

## 主链含邻位取代单元及吡啶环聚酰亚胺的合成与性能\*

黄明富<sup>1</sup> 王 丽<sup>1</sup> 沈 杰<sup>1</sup> 徐祖顺<sup>1,2</sup> 易昌凤<sup>1,2\*\*</sup>

(<sup>1</sup> 湖北大学材料科学与工程学院 <sup>2</sup> 功能材料绿色制备与应用省部共建教育部重点实验室 武汉 430062)

**摘 要** 以 *o*-羟基苯乙酮、对氯硝基苯和苯甲醛为原料,通过亲核取代反应、改进的 Chichibabin 反应以及水合肼催化还原合成了一种新型含邻位取代单元及吡啶环的芳香二胺 4-苯基-2,6-双[3-(4-氨基苯氧基)苯基]吡啶(*o,p*-PAPP).以 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂,将 *o,p*-PAPP 分别与 3,3',4,4'-二苯醚四羧酸二酐(ODPA)、2,2-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐(BPADA)、3,3',4,4'-二苯酮四甲酸二酐(BTDA)及均苯四甲酸二酐(PMDA)通过常规的两步法,合成了 4 种聚酰亚胺.用 FTIR、DSC、TGA、XRD、溶解性测试、UV-Vis 和荧光光谱对聚合物的结构和性能进行了表征. FTIR 结果表明,所得的聚合物在 1780,1720 和 1380  $\text{cm}^{-1}$  左右出现了聚酰亚胺的特征吸收峰.实验所得的 PI 能很好地溶解于常见有机溶剂(如 DMF,DMAC,DMSO,NMP,THF, $\text{CHCl}_3$ ),在氮气氛围中,PI 的 10% 失重温度( $T_{10}$ )为 444.2 ~ 467.5 $^{\circ}\text{C}$ ,800 $^{\circ}\text{C}$  时的残余质量( $R_w$ )为 49.6% ~ 58.3%.同时 PI 分子主链中的吡啶环结构使其具有良好的紫外光吸收性能,经 HCl 质子化后,在 460 nm 附近出现非常强的荧光发射峰.

**关键词** 聚酰亚胺,二胺,荧光,吡啶,设计

芳香族聚酰亚胺(PI)是指主链上含有酰亚胺环的一类高性能聚合物,因其具有突出的耐高温性能、优异的机械性能、良好的介电及绝缘性能等,广泛应用于航空航天、汽车工业、大规模集成电路及微电子等高新技术领域<sup>[1-6]</sup>.最近,研究者将注意力转向  $\pi$ -共轭 PI,特别是含有吡啶环及其衍生物的 PI 引起更多注意,这是因为吡啶 *N* 原子的一个  $\text{sp}^2$  杂化轨道上有一对未共享的电子对,使其成为一类缺乏电子的芳香杂环,所以含吡啶环的聚合物能增加电子亲和性从而改善电子转移性能,并借助吡啶环上 *N* 原子的质子化还可能赋予这种材料良好的光电性能,其中多取代吡啶衍生物还具有良好的荧光活性<sup>[7]</sup>,他们这些独特的发光性能和电子性能使他们在有机光致发光材料、光电子学和光子学领域具有潜在的应用<sup>[8-12]</sup>.Liaw 等合成了一些聚合物主链含吡啶环的共轭 PI 同时这些材料展示出较好的光电性能<sup>[7-13]</sup>.然而,这些材料依然有些不足,其中较差的溶解性使他们的进一步应用受到很大的限制,因此获得可溶性的含吡啶环 PI 显得尤为迫切.

为了克服 PI 溶解性的限制,研究者做了很多努力,如在聚合物主链中引入柔性的结构单

元<sup>[14]</sup>、大体积单元及大体积取代单元<sup>[15]</sup>、扭曲的非平面结构和螺旋结构<sup>[16]</sup>.此外,通过将不对称的结构(如邻位取代单元)引入聚合物的主链中可以改善溶解性,这是因为邻位取代单元可以破坏聚合物链的有序堆积,破坏其规整性,降低分子链间的相互作用,从而提高溶解性<sup>[17-20]</sup>.综上所述,我们将柔性的醚键、不对称的邻位取代单元、以及苯侧基引入到聚合物的主链中可能获得一种可溶性的含吡啶环 PI.

本文合成了含吡啶环的芳香二胺单体 4-苯基-2,6-双[3-(4-氨基苯氧基)苯基]吡啶(*o,p*-PAPP),并将其与二酐单体通过两步法制备了含吡啶环 PI.在测试表征所得 PI 的结构和溶解性能以及耐热性能后,进一步通过 UV-Vis 和荧光光谱研究了它们的光学性能.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与药品

*o*-羟基苯乙酮(GR),对氯硝基苯(AR)和 Pd/C(5%)购于阿拉丁试剂(中国)有限公司.3,3',4,4'-二苯醚四羧酸二酐(ODPA),99.2%,2,2-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐

\* 2011-10-08 收稿,2011-11-17 修稿;“十一五”国家科技重点支持计划(项目号 2008BAC32B03)项目资助;\*\* 通讯联系人,E-mail: changfengyi@hubu.edu.cn

