

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.10.005

含降冰片烯大体积脂环结构聚酰亚胺的制备及性能

李亮荣¹, 周浩¹, 陈越宇¹, 徐英姿¹, 杨星辉¹, 熊磊²

(1. 南昌大学抚州医学院, 江西抚州 344000; 2. 南昌医学院药学院, 南昌 330004)

摘要: 以降冰片烯二酸酐为引入脂环结构的原料, 设计合成含降冰片烯大体积脂环结构单元的新型二胺和二酐单体, 分别与传统二酐和二胺通过缩聚制备了新型半脂环聚酰亚胺材料 PIA 和 PIB。通过傅里叶变换红外光谱、核磁共振波谱进行结构分析, 结果表明降冰片烯大体积脂环结构单元被成功引入到了传统芳香聚酰亚胺(PIC)分子链中; 测试了引入大脂环结构单元对聚酰亚胺溶解性和疏水性的影响, 结果表明降冰片烯大体积脂环结构的引入能显著增强聚酰亚胺粉末在常见溶剂中的溶解性, 且 PIB 粉末的溶解可加工性优于 PIA 粉末; 同时这种大脂环结构还能克服其薄膜材料吸湿率较高的缺陷, PIB 膜的吸湿率略低于 PIA 膜, 分别为 0.77% 和 0.82%, 两者吸湿率远低于 PIC 薄膜的 1.54%; 热稳定性和力学性能测试发现, PIA 和 PIB 薄膜的 5% 热分解温度($T_{5\%}$)均低于传统全芳香结构 PIC 的 560 °C, 且 PIB 的 $T_{5\%}$ (381 °C) 低于 PIA (405 °C); PIA 和 PIB 薄膜在室温 25 °C 下的拉伸强度较 PIC 薄膜有所降低, 分别为 85 MPa 和 79 MPa, 但断裂伸长率较 PIC 的 3.5% 有所升高, 分别为 5.9% 和 6.4%。以上试验结果表明, 在提高 PI 薄膜溶解加工性和疏水性的同时, 其热稳定性和力学性能依旧能满足某些领域的应用。

关键词: 聚酰亚胺; 大体积脂环结构; 可加工性; 溶解性; 疏水性

中图分类号: TQ323 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)10-0027-07

Preparation and properties of polyimide with a large volume aliphatic ring structure containing norbornene

LI Liangrong¹, ZHOU Hao¹, CHEN Yueyu¹, XU Yingzi¹, YANG Xinghui¹, XIONG lei²

(1. Fuzhou Medical College of Nanchang University, Fuzhou 344000, China;

2. School of Pharmacy, Nanchang Medical College, Nanchang 330004, China)

Abstract : A new type of diamine and dianhydride monomer containing a large volume aliphatic ring structural unit of norbornene were designed and synthesized by using norbornene as the raw material for the introduction of aliphatic ring structure, and the new hemicyclic polyimide materials PIA and PIB were prepared by polycondensation with traditional dianhydride and diamine, respectively. Fourier transform infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectrum were used for structural analysis. The results show that norbornene large-volume aliphatic ring structural units are successfully introduced into the traditional aromatic polyimide (PIC) molecular chain. At the same time, the effect of the introduction of large aliphatic ring structural units on the solubility and hydrophobic properties of aromatic polyimide was tested, and the results show that the introduction of norbornene large-volume aliphatic ring structure can significantly enhance the solubility of traditional aromatic polyimide powder in common solvents, and at the same time can overcome the defect of high moisture absorption rate of thin-film material, and PIB is slightly lower than that of PIA on the moisture absorption rate, which are 0.77% and 0.82%, respectively, and much lower than that of PIC film (1.54%). The thermal stability test and the mechanical properties test show that the 5% thermal decomposition temperature ($T_{5\%}$) of PIA and PIB films are lower than that of the traditional PIC (560 °C) with full aromatic structure, and the $T_{5\%}$ of PIB (381 °C) is lower than that of PIA (405 °C). In addition, the tensile strength of PIA and PIB films are lower than the PIC film at room temperature (25 °C), which are 85 MPa and 79 MPa, respectively, but the elongation at break of PIA and PIB films are higher than the PIC (3.5%), which are 5.9% and 6.4%, respectively. While improving the solubility, processability and hydrophobicity of PI films, the thermal stability and mechanical properties can still meet the needs of some applications.

Keywords : polyimide ; large volume lipid ring structure ; processability ; solubility ; hydrophobicity

基金项目: 江西省教育厅科技项目(GJJ2203521), 抚州市科技指导项目(20220906), 南昌大学抚州医学院科技项目(fykj202403)

通信作者: 熊磊, 副教授, 博士, 主要从事聚酰亚胺材料研究

收稿日期: 2024-09-04

引用格式: 李亮荣, 周浩, 陈越宇, 等. 含降冰片烯大体积脂环结构聚酰亚胺的制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(10): 27-33.

