

含硫杂环桥联的高折射率聚酰亚胺的合成与性能^{*}

刘金刚^{**} 李 卓 高志琪 杨海霞 杨士勇^{**}

(中国科学院化学研究所高技术材料实验室 北京 100190)

摘 要 合成了两种含硫杂环桥联的芳香族二胺单体, 2,5-双(4-氨基苯硫基)噻吩(APST)以及 2,5-双(4-氨基苯硫基)-1,3,4-噻二唑(BATT). 分别采用这两种二胺单体与含硫二酐单体 4,4'-双(3,4-二羧基苯硫基)二苯硫醚二酐(3SDEA)通过两步聚合法制备了两种聚酰亚胺(PI), PI-1(3SDEA-APST)与 PI-2(3SDEA-BATT). 系统研究了含硫杂环对 PI 耐热性能以及光学性能的影响. 研究表明, 与苯环相比, 含硫杂环的引入在一定程度上降低了 PI 薄膜在可见光区(400~700 nm)的光学透明性以及耐热稳定性. PI-1 与 PI-2 薄膜的起始热分解温度($T_{5\%}$)分别为 418℃与 466℃. PI 薄膜在 450 nm 处的透光率低于 50%. 但是含硫杂环的引入可以显著提高 PI 薄膜的折射率. PI-1 与 PI-2 的折射率分别为 1.7527 和 1.7490. 两种材料的双折射均小于 0.01.

关键词 聚酰亚胺, 高折射率, 噻吩, 噻二唑, 热稳定性, 光学透明性

近年来, 高折射率(high- n)聚合物材料在固态器件, 如光电集成电路(OEIC)、光学传感器、发光二极管(LED)中的应用越来越广泛^[1]. high- n 聚合物通常指的是折射率大于 1.70 的聚合物. 传统聚合物的折射率在 1.30~1.70 之间^[2], 只有经过改性后, 其折射率才会进一步提高. 根据 Lorentz-Lorenz 方程, 分子结构中含有高摩尔折射率、低摩尔体积的聚合物通常具有较高的折射率^[3]. 因此, 芳香族聚合物、多溴(碘)代聚合物、含硫聚合物以及含金属聚合物一直是 high- n 聚合物材料研究领域内的热点研究话题^[4,5]. 我们早期的研究结果表明, 含硫聚酰亚胺(PI)是一类具有优良综合性能的 high- n 聚合物材料^[6-11]. 除了具有大于 1.70 的折射率外, 含硫 PI 通常还具备高耐热稳定性、高环境稳定性以及良好的光学透明性. 特别是含硫 PI 还具有十分广泛的分子结构可设计性, 我们可以根据需求选择具有不同结构特征的含硫 PI 以满足不同光学领域的需求. 早期的实验结果表明, 随着 PI 分子结构含硫量的增加, PI 薄膜的折射率会随之增大. 此外, 含硫基团的种类, 如硫醚、砜基、噻吩、噻唑等对 PI 折射率、双折射以及透明性的影响是不同的. 例如, 砜基的引入可以明显提高 PI 薄膜在可见光区的透明性, 但其折射率有所下降^[10], 而噻唑基团对 PI 的影响则正相反^[9].

为了更好地揭示含硫基团的种类以及含硫量

对 PI 薄膜综合性能的影响规律, 本研究工作合成了两种新型含硫 PI. 一种分子结构中含有噻吩环(PI-1), 而另外一种含有噻二唑环(PI-2). 作为参考, 我们还参考文献[7]合成了一种苯环桥联的 PI (Ref-PI), 并系统研究了上述基团对 PI 热性能以及光学性能的影响.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑, 2,5-二氯噻吩, 4-氨基苯硫酚, 4-氯硝基苯, 日本 TCI 公司, 直接使用. 1,4-双(4-氨基苯硫基)苯(2SPDA)^[7]与 4,4'-双(3,4-二羧基苯硫基)二苯硫醚二酐(3SDEA)按照文献[8]合成. *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP), 北京化学试剂公司, CaH₂ 回流, 减压蒸馏, 0.4 μm 分子筛干燥. 其它商品化试剂均直接使用.

