 材料逐渐在光学性能、介电常数、固化温度、溶解性能等方面面临着越来越大的挑战。例如,在 PI 分子结构中,其分子间及分子内易形成电荷转移络合物(CTC),对可见光产生大量的吸收,从而造成薄膜的颜色较深^[5],这就限制了其在光学领域中的应用。针对传统聚酰亚胺性能上的缺陷,人们对其进行了大量的改性研究。例如通过将柔性基团、庞大的侧基等引入到 PI 分子结构中,或者采用间位取代结构的单体进行聚合等方式均可以显著地增大 PI 分子链的自由体积,同时减小分子间及分子内极性基团的相互作用,从而赋予了传统 PI 材料优良的综合性能。

大量的实验研究表明,将氟元素引入聚酰亚胺的分子结构中,可以显著地改善材料的各项性能,同时可以在很大程度上保持材料固有的优良特性。这是因为氟原子具有一系列独特的物理化

学性质^[6],如(1)原子半径小,C—F 键键长接近 C—H 键;(2)原子核与电子之间相互作用强,所以 C—F 键的摩尔极化率低,与 C—H 键相当;(3)氟在所有元素中具有最大的电负性以及(4)C—F 键长短,而且电负性大,因此 C—F 键键能大。这些优良的特性赋予了含氟 PI 材料优良的综合性能,如分子间凝聚力变小,结晶性降低,溶解性提高;再如对电磁波的阻抗变小,介电常数降低等。但由于含氟取代基通常具有较强的吸电子能力,因此将其引入到二胺单体的分子结构中,特别是引入到氨基的邻位时,会对氨基的活性产生显著影响,进而影响到 PI 的性能。

本研究中,作为开发高透明性 PI 光波导材料工作的一部分,我们将三氟甲基选择性地引入到 PI 分子侧基中,同时将刚性的吡啶环引入到 PI 分子的主链结构中,希望利用二者的协同作用,在保持 PI 优良耐热性能的同时,改善薄膜的透光性能。基于此出发点,本文合成了主链含有吡啶环、侧链带有双三氟甲基取代苯侧基的新型含氟芳香二酐单体 6FDAPA,利用其与含氟二胺单体 6FAPB 通过两步法制备了新型含氟 PI 薄膜材料,并着重研究了其耐热性能与光学性能。

1 实验部分

1.1 原料

3,4-二甲基苯乙酮,冰乙酸,乙酸酐,吡啶,乙酸铵,高锰酸钾,盐酸,北京化学试剂公司,使用前未经处理.*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.3,5-双三氟甲基苯甲醛,2,6-双(3',4'-二羧基苯基)-4-苯基吡啶(DAPA,白色粉末,mp 387℃),1,4-双(4'-氨基-2'-三氟甲基苯氧基)苯(6FAPB,浅黄色晶体,mp 134℃)均为本实验室合成^[7].

1.2 测试手段

红外光谱(FT-IR)采用 Perkin-Elmer 782 型傅立叶红外光谱仪测定,单体的测试采用 KBr 压片法,PI 的测试采用薄膜样品,扫描范围为 4000 ~ 370 cm^{-1} .¹H-NMR 与 ¹³C-NMR 测试采用 Bruker DMX-300 核磁共振仪,核磁试剂为 DMSO- d_6 或者 CDCl_3 . 质谱(EI)测试采用 AEIMS-50 型质谱仪测定.元素分析采用 Element Vario EL 微量分析仪.量热示差扫描分析(DSC)与热重分析(TGA)采用 Perkin-Elmer 7 系列热分析仪测定,升温速度为 10 K/min.紫外-可见光谱(UV-Vis)采用 Hitachi U-3210 型紫外分光光度计,扫描范围为 190 ~ 800 nm.聚酰胺酸的特性粘度采用 Ubbelohde 粘度计测试,测试温度为 30℃,样品为浓度为 0.5 g·dL⁻¹ 的聚酰胺酸 NMP 溶液.

