

一种含酚酞结构聚酰亚胺的合成及性能表征^{*}

郭妙才^{1**} 李松年² 王晓工³ 刘 刚¹ 益小苏¹

(¹北京航空材料研究院 先进复合材料重点实验室 北京 100095)

(²第二炮兵装备研究院 北京 100085) (³清华大学化工系高分子研究所 北京 100084)

摘 要 通过酚酞的硝化和还原,得到了一种新型的含酞结构和酚羟基的二胺单体,通过二胺和4,4'-六氟亚异丙基二(邻苯二甲酸酐)(6FDA)缩聚并高温亚胺化,得到了相应的含酚羟基聚酰亚胺 PI-HP. 利用¹H-NMR、FTIR、GPC 及热分析表征了 PI-HP 的结构和热性能,利用紫外-可见光谱表征了其透明性. 结果表明,PI-HP 在部分极性有机溶剂中如 DMF、THF、丙酮中具有良好的溶解性,具有较高的热稳定性并在可见光区域具有较好的透明性,其含羟基可进一步修饰用于制备各种功能材料.

关键词 聚酰亚胺, 酚酞, 热稳定性, 透明性

聚酰亚胺(PI)是一类分子主链上含有酰亚胺环的高分子材料,这类材料相对于其他聚合物具有突出的耐热性而受到广泛关注,除此以外,聚酰亚胺还具有优越的机械、介电、绝缘、耐辐射、耐腐蚀等性能,在薄膜、黏合剂、涂料、层压复合材料、模塑料和电子封装等领域得到了广泛的应用. 尤其在电子领域,聚酰亚胺因为具有高热稳定性、高的电阻率和击穿电压,通常作为保护材料用在集成电路板、薄膜多层电子包装材料上^[1,2].

近几年来,随着科技的不断进步,对同时具备含酚羟基高透明性高热稳定可进一步修饰的聚酰亚胺有了进一步的需求. 比如聚酰亚胺纳米孔材料^[3]、二阶非线性光学材料^[4,5]、液晶显示器用光定向层和聚酰亚胺光刻胶^[6-9]等,往往需要通过制备相应含酚羟基的聚酰亚胺,然后经过进一步官能化得到. 这些用于光电器件的聚酰亚胺还对材料自身的透明性提出了很高的要求,但由于聚酰亚胺材料自身存在着较强的共轭效应,导致对可见光区域有吸收,设计和合成新型的高透明聚酰亚胺往往都采用高含氟的聚酰亚胺,或者和无机纳米粒子杂化,但前者价格高昂,后者则存在分散性问题^[10-14]. 含羟基的聚酰亚胺可以由多种途径进行交联得到具有更优异热性能的聚酰亚胺,含羟基的结构对基板表面也具有较好的黏结性,对纳米粒子也有较好的包覆作用,并易与界面形成化学键或氢键从而促进对纳米粒子的分散作

用^[15,16].

酞结构即为三苯甲醇邻苯甲酸内酯结构,这种结构含有较多的苯环,具有较高的热稳定性,其热分解温度一般在 500℃ 左右. 由于芳香内酯的存在,其相对于三苯甲烷结构具有更大的键旋转位垒,因此具有较高的玻璃化转变温度. 由于侧挂的芳杂环结构降低了链堆叠密度,还有内酯结构的存在使得含酞结构的聚合物往往还具有较好的溶解性. 酞结构的侧挂的芳杂环结构还破坏了分子链的规整性,连接主链的叔碳原子破坏了分子的共轭结构,因此相对于纯芳香或者芳醚结构的 PI 可能还具有较好的光透明性. 酚酞又是一种大规模生产的工业化产品,价格低廉. 因此含酞结构的聚合物备受关注,如酚酞改性的聚醚酮(PEK-C)、酚酞改性的聚醚砜(PES-C)均已作为高性能工程塑料实现工业化生产,并广泛用于航空、航天等高端领域,这些材料由于存在酞结构,玻璃化转变温度相对于聚醚酮和聚醚砜有大幅度提高并且热分解温度能保持,如 PES-C 的 T_g 达到了 255℃ 并且能溶解于 THF、DMF 等常见的溶剂^[17,18]. 含酞结构的聚酰亚胺也有一些文献报道,但都集中于一类含有酞及其衍生结构酞内酰胺的不含酚羟基的聚醚酰亚胺的合成和热性能研究,这类聚醚酰亚胺热性能优异,尽管分子主链含柔性的醚键, T_g 仍然可达 295 ~ 305℃^[19,20].

