

# 芴基取代耐高温聚酰亚胺的合成与性能

刘金刚, 陈建升, 杨海霞, 杨士勇

(中国科学院 化学研究所, 高技术材料实验室, 北京 100080)

**摘要:** 合成了同时含有芴基以及醚键的二胺单体, 9, 9-双(4-胺基苯氧基苯基)芴 (BAOFL), 并对其进行熔点、红外以及核磁表征。结果表明, 该单体具有很高的纯度。分别采用 3, 3', 4, 4'-联苯四甲酸二酐 (sBPDA) 以及 2, 3, 3', 4'-联苯四甲酸二酐 (aBPDA) 与 BAOFL 聚合, 通过热亚胺化法以及化学亚胺化法分别制备聚酰亚胺 (PI)。研究芴取代基对 PI 耐热性能、溶解性能以及光学性能的影响。结果表明, 引入芴取代基可以显著提高 PI 树脂在有机溶剂中的溶解性能以及在可见光区良好的透明性。同时, PI 具有良好的耐热稳定性, 玻璃化转变温度超过 280°C, 氮气中起始热分解温度超过 500°C。

**关键词:** 聚酰亚胺; 芴; 联苯二酐; 溶解性能; 耐热性能

中图分类号: TQ323.7

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2008)02-0076-06

随着对功能性聚酰亚胺 (PI) 材料研究的不断深入, 芴基取代 PI 逐渐受到了广泛的重视。芴基庞大的自由体积以及稠环结构赋予 PI 优良的综合性能, 如在有机溶剂中优良的溶解性能, 耐热及热氧化稳定性能, 良好的机械性能以及低介电常数与介电损耗等。这些优良特性使得芴基 PI 在微电子用 low-k 材料、气体分离膜、燃料电池质子交换膜以及先进显示等高科技领域中得到了广泛的应用<sup>[1~4]</sup>。近年来, 芴基取代 PI 在耐高温复合材料中的应用受到关注。例如, 日本宇宙航空研究开发机构 (JAXA) 的研究人员在成功开发高玻璃化转变温度苯乙炔基苯酞封端 PI 耐高温复合材料 “TriA-PI” 树脂的基础上, 进一步将树脂分子结构中的 4, 4'-二胺基二苯醚 (ODA) 用部分芴基二胺 9, 9-双(4-胺基苯基)芴 (BAFL) 替换, 以期利用芴基结构良好的溶解性能进一步提高酰亚胺预浸料的固体含量<sup>[5]</sup>。研究结果表明, 在 TriA-PI 树脂中引入 50% BAFL 可以显著提高酰亚胺预聚体在 *N*-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 中的溶解性能, 而且溶液具有良好的储存稳定性。固化后的 PI 树脂具有优良的耐热稳定性以及力学性能。直接使用酰亚胺预聚体溶液与碳纤维复合制备的 PI 复合材料具有很低的孔隙率, 但是材料内部存在微裂纹, 其短梁剪切强度较 TriA-PI 树脂有所下

降。从树脂分子结构分析, BAFL 由于具有十分刚性的骨架结构, 因此制备的 PI 分子结构内存在较大的内应力, 从而导致复合材料在成型过程中内部易产生微裂。

本研究将醚键引入芴基二胺单体分子结构中, 合成一种同时含有柔性醚键以及刚性芴环的二胺单体 9, 9-双(4-胺基苯氧基苯基)芴 (BAOFL)。初步考察了该单体的聚合行为及其分子结构对 PI 性能的影响。

## 1 试验

### 1.1 原料与试剂

9, 9-双(4-羟基苯基)芴, 10% Pd/C, 胍单水合物, 日本 TCI 公司, 直接使用。4-氯硝基苯, 分析纯, 北京化学试剂公司, 直接使用。2, 3, 3', 4'-联苯四甲酸二酐 (aBPDA), 试验室自制, 甲苯/乙酸酐重结晶。3, 3', 4, 4'-联苯四甲酸二酐 (sBPDA), 试验室自制, 乙酸酐重结晶。*N*-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP), *N,N*-二甲基乙酰胺 (DMAc), *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF), 北京化学试剂公司, C<sub>6</sub>H<sub>2</sub> 处理, 减压蒸馏, 4Å 分子筛干燥。无水碳酸钾, 乙酸酐, 吡啶, 氯仿, 四氢呋喃, 北京化学试剂公司, 直接使用。