1.3 单体合成

1.3.1 2,6-双(3',4'-二甲基苯基)-4-(3'',5''-双三氟甲基苯基)吡啶(6FTMPP) 在配有机械搅拌、温度计以及氮气出入口的 1000 mL 三口圆底烧瓶中加入 40.35 g (0.27 mol) 3,4-二甲基苯乙酮,136.1 g (1.77 mol) 乙酸铵,270 mL 冰醋酸和 32.96 g (0.13 mol) 3,5-双三氟甲基苯甲醛.反应体系在搅拌下加热至回流,约 30 min 后反应体系出现黄色悬浮物,维持恒温继续搅拌反应 3 h.将反应混合物趁热过滤,得到浅黄色固体,用 50% 的乙酸水溶液反复洗涤滤饼,得到黄色固体.将该固体与 500 mL 乙醇共同加热至回流,30 min 后趁热过滤,收集滤饼,真空干燥过夜,得到浅黄色固体 11 g,产率 16.2%,mp: 174 ~ 175℃ (DSC). FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3054, 2966, 2859, 1600, 1590, 1499, 1380, 815, 758. MS(EI): 499 (100%, M^+). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3 - d_6): 2.36 (s; 6H, H_b); 2.41 (s;

6H, H_a); 7.28 ~ 7.31 (d; 2H, H_1 ; ⁵ $J_{\text{H}_1-\text{H}_2}$ = 7.5); 7.78 (s; H_3); 7.91 ~ 7.93 (d, H_2 , ⁵ $J_{\text{H}_2-\text{H}_1}$ = 7.5); 7.93 (s, H_4 , H_6); 8.14 (s, H_5). ¹³C-NMR (300 MHz, CDCl_3 - d_6): 19.9 (C_b); 29.7 (C_a); 119.4 (C_8); 119.7 (C_{14}); 121.6 ~ 130.9 (C_{13}); 123.9 (C_3); 126.7 (C_{11}); 127.7 (C_1); 130.0 (C_4); 130.4 (C_2); 132.7 ~ 133.6 (C_{12}); 137.5 (C_5); 139.4 (C_{10}); 140.9 (C_6); 150.9 (C_9); 157.1 (C_7). EA (Anal, Calcd, %): $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{F}_6\text{N}$: C 69.73; H 4.64; N 2.80; Found: C 69.48; H 4.70; N 2.71%.

1.3.2 2,6-双(3',4'-二羧基苯基)-4-(3'',5''-双三氟甲基苯基)吡啶(6FTAPP) 在配有机械搅拌、温度计的 1000 mL 三口瓶中加入 10 g (0.02 mol) 6FTMPP, 80 mL 吡啶以及 10 mL 水.反应体系搅拌加热至回流,将 31.6 g (0.2 mol) 高锰酸钾分批加入(控制加入速度,防止反应暴沸).加入完毕后,维持体系回流反应 12 h,趁热过滤.热水反复洗涤滤饼,将所得滤液再次加入三口瓶中,搅拌,加热回流,再分批加入 31.6 g (0.2 mol) 高锰酸钾,继续回流 12 h,趁热过滤.热水洗涤滤饼,待滤液冷却后,用 36% 盐酸中和至酸性(pH = 1),得到白色沉淀,过滤,滤饼用水重结晶得到 2,6-双(3',4'-二羧基苯基)-4-(3'',5''-双三氟甲基苯基)吡啶(6FTAPP) 8.53 g,产率 68.8%,mp > 300℃.产品直接用于下一步反应.