基于以上材料的特点及应用前景,本文合成

^{*} 2011-05-30 收稿,2011-07-06 修稿;国家重点基础研究发展计划(973 项目,项目号 2010CB631100)资助;** 通讯联系人, E-mail: guomiaocai@gmail.com

了一种新型的二胺单体 3,3'-二氨基酚酞,通过二胺单体和六氟二酞反应,得到含有新型的含酞结构和酚羟基的聚酰亚胺 PI-HP,这种聚酰亚胺材料具有较高的热稳定性、在极性有机溶剂中具有较好的溶解性和在可见光区域较好的透明性,并且含有酚羟基可进一步用于合成各种功能材料。

1 实验部分

1.1 原料及处理

实验中涉及的原料二酞单体 4,4'-六氟亚异丙基二(邻苯二甲酸酞)(6FDA)购自北京百灵威

化学公司,3,3'-二氨基-4,4'-联苯二酚购自 Tokyo KASEI 有机化学试剂公司,其它试剂如酚酞、浓硝酸(63%)、丙酮、甲苯、DMF 等购自北京化学试剂公司。无水 DMAc 等无水试剂通过常规方法提纯得到干燥试剂后再使用,其他试剂若不作说明,则在购买后直接使用。

1.2 二胺单体的合成

3,3'-二氨基酚酞通过酚酞的硝化和还原得到。图 1 为 3,3'-二氨基酚酞的合成路线图,具体合成步骤如下。

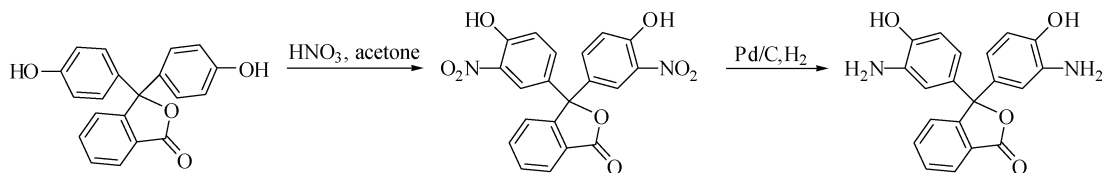


Fig. 1 Synthetic scheme of the diamine monomer

1.2.1 3,3'-二硝基酚酞(1)的合成

称取 5 g 酚酞,将酚酞溶解于 20 mL 丙酮中并置于 100 mL 单口瓶中,再加入 5 g 浓硝酸,不停搅拌下,将体系升温至 60℃,搅拌反应 12 h。反应结束后,将 20 mL 水滴入到反应液中,析出大量黄色晶体,经过滤、用少许冷乙醇洗涤,烘干,过滤得到黄色固体 5.3 g,收率 83%。¹H-NMR (DMSO-d₆, δ): 11.40 (s, 2H, —OH), 8.00 ~ 7.98 (d, 2H, ArH), 7.94 ~ 7.91 (t, 1H, ArH), 7.79 ~ 7.78 (d, 2H, ArH), 7.75 ~ 7.73 (t, 1H, ArH), 7.55 (d, 1H, ArH), 7.53 (d, 1H, ArH), 7.21 ~ 7.19 (d, 2H, ArH)。

1.2.2 3,3'-二氨基酚酞(2)的合成

称取 3 g 3,3'-二硝基酚酞置于 100 mL 三口瓶中,加入 15 mL THF 溶解,再加入 10 mL 乙醇,

再加入 10% Pd/C 催化剂 0.2 g,通入氢气,升温至 50 ~ 60℃ 搅拌反应 12 h。反应结束后,趁热过滤除去 Pd/C 催化剂,不停搅拌下缓慢滴加去离子水至接近浊点后冷却结晶,得到白色固体 2.2 g,收率 85%。¹H-NMR (DMSO-d₆, δ): 9.17 (s, 2H, Ar—OH), 7.85 ~ 7.84 (d, 1H, ArH), 7.79 ~ 7.77 (t, 1H, ArH), 7.62 ~ 7.59 (m, 2H, ArH), 6.56 (d, 2H, ArH), 6.54 (s, 2H, ArH), 6.27 ~ 6.26 (d, 2H, ArH), 4.60 (s, 4H, —NH₂), EA (%): C 68.90 (Calcd 68.96), H 4.71 (Calcd 4.63), N 8.07 (Calcd 8.04)。

