

含哒嗪环聚酰亚胺的合成及性能表征^{*}

管 月 王大明 宋广亮 张兴迪 周宏伟 陈春海 党国栋 赵晓刚^{**}

(吉林大学麦克德米德实验室 长春 130022)

摘 要 以马来酸酐为原料与水合肼反应得到哒嗪酮,再与三氯氧磷反应制备 3,6-二氯哒嗪中间体,哒嗪中间体与间氨基苯酚通过亲核取代反应合成了一种新的二胺单体——3,6-二(3-氨基苯氧基)哒嗪. 通过¹H-NMR, FTIR 及 HPLC-MS 确证了哒嗪二胺及中间体的结构. 这种哒嗪二胺单体与 6 种芳香二酐单体——均苯四甲酸二酐(PMDA)、3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA)、4,4-六氟异丙基邻苯二甲酸酐(6FDA)、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐(BTDA)、3,3',4,4'-二苯醚四甲酸二酐(ODPA)和双酚 A 型二酐二酐(BPADA)通过两步法聚合制备了一系列的聚酰亚胺,并对其结构和性能进行了研究. 结果表明,聚酰亚胺的比浓对数黏度为 0.37~0.50 dL/g,该系列聚酰亚胺膜具有良好的热稳定性和机械性能,玻璃化温度(T_g)为 188~241 °C,氮气氛围下 5% 和 10% 热失重分别为 421~448 °C 和 447~473 °C,拉伸强度(T_s)高达 102 MPa,断裂伸长率(E_B)为 2.0%~6.5%. 紫外可见光谱测试得到的截止波长($\lambda_{cut-off}$)为 367~389 nm.

关键词 亲核取代, 哒嗪二胺, 聚酰亚胺薄膜

聚酰亚胺具有优异的耐热性,出色的耐化学性能,杰出的电性能及机械性能,已广泛应用于航空航天工业,光电行业,液晶材料及功能膜等领域^[1~8]. 大量的研究表明,高分子链段的结构决定着聚酰亚胺的性能. 聚酰亚胺的合成通常由二胺单体与二酐单体通过缩聚反应而得,最常用的有一步法^[9]、两步法^[10]及化学法^[11],不同的制备方法对聚酰亚胺的性能有一定的影响^[12],但是聚酰亚胺的主要性能还是由主链的化学结构所决定. 近年来,将含氮芳香杂环单元引入聚酰亚胺主链中的研究工作被广泛报道,例如苯并咪唑^[13,14]、吡啶^[15,16]、嘧啶^[17,19]、哒嗪^[20,21]、杂萘酮^[22,23]等基团的引入,使聚酰亚胺具备了优异的耐热性和机械性能.

由于哒嗪环易于合成,成本低,同时其刚性较苯环更强,耐热性能相当,因此本文将哒嗪环结构引入到二胺单体中,合成了 3,6-二(3-氨基苯氧基)哒嗪二胺,并将所得到的哒嗪二胺单体与 PMDA, BPDA, 6FDA, BTDA, ODPA 及 BPADA 通过两步法反应制备了一系列聚酰亚胺薄膜,旨在提高聚酰亚胺的玻璃化温度及提升其光学性能,同时保持聚酰亚胺固有的耐热性,耐化学及机械

性能.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

均苯四甲酸二酐(PMDA)、3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA)、4,4-六氟异丙基邻苯二甲酸酐(6FDA)、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐(BTDA)、3,3',4,4'-二苯醚四甲酸二酐(ODPA)、双酚 A 型二酐二酐(BPADA),全部经乙酸酐重结晶后,130 °C 真空干燥 10 h 后使用;二甲基亚砜(DMSO)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)和甲苯使用 CaH₂ 干燥后减压蒸出用 4 Å 分子筛干燥保存;其它试剂和溶剂均为市售商品,未经处理直接用于实验.

瑞士 Mettler Toledo DSC 821[°]差热分析仪,升温范围为 25~400 °C,升温速率为 10 K/min,氮气氛围下进行测试. Perkin-Elmer TGA-2 热失重分析仪,升温范围 100~800 °C,升温速率为 10 K/min,氮气氛围下进行测试. TA DMA Q800 型动态力学分析仪,薄膜拉伸模式,温度范围 50~300 °C,升温速率 5 K/min,测试频率 1 Hz,样品的玻璃化转变温度(T_g)根据损耗模量曲线的最高

^{*} 2013-11-08 收稿,2014-01-02 修稿;国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 G2010CB631100)和国家科技支撑计划课题(项目号 2011BAA06B03)资助项目.

