

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.03.018

Cardo 半芳香型透明聚酰亚胺的合成及性能

唐咏梅^{1,2}, 陈国飞¹, 钟莺莺³, 王伟¹, 张剑锋², 方省众¹(1. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 浙江宁波 315201; 2. 宁波大学材料科学与化学工程学院, 浙江宁波 315211;
3. 宁波出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 浙江宁波 315012)

摘要:以酚酞和邻甲酚酞为原料合成的 cardo 双酚单体和以反式 1,4-环己烷二胺为原料合成的含有酰亚胺环的单体,通过芳香亲核取代反应合成了一系列 cardo 型半芳香聚酰亚胺(PI),并通过改变 cardo 双酚单体侧基的体积大小,研究了系列 PI 的溶解性、耐热性和光学性等性能。结果显示,该系列 PI 具有良好的热性能,其玻璃化转变温度(T_g) 在 270~316℃之间,在氮气中失重 5% 的热分解温度在 401~434℃之间,失重 10% 的热分解温度在 419~446℃之间,有较好的耐热稳定性;该系列 PI 在常规的有机溶剂中均具有良好的溶解性;该系列 PI 薄膜的紫外截止波长低于 354 nm,在 450 nm 处的透过率大部分都在 80% 以上,表明该系列 PI 薄膜有较好的透明性。

关键词:聚酰亚胺; cardo 基团; 反式 1,4-环己烷二胺; 芳香亲核取代反应

中图分类号: TM323.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)03-0100-06

Synthesis and Properties of Cardo Semi-aromatic Transparent Polyimides

Tang Yongmei^{1,2}, Chen Guofei¹, Zhong Yingying³, Wang Wei¹, Zhang Jianfeng², Fang Xingzhong¹(1. Ningbo Institute of Material Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China;
2. School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China;
3. Technical Center of Ningbo Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Ningbo 315012, China)

Abstract: A series of polyimides were prepared from the cardo bisphenol monomers which derived from phenolphthalein or o-cresolphthalein and the bis(fluorophthalimide)s which derived from *trans*-1,4-cyclohexanediamine by aromatic nucleophilic substitution, and the solubility, heat resistance and optical properties of these polymers were compared by changing the size of the pendant group of the diphenol. The results show that the glass-transition temperatures of polyimides are between 270–316℃, and the series polyimides exhibit excellent thermal stabilities with the 5% weight loss temperatures of 401–434℃ and the 10% weight loss temperatures of 419–446℃ in nitrogen. The polyimides have excellent solubility in conventional organic solvent. The polymer films have good transparency with UV cutoff wavelengths of lower than 354 nm, and the transmittances are mostly over 80% at 450 nm.

Keywords: polyimide; cardo group; *trans*-1,4-cyclohexanediamine; aromatic nucleophilic substitution reaction

聚酰亚胺(PI)是一种特种工程塑料,因其具有优异的耐热稳定性而被广泛地应用于航空、航天和微电子等工业中,成为目前最具发展前景的高分子材料之一^[1-2]。但是大多数的 PI 薄膜呈黄色,这主要是由于分子中交替出现的电子给体(二胺)与电子受体(二酐)的相互作用,产生了分子间和分子内的电子转移络合物,导致其在可见光区对光有吸

收^[3-7]。大量研究表明,在 PI 分子链中引入大侧基、脂环结构、含氟基团和不对称基团等均可以提高 PI 的透明性^[8-13]。因此,为了提高 PI 的透明性,对其结构进行改性已成为 PI 发展的主要趋势。

“cardo 聚合物”是指分子链中含有环状大侧基的聚合物。杨金平等^[14-16]研究发现,与线型 PI 相比,cardo 结构增加了分子链之间的距离,使分子链间的

基金项目:国家自然科学基金项目(51403225),宁波市新型显示关键材料与技术团队项目(2016B10005),广东省科技计划项目(2016B090906004),
国家质量监督检验检疫总局科研计划项目(2017IK255)

通讯作者:陈国飞,副研究员,硕士生导师,主要从事高性能、高功能高分子材料的基础和应用研究 E-mail: gfchen@nimte.ac.cn

收稿日期: 2017-12-18

引用格式:唐咏梅,陈国飞,钟莺莺,等. cardo 半芳香型透明聚酰亚胺的合成及性能[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(3):100–105, 161.

Tang Yongmei, Chen Guofei, Zhong Yingying, et al. Synthesis and properties of cardo semi-aromatic transparent polyimides[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(3):100–105, 161.