1.3 聚酰亚胺的合成

聚酰亚胺的合成先通过上述得到的二胺单体和 6FDA 二酞单体缩合得到聚酰胺酸,然后利用高温亚胺化的方法得到相应的 PI,利用 6FDA 作

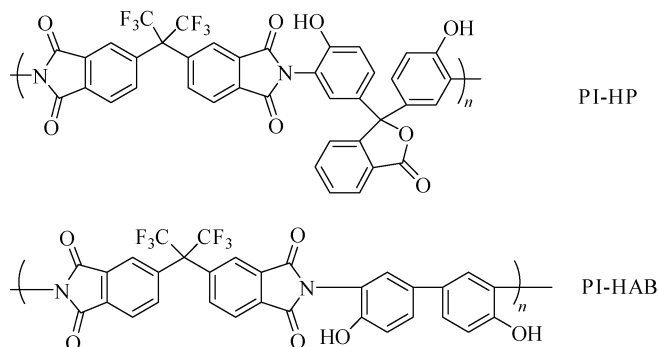


Fig. 2 Chemical structure of PI-HP and PI-HAB

为聚合单体引入三氟甲基,可以大幅度增加 PI 的溶解性. 含酚酞结构的聚酰亚胺 PI-HP 的结构见图 2, 另一种含羟基的 PI-HAB 合成可见文献 [21], 作为性能上的对比.

PI-HP 的合成是在装有机机械搅拌、氮气导管的干燥的 100 mL 三口瓶中, 加入 5 mmol 3,3'-二氨基酚酞, 15 mL 干燥的 *N,N*-二甲基乙酰胺 (DMAc) 作为反应溶剂. 氩气保护下搅拌使二胺单体完全溶解后, 缓慢加入 5 mmol 的 6FDA 二酐单体, 并连续搅拌使二酐单体完全溶解. 随后在室温下继续反应 5 h, 得到黏稠的聚酰胺酸溶液.

取 5 g 甲苯作为水的共沸溶剂加入到得到的聚酰胺酸的 DMAc 溶液中, 将反应混合物在氩气保护和不断搅拌的情况下于 165℃ 下反应 6 h, 利用甲苯带除反应产生的水. 反应结束后, 加入 15 mL DMAc 稀释, 待冷却后将反应液倒入至 200 mL 乙醇中沉淀, 得到白色固体, 将固体溶于 DMF 再于乙醇中沉淀, 反复 3 次得到纯净的产物, 收率 80%. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , δ): 10.16 (s, 2H, Ar-OH), 8.11 ~ 8.10 (d, 2H, ArH), 7.91 (m, 3H, ArH), 7.81 ~ 7.80 (m, 2H, ArH), 7.68 ~ 7.63 (m, 3H, ArH), 7.34 (s, 2H, ArH), 7.27 (d, 2H, ArH), 7.02 ~ 7.01 (d, 2H, ArH). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3600 ~ 3000 (—OH, benzene ring), 2939 (—CH₃), 1781, 1728, 1375, 723 (aromatic imide structure, aromatic ester), 1624, 1514, 1437 (benzene ring). $M_n = 15500$, $M_w = 38300$, $M_w/M_n = 2.47$.

1.4 表征

各种化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱峰由 JEOL JNM-ECA600 核磁共振仪测试得到. FTIR 谱峰通过将待测化合物制成 KBr 盐片后, 再由 Nicolet 560-IR 分光光度计测试得到. 聚酰亚胺的热性能由 TA DSC Q10 和 TGA 2050 测试得到, 测定在氮气氛围下进行, DSC 测试升温速率为 10 K/min, TGA 测试的升温速率为 10 K/min. 元素分析采用 ThermoQuest Flash EA 1112 型测试得到, 利用 Hezaeus CHN-Rapid 法分析 C、H 和 N 元素. 聚酰亚胺的溶解性测试在室温下进行, 取少量 PI-HP 粉末加入至选择的溶剂中, 振荡观察是否快速溶解 (溶解性好)、缓慢溶解 (溶解性中) 或仅发生溶胀及无明显变化 (不溶解).