1.2 测试

比浓对数黏度采用 Ubbelohde 黏度计测试, 测试温度为 30℃, 样品为 0.5 g/dL NMP 溶液. 傅立叶红外光谱(FT-IR)采用 Perkin-Elmer 782 型红外光谱仪测定, 试样为 3 μm 的薄膜, 量程为 4000~500 cm⁻¹. ¹H-NMR 采用 Varian XL-200 核磁共振仪, 核磁试剂为 DMSO-*d*₆. 紫外-可见光谱(UV-Vis)采用 Hitachi U-3210 光谱仪测定, 扫描范围为 250~800 nm. 示差扫描量热分析(DSC)与热重分

^{*} 2008-03-13 收稿, 2008-04-11 修稿. 中国科学院分子科学中心青年人才领域前沿创新项目(项目号 CMS-Y200716)资助; ^{**} 通讯联系人, E-mail: liujg@iccas.ac.cn; shiyang@iccas.ac.cn

析(TGA)分别采用 Seiko DSC6300 与 TG/DTA 6300 热分析仪测定,升温速度为 10 K/min,测试环境为氮气.折射率采用 SaironTech Model SPA-4000 型棱镜耦合仪测试,测试波长为 632.8 nm. n_{TE} 为面内折射率, n_{TM} 为面外折射率, n_{av} 为平均折射率, $n_{av} = [(2n_{TE}^2 + n_{TM}^2)/3]^{1/2}$. 双折射 $\Delta n = n_{TE} - n_{TM}$. 介电常数(ϵ)按照 Maxwell 方程由折射率估算, $\epsilon = 1.1 n_{av}^2 [12]$.

1.3 单体合成

1.3.1 2,5-双(4-氨基苯硫基)噻吩(APST) 在一个配有机械搅拌、温度计、氮气通入口以及 Dean-Stark 分水器的 250 mL 三口瓶中加入对氨基硫苯酚(9.39 g, 0.075 mol), 无水 K_2CO_3 (5.39 g, 0.039 mol) 以及 DMAc (30 mL) 和甲苯(50 mL). 反应体系升温至回流, 脱水反应 4 h. 继续升温至 160℃ 除去残留甲苯. 反应体系降温至 120℃, 滴加 2,5-二氯噻吩(4.59 g, 0.03 mol) 与 DMAc (10 mL) 的混合溶液. 滴加完毕后, 升温至回流反应 12 h. 降温至室温, 将反应混合物倾入去离子水中(250 mL), 得到棕色油状物, 静置后变为固体. 过滤收集, 反复水洗. 将粗产物用无水乙醇重结晶, 活性炭脱色, 得到白色晶体 12.5 g, 收率 81.3%, 熔点为 128.8℃ (DSC 峰值温度). FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3451.9, 3347.8, 1616.1, 1592.9, 1492.6, 1284.4, 1176.4, 829.2. ^1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ 5.36 (s, 4H), 6.54 ~ 6.56 (d, 4H), 6.91 (s, 2H), 7.10 ~ 7.12 (d, 4H). $C_{16}H_{14}N_2S_3$ 元素分析, 计算值: C 58.15%, H 4.27%, N 8.48%; 实测值: C 58.38%, H 4.35%, N 8.29%.

1.3.2 2,5-双(4-氨基苯硫基)-1,3,4-噻二唑(BATT) 在一个配有机械搅拌、温度计以及氮气通入口的 250 mL 三口瓶中加入 4-氯硝基苯(34.66 g, 0.22 mol), 2,5-二硫基-1,3,4-噻二唑(15.03 g, 0.10 mol), 无水 K_2CO_3 (31.79 g, 0.23 mol) 以及 DMF (250 mL). 反应体系升温至回流, 维持恒温反应 24 h. 降温至室温, 将反应混合物倾入去离子水中(500 mL), 得到深黄色沉淀, 过滤收集, 反复水洗. 将粗产物用乙二醇单甲醚重结晶, 活性炭脱色, 80℃ 减压干燥得到浅黄色晶体 2,5-双(4-硝基苯硫基)-1,3,4-噻二唑(BNTT) 24.6 g, 收率 62.3%. 熔点 160.7℃ (DSC 峰值温度). FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3093.3, 1596.8, 1573.6, 1504.2, 1342.2, 1276.7, 1176.4, 852.4. ^1H -NMR (300 MHz,

DMSO- d_6): δ 7.52 ~ 7.55 (d, 4H), 8.12 ~ 8.15 (d, 4H).

