

基于 2,5-二(4-氨基苯)嘧啶聚酰亚胺的合成及性能表征^{*}

夏爱香^{1,2} 吕光华^{1,2} 邱雪鹏¹ 丁孟贤¹ 高连勋^{1**}

(¹ 中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

(² 中国科学院研究生院 北京 100049)

摘 要 1,5-二氮杂戊二烯盐(vinamidium salts)与 4-硝基苯甲脒盐在碱性物质的存在下发生成环反应得含嘧啶环的硝基化合物。硝基化合物用 Pd/C 和水合肼还原得到棒状含氮芳杂环二胺——2,5-二(4-氨基苯基)嘧啶。通过¹H-NMR, ¹³C-NMR, IR, MS 及元素分析确证了含氮芳杂环二胺及其中间产物的结构。这种二胺或加一定量对苯二胺与均苯二酐(PMDA)或联苯二酐(BPDA)通过两步法聚合获得一系列聚酰亚胺,通过红外、动态力学、静态力学、热重分析、广角 X 射线衍射等实验测试了该类聚合物的结构、热性能、机械性能及结晶性能。

关键词 聚酰亚胺, 嘧啶, 热性能, 机械性能

聚酰亚胺是一类综合性能优异的耐热高分子材料,不仅具有很高的热性能,机械性能,和化学稳定性,还具有较低的介电常数和热膨胀系数,使它在航空,航天工业,微电子工业等诸多领域获得了广泛的应用^[1~4]。无数的研究表明,聚酰亚胺独特的性能是由它的高分子链结构所决定。聚酰亚胺的合成方法很多,它通常由二酐单体和二胺单体进行缩聚反应而得。其中二胺单体的结构特点对最终聚酰亚胺的性能有着很大的影响^[4~7]。人们认为芳杂环的引入能为聚酰亚胺带来一定特殊的性能^[8,9],因而由芳杂环单体合成的聚酰亚胺一直备受关注。近年来由含氮杂环的单体合成的聚酰亚胺及其性能不断被报道,这些聚合物具有很优异的性能^[10~16]。研究表明这些优异的性能与杂环的对称性,芳香性和杂原子带来的极性有关。20 世纪 90 年代末,前苏联工作者报道了一系列性能与聚苯并噁唑(PBO, Zylon)纤维^[13,14,17,18]相似的含嘧啶环的聚酰亚胺纤维。但是并未涉及这些聚酰亚胺的其他性能。

最近我们用示意式 1 所示的方法合成了含嘧啶环的二胺——2,5-二(4-氨基苯)嘧啶。这种二胺或加一定量对苯二胺与均苯二酐(PMDA)或联苯二酐(BPDA)通过两步法聚合获得一系列聚酰亚胺(示意式 2)。

1 实验部分

1.1 试剂

均苯二酐(PMDA), 3, 3', 4, 4'-联苯二酐(BPDA), 对苯二胺(PDA)升华提纯后使用; *N*, *N*-二甲基乙酰胺(DMAc) CaH₂干燥后减压蒸出 0.4 mm 分子筛干燥保存。其他的试剂和溶剂均为市售商品,未经处理直接用于试验。

1.2 仪器

Varian Unity 核磁共振谱仪, TMS 为内标, DMSO-*d*₆ 为溶剂; Bio-Rad FTS-80 傅立叶红外光谱仪; LCQ 电喷雾质谱仪; XT-4 型熔点仪; MOD-1106 (Italyd) 元素分析仪; Ubbelohde 粘度计; Perkin-Elmer TGA-2 热分析仪; Rigaku max 2500 V PC X-ray 衍射仪(Japan); Instron model 1122 静态力学拉伸仪。

