

可溶性含氟聚芳醚酰胺的合成与性能研究^{*}

李鹏辉 汪称意 李 光 江建明

(东华大学纤维改性国家重点实验室,材料科学与工程学院,上海 201620)

摘要 以自制的高纯二胺单体 1,4-双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯与 3 种商品化二酸单体经缩聚反应制得了一系列新型含氟聚芳醚酰胺(PEA)。该含氟 PEA 表现出优良的溶解性能,室温下不仅可以溶于 *N*-甲基-2-吡咯烷酮、*N,N*-二甲基乙酰胺、*N,N*-二甲基甲酰胺等强极性溶剂中,而且还可以溶于吡啶、四氢呋喃、环己酮等低沸点溶剂中。由该聚合物所制得的薄膜无色透明,截断波长在 334~364 nm 之间,400 nm 后具有高度透明性。该含氟 PEA 还表现出良好的介电性能,介电常数为 2.43~2.93(1 MHz)。

关键词 聚芳醚酰胺 溶解性 介电常数 三氟甲基

芳香聚酰胺是一类重要的高性能聚合物,目前主要作为高性能纤维材料应用在航空、航天、军事等高科技领域。由于具有良好的耐热性能、力学性能和电性能等优点,这类高性能聚合物材料在微电子领域也有广阔的应用前景^[1~4]。然而,已商品化的聚芳醚酰胺(PEA)由于分子主链的刚性和分子间氢键的作用,大多难溶难熔、加工困难,尤其是难以加工成膜应用在微电子封装等领域。因此设计合成具有良好可溶性、易加工成膜的 PEA 类高性能聚合物十分有意义。从分子设计出发,常用来改善 PEA 溶解性的方法主要有:①在聚合物分子主链中引入柔性基团^[5];②引入大的侧基或不对称结构^[6];③引入扭曲非共平面结构等^[7~8]。

含氟聚合物尤其是含三氟甲基类聚合物是近年来研究的热点。由于氟原子独特的物理化学特性,如较大的电负性、较小的摩尔极化率和原子半径等,常使得这类含氟高性能聚合物表现出优异的光学性能和介电性能^[9]。与此同时,大的含氟基团的引入可以增大分子间距离,降低分子间作用力,从而改善聚合物的溶解性能。笔者以 2-氯-5-硝基三氟甲苯和对苯二酚经过两步有机反应合成了一种高纯二胺单体——1,4-双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯^[10],并与各种商品化的二酸聚合制备了一系列含氟 PEA,探讨了含氟基团对材料溶解性能、热性能、介电性能及光学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

1,4-双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯:自制;

对苯二甲酸(PTA):色谱纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

4,4'-二苯醚二甲酸(OBA):色谱纯,北京百灵

威化学技术有限公司;

2,2-双(4-羧基苯基)六氟丙烷(6FBA):北京百灵威化学技术有限公司;

N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、亚磷酸三苯酯(TPP)、吡啶(Py):均为分析纯,经减压蒸馏后保存备用,市售;

其它原料和溶剂:分析纯,市售。

1.2 仪器与设备

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nicolet Magna 470 型,美国 Nicolet 公司;

调制式差示扫描量热(DSC)仪: Modulated DSC 2910 型,美国 TA Instruments 公司;

热失重(TG)仪: Perkin-Elmer TGA 7 型,美国 PE 公司;

核磁共振波谱(NMR)仪: Avance 400 型,瑞士 Bruker 公司;

紫外-可见光谱(UV-Vis)仪: Lambda 35 型,美国 PE 公司;

拉伸性能试验机: AGS-500ND 型,日本岛津株式会社;

介电常数测试仪: HP4291B 型,美国惠普公司。

1.3 样品制备

在通有氮气的 25 mL 干燥三口圆底烧瓶中分别加入 1.285 0 g (3 mmol) 1,4-双(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯、1.176 8 g (3 mmol) 6FBA 和 0.3 g CaCl₂,再加入 2.4 mL TPP、6 mL NMP 和 1.5 mL Py,升温至 120℃反应 3 h。之后将反应溶液加入甲醇中沉降得到白色纤维状聚合物,抽滤并用沸水泡洗,

