

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.05.004

新型含嘧啶核的超支化聚酰亚胺的制备与表征

卓龙海¹,寇开昌¹,吴广磊¹,晁敏²

(1. 西北工业大学理学院, 西安 710129; 2. 长安大学材料科学与工程学院, 西安 710064)

摘要:采用3,3',4,4'-二苯甲酮四酸二酐(BTDA)为A₂型单体,2,4,6-三氨基嘧啶(TAP)为B'B₂型单体,通过控制BTDA和TAP的比例制备了一系列含有嘧啶核的超支化聚酰亚胺(HBPI)。采用傅立叶变换红外光谱、核磁共振、热失重分析和溶解性测试对合成的HBPI进行了结构表征和性能研究。结果表明,合成的新型含嘧啶核的HBPI在强极性非质子溶剂中具有良好的溶解性;新型HBPI的耐热性能比普通聚酰亚胺有所降低,但仍具有较为优异的耐热性能。

关键词:超支化聚酰亚胺;2,4,6-三氨基嘧啶;嘧啶;可溶;凝胶

中图分类号:TQ323.7 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2013)05-0021-05

Synthesis and Characterization of Novel Pyrimidine Nucleus-Containing Hyperbranched Polyimides

Zhuo Longhai¹, Kou Kaichang¹, Wu Guanglei¹, Chao Min²

(1. Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

Abstract: A series of novel pyrimidine nucleus-containing hyperbranched polyimides were successfully prepared by changing monomer' molar ratios using 3,3',4,4'-benzophenonetetra-carboxylic dianhydride(BTDA) as A₂ monomer and 2,4,6-triaminopyrimidine(TAP) as B'B₂ monomer. The obtained HBPI' structures and performance were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance, thermal gravimetric analysis and solubility test. The results show that the novel HBPI is highly organosoluble in strong polar aprotic solvents. The thermal properties of the novel HBPI decrease relative to normal polyimide, but the HBPI still exhibit good thermal stability.

Keywords: hyperbranched polyimides; 2,4,6-triaminopyrimidine; pyrimidine; soluble; gel

聚酰亚胺(PI)是指大分子主链中含有酰亚胺环的一类高聚物,具有突出的热稳定性和耐热老化性能,优异的高温力学性能、电性能、耐化学药品性及耐辐射性能,广泛应用于微电子、航空、航天以及空间飞行器等高技术领域^[1-6]。但是,PI由于分子链刚性大、分子间作用力大而难以溶解和熔融,给加工成型带来很大困难,因而如何改善PI的加工性能一直是PI研究的一个热点。

与线性结构相比,超支化结构具有分子链缠结少、规整度低、含有大量末端基团、黏度低等优点,使超支化聚合物通常具有良好的溶解性和优异的可加工性。超支化聚酰亚胺^[7](HBPI)的研究起源于1999年,超支化结构的引入在保持线性PI优异性能的基础上,使其具有优异的可加工性、良好的溶解性和低黏度等特性^[8]。HBPI主要通过AB_x型单体或A₂+B₃型单体缩聚制备^[9-11]。在采用A₂+B₃型单体缩聚制备HBPI过程中容易出现凝胶化,需要

严格控制反应条件才能避免,限制了HBPI的大批量生产。根据Flory的A₂+B₃型单体聚合发生凝胶化作用的理论^[12-13],只要在反应过程中A官能团和B官能团二者之一的活性发生变化就能有效避免凝胶化的发生。因此,由A₂+B₃型单体发展而来的由A₂+B'B₂型单体制备HBPI逐渐成为PI改性的一个重要研究方向。笔者采用A₂型酸酐单体3,3',4,4'-二苯甲酮四酸二酐(BTDA)与含嘧啶核的B'B₂型三胺单体2,4,6-三氨基嘧啶(TAP)进行缩聚,成功地制备了一系列含不同端基比例的HBPI,并对其结构与性能进行了系统的分析。

1 实验部分

1.1 原材料

TAP: 质量分数≥99%, 上海嘉辰化工有限公司

联系人: 卓龙海, 在读博士, 主要从事双马来酰亚胺与可溶性聚酰亚胺的研究

收稿日期: 2013-02-15

司,使用前于 60℃真空干燥 2 h;

BTDA: 化学纯,上海宝曼生物科技有限公司,使用前于 60℃真空干燥 2 h;

N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP): 分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

乙醇: 分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;

