

· 研究简报 ·

含酚酞基团的聚酰亚胺膜材料的合成与性能*

鲁云华^{1,2**} 王巍¹ 肖国勇¹ 赵洪斌¹ 董岩¹ 迟海军¹ 王同华² 胡知之^{1**}

(¹ 辽宁科技大学化学工程学院 鞍山 114051) (² 大连理工大学化工学院 大连 116012)

摘要 将酚酞分别和对氯硝基苯、2-氯-5-硝基三氟甲苯经 Williamson 反应得到 3,3-双[(4-硝基苯氧基)苯基]酚酞和 3,3-双[(4-硝基-2-三氟甲基苯氧基)苯基]酚酞;在 Pd/C-水合肼还原作用下分别得到 3,3-双[(4-氨基苯氧基)苯基]酚酞(I)和 3,3-双[(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯基]酚酞(II). 采用上述 2 种二胺单体分别与 1,2,3,4-环丁烷四酸二酐(CBDA)、均苯四甲酸二酐(PMDA)、3,3',4,4'-二苯醚四酸二酐(ODPA)和六氟二酐(6FDA)通过两步法制备出 8 种含酚酞基团的聚酰亚胺(PI)薄膜,然后采用核磁(NMR)、红外光谱(FTIR)、X-射线衍射仪(XRD)、紫外-可见分光光度计(UV-Vis)、热重分析仪(TGA)、示差扫描量热仪(DSC)和溶解性测试等测试手段和方法对所得到的 PI 的化学结构、光学性能、热性能和溶解性等性质进行表征. 研究表明,这些 PI 主要表现出非晶结构,且具有良好的溶解性和热性能;除 PMDA 基 PI 外,其余 PI 均表现出良好的浅色、透明特性.

关键词 聚酰亚胺, 酚酞基团, 溶解性, 热性能, 光学性能

芳香族聚酰亚胺(PI)以其优异的热稳定性、良好的力学性能和电性能,已成为一种综合性能十分优异的有机高分子材料,并以薄膜和模塑件等形式广泛应用于航空、航天、微电子、光电子等高新技术领域^[1]. 但一般的 PI 薄膜都是黄-棕色的透明材料,限制了其在特殊领域的应用,如液晶显示用取向膜材料、光波导材料等. 从化学结构上分析是由于 PI 分子结构中存在较强的分子间及分子内相互作用,易形成电荷转移络合物(CTC),这是造成 PI 对光产生吸收的内在原因. 通过分子设计避免或减少结构中的共轭单元,减少传荷作用可增加 PI 的透明性^[2~4]. 此外,较高的软化温度和有机溶剂难溶性也使 PI 具有难加工性.

人们研究发现,通过改变 PI 的化学结构可以在一定程度上改善 PI 的性能. 一些研究表明,大体积 Cardo 基团的引入,如苄基、酚酞基团等,可以明显增加 PI 分子链间的距离,减少了分子链间的相互作用,进而可以提高 PI 的有机溶剂溶解性,并能使 PI 保持较好的热性能和力学性能^[5~9]. 此外,Cardo 基团的引入增加了大分子链间的自由体积,对于提高 PI 基薄膜的气体分离性能也起到了积极的作用^[10~15]. 酚酞基团是一种具

有大体积空间位阻的 Cardo 型基团,且其内酯基团具有一定的反应活性,有利于聚酰亚胺进一步功能化. Yang 等^[16~18]的研究表明,酚酞基团的引入可以改善 PI 的溶解性,并保持其热稳定性. 而且,三氟甲基(—CF₃)的引入还会进一步增加 PI 的溶解性、光学透明性,并降低介电常数和吸湿性.

本研究首先制备出了 2 种含有酚酞基团的二胺单体 3,3-双[(4-氨基苯氧基)苯基]酚酞(I)和 3,3-双[(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯基]酚酞(II)^[16~18],再分别与 1,2,3,4-环丁烷四酸二酐(CBDA)、均苯四甲酸二酐(PMDA)、3,3',4,4'-二苯醚四酸二酐(ODPA)和六氟二酐(6FDA)进行反应,经两步法制备出 8 种 PI 薄膜,通过表征其结构、溶解性、热性能和光学性能,研究 PI 的单体结构与性能间的关系.