在一个配有机械搅拌、温度计以及滴液漏斗的 500 mL 三口瓶中加入 BNTT (10.91 g, 0.028 mol), Pd/C (1.2 g) 以及无水乙醇(125 mL). 反应体系升温至回流, 缓慢滴加水合肼(60 mL). 滴加完毕后, 维持回流反应 24 h. 热过滤, 滤液冷却析出晶体. 过滤收集, 反复水洗, 80℃ 减压干燥得到浅黄色晶体 2,5-双(4-氨基苯硫基)-1,3,4-噻二唑(BATT) 7.26 g, 收率 78.5%. 熔点 110.8℃ (DSC 峰值温度). FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3455.8, 3409.5, 3336.2, 1627.6, 1592.9, 1492.6, 1272.8, 1176.4, 821.5. ^1H -NMR (300 MHz, DMSO- d_6): δ 5.10 (s, 4H), 6.49 ~ 6.52 (d, 4H), 6.97 ~ 6.99 (d, 4H). $C_{14}H_{12}N_4S_3$ 元素分析, 计算值: C 50.58%, H 3.64%, N 16.85%; 实测值: C 50.64%, H 3.68%, N 16.49%.

1.4 PI 合成

以 PI-1 为例说明 PI 的制备过程. 在一个配有机械搅拌, 氮气入口以及冷水浴的 100 mL 三口瓶中加入 APST (3.3048 g, 0.01 mol) 以及新蒸馏的 NMP (20.0 g). 搅拌 30 min 后得到透明的二胺溶液. 一次性加入 3SDEA (5.4260 g, 0.01 mol), 并用 NMP (14.9 g) 洗涤, 同时调整反应体系固含量为 20% (重量百分比). 搅拌 2 h 后得到棕黄色透明粘稠溶液. 氮气保护下继续反应 20 h 得到粘稠聚酰胺酸(PAA)溶液, 补加 NMP 溶剂将反应体系稀释至 10%, 快速加压过滤, 滤液于干燥环境中静置 30 min 后, 真空脱泡. 将 PAA 溶液均匀涂布于干净的硅片上(直径 7.62 cm), 置于匀胶机上进行涂膜. 薄膜的厚度通过控制匀胶速度进行调节. 例如, 用于 FT-IR 与 UV-Vis 测试的薄膜样品, 控制其厚度为 3 ~ 10 μm . 而用于热性能与力学性能测试的薄膜, 其厚度则控制在 30 ~ 50 μm . 将硅片置于干燥箱中, 于氮气保护下进行亚胺化. 亚胺化程序为 80℃/3 h; 120℃/1 h; 180℃/1 h; 250℃/1 h; 300℃/0.5 h. 固化完成后自然降温至室温, 将硅片置于去离子水中, 剥离得到 PI-1 (3SDEA-APST) 薄膜. PI-2 (3SDEA-BATT) 以及参考 PI (Ref-PI, 3SDEA-2SPDA) 薄膜按照类似的方法制备.

2 结果与讨论

2.1 单体合成

图 1 给出了本研究中新型含硫杂环桥联二胺

单体的合成路线. APST 由 4-氨基硫苯酚与 2,5-二氯噻吩一步反应得到,而 BATT 则是首先经过了 4-氯硝基苯与 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑的 Williamson 反应,然后催化氢化而制备的. 图 2 给出了两种二胺单体的熔点测试曲线(DSC),可以看出,在测试温度范围内,两种单体均具有单一尖锐的熔点吸收峰,表明二者具有较高的纯度. 图 3 给出了二胺单体的红外谱图. 从中均可以观察到伯胺与 C—S 键分别位于 $3300 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 以及

$1270 \sim 1280 \text{ cm}^{-1}$ 附近的特征吸收峰. 两种二胺单体的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱如图 4 所示. 可以看出,氨基 H 质子的吸收均位于谱图的最高场,而氨基邻位的 H 质子(H_b)的吸收则位于谱图的次高场. 在 APST 的谱图中,我们还可以明显观察到噻吩环上 H_c 质子的单吸收峰,这与其结构特征是一致的. 结合元素分析结果,我们可以认为合成了预期结构的二胺单体.