1.3.3 2,6-双(3',4'-二羧基苯基)-4-(3'',5''-双三氟甲基苯基)吡啶二酐(6FDAPA) 在一个配有机械搅拌与温度计的 100 mL 三口瓶中加入 8 g (12.9 mmol) 6FTAPP, 15 mL 乙酸酐, 3 mL 冰乙酸,搅拌下加热回流 6 h.将反应液趁热过滤,滤液冷却得到 6.5 g 白色固体,2,6-双(3',4'-二羧基苯基)-4-(3'',5''-双三氟甲基苯基)吡啶(6FDAPA).产率 86.3%,mp > 300℃. ¹H-NMR (300 MHz, DMSO- d_6): 7.89 ~ 7.91 (d; 2H, H_1); 7.78 (s; H_3); 7.91 ~ 7.93 (d, 2H, H_2); 8.25 (s, 1H, H_6); 8.56 ~ 8.59 (d, 6H, H_5 , H_4 与 H_6); 8.79 (s, 2H, H_3). EA (Anal, Calcd, %): $\text{C}_{29}\text{H}_{11}\text{F}_6\text{NO}_6$: C 59.71; H 1.90; N 2.40; Found: C 59.31; H 2.19; N 2.43.

1.4 聚酰亚胺合成

在配有机械搅拌、氮气出入口以及加料漏斗的 100 mL 三口圆底烧瓶中加入 2.1417 g (0.0050 mol) 6FAPB 与 28 mL NMP,搅拌使之溶解完全.室温下加入 2.9170 g (0.0050 mol) 6FDAPA.加料完

毕后,氮气保护下搅拌反应 24 h,得到浅黄色粘稠聚酰胺酸(PAA)溶液.将 PAA 溶液用 $2\ \mu\text{m}$ 的针筒过滤器进行过滤,除去杂质,然后涂于干净的玻璃片上,放入烘箱,按如下程序升温亚胺化, $80^\circ\text{C}/3\ \text{h}$, $120^\circ\text{C}/2\ \text{h}$, $150^\circ\text{C}/1\ \text{h}$, $200^\circ\text{C}/1\ \text{h}$, $250^\circ\text{C}/1\ \text{h}$, $300^\circ\text{C}/1\ \text{h}$,得到聚酰亚胺薄膜.

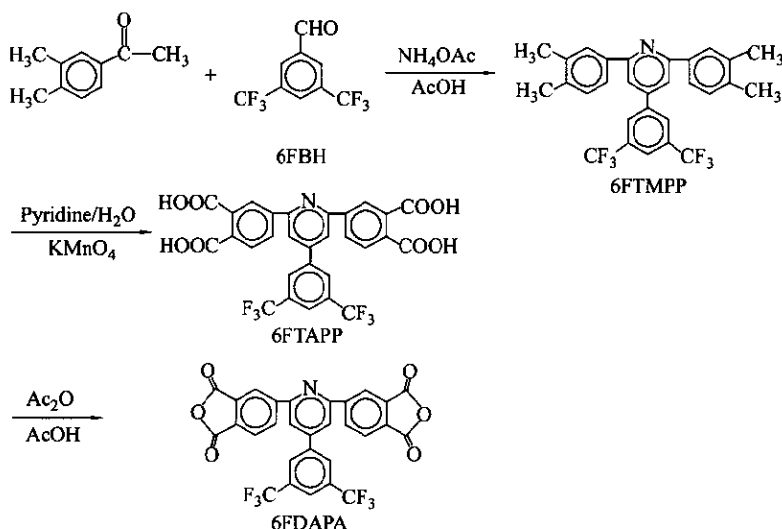
2 结果与讨论

2.1 单体合成

含氟二酐单体 6FDAPA 的合成路线如反应式 1 所示.我们曾采用取代苯乙酮与取代苯甲醛化

合物,经改进的 Chichibabin 反应,制备了多种吡啶桥联的化合物^[8-10].该反应的机理在文献中已有详细报道^[11].本文中,以 3,4-二甲基苯乙酮与 3,5-双三氟甲基苯甲醛为起始原料,经成环、氧化以及脱水等 3 步反应,制备了含氟二酐单体 6FDAPA.

