

含异山梨醇结构单元聚酰亚胺的合成与表征^{*}

任鸿烽 关 妍 和亚宁 何海峰 王晓工^{**}

(清华大学材料科学与工程研究院 化工系高分子研究所 北京 100084)

摘 要 以异山梨醇为原料,合成了含异山梨醇的二胺单体.将该单体与4,4'-(六氟异丙基)双邻苯二甲酸二酐(6FDA)反应,制备了含异山梨醇结构单元的聚酰亚胺.采用红外光谱、氢核磁共振、紫外光谱和热分析等手段,对产物的结构、热性能及光学性能等进行了表征.结果表明,所得到的聚酰亚胺具有较好的热稳定性和光学性能,并在极性溶剂中具有较好的溶解性.

关键词 异山梨醇,聚酰亚胺,透明,可溶性

异山梨醇学名1,4:3,6-二脱水-*D*-山梨醇,作为山梨醇的脱水产物,具有原料来源丰富、可降解以及热稳定性好等优点,并具有手性特征.因此,在液晶、光学塑料等方面有着极大的应用前景.纳幕尔杜邦公司发明了一系列含有异山梨醇的聚酯,该聚酯利用芳香族二酸和异山梨醇的缩合反应,以生产对数比浓粘度至少为0.15~0.35 dL/g的聚酯,将其与其他热固性聚酯共混,可得到更高粘度的聚酯^[1~5].由于其优异性能,该聚酯能被用于光学塑料,可制造光盘(CD)、高清晰度光盘(DVD)、CD或DVD的基材、透镜、仪表盘窗口或外罩、棱镜反射器、薄膜、片材或光纤等.利用异山梨醇的手性特征,可制备随观察角度变化而变色的涂料,该涂料具有优良的耐紫外、耐酸碱、耐热及耐候性能,能应用于多种材料的表面涂装^[6].另外,对于异山梨醇的研究还集中于一系列含有异山梨醇的丙烯酸单双酯,将这些酯与一些具有向列相液晶性的单体共聚,可获得胆甾相的交联膜,可用于彩色滤波片^[7~9].

聚酰亚胺具有高玻璃化转变温度、优良的机械性能、低导电性、低介电常数、高耐热性、抗化学腐蚀性和抗辐射性、易于成膜等优点^[10,11].但普通聚酰亚胺由于其刚性或半刚性结构,因此是不溶不熔的.为了提高其溶解性,采用了引入含氟基团和柔性间隔基团等方法^[10,11].异山梨醇由于其两个五元环成V字形,夹角120度^[12],其扭曲和非平面结构可以阻止分子链之间的紧密堆积,增加材料的自由体积,从而可提高材料的溶解性.

目前,对于含手性的脂环类聚酰亚胺研究还较少^[13,14].本文合成了含有异山梨醇的二胺单体-2,5-双(4-氨基苯甲酸)异山梨醇酯,这种手性二胺鲜有文献报道.利用该二胺单体合成了一种聚酰亚胺,该聚合物可溶于DMF、DMAc、NMP、THF等极性有机溶剂,溶液具有很好的成膜性能.酯键的引入使得该聚酰亚胺的热稳定性有所下降,但该聚合物有很高的玻璃化转变温度.同时,该聚酰亚胺在可见光范围的透光性能也非常好.可以预期,本研究所合成的聚酰亚胺在光学器件、微电子、液晶显示等领域将有重要的应用前景.

1 实验部分

1.1 主要原料及测试仪器

对硝基苯甲酸,北京石鹰化工厂,分析纯;异山梨醇,沈阳裕腾集团济南制药有限公司赠送,98 wt%;硫化钠,北京东方龙顺化学合成技术开发中心,分析纯;氯化亚砷,分析纯;浓盐酸,36%~38%,分析纯;乙醇,分析纯;氨水,分析纯;氯化铵,分析纯;三氯甲烷,分析纯;均为北京化工厂试剂;*N,N*-二甲基乙酰胺,天津市科密欧化学试剂开发中心,分析纯,加苯共沸除水;甲苯,天津市化学试剂三厂,分析纯.4,4'-(六氟异丙基)双邻苯二甲酸二酐,J&K Chemicals公司.

