

含氟苯乙炔苯胺封端聚酰亚胺的合成与性能研究*

陈建升¹ 李仲晓² 陶志强¹ 左红军¹ 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 北京印刷学院 北京 102600)

摘 要 设计并合成了一种含氟苯乙炔苯胺封端剂 4-苯乙炔基-3-三氟甲基苯胺(3FPA),使用 3FPA 与 4,4'-(六氟异丙基)双邻苯二甲酸二酐(6FDA)和对苯二胺(*p*-PDA)制备了计算分子量为 5000 的聚酰亚胺树脂 3FPA-PI-50,并对树脂溶液、树脂模塑粉和树脂模压件的制备与性能进行了研究,实验结果表明 3FPA-PI-50 树脂溶液具有良好的储存稳定性,成型后树脂具有优异的热性能和热氧化稳定性,后固化后树脂玻璃化转变温度为 404℃,5%热失重温度大于 530℃.此外树脂具有低的介电常数和吸水率.

关键词 含氟苯乙炔苯胺,聚酰亚胺,热性能

芳香族聚酰亚胺材料因其良好的综合性能在航空、航天及微电子等高科技领域得到广泛应用^[1,2],其中作为耐高温基体树脂使用的 PMR(单体反应物原位聚合, *in situ* polymerization of monomer reactants)聚酰亚胺因其优异的耐高温和力学性能自上世纪 70 年代开始受到了广泛关注^[3],美国国家航空航天局在该领域进行了深入系统的研究,国内包括中科院化学所等单位也在同期进行了相关研究工作.目前最具代表性的 PMR 聚酰亚胺是耐 316℃ 的 PMR-15,已经得到广泛应用^[4],但是航天飞行器飞行速度的不断增大对于材料的使用温度提出了更高的要求,美国国家航空航天局和中科院化学所分别研制的第二代耐 371℃ 的 PMR-II^[5] 和 KH-305 树脂由于封端剂降冰片烯酸酐(NA)中含有脂肪族饱和键,影响了其高温下的热氧化稳定性^[6],同时固化过程中环戊二烯单体的放出给加工带来问题^[7].很多研究者对苯乙炔基封端剂聚酰亚胺进行了研究,该类封端剂在高温下没有小分子的放出,结构中不含脂肪族饱和键,材料具有良好的加工性能和优异的热性能^[8-10].本文设计并合成了含氟苯乙炔苯胺封端剂 4-苯乙炔基-3-三氟甲基苯胺(3FPA),该单体中三氟甲基的引入有利于改善材料的热氧化稳定性,邻位三氟甲基的吸电子效应会提高快键的活性,有利于三键的交联反应^[9],同时该单体的线性不对称结构使得苯乙炔苯胺的溶解性良好,使树脂的加工性能得到改善.使用该封端剂我们

制备了聚酰亚胺基体树脂,并对其主要性能进行了研究.

1 实验部分

1.1 原料与仪器

邻溴三氟甲苯、 $(\text{Ph}_3\text{P})_3\cdot\text{PdCl}_2$ 和苯乙炔均购自 Acros 公司,直接使用;浓硝酸和浓硫酸购自北京益利精细化学品公司,直接使用;三乙胺购自北京益利精细化学品公司,干燥重蒸后使用;三苯膦购自北京金龙化学试剂有限公司,直接使用;碘化亚铜购自北京平谷双燕化工厂,直接使用;4,4'-(六氟异丙基)双邻苯二甲酸二酐(6FDA)购自德国 Clariant 公司,高温真空干燥使用;对苯二胺(*p*-PDA)购自北京化工厂,升华后使用;无水乙醇购自北京益利化学品公司,分子筛干燥后使用.