6FDAPA 及其中间体 6FTMPP 的 FT-IR 谱图如图 1 所示.对于四甲基化合物 6FTMPP 而言,在 $2800\sim 3100\ \text{cm}^{-1}$ 处可以明显观察到 $-\text{CH}_3$ 中饱和 C—H 键的伸缩振动吸收峰;而在 $3055\ \text{cm}^{-1}$ 处为苯环中不饱和 C—H 伸缩振动峰;同时,在谱图中



Scheme 1 The synthesis of the dianhydride 6FDAPA

可以明显观察到吡啶环在 $3042\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1628\ \text{cm}^{-1}$ 以及 $858\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰以及 C—F 键在 $1125\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰,表明我们已制备了含有吡啶环的含氟四甲基化合物.在 6FDAPA 的吸收光谱中除了可以在相近位置观察到吡啶环、C—F 键以及苯环的特征吸收峰外,最为明显的是可以在 $1820\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1760\ \text{cm}^{-1}$ 处观察到较强的酐羰基的不对称以及对称伸缩振动吸收峰,而位于 $3000\sim 2800\ \text{cm}^{-1}$ 处的甲基饱和碳氢的伸缩振动峰基本消失,表明我们已制备了含有吡啶环的含氟二酐单体 6FDAPA.

6FTMPP 的 $^1\text{H-NMR}$ 与 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱图以及 6FDAPA 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图分别如图 2 与图 3 所示.从图 2 可以看出,6FTMPP 分子结构中各种 H 原子与 C 原子均可准确地加以确认.在 $^1\text{H-NMR}$ (图 2a) 中,由于 $-\text{CF}_3$ 的强吸电子能力以及与吡啶环的超共轭作用,使得 H_5 的吸收位于谱图的最低场.与三氟甲基位于同一苯环上的 H_6 ,由于受

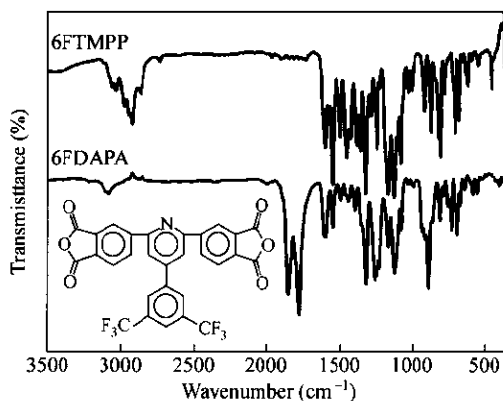


Fig. 1 FT-IR spectra of 6FDAPA and the intermediate 6FTMPP (KBr sample)

$-\text{CF}_3$ 的作用,与吡啶环上的 H_4 同处于谱图的次低场.两个甲基由于所处化学环境不同,因此 H_2 与 H_3 的吸收表现出不同的化学位移值,处在谱图最高场.与甲基处于同一苯环上的 H_1 、 H_2 与 H_3 的吸收位于谱图的次高场.由图 2(b)可以明显地