^{*} 高等学校学科创新引智计划资助项目(111-2-04)

收稿日期:2009-04-20

将聚合物样品在 140℃真空干燥 6 h 得到 PEA-3。在同样反应条件下, 用含氟单体分别与 PTA 和 OBA 聚合得到 PEA-1 和 PEA-2。

1.4 性能测试

特性粘度测试: 乌氏粘度计四点法测定, 恒温 30℃, 0.5 g/dL *N,N*-二甲基乙酰胺 (DMAc) 溶液;

FTIR 测试: 利用 FTIR 仪对 PEA 薄膜进行表征;

NMR 测试: 以二甲基亚砜 (DMSO) 为溶剂, 内标为四甲基硅烷 (TMS);

溶解性能测试: 将 100 mg 样品溶解于 1 mL 溶剂中, 室温测试;

DSC 分析: 温度范围 30 ~200℃, 升温速率 20℃/min, N₂ 氛围, 取第二次升温数据;

TG 分析: 温度范围 30 ~900℃, 升温速率 20℃/min, N₂ 或空气氛围;

UV-Vis 测试: 紫外吸收波长 200 ~800 nm, 薄膜厚度 20 μm 左右;

拉伸性能测试: 拉伸载荷 5 kg, 拉伸速率为 10 cm/min, 测 5 次取平均值;

介电常数测试: 测试温度 25℃, 频率范围为 1 MHz ~1 GHz;

吸水率测试: 试样尺寸 2 cm ×2 cm (长 ×宽), 室温放置 24 h, 称重法计算吸水率。

2 结果与讨论

2.1 含氟 PEA 的表征

本研究采用 N. Yamazaki 等^[11] 的磷酰化聚合体系, 加入 TPP、Py 和无水 CaCl₂, 以 NMP 为溶剂, 二酸与芳香二胺直接进行缩聚反应, 得到新型可溶性 PEA。该体系的反应条件十分严格, 需要严格除水和脱氧, 体系中 TPP 和 Py 作为共催化剂, 无水 CaCl₂ 则可起到增容和除水的作用, 可进一步提高所得 PEA 的相对分子质量。在 DMAc 中 PEA-1、PEA-2、PEA-3 的特性粘度分别为 0.55、0.71、0.62 dL/g, 这说明二酸有足够的反应活性, 在该体系下获得了高相对分子质量的 PEA。

PEA 的 FTIR 谱图如图 1 所示。由图 1 可以看出, 在 3300、1540 cm⁻¹ 附近出现 N—H 的伸缩振动和弯曲振动峰; 1660 cm⁻¹ 附近有酰胺基团上羰基的伸缩振动峰; 1138 cm⁻¹ 附近出现 C—F 的伸缩振动峰。

PEA-3 的 ¹H NMR 谱图如图 2 所示。由图 2 可以看出, 由于羰基的吸电子作用, 酰胺的质子出现在

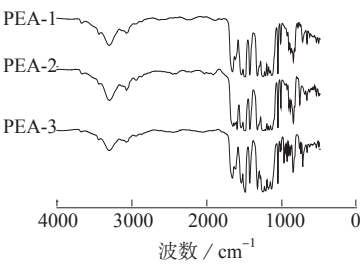


图1 PEA 的 FTIR 谱图

高化学位移 10.7 处; 苯环上质子化学位移在 (7.1 ~ 8.3) 处。其中, 由于三氟甲基和酰胺基团的吸电子作用, 苯环上的 H₁ 出现在较高的化学位移处; 而由于在醚键中存在着氧原子上的 P 电子与芳环上的 π 电子的 P—π 共轭作用, 因此醚的 α—碳受 P—π 共轭作用的影响显示出富电子性, 表现为屏蔽效应, 使 H_{3,4,5} 出现在高场低化学位移处。

