

文章编号: 1000-5013(2011)05-0532-05

# 基于三蝶烯结构新型聚酰亚胺的设计与合成

侯晓伟, 李晓燕, 石慧英, 熊兴泉, 程琳

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

**摘要:** 合成具有独特结构的三蝶烯-2,3,6,7-四甲酸二酐,利用低温溶液缩聚-化学酰亚胺化法,分别与 4,4'-二氨基二苯甲烷(DMA)、4,4'-二氨基二苯醚(ODA)合成两种结构新颖的聚酰亚胺. 利用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、热失重分析(TGA)与示差扫描量热法(DSC)等手段对聚酰亚胺进行表征,研究其溶解性能、特性粘数等. 结果表明:聚酰亚胺可溶于 N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺等极性溶剂,其特性粘数为  $0.83 \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$ , 5%热分解温度均在  $590^\circ\text{C}$  以上.

**关键词:** 聚酰亚胺; 三蝶烯二酐; 合成; 热性能

**中图分类号:** O 633.22

**文献标志码:** A

芳香族聚酰亚胺材料因其良好的综合性能,在航空、航天及微电子等高科技领域得到广泛应用<sup>[1-2]</sup>. 聚酰亚胺一般由芳香族二胺和芳香族二酐在极性质子溶剂中形成聚酰胺酸,然后通过化学酰亚胺化或热酰亚胺化制备得到<sup>[3]</sup>. 但大部分聚酰亚胺既难熔融又难溶解的特性,使它们难以加工和成型,从而影响其应用价值<sup>[4]</sup>. 因此,设计合成可加工并具有优异耐热性能的聚酰亚胺具有重要的商业价值和技术挑战性. 三蝶烯是一类具有  $D_{3h}$  对称性、独特三维刚性结构的化合物,其独特的结构特点和丰富的化学性质引起了人们越来越多的重视<sup>[5-7]</sup>. 三蝶烯结构已经应用于合成研究分子手推车<sup>[8]</sup>、分子马达<sup>[9]</sup>、分子陀螺仪<sup>[10]</sup>. Swager 等<sup>[11-13]</sup>合成了一系列三蝶烯结构化合物,分别可用作液晶材料、荧光材料和低介电常数材料. 张所波等<sup>[14]</sup>将三蝶烯中一个苯环引入到聚酰亚胺主链中,成功合成具有良好溶解性、热和热氧化稳定性的聚酰亚胺. Xu 等<sup>[15]</sup>合成了具有良好溶解性和高分子量的超支化聚酰亚胺. 因此,基于三蝶烯结构设计合成新的功能性有机小分子或聚合物是非常有意义的. 本文基于三蝶烯结构设计合成了新型三蝶烯-2,3,6,7-四甲酸二酐,并利用此二酐合成主链中含有三蝶烯结构的聚酰亚胺.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

(1) 仪器. Nexus 470 型傅里叶变换红外光谱仪(KBr 压片);Bruker DMX-400NMR 型核磁共振仪(TMS 为内标);DSC-2910 型热分析仪,SDT-2960 型热失重分析仪(氮气氛围下升温速率为  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

(2) 试剂. 4,5-二甲基邻氨基苯甲酸的合成见文献[16];4,4'-二氨基二苯甲烷(化学纯,上海国药集团化学试剂有限公司,无水乙醇重结晶);4,4'-二氨基二苯醚(化学纯,中国医药上海化学试剂公司,无水乙醇重结晶);N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP,分析纯,上海医药集团试剂一厂,经甲苯共沸脱水后减压蒸馏);二乙二醇二甲醚(化学纯,上海国药集团试剂有限公司);亚硝酸异戊酯(分析纯,上海科丰化学试剂有限公司).

### 1.2 三蝶烯-2,3,6,7-四甲酸二酐单体的合成

三蝶烯-2,3,6,7-四甲酸二酐单体的合成,如图 1 所示.

