

文章编号: 1000-5013(2012)06-0650-05

含二氮杂萘酮结构新型聚酰亚胺的合成

李桃桃, 程琳

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 厦门 361021)

摘要: 设计含二氮杂萘酮结构的 3 种二胺单体, 与 4,4'-(4,4'-异丙基二苯氧基)双(邻苯二甲酸酐)(双酚 A 二酐)合成一系列不对称新型聚酰亚胺. 采用傅里叶红外光谱、核磁共振氢谱法、差示扫描量热法、热重法、凝胶渗透色谱等手段对聚酰亚胺进行结构表征和性能测试, 并研究其溶解性、特性粘度. 结果表明: 聚酰亚胺在室温下易溶于氯仿、吡啶、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等非质子极性有机溶剂, 其氯仿溶液能形成透明、韧性较好的膜, 特性粘度为 $0.50 \sim 0.81 \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$; 聚酰亚胺(P4b~P4c)的数均分子量(M_n)和分散指数(PDI)分别为 $25\,000 \sim 34\,000$ 和 $1.21 \sim 1.27$; 此类聚酰亚胺玻璃化转变温度(t_g)均大于 $235\text{ }^\circ\text{C}$, 而在氮气氛围下, $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时的残余量为 $51\% \sim 58\%$, 5% 和 10% 的热失重温度分别为 $446 \sim 480\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $459 \sim 495\text{ }^\circ\text{C}$.

关键词: 聚酰亚胺; 二氮杂萘酮; 不对称; 溶解性

中图分类号: O 633.22

文献标志码: A

聚酰亚胺作为一种高性能高分子材料具有优异的综合性能, 已广泛应用在微电子、光电信息、航空航天和膜分离等与高新技术发展密切相关的领域^[1-5]. 但聚酰亚胺仍存在不溶、不熔、加工成型难、成本高等缺点, 在聚合物主链中引入侧基和不对称结构是有效的改性方法^[6-8]. Hay^[9]于 1993 年首次合成了一系列不对称扭曲和非共平面含二氮杂萘酮结构的杂环化合物, 并将这种杂环结构通过新颖的 N-C 偶联聚合反应引入聚芳醚酮. 研究表明, 不对称扭曲非共平面二氮杂萘酮杂环结构单元的引入, 使这类聚合物具有良好的溶解性、高的玻璃化转变温度、优异的热稳定性和机械性能. 在聚酰亚胺方面, 王植源等^[8]合成了第一个不对称二酐及其对应的聚酰亚胺, Kim 等^[10]利用不对称二胺合成了一系列聚酰亚胺, 蹇锡高等^[11-12]报道了含二氮杂萘酮结构的新型芳香二酐单体. 通过对比, 不对称结构单体改性方法极为有效地改善了聚酰亚胺溶解性与耐高温性能之间的矛盾, 有着较为典型的意义. 本文从分子设计出发, 采用含二氮杂萘酮结构的二胺为单体, 将侧基与不对称扭曲非共平面结构引入聚合物的大分子主链中, 成功合成了一系列基于二氮杂萘酮的新型聚酰亚胺.

1 实验部分

1.1 实验原料

将含二氮杂萘酮结构的二胺单体 1a~1c(4-(3'-R-4'-羟基苯基)二氮杂萘-1-酮; a: R 为甲基; b: R 为乙基; c: R 为异丙基), 按文献^[13]方法合成; 其他试剂均为市售, 未纯化而直接使用.

