

功能材料

基于间苯二甲胺单体的聚酰亚胺的合成与性能

秦安然, 王鑫, 乔文强*, 王植源

(大连理工大学 化工学院 高分子材料系 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 间苯二甲胺分别与 4,4'-氧双邻苯二甲酸酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、4,4'-(六氟异丙烯)二酞酸酐和 4,4'-(4,4'-异亚丙基二苯氧基)双(邻苯二甲酸酐)在间甲酚中通过一步法合成了 5 种聚酰亚胺 (PI)。采用 FTIR、¹HNMR、DSC、TGA、UV-Vis、动态力学分析仪 (DMA) 对聚合物进行了表征。结果表明, 所制备的 PI 特性黏数在 0.36~1.44 dL/g 之间, 在间甲酚中具有良好的溶解性; DMA 测得 PI 的玻璃化转变温度在 184~243 °C 之间, N₂ 气氛下 5% 热失重温度为 485~538 °C, 热稳定性优异; PI 薄膜在 400 nm 处的透过率为 24%~85%, 500 nm 的透过率可达 69%~88%, 截止波长在 308~367 nm 之间, 具有良好的透明性; PI 薄膜的拉伸强度、杨氏模量和断裂伸长率分别在 41.1~85.3 MPa、1.7~2.1 GPa 和 2.5%~8.7% 的范围内, 具有良好的机械性能。

关键词: 聚酰亚胺; 间苯二甲胺; 透明性; 一步法; 功能材料

中图分类号: TQ323.7 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 06-1141-07

Synthesis and properties of polyimides derived from *m*-xylylenediamine monomer

QIN Anran, WANG Xin, QIAO Wenqiang*, WANG Zhiyuan

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Department of Polymer Science & Materials, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

Abstract: Five kinds of polyimide (PI) samples were synthesized from *m*-xylylenediamine (MXDA) with five aromatic dianhydride monomers, 4,4'-oxydiphthalic anhydride (ODPA), 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA), 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride (BPDA), 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride (6FDA) and 4,4'-(4,4'-isopropylidene diphenoxy) bis(phthalic anhydride) (BPADA) by one-step method in *m*-cresol. The polymers were characterized by FTIR, ¹HNMR, DSC, TGA, UV-Vis and dynamic mechanical analyzer (DMA). The results showed that inherent viscosity numbers of the prepared PIs were in the range between 0.36 and 1.44 dL/g, and all PIs had good solubility in *m*-cresol. The glass transition temperatures tested by DMA and 5% thermal weight loss temperatures of PIs were 184~243 °C and 485~538 °C, respectively. Furthermore, the transmittances of PI films were 24%~85% at 400 nm and 69%~88% at 500 nm, and the cutoff wavelengths were in the range of 308~367 nm. All these indicated that these PIs had excellent thermal properties and good optical properties. The tensile strength, Young's modulus and elongation at break of PIs were 41.1~85.3 MPa, 1.7~2.1 GPa and 2.5%~8.7%, respectively, demonstrating that the PIs possessed good mechanical properties.

Key words: polyimides; *m*-xylylenediamine; transparency; one-step method; functional materials

聚酰亚胺 (PI) 是一类主链中含有酰亚胺环结构的聚合物, 因其在热稳定性能、机械性能和介电性能等方面的优异表现而被广泛应用于微电子技术、航空航天、光伏发电、柔性显示及有机太阳能

电池等领域。在高端市场中, 透明、耐磨、可弯折的 PI 膜逐步替代了易碎的无机材料, 用作柔性显示或其他光学器件材料^[1-2]。但由于 PI 材料通常具有刚性分子结构、不溶不熔、难以加工成型, 只能利

收稿日期: 2021-11-18; 定用日期: 2022-01-18; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211175

基金项目: 中央高校基本科研业务费资助 [DUT20RC(5)007]

作者简介: 秦安然 (1996—), 女, 硕士生, E-mail: anranran@mail.dlut.edu.cn. 联系人: 乔文强 (1975—), 男, 教授, E-mail: wqiao@dlut.edu.cn.