LI Liangrong, ZHOU Hao, CHEN Yueyu, et al. Preparation and properties of polyimide with a large volume aliphatic ring structure containing norbornene[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(10): 27-33.

聚酰亚胺(PI)因具有良好的光学、力学、热学和电学性能,被广泛应用于航空航天、微电子器件和光学器件等领域^[1-2]。传统芳香族PI分子链高度共轭且具有很强的刚性,这是其具有良好的耐热性、力学性能的直接原因,但芳香环高度共轭不仅会使分子链中吸电子的二酐结构和给电子的二胺结构形成电荷转移络合物(CTC),还会在分子内产生电子极化现象,使PI分子堆积非常紧密,导致PI材料可溶性不好、加工性能较差。通过分子结构设计解决PI材料可加工性能差的问题,是PI材料综合性能优化的研究热点之一^[3-5]。

许多研究发现通过分子结构设计引入大脂环结构可改善传统PI可溶性。王刚等^[6]采用1,2,4,5-环己烷四甲酸二酐和双环己基-3,4,3',4'-四酸二酐为引入脂环结构的原料,设计合成含环己基脂环结构单元的新型二酐单体制备的脂环PI材料,研究发现脂肪或脂环结构的引入可切断PI分子链的共轭体系,抑制CTC的形成,降低分子堆积密度,PI分子的刚性也有所降低,从而显著提高PI材料的光学透明度和溶解性。但有研究也发现脂环结构的引入在提高材料可溶性的同时,会牺牲PI材料固有的热学性能等^[7-8]。Hasegawa^[9]采用4,4'-亚甲基双(环己烷)、异腈二胺和2,5(2,6)-双(氨基甲基)双环[2.2.1]庚烷分别与均苯四甲酸二酐反应制备PI薄

膜,证实大体积脂环结构在PI主链中的推电子效应及空间效应可改善溶解加工性和疏水性,非共平面大体积结构单元可抑制CTC的形成,降低分子间作用力。但该研究认为,脂环二胺的碱性较强,易与聚酰胺酸(PAA)酸碱结合形成具有交联结构而难溶的尼龙盐,导致PAA聚合度非常差甚至聚合终止,从而牺牲了PI材料固有的热学和力学性能,并提出了可通过往主链引入体积更大、结构更扭曲和分子量更高的脂环族二胺结构抑制难溶盐形成的观点,以确保能在提高PI膜溶解性的同时保证PAA聚合度。如何优化PI分子结构设计,扬长避短,找到溶解性和PI其它固有性能的平衡点,开发出溶解加工性等综合性能好的PI材料是目前亟须解决的问题。

为了减少对PI材料耐热性、力学性能等固有性能的影响,设计在传统PI分子中引入大体积非共平面脂环结构的同时保留部分芳香刚性结构,以重点改善其溶解可加工性,尝试以廉价易得的降冰片烯二酸酐作为引入大脂环结构的原料,设计合成含降冰片烯大体积半脂环结构单元的新型二酐和二胺单体,并分别与传统二酐和二胺聚合制备PIA和PIB材料(设计思路如图1所示),并将这两种半脂环新型二酐、二胺单体的结构以及新型PI材料的溶解性、可加工性、疏水性、热稳定性和力学性能与传统PI材料(PIC)进行了对比分析。

