

## 基于三蝶烯结构 D<sub>3h</sub> 对称性聚酰亚胺的合成及性能研究\*

郑学建 邵 宇 肖友华 杜盛华 程 琳\*\*

(华侨大学材料科学与工程学院 厦门 361021)

**摘 要** 以四氯邻氨基苯甲酸和蒽经 Diels-Alder 反应得到 1,2,3,4-四氯三蝶烯,再经硝化、还原得到 2,6-二氨基-13,14,15,16-四氯三蝶烯二胺单体. 该二胺与双酚 A 二酐(BPADA)、六氟二酐(6FDA)和 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)经两步法缩聚得到系列聚酰亚胺. 对 2,6-二氨基-13,14,15,16-四氯三蝶烯二胺单体进行了<sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FTIR 表征,对所合成聚酰亚胺进行了<sup>1</sup>H-NMR、FTIR 结构表征及溶解性、热性能、特性粘度、BET 等测试. 结果表明,含四氯三蝶烯结构的聚酰亚胺具有优异的溶解性,能溶于 DMAc、DMF、NMP、THF、吡啶、间甲酚等有机溶剂,其中基于双酚 A 二酐和六氟二酐的聚酰亚胺在室温下能溶于氯仿中. 聚合物具有良好的热性能,在 0~300 °C 之间没有发现其玻璃化转变温度以及 10% 的热失重温度均高于 500 °C. 聚合物可形成颜色较浅的透明薄膜,其中基于双酚 A 二酐的聚酰亚胺薄膜为无色透明. 基于六氟二酐的聚酰亚胺 BET 比表面积为 370 m<sup>2</sup>/g,是一种新型多孔聚合物.

**关键词** 聚酰亚胺, 三蝶烯, 溶解性, 热稳定性, BET 表面积

聚酰亚胺是一类重要的芳杂环高技术材料,由于突出的综合性能和在合成上具有多种途径而以先进结构材料或功能材料广泛应用于航空航天、电子电器等与国家安全和高新技术发展密切相关的领域<sup>[1,2]</sup>. 聚酰亚胺因主链含有刚性芳香环结构而使其具有卓越的热性能,然而这种芳香环结构也导致聚合物分子链具有很强的刚性和分子间相互作用,从而导致聚合物比较难溶和难熔融. 常用的聚酰亚胺材料一般都是在它的前体即聚酰胺酸的形式下加工得到的,但这也存在有一定的缺点. 首先是聚酰胺酸在存储过程中容易水解,会导致聚合物分子量的降低. 其次是在聚酰胺酸转化为聚酰亚胺过程需在高温条件下进行,并产生大量的水,这会影响聚酰亚胺材料的性能. 因此,制备出具有良好溶解性的聚酰亚胺成为研究重点. 一般通过分子设计化学改性聚酰亚胺的主要方法有:在聚合物主链引入柔性结构单元<sup>[3,4]</sup>,大的取代侧基<sup>[5~7]</sup>,非共平面结构<sup>[8~12]</sup>,含三氟甲基结构单元<sup>[13,14]</sup>以及不对称结构等<sup>[15,16]</sup>.

三蝶烯在有机化合物中具有独特对称性 D<sub>3h</sub>,较大分子内孔穴(自由体积)以及刚性星球状

三维立体芳香结构,虽然早在 1942 年首次化学合成,直到近年来,三蝶烯结构及其衍生物研究才受到关注和重视<sup>[17~20]</sup>. Swager 等关于三蝶烯在聚合物材料应用方面做了系统研究,研究发现引入三蝶烯结构的聚合物表现出更为优异的性能,如提高了液晶材料的光学各向异性,降低绝缘材料的介电常数,增加聚合物材料的机械强度<sup>[21]</sup>. 他们又基于三蝶烯二胺合成了系列聚酰亚胺,所得到的聚酰亚胺均表现出良好的溶解性,其中伸展三蝶烯二胺的聚酰亚胺表现出多孔拓扑结构<sup>[22]</sup>. 由于聚酰亚胺主链中引入的三维刚性三蝶烯结构,降低了聚合物链与链之间的紧密堆积和共聚合体的相互作用,提高了聚酰亚胺的溶解性.