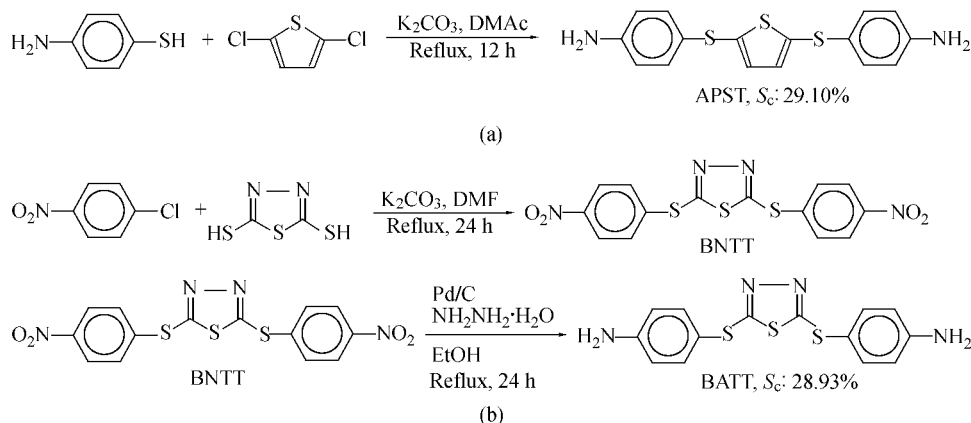


Fig. 1 Synthesis of diamines APST (a) and BATT (b)

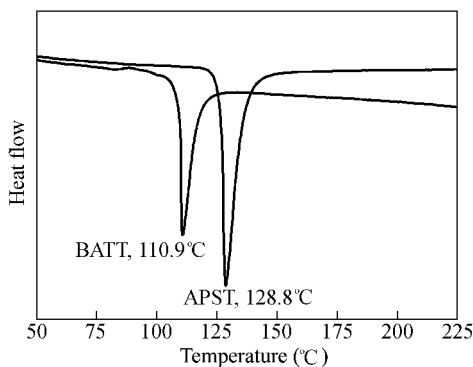


Fig. 2 Melting points of the diamines

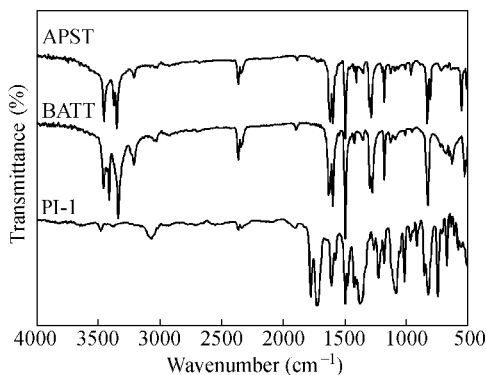


Fig. 3 FT-IR spectra of diamines and PI

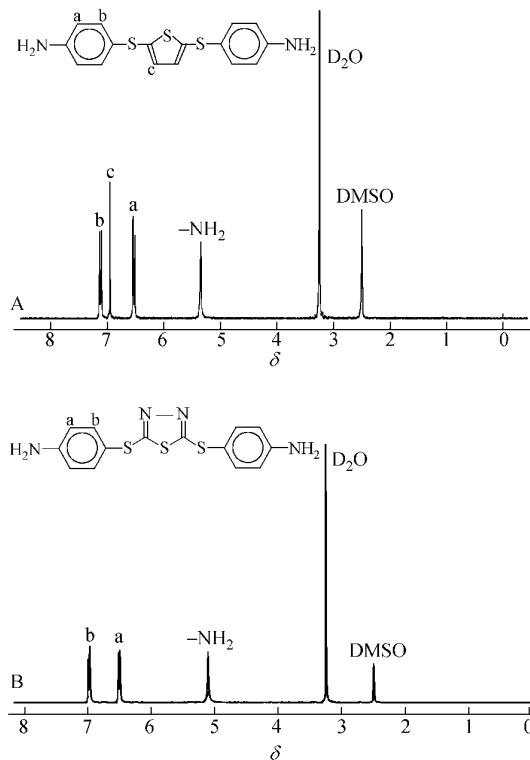


Fig. 4 $^1\text{H-NMR}$ spectra of diamines APST (A) and BATT (B)

2.2 PI 合成

PI 的合成路线如图 5 所示. 本研究的主要目的是考察含硫杂环的结构对 PI 性能的影响,同时也是为了探索 high-*n* PI 的分子设计与化学制备技术. 为此,我们选择了一种含硫二酐单体 3SDEA 分别与 3 种芳香族含硫二胺, APST, BATT 以及 2SPDA 聚合,制备了 3 种含硫 PI. PI 前驱体 PAA 的比浓对数黏度为 0.66 ~ 0.89 dL/g (表 1),表明