1 实验药品

酚酞,国药集团化学试剂有限公司. 2-氯-5-硝基三氟甲苯,天津市筠凯化工科技有限公司. 对氯硝基苯,阿拉丁试剂(上海)有限公司. *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc),天津科密欧化学试剂有限公司,减压蒸馏,分子筛

* 2015-12-16 收稿,2016-02-18 修稿;国家自然科学基金(基金号 21406102)和中国博士后基金(基金号 2014M560212)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: lee.lyh@163.com; huzhizhi@163.com

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2016.15348

干燥. 1,2,3,4-环丁烷四酸二酐 (CBDA), 鞍山华辉光电子材料科技有限公司. 均苯四甲酸二酐 (PMDA), 国药集团化学试剂有限公司. 3,3',4,4'-二苯醚四酸二酐 (ODPA), 上海合成树脂研究所. 六氟二酐 (6FDA), 常州市阳光药业有限公司. 所有二酐在使用前需在真空干燥箱中 180 °C, 热处理 12h.

2 二胺的合成

3,3-双[(4-氨基苯氧基)苯基]酚酞(I)和 3,3-双[(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯基]酚酞(II)的合成路线见图 1. 二胺化合物的¹H-NMR 谱由

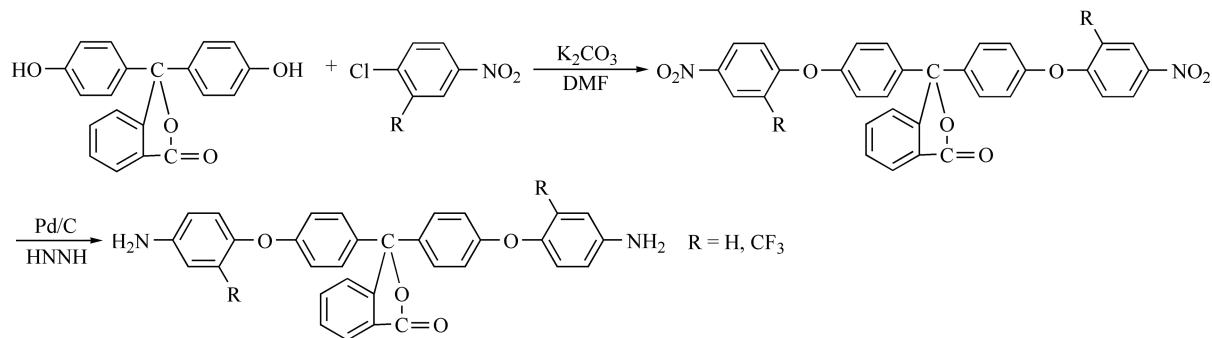


Fig. 1 Synthesis of diamines I (R = H) and II (R = CF₃)

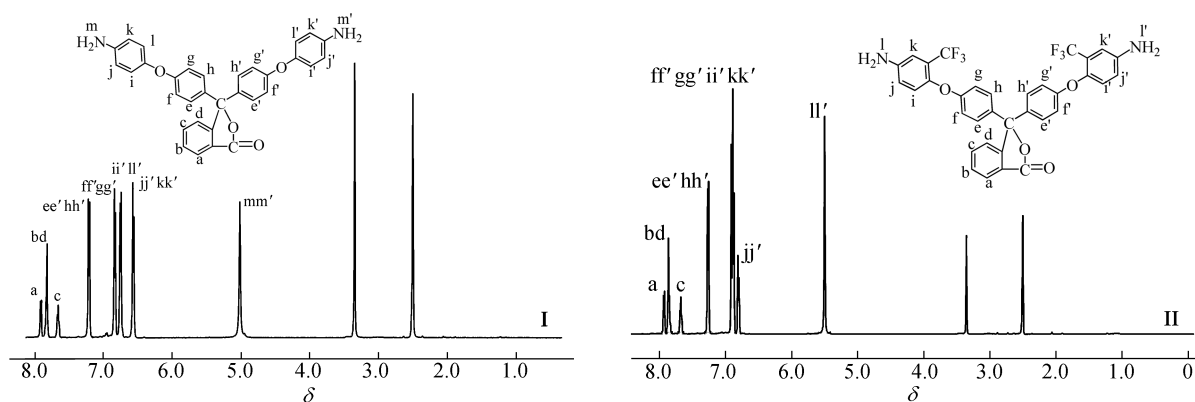


Fig. 2 ¹H-NMR spectra of diamines I and II

3 PI 的合成

以PI(I + CBDA)为例说明 PI 薄膜的制备过程. 在一个配有机机械搅拌、氮气通入口和冷水浴的 250 mL 三口瓶中加入二胺 I (5.005 g, 0.01 mol) 和 DMAc (30 mL), 搅拌 30 min 后得到透明的二胺溶液. 一次性加入 CBDA (1.961 g, 0.01 mol) 并加入 12 mL 的 DMAc 调整反应体系固含量为 15% (质量分数). 搅拌 2 h 后得到透明黏稠溶液, 氮气保护下室温继续反应 15 h 得到透明黏稠的聚酰胺酸