基于有机合成化学原理,选择理想的三蝶烯结构作为研究切入点和平台,通过合理的分子设计和超分子聚集体调控构筑合成新型聚酰亚胺是我们多年来一直坚持的研究兴趣. 前文基于三蝶烯三胺合成了超支化聚酰亚胺<sup>[23]</sup>. 本文以四氯邻氨基苯甲酸原位生成的苯炔与蒽反应得到四氯三蝶烯,再经硝化、还原得到新型的 2,6-二氨基-13,14,15,16-四氯三蝶烯单体,然后与 BPADA、6FDA 和 BTDA 经两步法合成了聚酰亚胺. 并通

\* 2014-03-18 收稿,2014-04-11 修稿;国家自然科学基金(基金号 50973036 和 51473055)资助.

\*\* 通讯联系人,E-mail:cheng@hqu.edu.cn

过 FTIR、NMR、DSC、TGA、溶解性以及  $N_2$  吸附行为对其结构与性质进行了表征。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

乙二醇二甲醚 (GC, 上海阿拉丁试剂有限公司); 亚硝酸异戊酯 (分析纯, 上海科丰化学试剂有限公司); 双酚 A 二酐 (BPADA, 99%, 上海树脂研究所, 重结晶纯化); 3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐 (BTDA, 99%, 上海树脂研究所, 重结晶纯化); 六氟二酐 (6FDA, 99%, Alfa Aesar 公司, 重结晶纯化); Pd/C (化学纯, 中国科学院大连化学物理研究所); 四氯邻氨基苯甲酸是由苯酐制备邻氨基苯甲酸类似方法合成的<sup>[24]</sup>; 其他分析纯试剂均为市售, 未纯化直接使用。

Nicolet Nexus 670 FTIR 光谱仪; Bruker DMX-400 型核磁共振谱仪; TA 公司的 DSC-2910 型热分析仪; TA 公司的 SDT-2960 型热失重分析仪。

### 1.2 二胺单体的合成

#### 1.2.1 1,2,3,4-四氯三蝶烯 (a) 的合成

在 250 mL 的三口烧瓶中加入 3.2 g (0.018 mol) 蒽, 40 mL 1,2-二氯乙烷, 装上回流冷凝管和滴液漏斗。向其中一个滴液漏斗加入 6.56 g (0.025 mol) 四氯邻氨基苯甲酸溶于 50 mL 乙二醇二甲醚的溶液, 向另一个滴液漏斗加入溶于 1,2-二氯乙烷 7 mL 亚硝酸异戊酯的溶液。加热回流, 控制滴加速度, 大约滴加 2 h, 然后继续反应 4 h。反应 4 h 之后, 拆下回流冷凝管, 改为蒸馏装置, 将溶剂蒸出, 直至蒸汽温度达到 150 °C。待溶液稍冷后, 加入 3.6 g 顺丁烯二酸酐, 加热回流约

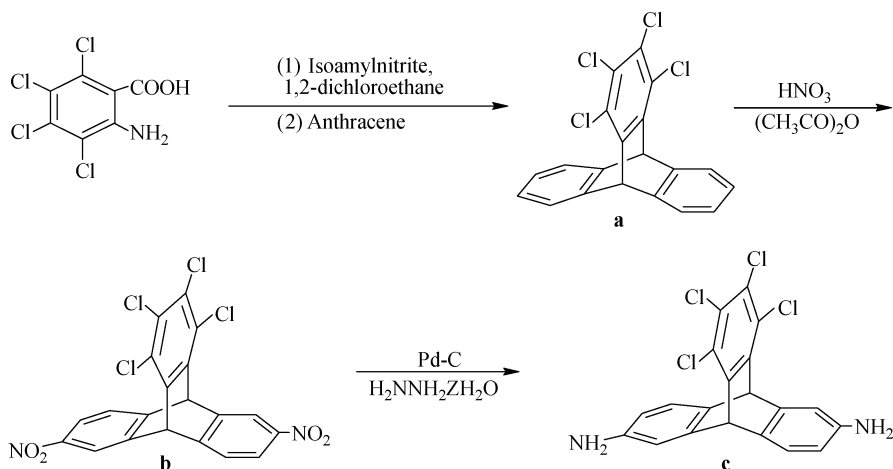
15 min。然后冷却溶液至室温, 加入 5.4 g 氢氧化钠溶于 30 mL 甲醇和 30 mL 水的溶液, 摇振后加热回流 15 min。将反应混合物冷却至室温, 抽滤, 得到土黄色固体, 经过柱色谱纯化得到 2.2 g 白色粉末状固体 **a**。产率为 33.33%。<sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ ): 7.50 ~ 7.41 (m, 2H), 7.11 ~ 7.00 (m, 2H), 5.95 (s, 1H); 熔点 mp 272 ~ 273 °C。