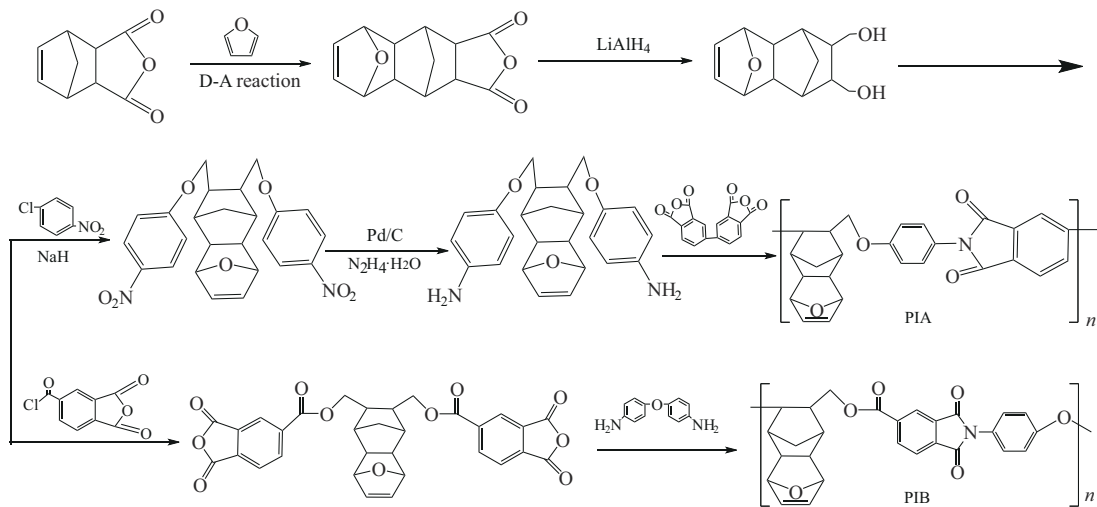


图1 PIA和PIB分子的设计与合成思路

Fig. 1 Design and synthesis ideas for PIA and PIB molecules

1 实验部分

1.1 主要原材料

对氯硝基苯、氯化偏苯三酸酐、水合肼($N_2H_4 \cdot H_2O$)、钯碳(Pd/C)、咪唑、乙醇(EA)、乙醚(Et_2O)、丙酮

(CP), 甲苯(TL), 四氢铝锂($LiAlH_4$)、降冰片烯二酸酐(CA)、四氢呋喃(THF)、联苯四酸二酐(BPDA)、4,4-二氨基苯醚(ODA)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC)、四甲基硅烷(TMS)、氘代三氯甲烷($d-CHCl_3$)、氘代二

甲基亚砜(d-DMSO)、乙酸乙酯(EAC)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基亚砜(DMSO)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、乙酸酐(Ac_2O)、三乙胺($\text{Et}_{3\text{N}}$):分析纯,上海派尔科化工材料有限公司。

1.2 主要仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:ENERGY-30,天津恒创立达科技有限公司;

核磁共振波谱(NMR)仪:EFT-60,美国 Anasazi 公司;

显微熔点仪:Digipol-M80,上海佳航仪器仪表有限公司;

水滴角测试仪:ZC-075A,东莞市致成仪器有限公司;

热重(TG)分析仪:TGA-1150Q,上海皆准仪器设备有限公司;

拉力试验机:DSM-105,东莞东试试验仪器有限公司。

1.3 试样制备

1.3.1 氧杂二甲桥八氢化萘(OAL)的制备

用 100 mL THF 溶解 24.63 g (150 mmol) CA 后加入 15.30 g (225 mmol) 呋喃,在室温下进行 D-A 反应 12 h,生成白色固体,抽滤后用乙醇洗涤滤渣,再真空干燥制得 28.18 g 白色针状晶体氧杂二甲桥八氢化萘单酐(OA),产率为 81.0%,熔点为 143~144 °C。将 13.92 g (60 mmol) OA 用 100 mL 无水乙醚溶解,再缓慢滴加至盛有 8.00 g (210 mmol) LiAlH_4 和 100 mL 无水乙醚的氮气保护的反应瓶中,室温下还原 5 h 后滴入蒸馏水变成黄色透明溶液,再浓缩冷却析出浅黄色固体,抽滤后用 EAC 洗涤滤渣,然后真空干燥制得 8.81 g 白色粉末 OAL,产率 66.1%,熔点为 81~82 °C。

1.3.2 PIA 薄膜和粉末的制备

将 2.00 g (9.0 mmol) OAL 用 50 mL 无水 DMF 溶解,再缓慢滴加至盛有 1.16 g 氢氧化钠的氮气保护反应瓶中,50 °C 下还原 5 h 后冷却至室温,再往反应瓶中滴入用 50 mL 无水 DMF 溶解 3.00 g (19.0 mmol) 对氯硝基苯的溶液,室温下搅拌 12 h 变成红棕色溶液,再倒入至热蒸馏水中析出固体抽滤,滤渣用 DMF 重结晶后烘干制得 2.33 g 浅黄色片状晶体 7-氧杂降冰片烯并降莰烷二硝基苯(OEN),产率 55.8%,熔点为 166~167 °C。用 200 mL 无水 THF 溶解 4.24 g (9.2 mmol) OEN 后加入 0.24 g Pd/C, 70 °C

下反应 0.5 h 后加入 50 mL $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,继续还原 16 h 后趁热抽滤,滤渣用 DMAC 洗涤,滤渣用乙醇重结晶后真空干燥制得 2.10 g 黄色固体 7-氧杂降冰片烯并降莰烷二苯胺(OEC),产率 56.5%,熔点为 127~128 °C。

往盛有 OEC 和 DMAC 的氮气保护反应瓶中加入等物质的量的 BPDA ($n_{\text{BPDA}}:n_{\text{OEC}}=1:1$),室温高速搅拌过夜制得 PAA,并将 PAA 分成两份。一份倒在玻璃板上程序升温热亚胺化制得浅黄色 PIA 薄膜(60 °C/5 h, 120 °C/1 h, 150 °C/1 h, 200 °C/1 h, 250 °C/12 h);另一份 PAA 中加入 Ac_2O 和 $\text{Et}_{3\text{N}}$ 进行化学亚胺化,然后加入乙醇析出固体,抽滤时用乙醇洗涤滤渣,再真空干燥制得浅黄色片状晶体 PIA 粉末。

