

• 研究简报 •

一种高可溶、高光学透明含氟聚酰亚胺的合成与表征

汪称意 赵辉鹏 李光* 江建明

(东华大学材料学院 纤维材料改性国家重点实验室 上海 201620)

摘要 由自制芳香二胺单体 9,9-双(3,5-二氟-4-胺基苯基)芴和商品化二酐单体 4,4'-(六氟异丙基)双邻苯二甲酸酐经一步法高温缩聚制备了一种新型含氟聚酰亚胺。分别用 FT-IR、 ^1H NMR 和 ^{19}F NMR 对所制聚酰亚胺结构进行了表征。结果证实其与所设计的结构完全一致,并且酰亚胺化反应完全。该含氟聚酰亚胺表现出高的溶解性:室温下在 *N*-甲基-2-吡咯烷酮、*N,N*-二甲基乙酰胺、*N,N*-二甲基甲酰胺、氯仿、二氯甲烷、四氢呋喃等常规溶剂中的溶解度可达 10 wt%以上。由该聚酰亚胺溶液所制的薄膜无色透明,截断波长在 315 nm, 400 nm 波长后的透光率在 84%以上。此外该含氟聚酰亚胺还表现出良好的热学性能和机械性能:玻璃化转变温度在 377 °C, 空气和氮气中 10%热失重温度均在 539 °C以上;其薄膜的拉伸强度在 70~80 MPa, 断裂伸长率在 4%~8%, 起始模量为 2.6 GPa。

关键词 含氟聚酰亚胺; 溶解性; 光学透明性

Synthesis and Characterization of Fluorinated Polyimide with High Solubility and Optical Transparency

Wang, Chenyi Zhao, Huipeng Li, Guang* Jiang, Jianming

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Material Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620)

Abstract A novel fluorinated polyimide (PI **3**) containing fluorenylene cardo structure, was prepared from 9,9-bis(4-amino-3,5-difluorophenyl)fluorene (**1**) and 4,4'-(2,2-hexafluoropropylene)bis(phthalic anhydride) (**2**) via a one-step high-temperature polycondensation. FT-IR, ^1H and ^{19}F NMR spectra were used to investigate the chemical structure of PI **3**. The results confirmed that the structure of PI **3** was in good agreement with the proposed structure and the imidization was conducted completely between **1** and **2**. The obtained PI **3** showed high solubility, with the dissolvability higher than 10 wt% in most common solvents such as *N*-methyl-2-pyrrolidinone, *N,N*-dimethylacetamide, *N,N*-dimethylformamide, chloroform, dichloromethane and tetrahydrofuran. The resulting PI film exhibited excellent optical transparency and colorlessness, with a UV-Vis absorption edge at 315 nm and the transparency at 400 nm higher than 84%. Furthermore, PI **3** also possessed good thermal and mechanical properties. The temperature at 10% weight loss was beyond 539 °C in both air and nitrogen atmospheres, and the glass-transition temperature was at 377 °C. The film had strengths at break of 70~80 MPa, elongations at break of 4%~8%, and initial modulus of 2.6 GPa.

Keywords fluorinated polyimide; solubility; optical transparency

聚酰亚胺是一类重要的高性能聚合物,由于其具有优良的热性能、机械性能、电性能以及尺寸稳定性,而

主要应用在航空航天、电子、汽车、石油化工等领域^[1,2]。然而,商品化标准聚酰亚胺由于其分子主链的刚性和强

* E-mail: lig@dhu.edu.cn

Received June 24, 2009; revised September 26, 2009; accepted October 27, 2009.

国家自然科学基金(No. 50673017)、高等学校学科创新引智计划培育(No. 111-2-04)资助项目。

的分子间作用,常使得它们难溶难熔,加工性能差,限制了它们的进一步应用,尤其是难以加工成薄膜和涂料使用。除此之外,标准聚酰亚胺由于其分子链内高的芳香共轭性和强的电荷转移络合作用,使其聚合物薄膜具有深的颜色(黄色或棕色)、光学透明性差;而浅色透明聚酰亚胺在液晶显示、光波导中具有重要的应用价值。因此,针对聚酰亚胺分子结构进行设计和改性,制备具有良好溶解性和成膜性、高光学透明性等功能聚酰亚胺是一件十分有意义的研究工作^[3-6]。