1.2 测试仪器及条件

Nexus-670 型 FTIR 光谱仪(美国 Nicolet 公司), 溴化钾压片, 扫描范围 $500 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$; DMX-300 型核磁共振仪(德国 Bruker 公司), TMS 为内标, 以 CDCl_3 为溶剂; DSC 200 F3 型差示扫描分析仪(德国 Netzsch 公司), 氮气保护, 升温速度为 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; DTG-60H 型热重分析仪(日本 Shimadzu 公司), 氮气保护, 升温速度为 $20\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; 乌氏粘度计, 配制 $0.5 \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$ 的聚合物氯仿溶液, 在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 下测试; 1515 型凝胶渗透色谱仪(美国 Waters 公司), 以四氢呋喃为淋洗液, 流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

收稿日期: 2012-04-18

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(50973036)

1.3 单体的合成

二胺单体 1a~1c 的合成路线, 如图 1 所示. 类双酚化合物的内酰胺 N-H 质子与 O-H 质子类似, 属活泼氢, 具有一定的酸性. 在亲核取代反应中, 氧负离子的亲核性相对较强^[14]. 反应体系中加入过量无水碳酸钾形成弱碱性溶液, 同时用甲苯脱水, 以保证类双酚化合物完全生成亲核试剂⁻O-R-N⁻双负离子. 通过甲苯脱水, 可缩短反应时间. 在还原反应中, 水合肼应适当过量, 保证将二硝基化合物完全还原, 避免一元胺副产物生成.

1.3.1 系列二硝基化合物 2a~2c 的合成 以二硝基化合物 2c 为例, 其合成路线如图 1 所示. 在配有磁力搅拌器、冷凝管、温度计、分水器的 250 mL 三口烧瓶中, 加入 8.41 g(30 mmol)的二胺单体 1c, 9.45 g(60 mmol)的对氯硝基苯, 9.12 g(66 mmol)的无水碳酸钾, 60 mL 的二甲基乙酰胺(DMAc)和 20 mL 的甲苯, 在氮气保护下, 于 138 ℃左右回流脱水约 5 h, 然后升温至 145 ℃脱甲苯约 2 h. 从分水器中分出甲苯后, 于 164 ℃反应 2 h. 反应完成后, 将反应物迅速地倒入大量的冰水混合液中, 同时进行剧烈搅拌. 静置后过滤, 用乙醇洗涤, 烘干后用 DMAc 重结晶, 得到浅黄色固体 14.2 g, 其产率(γ)为 89.6%. IR(KBr): 1 668 cm⁻¹(C=O); 1 518, 1 344 cm⁻¹(-NO₂); 1 260 cm⁻¹(C-O).

其余二硝基化合物以类似方法合成, 分别得二硝基化合物 2a, 2b, 其产率分别为 95.2%, 92.4%.

1.3.2 系列二胺化合物 3a~3c 的合成 以二胺化合物 3c 为例, 其合成路线如图 1 所示. 在配有磁力搅拌器、冷凝管、恒压滴液漏斗的 250 mL 三口烧瓶中, 加入 12 g(23 mmol)的化合物 2c, 120 mL 的乙二醇甲醚, 5%(0.3 g)的 Pd/C, 加热至回流后, 逐滴地加入水合肼 40 mL, 加完之后再回流反应 5 h, 停止反应趁热过滤掉 Pd/C, 再静置冷却, 从反应溶液中析出大量晶体, 过滤并用乙醚反复洗涤, 得到浅黄色晶体 9.7 g, 其产率为 90.7%, 熔点为 249~250 ℃. IR(KBr): 3 452, 3 350 cm⁻¹(-NH₂); 1 657 cm⁻¹(C=O); 1 240 cm⁻¹(C-O).

以类似的方法合成, 分别得二胺化合物 3a, 3b, 其熔点分别为 253~255 ℃, 251~252 ℃, 其产率分别为 84.1%(文献[15]中的熔点为 250~252 ℃, 产率为 85.6%), 86.2%.