收稿日期: 2011-03-22

通信作者: 程琳(1964-),男,教授,主要从事高性能与功能高分子材料的研究. E-mail:cheng@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50673031, 50973036);福建省自然科学基金资助项目(2010J01041)

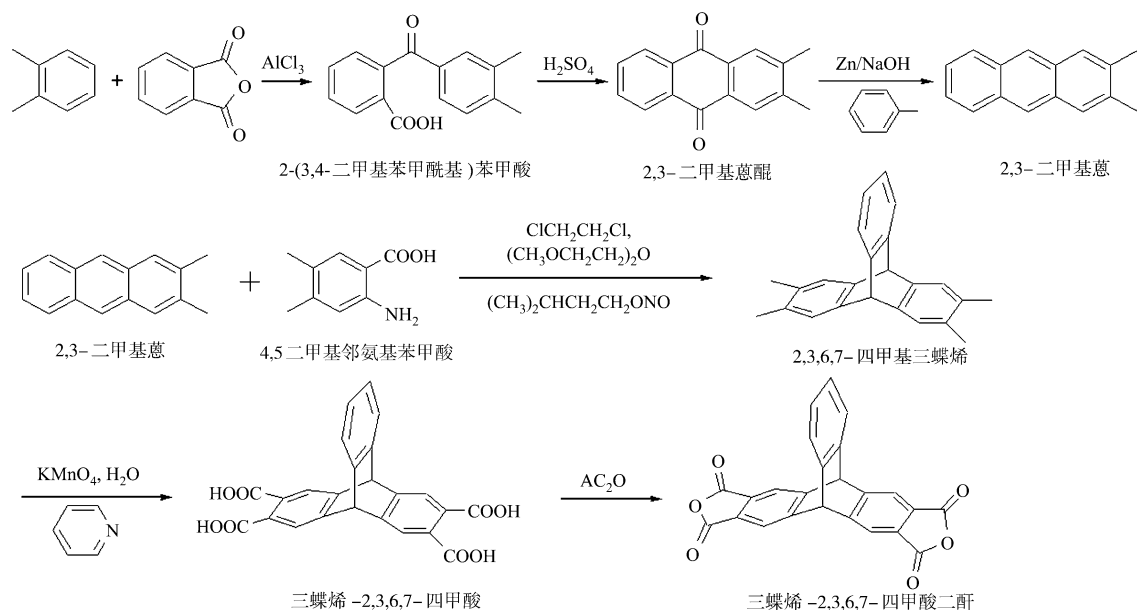


图 1 三蝶烯-2,3,6,7-四甲酸二酐的合成

Fig. 1 Synthesis of triptycene-2,3,6,7-tetracarboxylic dianhydride

1.2.1 2-(3,4-二甲基苯甲酰基)苯甲酸的合成 在 0~5℃条件下,将邻二甲苯(113.0 mL)、无水三氯化铝(45 g, 0.38 mol)依次加入 250 mL 三口烧瓶中,每隔 0.5 h,均分 3 次共加入邻苯二甲酸酐(22.5 g, 0.17 mol),加毕反应 0.5 h。然后,于室温反应 2 h,再于 55~60℃反应 3 h。将产物在 5:1(体积比)冰水-浓盐酸中沉降,然后溶于质量分数为 6.0%氢氧化钠水溶液中,再用稀盐酸酸化至 pH<7,析出产物,干燥可得白色固体 30.7 g,产率为 80%。

1.2.2 2,3-二甲基蒽醌的合成 搅拌条件下,将 2-(3,4-二甲基苯甲酰基)苯甲酸(30.7 g, 0.1 mol)缓缓加入到装有浓硫酸(68.0 mL)的 250 mL 三口烧瓶中,于 85℃下反应 1.5 h;然后,将产物在冰水混合物中沉降得粗产品,用邻二甲苯重结晶,可得黄色针状晶体 12.0 g,收率 46.2%,熔点为 217~218℃。

1.2.3 2,3-二甲基蒽的合成 依次将 2,3-二甲基蒽醌(4.8 g, 20.3 mmol)、活化锌粉(15.0 g, 0.2 mol)、2.0 mol·L<sup>-1</sup>氢氧化钠水溶液 200.0 mL、甲苯 50.0 mL 加入到 500 mL 三口烧瓶中,回流条件下反应 48 h。粗产品用甲苯重结晶,得白色固体 2.6 g,收率为 63.4%,熔点为 261~262℃。