热分析采用TA Thermal Solutions DSC 2910型示差扫描量热仪;氢核磁共振分析采用Jeol JNM-ECA300 NMR核磁共振仪,TMS内标;紫外可见光谱分析采用Perkin Elmer Lambda Bio 40紫外可见

光光谱仪;红外光谱分析采用 Nicolet 560 型傅立叶变换红外光谱仪;分子量及分子量分布分析采用 Viscotek TDK 302 GPC 仪器, GMHHR-M 色谱柱,以 THF 为溶剂,在 35℃ 和流速 1 mL/min 条件下测定,结果用聚苯乙烯标准样品校正;元素分析采用 Flash EA 1112 型仪器。

1.2 聚合物的合成

1.2.1 2,5-双(4-硝基苯甲酸)异山梨醇酯^[15]

取对硝基苯甲酸 167 g,加入二氯亚砷 200 mL,回流反应,直至溶液变成澄清,减压抽除多余的二氯亚砷,再用正己烷分散过滤后干燥,得浅黄色固体。

称量异山梨醇 7.31 g,溶于 40 mL 三氯甲烷,置于 100 mL 单口烧瓶,并加入三乙胺 15 mL,冰水浴冷却,电磁搅拌。称量按上述条件制备的对硝基苯甲酰氯 19.0 g,溶于三氯甲烷,用恒压滴液漏斗逐滴滴入单口烧瓶。滴加完毕后,再在室温下反应 6 h,加入 2~3 倍水洗涤,旋转蒸发除去三氯甲烷,得到白色固体。过滤,用热乙醇洗涤,干燥,得白色粉末产物 18.0 g,产率 77%。mp:131~135℃; IR (KBr, cm^{-1}): 3113 (C—H, Benz. Ring, m), 1728 (C=O, s), 1606 (Benz. ring, s), 1524, 1346 (NO_2 , s), 1097 (C—O—C, s); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 8.32~8.14(m, 8H), 5.60~5.45(m, 2H), 5.15~5.08(m, 1H), 4.73~4.71(d, ^1H), 4.20~4.10(m, 4H)。

1.2.2 2,5-双(4-氨基苯甲酸)异山梨醇酯(DAPCG) 称量 2,5-双(4-硝基苯甲酸)异山梨醇酯 4.7 g、九水硫化钠 14.4 g、以及氯化铵 4.5 g,混合均匀加入 250 mL 单口烧瓶,并加入 50 mL 水和 80 mL 乙醇,加热回流搅拌反应 6 h。趁热过滤析出的固体。用 1 mol/L 盐酸溶解,过滤,滤液用氨水溶液调 pH 值至碱性,有白色沉淀物析出,过滤,乙醇重结晶得到白色固体产物。产率 78%。mp 196~198℃; IR (KBr, cm^{-1}): 3442, 3354, 3240 (N—H, s), 1689 (C=O, s), 1597, 1516 (Benz. ring, s), 1279 (C—N, s), 1117 (C—O—C, s); $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): 7.67~7.61(m, 4H), 6.60~6.55(m, 4H), 6.06~6.04(d, 4H), 5.26~5.21(m, 2H), 4.91~4.87(m, 1H), 4.55~4.53(m, 1H), 3.97~3.86(m, 4H); EA Anal., $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$: Calcd (%) C 62.49, H 5.24, N 7.29; Found (%): C 61.08, H 5.18, N 7.38。