^{**} 通讯联系人, E-mail: xiaogang@jlu.edu.cn

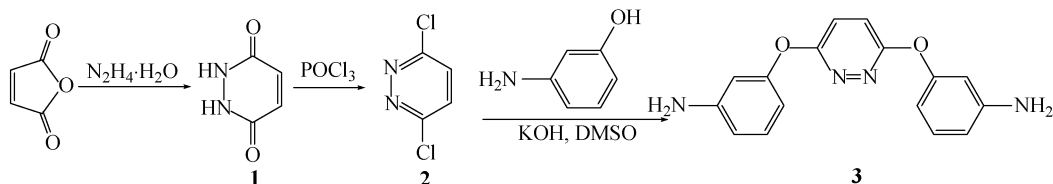
doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13379

峰位置确定. 岛津 UV-Vis 2501 紫外可见光分析仪, 透过模式. 岛津 AG-I 型电子万能实验机, 拉伸速率 5 mm/min, 测试温度 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$. Varian Unity 核磁共振谱仪, TMS 为内标, $\text{DMSO}-d_6$ 为溶剂; Bruker Vector 22 FTIR 红外光谱仪; 乌氏黏度

计, 以 DMAc 为溶剂, 样品浓度为 0.5 g/dL, 测试温度为 20°C .

1.2 单体的合成

单体的合成如示意图 1 所示.



Scheme 1 Synthesis route of diamine monomer

1.2.1 1,2-二氢哒嗪-3,6-二酮的合成(1)

将冰醋酸 120 mL 和马来酸酐 19.6 g (0.2 mol) 加入到干燥的反应器中, 通氮气保护, 缓慢加热至回流, 马来酸酐逐渐至全部溶解. 回流下慢慢滴加 80% 水合肼 13.8 g (0.22 mol), 滴加完毕继续回流 2 h, 冷却到室温过滤, 用乙醇洗涤, 真空干燥后得到 13.8 g (82%) 白色化合物 1. 熔点大于 300°C (DSC).

1.2.2 3,6-二氯哒嗪的合成(2)

将 1,2-二氢哒嗪-3,6-二酮 11.2 g (0.1 mol) 和 135 mL 新蒸馏的三氯氧磷依次加入到干燥的反应器中, 通氮气保护, 加热回流 5 h, 蒸出约 100 mL 三氯氧磷, 剩余反应液缓慢倒入到冰水中, 加入碳酸钠调 pH 到弱碱性, 使用氯仿萃取, 然后使用无水硫酸镁干燥过夜, 过滤, 浓缩得到粗产品, 通过硅胶柱提纯, 得到 12.2 g (82%) 类白色晶体化合物 2, 熔点 $68 \sim 70^\circ\text{C}$ (DSC). $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, δ): 8.03 (d, 2H, pyridazine ring).

1.2.3 3,6-二(3-氨基苯氧基)哒嗪的合成(3)

氮气保护下, 将间氨基苯酚 18.3 g (0.17 mol), 氢氧化钾 11.5 g (0.17), 65 mL DMSO 及甲苯 45 mL 加入到干燥的反应瓶中, 加热到 110°C , 共沸脱水约 3 h, 降温到 80°C 以下, 慢慢加入 3,6-二氯哒嗪 10.5 g (0.07 mol), 升温到 100°C 反应 3 h, 降温到室温, 将反应液倒入 500 mL 5% 氢氧化钠水溶液中, 过滤, 滤饼先后用 5% 氢氧化钠水溶液和水洗涤, 粗产物用二氧六环重结晶, 过滤, 干燥, 得到 15.1 g (73%) 类白色晶体化合物 3, 熔点 182°C (DSC). HPLC-MS ($M + 1$)⁺: 295.1; $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, δ): 7.43 (d, 2H, pyridazine ring), 7.00 ~ 7.06 (d, 2H, ArH), 6.24 ~ 6.44

(t, 6H, ArH), 5.33 (s, 4H, $-\text{NH}_2$).