二甲苯: 分析纯,天津市登丰化学品有限公司。

NMP、二甲苯使用 0.4 nm 分子筛干燥,其他试剂直接使用。

1.2 仪器、设备

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nicolet iS10 型,德国 Thermo Fisher Scientific 公司;

核磁共振波谱(NMR)仪: Bruker AV-300 型,瑞士 Bruker BioSpin 公司;

热失重(TG)分析仪: NETZSCH STA 449C 型,德国耐驰公司。

1.3 HBPI 的合成

将带机械搅拌器的四口烧瓶置于 30℃油浴锅中,加入 TAP 和 20 mL NMP,搅拌 30 min,然后加入相应量的 BTDA,再将剩余 NMP 加入,各反应物料加入量见表 1。反应 4 h 后加入 5 mL 二甲苯,升温至 170℃,回流 4 h,利用二甲苯与水的共沸除去反应体系中产生的水。冷却至室温加入过量乙醇作为沉淀剂,抽滤,再分别用去离子水、乙醇、去离子水洗涤,得到灰色固体。所得产物在真空干燥箱中固化,固化工艺为: 60℃ / 3 h+150℃ / 1 h+200℃ / 4 h,随干燥箱冷却至室温,得到 HBPI(分别标记

为 HBPI-1, HBPI-2, HBPI-3,见表 1)。

表 1 HBPI-1, HBPI-2, HBPI-3 中 TAP, BTDA, NMP 的用量

HBPI 编号	TAP 用量 / g	BTDA 用量 / g	NMP 用量 / mL
HBPI-1	0.25	0.64	25
HBPI-2	0.25	0.97	25
HBPI-3	0.25	1.30	25

1.4 性能测试与表征

FTIR 分析: 波数范围为 400 ~ 4 000 cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} ,每个样品扫描 32 次;

^1H NMR 分析: 测试温度 25℃,以氘代二甲基亚砜(DMSO- d_6)为溶剂,四甲基硅为内标;

TG 分析: 测试前将样品在 90℃烘 1 h,测试温度范围为 90 ~ 800℃,升温速率为 10℃ / min,氮气气氛。

2 结果与讨论

2.1 HBPI 的合成

根据 Flory 的理论^[12-13],采用 $A_2+B'B_2$ 型单体制备 HBPI 可以有效避免凝胶化现象。笔者采用 $B'B_2$ 型三胺单体 TAP 与 A_2 型二酐 BTDA 为原料制备了 3 种含嘧啶核的 HBPI, TAP 与 BTDA 反应的方程式如图 1 所示,反应过程中不需要采用滴加的方式。由于 TAP 在其嘧啶核上的三个 $-\text{NH}_2$ 都能与酸酐生成酰亚胺结构,从而可以生成含嘧啶核的、具有超支化结构的 PI。在得到的 HBPI 中,由于空间位阻以及原料配比不同的关系, TAP 嘧啶核上的三个 $-\text{NH}_2$ 可能反应不完全。产物中 TAP 可能出现的结构如图 2 所示^[14],由图 2 可以看出, TAP 将以 3 种形式出现,分别是端基(T)、线性(L)、树枝状(D)