用其可溶性中间体聚酰胺酸 (PAA) 加工成型, 然后再经热亚胺化获得 PI 制品, 大大限制了其应用。同时, 已商业化的传统芳香族 PI 由于分子结构的共轭效应以及分子链内和分子链间易形成电荷转移络合物 (CTC), 所以其薄膜的颜色深、光学透明性差, 难以满足光伏发电、柔性显示等领域的应用要求^[3-4]。通过合理的分子结构设计, 在 PI 分子结构中引入脂环结构、非对称结构、大体积侧基等来改善 PI 的溶解性和提升 PI 薄膜的光学透明性, 已成为 PI 领域的研究热点。

改善 PI 溶解性和透明度的分子结构设计策略主要是在主链中引入脂环或脂肪族结构^[5-7]、柔性基团^[8]、含氟基团^[9-10]、非共平面结构单元^[11-12]、不对称结构单元^[13-16]和大体积侧基^[17-19]等。HASEGAWA 等^[7]采用脂环族二酐 1*S*,2*S*,4*R*,5*R*-环己烷四甲酸二酐 (H'-PMDA) 代替芳香族均苯四甲酸二酐 (PMDA) 与二胺 4,4'-二氨基二苯醚 (ODA) 反应制备了玻璃化转变温度 (T_g) 较高的无色透明 PI 薄膜, 其在 400 nm 处的透过率达 76%, 截止波长 < 300 nm, 光学透明性远优于由 PMDA 和 ODA 制备的 PI 膜。TAO 等^[10]制备了两种多三氟甲基取代的芳香族二胺单体 1,1-双[4-(4'-氨基-2'-三氟甲基苯氧基)-苯基]-1-(3"-三氟甲基苯基)-2,2,2-三氟乙烷 (12FDA) 和 1,1-双[4-(4'-氨基-2'-三氟甲基苯氧基)苯基]-1-[3",5"-双(三氟甲基)苯基]-2,2,2-三氟乙烷 (15FDA), 其中由 15FDA 与 4,4'-(六氟异丙基)二酞酸酐 (6FDA) 反应制得的 PI 薄膜具有优异的光学透明性, 截止波长约为 300 nm, 450 nm 处透过率达 97%。无色透明 PI 薄膜的制备很大程度上依赖于新单体的设计与合成, 虽有诸多研究者进行了各类单体的合成, 但合成步骤繁琐、制备成本高^[4], 不利于工业化应用。间苯二甲胺 (MXDA) 是一种带有芳香环的脂肪族二胺, 可应用于透明尼龙材料的制备^[20-21]。MXDA 兼具芳香胺和脂肪胺的特点, 其耐热性高于脂肪族多胺; 同时, MXDA 是间位结构, 由其所形成的聚合物主链的对称性差且有可以自由旋转的单键, 导致分子链间距离增大且使分子链的柔性增加, 从而使分子间的电荷转移减弱; 另外, 亚甲基将胺基和苯环分隔开, 降低了分子链的共轭性, 使分子内的电荷转移减弱^[22-23]。所以, MXDA 可以在保证耐热性的同时提高材料的光学透明性。然而, 与芳香族二胺和二酐之间的缩聚不同, 由 MXDA 制备 PI 相对比较困难, 采用传统的“两步法”将 MXDA 与二酐混合后, 溶液会逐渐变成悬浮液形成盐, 长时间搅拌下虽会形成透明 PAA 溶液, 但由于 MXDA 中与烷基相连的

氨基碱性较大, 易与 PAA 中的羧基反应形成盐, 阻碍高相对分子质量聚合物的形成及薄膜的加工成型^[24]。为了改善上述问题, 可以采用“一步法”在酚类高沸点溶剂中由二胺、二酐单体直接进行聚合反应, 同时高温可以促进盐的分解^[4], 在一定程度上解决了成盐问题, 可制得高相对分子质量的 PI。