1.3 单体的合成

单体的合成路线如示意式 1 所示。

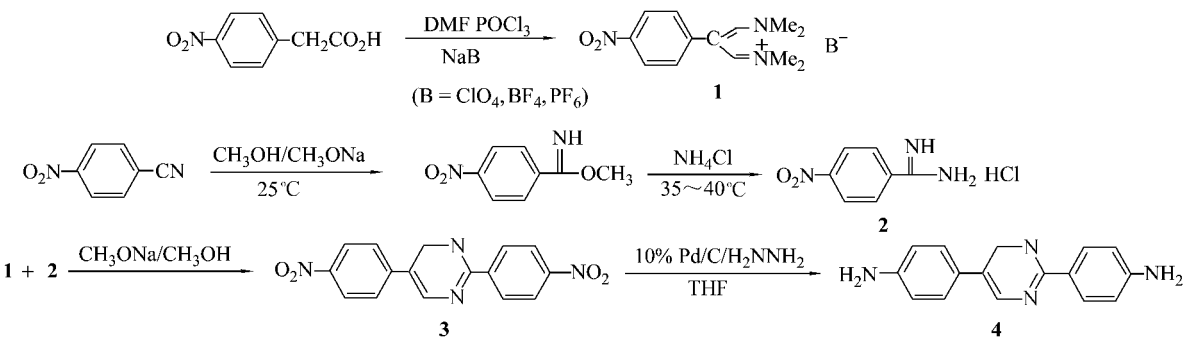
1.3.1 2,5-二(4-硝基苯基)嘧啶(3)的合成

将 34.78 g (0.1 mol) *N*, *N*, *N*', *N*'-四甲基-3-(4-硝基苯基)-1,5-二氮杂戊二烯高氯酸盐[或 33.51 g (0.1 mol) *N*, *N*, *N*', *N*'-四甲基-3-(4-硝基苯基)-1,5-二氮杂戊二烯四氟硼酸盐](1), 20.2 g (0.1 mol) 4-硝基苯甲脒盐酸盐(2), 和 120 g 无水甲醇置于干燥的反应器中, 搅拌成悬浊液。于室温下, 向其中慢慢滴加由 6.88 g (0.3 mol) 金属钠和 160 g 无

^{*} 2006-02-07 收稿, 2006-03-28 修稿。国家自然科学基金(项目号 50333030), 973 前期预研项目(项目号 2006CB708601)和吉林省科技发展计划项目(项目号 20060505)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: lxgao@ciac.jl.cn

水甲醇制备的甲醇钠溶液.滴加完毕将反应器置于 65℃ 的油浴中反应 1.5 h.然后将反应体系冷至

室温,过滤,固体先后用水和甲醇洗 3 次,晾干得 28.22 g (87%) 黄色化合物 3.