近年来研究发现,含氟聚酰亚胺通常表现出较好的溶解性能,尤其是含有三氟甲基取代结构的聚酰亚胺^[7-10]。这类聚酰亚胺通常是由含氟双醚二胺单体和常见二酐单体缩聚得到。由于三氟甲基大的自由体积以及氟原子独特的物理化学性质,如较大的电负性、较小的原子半径、较低的摩尔极化率等,还使得这类聚酰亚胺表现出较传统聚酰亚胺更好的光学性能、介电性能和低的吸湿率。然而,由于该类含氟聚酰亚胺分子主链中引入了较大比例的柔性醚键(每结构单元中含有两个),常使得这类聚合物的耐高温性能较标准聚酰亚胺有一个大的降低,其玻璃化温度大多在 200~300 °C。

随着对可溶性及功能性聚酰亚胺材料研究的不断深入,含苄基 Cardo 型聚酰亚胺逐渐受到越来越多的重视^[11-14]。由于苄基庞大的自由体积以及刚性稠环结构赋予这类聚酰亚胺优良的综合性能,如在有机溶剂中优良的溶解性能,部分品种可溶于氯代烃和酰胺类溶剂;优异的耐热及热氧化稳定性能;良好的机械性能以及低介电常数等。为获得具有高可溶和高光学透明等功能性聚酰亚胺膜新材料,本文由自制含氟和苄基 Cardo 结构二胺单体 9,9-双(3,5-二氟-4-氨基苯基)苄和商品化二酐 4,4'-(六氟异丙基)双邻苯二甲酸酐利用一步法高温缩聚制得一种含氟聚酰亚胺。分别对聚合物的结构、溶解性、光学透明性、热学性能和力学性能等进行了测试和表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

4,4'-(六氟异丙基)双邻苯二甲酸酐(99%)和间甲酚(99%)均购自 Alfa 公司,直接使用;异喹啉(99%)由上海奎林化工有限公司提供,直接使用;其它试剂和溶剂均为市售分析纯级,直接使用。

Bruker AV400 MHz 型核磁共振仪; Nicolet NEXUS 670 型傅立叶红外变换光谱仪(薄膜); Lambda 35 (Perkin Elmer)紫外/可见分光光度计; Perkin Elmer Diamond 差示扫描量热仪(DSC),升温速率 20 °C/min; Netzsch TG 209F1 热失重分析仪(TGA),升温速率 20 °C/min; Wa-

ters-Brookhaven BI-MwA 型凝胶渗透色谱-光散射连用仪(GPC-LS),以四氢呋喃为流动相; Instron 5565 型材料试验机;以 *N,N*-二甲基乙酰胺做溶剂,用乌氏粘度计测试聚合物特性粘度(30 °C,聚合物浓度 0.5 g/100 mL)。

1.2 单体的合成

二胺单体 9,9-双(3,5-二氟-4-氨基苯基)苄,实验室自制^[15]:由 9-苄酮和 2,6-二氟苯胺经一步偶联反应得到,熔点在 207~208 °C,产率约 53%。FT-IR (KBr) ν : 3473, 3388, 1645, 1590, 1521, 1450, 1329, 1149, 965, 855, 737, 681 cm^{-1} ; ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ : 7.91 (d, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.49 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.41 (t, $J=7.4$ Hz, 2H), 7.33 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 6.57 (dd, $J=2.0, 8.0$ Hz, 4H), 5.18 (s, 4H)。Anal. calcd for C₂₅H₁₆F₄N₂: C 71.42, H 3.84, N 6.66; found C 71.71, H 3.91, N 6.62。