具有较高的分子量. 通过热亚胺化制备了柔韧性良好的 PI 薄膜. PI-1 薄膜的 FT-IR 光谱如图 3 所示. 可以明显观察到酰亚胺环羰基位于 1782 cm⁻¹ 以及 1720 cm⁻¹ 波数处的不对称以及对称伸缩振动吸收峰以及酰亚胺环 C—N 键位于 1377 cm⁻¹ 波数处的特征吸收峰. 此外,还可以观察到硫醚键位于 1222 cm⁻¹ 波数处的吸收峰,表明我们已制得了预期结构的 PI.

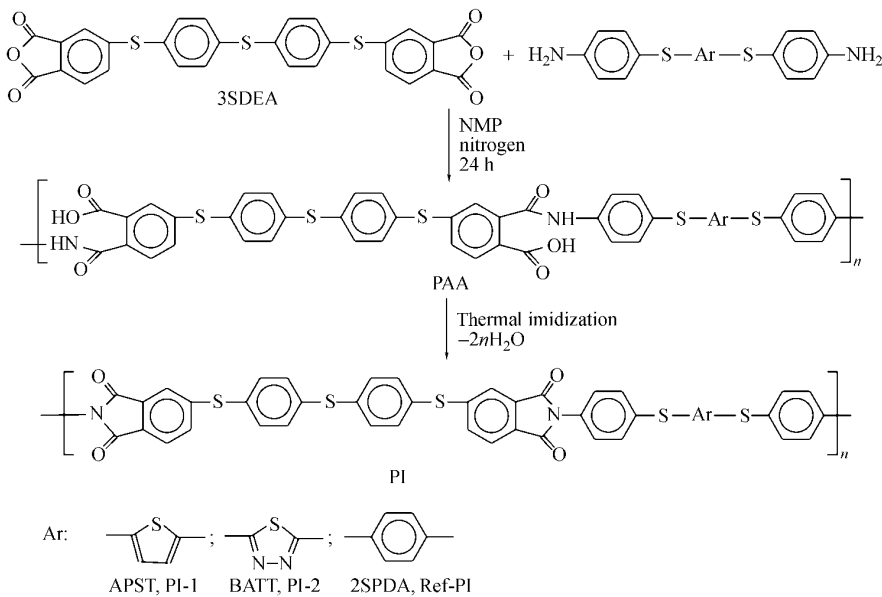


Fig. 5 Synthesis of PIs

Table 1 Inherent viscosities and thermal properties of PIs					
PI	$[\eta]_{\text{inh}}^{\text{a}}$ (dL/g)	T_{g}^{b} (°C)	$T_{5\%}^{\text{b}}$ (°C)	$T_{10\%}^{\text{b}}$ (°C)	$R_{\text{w}550}^{\text{b}}$ (%)
PI-1	0.89	194	418	453	70
PI-2	0.86	187	466	491	70
Ref-PI	0.66	191	499	504	79

^a Inherent viscosities measured with PAA at a concentration of 0.5 g/dL in NMP at 30°C ; ^b T_{g} : glass transition temperature ; $T_{5\%}$, $T_{10\%}$: temperatures at 5% and 10% weight loss, respectively ; $R_{\text{w}550}$: residual weight ratio at 550°C in nitrogen

2.3 热性能

我们通过 TGA 与 DSC 手段考察了含硫杂环对 PI 热性能的影响. 图 6 给出了 PI 的 TGA 曲线, 表 1 给出了相应的热性能数据. 可以看出, 本研究合成的两种含硫杂环桥联的 PI 的起始热分解温度 ($T_{5\%}$) 较 PI 参照物, 即苯环桥联的 PI (3SDEA-2SPDA) 有较大幅度降低. 例如, PI-1 与 PI-2 的 $T_{5\%}$ 值较 Ref-PI 分别低 81°C 和 33°C. 这表明五元杂环在高温下的热稳定性低于六元环. 我们早期的研