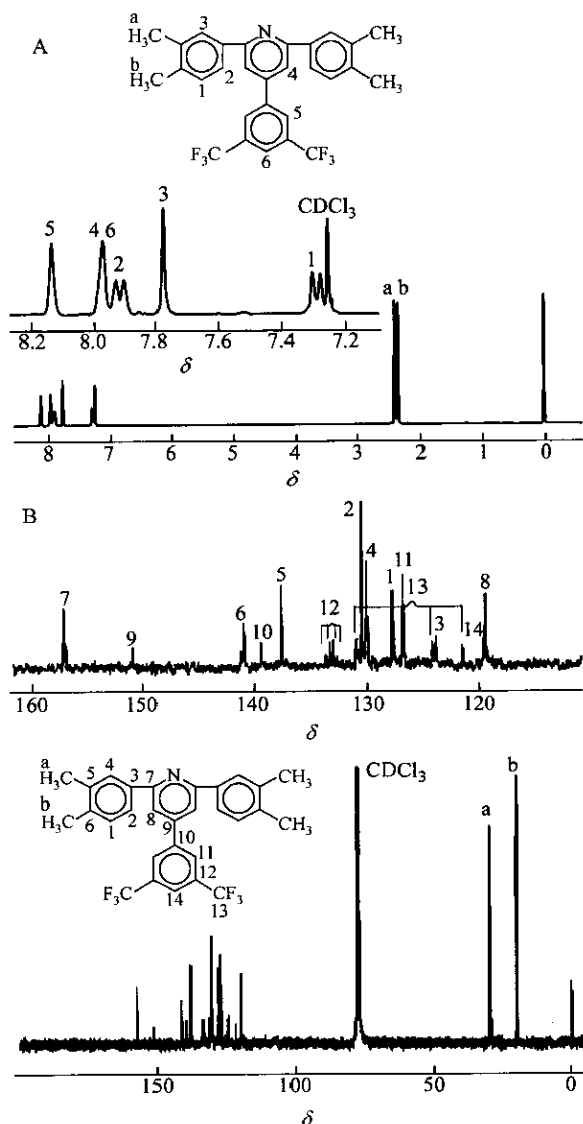


Fig. 2 ^1H -NMR (a) and ^{13}C -NMR (b) spectra of 6FTMPP (300 MHz, CDCl_3)

观察到 $-\text{CF}_3$ 基团的 C_{14} 原子以及与 $-\text{CF}_3$ 相邻的 C_{12} 原子的典型四重吸收峰. 这种裂分主要是受F原子强烈的耦合作用而导致的. 从耦合常数可以看出, 这种耦合作用随着与F原子相邻化学键数目的增多而逐渐减弱. 由图3同样可以将6FDAPA分子结构中各种氢原子的吸收峰位置准确地加以确认. H_3 由于同时受酸酐强吸电子作用和吡啶环的超共轭作用, 因此其吸收位于谱图的最低场, 呈单峰. H_1 、 H_4 与 H_5 的吸收位于谱图的次低场; H_2 与 H_1 相互耦合裂分, 呈双峰, 位于谱图的最高场; 而 H_6 位于谱图次高场, 呈单峰. 由上述分析, 我们可以认为所合成的6FDAPA的结构与预期的相符, 可以满足后续聚酰亚胺合成的需要.

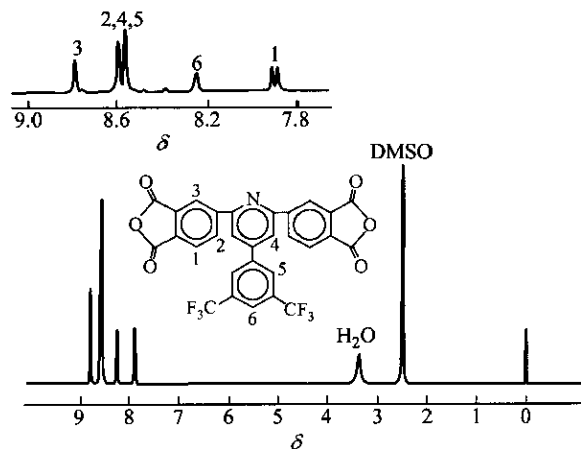


Fig. 3 ^1H -NMR spectrum of 6FDAPA (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$)