综上所述, 本文拟将 MXDA 分别与 4,4'-氧双邻苯二甲酸酐 (ODPA)、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐 (BTDA)、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐 (BPDA)、6FDA 和 4,4'-(4,4'-异亚丙基二苯氧基)双(邻苯二甲酸酐) (BPADA) 在间甲酚中采用“高温一步法”进行聚合反应来制备 5 种 PI, 建立基于 MXDA 单体的 PI 的合成方法, 研究脂肪族和非对称结构的 MXDA 二胺单体对 PI 性能的影响, 旨在合成光学性能优异的 PI 薄膜。本研究可为基于 MXDA 二胺单体的 PI 材料的设计与合成提供借鉴。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

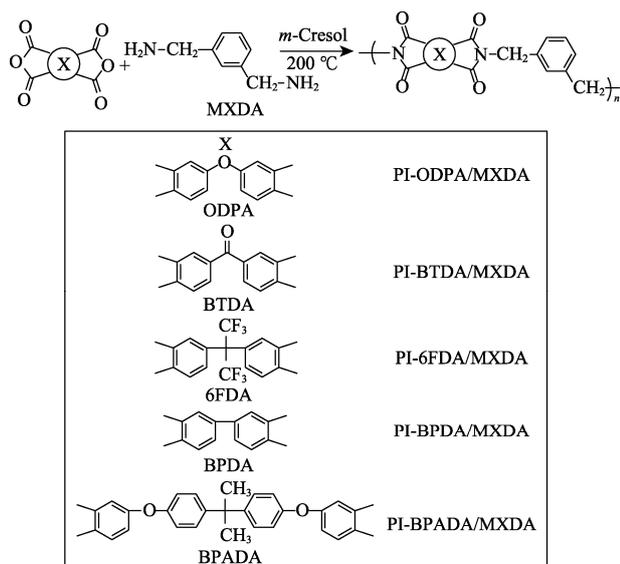
MXDA (质量分数 99%), 鞍山七彩化学股份有限公司; ODPA、BTDA、BPDA、6FDA、BPADA、间甲酚 (质量分数均为 98%), 异唑啉 (质量分数为 97%), 安徽泽升科技有限公司, 二酐单体使用前经升华或乙酸酐重结晶, 并在 120 °C 下真空干燥 24 h; *N,N*-二甲基乙酰胺 (DMAc)、*N*-甲基吡咯烷酮 (NMP)、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF), 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司, 使用前用 400 °C 马弗炉除水的 3A 分子筛干燥 48 h; 甲醇、无水乙醇、乙酸乙酯、正丁醇、四氢呋喃、四氯化碳等溶剂, 分析纯, 均直接使用, 天津市光复精细化工研究所。

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 上海力辰邦西仪器科技有限公司; NXB-63 高精度数显恒温平台, 深圳帆与航电子科技有限公司; Varian DLG400 核磁共振波谱仪, 美国 Varian 公司; IRAffinity-1S 型傅里叶变换红外光谱仪、Solidspec-3700 型紫外-可见-近红外光谱仪, 日本 Shimadzu 公司; Q20 型差示扫描量热仪、Q850 型动态力学分析仪、Q500 型热失重分析仪, 美国 TA 仪器公司; 1.07 mm 直径乌氏黏度计 (毛细管内径 1.07 mm), 江苏哲晶玻璃仪器厂; Instron 5567A 型电子万能材料试验机, 美国 Instron 公司。

1.2 制备方法

1.2.1 PI 的合成

MXDA 与 5 种二酐单体通过“高温一步法”合成 PI, 反应路线及聚合物的分子结构如下所示:



以 PI-6FDA/MXDA 的合成为例, 具体过程如下: 在室温 (20~25 °C) 和 N₂ 氛围下, 将 16 mL 间甲酚加入到 50 mL 干燥的 Schlenk 反应管中, 再加入 5 mmol (0.68 g) MXDA, 搅拌至完全溶解, 然后依次加入 5 mmol (2.22 g) 6FDA 和 8 滴催化剂异喹啉, 配制成固含量为 15% 的反应液; 将反应管密封保持 N₂ 氛围, 搅拌下由室温升温至 200 °C 反应 14 h 后停止加热, 保持搅拌让其自行冷却至室温; 随后将聚合物溶液缓慢倒入 250 mL 剧烈搅拌的甲醇中, 得到白色纤维状沉淀。将 PI 产物用甲醇洗涤 3 次, 然后用无水乙醇在索氏提取器中索提 24 h 后真空烘箱干燥 (60 °C/12 h、70 °C/1 h、80 °C/1 h、90 °C/1 h、100 °C/6 h)。产率 93%; ¹HNMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄), δ: 7.92 (d, *J*=8.2 Hz, 2H), 7.84 (s, 2H), 7.76 (d, *J*=8.2 Hz, 2H), 7.52 (s, 1H), 7.35 (b, 3H), 4.85 (s, 4H); FTIR (v/cm⁻¹): 1771 (C=O 键的不对称伸缩振动), 1704 (C=O 键的对称伸缩振动), 1380 (C—N 键的对称伸缩振动), 725 (C=O 键的弯曲振动)。

其他聚合物的制备按照与上述类似的方法进行, 相应聚合物的产率、¹HNMR 及 FTIR 光谱数据如下:

PI-ODPA/MXDA: 产率 97%; ¹HNMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄), δ: 7.89 (d, *J*=8.2 Hz, 2H), 7.47 (s, 1H), 7.46 (d, 2H), 7.40 (m, *J*=8.2 Hz, 2H), 7.32 (b, 3H), 4.83 (s, 4H); FTIR (v/cm⁻¹): 1773 (C=O 键的不对称伸缩振动), 1705 (C=O 键的对称伸缩振动), 1380 (C—N 键的对称伸缩振动), 723 (C=O 键的弯曲振动)。

PI-BTDA/MXDA: 产率 96%; ¹HNMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄), δ: 8.19 (s, 2H), 8.14 (d, *J*=8.8 Hz, 2H), 8.00 (d, *J*=7.48 Hz, 2H), 7.51 (s, 1H), 7.35 (b, 3H), 4.89 (s, 4H); FTIR (v/cm⁻¹): 1773 (C=O 键的不对称伸缩振动), 1705 (C=O 键的对称伸缩振动), 1379 (C—N 键的对称伸缩振动), 725 (C=O 键的弯曲振动)。

PI-BPDA/MXDA: 产率 93%; ¹HNMR 未测试;

FTIR (v/cm⁻¹): 1771 (C=O 键的不对称伸缩振动), 1705 (C=O 键的对称伸缩振动), 1381 (C—N 键的对称伸缩振动), 723 (C=O 键的弯曲振动)。

PI-BPADA/MXDA: 产率 92%; ¹HNMR (400 MHz, C₂D₂Cl₄), δ: 7.79 (d, *J*=8.5 Hz, 2H), 7.45 (s, 1H), 7.35~7.30 (b, 11H), 7.05 (d, 4H), 4.79 (s, 4H), 1.75 (s, 6H); FTIR (v/cm⁻¹): 1776 (C=O 键的不对称伸缩振动), 1706 (C=O 键的对称伸缩振动), 1379 (C—N 键的对称伸缩振动), 724 (C=O 键的弯曲振动)。

1.2.2 PAA 的制备

PAA 的制备以 PAA-6FDA/MXDA 的合成为例, 具体过程如下: 0 °C、N₂ 氛围下, 将 17 mL DMAc 加入到 50 mL 三口瓶中, 再加入 5 mmol (0.68 g) MXDA 并搅拌至溶液澄清透明; 随后加入 5 mmol (2.22 g) 6FDA, 溶液先变为白色然后逐渐变为无色透明, 继续搅拌 24 h 得到固含量 15% 的透明 PAA 溶液。根据不同的聚合物选择最合适的沉淀剂 (甲醇、无水乙醇、乙酸乙酯或正丁醇) 进行沉淀, 室温静置 12 h 后过滤, 60 °C 真空干燥 8 h, 得白色固体粉末。其余 PAA 的制备方法与上述方法相同。