### 1.2 测试手段

聚酰胺酸 (PAA) 与 PI 树脂的特性粘度采用 Ubbelohde 粘度计测试, 测试温度为 30°C, 样品为 0.5 g·dL<sup>-1</sup> NMP 溶液。傅立叶红外光谱 (FT-IR) 采用 Perkin-Elmer 782 型红外光谱仪测定, 试样为

收稿日期: 2007-03-24; 修订日期: 2007-09-27

基金项目: 国家自然科学基金 (50403025)

作者简介: 刘金刚 (1973—), 男, 博士, 主要从事芳香杂环聚合物材料的合成与性能研究, (E-mail) liuj@iccas.ac.cn

3 $\mu\text{m}$  的薄膜, 量程为 4000-500 $\text{cm}^{-1}$ 。Ultraviolet-visible (UV/Vis) 光谱采用 Hitachi U-3210 光谱仪测定, 扫描范围为 250 ~ 800 $\text{nm}$ 。量热示差扫描分析 (DSC) 与热重分析 (TGA) 分别采用 Seiko DSC6300 与 TG/DTA 6300 热分析仪测定, 升温速度: 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  测试环境为氮气。动态机械分析 (DMA) 采用 Seiko DMS 6300 分析仪, 升温速度: 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 频率: 1 $\text{Hz}$  测试环境为空气。玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 定义为  $\tan\delta$  峰值对应温度。溶解性测试按如下步骤进行, 将 3g 充分干燥的 PI 树脂与 17mL 相应的溶剂混合, 配成 15% (w/v) 固含量溶液。于干燥器中静置 24h 观察溶解情况。如果溶液体系均匀透明, 无凝胶、分层等现象则认为是溶解。由同样的方法判断是否部分溶解或不溶解。

### 1.3 单体合成

#### 1.3.1 9,9-双(4-硝基苯氧基苯基)芴 (BNOFL)

在一个配有电磁搅拌、温度计以及氮气通入口的 500mL 三口瓶中加入 17.52g (0.05mol) 9,9-双(4-羟基苯基)芴, 17.33g (0.11mol) 4-氯硝基苯, 15.89g (0.115mol) 无水  $\text{K}_2\text{CO}_3$  以及 125mL DMF。搅拌下, 通入氮气, 升温至 135 $^{\circ}\text{C}$ , 反应 24h。减压蒸除溶剂, 残余物倾入 500mL 去离子水中。浸泡 24h 后, 过滤, 反复水洗至滤液中无氯离子 ( $\text{AgNO}_3$  检测)。100 $^{\circ}\text{C}$  真空干燥 24h 后得到棕黄色砂状沉淀。DMF-甲醇混合溶剂 (1:1, v/v) 重结晶, 活性炭脱色, 过滤收集, 减压干燥得到 26.2g 浅黄色晶体, 收率: 88.4%。熔点: 347.6 $^{\circ}\text{C}$ 。FT-IR ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1604, 1582, 1508, 1485, 1342, 1249, 1165, 1111, 879, 845, 752。元素分析 ( $\text{C}_{37}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_6$ ): 计算值 (%): C 74.99, H 4.08, N 4.73。实测值 (%): C 74.84, H 4.27, N 4.68。

#### 1.3.2 9,9-双(4-氨基苯氧基苯基)芴 (BAOFL)

在一个配有电磁搅拌、滴液漏斗以及温度计的 250mL 三口瓶中加入 16.59g (0.028mol) BNOFL, 1.0g 10% Pd/C 以及 120mL 无水乙醇。加热至回

流, 缓慢滴加 60mL 水合肼。滴加完毕后, 维持回流反应 24h, 热过滤, 滤液冷却后析出银白色晶体。过滤, 水洗, 80 $^{\circ}\text{C}$  真空干燥。乙醇重结晶得到白色晶体 12.6g 收率: 84.8%。熔点: 184.8 $^{\circ}\text{C}$ 。FT-IR ( $\text{KBr}$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3440, 3367, 1620, 1496, 1234, 1168, 872, 825, 748。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ , ppm): 7.88 ~ 7.91 (d, 2H), 7.42 ~ 7.38 (m, 4H), 7.36 ~ 7.30 (m, 2H), 7.05 ~ 7.02 (d, 2H), 6.75 ~ 6.71 (m, 8H), 6.58 ~ 6.55 (d, 4H), 4.87 (s, 4H)。 $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ , ppm): 157.6, 151.0, 145.5, 145.3, 139.3, 138.7, 128.8, 127.7, 127.4, 125.9, 120.8, 120.3, 116.1, 114.9。元素分析 ( $\text{C}_{37}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ ): 计算值 (%): C 83.43, H 5.30, N 5.26。实测值 (%): C 83.41, H 5.36, N 5.17。