1.2.3 含异山梨醇结构单元的聚酰亚胺的制备

在配有搅拌器、温度计、通氮气口的四口瓶中加入 2,5-双(4-氨基苯甲酸)异山梨醇酯 1.922 g(5 mmol)和 10 mL *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)。通入氮气,在二胺单体全部溶解后,加入二酐单体 4,4'-(六氟异丙基)双邻苯二甲酸二酐(6FDA) 2.222 g(5 mmol),并再补加 3 mL DMAc。在氮气保护下,水浴冷却并搅拌反应 5 h,逐渐升温至室温,继续反应 24 h,得到浅黄色透明溶液。加入 10 mL 甲苯、少量的异喹啉,升温至 120℃ 时,脱水 1 h 后,继续升高体系温度,当体系温度升至 160℃ 时,维持恒温反应 6 h,降至室温得到浅黄色粘稠液体。将此液体在快速搅动的酸性乙醇中沉淀,过滤,干燥,用乙醇分级沉淀后真空干燥,得到白色至浅黄色粉末状聚酰亚胺产品。IR (KBr, cm^{-1}): 1728(C=O, s), 1606 1512(Benz. ring, s), 1371 (C—N, s), 1192(C—F, m), 1119(C—O—C, s); $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): 8.21(d, 2H), 8.16(d, 2H), 8.15(d, 2H), 7.97(d, 2H), 7.76(s, 2H), 7.65~7.63(m, 4H), 5.44~5.38(m, 2H), 5.03(m 1H), 4.64(d, 1H), 4.06~3.99(m, 4H); T_g , 302℃; T_d , 424℃; GPC, M_n = 24460, M_w = 37700, Polydispersity = 1.54。

1.3 薄膜的制备

将含有异山梨醇的聚酰亚胺固体树脂溶于有机溶剂 NMP 中,配成 20 wt% 的聚合物溶液,然后涂覆在石英玻璃片上,按下列程序升温,80℃/2 h, 120℃/1 h, 180℃/2 h, 250℃/1 h。加热完毕,冷却至室温,进行光学性能的测量。

2 结果与讨论

含有异山梨醇的聚酰亚胺的合成路线如图 1 所示。先采用 Scotten-Baumann 反应合成二 2,5-双(4-硝基苯甲酸)异山梨醇酯,再将硝基还原得到 2,5-双(4-氨基苯甲酸)异山梨醇酯,通过热酰亚胺化的方法与二酐单体(6FDA)聚合,得到了聚酰亚胺。

2.1 二(对氨基苯甲酸)异山梨醇酯的合成

硝基还原采用了硫化碱的方法,其分离方法简单,反应时间短,一般反应 2 h 左右就可产生大量沉淀。氯化铵的加入不仅可促进反应的进行,减少亚硝基化合物、偶氮化合物和羟氨等副产物的生成^[16],且可中和反应中生成的氢氧化钠,避免酯键的水解。产物的氢核磁共振谱图及指认如图 2 所示,共振吸收峰的位置和积分面积均与 2,5-