利用紫外-可见光谱来表征合成聚酰亚胺的光学透明性. 测定样品采用在玻璃片上涂覆并烘

干的聚合物膜, 涂覆溶液利用 25 wt% 的聚酰亚胺的 DMF 溶液, 加上 100 μm 的垫片随后进行刮膜涂覆以确保得到的薄膜厚度在 20 ~ 25 μm 左右. 紫外-可见吸收和透射光谱采用 Agilent 8453 分光光度计测试相应的空白玻璃片以及附膜玻璃片得到.

2 结果与讨论

2.1 PI 的合成与表征

二胺单体的合成采用酚酞在稀释的硝酸中硝化得到 3,3'-二硝基酚酞, 而后利用 Pd/C 催化氢化还原得到. 第一步反应滴加少量水即可析出大量的纯净的黄色晶体, 采用 Pd/C 催化氢化还原的方法相对于其他的金属或低价金属盐还原的方法几乎不引入其他杂质, 滴加水增加溶剂自身的氢键相互能力后, 产物也可以从溶剂中直接结晶析出, 并且纯度较高.

PI 的合成方法众多, 可采用二胺与四酸、二酸二酯或二酐缩聚得到, 但最常采用的方法仍然是利用二胺单体和二酐单体以接近等当量的投料比利用两步法得到. 本文中采用了这种方法, 得到的聚酰亚胺为近白色粉末.

图 3 分别给出了二硝基酚酞、二胺单体和 PI 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱峰, 从谱峰上可以看到对于二硝基

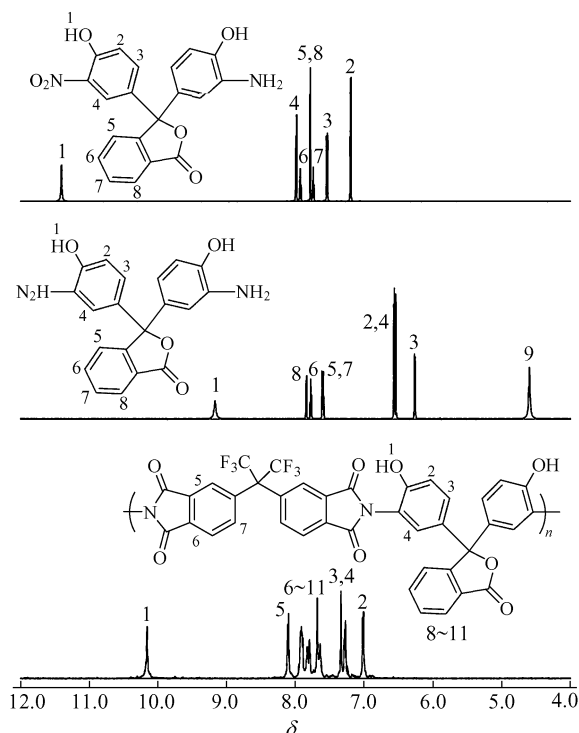


Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectra of the monomers and polyimide

酚酞,羟基氢的位移因为硝基的强吸电子作用出现在 $\delta = 11.40$ 的低场位置. 在经过还原后,吸电子的硝基变成了强给电子的氨基,邻位的酚羟基氢的位移移向高场 $\delta = 9.17$,同时带有氨基的芳环上的氢也不同程度的移向了高场,并且在 $\delta = 4.60$ 出现了氨基氢的峰. 两种小分子的谱图上都几乎没有杂峰,并且薄层色谱分析也表明得到的产物较纯净,看不到杂质点,以上表明我们的合成方法简单并能得到纯度较高的单体. 在亚胺化得到 PI 后,由于供电子的氨基被亚胺化,邻近的羟基氢的位移移向低场 $\delta = 10.16$,这和大多数含羟基且羟基在亚胺邻位的 PI 相近^[8,14],相应的芳环上的氢相对于二胺单体也不同程度的移向低场,而对应的氨基氢的峰则完全消失. 所有的谱峰位置和峰面积都和相应的结构式很好的对应.