相互作用力减弱,进而使分子链间共轭效应减弱,从而使 PI 的透明性提高;此外,由于 cardo 结构降低了分子链的堆积密度,小分子溶剂能够更容易渗入分子链中,使得 PI 的溶解性提高。另一方面, M. Hasegawa 等^[17]将氢化的均苯四酸二酐单体引入到 PI 分子链中,由于脂环结构中不存在不饱和 π 电子,抑制共轭效应的产生,进一步减少了电荷转移络合物的形成,从而提高了 PI 的透明性。笔者在 PI 的结构设计上采用 cardo 大侧基与脂环结构相结合的方式,制备了系列新型 PI,并对其性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 主要原料

酚酞、邻甲酚酞、甲胺(40%)、对甲苯胺(99%)、苯胺(97%)、苯胺盐酸盐(99%)、对甲苯胺盐酸盐(99%):分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

4-氟代苯酐:分析纯,巨化集团公司;

反式 1,4-环己烷二胺:分析纯,江苏清泉化学股份有限公司;

碳酸钾(K_2CO_3):分析纯,120℃真空干燥后使用,国药集团化学试剂有限公司;

冰乙酸、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMAc)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲亚砜(DMSO)、间甲酚(*m*-cresol)、氯仿($CHCl_3$)、四氢呋喃(THF)、二甲苯:分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

核磁共振(NMR)波谱仪:Avance III400 MHz 型,美国 Bruker 公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet 6700 型,美国 Thermo Fisher 公司;

乌氏黏度计:管内径为 0.59 mm,上海宝山启航玻璃仪器厂;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC 型,瑞士 Mttler Toledo 公司;

热重(TG)分析仪:TGA/DSC1 型,瑞士 Mttler Toledo 公司;

紫外可见分光光度计:Lambda 950 型,美国 Perkin-Elmer 公司;

万能材料试验机:5567 型,美国 Instron 公司;

广角 X 射线衍射(WAXRD)仪:AXS 型,德国 Bruker 公司。

1.3 单体的制备

(1)反式 1,4-双(4-氟代酰亚胺)环己烷

(BFCH)的制备。

在氮气气氛下,将 7.7650 g (68.0 mmol)反式 1,4-环己烷二胺和 250 mL 冰乙酸加入到 500 mL 反应瓶中,加热溶解后加入 22.5952 g (136.0 mmol) 4-氟代苯酐,然后升温至 150℃,回流磁力搅拌 8 h。冷却至室温后过滤,分别用冰乙酸和乙醇洗涤滤饼 3 次,于 130℃真空干燥 12 h 后得到 BFCH 粉末。产率为 80%,熔点为 353℃。

(2) cardo 型单体的制备。

cardo 型单体的合成以酚酞和邻甲酚酞为原料,分别命名为 I 和 II 系列。

① *N*-甲基-3,3'-双(4-羟苯基)-1-异苯并吡咯烷酮单体(Ia)的合成^[18-20]。

在氮气气氛下,在 500 mL 三口瓶中依次加入 12.7328 g (40 mmol) 酚酞和 125 mL 甲胺,室温下机械搅拌 24 h。处理方法如下:将反应混合物倒入 150 mL 的 6 mol/L 的 HCl 溶液中搅拌 1 h,得到紫色固体,用去离子水洗 3 次后,在真空烘箱中于 150℃干燥 12 h;将上述固体溶于 250 mL 10% NaOH 溶液中,并置于冰浴中,加入 HCl 酸化,用冰水洗 3 次,真空下于 200℃干燥 12 h 后得到白色晶体;用活性炭脱色后,置于甲醇与水(体积比为 1:1)溶液中重结晶得白色晶体。产率为 69%,熔点为 271℃。

② *N*-苯基-3,3'-双(4-羟苯基)-1-异苯并吡咯烷酮单体(Ib)的合成。

将 9.9978 g (31.41 mmol) 酚酞、9.7699 g (75.39 mmol) 苯胺盐酸盐和 32.5396 g (349.4 mmol) 苯胺于 200℃加热回流 6 h 制得。处理方法与 Ia 相同,产率为 80%,熔点为 291℃。

③ *N*-对甲基苯基-3,3'-双(4-羟苯基)-1-异苯并吡咯烷酮单体(Ic)的合成。

将 9.5496 g (30 mmol) 酚酞、8.6166 g (60 mmol) 对甲苯胺盐酸盐和 32.145 g (300 mmol) 对甲苯胺于 200℃加热回流 6 h 制得。处理方法与 Ia 相同,产率为 68%,熔点为 271℃。

④ *N*-甲基-3,3'-双(3-甲基-4-羟苯基)-1-异苯并吡咯烷酮单体(IIa)的合成。

将 14.3768 g (40 mmol) 邻甲酚酞和 125 mL 甲胺在室温下机械搅拌 24 h 制得。处理方法与 Ia 相同,产率为 83%,熔点为 265℃。

⑤ *N*-苯基-3,3'-双(3-甲基-4-羟苯基)-1-异苯并吡咯烷酮单体(IIb)的合成。

将 11.2894 g (31.41 mmol) 邻甲酚酞、9.7699 g (75.39 mmol) 苯胺盐酸盐和 32.5396 g (349.4 mmol) 苯胺于 200℃ 加热回流 6 h 制得。处理方法与 Ia 相同,产率为 75%,熔点为 294℃。