1.3 聚酰亚胺薄膜的制备

聚酰亚胺的合成以示意图 2 的方法进行. 以 PI-PMDA 为例, 在氮气下, 将 1.7662 g (6 mmol) 哒嗪二胺单体溶于 8 g DMAc 中, 然后一次性加入 1.3087 g (6 mmol) PMDA, 再加入 4.3 g DMAc 调节固含量至 20%, 室温下搅拌 24 h, 得到黏稠的聚酰胺酸溶液. 聚酰胺酸溶液在干燥洁净的水平玻璃板上用刮刀刮成薄膜, 首先在恒温箱中预处理, 40°C (2 h), 60°C (2 h), 除去大部分溶剂, 然后放入真空烘箱中进行亚胺化, 经过 200°C (1 h) 和 300°C (1 h) 后, 降至室温后用蒸馏水浸泡玻璃板即可得聚酰亚胺薄膜.

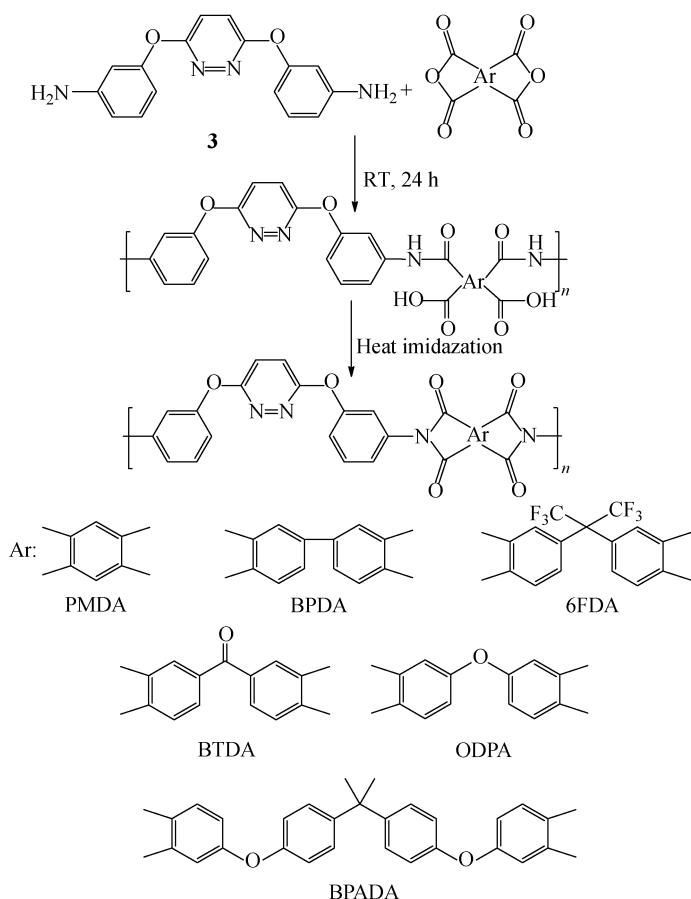
2 结果与讨论

2.1 单体的合成及表征

含哒嗪环的二胺单体通过示意图 1 所示的路线合成. 根据参考文献, 采用廉价易得的马来酸酐为起始原料, 制得 1,2-二氢哒嗪-3,6-二酮^[24] (1) 和 3,6-二氯哒嗪^[25,26] (2). 3,6-二氯哒嗪与间氨基苯酚在氢氧化钾作用下, 进行亲核取代反应得到哒嗪二胺单体 3. 通过 $^1\text{H-NMR}$, HPLC-MS 确证了哒嗪二胺 3 及中间体 2 的结构. 在 $^1\text{H-NMR}$ 中, 化合物 2 哒嗪环的质子 δ 出现在 8.03; 化合物 3 的 HPLC-MS 数据 295.1 与其 ($M + H$) 相吻合, 在 $^1\text{H-NMR}$ 中, 哒嗪环的质子 δ 出现在 7.4 处, 苯环上的质子 δ 出现在 6.2 ~ 7.0 之间, 氨基的质子 δ 出现在 5.3 处. 以上的 HPLC-MS, $^1\text{H-NMR}$ 表明合成的化合物与预期的相符.