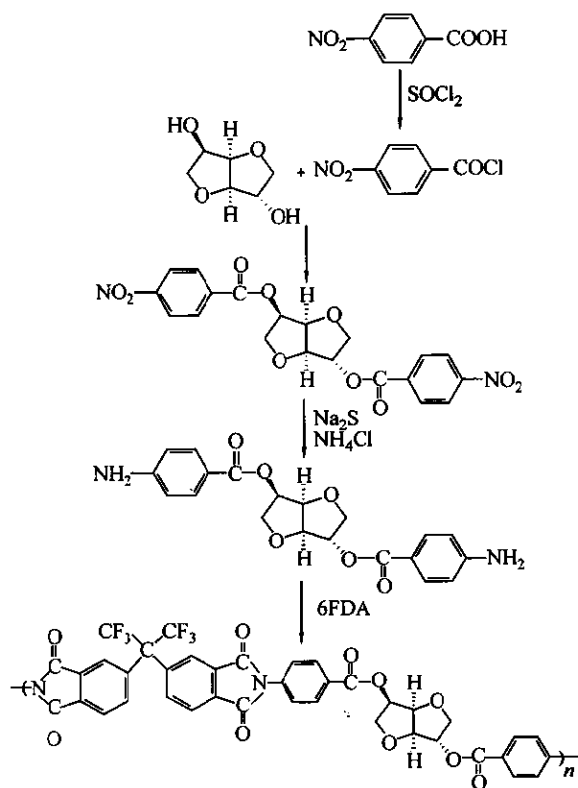
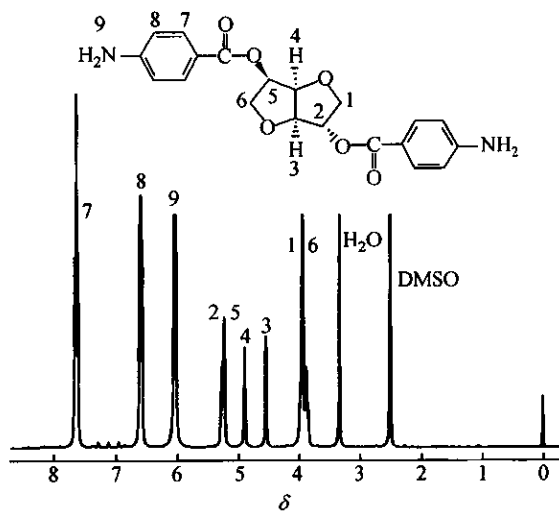


Fig. 1 Synthetic route of the polyimide

双(4-氨基苯甲酸)异山梨醇酯结构完全一致.元素分析结果也确认合成了所需产物.

Fig. 2 ^1H -NMR spectrum of isosorbide-containing diamine

2.2 含有异山梨醇的聚酰亚胺的合成与表征

含有异山梨醇结构单元的聚酰亚胺合成所采用的是热酰亚胺化方法,产物的氢核磁谱图及其指认如图3所示.由于生成了酰胺基团,原来二胺单体的苯环上的氢移向低场.共振吸收峰的化学位移和积分面积等与聚酰亚胺结构相符.本研究

还采用红外光谱的方法表征了热酰亚胺化程度(图4).在 1790 cm^{-1} 以及 1728 cm^{-1} 的吸收峰为亚胺环上羰基的不对称和对称伸缩振动峰, 1371 cm^{-1} 附近为亚胺环上 C—N 的伸缩振动峰, 719 cm^{-1} 附近为亚胺环羰基的弯曲振动峰.同时,该谱图在 1660 cm^{-1} 以及 1550 cm^{-1} 附近未出现酰胺酸特有的酰胺 I 带和酰胺 II 带.因此可以说明热酰亚胺化关环反应是基本完全的.

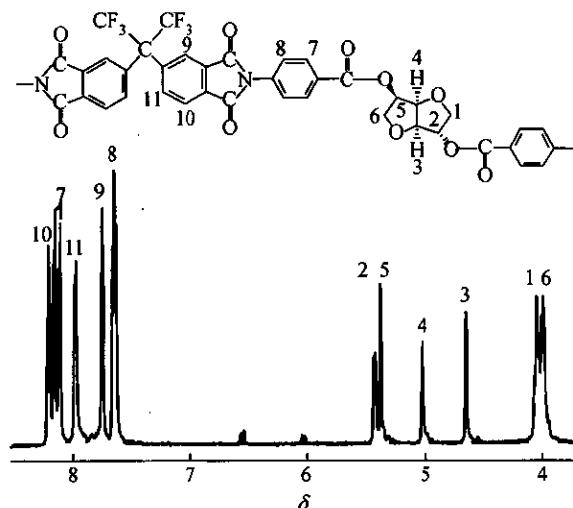
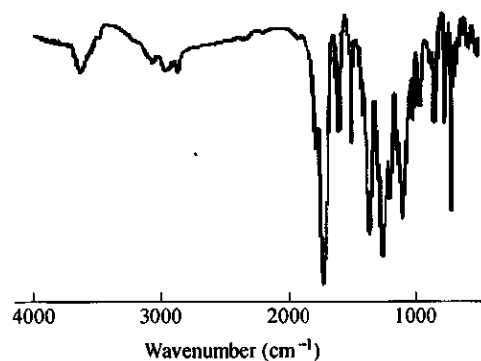
Fig. 3 ^1H -NMR spectrum of the isosorbide-based polyimide