⑥ *N*-对甲基苯基-3,3'-双(3-甲基-4-羟苯基)-1-异苯并吡咯烷酮单体(IIc)的合成。

将 10.7826 g (30 mmol) 邻甲酚酞、8.6166 g (60 mmol) 对甲苯胺盐酸盐和 32.145 g (300 mmol) 对甲苯胺于 200℃ 加热回流 6 h 制得。处理方法与 Ia 相同,产率为 60%,熔点为 248℃。

1.4 PI 的制备

根据 cardo 单体的不同,将合成的 PI 分别命名为 PI-Ia, PI-Ib, PI-Ic, PI-IIa, PI-IIb 和 PI-IIc,其中各 PI 的合成方法相同,反应式如图 1 所示。

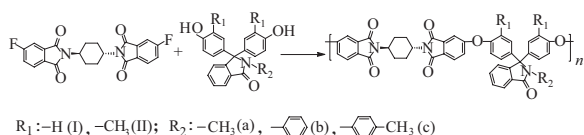


图 1 PI 的合成

现以 PI-Ia 的制备为例进行说明:在氮气气氛下,将 1.5737 g (4.0 mmol) BFCH, 1.3254 g (4.0 mmol) Ia 和 0.6081 g (4.4 mmol) K_2CO_3 加入 50 mL 的三口瓶中,加入 10 mL 溶剂 DMAc 和 15 mL 带水剂二甲苯,搅拌,160℃ 回流(带水),5 h 后升温至 220℃,二甲苯全部蒸出后继续反应 6 h,停止反应。冷却后用 DMAc 稀释并在乙醇中析出纤维状的 PI-Ia,于乙醇中煮洗 3 次,烘干,即可得到 PI-Ia 粉末。

1.5 PI 薄膜的制备

用 DMAc 将 PI 粉末配制成固含量为 10% 的溶液,在洁净的玻璃板上用流延法涂覆所配溶液,置于烘箱中分别于 80℃ 干燥 3 h, 100℃ 干燥 1 h, 150℃ 干燥 1 h, 200℃ 干燥 1 h, 降至室温后取出,置于水中脱膜,得到 PI 薄膜。

1.6 性能测试

采用 NMR 波谱仪对分子结构进行分析。BFCH 粉末和 PI 粉末所用溶剂为 $CDCl_3$, cardo 单体粉末所用溶剂为 $DMSO-d_6$ 。

采用 FTIR 仪对分子结构进行分析。粉末样品采用 KBr 压片法制样,扫描次数为 32 次,扫描范围为 400~4000 cm^{-1} 。

采用乌氏黏度计对 PI 黏度进行分析。在温度 30℃ 下,以 DMAc 为溶剂,配制 PI 浓度为 0.5 g/dL

的溶液,测试其比浓对数黏度(η_{inh})。

溶解性测试:将 10 mg 的 PI 粉末置于 1 mL 待测溶剂中,观察粉末的溶解状态。

采用 DSC 仪对 PI 热性能进行分析。取约 7 mg 的 PI 粉末样品,测试其玻璃化转变温度(T_g)。升温速率 20℃/min,气氛为氮气,流量 50 mL/min,测试温度范围为 25~450℃。

采用 TG 仪对 PI 进行 TG 分析,取约 3 mg 的 PI 粉末样品,测试其失重 5% 和 10% 时的热分解温度($T_{5\%}$ 和 $T_{10\%}$),以及 800℃ 时的残炭率。升温速率为 10℃/min,气氛为氮气或空气,流量为 50 mL/min,测试温度范围为 50~800℃。

采用紫外可见分光光度计对 PI 薄膜的透光率分析。扫描范围为 200~800 nm。

采用万能材料试验机对 PI 薄膜的力学性能进行分析。薄膜长度为 50 mm,宽度为 10 mm,拉伸速度为 5 mm/min。

采用 WAXRD 仪对 PI 薄膜的聚集态结构进行分析。测试电压为 40 kV,测试电流为 40 mA,扫描范围为 5°~50°,扫描速率为 5℃/min。

2 结果与讨论

2.1 单体的表征

(1) 单体 BFCH 的表征。

BFCH 是在溶剂冰乙酸存在下,由单体 4-氟代苯酞与反式 1,4-环己烷直接反应制得的。利用 ^1H NMR 和 FTIR 对单体的结构进行鉴定,结果如图 2、图 3 所示。

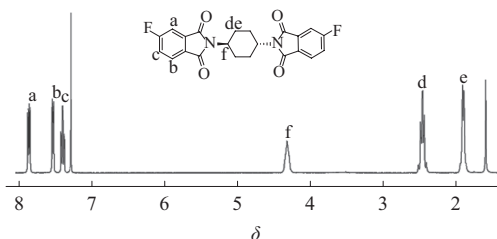


图 2 单体 BFCH 的 ^1H NMR 谱图

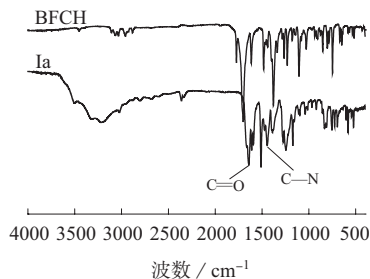


图 3 单体 BFCH 和 Ia 的 FTIR 谱图

由图 2 可以看出,苯环上的 H(a), H(b) 和 H(c)