### 1.4 PI 制备

在一个配有电磁搅拌以及氮气入口的 100mL 三口瓶中加入 5.3264g (0.01mol) BAOFL 以及 30g NMP。通入氮气, 搅拌 15min 后得到均匀透明溶液。缓慢加入 2.9422g (0.01mol) sBPDA 或 aBPDA。加料完毕后, 用 17g NMP 冲洗残留的二酐单体, 同时调整反应体系固含量为 15% (w%)。室温反应 24h 后得到均相粘稠聚酰胺酸 (PAA) 溶液。

热亚胺化: 取一半 PAA 溶液涂布在干净的玻璃片上, 于氮气保护下进行热亚胺化, 亚胺化程序为: 80 $^{\circ}\text{C}/3\text{h}$ , 150 $^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ , 200 $^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ , 250 $^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ , 300 $^{\circ}\text{C}/1\text{h}$ 。自然冷却后, 得到 PI 薄膜。

化学亚胺化: 在另一半 PAA 溶液中加入 5.10g (0.05mol) 乙酸酐以及 3.16g (0.04mol) 吡啶, 继续搅拌 12h 后得到均相 PI 溶液。将该溶液缓慢倾入无水甲醇中得到浅黄色丝状沉淀。

## 2 结果与讨论

### 2.1 单体合成

芴基二胺 BAOFL 的合成路线如图 1。9,9-双

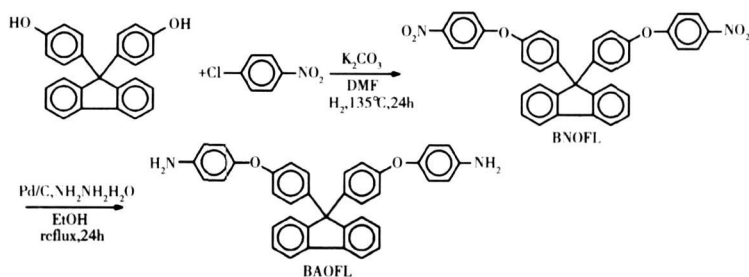


图 1 单体 BAOFL 合成

Fig. 1 Synthesis of BAOFL

(4-羟基苯基)苄与 4-氯硝基苯通过 Williamson 反应首先制备二硝基化合物 BNOFL, 然后在 Pd/C 作用下经过氢化还原反应得到目标化合物, 两步反应总收率约为 75%。图 2 为 BAOFL 及其硝基化合物的熔点测试结果。尖锐单一的吸收峰表明该二胺具有很高的纯度。这一点也可从其红外光谱以及核磁谱图中看出。例如, 在图 3 所示的 FTIR 谱图中可以明显观察到在 BNOFL 谱图中位于  $1585\text{cm}^{-1}$  以及  $1342\text{cm}^{-1}$  处的硝基的对称及不对称伸缩振动吸收峰在 BAOFL 谱图中完全消失。同时在  $3440\text{cm}^{-1}$  以及  $3367\text{cm}^{-1}$  处出现了胺基的特征吸收峰, 表明硝基化合物被成功还原为胺基化合物。图 4 为 BAOFL 的  $^1\text{H-NMR}$  与  $^{13}\text{C-NMR}$  谱图。 $^1\text{H-NMR}$  谱图中可以明显观察到胺基质子位于  $4.87\text{ppm}$  处的吸收峰。同时胺基邻位的 H 质子受胺基的影响, 其吸收峰位于谱图的次高场。在  $^{13}\text{C-NMR}$  谱图中可以明显观察到 15 个吸收峰, 这与 BAOFL 的分子结构以及对称性是一致的。BAOFL 的高纯度可通过元素分析进一步证明。C、H 和 N 元素的实测值与理论值十分接近。上述测试结果表明已成功制备了高纯度的