1.2.3 PI 薄膜的制备

以 PI-6FDA/MXDA 薄膜的制备为例, 具体步骤如下: 将 0.10 g 聚合物加入到 2 mL 间甲酚中 (固含量控制在 5%), 在 110 °C 下加热溶解得到澄清透明溶液。将 1.5 mL 溶液均匀涂覆到 60 mm × 60 mm 的玻璃板上, 敞开空气条件下在恒温加热板上程序升温去除溶剂 (60 °C/12 h、80 °C/1 h、100 °C/1 h、120 °C/1 h、150 °C/1 h、180 °C/1 h), 随后自然冷却至室温, 将玻璃板放入 40 °C 温水中剥离 PI 薄膜。测试得到 PI 薄膜的膜厚介于 20~25 μm 之间。

1.3 性能测试与表征方法

采用核磁共振波谱仪分析聚合物的 ¹HNMR 谱图。采用 FTIR 分析样品的红外谱图, 测试条件: 波数范围为 4000~400 cm⁻¹, 粉末样品采用透射法测试, 薄膜样品使用全反射 ATR 模式进行测试。采用紫外-可见-近红外光谱仪测试 PI 薄膜的透光率, 扫描范围为 300~800 nm, 扫描间隔为 1 nm。采用差示扫描量热仪 (DSC) 测试 PI 薄膜的 T_g, 测试气氛为 N₂, 测试温度范围为 40~400 °C, 升温速率为 10 °C/min。采用动态力学分析仪 (DMA) 测试 PI 薄膜的动态力学性能, 测试频率为 1 Hz, 测试温度范围为 30~400 °C, 升温速率为 3 °C/min。采用热失重分析仪 (TGA) 分析 PI 的热稳定性, 测试气氛为 N₂, 测试温度范围为 30~900 °C, 升温速率为 20 °C/min; 采用乌氏黏度计在 30 °C 恒温水浴中测定 PI 薄膜的特性黏数 ([η]), 溶剂为间甲酚, 溶液质量浓度为

0.5 g/dL。溶解性测试是将 10 mg PI 薄膜装入盛有含 1 mL 溶剂的试管中,分别在室温或加热条件下观察其溶解情况。采用电子万能材料试验机表征机械性能,拉伸载荷 100 N,拉伸速度 5 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 PI 的合成与表征

“两步法”是合成 PI 的传统方法,即由等物质的量的二酐单体和二胺单体在极性非质子溶剂中反应,首先生成可溶性的 PAA 溶液,随后经热亚胺化或化学亚胺化脱水闭环制得 PI^[24]。但“两步法”反应时间长,过程较繁琐,同时由于 MXDA 为含芳香环的脂肪族二胺,碱性比纯芳香族二胺强,在与二酐反应过程中易生成盐而难以获得高相对分子质量的 PAA。尝试 *N*-甲硅烷基化方法^[25]、添加冰乙酸^[26]等“两步法”,但均无法得到高相对分子质量的聚合物。“一步法”合成方法简单,成本低,同时反应过程中即使生成了盐,也会在高温条件下重新分解成酸和胺继续参与反应形成高相对分子质量 PI。因此,采用如 1.2.1 节所示的“一步法”制备基于 MXDA 的 PI。

为了分析“一步法”所制备 PI 的亚胺化是否完善,在低温下制备出相应的 PAA,对比分析了 PAA 与 PI 的 FTIR 谱图,每对 PAA/PI 都有相似的结果,以 PAA-6FDA/MXDA 和 PI-6FDA/MXDA 为例,图 1 为二者的 FTIR 谱图。