(BPADA), 99.9%, 均购自上海市合成树脂研究所; 3,3',4,4'-二苯酮四甲酸二酐 (BTDA), 购于 Alfa Aesar (USA); 均苯四甲酸二酐 (PMDA), 国药集团化学试剂有限公司; 以上 4 种二酐使用前经 100℃ 真空干燥 24 h. 无水碳酸钾 (AR), 苯甲醛 (AR), 乙酸铵 (AR), 无水乙醇 (AR), 甲苯 (AR), 吡啶 (AR), 冰乙酸 (AR), 水合肼 (85%), (AR), *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF), (AR), 乙酸酐 (AR), 均购于国药集团化学试剂有限公司; DMF 和甲苯使用前, 经 CaH<sub>2</sub> 回流 24 h 后减压蒸馏.

## 1.2 二胺单体的合成

### 1.2.1 4-苯基-2,6-双(3-羟基苯基)吡啶 (*o*-PHPP) 的合成

将 27.23 g (0.2 mol) *o*-羟基苯乙酮, 10.62 g (0.1 mol) 苯甲醛, 100.20 g (1.3 mol) 乙酸铵和 200 mL 冰乙酸加入到装有 N<sub>2</sub> 入口并带有机械搅拌棒和回流冷凝装置的 500 mL 三颈烧瓶中, 加热至回流, 反应 6 h 后, 趁热向反应后的混合物中加入 200 mL 50% 的乙酸, 加热至 60℃, 搅拌 12 h, 趁热过滤并用热水洗涤, 于 80℃ 在真空中干燥, 得到 12.36 g 浅黄色粉末 *o*-PHPP, 产率 36.4%, 熔点 266.0℃ (DSC 测定, 升温速率 20 K/min).

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3442, 1413, 1217 (O—H), 3027 (C—H), 1602, 1544, 1486 (C=C), 875 (C—N). <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 8.17 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 8.10 (s, 2H), 7.97 (d, *J* = 6.6 Hz, 2H), 7.32 ~ 7.29 (m, 2H), 7.13 ~ 7.10 (m, 1H), 7.06 ~ 7.05 (m, 2H), 6.98 ~ 6.97 (m, 2H), 6.93 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 6.45 (s, 2H). 元素分析, 计算值 C<sub>23</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H<sub>17</sub>: C 81.40%, H 5.05%, N 4.13%; 实测值: C 81.16%, H 5.18%, N 4.07%.

### 1.2.2 4-苯基-2,6-双[2-(4-硝基苯氧基)苯基]吡啶 (*o,p*-PNPP) 的合成

在装有 N<sub>2</sub> 入口的 250 mL 三颈圆底烧瓶中, 加入 11.03 g (0.0325 mol) *o*-PHPP 和 8.29 g (0.06 mol) 无水碳酸钾, 再加入 32.5 mL DMF 和 13 mL 甲苯, 混合物在 140℃ 用迪安-斯脱克分水器回流分水 6 h, 除掉体系中的少量水, 蒸除甲苯后, 冷却至 60℃, 再加入 10.24 g (0.065 mol) 对氯硝基苯, 然后升温至 120℃, 搅拌 12 h 停止加热, 冷却至室温后将其倒入到 500 mL 乙醇-水 (体积比 1:9) 混合物中, 得到棕色沉淀, 将沉淀

物过滤并用水洗, 最后用乙醇重结晶后于 80℃ 在真空中干燥, 得到 17.35 g 浅黄色晶体 *o,p*-PNPP, 产率 85.2%, 熔点 204.6℃ (DSC 测定, 升温速率 20 K/min).

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3107, 3050 (C—H), 1590 (C=C), 1250 (C—O—C), 1340 (—NO<sub>2</sub>), 847 (C—N). <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 8.17 (d, *J* = 9.6 Hz, 4H), 8.05 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.80 (s, 2H), 7.36 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.18 ~ 6.97 (m, 7H), 6.85 (d, *J* = 7.2 Hz, 4H), 6.80 ~ 6.74 (m, 2H). 元素分析, 计算值 C<sub>35</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>H<sub>23</sub>: C 72.28%, H 3.98%, N 7.23%; 实测值: C 72.06%, H 4.12%, N 7.16%.

### 1.2.3 4-苯基-2,6-双[2-(4-胺基苯氧基)苯基]吡啶 (*o,p*-PAPP) 的合成

将 11.63 g (0.02 mol) *o,p*-PNPP, 0.8 g Pd/C (5%) 和 200 mL 无水乙醇加入到装有恒压滴液漏斗和回流冷凝装置的 300 mL 三颈烧瓶中, 搅拌加热到回流温度以后, 滴加 20 mL 水合肼, 约 2 h 滴加完, 滴加完毕后回流 24 h, 然后趁热过滤, 将滤液浓缩后有白色沉淀析出, 抽滤后用乙醇重结晶, 将产物研碎后于 40℃ 在真空中干燥, 得到 9.64 g 白色粉末 *o,p*-PAPP, 产率 92.4%, 熔点 299.4℃ (DSC 测定, 升温速率 20 K/min).