由于邻近的酰亚胺环对其有吸电子作用,导致电子云的密度降低,因此处于低场,其化学位移高,位于 7~8 之间,由氮原子取代的环己烷上碳原子上的氢,其化学位移在 4.30 左右,环己烷上其余峰的化学位移在 1.8~2.4 之间,氢的积分面积比 $S_{H(a)} : S_{H(b)} : S_{H(c)} : S_{H(d)} : S_{H(e)} : S_{H(f)} : S_{H(g)} : S_{H(h)}$ 为 1:1:1:1:2:2:1,与分子式中氢原子数目吻合;由图 3 可以看出,在 1773 cm^{-1} 和 1700 cm^{-1} 附近出现的分别是 C=O 的不对称和对称伸缩振动吸收峰, 1379 cm^{-1} 附近的是 C—N 键的伸缩振动峰,在 749 cm^{-1} 附近出现了 C=O 的弯曲振动峰,表明 BFCH 单体合成成功。

(2) cardo 型单体的表征。

以单体 Ia 为例进行说明:Ia 单体通过酚酞与甲胺溶液在室温搅拌下直接反应而成,其中酚酞中的酯键被氮原子取代成酰胺键。采用 $^1\text{H NMR}$ 和 FTIR 对单体的结构进行鉴定,结果如图 4、图 3 所示。

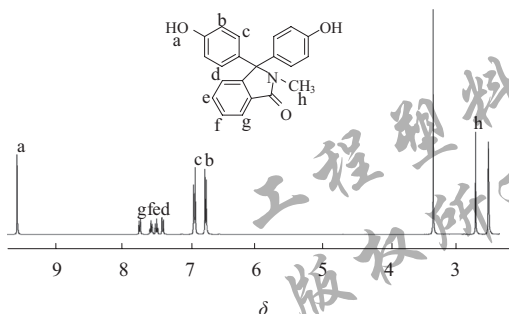


图 4 单体 Ia 的 $^1\text{H NMR}$ 谱图

从图 4 可看出,羟基 H(a) 的化学位移为 9.55,苯环上的 H(b)~H(g) 的化学位移在 6.6~8.0 之间,与氮相连的 CH_3 上的 H(h) 化学位移为 2.69,其中氢的积分面积比 $S_{H(a)} : S_{H(b)} : S_{H(c)} : S_{H(d)} : S_{H(e)} : S_{H(f)} : S_{H(g)} : S_{H(h)}$ 之间 2:4:4:1:1:1:1:3,与分子式中氢原子数目相同;此外,由图 3 单体 Ia 的 FTIR 谱图可知, 1384 cm^{-1} 处是 C—N 的伸缩振动峰,说明 Ia 单体成功合成。

2.2 PI 的表征

PI 是由 BFCH 单体分别与系列 cardo 单体在碱性催化剂 K_2CO_3 作用下,以 DMAc 为溶剂,二甲苯为带水剂,通过亲核取代反应合成的。由于反应开始时体系颜色为紫色,后逐渐变为黄色,因此可以根据溶液颜色变化来判断反应进行的程度。以 PI-Ia 为例,分别以 $^1\text{H NMR}$ 和 FTIR 对 PI-Ia 的结构进行分析,结果如图 5、图 6 所示。

由图 5 可以看出,PI-Ia 在化学位移 9.55 处的

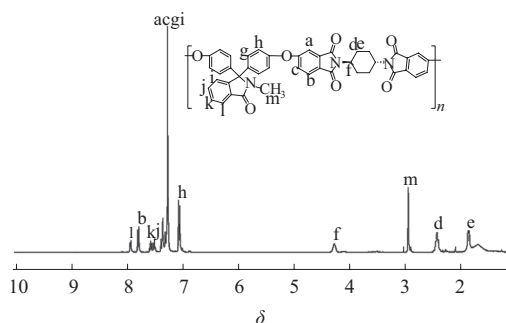


图 5 PI-Ia 的 $^1\text{H NMR}$ 图谱

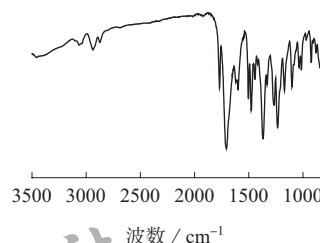


图 6 PI-Ia 的 FTIR 谱图

羟基上的氢完全消失,表明亲核取代反应完全;由图 6 可以看出,该 PI-Ia 有典型的酰亚胺结构单元的特征吸收峰,其中酰亚胺环上 C=O 的不对称和对称伸缩振动吸收峰分别在 1775 cm^{-1} 和 1704 cm^{-1} 处出现, C—N 键的伸缩振动吸收峰在 1369 cm^{-1} 处出现,酰亚胺环的变形振动吸收峰在 748 cm^{-1} 附近,此外, 1246 cm^{-1} 处为芳香亲核取代反应形成的醚键特征吸收峰。