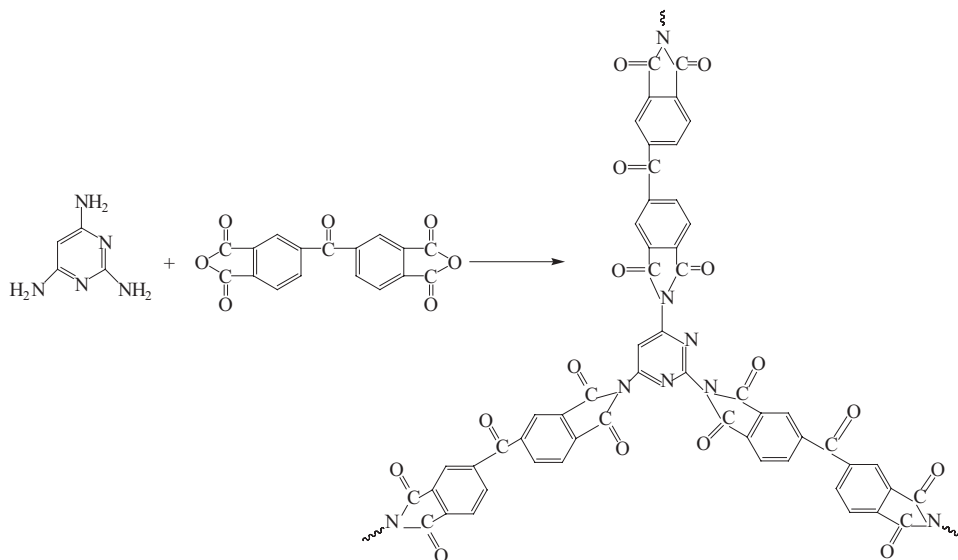


图 1 TAP 与 BTDA 合成 HBPI

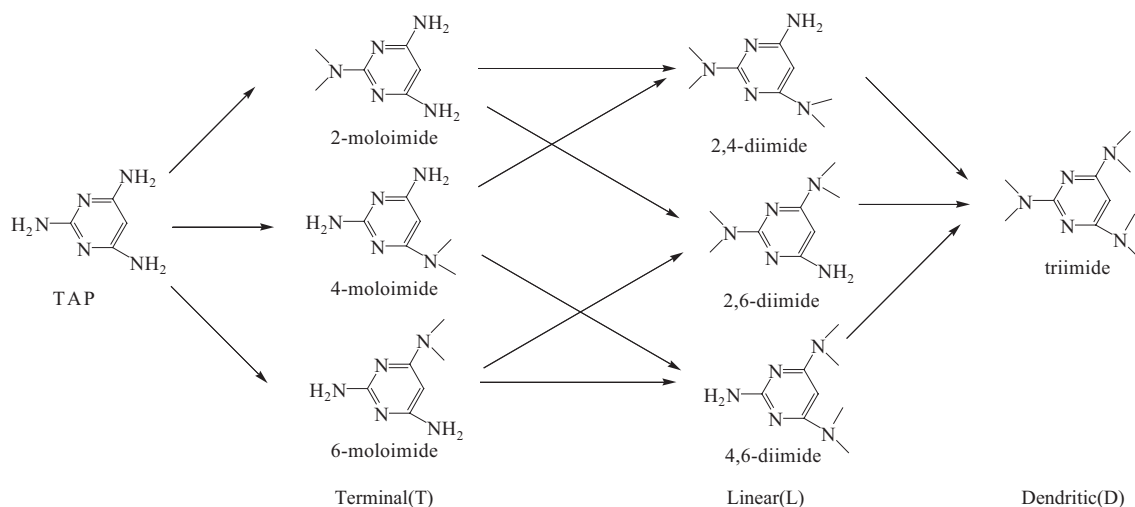


图2 HBPI中TAP可能的存在结构

单元。TAP与BTDA按照1:1, 1:1.5, 1:2的不同物质的量之比分别进行缩聚,制备了含不同端基比例的HBPI-1, HBPI-2, HBPI-3。当TAP与BTDA的物质的量之比为1:1时,可得到以氨基封端为主的HBPI;当TAP与BTDA的物质的量之比为1:2时,可得到以酸酐封端为主的HBPI;当TAP与BTDA的物质的量之比为1:1.5时,得到的HBPI的端基中氨基与酸酐数量相当。

2.2 HBPI的结构分析

HBPI的FTIR谱图如图3所示。

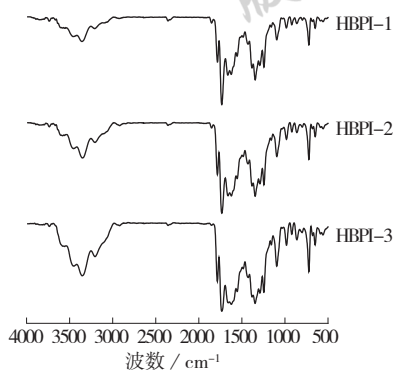
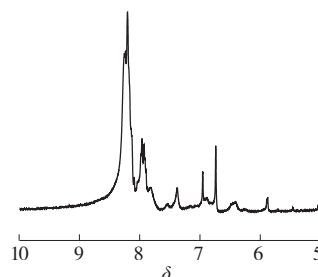


图3 HBPI的FTIR谱图

由图3可以看出,三种HBPI的FTIR谱图类似,都具有相同的红外吸收峰。从图3可看出,在 1790 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$, 对称伸缩)、 1734 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$, 非对称振动)、 720 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$, 面外弯曲振动)和 1350 cm^{-1} ($\text{C}-\text{N}$, 伸缩振动)附近出现酰亚胺环的典型特征吸收峰,说明制备的HBPI中酰亚胺环已经形成。 $1660, 1388\text{ cm}^{-1}$ 处分别出现 $-\text{CONH}-$ 的 $\text{C}=\text{O}$ 特征振动峰和 $\text{C}-\text{N}$ 特征振动峰, $1423,$