2.2 聚酰亚胺薄膜的合成

聚合物的合成采用传统的二步法, 即缩合聚



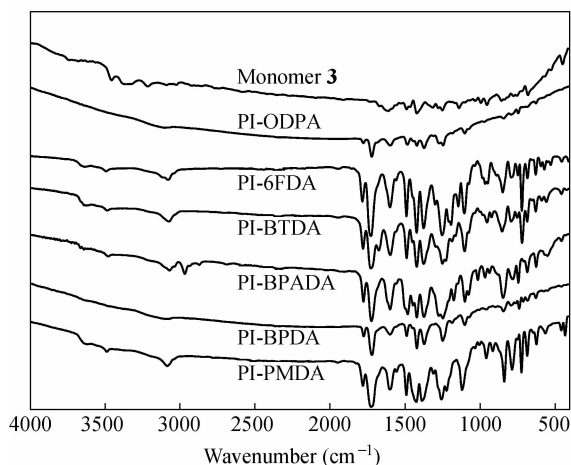
Scheme 2 Preparation of polyimides (PIs)

合和热酰亚胺化. 所得聚合物的性能列于表 1, 表 2 和表 3. 聚酰胺酸的比浓对数黏度为 $0.37 \sim 0.50 \text{ dL/g}$ (表 2), 具有很好的成膜性. 聚酰胺酸薄膜经过热亚胺化处理得到聚酰亚胺薄膜.

图 1 是吡嗪二胺单体及聚酰亚胺薄膜的 FTIR 谱图 ($\text{KBr}, \nu, \text{cm}^{-1}$), 其中吡嗪二胺单体 **3** 在 3425 cm^{-1} 和 3331 cm^{-1} 处均出现 2 条吸收谱带, 分别对应于芳环上氨基的反对称伸缩振动和对称伸缩振动, 并且该吸收峰在聚酰亚胺的 FTIR 谱图中消失, 证实了亚胺化反应的完全. 在聚酰亚胺薄膜的 FTIR 谱图中 $1775 \sim 1784 \text{ cm}^{-1}$ (asym $\text{C}=\text{O}$, stretching), $1721 \sim 1728 \text{ cm}^{-1}$ (sym $\text{C}=\text{O}$, stretching), $1372 \sim 1421 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{C}-\text{N}$, stretching), $1101 \sim 1119 \text{ cm}^{-1}$ 和 $719 \sim 744 \text{ cm}^{-1}$ (imide ring formation) 处有特征吸收; 在 $1650 \sim 1720 \text{ cm}^{-1}$ 和 $2800 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 处对应酰胺键的吸收峰不存在, 从而进一步证实了聚酰亚胺的主链结构且亚胺化反应的完全.

2.3 聚酰亚胺薄膜的性能

通过溶解性能实验结果 (表 1) 可以看出, PI-

Fig. 1 FTIR spectra of monomer **3** and PIs

PMDA 由于其结构具有较强的刚性, 不溶于常见的有机溶剂, PI-BPADA 由于其二酐组分含有侧甲基和柔性的醚键, 易溶于有机溶剂, 其它的聚酰亚胺基本不溶于常见的有机溶剂, 包括 NMP, DMF, DMSO, *m*-Cresol, CHCl_3 及 THF, 可见所合成的含吡嗪环的聚酰亚胺薄膜有很好的化学稳定性.

Table 1 Solubility of polyimide films in organic solvents^a

Solvent	<i>m</i> -Cresol	NMP	DMAc	DMF	DMSO	CHCl ₂ COOH	CHCl ₃	THF
PI-PMDA	—	—	—	—	—	—	—	—
PI-BPDA	—	—	—	—	—	+ -	—	—
PI-6FDA	—	—	+ -	—	—	+ -	—	—
PI-BTDA	—	—	—	—	—	+ -	—	—
PI-ODPA	—	—	+ -	—	—	+ -	—	—
PI-BPADA	+ +	+ -	+ -	+ -	+ -	+ -	+ -	—

^a10 mg of polyimide in 1 mL of solvent at room temperature; + +, Soluble at room temperature; + -, Partial soluble; —, Insoluble