#### 1.2.2 2,6-二硝基-13,14,15,16-四氯三蝶烯 (b) 的合成

在 100 mL 烧瓶中加入 0.95 g (2.6 mmol) 四氯三蝶烯, 30 mL 乙酸酐, 冰浴搅拌, 然后滴加 4 mL 69% 的硝酸, 大约滴加 20 min。撤掉冰浴, 室温下反应 24 h, 然后将反应液倒入 100 mL 冰水中, 搅拌 3 h。抽滤水洗得到淡黄色固体, 经柱色谱分离得到 0.26 g 2,6-二硝基-13,14,15,16-四氯三蝶烯。产率为 22.04%。<sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ ): 8.35 (d, 2H), 8.11 ~ 8.03 (m, 2H), 7.66 (t, 2H), 6.21 (d, 2H); 熔点 mp 268 ~ 270 °C。

#### 1.2.3 2,6-二氨基-13,14,15,16-四氯三蝶烯 (c) 的合成

在 250 mL 烧瓶中加入 0.51 g (1.11 mmol) 2,6-二硝基-13,14,15,16-四氯三蝶烯, 100 mL 无水乙醇, 0.1 g Pd/C。加热搅拌回流, 滴加 1.5 mL 水合肼, 滴加时间不少于 20 min。反应 4 h 后, 停止反应, 抽滤, 收集滤液, 然后将溶剂蒸掉得粗产品, 经柱色谱分离得到 0.38 g 2,6-二氨基-13,14,15,16-四氯三蝶烯, 产率为 86.40%。<sup>1</sup>H-NMR ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ ): 7.17 (d, 2H), 6.80 (t, 2H), 6.34 ~ 6.27 (m, 2H), 5.67 (t, 2H), 3.47 (d, 4H)。合成路线如示意图 1。

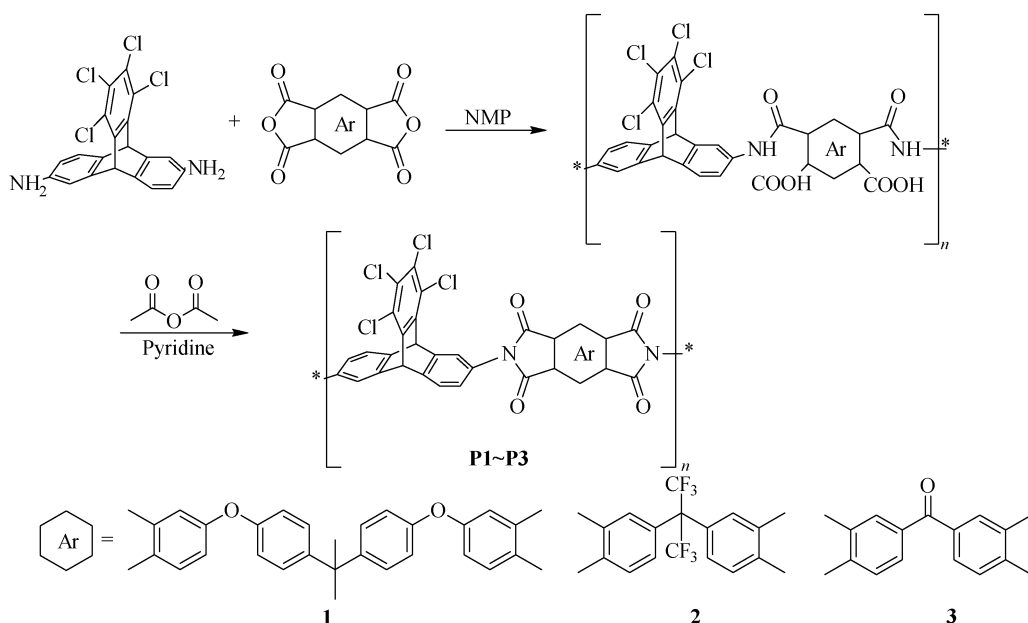


Scheme 1 Synthesis of monomer c

### 1.3 聚酰亚胺的合成

3 种聚合物均采用两步法合成. 以制备 P1 为例,在 50 mL 烧瓶中加入 0.2114 g (0.5 mmol) 2,6-二氨基-13,14,15,16-四氯三蝶烯,3 mL NMP,氮气保护. 室温下搅拌溶解后加入 0.2602 g (0.5 mmol) BPADA. 室温反应 24 h,然后加入