Bruker Avance 500MHz 核磁共振波谱仪测得, 见图 2. 二胺 I 的谱图解析: ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, δ): 7.91 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.83 (d, J = 5.4 Hz, 2H), 7.66 (t, J = 7.0 Hz, 1H), 7.21 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 6.83 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 6.75 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 6.56 (d, J = 8.2 Hz, 4H), 5.02 (s, 4H). 二胺 II 的谱图解析: ¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆, δ): 7.93 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.85 (d, J = 7.1 Hz, 2H), 7.67 (t, J = 7.0 Hz, 1H), 7.26 (d, J = 8.2 Hz, 4H), 6.93 ~ 6.85 (m, 8H), 6.80 (d, J = 8.7 Hz, 2H), 5.50 (s, 4H).

(PAA)溶液. 热酰亚胺化是取一定量的 PAA 溶液在表面光滑的玻璃板上涂膜后放入干燥箱中, 升温程序是 80 °C/1 h, 150 °C/1 h, 200 °C/1 h, 250 °C/1 h, 300 °C/0.5 h, 自然冷却后置于去离子水中脱膜, 得到 PI(I + CBDA) 薄膜, 100 °C 真空干燥 12 h 后待测. PI(I + PMDA)、PI(I + ODPA)、PI(I + 6FDA)、PI(II + CBDA)、PI(II + PMDA)、PI(II + ODPA)、PI(II + 6FDA) 按上述方法制备, 薄膜厚度为 30 ~ 40 μm, 见表 1. 合成路线见图 3.

