

含硅芳香二胺的合成及其聚酰亚胺硅氧烷的热性能*

陈 蓓 眭秀楣 王 东**

(中国科学院化学研究所, 北京, 100080)

摘 要

从 *p*- 或 *m*- 氯苯胺出发, 经三步反应合成位置异构的四甲基 [双 (苯胺)] 二硅氧烷和六甲基 [双 (苯胺)] 三硅二氧烷, 总产率为 25%. 与芳香二胺和芳香四酸二酐共聚得聚酰亚胺硅氧烷. 研究了共聚物在玻璃化转变区的热松弛行为. 对位异构体的共聚物, 其分子链段的构象熵大, 运动较易.

关键词 含硅芳香二胺、聚酰亚胺硅氧烷、热性能、构象熵

以共聚的方法在分子主链中引入 Si—O 结构, 合成聚酰亚胺硅氧烷 (polyimide siloxane) 是改性聚酰亚胺的重要途径^[1]. 目前, 研究工作多在含硅脂肪胺和羧酸酐的合成及其聚酰亚胺硅氧烷的性能研究上. 本文将报道含硅芳香二胺的合成, 并以此作为第三单体与芳香二胺和芳香四酸二酐共聚. 重点是, 不同位置异构体 (硅基与氨基互为对位或间位) 对相应的聚酰亚胺硅氧烷热性能的影响. 以期更深入地了解, 聚酰亚胺分子链段中引入 Si—O 结构后所具有的特点.

实 验 部 分

化学试剂均经蒸馏, 重结晶或适当的无水干燥处理, 核磁共振波谱由 Varian EL-360 和 JEOL-100 型仪测定. 质谱由 MS-50/PS-30 型仪测定. 红外光谱由 Perkin-Elmer 782 型仪测定. 热容—温度曲线由 Perkin-Elmer DSC-7 型仪测定, 热失重曲线由北京光学仪器厂 4.1 型示差热分析仪测定. 溶液粘度由北京玻璃仪器厂的奥氏粘度计测定, 粘度计常数, $K: 0.04824$, 恒温 $30^\circ \pm 1^\circ \text{C}$.

1. *N,N*- 双 (三甲基硅基) - *p*- 氯苯胺 (4a) 的合成

在烧瓶中加入 *p*- 氯苯胺 (10g, 0.078mol), 300ml 四氢呋喃和三乙胺 (32ml, 0.23mol), 逐滴加入三甲基氯硅烷 (30ml, 0.23mol). 45°C 下搅拌 6h. 冷却后过滤, 滤液在常压下蒸馏除去 THF, 减压蒸馏得无色液体 4, bp $70^\circ \text{C}/533\text{Pa}$, 13.7g, 产率 88%.

在烧瓶中加入 4 (9.8g, 0.05mol), 60ml THF. 冰水浴中, N_2 保护下, 逐滴加入 *n*-BuLi 的己烷溶液 ($\text{C}: 1.6\text{M}$, 35.6ml, 0.057mol). 0°C 下搅拌 4h, 再逐滴加入三

* 1993 年 11 月 5 日收到; 国家自然科学基金资助项目; ** 联系人

甲基氯硅烷 (7.2 ml, 0.057 mol). 室温下搅拌过夜. 过滤, 滤液在常压下蒸馏除去 THF, 减压蒸馏得无色液体 **6a**, bp 102 °C / 533 Pa, 11.4 g, 产率 85% (文献值^[7]: 81 °C / 190 Pa).

依同法合成了 N, N-双(三甲基硅基)-m-氯苯胺 (**6b**), bp 104 °C / 533 Pa, 总产率为 75%.

2. 1, 3-二氯-1, 1, 3, 3-四甲基二硅氧烷 (**8**)

依文献方法合成了 **8**, bp 136—140 °C (文献值^[6]: 136—138 °C), 产率 60%. 同时得到 1, 5-二氯-1, 1, 3, 3, 5, 5-六甲基-三硅氧烷 (**9**), bp 80—83 °C / 2.8×10^3 Pa (文献值^[6]: 79—81 °C / 2.7×10^3 Pa), 产率 15%.

3. 1, 1, 3, 3-四甲基-1, 3-双(p-苯胺)-二硅氧烷 **14a** 的合成

在烧瓶中加入 20 ml 甲苯, 切成小块的金属钠 (1.1 g, 0.048 mol). 回流至钠熔融, 滴加入 **6a** (11.0 g, 0.04 mol) 和 **8** (2.4 g, 0.012 mol) 在甲苯 (20 ml) 中的溶液. 回流 1.5 h. 冷却后过滤, 以甲苯洗沉淀. 滤液在常压下蒸馏除去甲苯, 减压蒸馏得剩余的 **6a** (3.8 g), 可重复使用. 残余物为浅棕色液体 **12a**, 8.4 g, 产率 65%.