2.3 PI 的溶解性

在室温下,将 10 mg PI 样品溶解于 1 mL 溶剂中,系列 PI 的溶解性列于表 1。

表 1 系列 PI 的溶解性能测试结果

样品 编号	溶剂						
	<i>m</i> -cresol	DMAc	DMF	NMP	CHCl_3	DMSO	THF
PI-Ia	++	++	++	++	++	+	+-
PI-Ib	++	++	++	++	++	+	+-
PI-Ic	++	++	++	++	++	+	+-
PI-IIa	++	++	++	++	++	+	++
PI-IIb	++	++	++	++	++	++	+-
PI-IIc	++	++	++	++	++	++	++

注: NMP 为 *N*-甲基吡咯烷酮, DMAc 为 *N,N*-二甲基乙酰胺, DMF 为 *N,N*-二甲基甲酰胺, DMSO 为二甲基亚砜, THF 为四氢呋喃, ++ 表示室温可溶, + 表示加热可溶, +- 表示部分可溶。

由表 1 可以看出,在室温下,该系列 PI 在常规有机溶剂,如: *m*-cresol, DMAc, DMF, NMP, CHCl_3 中有较好的溶解性,在 DMSO 中部分加热可以溶解,其中 PI-IIb 和 PI-IIc 在室温下就可以溶解。另外,除了 PI-IIa 和 PI-IIc 在室温下可以在 THF 中溶解外,其它 PI 在 THF 中也可部分溶解。该系列 PI 由于

在分子链中引入了三维立体大体积 cardo 结构,使分子链间的自由体积增大,降低了分子链的堆叠密度,溶剂分子能够更容易地渗入 PI 的分子链间,使 PI 的溶解性增加。此外 II 系列的溶解性优于 I 系列,主要是 II 系列比 I 多了两个侧甲基,使得分子链间距离进一步增大,其自由体积比 I 系列增大,从而显示出更好的溶解性。

2.4 PI 的热性能

表 2 为系列 PI 的热性能测试结果。

表 2 系列 PI 的热性能测试结果

样品 编号	$\eta_{inh}/$ ($dL \cdot g^{-1}$)	$T_g/$ $^{\circ}C$	$T_{5\%}/^{\circ}C$		$T_{10\%}/^{\circ}C$		800 $^{\circ}C$ 时的 残炭率/%
			N_2	空气	N_2	空气	
PI-Ia	0.46	316	434	412	446	430	35
PI-Ib	0.49	270	428	400	437	415	33
PI-Ic	0.54	273	430	426	442	438	42
PI-IIa	0.59	306	409	405	425	421	36
PI-IIb	0.57	303	407	405	423	416	39
PI-IIc	0.56	303	401	404	419	428	39

由表 2 可知,合成的系列 PI 的 η_{inh} 在 0.46~0.59 dL/g 之间,表明系列 PI 有较高的分子量。系列 PI 的 T_g 在 270~316 $^{\circ}C$ 之间。在 I 系列中,随着侧基体积进一步的增大,导致分子链的堆叠密度降低,削弱了分子间相互作用力,从而导致 PI 的 T_g 有所降低。另外除了 PI-IIa 的 T_g (306 $^{\circ}C$) 大于 PI-Ia 的 T_g (316 $^{\circ}C$) 之外,II 系列的 T_g 都比 I 系列的稍高。这主要是由于 II 系列的侧基比 I 系列多,一方面使分子链的堆叠密度降低,削弱了分子间相互作用力,但另一方面侧基数量增多导致分子链旋转位垒增大,后者占主导作用,故 II 系列的 T_g 比 I 系列的稍高;PI 在 N_2 气氛下的 $T_{5\%}$ 在 401~434 $^{\circ}C$ 之间, $T_{10\%}$ 在 419~446 $^{\circ}C$ 之间,800 $^{\circ}C$ 时的残炭率大于 33%,稍低于芳香族 PI 的热分解温度。这主要是由于分子链中含有环己烷结构,在高温下不稳定易降解。另一方面, I 系列的热稳定性高于 II 系列。这主要是因为 II 系列多了一个侧 CH_3 ,导致分子间自由体积进一步增大,削弱了分子间的相互作用力,因此导致其在高温下不稳定易分解。这与 T_g 的变化规律相反。

2.5 PI 的光学性能

表 3 为系列 PI 的光学性能测试结果。

由表 3 可以看出,该系列 PI 薄膜的截止波长在 347~354 nm 之间,在波长 450 nm 处的透过率大部分高于 80%,有较好的透明性。这主要是由于引入了环己烷结构和 cardo 大侧基,环己烷没有共轭 π 键,不会产生共轭效应,同时破坏了 PI 中大范围的共轭效应,抑制了 PI 链中电荷转移络合物的产生;