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3372, 3212 (N—H), 3028 (C—H), 1594, 1505 (C=C), 1224 (C—O—C). <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 8.23 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, H5), 7.82 (s, 2H, H4), 7.39 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H, H3), 7.38 ~ 7.10 (m, 6H, H2, H6, H7), 7.10 ~ 6.92 (m, 3H, H1, H8), 6.70 (d, *J* = 9.0 Hz, 4H, H9), 6.52 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H, H10), 4.94 (s, 4H, —NH<sub>2</sub>). 元素分析, 计算值 C<sub>35</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>H<sub>27</sub>: C 80.59%, H 5.22%, N 8.06%; 实测值: C 80.39%, H 5.26%, N 7.97%.

## 1.3 聚合物的合成

### 1.3.1 聚酰胺酸 (PAA) 的合成

在配有氮气导管的 50 mL 二口瓶中, 将 2.0 mmol 二胺单体于搅拌下溶解在约 8.0 mL 的 DMF 中, 在氮气环境中将混合均匀的 2.0 mmol 二酐于 0.5 h 内分批加入至上述溶液中, 加完后于室温下继续搅拌 24 h 即可形成黏稠的聚酰胺酸 (PAA) 溶液.

### 1.3.2 热亚胺化制备 PI 膜

将上述 PAA 的 DMF 溶液滴加到带有硅胶边框的玻璃板上,平放于干燥箱内,在 120℃ 加热 10 h 除去溶剂后,然后在 150℃、200℃、250℃ 和 300℃ 分别加热 2 h,最后取出玻璃板冷却至室温,并用热水将薄膜从玻璃板上浸泡下来,得到 PI 薄膜。

### 1.3.3 化学亚胺化制备 PI 树脂粉末

在上述 PAA 溶液中滴加 3.0 mL 乙酸酐/吡啶(体积比 2/1)的混合物,室温搅拌 10 h 以后,升温至 60℃,继续搅拌 8 h,冷却至室温,将此溶液倒入 400 mL 水和乙醇的混合溶剂中即可得絮状沉淀,抽滤并用乙醇充分洗涤后,80℃ 真空干燥,得到 PI 树脂。

### 1.4 测试与表征

FTIR 由美国 Perkin-Elmer 公司 Spectrum One 型傅立叶红外光谱仪测定;元素分析由德国 ELEMENTAR 公司生产的元素分析仪(Vario EL III)测定;<sup>1</sup>H-NMR 谱由美国 Varian 公司 INVOA-600 型核磁共振仪测得,TMS 为内标,DMSO-d<sub>6</sub> 为溶剂;特性黏数是以 DMF 为溶剂,在(30 ± 0.1)℃ 下采用乌氏黏度计(毛细管内径为 0.7 ~ 0.8 mm)测定;溶解性能是由 10 mg 样品在 1 mL 溶剂中于室温下测得;XRD 采用日本理学电机株

式会社 D/MAX-III C 型 X 射线衍射仪测定,采用 Cu-Kα 靶(入射波长 λ = 0.15406 nm),管电压 35 kV,管电流 25 mA,以连续扫描方式采样,扫描速度为 15 (°)/min,扫描角度 2θ 的范围从 2° ~ 80°;DSC 采用美国 Perkin-Elmer DSC-7 型差示扫描量热仪测定,N<sub>2</sub> 保护,升温速率为 20 K/min;TGA 采用德国 NETZSCH 公司 STA-449C 型热分析仪测定,升温速率为 10 K/min,流动介质为 N<sub>2</sub>;紫外-可见光光谱(UV-Vis)采用 Perkin Elmer 公司的 λ-17 型紫外-可见光光谱仪测定,以 THF 为溶剂和参比液,溶液浓度为 10<sup>-4</sup> g/mL,扫描范围 200 ~ 450 nm;荧光光谱则采用 Shimadzu 公司的 RF-540 型荧光光谱仪测定,以 THF 为溶剂,溶液浓度为 10<sup>-4</sup> g/mL,激发波长为 360 nm,扫描范围 300 ~ 650 nm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单体的合成与表征

二胺单体 *o,p*-PAPP 通过三步反应得到。如图 1 所示,首先是以 *o*-羟基苯乙酮和苯甲醛为原料,通过改进的 Chichibabin 反应制备中间化合物 *o*-PHPP,然后将得到的化合物 *o*-PHPP 和对氯硝基苯在 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 存在下的亲核取代反应得到二硝基化合物 *o,p*-PNPP,最后用 Pd/C 和水合肼将 *o,p*-