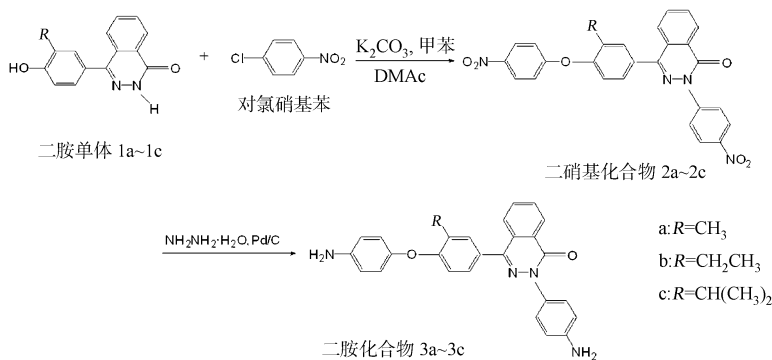


图 1 二胺化合物 3a~3c 的合成

Fig. 1 Synthesis of diamines 3a~3c

1.4 系列聚酰亚胺 P4a~P4c 的合成

聚酰亚胺 P4a~P4c 的合成路线, 如图 2 所示. 采用两步法制备聚酰亚胺: 第一阶段是二酐与二胺反应生成聚酰胺酸, 由于反应活性较大, 通常在室温甚至是低温下进行; 第二阶段在乙酸酐和催化剂吡啶存在的条件下, 通过化学环化使上一阶段的聚酰胺酸转化为相应的聚酰亚胺, 在 120 ℃下反应 12 h, 使酰亚胺化反应完全.

聚酰亚胺合成方法类似, 以聚酰亚胺 P4c 为例, 其合成路线如图 2 所示. 在装配有 N₂ 保护和磁力搅拌装置的 100 mL 三口烧瓶中加入 0.462 6 g(1 mmol)的化合物 3c, 4 mL 的 NMP, 待完全溶解后再一次性加入 0.520 5 g(1 mmol)的二酐单体 BPADA 和 5 mL 的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP), 体系的固体质量分数约为 10%, 在室温下搅拌 12 h. 在装置上装配上分水器和冷凝管, 往体系中加入 1 mL 的乙酸酐和 0.5 mL 的吡啶, 升温至 120 ℃反应 12 h. 最后, 将体系倾倒入 200 mL, 体积比为 1:1 的乙醇-水混合液, 在沉降的同时剧烈搅拌, 过滤得到片状或纤维状固体. 精制两次得到纤维状固体, 于真空 100 ℃烘干 24 h, 其产率为 92.8%.

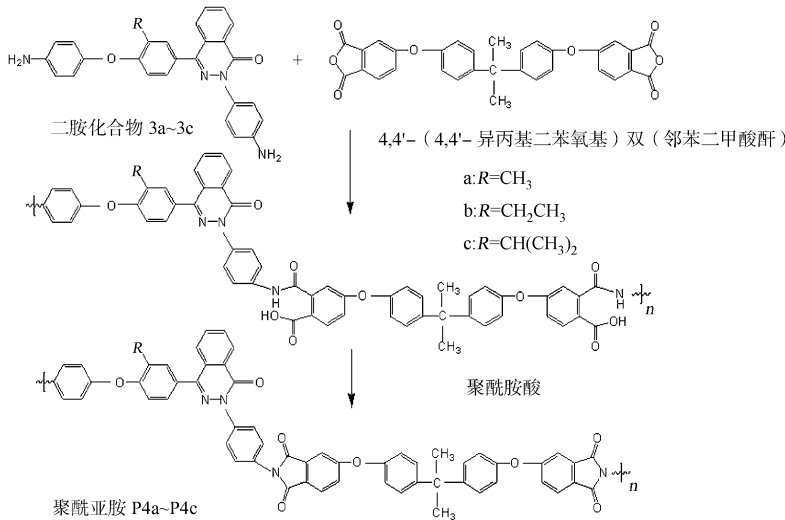


图 2 聚酰亚胺 P4a~P4c 的合成

Fig. 2 Synthesis of polymers P4a~P4c

2 结果和讨论

聚酰亚胺 P4c 的核磁氢谱图,如图 3 所示。由图 3 可知:无二胺单体的氨基特征峰,也无聚酰胺酸中的酰胺酸基团特征峰,表明制得的聚酰胺酸亚胺化完全。化学位移(δ):8.61~8.63 是 H-d 的吸收峰,7.00~7.93 是 Ar-H 的吸收峰,3.70~3.74 和 1.24 是异丙基中 H-b 和 H-c 的吸收峰,1.75 是二酐单体中甲基的吸收峰,7.26 是 CDCl₃ 中残余质子的吸收峰,1.63 是 H₂O 的吸收峰。