1.3.3 PIB 薄膜和粉末的制备

将 4.44 g (20 mmol) OAL 用 100 mL 无水 THF 溶解,再缓慢滴加至盛有 8.84 g (42 mmol) 氯化偏苯三酸酐和 50 mL 无水 THF 的氮气保护的反应瓶中,室温下反应 10 h 后抽滤,把滤液浓缩冷却析出固体后抽滤,滤渣用丙酮和正己烷(体积比 1:6)重结晶,然后真空干燥过夜制得 5.25 g 金黄色晶体氧杂二甲桥八氢化萘二酯基苯酐(OBA),产率为 46.1%,熔点为 152~154 °C。

往盛有 ODA 和 DMAC 的氮气保护反应瓶中加入 OBA ($n_{\text{ODA}}:n_{\text{OBA}}=1:1$),室温高速搅拌过夜制得 PAA,并将 PAA 分成两份。一份倒在玻璃板上程序升温热亚胺化制得浅黄色 PIB 薄膜(60 °C/5 h, 120 °C/1 h, 150 °C/1 h, 200 °C/1 h, 250 °C/12 h);另一份 PAA 中加入 Ac_2O 和 $\text{Et}_{3\text{N}}$ 进行化学亚胺化,然后加入乙醇析出固体,抽滤时用乙醇洗涤滤渣,再真空干燥制得浅黄色片状晶体 PIB 粉末。另外,使用等物质的量的 ODA 和 BPDA 为原料,通过重复上述热亚胺化和化学亚胺化法制备 PIC 薄膜和粉末。

1.4 测试与表征

熔点测试:用显微熔点仪测得 OA, OAL, OEN, OEC 和 OBA 的熔点,当温度接近样品熔点约 40 °C 时,减慢升温速率,当接近样品熔点约 10 °C 时,调整升温速率约为 1 °C/min。

FTIR 表征:用 FTIR 仪对 OEC 和 OBA 的结构进行分析, KBr 压片,扫描范围为 400~4 000 cm^{-1} ,分辨率 1 cm^{-1} 。

核磁共振氢谱(^1H NMR)表征:用 ^1H NMR 对

OEC 和 OBA 的结构进行分析, TMS 为内标, $\text{d-CH}_3\text{Cl}$ 和 d-DMSO 为溶剂。

核磁共振碳谱(^{13}C NMR)表征: 用 ^{13}C NMR 对 OEC 和 OBA 的结构进行分析, TMS 为内标, $\text{d-CH}_3\text{Cl}$ 和 d-DMSO 为溶剂。

溶解性测试: 室温下在 20 mL TA, Et_2O , CP, TL、三氯甲烷、EAC, THF, DMF, NMP, DMSO 各溶剂中分别测试 OEC, OBA, PIA, PIB 和 PIC 五种粉末的溶解度, 50°C 下重复测试一次。

吸湿性测试: 将 PIA, PIB 和 PIC 三种薄膜分别剪成 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 大小后浸泡在蒸馏水中, 2 天后取出擦干称量, 通过公式(1)计算这三种薄膜的吸湿率, 重复3次取平均值。

$$\omega = \frac{W_\beta - W_\alpha}{W_\alpha} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ω 为吸湿率, W_α 为吸水前质量, W_β 为吸水后质量。

接触角测试: 将 PIA, PIB 和 PIC 制备成液滴, 在水滴角测试仪上, 待 120 s 液滴平稳后测试。

热稳定性测试: 用 TG 分析仪测量 PIA, PIB 和 PIC 三种薄膜的热稳定性, N_2 中加热, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 室温~ 800°C 。

力学性能测试: 分别在 25°C , 150°C 和 250°C 按 GB/T 1040.1-2006 测定杂化膜的力学性能, 拉伸速度为 $20\text{ mm}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 结构分析

2.1.1 FTIR 分析

图2为 OEC, OBA 的 FTIR 谱图。由图2可知, 在 OEC 中, $1\,238\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,030\text{ cm}^{-1}$ 两处的强烈吸收峰对应芳醚键($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)的伸缩振动, 这说明 OAL 中的醇羟基已经和对氯硝基苯反应生成了芳醚键, 成功制备了 OEN, $3\,437\text{ cm}^{-1}$ 处出现了氨基($\text{N}-\text{H}$)的伸缩振动, 表明 OEN 中的硝基成功还原成氨基制

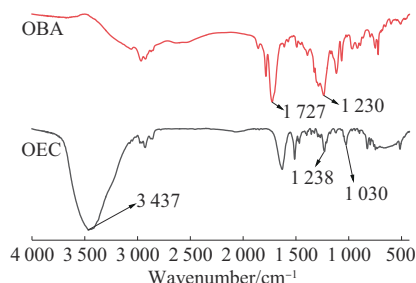


图2 OEC和OBA的FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectra of OEC and OBA