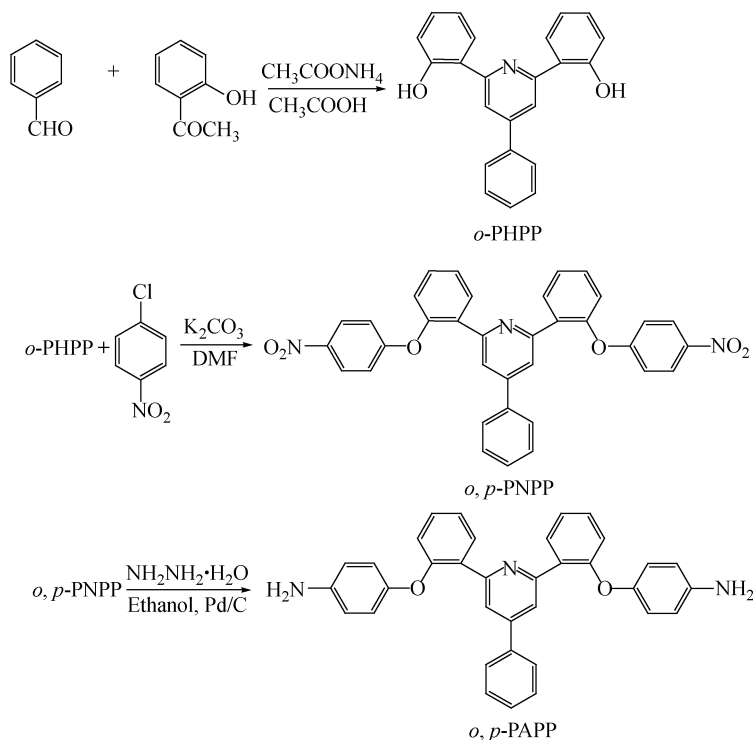


Fig. 1 Synthesis of the diamine monomer *o,p*-PAPP

PNPP 进行还原, 得到二胺单体 *o, p*-PAPP. 用 FTIR (图 2)、 $^1\text{H-NMR}$  (图 3) 和元素分析对 *o*-PHPP、*o, p*-PNPP、*o, p*-PAPP 的结构进行表征. 在 1530 和 1344  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰应为 *o*-PHPP、*o, p*-PNPP 的硝基特征吸收峰, 而在 *o, p*-PAPP 的 FTIR 中这些特征峰基本消失并在 3458 和 3369  $\text{cm}^{-1}$  出现了典型的 N—H 伸缩振动.  $^1\text{H-NMR}$  图谱中化学位移为 4.9 应为 *o, p*-PAPP 氨基上的质子, 结合元素分析的结果说明已合成了二胺单体 *o, p*-PAPP.

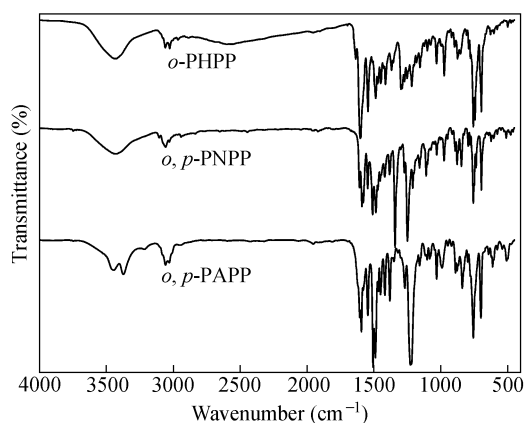


Fig. 2 FTIR spectra of *o*-PHPP, *o, p*-PNPP and *o, p*-PAPP

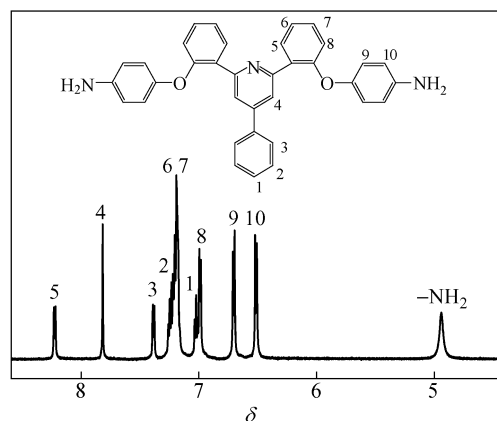


Fig. 3  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of *o, p*-PAPP

## 2.2 聚合物的合成与表征

将二胺和二酐通过两步法缩聚合成聚酰亚胺 (PI), 如图 4 所示. 以 *o, p*-PAPP 与二酐 (摩尔比为 1/1) 反应首先制得 PAA, 然后通过热亚胺化或化学亚胺化得到 PI (4a~4d). 如表 1 所示, PAA 和化学亚胺化所得 PI 的产率较高 (分别为 95%~98%、94%~98%), 其特性黏数 ( $[\eta]$ ) 分别为 0.59~0.73、0.52~0.63  $\text{dL/g}$ , 说明所得聚合物的分子量较高, 适于成膜.