1.2.4 2,3,6,7-四甲基三蝶烯的合成 在 1 L 的三口烧瓶中加入 2,3-二甲基蒽(3.0 g, 14.6 mmol)、1,2-二氯乙烷 160.0 mL、二乙二醇二甲醚 40.0 mL,加热回流。4 h 内同时滴入 4,5-二甲基邻氨基苯甲酸(7.5 g, 45.5 mmol),溶于二乙二醇二甲醚 110.0 mL 的溶液、亚硝酸异戊酯 12.0 mL 和 1,2-二氯乙烷 60.0 mL 的混合液,继续回流反应 3 h。然后,改为蒸馏装置蒸出溶剂(温度达 160℃为止)。加入顺丁烯二酸酐 3.0 g,回流 15 min;加入氢氧化钠溶液(8.0 g 氢氧化钠溶于 60.0 mL 甲醇和 60.0 mL 水),回流 10 min 过滤得到粗产品,经硅胶柱色谱分离得到高纯度的白色固体 2.9 g,收率为 60.0%,熔点为 240~241℃。

1.2.5 三蝶烯-2,3,6,7-四甲酸的合成 依次向 250 mL 三口烧瓶中加入 2,3,6,7-四甲基三蝶烯(1.5 g, 4.8 mmol)、吡啶 75.0 mL 和水 12.0 mL,搅拌条件下加热回流。分次加入高锰酸钾 30.0 g(每次高锰酸钾 2.0 g 溶于 8.0 mL 蒸馏水),30 h 内加完。继续回流反应 24 h,过滤并将滤液浓缩到 30 mL,用 3.0 mol·L<sup>-1</sup>盐酸酸化至 pH=1,得到白色粗产品。粗产品用丙酮和水重结晶,得白色固体 1.74 g,收率为 83.7%,熔点大于 360℃。

1.2.6 三蝶烯-2,3,6,7-四甲酸二酐的合成 将三蝶烯-2,3,6,7-四甲酸(1.3 g, 3.0 mmol)、乙酸酐 52.0 mL 加入到 100 mL 的三口烧瓶中,回流条件下反应 6 h。过滤干燥可得白色固体 1.0 g,收率为 85.2%,熔点大于 300℃。

### 1.3 聚酰亚胺的合成

选择低温溶液缩聚-化学酰亚胺化法,合成两种高分子量的新型可溶性聚酰亚胺,如图 2 所示。该

体系的反应条件十分严格,需要在无水条件下进行. 因此要对原料严格除水,且所有原料在聚合前应进行重结晶或升华加以精制.