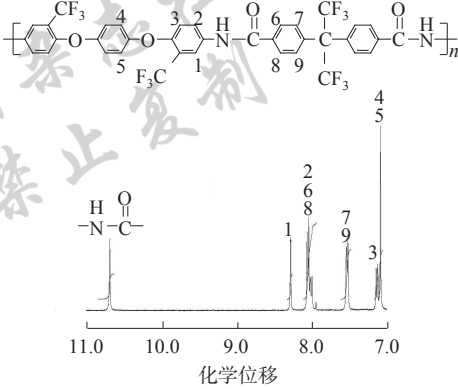


图2 PEA-3 的 ¹H NMR 谱图

2.2 含氟 PEA 的溶解性能

将 100 mg 含氟 PEA 溶解于 1 mL 的 NMP、DMAc、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)、DMSO、四氢呋喃 (THF) 等有机溶剂中, 通过测试含氟 PEA 在溶液中的质量浓度来测定含氟 PEA 的溶解性能, 结果列于表 1。

表 1 含氟 PEA 的溶解性能

溶剂	PEA-1	PEA-2	PEA-3
NMP	≥10%	≥10%	≥10%
DMAc	≥5%	≥10%	≥10%
DMF	≥5%	≥10%	≥10%
DMSO	不溶	≥5%	≥5%
Py	≥5%	≥5%	≥5%
THF	≥5%	≥5%	≥5%
环己酮	≥1%	≥1%	≥1%
氯仿	不溶	溶胀	溶胀
甲苯	不溶	不溶	不溶
甲醇	不溶	不溶	不溶

由表 1 可以看出, 该 PEA 不仅可以溶于 NMP、DMAc、DMF 等强极性溶剂中, 还能溶于 Py、THF 等

低沸点溶剂中。含氟 PEA 具有良好的溶解性是由于聚合物中大的取代侧基(三氟甲基)增加了自由体积,从而使聚合物分子堆积不再致密,增加了分子链之间的距离,使溶剂分子容易渗入。而在常见的有机溶剂,如甲苯及甲醇中则不溶解,表明含氟 PEA 还具有较好的耐一般溶剂特性。

2.3 含氟 PEA 的热性能

以 DSC 仪和 TG 仪对含氟 PEA 的热性能进行了研究,结果如表 2 所示。由表 2 可以看出,含氟 PEA 的玻璃化转变温度(T_g)均大于 235℃,PEA-2 由于分子结构中含有柔性的醚键, T_g 略低;所有聚合物在 N_2 中和空气中热失重 10% 时的温度($T_{10\%}$)均超过 450℃,900℃时的质量保持率(R_w)超过 44%。含氟 PEA 无论是在空气中还是在 N_2 中均表现出了良好的热稳定性。

表 2 含氟 PEA 的热性能

聚合物	$T_g / ^\circ C$	$T_{10\%} / ^\circ C$		$R_w / \%$
		N_2	空气	
PEA-1	255	463	452	45
PEA-2	239	468	454	47
PEA-3	256	477	455	44

2.4 含氟 PEA 的光学性能与力学性能

图 3 为含氟 PEA 薄膜的 UV-Vis 谱图,表 3 给出了相应的光学性能数据。从表 3 可以看出,PEA 薄膜的截断波长在 334~364 nm 之间,500 nm 处的透过率均超过 85%。这是由于聚合物分子主链胺基间位上的大体积取代三氟甲基破坏了分子链的紧密堆积,使 PEA 薄膜具有良好的透明性。

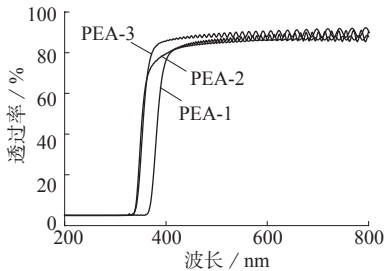


图 3 含氟 PEA 的 UV-Vis 谱图

表 3 含氟 PEA 的 UV-Vis 吸收数据

聚合物	薄膜厚度/ μm	透过率/ $\%$					截断波长/nm
		400 nm	500 nm	600 nm	700 nm	800 nm	
PEA-1	18	76	85	86	86	88	364
PEA-2	21	79	86	86	90	91	336
PEA-3	20	86	88	88	91	91	334