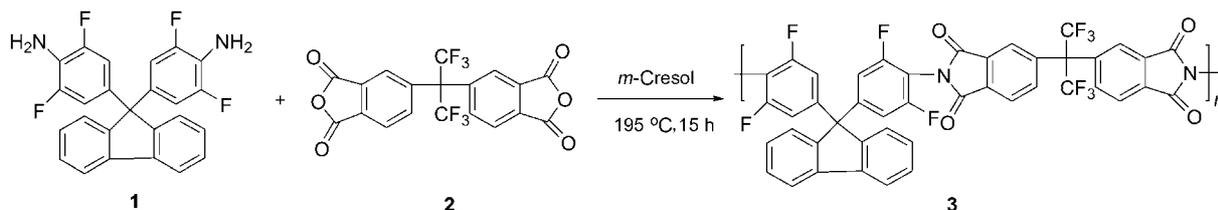
1.3 聚酰亚胺的制备

在通有氮气的 50 mL 干燥三口圆底烧瓶中分别加入 0.8408 g (0.002 mol)芳香二胺单体 **1** 和 0.8885 g (0.002 mol)芳香二酐 **2**,再加入 16 mL 间甲酚和 5 滴异喹啉,在 120 °C 反应 3 h 后,升温至 195 °C 继续反应约 15 h,冷却至 100 °C 左右后将反应溶液倒入甲醇中沉降得到白色条状聚合物,抽滤并用热的乙醇反复泡洗,将聚合物样在 150 °C 下真空干燥待用。特性黏度为 0.48 dL/g,产率 96%。FT-IR (film) ν : 1795, 1740 (C=O), 1371 (C—N), 1250, 1200, 1154 (C—F) cm^{-1} ; ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : 8.04 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.99 (s, 2H), 7.80~7.84 (m, 4H), 7.48 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.43 (t, $J=7.6$ Hz, 2H), 7.40 (d, $J=7.6$ Hz, 2H), 6.97 (d, $J=8.8$ Hz, 4H); ¹⁹F NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ : -63.12 (s, 6H), -114.29 (s, 4H)。

2 结果与讨论

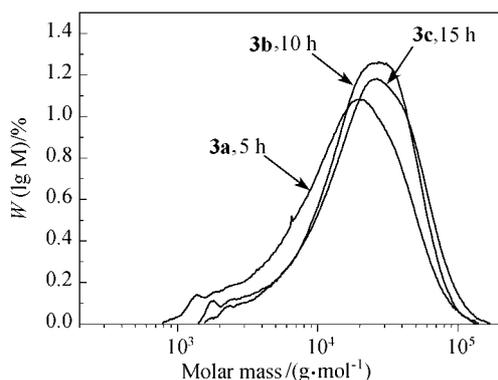
2.1 聚合物的合成与表征

聚酰亚胺的制备方法主要有两步法和一步法。两步法是由二胺和二酐单体在酰胺类溶剂中、室温下反应先形成聚酰胺酸,然后进一步通过热处理或加入化学催化剂进行酰亚胺化成环得到聚酰亚胺。该方法要求单体具有较高的反应活性。本实验中所用的二胺单体 **1** 中的胺基由于受邻位氟原子的吸电子作用以及位阻效应,其反应活性较标准的二胺(如 4,4'-二苯醚胺)要低得多,无法用常规的两步法制得聚合物(无法制得聚酰胺酸)。而一步法则是在高沸点溶剂中、高温下直接酰亚胺化形成聚酰亚胺。该方法能提供更高的反应能量,更适用于活性较低的单体的聚合和可溶性聚酰亚胺的制备。新型含氟聚酰亚胺 **3** (Scheme 1)是由二胺单体 **1** 和芳香二酐 **2** 在



Scheme 1

间甲酚中用氮气流带水经一步高温缩聚制得. 整个聚合过程在均相溶液中进行, 当聚合 5 h 后, 体系开始具有一定的粘度(η_{inh} : 0.32 dL/g), 表明已生成一定分子量的聚酰亚胺(M_w : 21000); 随着反应的进行, 当聚合到 10 h 后, 聚合体系变得粘稠(η_{inh} : 0.46 dL/g), 进一步反应到 15 h 后, 可制得具有较高分子量的聚酰亚胺, 测试表明其特性粘度在 0.48 dL/g, 重均分子量在 28000. 图 1 给出了聚酰亚胺 **3** 在不同聚合时间下的 GPC-LS 曲线, 相应的分子量和特性粘度数据见表 1 中所示.