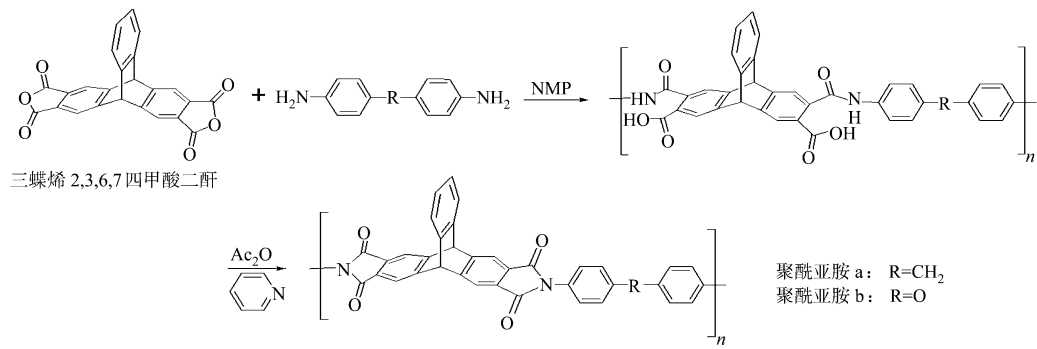


图 2 聚酰亚胺的合成  
Fig. 2 Synthesis of Polyimides

在装配有 N<sub>2</sub> 保护和磁力搅拌装置的 100 mL 三口烧瓶中加入 DMA(0.198 7 g,1.0 mmol),3.0 mL 的 NMP,待二胺单体完全溶解后加入三蝶烯-2,3,6,7-四甲酸二酐(0.394 5 g,1.0 mmol)和的 3.1 mLNMP,在冰浴下搅拌 12 h,反应体系为淡黄色粘稠溶液. 在装置上装配分水器和冷凝管,向反应体系中加入乙酸酐 1.0 mL 和吡啶 0.5 mL,升温至 120 ℃并在此温度下反应 12 h. 冷却到一定温度后,将反应液倒入甲醇中,有白色固体和短纤维析出,过滤,经甲醇洗涤和真空干燥可得到聚酰亚胺.

合成的聚酰亚胺 a,b,其 NMP 用量分别为 6.1,5.9 mL,收率分别为 84.5%,86.2%,特性粘度分别为 0.83,0.75 dL · g<sup>-1</sup>. 可知,新型三蝶烯聚酰亚胺具有较高的特性粘数,即具有较高的分子量.

2 结果与讨论

2.1 三蝶烯-2,3,6,7-四甲酸二酐单体的结构表征

2.1.1 核磁共振分析 利用核磁共振(<sup>1</sup>H NMR)分别对反应过程的各种产物进行分析表征. 图 3 为三蝶烯-2,3,6,7-四甲酸二酐单体的核磁共振谱图.

(1) 2,3,6,7-四甲基三蝶烯. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ 值: 2.12(s, 12H, 4CH<sub>3</sub>), 5.26(s, 2H, H-9, 10), 6.91~6.93 (m, 2H, H-12, 13), 7.14 (s, 4H, H-1, 4, 5, 8), 7.29~7.31 (m, 2H, H-11, 14).

(2) 三蝶烯-2,3,6,7-四甲酸. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ 值: 5.98(s, 2H, H-9, 10), 7.05~7.07(m, 2H, H-12, 13), 7.48~7.51(m, 2H, H-11, 14), 7.76(s, 4H, H-1, 4, 5, 8), 13.07(brs, COOH).

(3) 三蝶烯-2,3,6,7-四甲酸二酐. <sup>1</sup>H NMR(400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ 值: 6.36(s, 2H, H-9, 10), 7.11~7.14 (m, 2H, H-12, 13), 7.57~7.59 (m, 2H, H-11, 14), 8.17(s, 4H, H-1, 4, 5, 8). 测试结果表明,合成的三蝶烯-2,3,6,7-四甲酸二酐单体结构与所设计的二酐单体结构是一致的.

2.1.2 红外光谱分析 利用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)对三蝶烯-2,3,6,7-四甲酸二酐单体进行分析表征. 结果表明: 1 780, 1 841 cm<sup>-1</sup> 为羰基吸收峰, 1 271 cm<sup>-1</sup> 为 C—O 键吸收峰.

2.2 聚酰亚胺的结构表征

对合成的新型聚酰亚胺进行了红外分析,结果如图 4 所示. 从图 4 中可以看到: 在所有的 PI 特征吸收峰处都观察到了酰亚胺的吸收,在 1 781, 1 728 cm<sup>-1</sup> 处明显出现了酰亚胺环上羰基不对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰; 1 376 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰则对应酰亚胺环上 C-N 伸缩振动. 这表明所合成的

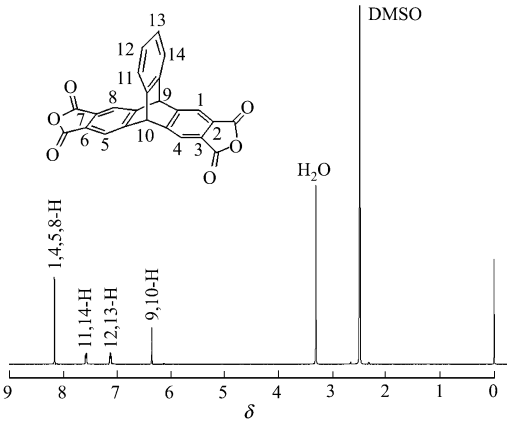


图 3 三蝶烯-2,3,6,7-四甲酸二酐的核磁共振图  
Fig. 3 <sup>1</sup>H NMR spectrum of triptycene-2,3,6,7-tetracarboxylic dianhydride

聚酰亚胺是成功的.