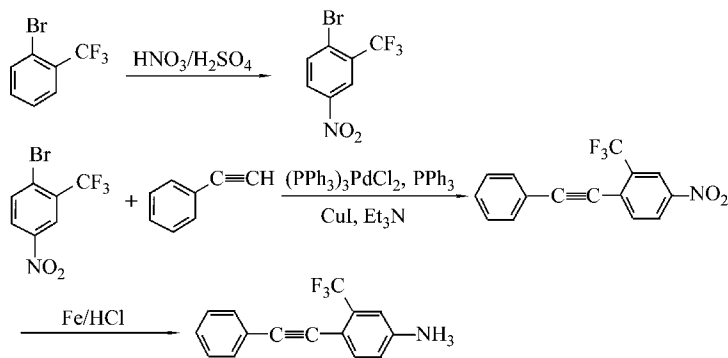
红外光谱使用 Perkin-Elmer 782 型傅立叶红外光谱仪测定, KBr 压片;¹H-NMR 的测试,采用 Bruker DMX-300 核磁共振仪,核磁试剂为 DMSO-*d*₆.质谱(EI)测试采用 AEIMS-50 型质谱仪测定.熔点的测定采用日本 Yazawa 熔点仪.粘度的测定采用 CSI CS-137C 旋转粘度计.示差扫描量热计(DSC)、热重分析(TGA)、动态热力学分析(DMA)、热机械分析(TMA)采用 Perkin-Elmer7 系列热分析仪测定.材料成型使用青岛化工设备厂的高温平板硫化机.

1.2 单体的合成

4-苯乙炔基-3-三氟甲基苯胺的合成路线如示

* 2006-01-19 收稿,2006-02-17 修稿 国家杰出青年基金(基金号 59925310)资助项目;** 通讯联系人,E-mail: shiyang@iccas.ac.cn

意式 1 所示,通过三步反应得到.



Scheme 1 Synthesis of 3FPA

1.2.1 2-三氟甲基-4-硝基溴苯的合成

将 50.00 g 邻溴三氟甲苯与 70 mL 浓硫酸的混合溶液滴加到由 50 mL 浓硫酸和 50 mL 浓硝酸配制的混酸中,搅拌并使体系温度控制在 15℃ 以下.滴加完毕后,继续搅拌 30 min.过程中有白色粉状物析出.将反应混合物倾入到冰水混合物中,抽滤,用冰冷的水反复冲洗,直到滤出液为中性,沉淀干燥后得到白色晶状物,称重 58.50 g,产率 97%. mp 34 ~ 35℃. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ): 8.47 (s, 1H), 8.37 ~ 8.41 (d, 1H), 8.19 ~ 8.22 (d, 1H). FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3118, 1613, 1573, 1530, 1468, 1409, 1346, 1310, 1283, 1154, 1110, 1024, 915, 882, 840, 789, 738. MS (m/e , % relative intensity): 269 (M^+ , 100); 271 (M^+ , 98). 元素分析计算值 ($\text{C}_7\text{H}_3\text{BrF}_3\text{NO}_2$): C 31.14%, H 1.12%, N 5.19%, 实测值: C 31.21%, H 1.12%, N 5.26%.

1.2.2 4-苯乙炔基-3-三氟甲基硝基苯的合成与表征

将上述制备的 2-三氟甲基-4-硝基溴苯 (57.50 g)、苯乙炔 (24.00 g)、0.64 g $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{PdCl}_2$ 、2.13 g 三苯膦、0.18 g 碘化亚铜及 160 mL 三乙胺一次加入到 1000 mL 的三口瓶中.机械搅拌.在氮气保护下,油浴缓慢加热至回流.反应进行 16 h 后冷却,有大量的黄色固体物析出.加入 500 mL 蒸馏水,抽滤,水洗.粗产物 52.50 g,产率 84%.用乙醇重结晶,得黄色固体. mp 120 ~ 121℃. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ): 8.53 ~ 8.54 (d, 1H), 8.48 (s, 1H), 8.05 ~ 8.08 (d, 1H), 7.58 ~ 7.61 (d, 2H), 7.45 ~ 7.52 (m, 3H). FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3103, 2225, 1608, 1593, 1522, 1495, 1350, 1315, 1283, 1142, 1048, 754. MS (m/e , % relative intensity): 291 (M^+ , 100). 元素分析计算值 ($\text{C}_{15}\text{H}_8\text{F}_3\text{NO}_2$): C 61.86%; H 2.77%; N 4.81%;

实测值: C 61.80%, H 2.81%, N 4.78%.