其他聚酰亚胺的¹H NMR 谱图数据与 P4c 类似,各种氢吸收峰的积分面积比与结构相符。从二酐中的甲基氢 H-a 和二氮杂萘酮二胺结构中的邻异丙基中的甲基氢 H-b 的积分值相近可以看出,聚酰亚胺中二酐和二胺结构数量大致相等,符合单体严格当量比的聚酰亚胺结构,H-c 的积分面积与 δ 值为 7.00~9.00 之间除氯仿峰外各峰积分面积比接近 1 : 28。

通过 1 mL 溶剂溶解 10 mg 聚酰亚胺样品定性测量聚酰亚胺 P4a~P4c 的溶解性能,其测试结果如表 1 所示。表 1 中:++表示室温下至溶;一表示加热时不溶。聚酰亚胺在室温下易溶于非质子极性溶剂氯仿,吡啶(Py),NMP,DMAC,DMF。这主要是因为将侧基和不对称的扭曲非共平面环状结构引入聚酰亚胺主链,破坏了主链的规整结构,使分子链间不能紧密堆砌排列,降低了电荷转移作用,使聚酰亚胺有较好的溶解性。此外,聚酰亚胺的氯仿溶液能形成透明韧性薄膜,说明该类聚酰亚胺有望应用于耐高温膜领域。

表 1 聚酰亚胺的溶解性能

Tab. 1 Solubility of the polyimides

聚酰亚胺	NMP	DMF	DMAc	CHCl ₃	THF	Py	甲酚	丙酮
P4a	++	++	++	++	++	++	++	—
P4b	++	++	++	++	++	++	++	—
P4c	++	++	++	++	++	++	++	—

聚酰亚胺 P4a~P4c 的 DSC,TGA 曲线,如图 4~5 所示。其对应的数据,如表 2 所示。表 2 中:特征粘度(η_{inh})是在温度为(30±0.2)℃,质量浓度为 0.5 g·dL⁻¹的聚酰亚胺氯仿溶液中,用乌氏粘度计

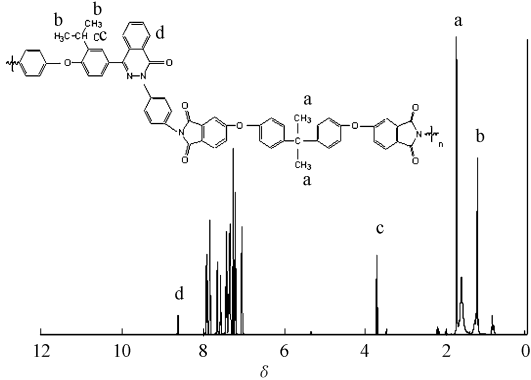


图 3 聚酰亚胺 P4c 的核磁氢谱图

Fig. 3 ¹H NMR spectrum of polymer P4c

测定;玻璃化转化温度 t_g 是在 N_2 气氛中,升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,用 DSC 测定;5%失重时的温度 t_{d5} 是在 N_2 气氛中,升温速率为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,用 TG 测定;10%失重时的温度 t_{d10} 是在 N_2 气氛中,升温速率为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,用 TG 测定;热残余(ξ)是从室温程序升温至 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 聚酰亚胺质量残留率,在 N_2 气氛中,升温速率为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,用 TG 测定. 由于分子主链具有芳香结构,聚酰亚胺表现出良好的热性能,玻璃化转变温度均在 $235\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上,高于聚醚酰亚胺(Ultem)的玻璃化转变温度($217\text{ }^{\circ}\text{C}$)^[16]. 其中,邻异丙基取代聚酰亚胺的玻璃化转变温度最低,可见,侧链的增长更有利于大分子间链段的运动,使得玻璃化转变温度降低. 聚酰亚胺 5%热失重温度在 $446\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上,10%热失重温度(t_d)在 $459\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上,800 $^{\circ}\text{C}$ 热残余在 51%以上.