表 3 系列 PI 的光学性能测试结果

样品编号	厚度/ μm	截止波长/nm	$T_{400}/\%$	$T_{450}/\%$	$T_{500}/\%$
PI-Ic	22	352	81	85	87
PI-Ia	20	351	76	82	85
PI-Ib	21	351	76	83	86
PI-IIc	20	347	77	84	87
PI-IIa	24	354	60	76	84
PI-IIb	20	350	69	79	84

注: T_{400} , T_{450} 和 T_{500} 分别表述在波长 400, 450, 500 nm 处的透过率。

cardo 结构使分子链的堆叠密度降低,也在一定程度上减少了分子链间的电子转移络合物的产生,两者都提高了薄膜的透明性。随着 cardo 侧基体积的增大,同系列 PI 薄膜的透明性并没有表现出明显的差异。对比 I 系列和 II 系列可以看出, I 系列有较好的透明性。这主要是由于 II 系列比 I 系列有较高的分子量,但由于含有更多的苯环结构,导致共轭效应增强,PI 链中电子转移络合物增多,因此透明性低于 I 系列。

2.6 PI 薄膜的力学性能

表 4 为系列 PI 薄膜的力学性能。

表 4 系列 PI 薄膜的力学性能测试结果

样品编号	拉伸强度/MPa	拉伸弹性模量/GPa	断裂伸长率/%
PI-Ia	86	2.9	7.4
PI-Ib	71	2.9	4.3
PI-Ic	75	2.6	5.3
PI-IIa	99	3.2	5.3
PI-IIb	99	3.5	4.7
PI-IIc	98	3.4	5.0

由表 4 可以看出,该系列 PI 薄膜的拉伸强度为 71~99 MPa,拉伸弹性模量为 2.6~3.5 GPa,断裂伸长率为 4.3%~7.4%,表明系列 PI 薄膜具有良好的力学性能。同系列的 PI 薄膜随着 cardo 侧基体积的增大,其力学性能并没有明显的差异。另外,由于 II 系列比 I 系列多了一个侧甲基,因此 II 系列的拉伸强度和拉伸弹性模量优于 I 系列。

2.7 PI 薄膜的凝聚态结构

图 7 为 PI 薄膜的 WAXRD 曲线。

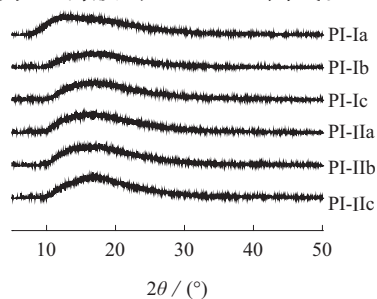


图 7 PI 薄膜的 WAXRD 曲线

由图 7 可以看出,该系列 PI 薄膜呈现典型的高斯曲线分布,在 15 $^{\circ}$ ~20 $^{\circ}$ 附近均只有 1 个宽的吸

收峰,并没有明显的结晶峰出现,表明该系列 PI 薄膜主要为无定形的非晶态结构。此外,由图 7 还可以看出,该系列 PI 薄膜的峰较低且峰形较钝。这主要是因为大体积的 cardo 三维立体结构使分子链间的自由体积增加,PI 链的堆积密度降低。该系列 PI 薄膜的聚集态结构也可以从侧面解释其具有较好的溶解性。

3 结论

(1) 以酚酞和邻甲酚酞为起始原料,经一步反应将酯键替换成酰胺键,合成了 cardo 单体,然后采用亲核取代法与双氟单体进行反应,制备了一系列 PI,经 ^1H NMR 和 FTIR 分析,证明合成成功。WAXRD 分析表明,系列 PI 薄膜主要为无定形的非晶态结构。

(2) 溶解性。在室温下,系列 PI 在大部分常规溶剂中可溶,加热时在 DMSO 中也可溶解,室温下在低沸点溶剂 THF 中可以部分溶解。

(3) 热性能。系列 PI 的 T_g 在 270~316℃之间,除了 PI-Ia 的 T_g 为 316℃之外,II 系列的 T_g 比 I 系列高;PI 在 N_2 气氛中失重 5% 的热分解温度在 401~434℃之间,其中 II 系列的热分解温度比 I 系列低。

(4) 光学性能。由于环己烷结构和 cardo 基团的共同作用,系列 PI 薄膜在 450 nm 处的透过率大部分都在 80% 以上,有良好的透明性。

(5) 力学性能。系列 PI 薄膜的拉伸强度为 71~99 MPa,拉伸弹性模量为 2.6~3.5 GPa,断裂伸长率为 4.3%~7.4%,具有良好的力学性能。