1 mL 乙酸酐,0.5 mL 吡啶,室温下继续反应 1 h. 然后升温至 120 ℃,反应 4.5 h,待溶液冷却至室温时,倒入甲醇中沉降,抽滤,用甲醇洗涤得到粗产品,然后用甲醇索氏提取 24 h,烘干得到白色固体 0.43 g,产率 94.8%. 合成路线如示意图 2.



Scheme 2 Synthesis of polymers P1, P2 and P3

### 1.4 薄膜的制备

将聚合物 P1、P2 溶于氯仿中,P3 溶于 *N,N*-二甲基乙酰胺 (DMAc) 中,充分溶解,倒入表面皿中,置于 60 ℃ 的真空烘箱中,将溶剂蒸干,冷却至室温,得到聚酰亚胺薄膜.

### 1.5 表征

单体与聚合物的核磁共振在 Bruker 400 核磁共振波谱仪上测试;红外光谱在 NEXUS670 FTIR 型傅里叶变换红外光谱仪上测试;单体熔点示差扫描量热仪 (DSC) 测试. 3 个聚合物的黏度采用乌氏黏度计在 30 ℃ 下测定. 聚合物的热稳定性在热重分析仪 (TGA) 上测试,氮气保护,室温开始升温,升温至 1000 ℃,升温速率 10 K/min;聚合物的玻璃化转变温度通过示差扫描量热仪 (DSC) 测定. 聚合物的溶解性测试:取聚合物 P1、P2 和 P3 样品 0.01 g (各 7 份),分别溶于 1 mL 氯仿、DMAc、DMF、NMP、THF、吡啶、*m*-cresol 中,根据溶解情况,分为室温全溶(++)、加热可溶(+),加热部分溶(+-)和加热不溶(-). 聚合物的孔道性质分析,测定了它们在 77 K 时的氮

气吸附.

## 2 结果与讨论

### 2.1 单体的合成与结构表征

二胺单体 2,6-二氨基-13,14,15,16-四氯三蝶烯经过三步反应得到. (1) 四氯邻氨基苯甲酸在亚硝酸异戊酯的作用下,原位生成四氯苯炔中间体与蒽经 Diels-Alder 反应生成 a. (2) 四氯三蝶烯的硝化,硝基正离子进攻苯环,生成 b. 还原过程中,加入过量的硝酸,有利于产率的提高;该反应会产生副产物一取代的成 2-硝基-5,6,7,8-四氯三蝶烯和二取代的成 2,7-二硝基-13,14,15,16-四氯三蝶烯同分异构体,通过柱色谱有效分离,得到高纯度 b. (3) 2,6-二硝基-13,14,15,16-四氯三蝶烯的还原,Pd/C 作为催化剂,在水合肼的作用下生成化合物 c. c 在加热时不稳定,通过 DSC 不能得到该化合物的熔点. c 的氢核磁谱图如图 1,在  $\delta = 3.47 \sim 3.53$  处为氨基的峰,积分面积为 4,由于氨基中的氢为活泼氢,所以其峰型较宽,呈凸起状; $\delta = 5.67$  处为 9,10 位的氢,积分

面积为 2; 由于供电子基氨基与苯环的  $p-\pi$  共轭作用, 使得苯环的电子云密度增大, 化学位移变小. 4,8-H 由于位于氨基的间位, 受到的作用最小, 同时受到 3,7-H 的耦合作用, 裂分为双重峰, 所以  $\delta = 7.13$  处应为 4,8-H 的吸收峰, 积分面积为 2; 1,5-H 位于给电子基氨基的邻位, 并且受到邻位取代基的影响, 其化学位移较 3,7-H 于低场, 所以  $\delta = 6.80$  处为 1,5-H 的吸收峰, 积分面积为 2; 3,7-H 位于给电子基氨基的邻位, 并且受到 4,8-H 的耦合作用, 分裂成多重峰, 故  $\delta = 6.45$  处应归属为 3,7-H 的吸收峰, 积分面积为 2. 碳核磁谱图如图 2, 与化合物结构一致, 证明二硝基已经完全转化为二氨基化合物, 表明高产率高纯度合成了 2,6-二氨基-13,14,15,16-四氯三蝶烯新型单体.