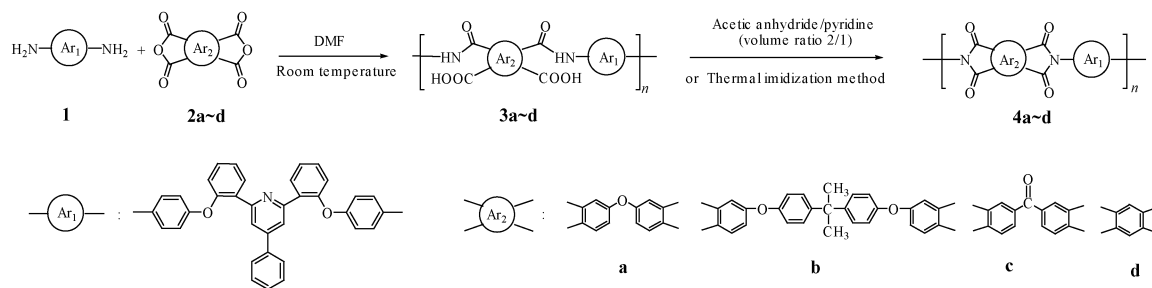


Fig. 4 Synthesis of the polyimides

**Table 1** Yields and inherent viscosities of poly(amic acid)s and polyimides

Polymer	Yields (%)		$\eta_{\text{inh}}$ (dL/g)	
	PAA	PI	PAA	PI
4a	98	97	0.71	0.61
4b	95	94	0.63	0.55
4c	96	98	0.73	0.63
4d	97	95	0.59	0.52

化学亚胺化制备的 4 种 PI 树脂粉末的 FTIR 图谱如图 5 所示, 4 种 PI 在 1780、1720、745  $\text{cm}^{-1}$  附近应为 C=O 的不对称伸缩振动、对称伸缩振动及面外弯曲振动引起的吸收峰, 1380  $\text{cm}^{-1}$  附近有非常强的吸收峰, 应归属于 PI 分子中酰亚胺基

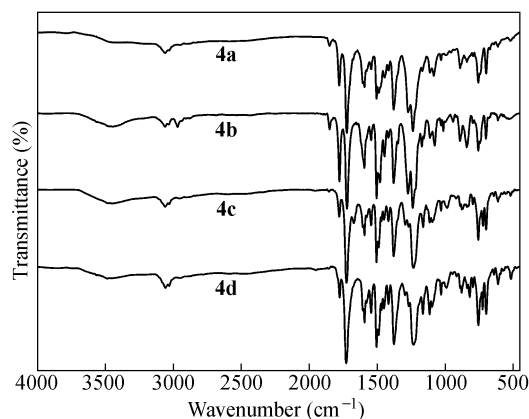


Fig. 5 FTIR spectra of the polyimides

团 C—N 伸缩振动,  $1240\text{ cm}^{-1}$  为醚键吸收峰,  $1500\text{ cm}^{-1}$  附近应归属为苯环的振动吸收峰, 这些峰为芳香 PI 的特征吸收峰. 由此可以证明已得到预期的聚合物.

### 2.3 聚合物的性能

#### 2.3.1 聚合物的溶解性

化学亚胺化所得的 PI 的溶解性能如表 2 所示. 在室温下, 4 种 PI 在常见有机溶剂 (如 *m*-

cresol, DMF, DMAc, DMSO, NMP) 中都具有较好的溶解性, 同时 PI 还能溶于低沸点溶剂 (如 THF、 $\text{CHCl}_3$ ), 在加热时能溶于甲苯, 这主要是因为 PI 主链含有大量的醚键, 增加了聚合物主链的柔顺性, 而苯侧基和邻位单元结构引入聚合物主链中, 破坏聚合物的规整性, 增加了 PI 主链间的间距, 降低分子链间的相互作用, 从而降低了其结晶性能, 因而具有较好的溶解性能.

Table 2 Solubility of polyimides in different organic solvents (25°C)

Polymer	Organic solvents								
	<i>m</i> -Cresol	DMF	DMAc	DMSO	NMP	THF	$\text{CHCl}_3$	Toluene	Ethanol
4a	++ <sup>a</sup>	++	++	++	++	++	++	++	— <sup>c</sup>
4b	++	++	++	++	++	++	++	++	—
4c	++	++	++	++	++	++	++	+ <sup>b</sup>	—
4d	++	++	++	++	++	++	++	+	—

<sup>a</sup> ++: Soluble, meaning completely dissolved in the solvent within 1 h at room temperature; <sup>b</sup> +: Soluble, meaning completely dissolved in the solvent at 80°C; <sup>c</sup> —: Insoluble, meaning not dissolved in the solvent

#### 2.3.2 聚合物的 XRD 图谱分析

用 X 射线衍射 (XRD) 研究了聚合物的结晶形态. 化学亚胺化所得 4 种 PI 的 XRD 图谱见图 6, 从图中可以看出, 聚合物的衍射峰比较钝, 说明所合成的 PI 结晶度较低, 这主要是由于醚键、苯侧基、邻位取代等结构引入聚合物主链, 增加分子链的柔顺性, 且破坏了聚合物主链的规整性, 增加了 PI 主链间的间距, 减小了结晶倾向. 通常, 非晶聚合物比它们的结晶同类物有更低的软化温度和更高的溶解度, 所以聚合物有较好的溶解性 (表 1).