图 1 聚酰亚胺 **3** 的 GPC-LS 曲线Figure 1 GPC-LS curves of PI **3**表 1 不同反应条件下聚酰亚胺 **3** 的性能Table 1 Properties of polyimide **3** under various polymerization conditions

| No. | Polymerization time/h | $\eta_{inh}/$ (dL·g ⁻¹) | GPC-LS data | | Film |
|-----------|-----------------------|--|-------------------|-----|---------|
| | | | $M_w \times 10^4$ | PDI | |
| 3a | 5 | 0.32 | 2.1 | 1.9 | fragile |
| 3b | 10 | 0.46 | 2.7 | 1.7 | tough |
| 3c | 15 | 0.48 | 2.8 | 1.5 | tough |

分别用 FT-IR, ¹H 和 ¹⁹F NMR 对聚酰亚胺 **3** 的结构进行了分析. 在聚酰亚胺 **3** 的 FT-IR 分析结果中可以看到在 1795 和 1740 cm⁻¹ 处出现了酰亚胺环上羰基不对称和对称伸缩振动吸收峰; 1371 cm⁻¹ 处出现了酰亚胺环上 C—N 伸缩振动吸收峰; 1100~1300 cm⁻¹ 处出现了 C—F 伸缩振动吸收峰. 与此同时, 聚酰亚胺 **3** 的 FT-IR 分析结果中在 3300~3500 cm⁻¹ 处未发现典型的胺基振

动吸收峰, 表明酰亚胺化反应完全. 此外, 从聚酰亚胺 **3** 的 ¹H 和 ¹⁹F NMR 分析结果中可以看出, 各质子和氟原子的积分值与所设计结构式中的质子和氟原子数完全相一致; 与二胺单体 **1** 的 ¹H NMR 分析结果相比较, 聚酰亚胺 **3** 的 ¹H NMR 中在 δ 5.18 处的氨基质子消失, 进一步证实了酰亚胺反应完全.

2.2 聚合物的性能

所制含氟聚酰亚胺 **3** 表现出优异的溶解性能, 室温下不仅可溶于 *N*-甲基-2-吡咯烷酮, *N,N*-二甲基乙酰胺, *N,N*-二甲基甲酰胺等高沸点酰胺类溶剂中, 还能溶于低沸点氯仿, 二氯甲烷和四氢呋喃中, 其溶解度可达 10 wt% 以上. 良好的溶解性能主要是由于聚合物主链中引入了大自由体积的苄基和六氟异丙基; 这两种基团的引入大大增加了聚合物分子链之间的距离, 使其链堆积不再致密, 从而易于小分子溶剂的扩散和溶解.

所制聚酰亚胺 **3** 成膜性良好, 可以通过其聚合物溶液浇铸成无色的薄膜. 其中, 由聚合 5 h 后的聚酰亚胺样所制备的薄膜, 较脆、力学性能差, 主要是由于其分子量较低; 由聚合 10~15 h 后的聚酰亚胺样所制备的薄膜, 则具有较好的力学性能: 其拉伸强度在 70~80 MPa, 断裂伸长率在 4%~8%, 起始模量为 2.6 GPa. 对聚酰亚胺薄膜 **3** 进行紫外/可见光谱测试表明(图 2), 其截断波长为 315 nm, 400 nm 后透光率在 84% 以上(薄膜厚度在 20~30 μ m). 与文献^[7-10]中报道的高透明含氟聚酰亚胺薄膜相比, 聚酰亚胺 **3** 明显具有更低的截断波

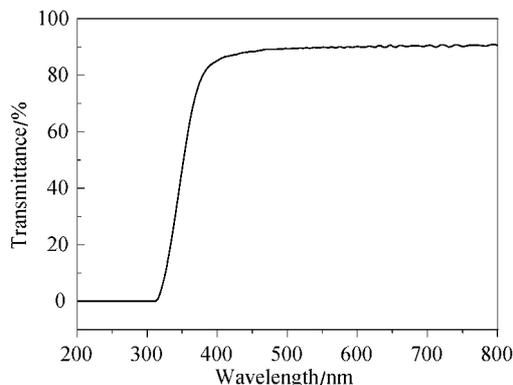


图 2 聚酰亚胺膜的紫外/可见吸收光谱

Figure 2 UV-Vis spectrum of PI film

长和更好的光学透明性(截断波长低 30~60 nm). 优异的光学性能主要归因于聚合物分子主链中大体积苄基和六氟异丙基的引入, 由于其空间位阻效应, 破坏了聚酰亚胺分子主链共轭性, 从而改善了聚合物的光学性能, 使其表现出高透明性; 与此同时, 聚合物分子主链中二胺结构单元胺基邻位上引入的氟原子, 由于其强的吸电子作用和电子诱导效应, 降低了胺基的给电能力, 从而降低了聚酰亚胺分子链内电荷转移络合作用, 进一步改善了聚合物的光学性能.