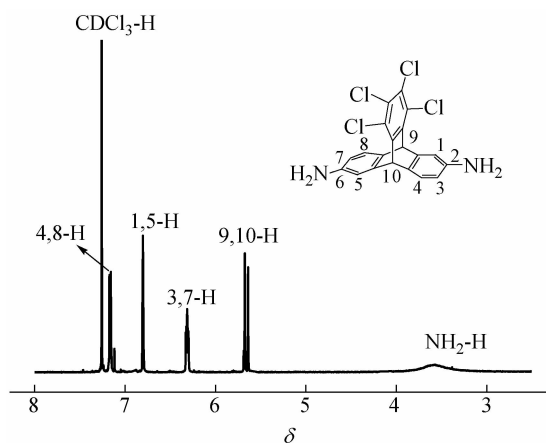


Fig. 1  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of monomer **c**

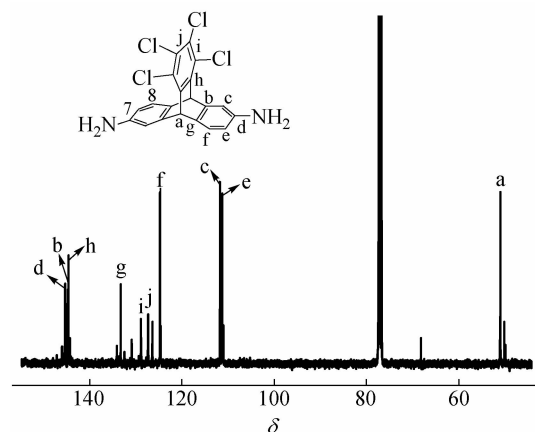


Fig. 2  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of monomer **c**

## 2.2 聚合物的合成与表征

本文采用低温溶液缩聚-化学酰亚胺化两步法合成了聚酰亚胺. 首先二酐和二胺在低温下反

应生成聚酰胺酸, 然后在吡啶催化与乙酸酐脱水作用得到聚酰亚胺. 聚酰亚胺的核磁谱图如图 3, 1.65 附近为甲基 h 的吸收峰, 积分面积为 6; 6.15 附近为三蝶烯中 9,10-H 的吸收峰, 积分面积为 2; 7~8 之间为苯环上的氢的吸收峰. 红外谱图如图 4,  $3062\text{ cm}^{-1}$  处为苯环上 C—H 键的伸缩振动吸收峰;  $2972$ 、 $2876\text{ cm}^{-1}$  处为甲基 C—H 的伸缩振动吸收峰;  $1780$ 、 $1723\text{ cm}^{-1}$  处分别为羰基的不对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰;  $1600$ 、 $1505\text{ cm}^{-1}$  处为苯环骨架振动吸收峰.  $1376\text{ cm}^{-1}$  处为 C—N 键的伸缩振动吸收峰;  $1095$ 、 $742\text{ cm}^{-1}$  处为亚胺环的变形振动吸收峰. 在  $30\text{ }^\circ\text{C}$  下测试其特性黏数, **P1** 的特性黏数为  $0.36\text{ g/dL}$ , **P2** 的黏度为  $0.39\text{ g/dL}$ , **P3** 的特性黏数为  $0.34\text{ g/dL}$ , 说明合成出了聚酰亚胺.