Fig. 4 FTIR spectrum of the isosorbide-based polyimide

2.3 含异山梨醇结构单元的聚酰亚胺的溶解性能和热性能

含有异山梨醇结构单元的聚酰亚胺有着很好的溶解性,合成的数均分子量为 24460 的聚酰亚胺能溶于 DMF, NMP, THF 以及氯仿等极性有机溶剂.异山梨醇单元的扭曲和非平面结构可以阻止分子链之间的紧密堆积,增加材料的自由体积,从而增加聚合物的溶解性.

图5为该聚酰亚胺的热失重曲线.如图所示,该聚合物失重 5% 和 10% 的温度分别为 414.7°C

和 430.7℃. 全芳聚酰亚胺的热分解温度可达 500℃ 以上, 而本研究合成的含异山梨醇结构单元的聚酰亚胺起始分解温度为 424℃, 可能是由于异山梨醇二胺结构单元的热稳定性比全芳香单元稍差造成的. 图 6 为该聚酰亚胺的 DSC 分析结果, 其玻璃化转变温度为 302℃.

尽管, 该聚酰亚胺的热稳定性不如全芳聚酰亚胺, 但要远优于一般含柔性间隔的聚酰亚胺. 考

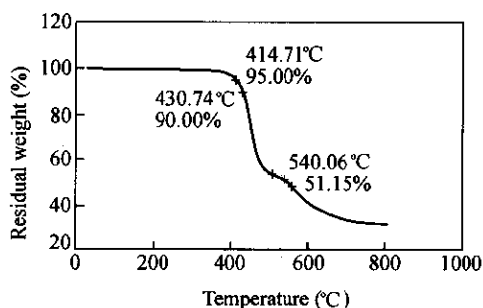


Fig. 5 TGA curve of the isosorbide-based polyimide

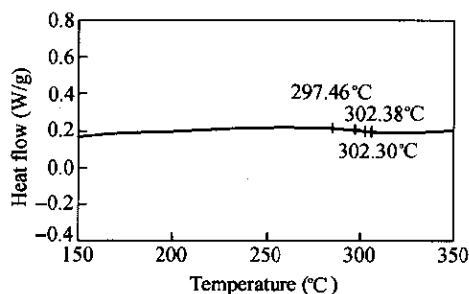


Fig. 6 DSC curve of the isosorbide-based polyimide

虑到其溶解性和加工性的优点, 含有异山梨醇结构单元的聚酰亚胺应是一类很好的聚酰亚胺.

2.4 含有异山梨醇的聚酰亚胺的光学性能

图 7 为含异山梨醇结构单元的聚酰亚胺薄膜的 UV-Vis 谱图. 从谱图中可以看出, 薄膜仅在紫外区有吸收, 400 nm 以上几乎没有吸收. 表明该聚合物材料在可见光谱范围内具有很好的透明性. 这可归因于异山梨醇的非共轭环状结构, 其吸收波长短、同时极化度低, 再加上 6FDA 中含氟基团的引入, 因此对可见光的吸收少.