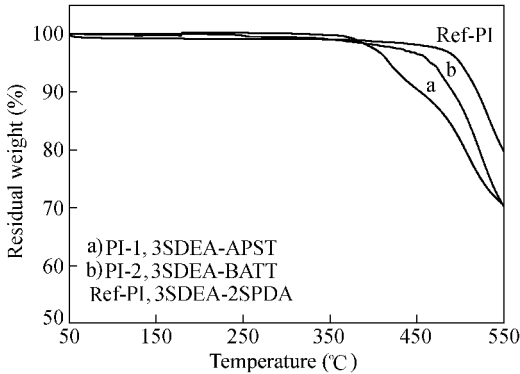


Fig. 6 TGA curves of PI films

究工作表明^[11], 将二苯并噻吩基团引入二胺分子结构中, 与 3SDEA 聚合制备的 PI 具有良好的热稳定性, $T_{5\%}$ 值为 486°C, 较 PI-1 高 68°C. 因此, 稠杂环(苯并噻吩)的引入较单杂环(噻吩)更有利于提高 PI 的耐热稳定性.

如表 1 所示, PI 薄膜的玻璃化转变温度约为 190°C, 与 Ref-PI 相近. 氮气中 550°C 时的残余重量

百分数为 70%，较 Ref-PI 低 10%。

2.4 光学性能

我们通过测试 PI 薄膜的 UV-Vis 光谱，考察了含硫杂环对 PI 透明性的影响。PI 薄膜的 UV-Vis 光谱如图 7 所示，光学性能数据如表 2 所示。可以看出，含硫杂环的引入在一定程度上降低了 PI 的光学透明性。PI-1 与 PI-2 薄膜的紫外截止波长分

别为 417 nm 与 418 nm，较 Ref-PI 高 30 nm 左右。这可能是由于 PI 分子结构中五元杂环的引入使得其对可见光的吸收发生红移，从而在可见光区产生了明显的吸收^[13]。这一点从 PI 薄膜在 450 nm 处的透光率可以看出，例如 PI-1 与 PI-2 的 T_{450} 值分别为 49.7% 与 14.7%，较 Ref-PI (65.7%) 有较大幅度降低。

PI 薄膜的折射率测试结果如表 2 所示。可以看出，含硫杂环的引入赋予了 PI 较高的硫含量 (S_c)，因此 PI 薄膜具有较高的折射率。例如，PI-1 与 PI-2 的折射率分别为 1.7527 与 1.7490，较 ref-PI 分别高 0.0066 和 0.0029。此外，两种 PI 薄膜的双折射均小于 0.01，这主要是由于其分子结构中含有柔性硫醚链节，因此有效抑制了分子链沿着薄膜平面方向的取向，从而降低了 PI 薄膜的双折射^[14]。PI-1 与 PI-2 薄膜的光学介电常数分别为 3.38 与 3.36，均略高于 Ref-PI。

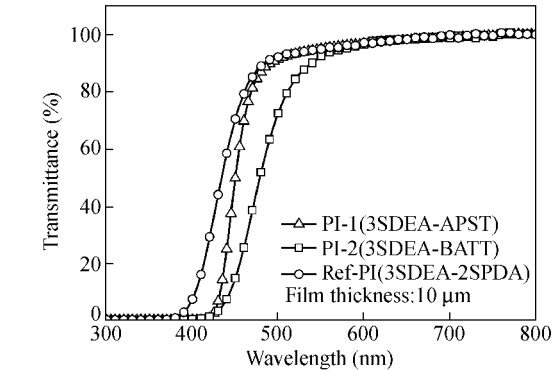


Fig. 7 UV-Vis curves of PI films

Table 2 Optical properties of PI films

PI	S_c^a (%)	λ_{cutoff}^b (nm)	T_{450}^c (%)	Refractive indices and birefringences				ϵ^e
				n_{TE}^d	n_{TM}^d	n_{av}^d	Δn^d	
PI-1	22.98	417	49.7	1.7552	1.7478	1.7527	0.0074	3.38
PI-2	22.93	418	14.7	1.7521	1.7428	1.7490	0.0093	3.36
Ref-PI ^f	19.25	384	65.7	1.7488	1.7407	1.7461	0.0081	3.35

^a Sulfur content; ^b UV cutoff wavelength; ^c Transmittance at 450 nm; ^d See section 1.2; ^e Dielectric constants estimated from n_{av} as $\epsilon = 1.1 n_{av}^2$; ^f Reference PI (3SDEA-2SPDA) with the structure shown in Ref. [7]