在烧瓶中加入乙醇 (10 ml), **12a** (5 g), 回流 4 h. 常压蒸馏除去乙醇. 残余物以硅胶柱分离纯化, 以乙酸乙酯-石油醚为淋洗剂, 梯度淋洗得红棕色液体 **14a**, 1.41 g, 产率 54%, 两步产率为 35%. IR: 3361, 3445, 1619, 1598, 1247, 1045 cm^{-1} . ^1H NMR δ (CDCl_3): 0.20 (s, 12H), 3.46 (s, 4H), 6.64 (d, 4H), 7.28 (d, 4H) ppm, MS m/z: 316 (M^+ , 40), 301 ($\text{M}-15$, 8), 208 (100).

依同法合成了 1, 1, 3, 3-四甲基-1, 3-双(m-苯胺)-二硅氧烷 (**14b**)^[4], 两步产率 37%. IR: 3359, 3434, 1600, 1500, 1250, 1040 cm^{-1} . ^1H NMR δ (CDCl_3): 0.28 (s, 12H), 3.60 (s, 4H), 6.64—7.82 (m 8H) ppm. MS m/z: 316 (M^+ , 51), 301 ($\text{M}-15$, 4), 208 (100), 91 (4).

依同法合成了 1, 1, 3, 3, 5, 5-六甲基-1, 5-双(p-苯胺)-三硅氧烷 (**15a**). 产率 33%. IR: 3360, 3470, 1600, 1250, 1045 cm^{-1} . ^1H NMR δ (CDCl_3): 0.04 (s, 6H), 0.28 (s, 12H), 3.76 (s, 4H), 6.64 (d, 4H), 7.29 (d, 4H) ppm. MS m/z: 390 (M^+ , 60), 375 ($\text{M}-15$, 4), 282 (100), 高分辨质谱, 测定值: 390.161, 计算值 ($\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_3$): 390.161.

依同法合成了 1, 1, 3, 3, 5, 5-六甲基-1, 5-双(m-苯胺)-三硅氧烷 (**15b**). 产率 33%. IR: 3460, 3360, 1600, 1250, 1045 cm^{-1} . ^1H NMR δ (CDCl_3): 0.16 (s, 6H), 0.40 (s, 12H); 3.84 (s, 4H), 6.64—7.26 (m, 8H). MS m/z: 390 (M^+ , 62), 375 ($\text{M}-15$, 5), 282 (100), 高分辨质谱, 测定值: 390.162, 计算值 ($\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_3$): 390.161.

4. 聚酰亚胺硅氧烷 (**17**) 的合成

典型的实验操作如下: 在烧瓶中加入 **14a** (5 mmol), 4, 4'-二氨基二苯醚 (25 mmol), 以 50 g DMF 溶解. 将均苯四酸二酐 (30 mmol) 分批加入, 约需 30 分, 并视体系的粘度, 分批再加入 64 g DMF. 加完后, 继续搅拌 2 h, 得到聚酰胺酸硅氧烷 **16** 的 DMF 溶液. 将溶液倒入水中, 析出沉淀. 固体在红外灯下干燥 1 h. 然后在加热

管炉中缓缓升温至 250 ℃, 保持 2h, 即得聚酰亚胺硅氧烷 17. IR: 1760, 1710, 1250, 1045 cm^{-1} .

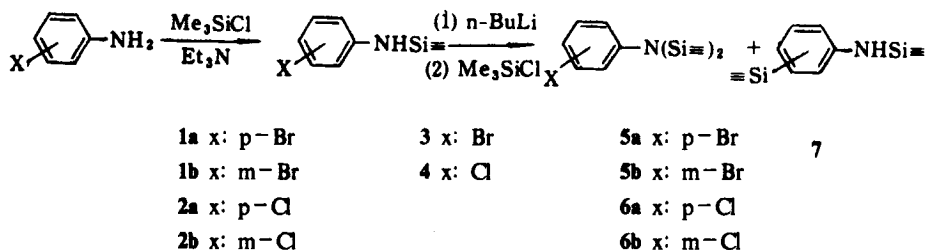
结 果 与 讨 论

1. 含硅芳香二胺的合成

木村良晴^[2]曾报道通过硝化、还原的方法合成含硅芳香二胺. 但硝化反应的区域选择性不好, 只能得到对位和间位异构体的混合物. 尽管有文献报道了单一异构体的合成, 但步骤较长^[3]或产率很低 (<4%)^[4]. 我们的合成路线是, 从 p- 或 m- 卤代苯胺出发, 以三甲基硅基为氨基保护基, 利用卤素与金属的交换反应, 并与二氯硅氧烷偶联引入 Si—O 结构, 最后脱去保护基得到含硅芳香二胺.