1.2.3 4-苯乙炔基-3-三氟甲基苯胺 (3FPA) 的合成与表征

在一个配备有机械搅拌、冷凝管和氮气入口的 1 L 三口烧瓶内,加入 56.00 g 的 4-苯乙炔基-3-三氟甲基硝基苯,110.00 g 的还原铁粉,200 mL 50% 的乙醇,搅拌加热至微沸.缓慢滴加由 15 mL 的浓盐酸和 20 mL 50% 乙醇配制的溶液 (约需 3 h).滴加完毕,继续加热搅拌 2 h.然后,加入 20 mL 的浓氨水,加热搅拌 0.5 h.加入 300 mL 的无水乙醇,加热回流 0.5 h.趁热过滤,并用 50 mL 热的无水乙醇冲洗铁粉.将滤液浓缩至约 150 mL,在搅拌下加入 500 mL 的去离子水,析出浅黄色的油状物.分液得到油状物,旋蒸除去溶剂,冷却,析出浅黄色固体物.称重 42.70 g,产率 85%. mp 39 ~ 40℃. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ): 7.34 ~ 7.42 (m, 6H), 6.94 (s, 1H), 6.74 ~ 6.78 (d, 1H), 6.04 (s, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ): 150, 135.4, 131.8, 131.2, 129.3, 128.7, 126, 123.2, 122.5, 116.5, 111, 105.4, 91, 87. FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3448, 3330, 3220, 3072, 3017, 2217, 1635, 1615, 1598, 1511, 1457, 1341, 1263, 1169, 1151, 1118, 1048, 911, 878, 836, 752, 685. MS (EI, m/e , % relative intensity): 261 (M^+ , 100). 元素分析计算值 ($\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{F}_3\text{N}$): C 68.96%; H 3.86%; N 5.36%; 实测值: C 68.84%, H 3.87%, N 5.33%.

1.3 苯乙炔苯胺封端聚酰亚胺树脂 3FPA-PI-50 的制备

在 1000 mL 单口瓶内,加入 300.0 g (0.6753 mol) 6FDA 和 400 mL 无水乙醇.电磁搅拌,加热回流 4 h,得到浅黄色的 6FDE 澄清溶液,冷至室温,备用.在一个配有机机械搅拌、氮气入口、回流冷凝管 (有氯化钙干燥尾管) 的 2500 mL 三口瓶内,分

别加入 64.7 g (0.6233 mol) 的 *p*-PDA 和 200 mL 的无水乙醇,室温搅拌 0.5 h.在快速搅拌下,一次性加入 6FDE 的乙醇溶液,并用 50 mL 无水乙醇冲洗器壁.搅拌 0.5 h 之后,一次性加入 39.7 g (0.1520 mol) 3FPA.在氮气保护下继续搅拌 6 h,得到浅红

色的均相粘稠溶液.将树脂溶液浓缩除去大部分溶剂,再通过程序升温的方法处理,得到亚胺化反应基本完成的树脂模塑粉(B-阶段树脂),化学结构如图 1 所示,预聚物的设计分子量为 5000,简称为 3FPA-PI-50.

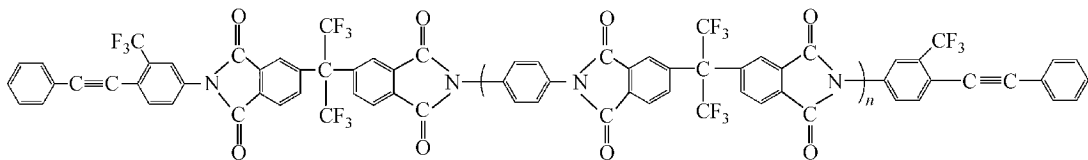


Fig. 1 Chemical structure of 3FPA-PI-50 resin

1.4 树脂的模压成型与测试

将装有树脂模塑粉的模具放入预热至 300℃ 的平板硫化机中,施加接触压并升温到 320℃,施加 1 MPa 的压力,而后升温到 350℃,恒温 1 h,随后升温到 370℃,恒温 1 h,然后降温到 200℃ 以下撤去压力,室温时开模得到树脂模压件.

在空气流中(100 mL/min)将纯树脂模压件放于老化炉中,于 370℃ 后固化 10 h.将经后固化的模压件裁成所需尺寸(10 mm × 10 mm × 1.5 mm),在空气流下进行恒温热氧化失重测试.