备了 OEC。在 OBA 中, $1\,230\text{ cm}^{-1}$ 处对应酯基中 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的特征峰, $1\,727\text{ cm}^{-1}$ 处对应酯羰基($\text{C}=\text{O}$)的特征峰, 这说明 OAL 中的醇羟基已经成功和氯化偏苯三酸酐反应生成了酯键, 制备了 OBA。

2.1.2 ^1H -NMR 分析

图3为 OEC 和 OBA 的 ^1H NMR 结构分析。由图3可见, OEC 上 3 号位 H 的化学位移(δ)(3-H)为 $1.31\sim 1.39$ (t, 2H), 4-H, 5-H 为 2.92 (s, 4H), 6-H 为 3.29 (s, 2H), 7-H 为 3.39 (t, 4H), 2-H 为 $3.64\sim 3.70$ (q, 2H), 10-H 为 4.56 (s, 4H), 1-H 为 6.15 (d, 2H), 8-H 为 6.50 (d, 4H), 9-H 为 6.59 (d, 4H), 由此可以说明 OEC 被成功合成。OBA 上 4 号位 H 的 δ (4-H) 为 1.39 (d, 2H), 3-H 为 1.69 (s, 2H), 6-H 为 2.73 (s, 2H), 5-H 为 3.00 (d, 2H), 2-H 为 3.55 (s, 2H), 7-H 为 $4.00\sim 4.20$ (d, 4H), 1-H 为 6.25 (s, 2H), 8-H 为 $7.54\sim 7.75$ (m, 2H), 9-H 为 $8.11\sim 8.21$ (m, 2H), 10-H 为 8.66 (d, 2H), 由此可以说明 OBA 被成功合成。

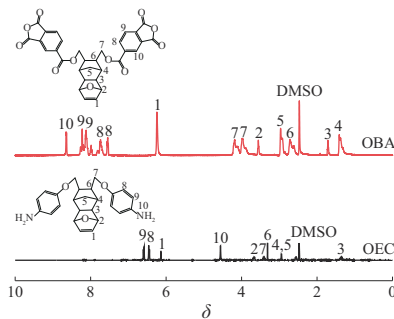


图3 OEC和OBA的 ^1H NMR谱图

Fig. 3 ^1H NMR spectra of OEC and OBA

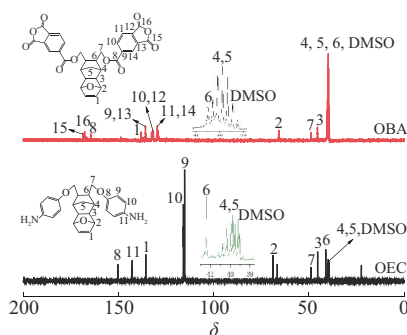
2.1.3 ^{13}C NMR 分析

图4为 OEC, OBA 的 ^{13}C NMR 结构分析。由图4可见, OEC 上 4, 5 号位 C 的 δ (4-C, 5-C) 为 $39.77\sim 40.40$, 6-C 为 41.20 , 3-C 为 45.47 , 7-C 为 49.00 , 2-C 为 68.86 , 9-C 为 115.29 , 10-C 为 115.93 , 1-C 为 135.90 , 11-C 为 142.99 , 8-C 为 150.33 , 可再次说明 OEC 被成功合成。

OBA 上 4, 5 号位 C 的 δ (4-C, 5-C) 为 $39.66\sim 40.18$, 6-C 为 40.49 , 3-C 为 45.54 , 7-C 为 48.92 , 2-C 为 65.70 , 11-C, 14-C 为 $129.28\sim 129.97$, 10-C, 12-C 为 $131.69\sim 132.72$, 9-C, 13-C 为 135.90 , 1-C 为 138.15 , 8-C 为 164.69 , 16-C 为 167.83 , 15-C 为 168.73 , 再次说明 OBA 被成功合成。

2.2 溶解性测试

表1为 OEC, OBA 和 PIA, PIB, PIC 粉末溶解性的测试结果, 由表1可知, 含降冰片烯大体积半脂环

图4 OEC和OBA的¹³C NMR谱图Fig. 4 ¹³C NMR spectra of OEC and OBA

结构单元的新型二胺OEC和二酐单体OBA在绝大多数常见溶剂中均表现出良好的溶解性,为PI材料的制备提供了非常好的可溶原料;PIA,PIB粉末在常见溶剂中的溶解性明显优于PIC粉末,这极大地提高了PI材料的溶解可加工性能,这可能是因为在PI分子中引入含降冰片烯大体积脂环结构增加了分子间距和柔性,形成的非共平面结构减弱了分子间范德华力和共轭度,使溶剂小分子更容易进入PI分子链,进而提高了PIA,PIB粉末的溶解性^[10-11]。表1中还可发现PIB粉末在TL溶剂中的溶解性优于PIA的,这可能是因为较合成PIA粉末的OEC分子,合成PIB粉末的OBA分子结构中含有柔性酯基链段,其合成的PIB分子间距更大,导致TL溶剂分子更容易进入PIB粉末分子链中^[12-14]。