图 4 为得到的 PI-HP 的 FTIR 谱图, $3000 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ 的展宽的峰表明了羟基等活泼氢的存在, $2900 \sim 3100 \text{ cm}^{-1}$ 和 1580 cm^{-1} 分别为苯环的 C—H 和 C = C 伸缩振动吸收峰, 1781 、 1728 、 1375 和 723 cm^{-1} 处的吸收峰则表明了酰亚胺环的形成, FTIR 谱峰上不见 1851 cm^{-1} 的环酐的吸收峰,表明环酐都已参加了缩聚反应,无论 $^1\text{H-NMR}$ 谱图和 FTIR 谱图都表明得到了相应结构的聚酰亚胺.

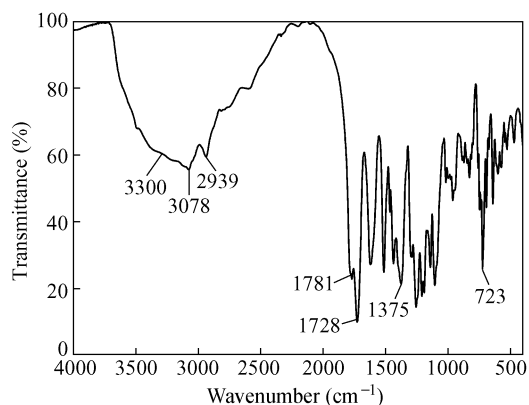


Fig. 4 FTIR spectrum of PI-HP

2.2 热性能及溶解性能

PI 的溶解性能和热性能是重要的指标. 聚合物在溶剂中的溶解性被认为和聚合物与溶剂溶解度参数差异、聚合物结晶程度和链段堆积密度有关^[22, 23]. 由于通常 PI 具有较强的极性和分子链段之间的相互作用,因此具有高的溶解度参数并在有机溶剂中溶解性较差,通过引入含氟结构,可降低聚酰亚胺的溶解度参数^[24],引入酚酞的环状

侧基,可降低链段堆叠密度,因此提高了其在部分较强极性的有机溶剂中的溶解性,但 PI-HP 含大量的酚羟基会使其溶解度参数中氢键相互作用分量提高,导致在弱极性溶剂中难溶. 表 1 中给出了 PI-HP 在几种不同极性的溶剂中的溶解性特征,结果表明,PI-HP 在各种强极性非质子溶剂如 DMF、NMP 等中具有很好的溶解性,在极性相对较低的 THF 中也具有较好的溶解性,但在极性更低的氯仿和甲苯或者质子性溶剂中如乙醇中则不能溶解.

Table 1 Solubility of PI-HP in various solvents^a

DMF	THF	Ethanol	Toluene	Acetone
++	++	-	-	+

++ Good solubility; + Middle solubility; - Insoluble

DSC 分析结果(图 5)表明得到的 PI 在室温 $\sim 350^\circ\text{C}$ 范围内观察不到明显的 T_g , 而另一种被文献较多报道的具有联苯结构的含酚羟基 PI-HAB^[21](结构式见图 2)同样在 $0 \sim 300^\circ\text{C}$ 范围内没有明显的 T_g ,利用 Material Studio 模拟的 PI-HP 的 T_g 为 286°C ,而 PI-HAB 的 T_g 为 283°C ,文献^[13]报告的含酞结构的 PI 尽管具有相对更柔性的主链结构,其 T_g 仍然达到 295°C . 造成没有观察到明显的 T_g 的原因可能是这类 PI 含有大量的羟基,相当于起到软交联点的作用导致利用 DSC 方法难以测得 T_g ,这种现象类似于高度交联的热固性树脂体系,或者其 T_g 高于测试温度. PI-HP 的 TGA 曲线在质量损失 2.5% 和 5% 点得到的热分解温度(T_d s)分别为 388 和 398°C ,并且在 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 范围内有 20% 左右的热失重,这和我们之前得到的芳环上酰亚胺邻位含有酚羟基的 PI

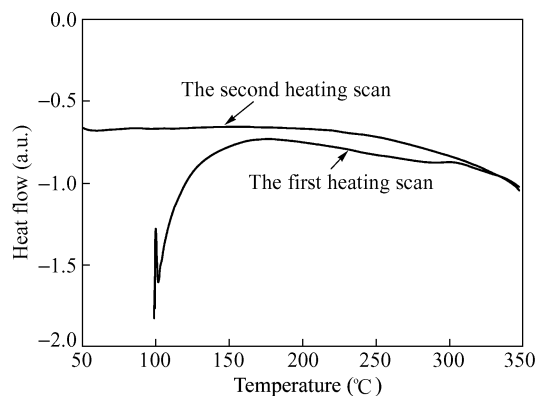


Fig. 5 DSC thermograms of PI-HP from the first ($100 \sim 350^\circ\text{C}$) and second (RT ca. 350°C) heating scan with the scan rate of 10 K/min