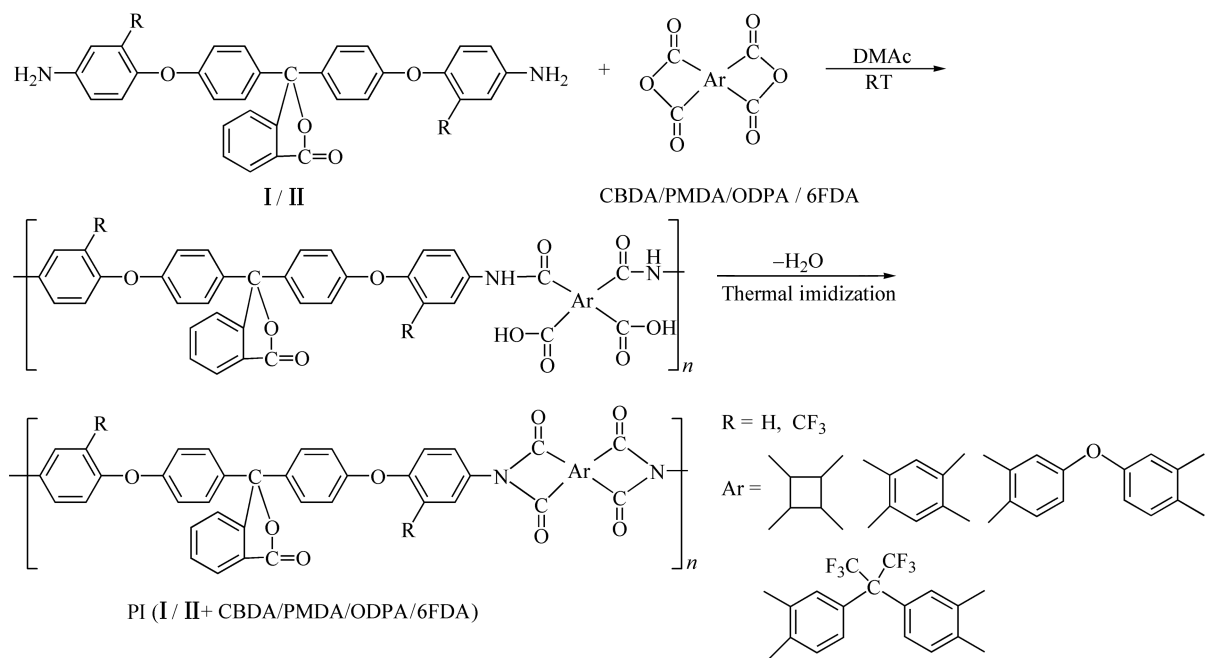


Fig. 3 Synthesis of polyimides containing phthalide groups

4 PI 的结构表征

2 种含酚酞基团的二胺 **I** 和 **II** 分别与 4 种二酐 CBDA、PMDA、ODPA 和 6FDA 通过低温溶液缩聚工艺得到了 8 种聚酰胺酸(PAA)溶液,其特性黏数为 0.60~0.75 dL/g。经热亚胺化后,PAA 溶液均转化为柔韧的 PI 薄膜。从 FTIR 的图 4 可以看出,羰基 C=O 分别位于 1780 和 1720 cm^{-1} 附近的不对称与对称伸缩振动峰,C—N 键位于 1375 cm^{-1} 附近的伸缩振动峰等都可以在谱图中准确的指认,表明这些 PI 薄膜中的酰亚胺化结构已经形成。比较而言,PI-**II** 系列比 PI-**I** 在 1050 cm^{-1} 处多了 1 个特征峰,为 C—F 键的伸缩振动。

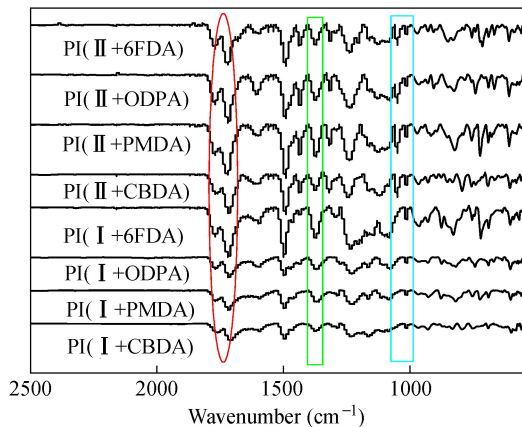


Fig. 4 FTIR spectra of PIs containing phthalide groups

采用荷兰帕纳科公司 X'Pert Powder 的 XRD 对 8 种含酚酞基团的 PI 薄膜进行了结构表征,如

图5所示。可知,这8种PI在 $2\theta = 15^\circ$ 和 $2\theta = 22^\circ$ 左右出现2个弱而宽的弥散衍射峰,没有明显尖峰出现,说明这些PI主要表现出了非晶结构,属于无定型聚合物。这主要是由于大体积酚酞基团的存在增加了PI分子链间距离,减少了大分子链间的相互作用,刚性扭曲的骨架结构也破坏了大分子链的规整性,不利于结晶结构的形成。但部分PI在 $2\theta = 30^\circ$ 左右出现较小尖峰,具有部分结晶峰特征,但结晶程度不大。

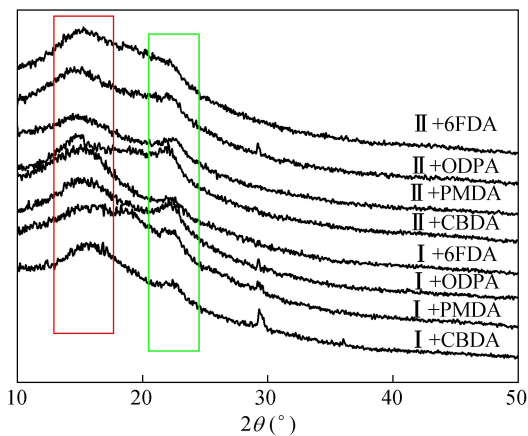


Fig. 5 XRD diffraction patterns of PIs containing phthalide groups

5 热性能

热重分析 (TGA) 采用 Perkin-Elmer 的 Diamond TG-DTA6300 测定, 升温速度 20 K/min, 测试环境为氮气, 结果见表 1. 可以看出, 除 CBDA

基 PI 外,其余全芳族含酞酐基团 PI 的 10% 热分解温度均在 498.9 ℃ 以上,750 ℃ 时的残余质量分数在 53.4% 以上,表明它们均具有较好的热稳定性.这主要是由于 CBDA 是一种脂环二酐,与全芳香族 PI 相比热稳定性稍差,其 10% 热分解温度在 450 ℃ 左右.