由于该系列聚酰亚胺具有全芳香的结构,因而表现出很好的热性能.由表 2 可以看出,聚合物的玻璃化转变温度(T_g)为 188 ~ 241 ℃.通常情况下,影响聚合物 T_g 的主要因素是聚合物主链的刚性和分子链的堆积密度,二酐的刚性表现为 PMDA > BPDA > BTDA > 6FDA > ODPA > BPADA,所以 PI-PMDA 具有最高的 T_g ,而 PI-BPADA 的 T_g 最低.其它聚酰亚胺的 T_g 结果也基本满足以上规律,除了 PI-6FDA 的 T_g 高于 PI-BPDA 及 PI-BTDA.这是由于聚酰亚胺骨架中的六氟丙烷基团抑制了链段的旋转所造成的^[17].另

外,图 2 的 DSC 曲线显示 PI-PMDA 玻璃化转变不如其余曲线明显,这可能是因为 PMDA 带来的共面因素,再加上哒嗪环中氮原子带来的极性,使分子链间的作用力增加,分子链的自由活动性降低^[27].在氮气氛围下的 5% 和 10% 热失重温度(T_5 与 T_{10})分别为 421 ~ 448 ℃ 和 447 ~ 473 ℃,表明聚合物具有出色的热稳定性.在图 3 中显示了聚酰亚胺的热失重曲线,每种聚酰亚胺都显示 2 个失重阶段:第一阶段为哒嗪分解,第二阶段为主链分解^[20].从图 3 中的 DTG 图也验证了 2 个失重阶段的存在.

Table 2 Thermal properties of the PI films and inherent viscosities of PAA

Polyimides	η_{inh} (PAA) ^a (dL/g)	T_g (℃)		T_d ^d (℃)	T_5 ^e (℃)	T_{10} ^e (℃)	R_w ^f (%)
		DSC ^b	DMA ^c				
PMDA	0.50	241	—	409	421	447	47
BPDA	0.37	234	—	432	448	473	59
6FDA	0.49	239	243	432	448	470	50
BTDA	0.43	232	232	420	440	466	58
ODPA	0.39	212	216	423	435	458	54
BPADA	0.46	188	189	436	444	461	50

^a Inherent viscosity of PAA measured in DMAc at 20 ℃ with a concentration of 0.5 g/dL; ^b Baseline shift in the second heating DSC traces, with a heating rate of 10 K/min under N₂; ^c At a heating rate of 5 K/min and a load frequency of 1 Hz in film tension geometry; ^d T_d , onset decomposition temperature by TGA at a heating rate of 10 K/min under N₂; ^e T_5 , T_{10} , temperatures at 5% and 10% weight loss by TGA at a heating rate of 10 K/min under N₂; ^f R_w , residual weight retention at 800 ℃ by TGA at a heating rate of 10 K/min under N₂; —Not detected

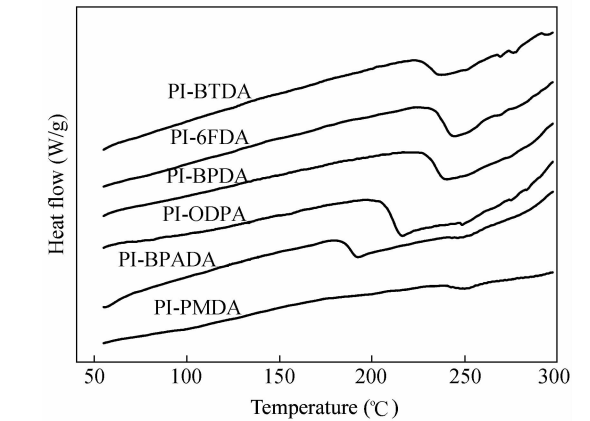


Fig. 2 DSC curves of PIs

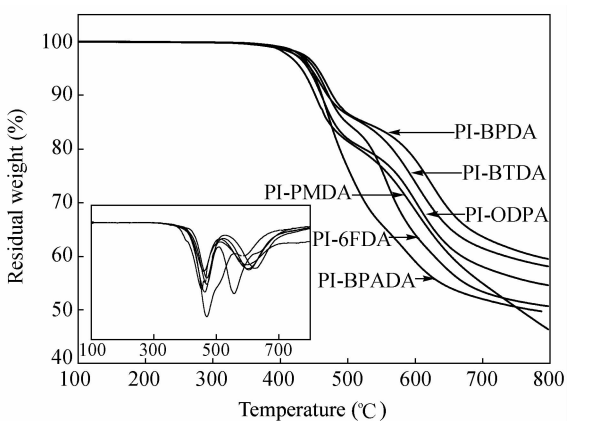


Fig. 3 TGA and DTG curves of PIs

由表 3 可以看出,聚合物的拉伸强度最大为 102 MPa,拉伸模量最高为 3.5 GPa,断裂伸长率最高为 6.5%.表明这种新型的聚酰亚胺薄膜具有良好的机械性能.