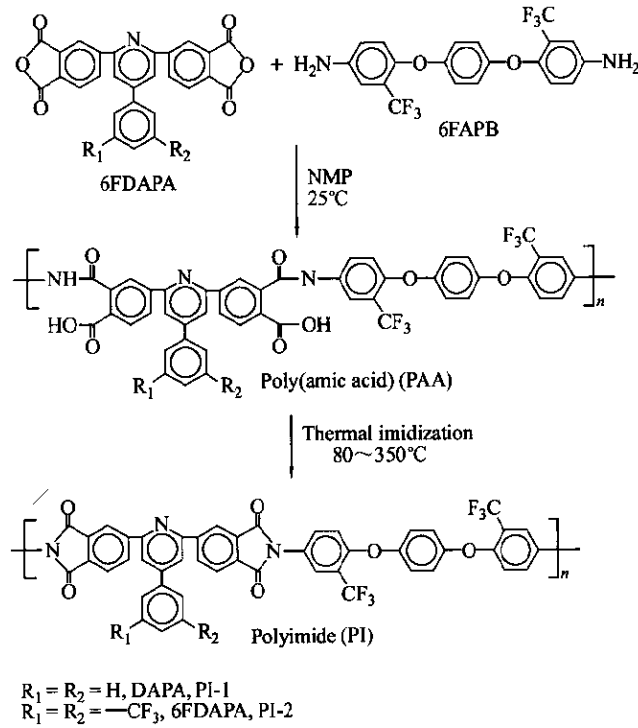
2.2 聚酰亚胺的合成

聚酰亚胺的合成包括多种路径, 既可以采用两步法, 如热亚胺化、化学亚胺化或异亚胺化法, 也可以采用一步法合成. 后者多用于有机可溶性聚酰亚胺的合成. 本文采用了两步热亚胺化法, 以DAPA或6FDAPA为二酐单体, 以NMP为溶剂, 分别与二胺单体6FAPB于室温下进行反应, 首先制备聚酰亚胺的前体溶液聚酰胺酸(PAA); PAA经阶梯升温($80^\circ\text{C}/3\text{ h}$, $120^\circ\text{C}/2\text{ h}$, $150^\circ\text{C}/1\text{ h}$, $200^\circ\text{C}/1\text{ h}$, $250^\circ\text{C}/1\text{ h}$, $300^\circ\text{C}/1\text{ h}$)进行热亚胺化反应, 最终制备了PI薄膜(示意式2). 所合成的两种PAA溶液, PAA-1(DAPA-6FAPB)以及PAA-2(6FDAPA-6FAPB)的特性粘度分别为 $0.74\text{ dL}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $0.66\text{ dL}\cdot\text{g}^{-1}$, 表明制备的PAA具有较高的分子量.

PI-1(DAPA-6FAPB)与PI-2(6FDAPA-6FAPB)的FT-IR谱图如图4所示. 从两种聚合物的谱图中均可以明显观察到酰亚胺环羰基分别位于 1780 cm^{-1} 附近的不对称伸缩振动吸收峰以及位于 1725 cm^{-1} 附近的对称伸缩振动峰. 此外还可以观察到二酐单元的吡啶环在 3072 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-H}}$)、 1605 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$)和 848 cm^{-1} ($\delta_{\text{C-H}}$)附近的特征吸收峰以及二胺单元的C—F键在 1136 cm^{-1} 与 1240 cm^{-1} 处的特征吸收峰. 由以上的分析可以看出, 我们制备出了吡啶环桥联的含氟聚酰亚胺.

2.3 聚酰亚胺的热性能

本研究工作中旨在将刚性的吡啶环引入到PI的主链结构中, 而在侧基引入庞大的含氟基团, 希望利用二者的协同作用在保持PI固有耐热性能的同时, 改善其成膜性能. 图5和图6分别给出了PI薄膜的TGA和DSC曲线. 表1给出了两种PI薄膜的起始热分解温度(T_d)、5%失重温度



Scheme 2 Synthesis of the polyimides by two-step procedure

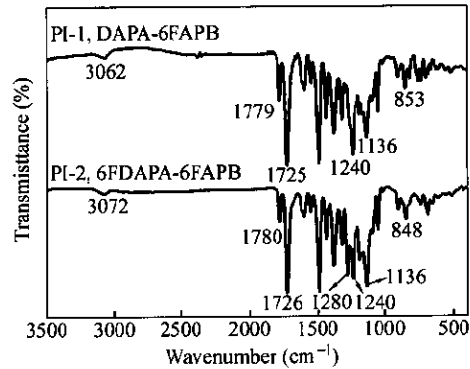


Fig.4 FT-IR spectra of the polyimide films

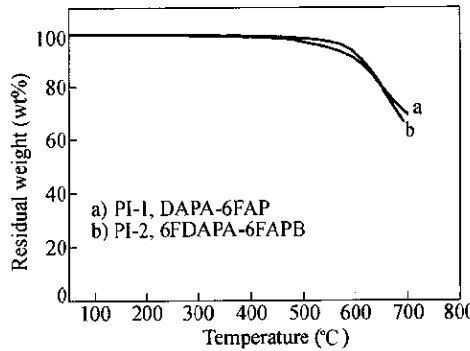


Fig.5 TGA curves of the polyimide films
(in N₂, heating rate 10 K/min)