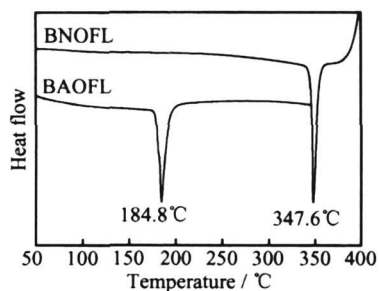


图 2 BAOFL 的熔点

Fig. 2 Melting point of BAOFL

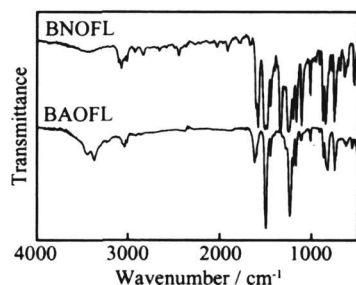
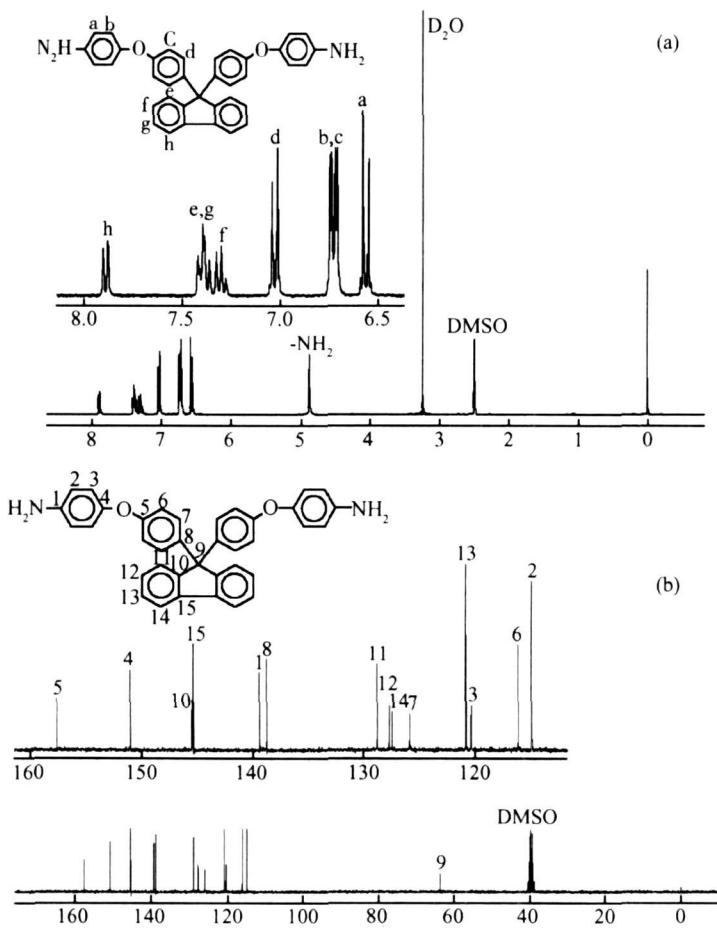


图 3 BAOFL 的红外光谱

Fig. 3 FT-IR spectra of BAOFL

图 4 BAOFL 的  $^1\text{H-NMR}$  与  $^{13}\text{C-NMR}$  谱图 ( $\text{DM SO-}d_6$ ,  $300\text{MHz}$ )Fig. 4  $^1\text{H-NMR}$  and  $^{13}\text{C-NMR}$  spectra of BAOFL ( $\text{DM SO-}d_6$ ,  $300\text{MHz}$ )

BAOFL 单体, 这为 PI 的合成奠定了良好的基础。

## 2.2 PI 合成

PI 合成反应方程式如图 5。BAOFL 分别与 sBPDA 和 aBPDA 通过两步热亚胺化法或化学亚胺化法制备两种 PI: PI-1 (sBPDA-BAOFL) 与 PI-2 (aBPDA-BAOFL)。化学亚胺化过程中反应体系始终保持均相, 表明亚胺化后的 PI 树脂溶解于反应溶剂中。将反应后的溶液倾入无水乙醇中得到连续的纤维状树脂。分别测试 PAA 与 PI 的特性粘度以及 PI

树脂的溶解性能, 结果示于表 1。从表 1 中可以看出, 无论是 PAA 还是 PI 均具有较高的特性粘度, 表明其具有较高的分子量。PI 树脂在极性非质子性溶剂 (如 NMP 与 DMAc) 中均具有优良的溶解性。PI-2 可溶解于间甲酚中, 而 PI-1 则部分溶解, 表明前者具有更优良的溶解性, 这主要是由于不对称的分子链结构使分子结构内部存在庞大的自由体积, 有利于溶剂的渗透与溶解。两种 PI 均不溶解于苯类及醇类溶剂中。