采用美国 Perkin-Elmer 公司的 DSC 4000 测试 PI 薄膜样品的 T_g ,测试温度 50 ~ 400 ℃,升温速率为 20 K/min,氮气氛围,由二次扫描 DSC 曲线得到的 T_g 值见表 1.可知,对于同一种二胺,ODPA 基 PI 的 T_g 值最低,主要是因为 ODPA 二酐

中—O—的存在增加了 PI 大分子链的柔顺性,可被热运动利用的自由体积较大.而 CBDA 和 PMDA 由于具有刚性骨架结构及较强的分子链间相互作用,可被热运动利用的自由体积较小,所得到的 T_g 值较高.6FDA 二酐由于带有 2 个—CF₃ 基团,限制了分子链的自由运动,也表现出了高于 ODPA 基 PI 的 T_g 值.而对于同一种二酐,二胺 II 由于引入了—CF₃,增加了分子链间距离,降低了分子链间相互作用,可被热运动利用的自由体积较大, T_g 值要低于由二胺 I 得到的 PI.

Table 1 The optical and thermal properties of polyimides containing phthalide groups

PI	[η_{inh}] ^a (dL/g)	Film thickness (μ m)	Cutoff wavelength (λ_0)(nm)	Transparency at 450 nm(%)	T_g ^b (℃)	$T_{5\%}$ ^c (℃)	$T_{10\%}$ ^c (℃)	R_{w750} ^d (%)
PI(I + CBDA)	0.73	40	306	54.8	—	427.7	450.9	56.2
PI(I + PMDA)	0.75	39	356	43.6	337	477.6	500.7	57.3
PI(I + ODPA)	0.69	37	331	82.6	280	456.6	498.9	53.4
PI(I + 6FDA)	0.64	35	325	80.7	304	491.2	514.4	58.4
PI(II + CBDA)	0.70	36	302	74.9	302	426.5	451.5	57.9
PI(II + PMDA)	0.72	38	378	46.2	312	493.0	517.3	57.4
PI(II + ODPA)	0.65	35	339	83.9	258	502.5	524.2	59.6
PI(II + 6FDA)	0.60	30	319	72.0	279	497.0	517.9	54.3

^aInherent viscosity of PAA was measured with the Ubbelohde viscometer at a concentration of 0.5 g/dL in DMAc at 30 ℃; ^bFrom the second heating traces of DSC measurements conducted with a heating rate of 20 K/min under nitrogen atmosphere; ^c $T_{5\%}$, $T_{10\%}$: temperatures at 5% and 10% weight loss, respectively; ^d R_{w750} : residual weight ratio at 750 ℃ in nitrogen

6 溶解性

表 2 是 8 种含酞酐基团的 PI 在几种常用有机溶剂中的溶解性能.可知,除 PI(I + PMDA) 外,大部分 PI 具有良好的溶解能力,能溶于极性非质子性溶剂 NMP、DMF、DMAc 和 DMSO 中,6FDA 基 PI 在氯仿、THF 等溶剂中也有较好的溶解性.这是由于柔性基团醚键—O—和大体积 Cardo 型酞酐基团的引入,使大分子链的柔顺性变好,且分子链间的自由体积增加,同时也切断了

电子云,破坏了共轭效应,得到可溶性 PI.此外,二胺 II 由于带有三氟甲基—CF₃,自由体积进一步增大,基于二胺 II 的 PI 的溶解性要好于二胺 I 的.同一种二胺情况下,ODPA 和 6FDA 基 PI 要表现出更好的溶解性.尤其是 6FDA 基 PI,六氟丙基的存在进一步增加了分子链间距离,使相应 PI 表现出了最佳的溶解性,可溶解于 THF 等弱极性溶剂中.

Table 2 The solubility of polyimides containing phthalide groups in some organic solvents^a

Sample ^b /Solvent ^c	NMP	DMF	DMAc	DMSO	Acetone	THF	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃
PI(I + CBDA)	++	++	++	++	—	—	—	—
PI(I + PMDA)	+-	—	—	—	—	—	—	—
PI(I + ODPA)	++	++	++	+-	—	—	++	++
PI(I + 6FDA)	++	++	++	++	—	++	++	++
PI(II + CBDA)	++	++	++	++	+-	+-	—	—
PI(II + PMDA)	++	++	++	+-	+-	+-	—	—
PI(II + ODPA)	++	++	++	++	+-	—	+-	+-
PI(II + 6FDA)	++	++	++	++	++	++	+-	+-