Table 3 Mechanical properties and water uptake of PI films				
Polyimides	T_s^a (MPa)	T_M^a (GPa)	E_B^b (%)	$\lambda_{cut-off}$ (nm)
PMDA	—	—	—	—
BPDA	84	2.8	4.4	389
6FDA	92	3.5	3.6	367
BTDA	102	2.9	6.5	389
ODPA	46	2.7	2.0	368
BPADA	68	3.5	2.5	374

^a T_s , tensile strength; T_M , tensile modulus; ^b E_B , elongation at break; — Not detected

图 4 给出了聚合物在室温下的 UV-Vis 透过率谱图. 截止波长($\lambda_{cut-off}$)为 367 ~ 389 nm. 通常情况由于 PI 分子链自身具有的较强的共轭作用,导致 PI 透光性较差,呈棕色. 哒嗪的引入使聚酰亚胺薄膜的截止波长有所降低,光透过性增加.

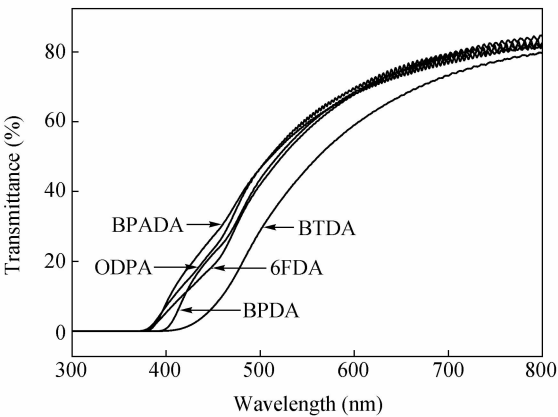


Fig. 4 UV-Vis spectra of PI films

3 结论

本文以马来酸酐和水合肼为起始原料合成了一种新型的含哒嗪环的二胺单体,并将这种二胺单体与 6 种二酐聚合得到一系列聚酰亚胺薄膜. 由于哒嗪环的引入,该系列的聚酰亚胺薄膜,具有较高的玻璃化转变温度,较低的截止波长和良好的热稳定性,并具有出色的力学性能.

REFERENCES

1 Ghosh M H, Mittal K L. Polyimides: Fundamental and Application. New York: Marcel Dekker, 1996. 1 ~ 6

2 Mittal K L. Polyimides and Other High-temperature Polymers. The Netherlands: VSP/Brill, 2009. 19 ~ 31

3 Takekoshi T. Encyclopedia of Chemical Technology. New York: Wiley, 1996. 813 ~ 837

4 Abadie M J. High Performance Polymers-Polyimides Based-From Chemistry to Applications. Croatia: InTech, 2012. 215 ~ 244

5 Takeichi T, Tanikawa M. Microelectronics Technology, 1995, 29: 439 ~ 448

6 Yu S J, Ishige R, Higashihara T, Wanatabe J, Ueda M. Macromolecules, 2010, 43: 805 ~ 810

7 Ma X H, Swaidan R. Macromolecules, 2012, 45: 3841 ~ 3849

8 Tao L M, Yang H X, Liu J G, Fan L, Yang S Y. Polymer, 2009, 50: 6009 ~ 6018

9 Lei R, Kang C Q, Huang Y J, Li Y H, Wang X, Jin R Z, Qiu X P, Ji X L, Xing W, Gao L X. J Appl Polym Sci, 2009, 114: 3190 ~ 3197