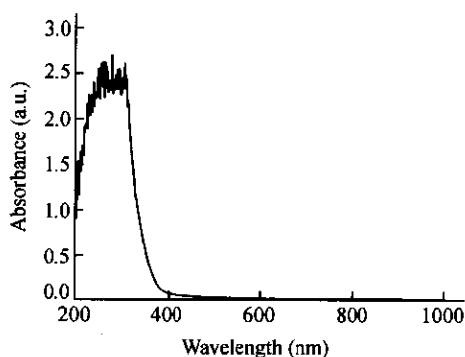


Fig. 7 UV-Vis spectrum of the isosorbide-based polyimide

综上所述, 本文合成了一种含异山梨醇结构单元的聚酰亚胺. 研究表明, 在上述分子结构中引入异山梨醇单元可增加溶解性, 改善光学性能, 是一类聚酰亚胺类聚合物材料.

致谢 感谢中科院化学所杨士勇研究员提供实验用 4,4'-(六氟异丙基)双邻苯二甲酸二酐样品.

REFERENCES

- 1 E. I. du Pont de Nemours and Company(纳幕尔杜邦公司). China patent, CN 1298343A. 2001-06-06
- 2 E. I. du Pont de Nemours and Company(纳幕尔杜邦公司). China patent, CN 1298346A. 2001-06-06
- 3 E. I. du Pont de Nemours and Company(纳幕尔杜邦公司). China patent, CN 1298416A. 2001-06-06
- 4 E. I. du Pont de Nemours and Company(纳幕尔杜邦公司). China patent, CN 1298417A. 2001-06-06
- 5 E. I. du Pont de Nemours and Company(纳幕尔杜邦公司). China patent, CN 1298426A. 2001-06-06
- 6 Zong Xuejing(宗雪晶). China patent, CN1442460A. 2003-09-17
- 7 Brader L, Haberle N, Kriegbaum M. US Patent. US20020013483A. 2002-01-31
- 8 Izumi K, Nakano S, Mochizuki A. US Patent, US20010003359A1. 2001-06-14
- 9 Koninklijke Philips Electronics NV. WO Patent, WO03/027119A1. 2003-03-04
- 10 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
- 11 Li Qinghua(李庆华), Yin Jie(印杰), Zhu Zikang(朱子康). Polymeric Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 1996, (12): 3842
- 12 Abenheim D, Loupy A. Carbohydrate Research, 1994, 261: 255 ~ 266
- 13 Li J, Shiraishi S, Kudo K. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2001, 9: 1767 ~ 1773
- 14 Fang X Z, Yang Z H, Zhang S B, Gao L X, Ding M X. Polymer, 2004, 8: 2539 ~ 2549
- 15 Yokoe M, Aoi K, Okada M. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2003, 41: 2312 ~ 2321

- 16 Ma Menglin(马梦林), Fan Lei(樊磊), Xin Ying(辛莹), Wang Yuliang(王玉良), Chen Shuhua(陈淑华). Chinese Journal of Synthetic Chemistry (合成化学), 2003, (11): 527 ~ 529

POLYIMIDE CONTAINING ISOSORBIDE UNITS: SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

REN Hongfeng, GUAN Yan, HE Ya'ning, HE Haifeng, WANG Xiaogong

(Department of Chemical Engineering, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract A polyimide containing main-chain isosorbide units has been synthesized by polycondensation of an isosorbide-based diamine monomer and a dianhydride monomer (6FDA) in solution through a thermal imidization reaction. The chemical structure and properties of the polyimide were characterized by using FTIR, $^1\text{H-NMR}$, UV-Vis spectroscopy and thermal analysis. The polyimide thus obtained can be dissolved in polar organic solvents, such as DMF, NMP, DMAc, THF and CHCl_3 . The glass transition temperature (T_g) and the decomposition temperature (T_d) of the polyimide were measured to be 302°C and 414°C (5% decomposed), respectively. The polymer doesn't show absorption for the light with wavelength longer than 400 nm. These results indicate that the polyimide possesses good thermal stability and optical transparency in visible range. The polyimide is considered to be promising for applications in optical and microelectronic devices.

Key words Polyimide, Isosorbide-based, Synthesis, Transparent, Soluble