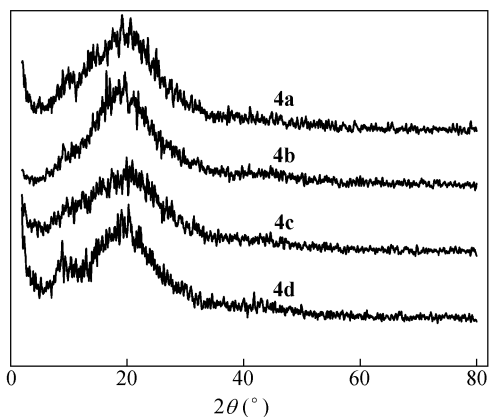


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of the polyimides

#### 2.3.3 聚合物的热性能

利用 DSC 和 TGA 对聚合物的热性能进行了研究. 表 3 所示, 氮气氛围中, 化学亚胺化所得 PI 的

玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 为  $162.2 \sim 195.2^\circ\text{C}$ . 热亚胺化所得 PI 膜的 TGA 曲线见图 7, 氮气氛围中, 4 种 PI 膜的 TGA 曲线在  $400^\circ\text{C}$  以前基本保持一条水平直线, 说明 PI 膜的酰亚胺化反应进行的非常完全, 这与 FTIR 的分析结果一致. 此后四者均出现不同程度的热失重, 由表 3 可知, 所得 PI 的起始分解温度 ( $T_d$ ) 为  $399.2 \sim 430.6^\circ\text{C}$ , 5% 失重温度 ( $T_5$ ) 和 10% 失重温度 ( $T_{10}$ ) 分别为  $413.6 \sim 433.7^\circ\text{C}$  和  $444.2 \sim 467.5^\circ\text{C}$ . PI 的耐热性比常见 PI 稍微有所下降, 说明我们在改善溶解性同时一定程度上使得热性能有所降低, 这应当是聚合物主链规整性产生了一定影响, 但 TGA 结果表明这种含吡啶环 PI 的热稳定性优良, 并且它们在  $800^\circ\text{C}$  时的残余质量 ( $R_w$ ) 为  $49.6\% \sim 58.3\%$ , 作

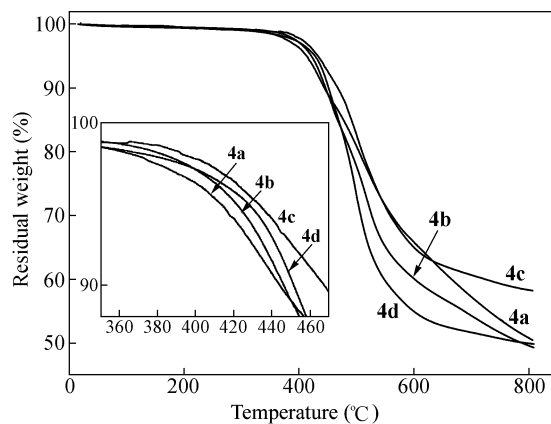


Fig. 7 TGA curves of the polyimide films

为耐高温聚合物材料有着极为广泛的应用前景.

**Table 3** Thermal properties and water uptake of the polyimide films

Polymer	Thermal properties				
	$T_g$ (°C)	$T_d$ (°C)	$T_5$ (°C)	$T_{10}$ (°C)	$R_w$ (%)
<b>4a</b>	170.5	399.2	413.6	444.2	50.8
<b>4b</b>	162.2	410.4	421.8	446.5	49.6
<b>4c</b>	182.4	430.6	433.7	467.5	58.3
<b>4d</b>	195.2	424.1	428.4	451.6	50.0

### 2.3.4 聚合物的光学性能

图 8 是 PI (**4a**) 在 THF 溶液中 ( $10^{-4}$  g/mL) 以及经 HCl 处理后的 UV-Vis 图谱. 由图 8 可知, 聚合物在 200 ~ 360 nm 出现不同程度吸收峰, 在 260 nm 处出现的最大吸收峰应为苯环和吡啶环上的  $\pi \rightarrow \pi^*$  跃迁以及酰亚胺的  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁重叠所致, 而 315 nm 出现的吸收峰应为吡啶环上的  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁所致. 同时, PI 经不同浓度的 HCl 处理后的 UV-Vis 谱图出现了极大的变化, 在 260 及 315 nm 附近的吡啶环  $\pi \rightarrow \pi^*$  和  $n \rightarrow \pi^*$  跃迁峰随着 HCl 浓度的增加显著减弱. 这是因为 HCl 加入到聚合物的 THF 溶液中后与吡啶环上含有孤电子对的 N 作用, 使其质子化.