参考文献

- [1] 丁孟贤. 聚酰亚胺——化学、结构与性能的关系 [M]. 北京: 科学出版社, 2006.
Ding Mengxian. Polyimide—the relationship between chemistry, structure and properties [M]. Beijing: Science Press, 2006.
- [2] Liawa D J, Wang K L, Huang Y C, et al. Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications [J]. Progress in Polymer Science, 2012, 37: 907–974.
- [3] Hasegawa M, Horie K. Photophysics, photochemistry, and optical properties of polyimides [J]. Program Polymer Science, 2001, 26: 259–335.
- [4] Zhai Lei, Yang Shiyong, Fan Lin. Preparation and characterization of highly transparent and colorless semi-aromatic polyimide films derived from alicyclic dianhydride and aromatic diamines [J]. Polymer, 2012, 53: 3 529–3 539.
- [5] Ni Hongjiang, Liu Jingang, Wang Zhenhe, et al. A review on colorless and optically transparent polyimide films: Chemistry, process and engineering applications [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 28: 16–27.
- [6] Hasegawa M, Ishigami T, Ishii J. Organically transparent aromatic poly(ester imide)s with low coefficients of thermal expansion (1). Self-orientation behavior during solution casting process and substituent effect [J]. Polymer, 2015, 74: 1–15.
- [7] Yen H J, Chen C J, Liou G S, et al. Flexible multi-colored electrochromic and volatile polymer memory devices derived from starburst triarylamine-based electroactive polyimide [J]. Advance Functional Materials, 2013, 23: 5 307–5 316.
- [8] Zhuang Yongbing, Seong J G, Do Y S, et al. Effect of isomerism on molecular packing and gas transport properties of poly(benzoxazole-coimide)s [J]. Macromolecules, 2014, 47: 7 947–7 957.
- [9] Guan Yue, Wang Chunbo, Wang Daming, et al. High transparent polyimides containing pyridine and biphenyl units: Synthesis, thermal, mechanical, crystal and optical properties [J]. Polymer, 2015, 62: 1–10.
- [10] Yang C P, Hsiao S H, Wu K L. Organosoluble and light-colored fluorinated polyimides derived from 2,3-bis(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy) naphthalene and aromatic dianhydrides [J]. Polymer, 2003, 44: 7 067–7 078.
- [11] Hasegawa M, Ishigami T, Ishii J, et al. Solution-processable transparent polyimides with low coefficients of thermal expansion and self-orientation behavior induced by solution casting [J]. European Polymer Journal, 2013, 49: 3 657–3 672.
- [12] Yang C P, Su Y Y. Colorless polyimides from 2,3,3',4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride (α -BPDA) and various aromatic bis(ether amine)s bearing pendent trifluoromethyl groups [J]. Polymer, 2005, 46: 5 797–5 807.
- [13] 刘金刚, 张秀敏, 孔祥飞, 等. 无色透明耐高温聚酰亚胺薄膜的制备与性能研究 [J]. 功能材料, 2006(9): 1 496–1 499.
Liu Jingang, Zhang Xiumin, Kong Xiangfei, et al. Preparation and characterization of colorless high temperature resistant polyimide films [J]. Functional Materials, 2006(9): 1 496–1 499.
- [14] Yang C P, Su Y Y, Hsiao S H, et al. Highly soluble and optically transparent poly(ether imide)s based on 2,6-or 2,7-bis(3,4-dicarboxyphenoxy) naphthalene dianhydride and aromatic bis(ether amine)s bearing trifluoromethyl groups [J]. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2006, 44: 5 909–5 922.
- [15] Yang C P, Chiang H C, Su Y Y. Fluorinated polyimides based on 3,3-bis[4-(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy) phenyl] phthalide [J]. Polymer Journal, 2004, 36: 979–991.
- [16] Yang C P, Chiang H C. Organosoluble and light-colored fluorinated polyimides based on 9,9-bis[4-(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy) phenyl] fluorene and aromatic dianhydrides [J]. Colloid and Polymer Science, 2004, 282: 1 347–1 358.