^aQualitative solubility was determined with 10 mg of polymer film in 1 mL of solvent; ++: Soluble at room temperature; +-: Soluble on heating; —: Insoluble; ^b Polyimides were obtained by the thermal imidization method; ^c NMP, *N*-methyl-2-pyrrolidone; DMF, *N,N*-dimethylformamide; DMAc, *N,N*-dimethylacetamide; DMSO, dimethyl sulfoxide; THF, tetrahydrofuran

7 光学透明性

紫外-可见光谱 (UV-Vis) 采用 Perkin-Elmer Lambda-900 型光谱仪测定,扫描范围 200 ~ 800 nm,如图 6 所示,所得到的光学数据见表 1. 可以看出,大体积酚酞基团的引入增加了 PI 分子链间距离,减少了分子链间形成电荷转移络合物 (CTC) 的机会,使得这些 PI 表现出较好的光学性能. CBDA 基 PI 薄膜的紫外截止波长最低,分别为 306 nm 和 302 nm,表现出最浅的颜色. 这说明脂环结构的引入减少了分子内和分子间的传荷作

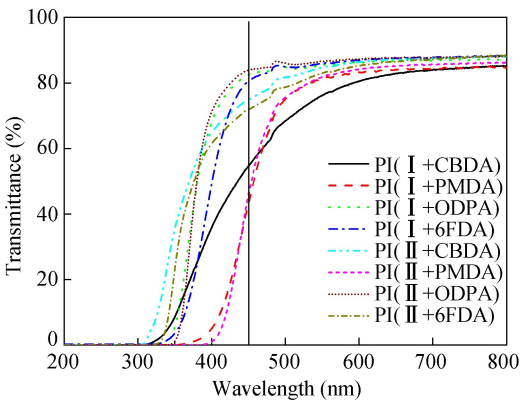


Fig. 6 UV-Vis spectra of polyimides containing phthalide groups

用,降低了对光的吸收,表现出了浅色特性. 其次, 6FDA 基 PI 薄膜的紫外截止波长低于 ODPA 基 PI 薄膜,也主要是由于六氟丙基结构带来的空间位阻作用较少了 CTC 的形成. 而 PMDA 基 PI 薄膜的紫外截止波长最高,且在 450 nm 的光学透过率不超过 50%,表明其颜色最深,透明性最差. 2 种二胺相比较,由于引入了—CF₃,分子链间距离增大,减少了分子链间 CTC 的形成,所以 II 基 PI 薄膜比 I 基 PI 表现出了更好的光学浅色透明特性.

8 结论

由 2 种含酚酞基团的二胺分别与 4 种二酐 CBDA、PMDA、ODPA 和 6FDA 反应,经热酰亚胺化制备出 8 种 PI 薄膜. 由于大体积酚酞基团的存在,这些 PI 表现出了较好的溶解性,大部分可溶于 NMP、DMF 等强极性有机溶剂,6FDA 基 PI 还可溶于 THF 等弱极性溶剂中. 全芳族 PI 表现出良好的热稳定性,10% 热失重温度超过 498.9 ℃; 8 种 PI 的玻璃化转变温度 T_g 均超过 258 ℃. 除 PMDA 基 PI 外,CBDA、ODPA 和 6FDA 基 PI 薄膜在可见光波长范围均具有良好的透明性和浅色特性. 因此,含酚酞基团的 PI 有望在微电子、光学器件等领域得到应用.

REFERENCES

1 Liaw D J, Wang K L, Huang Y C, Lee K R, Lai J Y, Ha C S. Prog Polym Sci, 2012, 37: 907 ~ 974

2 Ding Mengxian (丁孟贤). Polyimides-Chemistry, Relationship between Structure and Properties and Materials (聚酰亚胺-化学、结构与性能的关系及材料), 1st ed (第一版). Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 2006. 867 ~ 871

3 Ding Mengxian (丁孟贤). Polyimide: Monomer Synthesis, Polymerization Method and Material Preparation (聚酰亚胺: 单体合成、聚合方法及材料制备). Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 2011. 723 ~ 724

4 Jiang L Y, Wang Y, Chung T S, Qiao X Y, Lai J Y. Prog Polym Sci, 2009, 34: 1135 ~ 1160

5 Guo Miaocai (郭妙才), Li Songnian (李松年), Wang Xiaogong (王晓工), Liu Gang (刘刚), Yi Xiaosu (益小苏). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2012, (3): 278 ~ 283