Scheme 1 The synthesis of 4

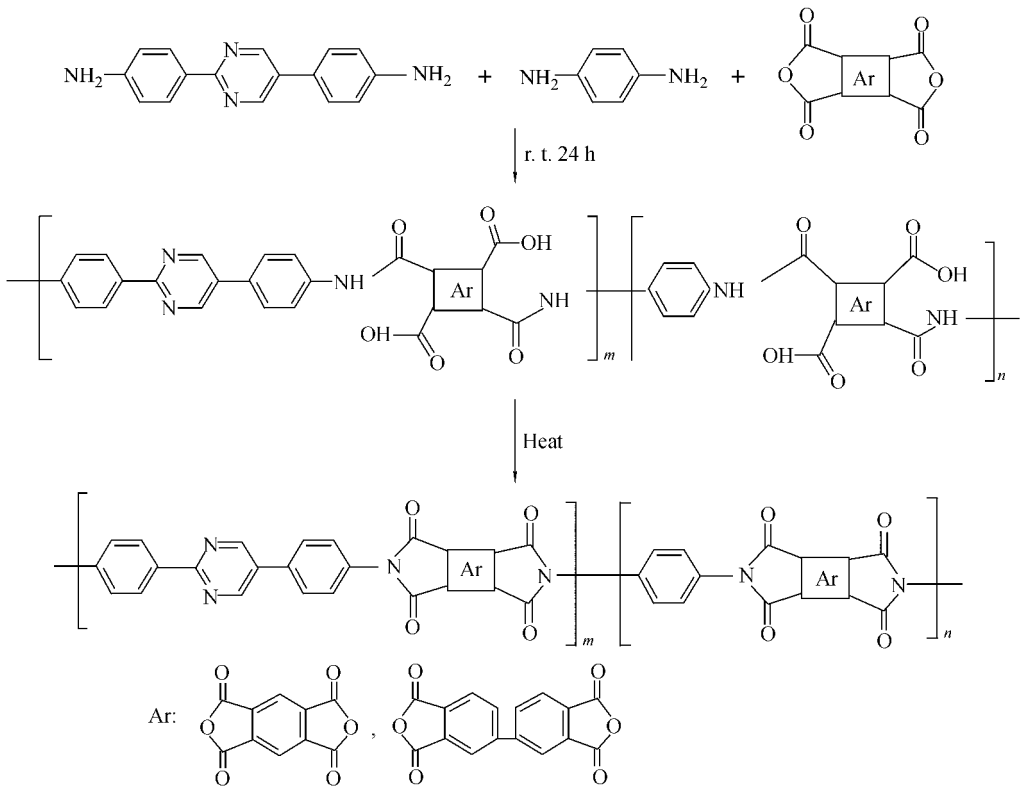
1.3.2 2,5-二(4-氨基苯基)嘧啶(4)的合成

将 10 g (0.3 mol) 2,5-二(4-硝基苯基)嘧啶与 2.0 g 10% Pd/C (含水 50%) 溶于 900 mL 四氢呋喃中.通入氮气保护,加热至回流后慢慢滴加 30 mL 水合肼.滴加完毕继续回流 5 h,冷却至室温滤去 Pd/C,滤液旋转蒸干,所得固体先后用水和无水乙醇洗涤后真空抽干得到 7.38 g (92%) 浅黄色晶体 4.

1.4 聚合物的合成

聚合物用以示意式 2 所示的方法合成.以 PI-3 的合成为例,在氮气氛下,把 0.5246 g (2 mmol)

4 和 0.2162 g (2 mmol) PDA 溶于 30.7 mL DMAc 中后一次性加入 0.8728 g (4 mmol) PMDA,室温搅拌 24 h,得到粘稠的聚酰胺酸溶液,其粘度为 3.45 dL/g.聚酰胺酸溶液在干燥洁净的水平玻璃板上用流延法铺膜,在 60℃ 的恒温箱中放置过夜后,按照下列条件处理,80℃ (1 h),150℃ (0.5 h),200℃ (0.5 h),250℃ (0.5 h),300℃ (0.5 h),350℃ (0.5 h) 和 400℃ (0.5 h),降至室温后用蒸馏水煮玻璃板即可得聚酰亚胺薄膜.



Scheme 2 The synthesis of polyimides

2 结果与讨论

2.1 单体的合成及表征

含氮芳杂环二胺 **4** 通过示意式 **1** 所示的反应合成,原料 *N,N,N',N'*-四甲基-3-(4-硝基苯基)-1,5-二氮杂戊二烯盐^[19,20] (**1**) 和 4-硝基苯甲脒盐^[21] (**2**) 根据文献合成. 1,5-二氮杂戊二烯盐与 4-硝基苯甲脒盐在碱性物质的存在下末端的胺基被取代发生成环反应得含嘧啶环的硝基化合物^[22~24] 硝基化合物用 Pd/C 和水合肼还原得到相应的含氮芳杂环二胺. 通过¹H-NMR,¹³C-NMR, IR, MS 及元素分析确证了含氮芳杂环二胺 **4** 及其中间产物 **3** 的结构(列于表 1 和表 2). 元素分析的数据与计算结果很接近;电喷雾质谱的数据