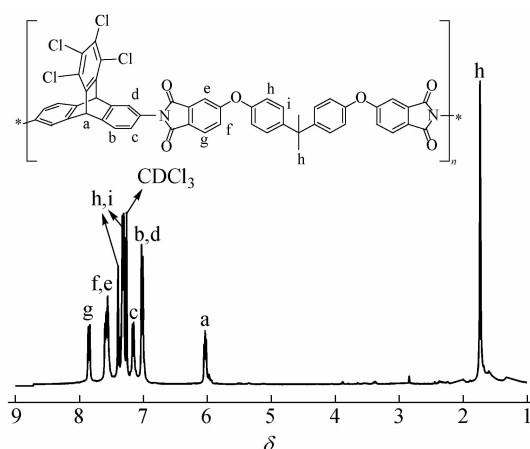


Fig. 3  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of polymer **P1**

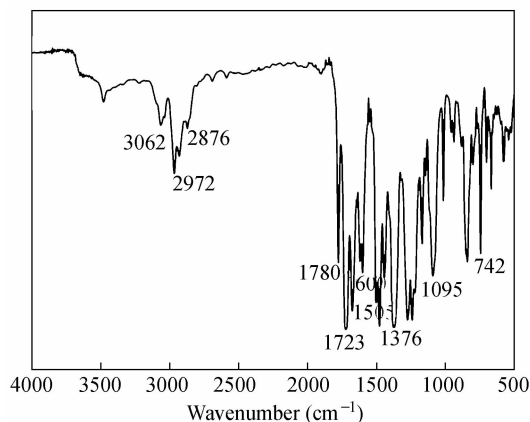


Fig. 4 FTIR spectrum of polymer **P1**

## 2.3 溶解性和膜性能

聚酰亚胺因含有刚性的酰亚胺结构, 而难溶于常见的有机溶剂, 如: DMAc、DMF 等. 本文设计合成了新型的 2,6-二氨基-13,14,15,16-四氯

三蝶烯单体,并将其独特的三蝶烯结构引入聚酰亚胺骨架中. 三蝶烯独特的三维刚性结构阻止了聚合物链与链之间的紧密堆积和共聚体的相互作用,从而增加了聚合物的溶解性能,三种聚合物的溶解性能见表 1. Choi 等<sup>[25]</sup>通过引入氯原子来控

制主链的空间位阻,合成出高透明的聚酰亚胺. 与传统的含有均苯四酸二酐的聚酰亚胺相比,含四氯三蝶烯结构的聚酰亚胺可形成颜色较浅的透明薄膜,其中基于 BPADA 的聚酰亚胺薄膜为无色透明.

Table 1 Solubility of **P1**, **P2** and **P3** in different organic solvents

| Polymer | CHCl <sub>3</sub> | DMAc | DMF | NMP | THF | Pyridine | m-Cresol |
|---------|-------------------|------|-----|-----|-----|----------|----------|
| P1      | ++                | +    | +   | ++  | ++  | ++       | ++       |
| P2      | ++                | +    | +   | ++  | ++  | ++       | +        |
| P3      | —                 | ++   | ++  | +   | + - | +        | +        |

++ : Soluble at room temperature; + : Soluble at heating; + - : Slight soluble at heating; - : Insoluble at heating

2.4 热性能

聚合物 **P1**、**P2** 和 **P3** 的玻璃化转变温度( $T_g$ )是采用示差扫描量热分析仪(DSC),在氮气氛围,程序升温温度为 10 K/min,由室温升温至 300 ℃ 条件下进行测试的. 在 0 ~ 300 ℃ 之间没有发现明显的玻璃化转变. **P1**、**P2**、**P3** 的 10% 热分解温度分别为 521、530 和 535 ℃. 这是由于在聚合物主链中引入刚性的三蝶烯结构,使得聚合物链具有很强的刚性,具有比较高的玻璃化转变温度和热失重温度. 聚合物 **P1**、**P2**、**P3** 的热失重曲线如图 5.

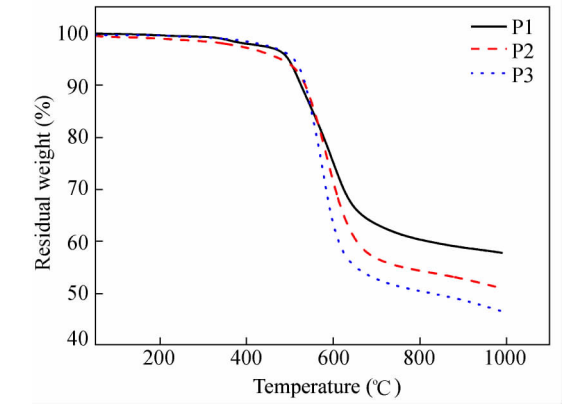


Fig. 5 TGA curves of **P1**, **P2** and **P3**

2.5 聚合物的 BET 分析

为了研究聚合物的凝聚态拓扑结构,通过测试它们在 77 K 时的氮气吸附行为得到了 **P1**、**P2** 和 **P3** 的比表面积,其中 **P1** 和 **P3** 的 BET 比表面积分别为 15 和 51 m<sup>2</sup>/g, **P2** 的 BET 比表面积为 370 m<sup>2</sup>/g,与最近文献报道聚酰亚胺 BET 比表面积数值相近<sup>[22, 26]</sup>. 由于将四氯三蝶烯结构引入到聚酰亚胺骨架中,而三蝶烯就有独特的三维刚性结构以及大的内自由体积,同时还引入了三氟甲基结构,导致新型聚合物不能有效紧密堆积,进