2 结果与讨论

2.1 含氟苯乙炔苯胺 3FPA 的合成

3FPA 通过三步反应得到.先将邻溴三氟甲苯硝化,得到 2-三氟甲基-4-硝基溴苯,该硝化反应产率很高.2-三氟甲基-4-硝基溴苯与苯乙炔在钯催化剂下发生偶联反应生成单硝基化合物 4-苯乙炔基-3-三氟甲基-硝基苯.偶联反应在三乙胺的回流温度进行,反应过程比较平稳,没有剧烈的放热效应.在反应进行 0.5 h,器壁上有白色的固体物析出,可溶于水.用 AgNO₃ 溶液滴定有白色的固体物析出,表明析出的白色的固体物为反应产生的溴化氢与三乙胺的络合盐.由 Fe/HCl 体系还原得到目标化合物 3FPA.反应的产率较高,产物较纯,化学结构通过 FT-IR,¹H-NMR,质谱及元素分析得到确认.图 2 为中间产物单体 2-三氟甲基-4-硝基溴苯(a)、4-苯乙炔基-3-三氟甲基硝基苯(b)和 3FPA(c)的红外吸收.曲线 a 中 3118 cm⁻¹ 处的吸收峰为苯环氢的伸缩振动吸收峰.曲线 b 中在 2225 cm⁻¹ 处出现了炔的吸收峰,表明 2-三氟甲基-4-硝基溴苯与苯乙炔发生了偶联反应.曲线 c 为 3FPA 的红外吸收,3448、3330、3220 cm⁻¹ 处的吸收

峰为氨基伸缩振动吸收,表明硝基被成功还原为氨基,而 2217 cm⁻¹ 处为炔基的吸收峰.

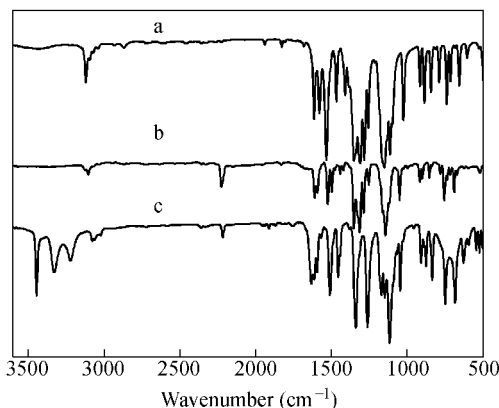


Fig. 2 FT-IR spectra of monomers

a) 2-Trifluoromethyl-4-nitro-bromobenzene; b) 4-Phenylethynyl-3-trifluoromethyl-nitrobenzene; c) 4-Phenylethynyl-3-trifluoromethyl-aniline

2.2 树脂溶液的制备与性质

含氟苯乙炔苯胺 3FPA 具有较好的溶解性,在常温下反应即可得到均相稳定的树脂溶液,树脂溶液为浅红色,其固体含量为 40% ~ 45%,25℃ 时粘度为 28 ~ 36 mPa·s,室温下存放两个月后树脂溶液的红外吸收与新鲜制备的树脂溶液相比基本没有变化,在 1700 cm⁻¹ 或 1780 cm⁻¹ 附近未出现酰胺键或亚胺键的吸收峰,树脂溶液具有良好的储存稳定性,为其实际应用提供了保障.

2.3 树脂模塑粉的制备与树脂模压件的成型

树脂溶液旋蒸去除大部分溶剂后,经过 60℃、120℃ 和 200℃ 的程序升温处理得到树脂模塑粉.由图 3 的红外谱图可以看出,经 60℃ 处理的树脂模塑粉的红外吸收与树脂溶液的红外吸收相同,此时树脂没有酰胺化或亚胺化反应发生.随着处理温度的升高,经 120℃ 处理的模塑粉在

1780 cm^{-1} (亚胺环羰基不对称伸缩振动) 处有一很弱的吸收峰, 表明亚胺化程度很低。经 200°C 处理的模塑粉在 1782 cm^{-1} 处有明显的亚胺键的吸收峰^[11,12]。通过模塑粉 DSC 固化放热峰的测定, 我们选择的 3FPA-PI-50 树脂最终固化温度为 370°C , 压力为 $1\sim 2\text{ MPa}$ 之间, 选择的后固化条件是空气氛围中, 温度为 370°C , 时间是 10 h 。苯乙炔苯胺封端的热固性聚酰亚胺树脂交联固化的过程比较复杂, 其可能的化学过程是碳碳叁键打开, 然后通过自由基过程偶联增长, 在增长过程中, 可能伴随着双键之间的进一步反应^[13], 详细机理目前仍在进一步研究中。