3 结论

分别合成了主链含有噻吩环 (APST) 以及噻二唑环 (BATT) 的芳香族二胺单体。通过与含硫二酐 3SDEA 的聚合反应制备了两种 PI。实验结果表明，五元含硫杂环的引入虽然在一定程度上降低了 PI 的耐热稳定性与光学透明性，但赋予了 PI

较高的折射率。PI-1 的折射率高达 1.7527，是目前文献报道的有机聚合物材料折射率较高的数值之一。这为将来探索有机聚合物材料的极限高折射率提供了有益的参考。

致谢 作者刘金刚感谢日本东京工业大学的上田充教授与安藤慎治教授对本工作的指导。

REFERENCES

1 Nakamura T, Fujii H, Juni N, Tsutsumi N. Opt Rev, 2006, 13: 104 ~ 110
2 Brandrup J, Immergut E H, Grulke E A, Abe A, Bloch D R. Polymer Handbook, 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 2005
3 Liu Jingang (刘金刚), Li Zhuo (李卓), Yang Haixia (杨海霞), Yang Shiyong (杨士勇). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2008, (5): 460 ~ 465
4 Matsuda T, Funae Y, Yoshida M, Yamamoto T, Takaya T. J Appl Polym Sci, 2000, 76: 50 ~ 54
5 Richard A M, Russell A G. J Macromol Sci, Pure Appl Chem, 1992, A29: 19 ~ 30
6 Liu J G, Nakamura Y, Ogura T, Shibasaki Y, Ando S, Ueda M. Chem Mater, 2008, 20: 273 ~ 281
7 Liu J G, Nakamura Y, Shibasaki Y, Ando S, Ueda M. Polym J, 2007, 39: 543 ~ 550
8 Liu J G, Nakamura Y, Shibasaki Y, Ando S, Ueda M. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2007, 45: 5606 ~ 5617
9 Liu J G, Nakamura Y, Shibasaki Y, Ando S, Ueda M. Macromolecules, 2007, 40: 4614 ~ 4620

- 10 Liu J G, Nakamura Y, Shibasaki Y, Ando S, Ueda M. *Macromolecules*, 2007, 40 : 7902 ~ 7909
- 11 Liu J G, Nakamura Y, Terraza C A, Shibasaki Y, Ando S, Ueda M. *Macromol Chem Phys*, 2008, 209 : 195 ~ 203
- 12 Matsumoto T. *J Photopolym Sci Tech*, 2001, 14 : 725 ~ 730
- 13 Ando S, Liu J G, Ueda M. *J Jpn Soc Polym Process (in Japanese)*, 2008, 3 : 170 ~ 176
- 14 Badara C, Wang Z Y. *Macromolecules*, 2004, 37 : 147 ~ 153

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SULFUR-HETEROCYCLIC-BRIDGED POLYIMIDES WITH HIGH REFRACTIVE INDEX

LIU Jingang, LI Zhuo, GAO Zhiqi, YANG Haixia, YANG Shiyong

(Laboratory of Advanced Polymer Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract A series of modified polyimides (PIs) exhibiting refractive indices higher than 1.74 were developed by the introduction of sulfur-containing moieties. First, two sulfur-heterocyclic-bridged diamines, 2, 5-bis (4-aminophenylenesulfanyl) thiophene (APST) and 2, 5-bis (4-aminophenylenesulfanyl)-1, 3, 4-thiadiazole (BATT) were synthesized. The two diamines were polymerized with a sulfur-containing dianhydride 4, 4'-[*p*-thiobis (phenylenesulfanyl)] diphthalic anhydride (3SDEA) respectively *via* a two-step polymerization procedure to afford two polyimides (PIs), PI-1 (3SDEA-APST) and PI-2 (3SDEA-BATT). The effects of the sulfur-heterocyclic structure on the properties of the PIs are investigated. It was found that the introduction of the heterocyclic structure decreased the thermal stability and the optical transparency of the PI films to some extent. The initial thermal decomposition temperatures of the PIs are 418°C for PI-1 and 466°C for PI-2. The transmittance of the PI films at 450 nm is lower than 50%. However, the sulfur-heterocyclic structure apparently increases the refractive indices of the PI films. The PIs show refractive index of 1.7527 for PI-1 and 1.7490 for PI-2. In addition, the PIs have birefringences lower than 0.01.

Keywords Polyimide, High refractive index, Thiophene, Thiadiazole, Optical transparency