表1 OEC,OBA及PIA,PIB和PIC粉末的溶解度

Tab. 1 Solubility tests of OEC,OBA,PIA powder,PIB powder and

PIC powder					
Sample	EA	Et ₂ O	CP	TL	CHCl ₃
OEC	+T	+T	+	+T	+
OBA	+	-	+	+	±
PIA powder	-	-	-	-	-
PIB powder	-	-	-	+	-
PIC powder	-	-	-	-	-

Sample	EAC	THF	DMF	NMP	DMSO
OEC	+	+	+	+	+
OBA	+	+	+	+	+
PIA powder	-	+	+	+	+
PIB powder	-	+	+	+	+
PIC powder	-	-	-	-	-

Notes: “+” is soluble; “-” is insoluble; “±” is slightly soluble; “+T” is high temperature soluble

2.3 疏水性测试

吸湿性测试表明,含降冰片烯大体积半脂环结构单元的PIA,PIB薄膜的吸湿率分别为0.82%和0.77%,两者远低于传统芳香结构PIC薄膜的1.54%,且PIB薄膜略低于PIA。图5为PIA,PIB和

PIC三种薄膜的接触角,PIA和PIB的接触角分别为93.7°和94.6°,均高于PIC的79.8°,吸湿率和接触角测试说明PIB薄膜的疏水性最好。分析认为,降冰片烯大体积半脂环结构具有给电子效应,显著增大了PI主链中酰亚胺环上N原子的电子云密度,阻止了水分子对酰亚胺环的亲核进攻,从而提高了PI薄膜的疏水性,且OBA分子结构里存在柔性酯基,其给电子能力也强于OEC的,故其合成的PIB膜的疏水性优于PIC薄膜,这为进一步推进PI薄膜在微电子、通信等领域的应用提供了思路和可能^[15-16]。

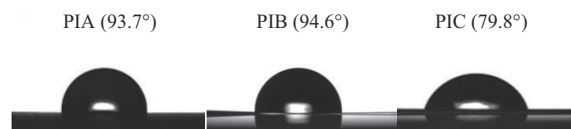


图5 PIA,PIB和PIC薄膜的接触角

Fig. 5 Contact angles of PIA,PIB and PIC films

2.4 热稳定性分析

图6为PIC及含降冰片烯大体积半脂环结构单元的PIA,PIB薄膜的TG曲线,表2为PIA,PIB和PIC三种薄膜热稳定性。分析发现,100℃以下时,三种PI膜的质量稍有降低,这应该是微量水分蒸发所致,340℃之前三种膜的质量基本不变,TG曲线基本平缓,这说明PI膜的热亚胺化完全;PIA,PIB的TG曲线分别在351℃和344℃时第一次出现骤降,这是因为此时分子结构中的脂环结构先发生第一次热分解;三种膜的TG曲线在600℃左右时出现了第二次骤降,这应该是酰亚胺环特征的分解,所

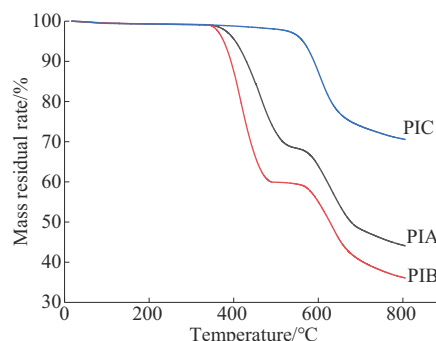


图6 PIA,PIB和PIC薄膜的TG曲线

Fig. 6 TG curves of PIA,PIB and PIC films

表2 PIA,PIB和PIC薄膜的热稳定性

Tab. 2 Thermal stability of PIA,PIB and PIC films

Sample	T _{5%} /°C	Initial decomposition temperature/°C	Mass residual rate at 800°C/%
PIA	405	351	44.24
PIB	381	344	36.22
PIC	560	500	70.68

以PIA和PIB的TG曲线出现了2次转折;其次,PIA,PIB薄膜的5%热分解温度($T_{5\%}$)均低于传统全芳香结构PIC的560℃,且PIB(381℃)低于PIA(405℃),但均高于380℃;而800℃之后三种膜的质量下降幅度非常小,TG曲线趋于平缓,此时酰亚胺环基本分解完全,此时PIA(44.24%)和PIB(36.22%)的残余量均小于PIC(70.68%)。