而使得 **P2** 表现出比较大的比表面积. 聚合物 **P1** 和 **P3** 虽然也引入了三蝶烯刚性结构,但是 BPADA、BTDA 不具有 6FDA 大的自由体积,所以比表面积较小. 一般具有多孔性质的聚酰亚胺是通过多官能团单体如 A2 + B3 或 A2 + B4 聚合体系形成网状结构构筑合成的<sup>[27, 28]</sup>,而聚合物 **P2** 则是通过 A2 + B2 形成线状聚合物,说明通过设计合理单体的结构也可以得到具有多孔性质的线型聚合物,聚合物 **P2** 的 N<sub>2</sub> 吸附 - 脱附曲线如图 6. 相关的进一步研究正在进行中.

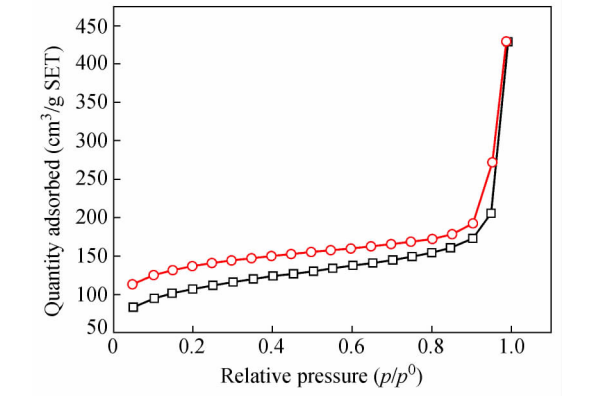


Fig. 6 Nitrogen sorption isotherms of **P2**

3 结论

由四氯邻氨基苯甲酸与蒽经 Diels-Alder 反应、硝化、还原得到二胺单体,然后与 3 种二酐反应得到 **P1**、**P2** 和 **P3** 3 种聚酰亚胺,均在 DMAc、DMF、NMP、Pyridine、m-Cresol 中具有良好的溶解性,其中 **P1** 和 **P2** 在 CHCl<sub>3</sub> 中均可室温下完全溶解. 在 0 ~ 300 ℃ 之间没有发现明显的玻璃化转变温度, **P1**、**P2** 和 **P3** 热分解温度分别为 521、529 和 535 ℃. 聚合物 **P2** 为新型多孔聚酰亚胺, BET 比表面积为 370 m<sup>2</sup>/g.