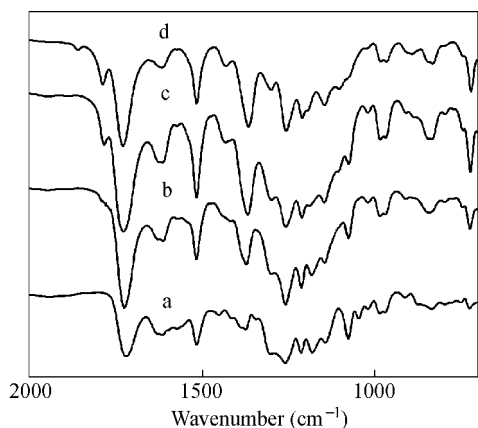


Fig. 3 FT-IR spectra of resin thermally treated at different temperatures

a) Monomer resin solutions; b) 60°C ; c) 120°C ; d) 200°C

2.4 3FPA-PI-50 树脂的性能

树脂成型后在空气氛围中进行了后固化, 红外谱图显示树脂化学结构后固化前后基本没有变化。采用热失重分析 (TGA) 和动态热力学分析 (DMA) 对树脂模压件的热性能进行了表征, 如图 4 和 5 所示。树脂表现出优良的热性能, 树脂模压件后固化前后的 5% 失重温度由 520°C 升至 536°C , 10% 失重温度有所降低, 由 580°C 降至 570°C 。后固化前, 3FPA-PI-50 树脂模压件的玻璃化转变温度在 393°C 附近, 后固化后玻璃化转变温度在 404°C 附近, 储能模量拐点温度在 390°C 左右, 后固化处理使其玻璃化转变温度升高 10°C 左右。

我们对 3FPA-PI-50 树脂和 PMR-II-50 (NA 封端) 树脂在空气中的热氧化失重进行了测定, 一般样品的失重与样品的尺寸和具体测试条件相关, 本文测试的样品为 $10.0\text{ mm} \times 10.0\text{ mm} \times 1.5\text{ mm}$ 。经 300 h 的空气热氧化, 3FPA-PI-50 模压件的热

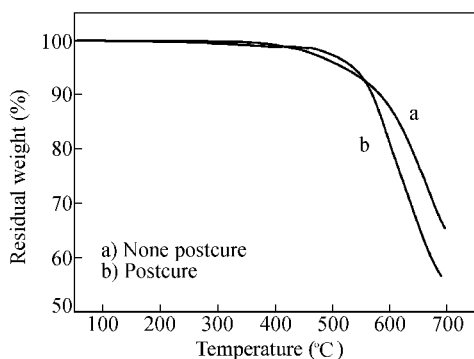


Fig. 4 TGA curves of PI resins

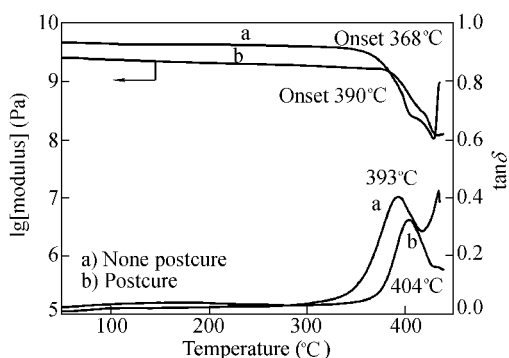


Fig. 5 DMA curves of PI resins

氧化失重为 6.78% , PMR-II-50 的热氧化失重为 7.15% , 苯乙炔封端的 3FPA-PI-50 树脂表现出较好的耐热氧化性能, 有望在 371°C 下长期使用。

此外对树脂的介电性能和吸水率进行了测定, 介电性能测试样品厚度为 5 mm , 直径为 50 mm , 树脂的介电常数为 2.92 , 介电损耗 0.004 。吸水率按国标 GB1034-86 测定, 样品直径为 50 mm , 厚度为 $(3 \pm 0.2)\text{ mm}$ 的圆片, 在 23°C 的水中浸泡 24 h , 吸水率为 0.81% 。