($T_5\%$)、10%失重温度($T_{10\%}$)、玻璃化转变温度

(T_g)以及700℃时的残余重量百分数(R_w)数据。由此可知,PI-2与PI-1具有相近的耐热性能,例如PI-2的 T_d 、 $T_{10\%}$ 以及 R_w 分别为580℃、640℃和64.5%,分别较PI-1小5℃、10℃与5.2%;而二者的 T_g 也只是相差2℃,表明在PI的分子结构中引入含氟基团并未对其耐热性能产生显著的影响。这就达到了我们分子设计的目标。而这类材料高达580℃的起始热分解温度和超过280℃的 T_g 也使其在耐高温聚合物材料中有着广泛的应用前景。

Table 1 Thermal properties of the PI 6F-DAPA/6F-APB and DAPA/6F-APB

PI	T_d^a (°C)	$T_5\%^b$ (°C)	$T_{10\%}^b$ (°C)	T_g^c (°C)	R_w^d (%)
PI-1	585	583	614	282	69.7
PI-2	580	544	604	280	64.5

^a Onset decomposition temperature; ^b Temperatures at 5% and 10% weight loss, respectively; ^c Glass transition temperature; ^d Residual weight retention at 700℃

2.4 聚酰亚胺薄膜的光学性能

全芳香族PI分子结构中电荷转移络合物(CTC)的形成是造成其颜色较深、透明性较差的主要原因^[5]。由于氟原子具有较高的电负性,可以有效地切断PI分子结构中电子云的共轭,抑制

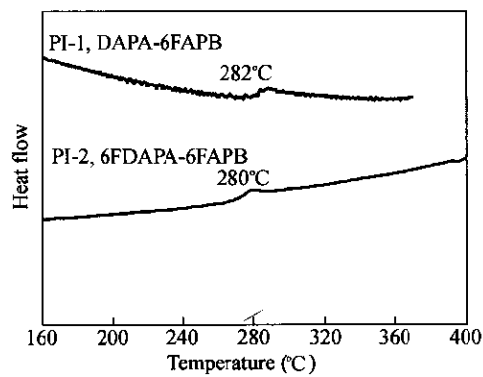


Fig. 6 DSC curves of the polyimide films (in air, heating rate 10 K/min)

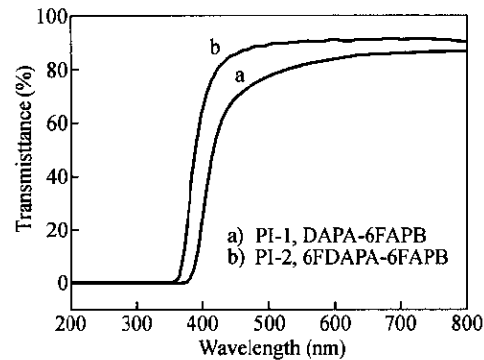


Fig. 7 UV-Vis spectra of the polyimide films (25 μm thick)

CTC 的形成,从而减少对紫外可见光的吸收,进而提高薄膜的透明性.图 7 给出了 PI 薄膜的 UV-Vis 光谱,表 2 则列出了 PI 薄膜的氟含量、吸水率、紫外截止波长(λ_{cut})以及在 300 ~ 600 nm 范围内的透光率数据.由图 7 以及表 2 可以看出,与 PI-1 相比,氟含量较高的 PI-2 具有更为优良的光学性能.例如,其 λ_{cut} 数值为 345 nm,较 PI-1 低 25 nm,表明其在更为宽广的波长范围内具有优良的透明性.此外其在 450 nm 处的透光率超过了 85%,表明在可见光范围内具有优良的透光性能.这主要可以归于 PI-2 分子结构中—CF₃ 基团较强的电负性.PI-2 薄膜的吸水率 (0.53%) 略高于 PI-1 (0.44%),含氟基团通常具有较强的疏水性,因此含氟 PI 通常具有较低的吸水率.但庞大的含氟基团在一定程度上增大了 PI 分子链的自由体积,因此有时会使其吸水率反而有所增大.