## REFERENCES

- 1 Ding Mengxian(丁孟贤), He Tianbai(何天白). Polyimide Novel Materials(聚酰亚胺新型材料), Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1998. 283 ~ 293
- 2 Han Zhichao(韩志超). Advances in Construction Material(结构材料化学进展). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2005. 178 ~ 187
- 3 Tao L, Yang H, Liu J, Fan L, Yang S. Polymer, 2009, 50(25): 6009 ~ 6018
- 4 Liu Y, Zhang Y, Guan S, Li L, Jiang Z. Polymer, 2008, 49(25): 5439 ~ 5445
- 5 Li W, Li S, Zhang Q, Zhang S. Macromolecules, 2007, 40(23): 8205 ~ 8211
- 6 Chung C L, Lee W F, Lin C H, Hsiao S H. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2009, 47(7): 1756 ~ 1770
- 7 Choi H, Chung I S, Hong K, Park C E, Kim S Y. Polymer, 2008, 49(11): 2644 ~ 2649
- 8 Liaw D J, Liaw B Y, Hsu P N, Hwang C Y. Chem Mater, 2001, 13(5): 1811 ~ 1816
- 9 Yang C P, Su Y Y, Wen S J, Hsiao S H. Polymer, 2006, 47(20): 7021 ~ 7033
- 10 Ritter N, Senkowska I, Kaskel S, Weber J. Macromol Rapid Commun, 2011, 32(5): 438 ~ 443
- 11 Terraza C A, Liu J G, Nakamura Y, Shibasaki Y, Ando S, Ueda M. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2008, 46(4): 1510 ~ 1520
- 12 Kim S D, Kim S Y, Chung I S. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2013, 51(20): 4413 ~ 4422
- 13 Liu Y, Xing Y, Zhang Y H, Guan S W, Zhang H B, Wang Y, Wang Y P, Jiang Z H. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2010, 48(15): 3281 ~ 3289
- 14 Sheng S R, Zhang w, Lu C, Wan J, Liu X L, Song C S. J Appl Polym Sci, 2012, 126(1): 297 ~ 303
- 15 Zheng H B, Wang Z Y. Macromolecules, 2000, 33(12): 4310 ~ 4312
- 16 Chern Y T, Tsai J Y. Macromolecules, 2008, 41(24): 9556 ~ 9564
- 17 Chen C F. Chem Commun, 2011, 47(6): 1674 ~ 1688
- 18 Zhao L, Li Z, Wirth T. Chemistry Letters, 2010, 39(7): 658 ~ 667
- 19 Ghanem B S, Swaidan R, Litwiller E, Pinnau L. Adv Mater, 2014, 26(22): 3688 ~ 3692
- 20 Carta M, Croad M, Malpass-Evans R, Jansen J C, Bernardo P, Clarizia G, Friess K, Lanc M, Mckeown N B, Adv. Mater. , 2014, 26(21): 3526 ~ 3531
- 21 Swager T M. Accounts of Chemical Research, 2008, 41(9): 1181 ~ 1189
- 22 Sydlik S A, Chen Z H, Swager T M. Macromolecules, 2011, 44(4): 976 ~ 980
- 23 Cheng L, Xu Z, Xiong X Q, Wang J X, Jing B. Chin J Polym Sci, 2010, 28(1): 69 ~ 76
- 24 Wang Qinglian(王清廉), Shen Fengjia(沈凤嘉). Organic Chemistry Experiment(有机化学实验). Beijing(北京): Higher Education Press(高等教育出版社), 1994. 220 ~ 221
- 25 Choi M C, Wakita J, Ha C S, Shinji Ando S. Macromolecules, 2009, 42(14): 5112 ~ 5120
- 26 Ma X H, Salinas O, Litwiller E, Pinnau I. Macromolecules, 2013, 46(24): 9618 ~ 9624
- 27 Rao K V, Haldar R, Kulkarni C, Maji T K, George S J. Chem Mater, 2012, 24(6): 969 ~ 971
- 28 Li G, Wang Z. Macromolecules, 2013, 46(8): 3058 ~ 3066

## Synthesis and Properties of Polyimides Derived from Triptycene with $D_3h$ Symmetry

Xue-jian Zheng, Yu Shao, You-hua Xiao, Sheng-hua Du, Lin Cheng\*

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021)

**Abstract** 1,2,3,4-tetrachlorotriptycene was synthesized by Diels-Alder reaction using tetrachlorophthalic acid and anthracene. Then by nitration and reduction of 1,2,3,4-tetrachlorotriptycene, 2,6-diamino-13,14,15,16-tetrachloro triptycene diamine monomer was prepared. Novel triptycene polyimides were synthesized *via* a two step polycondensation by 2,6-diamino-13,14,15,16-tetrachloro triptycene diamine and bisphenol A dianhydride and hexafluoro dianhydride and 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride. The structure of 2,6-diamino-13,14,15,16-tetrachloro triptycene diamine monomer was characterized by  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  and FTIR. The structure of polyimides were characterized by  $^1\text{H-NMR}$ , FTIR, the properties of the polymers were investigated by solubility, thermal properties, inherent viscosity and BET. The results showed that polyimides containing the tetrachlorotriptycene structure had good solubility, polymers could be dissolved in common organic solvents, such as DMAc, DMF, NMP, THF, pyridine and *m*-cresol. In particular, polyimides based on bisphenol A dianhydride and hexafluoro dianhydride were easily dissolved in chloroform at room temperature. These polyimides had excellent thermal properties, the glass transition temperature of the polymers was not found between  $0 \sim 300\text{ }^\circ\text{C}$  and the 10% weight loss temperatures of these three polyimides were all above  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . The three polymimides also had good film forming properties giving light transparent films, wherein the polyimide films based on bisphenol A dianhydride were colorless transparent. The polyimide based on hexafluoro dianhydride with BET specific surface area of  $370\text{ m}^2/\text{g}$  was a novel porous polymer.

**Keywords** Polyimides, Triptycene, Solubility, Thermal stability, BET specific surface area

\* Corresponding author; Lin Cheng, E-mail: cheng@hqu.edu.cn