263.1 与 **4** 的(M+H)⁺相吻合. **3** 的红外谱图中,在 1424 cm⁻¹, 1345 cm⁻¹ 处均出现强吸收谱带,分别对应于芳环上硝基的反对称伸缩振动和对称伸缩振动,还原为 **4** 后硝基的吸收谱带消失,在 3412 cm⁻¹, 3322 cm⁻¹ 处均出现两条吸收谱带,分别对应于芳环上氨基的反对称伸缩振动和对称伸缩振动. 在¹H-NMR 中,化合物 **3** 芳环质子 δ 在 8.20~9.46 之间,而 **4** 由于氨基的强给电子作用,使得受到较强的屏蔽作用的芳环质子 δ 向高场发生位移,出现在 6.62~8.92 之间,氨基质子 δ 出现在 5.61, 5.39 处. 在¹³C-NMR 中由于受到氨基较强的屏蔽作用,**4** 的芳环碳 δ 也向高场发生位移. 以上¹H-NMR,¹³C-NMR, IR, MS 及元素分析数据表明,合成化合物与预期结果相符.

Table 1 The data of melting point, EA, IR and MS of compounds **3** and **4**

Compd.	mp(°C)	Elemental analysis, found (% , calcd)			IR (KBr) (cm ⁻¹)	MS, [M] ⁺
		C	H	N		
3	290~292	58.15(59.25)	3.02(3.11)	16.86(17.28)	3068, 1598, 1541, 1424, 1345, 852	—
4	261~262	72.55(73.28)	5.14(5.34)	21.63(21.38)	3412, 3322, 3213, 1631, 1601, 1587, 1520, 844, 799	263.1

Table 2 NMR data of compounds **3** and **4**

Compd.	¹³ C-NMR, δ	¹ H-NMR, δ
3 ^a	161.21, 156.26, 149.08, 147.73, 142.30, 140.04, 130.04, 129.04, 128.35, 124.26, 124.10	9.46 (s, 2H), 8.69 (d, 2H, <i>J</i> = 8.8 Hz), 8.42 (d, 2H, <i>J</i> = 8.4 Hz), 8.39 (d, 2H, <i>J</i> = 8.4 Hz), 8.20 (d, 2H, <i>J</i> = 8.8 Hz)
4 ^b	161.31, 153.29, 151.14, 149.23, 129.47, 128.79, 126.83, 124.50, 120.97, 114.35, 113.38	8.92 (s, 2H), 8.08 (d, 2H, <i>J</i> = 8.4 Hz), 7.47 (d, 2H, <i>J</i> = 8.4 Hz), 6.67 (d, 2H, <i>J</i> = 8.4 Hz), 6.62 (d, 2H, <i>J</i> = 8.4 Hz), 5.61 (s, 2H), 5.39 (s, 2H)

^a The data of ¹H-NMR were obtained at 400 MHz and ¹³C-NMR at 100 MHz; ^b The data of ¹H-NMR were obtained at 300 MHz and ¹³C-NMR at 75.4 MHz.

2.2 聚合物的合成

聚合物的合成采用传统的二步法,即缩合聚合和热酰亚胺化. 所得的聚合物的性质列于表 3 和表 4. 聚酰胺酸的比浓对数粘度为 2.12~5.67 dL/g, 具有很好的成膜性. 聚酰胺酸膜经过热处理得到柔韧性很好的聚酰亚胺膜.

图 1 是聚酰亚胺膜的 FTIR 谱图 (KBr, ν, cm⁻¹), 其中 1773~1778 cm⁻¹ (asym C=O, stretching), 1707~1712 cm⁻¹ (sym C=O, stretching), 1344~1359 cm⁻¹ (C—N, stretching), 1075~1082 cm⁻¹ 和 716~735 cm⁻¹ (imide ring formation) 处有特征吸收; 在 1700~1650 cm⁻¹ 和 3500~2800 cm⁻¹ 处对应酰胺键的吸收消失, 从而证实了聚酰亚胺的主链结构且热亚胺化很完全.