含氟 PEA 薄膜的力学性能测试结果见表 4。由表 4 可以看出,PEA 薄膜具有良好的力学性能,拉伸强度超过了 86 MPa,断裂伸长率超过 7.5%,拉伸弹

性模量超过 1.8 GPa。

表 4 含氟 PEA 的力学性能

聚合物	拉伸强度/MPa	拉伸弹性模量/GPa	断裂伸长率/ $\%$
PEA-1	96.4	1.86	7.65
PEA-2	101.3	1.81	11.90
PEA-3	86.9	1.91	13.30

2.5 含氟 PEA 的介电性能和吸水率

对所制含氟 PEA 薄膜的介电性能和吸水率进行测试,结果见表 5。由表 5 可以看出,该聚合物薄膜表现出较低的介电常数,1 MHz 下的介电常数在 2.43~2.93 之间,其中 PEA-3 的介电常数最低。这主要是因为 PEA-3 分子结构中含有低摩尔极化率的三氟甲基的数量较多的缘故。从表 5 还可以看出,所有聚合物的吸水率均低于 2.40%。聚合物良好的介电性能及较低的吸水率可归因于氟原子较低的摩尔极化率和其较强的疏水性。

表 5 含氟 PEA 的吸水率和介电常数

聚合物	薄膜厚度/ μm	吸水率/ $\%$	介电常数			
			1 MHz	10 MHz	100 MHz	1000 MHz
PEA-1	69	2.40	2.66	2.31	2.27	2.24
PEA-2	72	1.81	2.93	2.63	2.59	2.55
PEA-3	65	1.68	2.43	2.12	2.09	2.07

3 结论

合成了 3 种含氟的 PEA,其不但在极性非质子性溶剂中具有良好的溶解性能,而且在低沸点溶剂中亦有较好的溶解能力。大的含氟侧基和柔性醚键的引入可以提高 PEA 的溶解性和成膜性,进而提高材料的加工性能。该薄膜同时也展现出较高的拉伸强度和较低的吸水率。该含氟 PEA 薄膜还具有高的光学透明性、低的介电常数和良好的热性能,使得该类聚合物在光学、微电子封装领域具有良好的应用前景。

参考文献

[1] Cassidy P E. Thermally stable polymers, synthesis and properties [M]. New York: Marcel Dekker, 1980.

[2] Shiraishi K, Kanbara T, Yamamoto T, et al. Preparation of a soluble and neutral alkyl derivative of poly(3,4-ethylene-dioxythiophene) and its optical properties[J]. Polymer, 2001, 42(16): 7229-7232.

[3] Liaw Derjang, Liaw Beenyang, Chen Junrong, et al. Synthesis and properties of new soluble polyamides derived from 2,2'-dimethyl-4,4'-bis(4-carboxyphenoxy) biphenyl[J]. Macromolecules, 1999, 32(20): 6860-6863.

[4] Negi Y S, Suzuki Y I, Kawamura I, et al. Synthesis and characterization of soluble polyamides based on 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy) phenyl] hexafluoropropane and 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy) phenyl] propane and diacid chlorides[J]. Journal of Poly-

- mer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1996, 34(9): 1 663 – 1 668.
- [5] Lee H S, Kim S Y. Synthesis of poly(arylene ether amide)s containing CF_3 groups by nitro displacement reaction of AB-type monomers[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2002, 23(12): 665 – 671.
- [6] Cheng Lin, Jian Xigao, Mao Shizhen. Aromatic polyamides derived from unsymmetrical diamines containing the phthalazinone moiety[J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2002, 40(20): 3 489 – 3 496.
- [7] Insik I, Youl K S. Soluble wholly aromatic polyamides containing unsymmetrical pyridyl ether linkages[J]. Polymer, 2006, 47(2): 547 – 552.
- [8] 朱秀玲, 蹇锡高, 卢冶, 等. 含 3-甲基苯基-2,3-二氮杂萘-4-酮结构聚酰酰胺的合成、表征与性能[J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(2): 355 – 358.
- [9] Yang Chinping, Su Yuyang, Hsiao Shenghui, et al. Highly optically transparent/low color polyimide films prepared from hydroquinone or resorcinol-based bis(ether anhydride) and trifluoromethyl-containing bis(ether amine)s[J]. Polymer, 2006, 47(20): 7 021 – 7 033.
- [10] Yang Chinping, Chen Yaping, Woo E M. Fluorinated polyamides and poly(amide imide)s based on 1,4-bis(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy) benzene, aromatic dicarboxylic acids, and various monotrimellitimides and bistrimellitimides: Syntheses and properties[J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2004, 42(13): 3 117 – 3 118.
- [11] Yamazaki N, Matsumoto M, Higashi F. Studies on reactions of the N-phosphonium salts of pyridines: XIV. Wholly aromatic polyamides by the direct polycondensation reaction by using phosphites in the presence of metal salts[J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1975, 13(6): 1 373 – 1 380.