的热分解温度和特点几乎完全相同^[8],可能因为这样的结构特点导致了这类含酚羟基 PI 相对于不含酚羟基的纯芳香聚酰亚胺的热分解温度降低。

2.3 光学性能

含羟基 PI 是进一步制备高透明高耐温液晶显示用光定向层材料、通过交联得到高透明显示用封装膜或者背光膜材料等应用于光学器件材料的重要先驱聚合物,因此 PI 自身的光学透明性十分重要。但由于 PI 分子自有的具有较强的共轭作用的特点,导致大多数 PI 透光性较差,呈现为棕

色。此外对于这类芳环含羟基的可修饰 PI,由于羟基的强共轭作用使得吸收向长波方向移动,造成这类 PI 的透光性能大大下降。我们得到的 PI-HP 外观为白色微带黄色固体,而具有联苯结构的 PI-HAB 外观则为棕色。图 6 给出了 PI-HP 和 PI-HAB 的 UV-Vis 透过率和吸收的谱图,PI-HAB 为实验室自制。可以看到尽管所用的膜厚度较大,但 PI-HP 在 400 nm 以上几乎没有吸收,而 PI-HAB 在 400 nm 仍有较大吸收,从透射光谱看,PI-HP 薄膜的透光性,尤其在可见光区域远优于 PI-HAB。