2.3 聚合物的性质

由于这类高分子主链呈棒状, 刚性很强, 高分子链间距离短有一定的作用力, 且链的堆积密度

很大. 因而所得聚酰亚胺膜都不溶于常见的有机溶剂中, 如 氯仿, 丙酮, DMAc, DMSO, 甲酚, 对氯酚, 冰醋酸等, 表现出很好的化学稳定性. 由 BPDA 聚合所得的聚合物都能溶于浓 H₂SO₄; 由

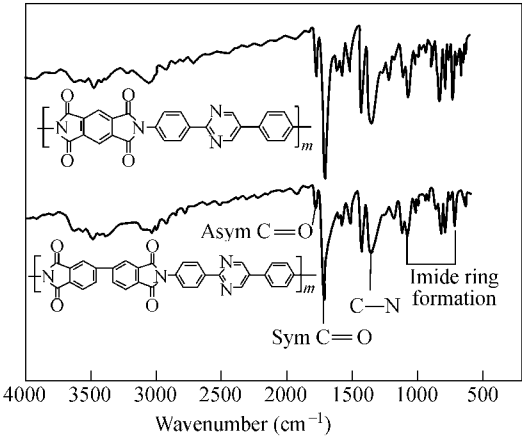


Fig. 1 Thin film FTIR spectra for PI-1 and PI-5

PMDA 聚合所得的聚合物用浓硫酸处理结果如下,PI-1 和 PI-2 能溶于浓 H_2SO_4 ,PI-3 变碎,PI-4 只是变软.这些聚酰亚胺在浓 H_2SO_4 中溶解性的差别与嘧啶环的碱性及其在分子链中的密度有关.由于 BPDA 向分子链中引入单键,使分子柔性相对增大,链的堆积密度较低,因而由 BPDA 所得的聚合物在浓 H_2SO_4 中溶解性较好.

由于聚合物具有全芳香的主链结构,因而表现出很好的热性能.由表 3 可以看出,这类聚合物玻璃化转变温度 (T_g) 为 $280 \sim 437^\circ\text{C}$,而热失重 5% (T_5) 的温度在空气环境中为 $548 \sim 588^\circ\text{C}$,说明聚合物具有很好的热氧化稳定性.其中 PI-1,PI-2 没有明显的 β 转变,这可能是因为 PMDA 带来的共面因素,再加上嘧啶环中氮原子带来的极性,使分子链间的作用力增加,链的自由活性降低.一般来说,PDA 含量的增加会减少分子链中单键的数目,增强主链的刚性,从而提高聚合物的热稳定性.但由表 3 可以看出,当二酐单体相同时聚合物的 T_g , T_5 并不是随着 PDA 含量的增加而升高.对于由相同二酐单体所得的聚合物,当 PDA 的含量为 75% (PI-2,PI-6) 时 T_5 最高.由此可见,这类聚合物的热稳定性是由嘧啶环中杂原子的极性和 PDA 的刚性两方面的因素决定的,其中嘧啶环中杂原子的极性对聚合物的热稳定性起着很重要的作用.

Table 3 Thermal properties of polyimides

Code	PIs	η_{inh}^a (dL/g)	T_β ($^\circ\text{C}$) ^b	T_g ($^\circ\text{C}$) ^b	In air ^c	
					T_5 ($^\circ\text{C}$)	T_{10} ($^\circ\text{C}$)
PI-1	PMDA-PDA/4 (0/100)	5.67	U ^d	390	545	585
PI-2	PMDA-PDA/4 (25/75)	4.42	U ^d	426	577	590
PI-3	PMDA-PDA/4 (50/50)	3.45	153.9	437	574	592
PI-4	PMDA-PDA/4 (75/25)	2.66	160.3	433	548	579
PI-5	BPDA-PDA/4 (0/100)	3.09	173.4	298	573	600
PI-6	BPDA-PDA/4 (25/75)	2.83	159.9	280	588	607
PI-7	BPDA-PDA/4 (50/50)	2.52	172.6	282	564	591
PI-8	BPDA-PDA/4 (80/20)	2.12	160.1	287	556	578

^a Inherent viscosity of poly(amic acid)s measured with 0.5 g/dL in DMAc at 30°C ; ^b Obtained from dynamic mechanical thermal analysis at a heating rate of 5 K/min at 1 Hz; ^c 5% and 10% weight loss in air obtained from thermo gravimetric analysis at a heating rate of 10 K/min; ^d Undetected