923 cm^{-1} 处出现羧基 $-\text{OH}$ 的两个特征振动峰,但羧基 $\text{C}=\text{O}$ 的特征振动峰由于氢键与芳环共轭的影响可能出现在 1740 cm^{-1} 附近,并与 1734 cm^{-1} 的酰亚胺结构的 $\text{C}=\text{O}$ 的非对称振动峰重叠。由此可以看出,制备的HBPI中仍含有少量未完全酰亚胺化的酰胺酸结构。 $1854, 1790\text{ cm}^{-1}$ 处分别出现末端酸酐的 $\text{C}=\text{O}$ 对称与非对称伸缩振动峰,其中非对称伸缩振动峰与酰亚胺环的 $\text{C}=\text{O}$ 的对称伸缩振动峰重合, 3463 cm^{-1} 处出现末端氨基的 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动峰,说明三种HBPI的端基中均同时含有酸酐与氨基。

由于HBPI-1, HBPI-2与HBPI-3都具有类似的结构,笔者以HBPI-3为例对HBPI的结构进行NMR分析。HBPI-3在DMSO- d_6 中的 ^1H NMR谱图如图4所示。

图4 HBPI-3的 ^1H NMR谱图

由图4可知,HBPI-3在化学位移(δ) $8.24 \sim 6.76$ 之间出现不同强度的质子峰,其中 $8.24 \sim 7.84$ 处的峰为BTDA单元中苯环上的质子峰, 6.97 处为未亚胺化完全的酰胺键的质子峰, 6.76 处为TAP单元的嘧啶核上的质子峰, 5.89 处为未反应完全的氨基的质子峰。这也证明了合成的HBPI中确有未亚胺化完全的酰胺酸和未反应完全的 $-\text{NH}_2$ 。由图4还可

以看出,8.24~7.84处的峰较为分散且多为多重峰,这可能是由于苯环与相邻嘧啶核、酰亚胺环或未反应完全的酸酐产生了共轭现象以及质子间的耦合作用。

2.3 TG 分析

由于 HBPI 在保存时可能吸收水分,因此在测试前将 HBPI 在 90℃ 烘 1 h 以除去水分,得到的 HBPI 在氮气气氛中的 TG 曲线如图 5 所示,DTG 曲线如图 6 所示。

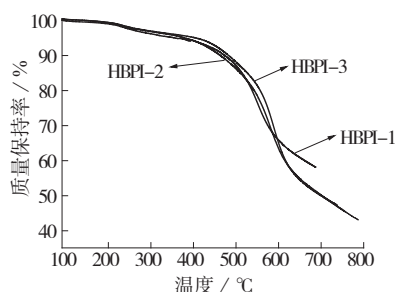


图 5 HBPI 的 TG 曲线

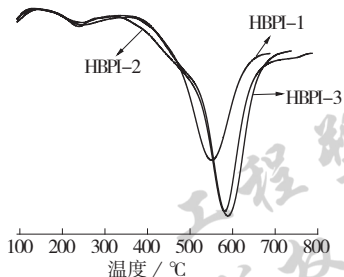


图 6 HBPI 的 DTG 曲线

由图 5 可知,三种 HBPI 的 TG 曲线在 400℃ 前相似,均在 230~280℃ 有小的失重平台,这主要是由于其中未亚胺化完全的酰胺酸环化脱水而形成的。由图 5、图 6 可以看出,在 600℃ 前,HBPI-3 的热稳定性略优于 HBPI-1 和 HBPI-2,且 HBPI-1 与 HBPI-2 热稳定性相近。在合成 HBPI-3 的反应中,原料 BTDA 过量,产物中端基主要为酸酐。HBPI-1 中主要以—NH₂ 封端,在 600℃ 后分解较缓慢,并且残留量远高于 HBPI-2, HBPI-3,说明—NH₂ 封端时,HBPI 在高温下的热稳定性较高。由图 5、图 6 可以发现,三种 HBPI 都在 430℃ 左右开始发生分解,说明超支化结构的引入在一定程度上降低了 PI 的热稳定性。由 TG、DTG 曲线可以得出 HBPI 的热失重参数(其中 5% 热失重温度和 10% 热失重温度分别记为 $T_{5\%}$, $T_{10\%}$),结果列于表 2。由表 2 可知,所制备的含嘧啶核的 HBPI 仍具有较为优异的热稳定性。