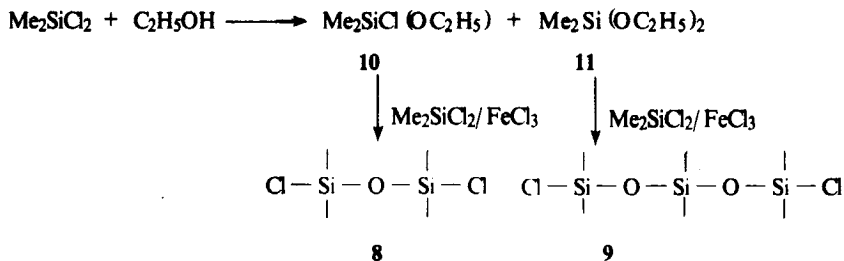
如 Scheme 1 所示, 以 p- 或 m- 卤代苯胺 (1a-b 和 2a-b) 为原料, 经反应可得 N, N- 双 (三甲基硅基) 卤代苯胺 5a-b 和 6a-b, 反应的总产率为 75%. 但是, 1 中的溴活性高, 同时可和丁基锂交换, 生成副产物 7. 经 ¹H NMR 谱图分析, 产物中约含 20% 的 7. 而氯的活性低, 在产物 6 中, 7 的含量小于 20%. 因此采用氯代苯胺为起始原料.

Scheme 1



一般可用二甲基二氯硅烷的水解反应合成二氯四甲基二硅氧烷 8^[5], 但产率低 (<30%), 且不易控制. 参照文献^[6], 以二甲基二氯硅烷与乙醇反应得到一乙氧基硅烷 10 和二乙氧基硅烷 11 的混合物, 然后在 FeCl_3 催化下, 与过量的二甲基二氯硅烷反应, 得到 8. 同时, 还能得到少量的二氯六甲基三硅二氧烷 9 (Scheme 2). 显然, 改变二甲基二氯硅烷和乙醇的比例, 即可得到不同量的中间体 10 和 11, 进而控制 8 和 9 的比例 (表 1). 增加乙醇用量, 可提高 9 的产率, 而 8 和 9 的总产率大致不变 (70% —

Scheme 2



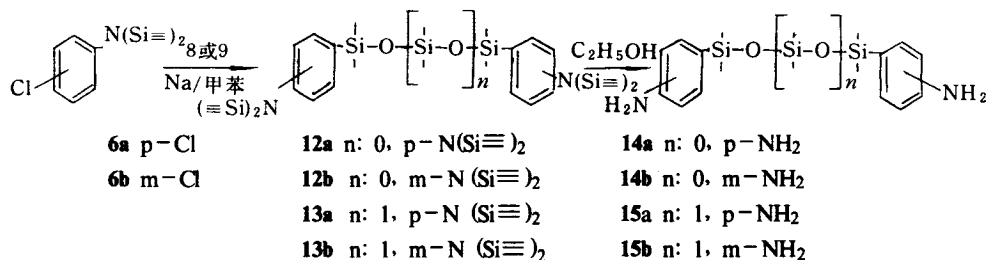
76%)。若乙醇用量过大, 则有大量缩聚物产生。

Tab.1 Effect of ratio of silane to alcohol on yield of 8 and 9

Me ₂ SiCl ₂ /C ₂ H ₅ OH (mol/mol)	Yield (%)	
	8	9
3:1	60	15
3:1.2	50	26
3:1.5	40	30
3:2.3	5	3

在苯环上引入硅基通常采用卤代苯和锂、镁试剂的交换反应, 继之与氯硅烷偶联。如前所述, 氯苯类化合物的活性很差。因此, 必须改用反应条件更剧烈的 Wurtz 反应^[7]。反应温度取甲苯的回流温度。12a-b 和 13a-b 的产率为 63% (Scheme 3)。没有发现自身偶联反应的产物。为防止 Si-C_{Ar} 键的断裂, 脱去三甲基硅基的反应条件必须非常