由于聚合物具有严格的棒状结构,因而表现出优异的机械性能.由表 4 可见,由 BPDA 得到的聚合物的断裂伸长率要比由 PMDA 得到的高一个

数量级,这是因为 BPDA 向分子链中引入单键,增加了分子链的柔顺性.所得到的薄膜都具有很高的抗张强度($185 \sim 282 \text{ MPa}$)和抗张模量($3.5 \sim 6.46 \text{ GPa}$).由表 4 可以看出,由相同二酐单体所得的聚合物,当 PDA 的含量为 50% (PI-3,PI-7) 时,薄膜的断裂伸长率,抗张强度和抗张模量都达到最理想的状态,这说明两种二胺以这个比例所得的聚合物分子链中,嘧啶环中氮原子的极性和 PDA 的刚性两方面因素的综合作用使聚合物具有最好的机械性能.

Table 4 Mechanical properties of polyimides^a

Code	PIs	Elongations (%)	Tensile strength	
			to break (MPa)	Modulus (GPa)
PI-1	PMDA-PDA/4 (0/100)	10.1	254	5.66
PI-2	PMDA-PDA/4 (25/75)	9.3	185	4.84
PI-3	PMDA-PDA/4 (50/50)	16	280	6.46
PI-4	PMDA-PDA/4 (75/25)	9.1	185	3.81
PI-5	BPDA-PDA/4 (0/100)	35	281	5.71
PI-6	BPDA-PDA/4 (25/75)	41	264	3.67
PI-7	BPDA-PDA/4 (50/50)	51	282	3.5
PI-8	BPDA-PDA/4 (80/20)	35	265	4.51

^a Measured at room temperature in air using an Instron model 1122 at a drawing rate of 5 mm/min

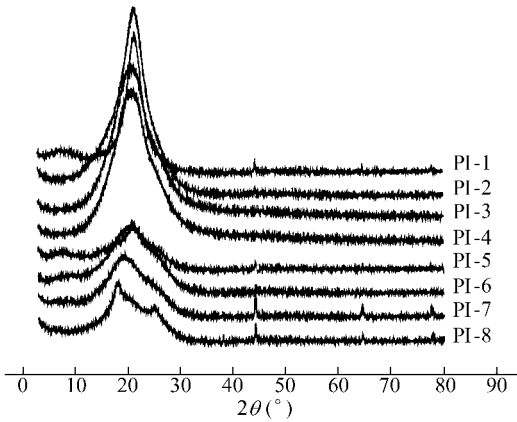


Fig. 2 WAXD curves for polyimide films

图 2 给出了所得聚酰亚胺薄膜在室温下测得的 X 射线衍射图(扫描角度 $2 \sim 80^\circ$,扫描速度 $2^\circ/\text{min}$).图中显示,由 PMDA 所得的聚酰亚胺薄膜在 $2\theta = 20^\circ$ 左右都有一个强的衍射峰,说明这类聚酰亚胺的分子链的规整性很高.由 BPDA 所得的聚酰亚胺薄膜,除了在 $2\theta = 20^\circ$ 左右都有一个较强的衍射峰外,在 $2\theta = 25^\circ$ 左右还有一较弱的峰,这个峰随着 PDA 含量的增加而变得明显.说明这类聚酰亚胺的分子链在膜的面内有强的取向,呈现近晶态聚集结构.