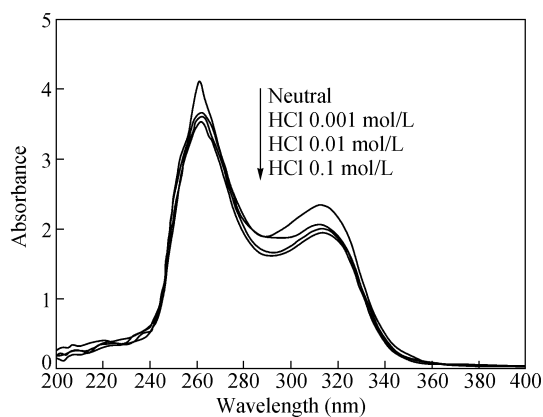


Fig. 8 UV-Vis spectra of the polyimide **4a**

图 9(a)、图 9(b) 分别是 PI (**4a**) 在 THF 溶液中 ( $10^{-4}$  g/mL) 以及经 HCl 处理后的荧光图谱以及在 0.1 mol/L HCl 处理之后经 NaOH 处理的荧光图谱. 由图 9(a) 可知, 在波长为 440 nm 的激发下, 聚合物在 460 nm 附近出现了蓝色荧光发射峰. 在图 9(b) 中, 聚合物在 0.1 mol/L HCl 处理之后经 0.2 mol/L NaOH 处理后, 在波长为 440 nm 的激发下, 聚合物在 460 nm 附近出现了极其微弱的荧光发射峰. 而在非极性溶剂中, 含吡啶环有机物的荧光一般很弱, 在被酸性介质质子化后, 其荧光将由弱变强<sup>[21]</sup>. 因此, 我们认为在未加 HCl 处

理的 PI 聚合物出现的强荧光发射峰, 是由于 PI 树脂在经化学亚胺化时吡啶环上极性的 N 原子被乙酸酐水解的乙酸部分质子化所导致的<sup>[7-13]</sup>. 在波长为 440 nm 的激发下, PI 经不同浓度 HCl 处理后的荧光发射峰均出现了不同程度的增强, 以及 PI 在 0.1 mol/L HCl 处理之后经不同浓度 NaOH 处理后的荧光发射峰均出现了不同程度的减弱, 这是因为 HCl 与吡啶环上极性的 N 原子发生质子化反应有关. 由紫外和荧光特性可知, 这种含吡啶环聚酰亚胺在有机光致发光等光电材料领域具有极大的应用前景.

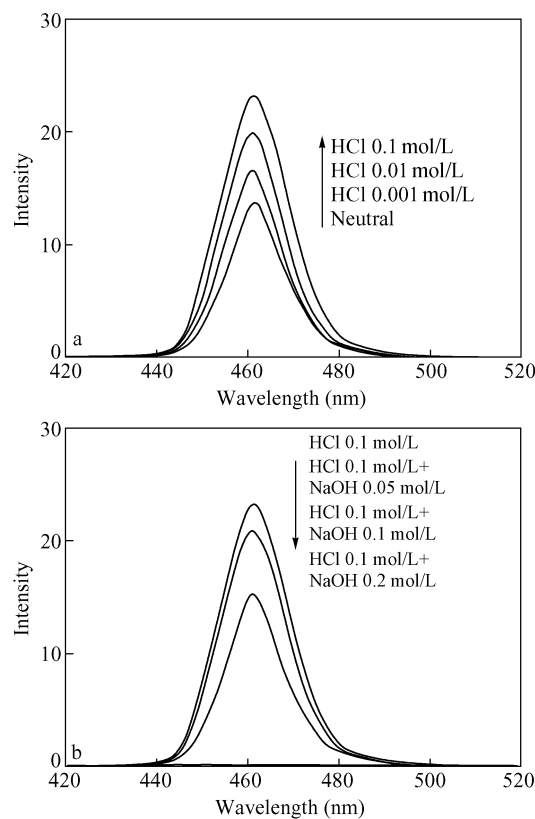


Fig. 9 Fluorescence spectroscopy of the polyimide

## 3 结论

利用自己合成的含吡啶环二胺单体 4-苯基-2,6-双[2-(4-氨基苯氧基)苯基]吡啶 (*o*, *p*-PAPP) 同二酐共缩聚得到 4 种含吡啶环聚酰亚胺 (PI). 经研究发现, 由于醚链、苯侧基、邻位单元结构的引入, 使得聚合物在常见有机溶剂 (如 *m*-cresol, DMF, DMAc, DMSO, NMP) 有非常好的溶解性. 在氮气氛围中, PI 的 10% 失重温度 ( $T_{10}$ ) 为 444.2 ~ 467.5 °C, 800 °C 时的残余质量 ( $R_w$ ) 为 49.6% ~ 58.3%. PI 分子主链中的吡啶环结构使

其具有良好的紫外光吸收性能,同时聚合物在经 HCl 质子化后,在 460 nm 附近出现非常强的蓝色荧光发射峰且强度也随之增强. 这些表明材料具有较为优良的综合性能,使其作为耐高温材料在微电子、光电产业中具有潜在的应用.