综上可知,引入降冰片烯大体积半脂环形成的非共平面结构会降低PI薄膜的热稳定性,这可能是由于引入降冰片烯大体积半脂环形成的非共平面结构会降低PI链的内旋转能垒和芳香环之间的共轭度,提高了分子链上的电子流动性,导致PI分子作用力和刚性下降,影响了PI分子间共振,使得含降冰片烯大体积半脂环结构单元的PIA,PIB薄膜热稳定性有所降低,且PIB分子链存在柔性酯基,使PIB膜热稳定性也略低于PIA。虽然PIB和PIA在传统PI分子中引入了降冰片烯大体积非共平面脂环结构,但同时也保留了部分芳香刚性结构,在显著改善PI材料溶解可加工性和疏水性的同时,也尽量避免对传统PI材料热稳定性过大产生的不利影响,能拓宽PI材料在某些对热学性能要求不高领域中的应用范围。

2.5 力学性能分析

图7为PIA,PIB和PIC在25,150℃和250℃的拉伸强度和断裂伸长率的变化图。由图7可知,随着温度上升,分子热运动加剧,三种PI膜的拉伸强度均下降,而断裂伸长率均有所升高,在室温25℃下含降冰片烯大体积半脂环结构单元的PIA,PIB薄膜拉伸强度较传统全芳香结构的PIC薄膜的135 MPa有所降低,分别为85 MPa和79 MPa;但两者的断裂伸长率却较PIC的3.5%有所升高,分别为5.9%

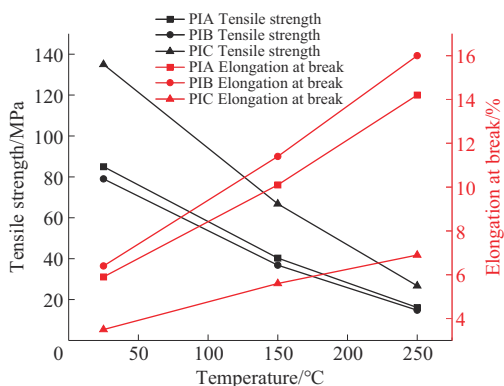


图7 PIA,PIB和PIC在25,150℃和250℃的拉伸强度和断裂伸长率
Fig. 7 Tensile strength and elongation at break of PIA,PIB and PIC at 25,150℃ and 250℃

和6.4%;拉伸强度和断裂伸长率在150℃和250℃下出现同样的变化规律。这一方面是由于引入的降冰片烯大体积半脂环形成的非共面结构,分子链排列疏散且作用力弱,在拉伸时会部分伸展,应力减弱后使断裂伸长率增加,但拉伸强度降低;另一方面,随着柔性酯基结构含量的增加,PI分子链的柔性也增加,分子间共振更剧烈使作用力下降明显,从而使得薄膜的力学性能下降更多,故存在柔性酯基的PIB薄膜较PIA的拉伸强度更低,但断裂伸长率却更高,而且两者的拉伸强度均高于70 MPa,仍能较好满足PI分离膜材料等领域的需求^[17]。

3 结论

(1)通过FTIR,¹H NMR和¹³C NMR结构比对分析,成功将降冰片烯大体积脂环结构单元引入到传统芳香PI分子链中,合成出了两种新型非共平面半脂环PI单体OEC和OBA。

(2)大脂环结构的引入能减弱PI分子间范德华力和共轭度,提高了PIA,PIB粉末在常见溶剂中的可溶加工性。较合成PIA粉末的OEC分子,合成PIB粉末的OBA分子结构中含有柔性酯基链段和大体积脂环结构,其合成的PIB分子链的间距更大,溶剂分子更容易进入,致使PIB粉末的溶解可加工性优于PIC粉末的。

(3)脂环结构的给电子效应增大了PI分子链中酰亚胺环上羰基和N原子的电子云密度,有效切断了水分子对酰亚胺环的亲核进攻,从而克服了传统商业芳香PI薄膜吸湿率较高的缺陷,且PIB薄膜的疏水性也优于PIC薄膜,为PI薄膜材料在微电子集成电路、5G通信和微电子封装等高新领域的应用提供了可能。

(4)引入降冰片烯大体积半脂环形成的非共平面结构会降低PI链的内旋转能垒和芳香环之间的共轭度,提高分子链上的电子流动性,导致PI分子作用力和刚性下降,使PIA,PIB薄膜热稳定性和力学性能稍有降低,但 $T_{5\%}$ 不低于380℃,拉伸强度不低于70 MPa。在提高PI薄膜加工性和疏水性的同时,尽可能地减少了对传统PI材料热稳定性和力学性能的不利影响,扩大了PI薄膜材料的应用领域。