利用 DSC 和 TGA 分别对聚酰亚胺 **3** 的玻璃化温度和热稳定性进行了测试. 其玻璃化转变温度在 377 °C, 空气和氮气中 10% 热失重温度分别为 539 和 558 °C(图 3), 氮气中 800 °C 热残留率在 56% 以上. 与文献^[7~10]中报道基于同种二酐单体所制的含氟聚酰亚胺相比, 聚酰亚胺 **3** 明显具有更高的玻璃化温度(高出 50~100 °C).

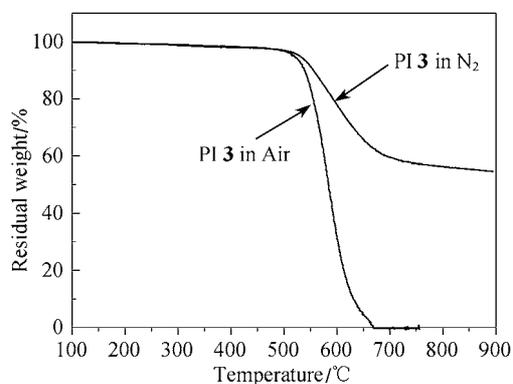


图 3 聚酰亚胺 **3** 的热失重曲线
Figure 3 TGA curves of PI **3**

综上所述, 通过分子设计, 将刚性大体积的苄基和六氟异丙基以及胺基邻位氟取代等结构同时引入聚酰亚胺分子主链中, 制备出了一种具有高溶解性和高光学透明性的含氟聚酰亚胺新材料, 同时保留了该聚合物高的热性能和较好的机械性能. 这种聚酰亚胺可望作为薄膜和涂层应用在现代光电耐高温领域中. 有关其结构与

性能之间的关系及同类聚酰亚胺正在进一步研究中.

References

- Ding, M. X. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 623.
- Wang, C. Y.; Li, G.; Jiang, J. M.; Yang, S. L.; Jin, J. H. *Prog. Chem.* **2009**, *21*, 174 (in Chinese). (汪称意, 李光, 江建明, 杨胜林, 金俊弘, 化学进展, **2009**, *21*, 174.)
- Li, H. S.; Liu, J. G.; Rui, J. M.; Fan, L.; Yang, S. Y. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 2665.
- Wang, C. Y.; Li, G.; Zhao, X. Y.; Jiang, J. M. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 3309.
- Yang, J.; Zhan, H. Y.; Zhou, X. S.; Hu, J.; Liu, Y.; Gu, Y.; Liu, X. Y. *Acta Chim. Sinica* **2009**, *67*, 875 (in Chinese). (杨进, 詹怀宇, 周雪松, 胡健, 刘轶, 顾宜, 刘向阳, 化学学报, **2009**, *67*, 875.)
- Wang, C. Y.; Li, G.; Jiang, J. M. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 2569 (in Chinese). (汪称意, 李光, 江建明, 化学学报, **2008**, *66*, 2569.)
- Chung, C. L.; Yang, C. P.; Hsiao, S. H. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 3092.
- Yang, C. P.; Su, Y. Y.; Wen, S. J.; Hsiao, S. H. *Polymer* **2006**, *47*, 7021.
- Liaw, D. J.; Huang, C. C.; Chen, W. H. *Polymer* **2006**, *47*, 2337.
- Liu, Y.; Zhang, Y. H.; Guan, S. W.; Li, L.; Jiang, Z. H. *Polymer* **2008**, *49*, 5439.
- Hsiao, S. H.; Li, C. T. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 1403.
- Chou, C. H.; Reddy, D. S.; Shu, C. F. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 3615.
- Yang, C. P.; Chiang, H. C. *Colloid Polym. Sci.* **2004**, *282*, 1347.
- Hu, Z. Q.; Wang, M. H.; Li, S. J.; Liu, X. Y.; Wu, J. H. *Polymer* **2005**, *46*, 5278.
- Wang, C. Y.; Zhao, X. Y.; Li, G.; Jiang, J. M. *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94*, 1746.