SYNTHESIS AND PROPERTY STUDY OF SOLUBLE FLUORINE-CONTAINING PEA

Li Penghui, Wang Chenyi, 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, China)

ABSTRACT A series of novel fluorine-containing poly(aryl ether amides) (PEA) were prepared by the condensation polymerization of high purity diamine monomer 1,4-bis(4-amino-2-trifluoromethyl phenoxy) benzene and three sorts of commercial diacid monomer. The solubility of the series of fluorine-containing PEA was good, they were not only solubilized in some strong polar solvents such as *N*-methyl-2-pyrrolidinone (NMP), *N,N*-dimethylacetamide (DMAc) and *N,N*-dimethylformamide (DMF), but also solubilized in some low-boiling-point solvents such as pyridine, cyclohexanone and tetrahydrofuran at room temperature. The films prepared by the series of PEA were colorless and transparent, their truncation wavelength was 334 ~364 nm and they had high transparent when the wavelength was beyond 400 nm. The dielectric property of PEA was good and the range of dielectric constant was 2.43 ~2.93 (1 MHz).

KEYWORDS poly(aryl ether amides), solubility, dielectric constant, trifluoromethyl group

大口径玻璃钢管实现国产化

截至 2009 年 6 月 16 日,大庆汉维长垣高压玻璃钢管道有限公司已累计生产高压玻璃钢管道产品 13 000 km,打破了大口径环氧玻璃钢管道市场被国外企业垄断的局面。

汉维管道公司的这项成果填补了我国复合材料玻璃钢管行业在研制和生产高压大口径玻璃钢管道方面的空白。他们生产的玻璃钢管道具有耐腐蚀、耐老化、化学性能稳定、不会与介质反应产生二次污染等优势,使用寿命长达 50 a。管道内壁光滑,不易结垢、结蜡,且产品保温性能好,导热系数仅为钢材的 1%,质量轻,强度高。此外,该管道产品工程费用低,仅为金属管道的 50%,且安装简单、快捷。

据了解,我国油田行业目前 90% 以上应用的是金属钢管。但近年来我国 80% 的油井靠注水采油,原油含水量达到 90%,对金属钢管腐蚀非常严重。在解决油田及其它行业输送介质腐蚀问题方面,汉维管道公司有自己的优势。该公司从 20 世纪 90 年代起就积极推动高压玻璃钢管道在我国各大油田领域的应用,从设计、制造、安装及售后服务各个环节提供解决管道腐蚀问题、提高作业经济性的专业化解决

方案。

作为国内首个高压玻璃钢管道生产厂家,也是国内目前唯一能够生产大口径环氧玻璃钢管道的生产商及供应商,汉维管道公司的玻璃钢管道项目是国家新材料领域内重点研究课题,是国家火炬计划实施重点项目。截至目前,该项目已形成了独有的核心技术和自主知识产权,有 13 项技术获得了国家专利。

(中聚网)

我国塑料添加剂市场需求将快速增长

中国塑料加工工业协会(CPPA)日前表示,受全球健康生活和环境保护理念升温的影响,未来两年我国塑料添加剂市场需求将加快增长。2008 年我国塑料添加剂(包括阻燃剂、增塑剂和发泡剂)市场需求为 273 万 t;2009 年将增长 3.2%,达到 282 万 t;2010 年将增长 6.6%,达到 301 万 t;2011 年将增长 7%,达到 322 万 t。

近年来,各国对于化学品及其安全使用方面的管理规定和法规相继出台,如欧洲的报废电子电气设备(WEEE)、危险物质使用限制(RoHS)和 REACH 法规。这些法规已经对塑料添加剂行业产生了深远的影响。

(中聚网)