表 2 聚酰亚胺的合成和性能数据
Tab. 2 Synthesis and properties data of the polyimides

聚酰亚胺	$\gamma/\%$	$\eta_{\text{inh}}/\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$	$t_g/^{\circ}\text{C}$	$t_{d5}/^{\circ}\text{C}$	$t_{d10}/^{\circ}\text{C}$	M_n	PDI	$\xi/\%$
P4a	94.7	0.81	248	480	495	—	—	51
P4b	93.3	0.50	240	446	459	34 000	1.21	58
P4c	92.8	0.58	235	452	469	25 000	1.27	55

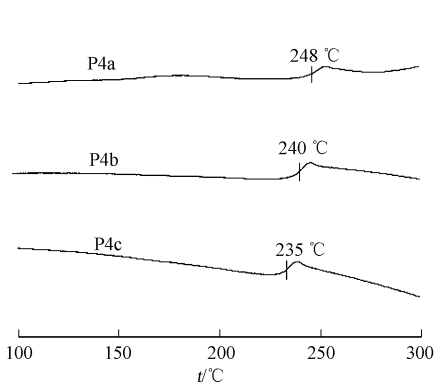


图 4 P4a~P4c 的 DSC 曲线
Fig. 4 DSC curves of P4a~P4c

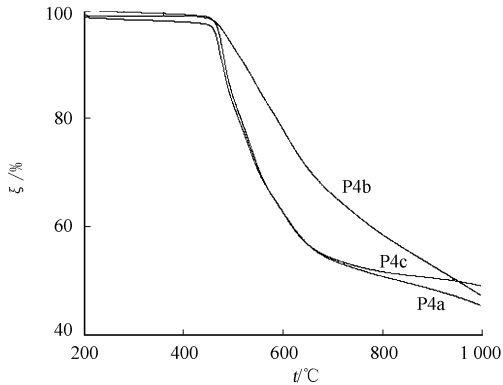


图 5 P4a~P4c 的 TGA 曲线
Fig. 5 TGA curves of P4a~P4c

3 结束语

由 3 种含二氮杂萘酮结构的二胺与二酐 BPADA 缩聚合成了一系列新型不对称聚酰亚胺,具有优异的溶解性和良好的耐热性能,并且其氯仿溶液能形成透明、韧性较好的膜. 该类新型聚酰亚胺可望应用于耐高温膜等领域.

参考文献:

[1] KENSUKE A, YURINA F, TOMOKI T, et al. Fabrication of silver patterns on polyimide films based on solid-phase electrochemical constructive lithography using ion-exchanged precursor layers[J]. Langmuir, 2011, 27(19): 11761-11766.

[2] WANG Xu, ZHANG Peng, CHEN Yi, et al. Characterization of alignment correlation between LC molecules and chemical groups on/in the surface of polyimide films with biphenyl side chains[J]. Macromolecules, 2011, 44(24): 9731-9737.

[3] MEADOR M A, MALOW E J, SILVA R, et al. Mechanically strong, flexible polyimide aerogels cross-linked with aromatic triamine[J]. Appl Mater Interfaces, 2011, 3(2): 546-552.

[4] QIU Wu-lin, CHEN Chien-chiang, XU Li-ren, et al. Sub-Tg cross-linked of a polyimide membrane for enhanced CO₂ plasticization resistance for natural gas separation[J]. Macromolecules, 2011, 44(15): 6046-6056.