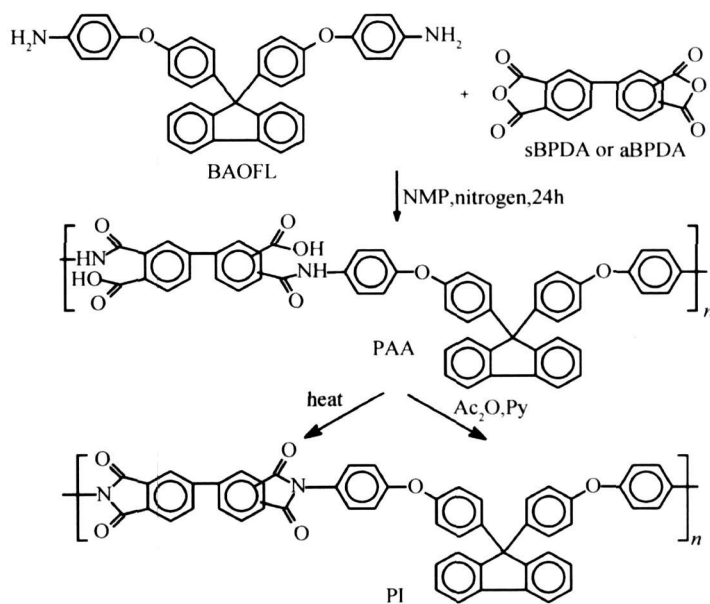


图 5 PI 合成反应方程式

Fig 5 Synthesis of PIs

表 1 聚酰亚胺的结构表征

Table 1 Structural analysis of the polyimides

PI	Dianhydride	Inherent viscosity		Solubility <sup>b</sup>				
		PAA <sup>a</sup> / dL · g <sup>-1</sup>	PI <sup>a</sup> / dL · g <sup>-1</sup>	NMP	DMAc	<i>m</i> -cresol	THF	Toluene
PI-1	sBPDA	1.46	1.17	++	++	+	-	-
PI-2	aBPDA	1.03	0.98	++	++	++	-	-

<sup>a</sup>  $[\eta]_{\text{PAA}}$ ,  $[\eta]_{\text{PI}}$ : inherent viscosities measured with PAA solution and PI solution, respectively.

<sup>b</sup> ++: wholly soluble; +: partially soluble; -: not soluble.

图 6 和图 7 分别给出 PI 的 FT-IR 以及 XRD 图谱。由图 6 可以明显观察到酰亚胺环位于  $1780\text{cm}^{-1}$  (羰基不对称伸缩振动)、 $1720\text{cm}^{-1}$  (羰基对称伸缩振动) 以及  $1385\text{cm}^{-1}$  (C-N 伸缩振动) 处的特征吸收峰, 表明成功制备了 PI。而由图 7 则可以看出, 合成的 PI 为典型的非晶聚合物, 这主要是由于其分子结构中存在庞大的苄基取代基, 因此破坏了分子链的规整性, 有效地抑制了分子链的结晶。

## 2.3 热性能

本研究中主要对热亚胺化法制备的 PI 薄膜进行了性能评价。PI 的热性能评价结果示于表 2。PI 的 TGA, DSC 以及 DMA 谱图分别如图 8~10。从中可以看出, 苄基取代的 PI 具有十分优良的耐热稳定性。氮气中 5% 失重温度超过  $520^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$  时树脂的残余重量百分数达到或超过 70%。同时, 树脂的  $T_g$  超过  $280^\circ\text{C}$ 。在 DSC 与 DMA 测试中, PI-1 的  $T_g$  均大