## REFERENCES

- 1 Ghosh M K, Mittal K L. *Polyimides; Fundamentals and Applications*. New York; Marcel Dekker, 1996. 1 ~ 6
- 2 Ding Mengxian (丁孟贤). *Polyimides; Chemistry, Relationship between Structure and Properties Materials (聚酰亚胺——化学、结构与性能的关系及材料)*. Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 2006. 224 ~ 246
- 3 Li Q T, Xu Z S, Yi C F. *J Appl Polym Sci*, 2008, 107: 797 ~ 802
- 4 Liu Cheng (刘程), Lin Encheng (蔺恩成), Wang Jinyan (王锦艳), Zong Lishuai (宗立率), Jian Xigao (蹇锡高). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2011, (5): 560 ~ 566
- 5 Lu Yunhua (鲁云华), Gao Yanling (高艳玲), Li Wei (李伟), Wang Yongfei (王永飞), Hu Zhizhi (胡知之). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2010, (1): 120 ~ 124
- 6 Meng Qinghui (孟庆辉), Gu Aijuan (顾媛娟), Liang Guozheng (梁国正), Yuan Li (袁莉). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2010, (10): 1245 ~ 1252
- 7 Yan S, Chen W, Yang X, Chen C, Huang M, Xu Z, Yeung K W. K, Yi C. *Polym Bull*, 2011, 66: 1191 ~ 1206
- 8 Chen Wenqiu (陈文球), Chen Chuan (陈川), Yan Shanyin (颜善银), Yang Xiaojin (杨小进), Yi Changfeng (易昌凤), Xu Zushun (徐祖顺). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2010, (11): 1313 ~ 1319
- 9 Liaw D J, Wang K L, Chang F C. *Macromolecules*, 2007, 40: 3568 ~ 3574
- 10 Liaw D J, Wang K L, Chang F C, Lee K R, Lai J Y. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2007, 45: 2367 ~ 2374
- 11 Wang K L, Liou W T, Liaw D J, Chen W T. *Dyes Pigm*, 2008, 78: 93 ~ 100
- 12 Wang K L, Liou W T, Liaw D J, Huang S T. *Polymer*, 2008, 49: 1538 ~ 1546
- 13 Liaw D J, Wang K L, Pujari S P, Huang Y C, Tao B C, Chen M H, Lee K R, Lai J Y. *Dyes Pigm*, 2009, 82: 109 ~ 117
- 14 Yang Haixia (杨海霞), Liu Jingang (刘金刚), Li Yanfeng (李彦峰), Fan Li n (范琳), Yang Shiyong (杨士勇). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2006, (3): 489 ~ 495
- 15 Yang C P, Su Y Y, Wen S J, Hsiao S H. *Polymer*, 2006, 47: 7021 ~ 7033
- 16 Li J, Kato J, Kudo K, Shiraishi S. *Macromol Chem Phys*, 2000, 201: 2289 ~ 2297
- 17 Abbas S, Ebrahim A L, Ali J, Fariborz A. *Eur Polym J*, 2009, 45: 1599 ~ 1606
- 18 Wei H B, Fang X Z, Han Y, Hu B L, Yan Q. *Eur Polym J*, 2010, 46: 246 ~ 253
- 19 Zhong Ming (钟鸣), Xu Ling (徐玲), Song Caisheng (宋才生), Dai Runying (戴润英), Huang Hong (黄红). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2008, (6): 616 ~ 620
- 20 Eastmond G C, Paprotny J. *Polymer*, 2004, 45: 1073 ~ 1078
- 21 Xu Jingou (许金钧), Wang Zunben (王尊本). *Fluorimetry-Third Edition (荧光分析法-第三版)*. Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 2006. 1 ~ 33

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYIMIDE CONTAINING ORTHO-LINKED UNITS AND PYRIDINE MOIETIES

Ming-fu Huang<sup>1</sup>, Li Wang<sup>1</sup>, Jie Shen<sup>1</sup>, Zu-shun Xu<sup>1,2</sup>, Chang-feng Yi<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> College of Materials Science and Engineering, Hubei University;

<sup>2</sup> Ministry of Education Key Laboratory for the Green Preparation and Application of Functional Materials, Wuhan 430062)

**Abstract** A novel pyridine-containing aromatic diamine monomer, 4-[4-phenyl]-2,6-bis[4-(2-aminophenoxy)phenyl]pyridine (*p, o*-PAPP) was successfully synthesized respectively by nucleophilic substitution reaction, modified Chichibabin reaction and catalytic reduction with hydrazine monohydrate, 2-hydroxyacetophenone and benzaldehyde. The aromatic diamine was employed to prepare a series of pyridine-containing polyimides by polycondensation with various aromatic dianhydrides in *N, N*-dimethylformamide (DMF) via the conventional two-step method. The inherent viscosities of the resulting poly(amic acid)s (PAAs) and polyimides (PIs) were in the range of 0.59 ~ 0.73 and 0.52 ~ 0.63 dL/g, respectively. The structure and performance of polymers were characterized by FTIR, solubility testing, DSC, XRD, TGA, UV-Vis and fluorescence spectroscopy. The results showed that there were characteristic peaks of polyimide around 1780, 1720 and 1380 cm<sup>-1</sup> in the FTIR spectra. The obtained PIs exhibited high solubility in common organic solvents, such as *m*-cresol, DMF, *N, N*-dimethylacetamide (DMAc), dimethylsulfoxide (DMSO), *N*-methylpyrrolidone (NMP), tetrahydrofuran (THF) and chloroform (CHCl<sub>3</sub>). Meanwhile, flexible PI films were obtained, which had excellent thermal stability with the glass transition temperature ( $T_g$ ) of 162.2 ~ 195.2°C and the temperature at 10% weight loss of 444.2 ~ 467.5°C in nitrogen atmosphere. The protonated polymer showed UV-Vis absorption in the region 200 ~ 360 nm and displayed strong fluorescence intensity (460 nm) in THF solution.

**Keywords** Polyimide, Diamine, Fluorescence, Pyridine, Design