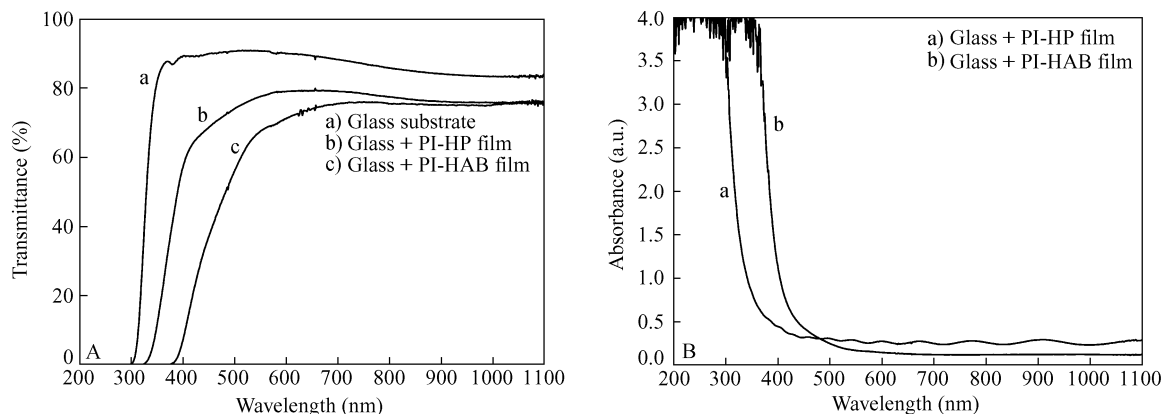


Fig. 6 UV-Vis (A) transmittance and (B) absorbance spectra of the polyimides

3 结论

本文合成了一种新型的含酞结构和酚羟基的二胺单体,并通过二胺单体和 6FDA 共聚得到一

种含酚羟基的可溶性聚酰亚胺 PI-HP。这种聚酰亚胺在极性有机溶剂里具有较好的溶解性,并具有较高的热稳定性,在可见光区域具有较好的透明性。

REFERENCES

- 1 Meador M A. Annual Rev Mater Sci, 1998, 28: 599 ~ 630
- 2 Hergenrother P M. High Perform Polymers, 2003, 15: 3 ~ 45
- 3 Wright M E, Petteys B J, Guenther A J, Fallis S, Yandex G R, Tomczak S J, Minton T K, Brunsvold A. Macromolecules, 2006, 39: 4710 ~ 4718
- 4 Chen T A, Jen A K Y, Cai Y. J Am Chem Soc, 1995, 117: 7295 ~ 7296
- 5 Ichimura K. Chem Rev, 2000, 100: 1847 ~ 1873
- 6 Kim H T, Lee J W, Sung S J, Park J K. Liquid Crystal, 2000, 27: 1343 ~ 1356
- 7 Lee S W, Chang T, Ree M. Macromol Rapid Commu, 2001, 22: 941 ~ 947
- 8 Guo Miaocai (郭妙才), Wang Xiaogong (王晓工). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2008, (10): 1113 ~ 1117
- 9 Hahm S G, Lee T J, Ree M. Adv Func Mater, 2007, 17: 1359 ~ 1370
- 10 Wang Y W, Chen W C. Mater Chem Phys, 2011, 126: 24 ~ 30
- 11 Yu Y Y, Chien W C, Tsai T W. Polym Testing, 2010, 29: 33 ~ 40
- 12 Tao L M, Yang H X, Liu J G, Fan L, Yang S Y. Polymer, 2009, 50: 6009 ~ 6018
- 13 Choi M C, Wakita J J, Ha C S, Ando S J. Macromolecules, 2009, 42: 5112 ~ 5120
- 14 Liu J G, Nakamura Y, Ogura T, Shibasaki Y, Ando S, Ueda M. Chem Mater, 2008, 20: 273 ~ 281
- 15 Kinloch A J. Adhesion and Adhesives Science and Technology. New York: Chapman and Hall, 1990. 39 ~ 162
- 16 Lee L H. Adhesive Chemistry: Developments and Trends. New York: Plenum Publishing Corporation, 1984. 221 ~ 230

- 17 Cheng Q F, Fang Z P, Yi X S, An X F, Tang B M, Xu Y H. *J Appl Polym Sci*, 2008, 109: 1625 ~ 1634
- 18 Zheng S X, Guo Q P, Mi Y L. *Polymer*, 2003, 44: 867 ~ 876
- 19 Myung B Y, Kim J S, Kim J J, Yoon T H. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 2003, 41: 3361 ~ 3374
- 20 Yang C P, Chiang H C, Su Y Y. *Polymer J*, 2004, 36: 979 ~ 991
- 21 Lee S W, Kim S I, Lee B D, Choi W Y, Chae B, Kim S B, Ree M. *Macromolecules*, 2003, 36: 6527 ~ 6536
- 22 Huang X H, Huang W, Zhou Y F, Yan D Y. *Chinese J Polym Sci*, 2011, 29(4): 506 ~ 512
- 23 Van Krevelen D W, te Nijenhuis K. *Properties of Polymer*, 4th Edition. Oxford: Elsevier, 2009. 189 ~ 229
- 24 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

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A POLYIMIDE CONTAINING PHENOLPHTHALEIN GROUPS

Miao-cai Guo¹, Song-nian Li², Xiao-gong Wang³, Gang Liu¹, Xiao-su Yi¹

(¹ *Science and Technology on Advanced Composites Laboratory, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095*)

(² *Institute of the Second Artillery Equipment, Beijing 100085*)

(³ *Department of Chemical Engineering, Laboratory of Advanced Materials, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract A polyimide containing phthalein groups and hydroxyl side-groups was synthesized. In the synthesis, a new diamine monomer containing phenolphthalein group was prepared by nitrification of phenolphthalein and followed with further reduction. The polyimide was obtained by polycondensation of the diamine monomer with 4,4'-hexafluoroisopropylidenedi(phtalic anhydride) (6FDA) and subsequent high temperature imidization step. The chemical structure of the monomer and polyimide was characterized by ¹H-NMR and FTIR. GPC test gives the molecular weight (M_n) and polydispersity of the polyimide of 15500 and 2.47, respectively. The polyimide shows no obvious T_g in the range of 100 ~ 350°C and a T_d of 388°C with 2.5% mass loss by thermal analysis (DSC and TGA). The polymer has good solubility in some aprotic polar organic solvents such as DMF, DMAc, etc. but is insoluble in weak polar organic solvents such as toluene. The UV-Vis transmittance and absorbance spectra show that the polyimide possesses good optically transparency in the visible region. For its aromatic hydroxyl side-groups containing structure, the polyimide can be further used as a precursor of high performance functional materials.

Keywords Polyimide, Phenolphthalein, Thermo stability, High transparency