6 An Haoyuan (安颢媛), Zhan Maosheng (詹茂盛), Wang Kai (王凯). Journal of Materials Engineering (材料工程), 2010, (2): 17 ~ 20

7 Liaw D J, Liaw B Y, Chung C Y. J Polym Sci Part A Polym Chem, 1999, 37: 2815 ~ 2821

8 Wang C Y, Zhao X Y, Li G, Jiang J M. Polym Degrad Stab, 2009, 94: 1746 ~ 1753

9 Wen P S, Kim Y K, Chun H, Yang S Y, Lee M H. Mater Chem Phys, 2013, 139: 923 ~ 930

10 Ma Cheng (马诚), Kong Ying (孔瑛), Yang Jinrong (杨金荣), Lv Hongling (吕宏凌). Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程), 2011, 27(10): 146 ~ 149

11 Wang Y C, Tsai Y S, Lee K R, Lai J Y. J Appl Polym Sci, 2005, 96: 2046 ~ 2052

12 Yeong Y F, Wang H, Pramoda K P, Chung T S. J Membr Sci, 2012, (397-398): 51 ~ 65

13 Kazama S, Teramoto T, Haraya K. J Membr Sci, 2002, 207: 91 ~ 104

14 Chenar M P, Savoji H, Soltanieh M, Matsuura T, Tabe S. Korean J Chem Eng, 2011, 28(3): 902 ~ 913

15 Sun H X, Ma C, Yuan B B, Wang T, Xu Y Y, Xue Q Z, Li P, Kong Y. Sep Purif Technol, 2014, 122: 367 ~ 375

16 Yang C P, Chiang H C, Su Y Y. Polym J, 2004, 36(12): 979 ~ 991

17 Yang C P, Lin J H. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1994, 32: 423 ~ 433

18 Yang C P, Su Y Y. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2006, 44: 3140 ~ 3152

Synthesis and Properties of Polyimides Containing Phthalide Groups

Yun-hua Lu^{1,2*}, Wei Wang¹, Guo-yong Xiao¹, Hong-bin Zhao¹, Yan Dong¹,
Hai-jun Chi¹, Tong-hua Wang², Zhi-zhi Hu^{1*}

(¹*School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051*)

(²*School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012*)

Abstract 3,3-Bis[4-(4-aminophenoxy) phenyl] phthalide (I) and 3,3-bis[4-(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy) phenyl] phthalide (II) were prepared through the nucleophilic substitution reaction of 4-nitrochlorobenzene and 2-chloro-5-nitrobenzotrifluoride with phenolphthalein in the presence of potassium carbonate to yield the intermediate dinitro compounds 3,3-bis[4-(4-nitrophenoxy) phenyl]phthalide and 3,3-bis[4-(4-nitro-2-trifluoromethylphenoxy) phenyl] phthalide, followed by catalytic reduction with hydrazine and Pd/C. Eight kinds of phthalide-containing polyimide (PI) films were prepared from diamines I and II and four kinds of dianhydrides 1,2,3,4-cyclobutanetetracarboxylic dianhydride (CBDA), pyromellitic dianhydride (PMDA), 3,3',4,4'-oxydiphthalic anhydride (ODPA) and 4,4'-hexafluoroisopropylidenedi(phthalic anhydride) (6FDA) *via* thermal imidization of poly(amic acid)s separately. The chemical structure and properties of these PIs were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), ultraviolet-visible spectrophotometry (UV-Vis), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA) and solubility testing. These obtained experimental results showed that these PIs containing phthalide groups showed excellent thermal properties, optical properties and solubility. These PIs exhibited amorphous structure and showed good solubility in some aprotic polar organic solvents such as NMP, DMF, even soluble in weak polar solvent such as THF. They also exhibited excellent thermal properties, 10% thermal decomposition temperature above 498.9 °C and the glass transition temperature (T_g) above 258 °C. The UV-Vis transmittance spectra showed that the PIs derived from CBDA, ODPA, 6FDA possessed optically colorless and transparent properties in the visible region. These obtained PIs containing phthalide groups could be expected to be used in the microelectronic and opto-electronic applications.

Keywords Polyimides, Phthalide group, Solubility, Thermal property, Optical property

* Corresponding authors: Yun-hua Lu, E-mail: lee.lyh@163.com

Zhi-zhi Hu, E-mail: huzhizhi@163.com