2.3 聚酰亚胺的热性能分析

分别用 TGA 对所合成聚酰亚胺的热性能进行测试,如图 5 所示. 结果表明:聚酰亚胺 a,b 的 5% 热失重温度分别为 593,592 ℃;10%热失重温度分别为 611,610 ℃. 由于聚合物具有全芳香的主链结构,因而表现出良好的热性能. 聚合物 5%热失重温度在 590 ℃ 以上,10%热失重温度在 610 ℃ 以上,800 ℃热残余在 60%以上. 在室温到 300 ℃ 的温度范围内,没有明显的玻璃化转变. 由此可见,所制备的聚酰亚胺具有良好的热性能.

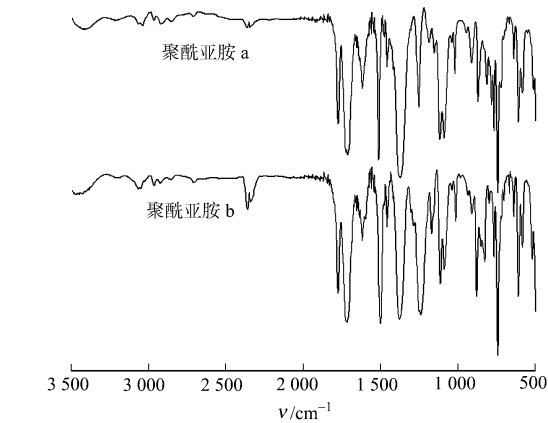


图 4 聚酰亚胺的红外光谱图  
Fig. 4 FTIR spectra of the polyimides

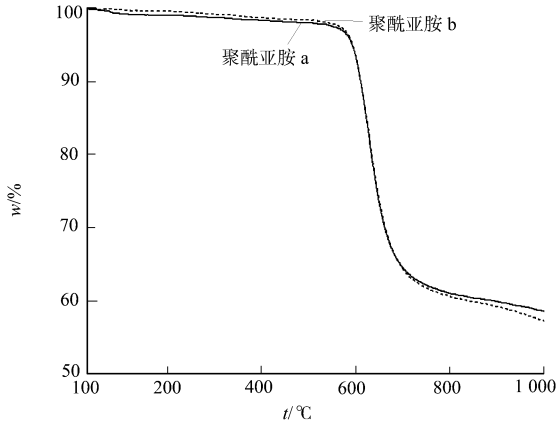


图 5 聚酰亚胺的热性能分析  
Fig. 5 TGA curves of the polyimides

2.4 聚酰亚胺的溶解性能

研究聚合物在多种有机溶剂中的溶解性,如表 1 所示. 由表 1 可见,聚合物加热后在 N-甲基-2-吡咯烷酮,N,N-二甲基甲酰胺,N,N-二甲基乙酰胺中可溶解,但不溶于氯仿、四氢呋喃、吡啶等极性有机溶剂. 可能是因全芳聚合物分子主链刚性较大,导致聚合物溶解性一般.

表 1 聚酰亚胺的溶解性能

Tab. 1 Solubility of polyimides in different solvents

Polymer	NMP	DMF	DMAc	CHCl <sub>3</sub>	THF	Pyridine	m-Cresol	DMSO
a	+	+	+	—	—	—	—	—
b	+	+	+	—	—	—	—	—

+ +:室温下完全溶解;+:高温易溶;—:不溶性

3 结束语

通过分子设计,将具有  $D_{3h}$  对称性、独特三维刚性的三蝶烯结构引入聚合物分子主链中,得到一种结构新颖聚酰亚胺材料. 该聚合物具有优良的热性能和溶解性能,有望应用于航空、航天及微电子等高科技领域.

中国科学院化学研究所杨士勇研究员在 NMR 测试中给予帮助,特此致谢.