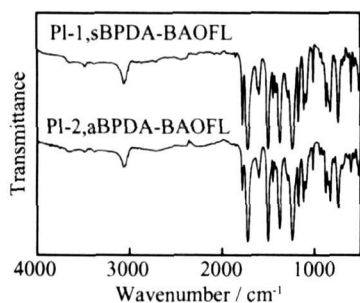


图 6 PI 的红外光谱

Fig. 6 FT-IR spectra of PIs

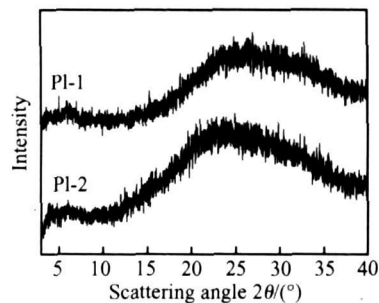


图 7 PI 的 X-射线衍射谱图

Fig. 7 XRD spectra of PIs

表 2 PI 薄膜的热性能与光学性能\*

Table 2 Thermal and optical properties of PI films

PI	$T_g / ^\circ\text{C}$		$T_{5\%} / ^\circ\text{C}$	$T_{10\%} / ^\circ\text{C}$	$R_{w700} / \%$	$\lambda_{\text{cutoff}} / \text{nm}$	$T_{450\text{nm}} / \%$
	DSC	DMA					
PI-1	311.3	319.2	548.2	565.5	72.8	377	74.4
PI-2	283.2	285.4	526.3	540.8	69.9	353	75.1

\*  $T_g$ : glass transition temperatures;  $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$ : temperatures at 5% and 10% weight loss respectively;  $R_w$ : residual weight ratio at 700°C in nitrogen;  $\lambda_{\text{cutoff}}$ : cutoff wavelength;  $T_{450\text{nm}}$ : transmittance at 450nm.

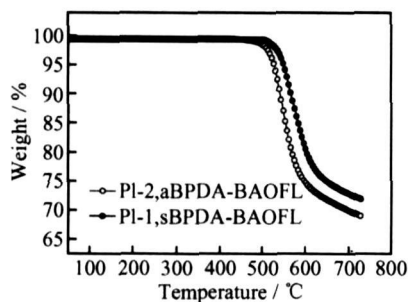


图 8 PI 的 TGA 曲线

Fig. 8 TGA curves of PIs

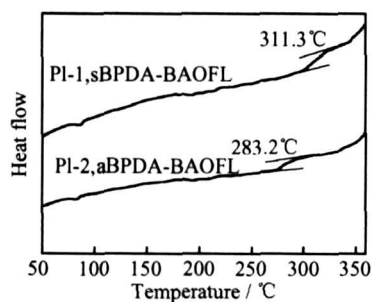


图 9 PI 的 DSC 曲线

Fig. 9 DSC curves of PIs

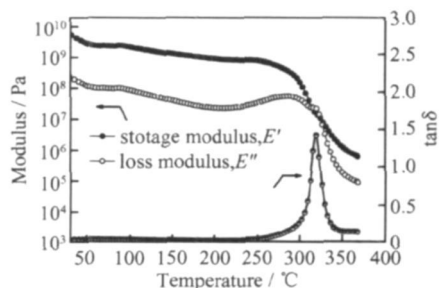


图 10 PI-1 的 DMA 曲线

Fig. 10 DMA plot of PI-1

下不易发生运动。同时,本研究中的 PI 分子结构中同时存在柔性的醚键。众所周知,醚键在高温下易于发生运动,因此聚醚酰亚胺通常具有相对较低的  $T_g$ 。对于同时含有庞大取代基以及醚键的 PI 而言,其  $T_g$  的影响比较复杂。实际上,文献中曾有过关于含有庞大取代基的 aBPDA 基 PI 的  $T_g$  低于 sBPDA 基 PI 的报道<sup>[7]</sup>。这与本研究结果一致。

由图 10 的 PI-1 的 DMA 曲线还可以看出,苄基取代 PI 具有优良的力学性能。例如 PI-1 在 30°C 时的存储模量  $E'$  为 5.72 GPa, 损耗模量  $E''$  为 234 MPa, 270°C 以后模量才出现显著降低。Tan $\delta$  峰值温度 ( $T_g$ ) 达到 319.2°C。上述研究结果表明,苄基取代 PI 具有十分优良的耐热性能与力学性能。

#### 2.4 光学性能

本研究中由热亚胺化法制备的 PI 薄膜以及均苯四甲酸二酐 (PMDA)-4,4'-二胺基二苯醚 (ODA)

于 PI-2 这与文献中报道的 aBPDA 基 PI 的  $T_g$  一般大于 sBPDA 基 PI 的情况是不一致的<sup>[6]</sup>,这主要是由树脂的分子结构所造成的。苄取代基的稠环结构使其在高温下可以保持优良的稳定性,同时苄基刚性的链段结构以及庞大的自由体积使其链段在高温