Table 2 Optical properties of the polyimide films

PI	F_c^a (%)	W_u^b (%)	λ_{cut}^c (nm)	T_{400}^d (%)	T_{450} (%)	T_{500} (%)	T_{600} (%)
PI-1	13.58	0.44	370	24.1	69.4	77.5	83.8
PI-2	23.37	0.53	345	64.6	85.7	89.2	91.1

^a Fluoro content; ^b Water uptakes; ^c Cutoff wavelength; ^d Transmittance at 400 nm

本研究工作中,我们将吡啶环以及三氟甲基取代苯侧基引入到聚酰亚胺的分子结构中.制备的 PI 薄膜兼具优良的耐热性能与透光性能.薄膜的玻璃化转变温度为 280℃,起始分解温度为 580℃,700℃时的残余重量保持率为 64.5%.该薄膜的具有良好的透光性,紫外截止波长为 345 nm,450 nm 处的透光率超过了 85%.优良的综合性能使得这类材料在微电子、液晶显示等领域内有着良好的应用前景.

REFERENCES

1 Yang C P, Chen R S, Chen K H. J Polym Sci: Part A: Polym Chem, 2003, 41: 922 ~ 938
2 Watson K A, Palmieri F L, Connell J W. Macromolecules, 2002, 35: 4968 ~ 4974
3 Han K S, You K H, Jang W H, Rhee T H. Macromol Chem Phys, 2000, 201: 747 ~ 751
4 Liu X Q, Jikei M, Kakimoto M A. Macromolecules, 2001, 34: 3146 ~ 3154
5 Dine-Hart R A, Wright W W. Makromol Chem, 1971, 143: 189 ~ 206
6 Hougham G, Tesoro G, Viehbeck A. Macromolecules, 1996, 29: 3453 ~ 3456
7 Xie K, Zhang S Y, Liu J G, He M H, Yang S Y. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2001, 39: 2581 ~ 2590
8 Liu J G, Wang L F, Yang H X, Li H S, Li Y F, Fan L, Yang S Y. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2004, 42: 1845 ~ 1856
9 Liu Jingang (刘金刚), Wang Lifang (王丽芳), Yang Haixia (杨海霞), Li Yanfeng (李彦峰), Fan Lin (范琳), Yang Shiyong (杨士勇). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2004, (3): 394 ~ 400
10 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
11 Weiss M. J Am Chem Soc, 1952, 74: 200 ~ 202

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF PYRIDINE-BRIDGED FLUORINATED POLYIMIDES

YANG Haixia¹, LIU Jingang², LI Yanfeng¹, FAN Lin², YANG Shiyong²

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

(² Laboratory of Advanced Polymer Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract A fluorinated aromatic pyridine-bridged dianhydride 2,6-bis(3',4'-dicarboxyphenyl)-4-(3'',5''-bistrifluorophenyl) pyridine dianhydride (6FDAPA) has been synthesized by the Chichibabin's reaction of 3,4-dimethyl acetophenone and 3,5-bis(trifluoromethyl) benzaldehyde, followed by oxidization and dehydration reactions. Two polyimide films were prepared by the dianhydride 6FDAPA and the unfluorinated dianhydride 2,6-bis(3',4'-dicarboxyphenyl)-4-phenyl pyridine dianhydride (DAPA) with 1,4-bis(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy) benzene (6FAPB), respectively via the two-step polycondensation procedure. The PI-2, derived from 6FDAPA and 6FAPB showed thermal properties similar to those of PI-1, derived from DAPA and 6FAPB. The PI-2 had glass transition temperature of 280 °C and initial thermal decomposition temperature of 580 °C. Furthermore, the PI-2 film exhibited higher transparency than that of PI-1 and showed cutoff wavelength of 345 nm and more than 80% of transmittance at 450 nm.

Key words Polyimide, Pyridine, Dianhydride, Trifluoromethyl, Transparency