综上所述, 设计并合成了新型含氟苯乙炔苯胺封端剂 4-苯乙炔基-3-三氟甲基苯胺 (3FPA), 该单体在醇类溶剂中具有良好的溶解性能和反应活性, 利用 3FPA 作封端剂制备了计算分子量为 5000 的 PMR 树脂 3FPA-PI-50。树脂溶液具有良好的室温储存稳定性, 通过热模压制备得到的树脂模压件具有优异的热性能, 后固化后树脂的 5% 失重温度为 536°C , 玻璃化转变温度为 404°C , 树脂具有 371°C 下较好的热氧化稳定性, 在该温度时热氧化处理 300 h 后, 失重为 6.78% 。此外树脂具有低的介电常数 (2.92) 和介电损耗 (0.004), 低的吸水率 (0.81%)。

REFERENCES

- 1 Meador M A. Annual Review of Materials Science, 1998, 28: 599 ~ 630
- 2 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
- 3 Pater R. H. SAMPE Journal, 1994, 30(5): 29 ~ 38
- 4 Scola D A, Vontell J H. Polymer Engineering Sciences, 1991, 31(1): 6 ~ 13
- 5 Vannucci R D. SAMPE Quarterly, 1987, 19(1): 31 ~ 36
- 6 Jin X G, Huang L Y, Shi Y, Yang S Y, Hu A J. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2002, 64: 395 ~ 406
- 7 Hay J N, Boyle J D, Parker S F, Wilson D. Polymer, 1989, 30: 1032 ~ 1040
- 8 Meyer G W, Glass T E. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1995, 32: 2141 ~ 2149
- 9 Johnstone J A, Li F M, Harris F W. Polymer, 1994, 35: 4865 ~ 4872
- 10 Chuang K C, Tsotsis T K. High Performance Polymers, 2003, 15(4): 459 ~ 472
- 11 Liu Runshan(刘润山), Hu Zhenglun(胡正伦). Acta Polymerica Sinica(高分子学报). 1989, (6): 721 ~ 727
- 12 Huang Pei(黄培), Geng Hongbin(耿洪斌), Cheng Ru(程茹), Wang Xiaodong(王晓东), Shi Jun(时钧). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2004, (2): 256 ~ 262
- 13 Fang X M, Xie X Q, Simone C D, Stevens M P, Scola D A. Macromolecules, 2000, 33: 1671 ~ 1681

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYIMIDE END-CAPPED WITH FLUORINATED PHENYLETHYNYLANILINE

CHEN Jiansheng¹, LI Zhongxiao², TAO Zhiqiang¹, ZUO Hongjun¹, FAN Lin¹, YANG Shiyong¹

(¹ Laboratory of Advanced Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

(² Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600)

Abstract A novel end cap 3-trifluoromethyl-4-(phenylethynyl) aniline (3FPA) was obtained by reduction of the corresponding nitro-compound which was synthesized by coupling of 2-trifluoromethyl-4-nitro-1-bromobenzene with ethynylbenzene. Polyimide monomer solutions were prepared by classic PMR process using *p*-phenylenediamine (*p*-PDA), the diethyl ester of 4, 4'-hexafluoroisopropylidene-bisphthalic acid (6FDE) and 3-trifluoromethyl-4-(phenylethynyl) aniline as endcap. The monomer solution has high solid contents of about 40% ~ 45%, low viscosity of about 28 ~ 36 mPa·s and show high stability at room temperature in two months. The polyimide molding powders were produced by thermally curing the monomer solutions at 200°C, and the imidization degree of powders increased with increasing the curing temperature. The thermosetted polyimides were produced by thermal curing the polyimide molding powders at 370°C under pressure of 1 ~ 2 MPa. The postcured polyimide showed a 5% weight loss temperature of 536°C and T_g about 404°C (DMA). The thermo-oxidative stability of the thermosetted polyimides 3FPA-PI-50 and PMR-II resins at elevated temperature (370°C) were determined by isothermally aging the samples in flowing air atmosphere, and the weight loss of 3FPA-PI-50 was about 6.78 wt% after 300 h isothermal aging which was lower than that of PMR-II (7.15%).

Key words Fluorinated phenylethynylaniline, Polyimide, PMR, Thermal property