型 PI 薄膜参照物的紫外-可见光谱如图 11, 光学性能数据示于表 2。从中可以看出, 芴基取代 PI 薄膜具有良好的光学透明性, 其紫外截止波长 ( $\lambda_{\text{cutoff}}$ ) 低于 380nm, 450nm 处的透过率超过 70%, 而同等厚度的 PMDA-ODA 型薄膜的透过率只有 12.7%。此外, PI-2 薄膜的透明性优于 PI-1, 这主要是由于前者分子结构中的不对称单元破坏了 PI 分子间及分子内电荷转移络合物 (CTC) 的形成, 因此在可见光区具有良好的透过率<sup>[7]</sup>。

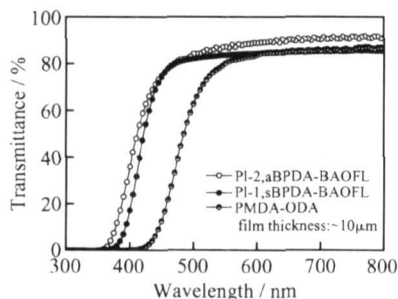


图 11 PI 的紫外-可见光谱

Fig 11 UV-Vis spectra of PIs

### 3 结 论

高产率地制备了芴基取代芳香族二胺单体 BAOFL, 并进行结构表征。分别采用热亚胺化以及化学亚胺化法制备两种芴基取代的联苯型 PI。一系列性能表征结果表明, 芴基取代 PI 具有优良的耐热稳定性、光学透明性、力学性能以及在有机溶剂中良好的溶解性能。这些优良特性使其有望在高韧性耐

高温 PI 复合材料中得到应用, 相关研究正在展开中。

### 参考文献:

- [1] GOTO K, AKIKE T, NOUE Y, *et al*. Polymer design for thermally stable polyimides with low dielectric constant [J]. *Macromol Symp* 2003, 199: 321-332.
- [2] SON S W, JUNG S H, CHO H N. Novel fluorine-based polyimides with a confined chromophore [J]. *Syn Metal* 2003, 137: 1065-1066.
- [3] CHARLER Y, HEDRICK J L, RUSSELL T P, *et al*. High temperature polymer nanofoams based on amorphous high  $T_g$  polyimides [J]. *Polymer* 1995, 36: 987-1002.
- [4] YE X H, BAI H, HO W S W. Synthesis and characterization of new sulfonated polyimides as proton-exchange membranes for fuel cells [J]. *J Membrane Sci* 2006, 279: 570-577.
- [5] ISHIDA Y, OGASAWARA T, YOKOTA R. Development of highly soluble addition-type imide oligomers for matrix of carbon fiber composite. Imide oligomers based on asymmetric biphenyltetracarboxylic dianhydride and 9,9-bis(4-aminophenyl) fluorine [J]. *High Perform Polym*, 2006, 18: 727-737.
- [6] HERGENROTHER P M, WATSON K A, SMITH JR J G, *et al*. Polyimides from 2,3,3',4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride and aromatic diamines [J]. *Polymer* 2002, 43: 5077-5093.
- [7] YANG C P, SU Y Y. Colorless polyimides from 2,3,3',4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride (aBPDA) and various aromatic bis(ether amine)s bearing pendent trifluoromethyl groups [J]. *Polymer* 2005, 46: 5797-5807.

## Synthesis and Property of Fluorenylidene-Containing High Temperature Resistant Polyimides

LIU Jin-gang CHEN Jian-sheng YANG Ha-xia YANG Shi-yong

(Laboratory of Advanced Polymer Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

**Abstract** An aromatic diamine with ether linkage and fluorenylidene moiety, 9,9-bis(4-aminophenoxyphenyl) fluorene (BAOFL) was synthesized with high purity, which could be confirmed by melting point, FT-IR and NMR measurements. Two polyimides (PIs) were prepared by polymerizing the diamine with 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride (sBPDA) and 2,3,3',4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride (aBPDA), respectively by thermal imidization or chemical imidization procedure. The effects of fluorenylidene moiety on the thermal property, solubility, and optical property were investigated. It was found that the fluorenylidene-containing PIs had good solubility in common solvents and good optical transparency in the visible light region. In addition, the PIs exhibited good thermal stability with the glass transition temperatures of higher than 280°C and initial thermal decomposition temperatures of higher than 500°C in nitrogen.

**Key words** polyimide; fluorenylidene; biphenyltetracarboxylic dianhydride; solubility; thermal stability