[5] YUAN Wei, FENG Jun-luo, JUDEH Z, et al. Use of polyimide-graft-bisphenol a diglyceryl acrylate as a reactive noncovalent dispersant of single-walled carbon nanotubes for reinforcement of cyanate ester/epoxy composite[J]. Chem Mater, 2010, 22(24): 6542-6554.

[6] DING Meng-xian. Isomeric polyimides[J]. Prog Polym Sci, 2007, 32(6): 623-668.

[7] FARR I V, KRATZNER D, GLASS T E, et al. The synthesis and characterization of polyimide homopolymers based on 5(6)-amino-1-(4-aminophenyl)-1,3,3-trimethylindane[J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2000, 38(15): 2840-2854.

[8] ZHENG Hai-bin, WANG Zhi-yuan. Polyimides derived from novel unsymmetric dianhydride[J]. Macromolecules, 2000, 33(12): 4310-4312.

[9] HAY A S. Polymers derived from phenolphthaleins: US Patent, 5237062[P]. 1993-08-17.

[10] KIM M K, KIM S Y. Curable aromatic polyimides containing enamionitrile groups[J]. Macromolecules, 2002, 35(12): 4553-4555.

[11] WANG Jin-yan, LIAO Gong-xiong, LIU Cheng, et al. Poly(ether imide)s derived from phthalazinone-containing dianhydrides[J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2004, 42(23): 6089-6097.

[12] WANG Jin-yan, XIAO Shu-de, JIAN Xi-gao. Synthesis and characterization of poly(ether imide)s containing methyl and phthalazinone moieties[J]. Chinese Chemical Letters, 2003, 14(4): 331-332.

[13] CHENG Lin, YING Lei, FENG Juan, et al. Novel heterocyclic poly(arylene ether ketone)s: Synthesis and polymerization of 4-(4'-hydroxyaryl)(2H) phthalazin-1-ones with methyl groups[J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2007, 45(8): 1525-1535.

[14] YOSHIDA S, HAY A S. Synthesis of all-aromatic phthalazinone-containing polymers by a novel N-C coupling reaction[J]. Macromolecules, 1997, 30(8): 2254-2261.

[15] 朱秀玲, 蹇锡高, 卢治, 等. 含 3-甲基苯基-2,3-二氮杂萘-1-酮结构聚醚酰胺的合成、表征与性能[J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(2): 355-358.

[16] TAKEKOSHI T, KOHANOWSKI J E, MANELLO J S, et al. Polyetherimides(Ⅱ): High-temperature solution polymerization[J]. J Polym Sci: Polym Symp, 1986, 74(1): 93-108.

Synthesis of Novel Polyimides Containing Phthalazinone Moiety

LI Tao-tao, CHENG Lin

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

Abstract: Three diamine monomers containing phthalazinone moiety have been synthesized, and then a novel type of unsymmetrical polyimides were prepared from these diamines and 4,4'-(4,4'-isopropylidenediphenoxy) bis(phthalic anhydride) (BPADA). The structure of the polymers were characterized by FTIR and ¹H NMR, the properties of them were investigated by DSC, TGA and GPC, and the solubility and inherent viscosities were also investigated. The results indicated that the polymers were easily soluble in aprotic polar organic solvents such as chloroform, pyridine, DMF, DMAc and NMP at room temerature, and the chloroform solution of these polymers could be cast into transparent and flexible films. The inherent viscosities of the polymers were in the range of 0.50~0.81 dL·g⁻¹. The number average molecular weight(*M_n*) and polydispersity index(PDI) of polymers (P4b~P4c) were in the range of 25 000~34 000 and 1.21~1.27, respectively. Moreover, the glass transition temperature(*t_g*) of the polymers were all above 235 °C and the residual weight were in the range of 51%~58% at 800 °C in nitrogen. The 5% and 10% weight loss temperatures of these polymers were in the range of 446~480 °C and 459~495 °C, respectively.

Keywords: polyimide; phthalazinone; unsymmetrical; solubility

(责任编辑: 钱筠 英文审校: 熊兴泉)