Scheme 3



温和。在乙醇中回流 4 小时, 即得到四甲基 [双(苯胺)] 二硅氧烷 14a-b 和六甲基 [双(苯胺)] 三硅二氧烷 15a-b (Scheme 3), 产率为 55%。从 p- 或 m- 氯苯胺出发的总产率为 25%。

2. 聚酰亚胺硅氧烷的合成

按链段的分子结构, 聚酰亚胺硅氧烷大致可分为三类: 聚酰亚胺与聚硅氧烷的嵌段共聚物; 含硅二胺或二羧酸酐与芳香二酐或二胺的聚合物 (又称聚硅氧烷酰亚胺, Polysiloxane imide)^[8]; 以含硅的二胺或二酐作为第三单体与芳香二胺和二酐共聚。目前的研究集中在前两类, 第三类共聚物的报道还很少见。此类聚合物的特点是, 价格较高的含硅单体用量少, 即有改性的效果, 聚合反应简便, 聚合物的性能可由单体的比例来控制。

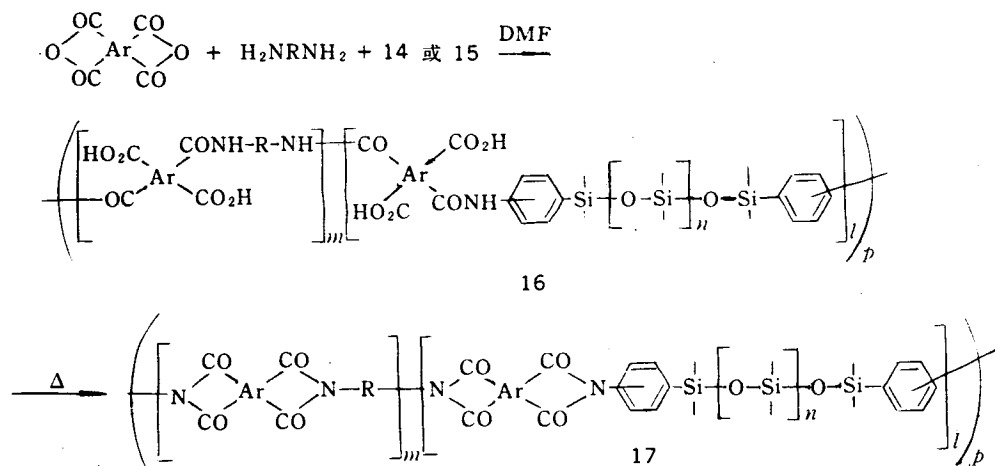
本文报道的共聚物, 三单体中除含硅芳香二胺 14 和 15 外, 还选用均苯四酸二酐 (PMDA) 或 3,3',4,4'-二苯甲酮四酸二酐 (BTDA); 4,4'-二氨基二苯醚 (ODA) 或 4,4'-二氨基二苯甲烷 (MDA)。其中含硅二胺和芳香二胺的比例可以改变, 而两类二胺的总用量和二酐的摩尔比为 1:1。溶剂是 DMF, 聚合反应分两步进行 (Scheme 4)。首先在室温下反应 2h, 反应物在水中沉淀后, 真空干燥。FT-IR 谱

中有 1650 (C=NH), 1715 (C=O), 1250 (Me₃Si) 和 1045 (Si-O) cm⁻¹ 等特征

峰, 产物应为聚酰胺酸硅氧烷 **16**. 然后在 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理 2h. 1650 和 1715 cm^{-1} 两峰消失, 新出现的 1710 , 1760 cm^{-1} 为酰亚胺羰基的特征峰, 而 1250 和 1045 cm^{-1} 两峰仍然保留. 产物是聚酰亚胺硅氧烷 **17**.

我们测定了聚酰胺酸硅氧烷 **1b** 的 DMF 溶液的粘度, 固含量同为 10%. 以 PMDA/ODA/**14** (或 **15**) 为例, 结果列于表 2. 我们注意到, 固含量相同时, 尽管只

Scheme 4

Tab.2 Viscosity of solution of **16** and T_d of **17**

silicondiamines/ODA/PMDA	viscosity (C. P.)	T_d ($^{\circ}\text{C}$)	silicondiamines/ODA/PMDA	viscosity (C. P.)	T_d ($^{\circ}\text{C}$)
14a , 1:9:10	426	526	15a , 1:9:10	210	490
14b , 1:9:10	769	514	15b , 1:9:10	526	471
14a , 1:5:6	317	480	15a , 1:5:6	121	460
14b , 1:5:6	604	455	15b , 1:5:6	270	440
14a , 1:1:2	34	424	— 1:1	5380	568
14b , 1:1:2	55	414			

引入了少量的含硅芳香二胺 (如与芳香二胺之比仅为 1:9), 和 PMDA/ODA 体系相比, 溶液粘度有很大降低. 硅含量增加, 粘度减小. 三硅二氧烷 (**15**) 比二硅氧烷 (**14**) 共聚物的粘度小. 间位异构体比对位异构体的共聚物溶液的粘度有明显增加.