- [10] 金璐,等. 化学研究,2015,26(3):298-303.
Jin Lu, et al. Chemical Research, 2015, 26(3):298-303.
- [11] 孟永智,等. 合成材料老化与应用,2015,44(5):45-48.
Meng Yongzhi, et al. Synthetic Materials Aging and Application, 2015, 44(5):45-48.
- [12] 李武斌. 工程塑料应用,2017,45(5):126-130.
Li Wubin. Engineering Plastics Application, 2017, 45(5):126-130.
- [13] 于建,等. 高分子材料科学与工程,2000,16(1):109-112.
Yu Jian, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2000, 16(1):109-112.
- [14] 于建,等. 高分子学报,2000(1):90-94.
Yu Jian, et al. Acta Polymerica Sinica, 2000(1):90-94.
- [15] 汪晓东,等. 高分子材料科学与工程,2001,17(3):1-5.
Wang Xiaodong, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2001, 17(3):1-5.
- [16] 汪晓东,等. 高等学校化学学报,2001,22(4):673-677.
Wang Xiaodong, et al. Chemical Journal of Chinese Universities, 2001, 22(4):673-677.
- [17] 汪晓东,等. 高分子材料科学与工程,2001,17(2):39-44.
Wang Xiaodong, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2001, 17(2):39-44.
- [18] 丁军,等. 合成橡胶工业,2006,29(2):126-129.
Ding Jun, et al. China Synthetic Rubber Industry, 2006, 29(2):126-129.
- [19] 丁军,等. 合成橡胶工业,2005,28(3):195-199.
Ding Jun, et al. China Synthetic Rubber Industry, 2005, 28(3):195-199.
- [20] 张卓,等. 中国塑料,2015,29(2):39-43.
Zhang Zhuo, et al. China Plastics, 2015, 29(2):39-43.
- [21] 沈晓洁,等. 塑料科技,2017,45(3):30-33.
Shen Xiaojie, et al. Plastics Science and Technology, 2017, 45(3):30-33.
- [22] 姚秀超,等. 工程塑料应用,2013,41(3):30-33.
Yao Xiuchao, et al. Engineering Plastics Application, 2013, 41(3):30-33.
- [23] 吴桂波,等. 塑料工业,2010,38(3):36-39.
Wu Guibo, et al. China Plastics Industry, 2010, 38(3):36-39.
- [24] 刘莉,等. 工程塑料应用,2008,36(2):71-75.
Liu Li, et al. Engineering Plastics Application, 2008, 36(2):71-75.
- [25] 杜荣呢,等. 工程塑料应用,2004,32(3):9-13.
Du Rongni, et al. Engineering Plastics Application, 2004, 32(3):9-13.
- [26] 谭稿彬,等. 聚甲醛/纳米二氧化硅复合材料的制备及力学性能研究 [C]//2012 年全国高分子材料科学与工程研讨会学术论文集. 下册. 武汉: 武汉大学, 2012:699-700.
Tan Changbin, et al. Preparation and mechanical properties of POM / nano-SiO₂ composites[C]//Academic proceedings of national symposium on science and engineering of polymer materials in 2012 (volume II). Wu Han:Wuhan Institute of Technology, 2012:699-700.
- [27] 李朝艳. 天然气化工,2014,39(6):21-24.
Li Zhaoyan. Natural Gas Chemical Industry, 2014, 39(6):21-24.
- [28] 陈曦,等. 工程塑料应用,2014,42(11):28-32.
Chen Xi, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(11):28-32.
- [29] 汪瑾,等. 纳米 ZrO₂/POM 复合材料机械性能和摩擦磨损性能的研究 [C]//2006 全国摩擦学学术会议论文集. [出版地不详]:[出版者不详], 2006, 19-22.
Wang Jin, et al. Study on mechanical and tribological properties of polyoxymethylene composite containing nanosized zirconia particles[C]//Proceedings of national tribology conference in 2006. [S. l.]:[s. n.], 2006:19-22.
- [30] 金璐,等. POM/TPU/纳米碳酸钙共混复合材料的研究 [C]//2014 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集. 济南: 济南继东彩艺印刷有限公司, 2014:109-114.
Jin Lu, et al. Study on POM / TPU / nano CaCO₃ blending Composite materials[C]//Proceedings of China engineering plastics composites technology symposium in 2014. Jinan:Jinan Jidong Color Art Printing Co., Ltd., 2014:109-114.
- [31] 张钊,等. 聚氨酯工业,2017,32(2):24-27.
Zhang Zhao, et al. Polyurethane Industry, 2017, 32(2):24-27.
- [32] 曲敏杰,等. 塑料工业,2011,39(4):58-60.
Qu Minjie, et al. China Plastics Industry, 2011, 39(4):58-60.
- [33] 宋芳,等. 工程塑料应用,2012,40(6):32-35.
Song Fang, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(6):32-35.
- [34] 周军杰,等. 塑料工业,2016,44(2):43-47.
Zhou Junjie, et al. China Plastics Industry, 2016, 44(2):43-47.
- [35] 杨凡,等. 塑料工业,2011,39(12):25-29.
Yang Fan, et al. China Plastics Industry, 2011, 39(12):25-29.

(上接第 105 页)

- [17] Hasegawa M, Fujii M, Ishii J, et al. Colorless polyimides derived from 1S,2S,4R,5R-cyclohexanetetra carboxylic dianhydride, self-orientation behavior during solution casting, and their optoelectronic applications[J]. Polymer, 2014, 55:4 693-4 708.
- [18] Chen Guang, Zhang Xiaosa, Zhang Suobo, et al. Synthesis, properties, and gas permeation performance of cardo poly(arylene ether sulfone)s containing phthalimide side groups[J]. Journal of Polymer Science, 2007, 106:2 808-2 816.
- [19] Maji S, Sen S K, Dasgupta B, et al. Synthesis and characterization of new poly(ether amide)s based on a new cardo monomer[J]. Polymer Advanced Technologies, 2009, 20:384-392.
- [20] Myung B Y, Kim J S, Kim J J, et al. Synthesis and characterization of novel polyimides with 2,2-bis[4(4-aminophenoxy)phenyl]phthalin-3,5-bis(trifluoromethyl) anilide[J]. Journal of Polymer Science:Part A:Polymer Chemistry, 2003, 41:3 361-3 374.