REFERENCES

- 1 Willson D, Hergenrother P, Stenzenberger H D. Polyimides. New York: Chapman & Hall, 1990
- 2 Sroog C E. Prog Polym Sci, 1991, 16: 561 ~ 694
- 3 Wang Hongyu (王宏宇), Chou Ju (樑菊), Zhao Hui (赵晖). Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报), 1998, 19: 48 ~ 50
- 4 Lu Fengcai (卢凤才). Polymer Bulletin (高分子通报), 1996, 1: 1 ~ 7
- 5 Grubb T L, Ulery V L, Smith T J, Tullios G L, Yagci H, Mathias L J, Langsam M. Polymer, 1999, 40(15): 4279 ~ 4288
- 6 Matsumoto T, Nishimura K, Kurosaki T. Eur Polym J, 1999, 35: 1529 ~ 1535
- 7 Chun I S, Kim S Y. Macromolecules, 2000, 33(9): 3190 ~ 3193
- 8 Kurita K, Williams R L. J Polym Sci Chem Ed, 1974, 12: 1809 ~ 1882
- 9 Butuc E, Gherasim G M J. J Polym Sci Chem Ed, 1984, 22: 503 ~ 507
- 10 Tamami B, Yeganeh H. J Polym Sci Part A, Polym Chem, 2001, 39: 3826 ~ 3831
- 11 Mehdipour-Ataei S, Heidari H. J Appl Polym Sci, 2004, 91: 22 ~ 26
- 12 Mehdipour-Ataei S, Maleki-Moghaddam R, Nami M. Eur Polym J, 2005, 41: 1024 ~ 1029
- 13 Mihailov G M, Korzawin L N, Lebejeva M F, Baklagina Y G. J Pract Chem (Russ), 1998, 71(12): 2040 ~ 2049
- 14 Pozdnyakov A O, Friedrich K, Kudryavtsev V V. Journal of Material Science Letters, 2001, 20(22): 2071 ~ 2075
- 15 Stileyman K, Aziz P, Ergun E, Turgay S. Eur Polym J, 2005, 41: 121 ~ 127
- 16 Sun Weilin (孙维林), Lu Fengcai (卢凤才). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1999, (5): 600 ~ 605
- 17 Sukhanova T E, Baklagina Yu G, Kudryavtsev V V, Maricheva T A, Lednicky F. Polymer, 1999, (40): 6265 ~ 6276
- 18 Mihailov G M, Lebejeva M F, Baklagina Yu G, Maricheva T A. J Pract Chem (Russ), 2000, 73(3): 472 ~ 484
- 19 Arnold Z. Collect Czech Chem Commun, 1965, 30: 2127 ~ 2127
- 20 Davies I W, Marcoux J F. J Org Chem, 2000, 65: 4571 ~ 4574
- 21 Schaefer F C, Peters G A. J Org Chem, 1961, 26: 412 ~ 418
- 22 Davies I W, Marcoux J F, Corley E G, Journet M, Cai D W, Palucki M, Wu J, Larsen R D. J Org Chem, 2000, 65: 8415 ~ 8420
- 23 Marcoux J F, Marcotte F A, Wu J, Dormer J W, Davies I W, Hughes D, Reider P J. J Org Chem, 2001, 66: 4194 ~ 4199
- 24 Yamanaka H, Takekawa T, Morita K, Ishihara T. Tetrahedron Lett, 1996, 37: 1829 ~ 1832

SYNTHESES AND PROPERTIES OF POLYIMIDES DERIVED FROM
2,5-BIS(4-AMINOPHENYL) PYRIMIDINEXIA Aixiang^{1,2}, LÜ Guanghua^{1,2}, QIU Xuepeng¹, DING Mengxian¹, GAO Lianxun¹⁽¹⁾ State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)⁽²⁾ Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract Aromatic diamine **4** containing 2,5-disubstituted pyrimidine structure was synthesized *via* a condensation reaction of vinamidium salts and amidine chloride salts, followed by hydrazine palladium catalyzed reduction. A series of homo- and co-polyimides containing pyrimidine units were prepared from the diamine and 1,4-phenylenediamine (PDA) with pyromellitic dianhydride (PMDA) or 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic dianhydride (BPDA) *via* a conventional two-step thermal imidization method. All of the polyimides showed excellent thermal stability and mechanical properties. The glass transition temperatures of the resulting polyimides are in the range of 280 ~ 437°C, and the 5% weight loss temperatures are in the range of 545 ~ 588°C in air. The polyimides films possess strength at break in the range of 185 ~ 282 MPa, elongations at break in the range of 9.1% ~ 51% and tensile modulus in the range of 3.5 ~ 6.46 GPa. The polymer films are insoluble in common organic solvents exhibiting high chemical resistance.

Key words Polyimides, Pyrimidine, Thermal property, Mechanical property