3. 聚酰亚胺硅氧烷的热性能

首先以示差热分析仪测定不同单体比例共聚物的热失重曲线, 升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. 从曲线可得失重为 5% 时的温度和热分解温度 T_d . 以 PMDA/ODA/ 硅二胺系列为例, 失重为 5% 的温度约为 $430-450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 与分子结构及单体比例没有明显的对应关系. 但若硅二胺和芳香二胺的比例为等摩尔比时, 该温度降至 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. 可见, 失重 5% 的温度基本反映了基团和侧链的断裂. 表 2 列出聚酰亚胺硅氧烷 **17** 的热分解温度. 在此温度时, 热分解速度急剧增加. T_d 与分子结构有很大关系: 相应于聚酰亚胺

(PMDA/ODA, T_d : 568 °C), 聚酰亚胺硅氧烷的 T_d 有所下降, 且随着硅含量的增加, T_d 下降越多. 间位异构体 (14b 和 15b) 的共聚物的 T_d 明显低于对位异构体 (14a 和 15a). 这可能是因为间位连接的 Si—C_{Ar}—N 键较对位的弱, 易热裂解的缘故.

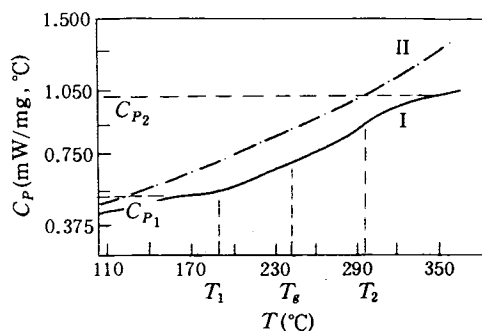


Fig.1 C_p -Temperature curve of polyimide siloxane 17, heating rate: 20 °C/min

I. Measured with standard program;

II. Sample heated to 350 °C, measured again

350 °C 后, 发生交联, 致使玻璃化转变不明显.

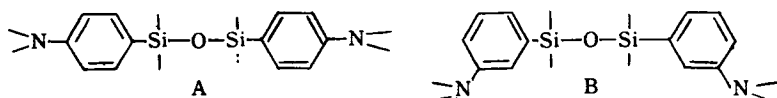
热容 C_p 是材料的一个重要的热力学性能. 图 1 曲线 I 的两个平台, 相应于 C_{p1} 和 C_{p2} . 从此求出 $\Delta C_p = C_{p2} - C_{p1}$. ΔC_p 是高分子链段构象熵的一个表征. ΔC_p 越大, 构象熵越大. 也就是, ΔC_p 与分子链段运动的难易有关. 表 3 列出各种聚酰亚胺硅氧烷的 ΔC_p 值. 从表 3 看出, BTDA/MDA 体系的 ΔC_p 比 PMDA/ODA 体系大. 硅含量增加, ΔC_p 增大. 三硅氧烷体系比二硅氧烷的 ΔC_p 大. 这些都不难从分子的结构特点加以说明. 特别令人注意的是, 对位异构体共聚物的 ΔC_p 比间位的大, 也就是分子中对位连接的 N—C_{Ar}—SiO 链段构象熵大, 活动更易. 这和一般芳香烃类高聚物中, 对位连接较规整, 易结晶的情况正好对应.