参考文献

- [1] 卓效逵,申杰,艾霞,等.光敏活性剂含量对PSPI薄膜性能的影响[J].工程塑料应用,2024,52(3):153-157.
ZHUO Xiaokui, SHEN Jie, AI Xia, et al. Effect of photosensitizer content on the properties of PSPI thin films[J]. Engineering Plastics

- Application, 2024, 52(3):153–157.
- [2] LIU G S, ZHANG J H, SHE Z X, et al. Multifunctional polyimides for resistive switching memory devices based on flexible transparent polyimide-silver nanowires hybrid electrodes[J]. Engineering Reports, 2023, 5(6). DOI:10.1002/eng2.12617.
- [3] FENG J B, WANG Y, QIN X G, et al. Revealing molecular mechanisms of colorless transparent polyimide films under photo-oxidation[J]. Polymer Degradation and Stability, 2023, 210. DOI: 10.1016/j.polyimdegstab.2023.110294.
- [4] 佐洪涛. 高透明耐高温聚酰亚胺的分子设计、合成及性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2022.
- ZUO Hongtao. Molecular design, synthesis and properties of polyimide with high transparency and high temperature resistant[D]. Shanghai: Donghua university, 2022.
- [5] ZHANG Q, TSAI C Y, LI L J, et al. Colorless-to-colorful switching electrochromic polyimides with very high contrast ratio[J]. Nature Communication, 2019, 10(1). DOI:10.1038/s41467-019-09054-8.
- [6] 王刚, 卢春燕, 刘帅, 等. 可溶性聚酰亚胺树脂的合成及其薄膜制备[J]. 塑料工业, 2022, 50(1):103–107.
- WANG Gang, LU Chunyan, LIU Shuai, et al. Synthesis of soluble polyimide resin and film preparation[J]. China Plastics Industry, 2022, 50(1):103–107.
- [7] JEONG K M, TAPASWI P K, KAMBARA T, et al. Photoconductive polyimides derived from a novel imidazole-containing diamine[J]. High Performance Polymers, 2020, 32(6):620–630.
- [8] LEE B, KIM S D, PARK J, et al. Transparent poly (amide-imide) s containing trifluoromethyl groups with high glass transition temperature[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2018, 56(16):1 782–1 786.
- [9] HASEGAWA M. Development of solution-processable, optically transparent polyimides with ultra-low linear coefficients of thermal expansion[J]. Polymers, 2017, 9(10). DOI:10.3390/polym9100520.
- [10] WU X M, SHU C, HE X Q, et al. Optically transparent and thermal-stable polyimide films derived from a semi-aliphatic diamine: Synthesis and properties[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2020, 221(5). DOI:10.1002/macp.201900506.
- [11] 曾欣欣, 白慧娟, 俞娟, 等. 面向空天动力用聚酰亚胺树脂基复合材料介尺度结构与调控[J]. 化工学报, 2022, 73(6):2 352–2 369.
- ZENG Xinxin, BAI Huijuan, YU Juan, et al. Mesoscale structure and regulation of polyimide resin matrix composites for hypersonic aerospace[J]. CIESC Journal, 2022, 73(6):2 352–2 369.
- [12] ORLOVA A M, ALENTIEV A Y, KOLESNIKOV T I, et al. Novel organo-soluble poly(ether imide) based on diethyltoluenediamine: Synthesis, characterization and gas transport properties[J]. Polymer, 2022, 256. DOI:10.1016/j.polymer.2022.125258.
- [13] 熊磊, 陈时建, 郭建业, 等. 含氧杂环/环己基大体积结构二元酸酐的合成与研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(12):112–114.
- XIONG Lei, CHEN Shijian, GUO Jianye, et al. Synthesis and research of oxygen heterocyclic/cyclohexyl dianhydride with bulky structure[J]. New Chemical Materials, 2018, 46(12): 112–114.
- [14] WANG Zhenhe, FANG Guangqiang, HE Jianjun, et al. Semi-aromatic thermosetting polyimide resins containing alicyclic units for achieving low melt viscosity and low dielectric constant[J]. Reactive and Functional Polymers, 2020, 146. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2019.104411.
- [15] XIONG LEI, WANG X L, QI H X, et. al. Synthesis of a new siloxane-containing alicyclic dianhydride and the derived polyimides with improved solubility and hydrophobicity[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127(3):1 493–1 501.
- [16] 高鹏举. 超疏水聚酰亚胺纳米纤维膜制备及油水分离研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2022.
- GAO Pengju. Preparation and oil-water separation of superhydrophobic polyimide nanofiber membrane[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2022.
- [17] 李亮荣, 倪智超, 陈祖杰, 等. 聚酰亚胺/纳米钛系粒子杂化膜制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(1):43–48.
- LI Liangrong, NI Zhichao, CHEN Zhujie, et al. Preparation and properties of polyimide/nano-titanium particles hybrid films[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(1):43–48.