表 2 HBPI 的 TG、DTG 数据

HBPI 编号	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	最大热分解温度/ $^{\circ}\text{C}$	700℃ 时质量保持率/%
HBPI-1	347	470	550	60.72
HBPI-2	373	460	580	54.69
HBPI-3	397	480	590	54.36

2.4 溶解性能

室温下将 10 mg HBPI 放入 1 mL 不同溶剂中进行溶解性测试,结果列于表 3。从表 3 可以看出,三种 HBPI 都能溶于 *N,N'* 二甲基乙酰胺 (DMAc)、*N*-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP)、*N,N'* 二甲基甲酰胺及二甲基亚砷 (DMSO) 等极性溶剂,说明以 TAP 与 BTDA 为单体制备的 HBPI 具有优异的溶解性能,超支化结构的引入成功地使 PI 变得可溶。这主要是由于支化结构的引入降低了 PI 分子链的规整性,同时降低了分子链间的缠结,并且超支化结构中不含热稳定性差的结构,从而在保证其热稳定性的基础上,使其溶解度增加。

表 3 HBPI 在 1 mL 不同溶剂中的溶解性能¹⁾

HBPI 编号	DMAc	NMP	DMF	DMSO	三氯甲烷	丙酮
HBPI-1	++	++	++	++	+-	--
HBPI-2	++	++	++	++	+-	--
HBPI-3	++	++	++	++	+-	--

注: 1) ++ 表示溶解, +- 表示部分溶解, -- 表示不溶。

3 结论

采用 A₂+B'₂ 型单体缩聚的方法成功地制备了一系列具有不同端基比例的 HBPI。TAP 单体中嘧啶核上的 2 位氨基与 4,6 位氨基活性不同,反应过程中不会出现凝胶现象,工艺简单,便于工业大规模生产。制备的 HBPI 仍具有优异的热稳定性,其中当 TAP 与 BTDA 的物质的量之比为 1:2 时缩聚得到的 HBPI-3 的热稳定性较好。HBPI-1, HBPI-2 和 HBPI-3 的 5% 热失重温度分别为 347, 373, 397℃; 10% 热失重温度分别为 470, 460, 480℃。超支化结构的引入使得 HBPI 在强极性非质子溶剂中溶解性良好,是当前改善 PI 加工性能的重要方法之一。

参考文献

- [1] Meador M A. Recent advances in the development of processable high-temperature polymers[J]. Annual Review Materials Science, 1998, 28: 599-630.
- [2] Hergenrother P M. The use, design, synthesis and properties of high performance/high temperature polymers: an overview[J]. High Performance Polymers, 2003, 15(1): 3-45.
- [3] Liaw Derjang, Wang Kungli, Huang Yingchi, et al. Advanced polyimide materials: syntheses, physical properties and applications[J]. Progress in Polymer Science, 2012, 37(7): 907-974.

- [4] 易昌凤,李全涛,徐祖顺.超支化聚酰亚胺的研究进展[J].化学进展,2007,19(2/3):356-361.
Yi Changfeng, Li Quantao, Xu Zushun. Development of hyperbranched polyimides[J]. Progress in Chemistry, 2007, 19(2/3):356-361.
- [5] 杨小进,陈文求,易昌凤,等.化学亚胺化和热亚胺化合成超支化聚酰亚胺[J].高分子材料科学与工程,2010,26(4):25-28.
Yang Xiaojin, Chen Wenqiu, Yi Changfeng, et al. Synthesis of hyperbranched polyimide by chemical and thermal imidization[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2010, 26(4):25-28.
- [6] 陈川,黄明富,颜善银,等.以聚醚胺为单体的超支化聚酰亚胺的制备与表征[J].高分子材料科学与工程,2012,28(1):147-150.
Chen Chuan, Huang Mingfu, Yan Shanyin, et al. The preparation and characterization of hyper-branched polyimides based on polyetheramine[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2012, 28(1):147-150.
- [7] Thompson D, Moorej S, Markoski L J. Rapid synthesis of hyperbranched aromatic polyetherimides[J]. Macromolecules, 1999, 32(15):4 764-4 768.
- [8] Jikei M, Kakimoto M A. Dendritic aromatic polyamides and polyimides[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2004, 42(6):1 293-1 309.
- [9] Baek Jongbeom, Qin Haihu, Patrick T, et al. A new hyperbranched poly(arylene-ether-ketone-imide): Synthesis, chain-end functionalization, and blending with a bis(maleimide)[J]. Macromolecules, 2002, 35(13):4 951-4 959.
- [10] Chen W, Yan W, Wu S, et al. Preparation and properties of novel triphenylpyridine -containing hyperbranched polyimides derived from 2,4,6-tris(4-aminophenyl)-pyridine under microwave irradiation[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2010, 211(16):1 803-1 813.
- [11] Chen Y C, Lo W C, Juang T Y, et al. Thermally stable hyperbranched nonlinear optical polyimides using an "A₂+B₃" approach[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 127(1-2):102-113.
- [12] Flory P J. Molecular size distribution in three dimensional polymers. IV. branched polymers containing A-R-Bf-1 type units[J]. Journal of the American Chemical Society, 1952, 74(11):2 718-2 723.
- [13] Flory P J. Principles of polymer chemistry[M]. New York: Cornell University Press, 1953.
- [14] Liu Ye, Chung Taishung. Facile synthesis of hyperbranched polyimides from A₂+B₂/B₃ monomers[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2002, 40(24):4 563-4 569.