10 Yan S Y, Chen W Q, Yang X J, Chen C, Huang M F, Xu Z S, Yeung K W K, Yi C F. Polym Bull, 2011, 66: 1191 ~ 1206

11 Ghaemy M, Alizadeh R, Behmadi H. Eur Polym J, 2009, 45: 3108 ~ 3115

12 Abadie M J. High Performance Polymers-Polyimides Based-From Chemistry to Applications. Croatia: InTech, 2012. 1 ~ 14

13 Song G L, Zhang Y, Wang D M, Chen C H, Zhou H W, Zhao X G, Dang G D. Polymer, 2013, 54: 2335 ~ 2340

14 Liu J P, Zhang Q H, Xia Q M, Dong J, Xu Q. Polym Degrad Stab, 2012, 97: 987 ~ 994

15 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

16 Seyedjamali H, Pirisedigh A. Polym Bull, 2012, 68: 299 ~ 308

17 Shang Y M, Fan L, Yang S Y, Xie X F. Eur Polym J, 2006, 42: 981 ~ 989

18 Borovik V P and Shkurko O P. Chem Sustain Dev, 2008, 16: 485 ~ 498

19 Jin R Z, Li Y H, Xing W, Qiu X P, Ji X L, Gao L X. Polym Adv Technol, 2012, 23: 31 ~ 37

20 You N H, Nakamura Y, Suzuki Y, Higashihara T, Ando S, Ueda M. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2009, 47: 4886 ~ 4894

21 Mercer F W and Mckenzie M T. High Perform Polym, 1993, 5: 97 ~ 106

22 Chen L, Jian X G, Mao S Z. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2002, 40: 3489 ~ 3496

23 Wang Jinyan(王锦艳), Jian Xigao(蹇锡高), Xiao Shude(肖树德). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2001, (2): 277 ~ 280

24 Feuer H, White E H, Wyman J E. J Am Chem Soc, 1958, 80: 3790 ~ 3792

- 25 Mizzoni R H, Spoerri P E. J Am Chem Soc, 1951, 73: 1873 ~ 1874
- 26 Sun R F, Zhang Y G, Bi F C, Wang Q M. J Agric Food Chem, 2009, 57: 6356 ~ 6361
- 27 Xia Aixiang(夏爱香), Lv Guanghua(吕光华), Qiu Xuepeng(邱雪鹏). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (3): 262 ~ 266

Synthesis and Characterization of Polyimides Containing Pyridazine Moieties

Yue Guan, Da-ming Wang, Guang-liang Song, Xing-di Zhang, Hong-wei Zhou,
Chun-hai Chen, Guo-dong Dang, Xiao-gang Zhao *

(Alan G. MacDiarmid Institute, Jilin University, Changchun 130012)

Abstract A new pyridazine-containing aromatic diamine monomer, 3,6-bis(3-aminophenoxy)pyridazine, was successfully synthesized by a nucleophilic substitution reaction of 3,6-dichloropyridazine with *meta*-aminophenol in the presence of potassium hydroxide in dimethyl sulfoxide (DMSO). $^1\text{H-NMR}$, FTIR and HPLC-MS were employed to confirm the diamine and intermediates structure. In order to maintain the thermal and mechanical properties, and improve the glass transition temperatures (T_g) and optical property, the novel aromatic heterocyclic diamine monomer was employed to synthesize a series of polyimides by polycondensation with various commercial aromatic dianhydrides in *N,N*-dimethylacetamide (DMAc) *via* the conventional two-step method, *i. e.*, ring-opening polycondensation forming the poly(amic acid)s (PAA) and further thermal imidization forming the pyridazine-containing polyimides. The resulting PAA possessed inherent viscosities in the range of 0.37 ~ 0.50 dL/g. High quality polyimide films could be prepared by casting the PAA solutions on glass plates. Experimental results indicated that the polyimide films had good thermal stability, with high initial decomposition temperature ($T_d > 409\text{ }^\circ\text{C}$) and T_g of 188 ~ 241 $^\circ\text{C}$, and the temperature at 5% and 10% weight loss of 421 ~ 448 and 458 ~ 473 $^\circ\text{C}$ at a nitrogen atmosphere, respectively. Moreover, the polyimide films showed outstanding mechanical properties with tensile strength of 46 ~ 102 MPa, tensile modulus of 2.7 ~ 3.5 GPa and elongation at break of 2.0% ~ 6.5%. Most of the polyimide films had good chemical resistance, and were insoluble in common organic solvents, such as NMP, DMSO, DMF, *m*-cresol and CHCl_3 . The UV-Visible measurements indicated that the cut-off wavelength of polyimide films was in the range of 367 ~ 389 nm. The pyridazine-based polyimide films showed a good combination of properties.

Keywords Nucleophilic substitution, Pyridazine diamine, Polyimide films

* Corresponding author: Xiao-gang Zhao, E-mail: xiaogang@jlu.edu.cn