参考文献:

[1] 丁孟贤,何天白. 聚酰亚胺新型材料[M]. 北京:科学出版社,1998.  
[2] 刘金刚,尚玉明,范琳,等. 高耐热、低介电常数含氟聚酰亚胺材料的合成与性能研究[J]. 高分子学报,2003(4):565-570.  
[3] 王守廉,张芹,孙振,等. 可溶性聚酰亚胺的制备及其在液晶显示器上的潜在应用[J]. 高分子学报,2009(6):566-571.  
[4] MASAO Y,MASATOSHI K,TOSHIHIKO M,et al. Soluble polyimides with polyalicyclic structure (2): Polyimides from bicyclo [2. 2. 1] heptane-2-exo-3-exo-5-exo-6-exo-tetracarboxylic 2,3;5,6-dianhydride[J]. Macromolecules,1993,26(18):4961-4963.

- [5] CHONG J H, MACLACHAIN M J. Iptycenes in supramolecular and materials chemistry[J]. *J Mater Chem*, 2009, 38(12):3301-3315.
- [6] CHEN Chuan-feng. Novel triptycene-derived hosts: Synthesis and their applications in supramolecular chemistry [J]. *Chem Commun*, 2011, 47(6):1674-1688.
- [7] SWAGER T M. Iptycenes in the design of high performance polymers[J]. *Acc Chem Res*, 2008, 41(9):1181-1189.
- [8] JIMENEZ-BUENO G, RAPENNE G. Technomimetic molecules: Synthesis of a molecular wheelbarrow[J]. *Tetrahedron Lett*, 2003, 44(33):6261-6263.
- [9] KELLY T R, CAI X, DAMKACI F, et al. Progress toward a rationally designed, chemically powered rotary molecular motor[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(2):376-386.
- [10] GODINEZ C E, ZEPEDA G, MORTKO C J, et al. Molecular crystals with moving parts: synthesis, characterization, and crystal packing of molecular gyroscopes with methyl-substituted triptycyl frames[J]. *J Org Chem*, 2004, 69(5):1652-1662.
- [11] LONG T M, SWAGER T M. Triptycene-containing bis(phenylethynyl) benzene nematic liquid crystals[J]. *J Mater Chem*, 2002(12):3407-3412.
- [12] SWAGER T M. Iptycenes in the design of high performance polymers[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2008, 41(9):1181-1189.
- [13] LONG T M, SWAGER T M. Molecular design of free volume as a route to low- $\kappa$  dielectric materials[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(46):14113-14119.
- [14] ZHANG Quan-yuan, LI Sheng-hai, LI Wen-mu, et al. Synthesis and properties of novel organosoluble polyimides derived from 1,4-bis[4-(3,4-dicarboxylphenoxy)]triptycene dianhydride and various aromatic diamines[J]. *Polymer*, 2007, 48(21):6246-6253.
- [15] XU Zhen, XIONG Xing-quan, CHENG Lin. Novel hyperbranched polyimides from 2,6,12-triaminotriptycene[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2008, 19(9):1127-1130.
- [16] BAKER B R, SCHAUB R E, JOSEPH J P, et al. An antimalarial alkaloid from hydrangea (*X V*): Synthesis of 5-, 6-, 7-, and 8-derivatives with two identical substituents[J]. *J Org Chem* 1952, 17(1):149-156.

## Synthesis of New Polyimides Containing Triptycene

HOU Xiao-wei, LI Xiao-yan, SHI Hui-ying,  
XIONG Xing-quan, CHENG Lin

(College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

**Abstract:** A new compound with unique structure, triptycene-2,3,6,7-tetracarboxylic dianhydride has been synthesized, and then a novel type of polyimide (PI) was synthesized from this dianhydride and ODA or MDA via the obtained PIs low temperature solution polycondensation and chemical imidization. The structure and properties of the obtained polyimide were characterized by FT-IR, TGA and DSC, solution property and intrinsic viscosity were also taken into account. The results showed that the PIs is soluble with the polar solvents such as N-methyl-2-pyrrolidone, N,N-dimethyl acetamide, the intrinsic viscosity reaches  $0.83 \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$ , thermally decomposed temperature gets to  $590^\circ\text{C}$  with 5% content.

**Keywords:** polyimide; triptycene dianhydride; synthesis; thermal property

(责任编辑: 黄晓楠 英文审校: 熊兴泉)