我国自主开发新型耐热聚乙烯性能均达标

不久前,由齐鲁石化研究院与塑料厂联合自主开发的新型塑料——耐热聚乙烯,经第三方检测鉴定机构国家化学建筑材料测试中心 8 760 h 的等级认证和严格检验鉴定,被判定为Ⅱ型耐热聚乙烯,其各项常规性能指标均达到国外同类产品水平。

有关专家称,这一最新产品的问世,不仅打破了国外专利技术的封锁,而且产品实现了工业化,填补了国内空白,标志着齐鲁石化对塑料的研发实现了重大突破。

据了解,由耐热聚乙烯为主要原料的耐热聚乙烯管有几大优点:良好的热稳定性和长期耐压性,使用寿命可达 50 a;加工难度小,生产过程环节少,产品质量稳定;具有良好的柔韧性,易于施工;抗冲击性能好,安全性高,可在低温环境下运输、施工;抵御外力撞击的能力大大高于其它管材,可防止因粗暴施工造成的对系统的破坏;可进行热熔连接,便于安装和维修;工程安装成本、维修成本低,具有较高的性价比。(慧聪网)

塑机行业发布两项塑机新行标并实施

不久前,由大连橡胶塑料机械股份有限公司主持起草的《单螺杆塑料挤出机》及《塑料挤出吹塑薄膜辅机》两项机械行业标准,已由工业和信息化部批准,并在全行业发布实施。

据悉,该标准结合目前国内外塑料行业对单螺杆塑料挤出机及塑料挤出吹塑薄膜辅机的实际使用情况并参考国内外有关标准进行修订。

标准规范了单螺杆塑料挤出机及塑料挤出吹塑薄膜辅

机的设计、加工及检验等要求,使用户对这两项产品的选型、订货、验收及使用有据可依。修订后的新标准接近国际水平,代表了国内最新的技术要求。(中化)

帝斯曼在日本开设工程塑料技术中心

帝斯曼工程塑料公司已在日本横滨建成一座新的技术中心。该公司称,之所以决定在日本投资,是因为日本客户的重要性。

公司女发言人 Mirellevander Kreeft 说,帝斯曼进入日本市场已有 15 a,其日本客户在汽车和电子等行业都占据领先地位。她说:“日本市场可能未能快速增长,但日本客户所在的市场庞大,而且在不断发展。举例来说,全世界将近 30% 的汽车是由日本 OEM 生产的。”许多帝斯曼客户都在日本设有总部,她补充说:“总部负责定夺产品设计,并决定材料选择。”

新中心将专注于开发用于汽车、电气、电子以及食品包装应用的工程塑料,其产品线包括帝斯曼的 Stanyl, FoTii, EcoPaxx, Akulon 和 Arnitel 材料。其配备的测试设备覆盖注塑、物理性能测试以及热分析和化学分析。

帝斯曼未公布此次投资的金额或该中心的潜在产能,但帝斯曼表示,该中心由日本经济产业省所属的“推广在日本的亚洲网点项目补贴计划”以及横滨市“针对性行业计划”提供补贴。

这是帝斯曼公司在全球建造的第五座工程塑料技术中心。该公司在欧洲、美国、中国和印度也设有技术中心。

(中聚网)