为了更深入地理解以上的实验结果, 我们选择了对位连接 (A) 和间位连接 (B)

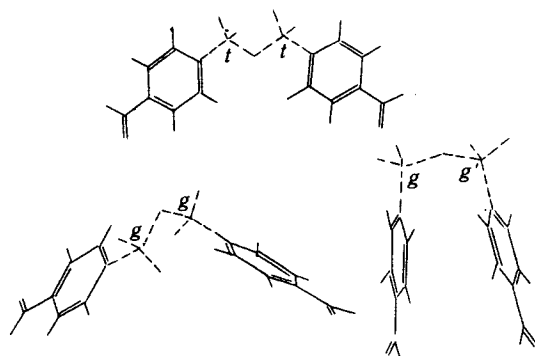
Tab.3 ΔC_p of polyimide siloxanes 17

Silicondiamines/ODA/ PMDA	ΔC_p (mw/mg)	Silicondiamines/MDA/ BTDA	ΔC_p (mw/mg)
14a, 1:9:10	0.49	14a, 1:9:10	0.69
14a, 1:5:6	0.76	14a, 1:5:6	1.12
14b, 1:5:6	0.73	14b, 1:5:6	1.03
14a, 1:1:2	1.10	15a, 1:5:6	1.26
14b, 1:1:2	1.01	15b, 1:5:6	0.93
15a, 1:9:10	0.90		
15a, 1:5:6	0.99		
15b, 1:5:6	0.84		

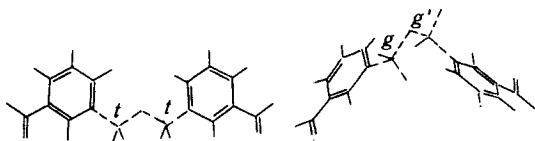
两类分子结构作为模型, 计算其各种构象的能量. 同时, 观察最低能量构象的几何形



状. 计算方法采用 DREIDING Force Field. 如图 2 所示, 间位连接的 B, 构象的能量情况是: E_{tt} : $\sim 2.1 \times 10^4$ J/mol, E_{gg} : $\sim 1.7 \times 10^4$ J/mol, $E_{gg'} = 0$ J/mol. 二面角 $\theta_{tt} = \theta_{gg} = \theta_{gg'} = 120^\circ$. 最低能量的构象只有 gg' . 而对位连接的 A, E_{tt} : $\sim 2.1 \times 10^4$ J/mol, $E_{gg} = E_{gg'} = 0$ J/mol, 二面角 $\theta_{tt} = 120^\circ$, $\theta_{gg} = 150^\circ$, $\theta_{gg'} = 0^\circ$, 最低能量构象有 gg 和 gg' 两个. 显然这是由于在分子中引入了 Si—O 键, 键角和键长都有所不同, 致使对位连接的分子链段有一个二面角为零的最低能量构象, 增加了构象熵.



conformations of structure A, para-linking



conformations of structure B, meta-linking

Fig.2 Computer simulation of conformations of structure A and B

致谢 漆宗能研究员对本工作给予很好的建议. 杨小震副研究员进行分子构象计算. 中关村地区大型仪器中心给予测试基金资助. 在此一并表示感谢.

参 考 文 献

- [1] a) Berger, A., *U. S. Pat.* 4, 395, 527 1983; b) Rich, J. D., Policastro, P. P., Hernandez, P. K., *U. S. Pat.* 4, 795, 680 1989; c) Lee, C. J., *J. Elec. Mater.*, 1989, 18, 2, 313
- [2] 木村良晴, 公开特许公报 (A), 昭 64-45432
- [3] Weisenfeld, R. B., *J. Org. Chem.*, 1986, 51, 2434
- [4] Breed, L. W.; Wiley, J. C. Jr., *J. Organomet. Chem.*, 1975, 102, 29
- [5] 杜作栋, 《有机硅化学》, 高等教育出版社, 1991
- [6] Elliott, R. L.; Breed, L. W., *Inorg. Chem.*, 1965, 4, 1455
- [7] Walton, D. R. M., *J. Chem. Soc., C*, 1966, 1706
- [8] Lupinski, J. H.; Policastro, P. P., *Polymer News*, 1990, 15, 71

SYNTHESIS OF SILICON-CONTAINING AROMATIC DIAMINES AND THERMAL PROPERTIES OF CORRESPONDING POLYIMIDE SILOXANES

CHEN Pei, XU Xiumei, WANG Dong

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, 100080)

ABSTRACT

Starting from *p*- or *m*-chloroaniline, silicon-containing aromatic diamines were synthesized through amino-protection by trimethylsilyl group, Wurtz coupling reaction and deprotection with overall yield of 25%. Copolymerization of silicon-containing aromatic diamines, aromatic diamines and tetracarboxylic acid dianhydrides was carried out and thermal analysis of corresponding polyimide siloxanes was determined. The effect of para and meta regioisomers on the thermal relaxation behaviour in T_g transition was examined, which attributed to different conformation entropy in the structure of two regiosubstituted moieties.

Key words Silicon-containing aromatic diamine, Polyimide siloxane, Thermal property, Conformation entropy