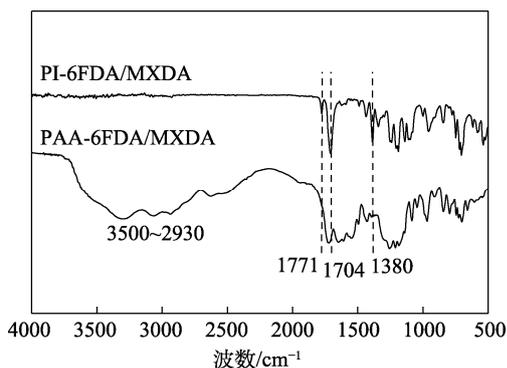


图 1 PAA-6FDA/MXDA 和 PI-6FDA/MXDA 的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectra of PAA-6FDA/MXDA and PI-6FDA/MXDA

由图 1 可见,在 PAA 谱图中,3500~2930 cm⁻¹ 处的吸收峰为—COOH 和—NH 的特征峰,1548 cm⁻¹ 为 C—NH 键的特征吸收峰;PI 中酰亚胺环上 C=O 键的对称与不对称伸缩振动吸收峰位于 1704 和 1771 cm⁻¹, C—N 键的伸缩振动在 1380 cm⁻¹ 附近。

经 FTIR 谱图对比可以明显看出,PI-6FDA/MXDA 谱图中 3500~2930 和 1548 cm⁻¹ 处的振动峰消失,在 1704、

1771 和 1380 cm⁻¹ 处有新的酰亚胺特征峰出现,表明反应酰亚胺化完全,PI 结构正确。

以 C₂D₂Cl₄ 作为氘代试剂,测定了可溶 PI 的 ¹HNMR 谱图。以 PI-6FDA/MXDA 为例,图 2 为其 ¹HNMR 谱图。

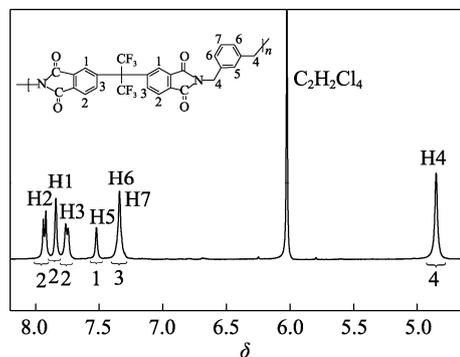


图 2 PI-6FDA/MXDA 的 ¹HNMR 谱图
Fig. 2 ¹HNMR spectrum of PI-6FDA/MXDA

由图 2 可以看出,聚合物 PI-6FDA/MXDA 分子结构中的氢原子均与其特征振动峰一一对应且满足分子结构中的比例关系,进一步表明其分子结构的正确性。

表 1 为采用乌氏黏度计测定的 PI 聚合物的特性黏数。

表 1 MXDA 系列 PI 的特性黏数
Table 1 Inherent viscosity number of MXDA series polyimides

PI 样品	$[\eta]/(\text{dL/g})$
PI-ODPA/MXDA	0.93
PI-BTDA/MXDA	0.36
PI-6FDA/MXDA	0.51
PI-BPDA/MXDA	1.44
PI-BPADA/MXDA	0.50

由表 1 可知,不同的二酐所得到的聚合物的特性黏数不同,在 0.36~1.44 dL/g 之间,最高的为 PI-BPDA/MXDA,可达 1.44 dL/g,主要归因于 BPDA 高的反应活性,其酸酐基团中羰基碳原子易受到亲核进攻,酰化速率高^[4]。并且所有 PI 均具有良好的成膜性,表明聚合物具有较高的相对分子质量。

2.2 PI 的溶解性

表 2 为 PI 在常见有机溶剂中的溶解性。由表 2 可以发现,PI 的溶解性随着单体的柔顺性增大而提高,分子的刚性和平面性越强,其溶解性越差。如 PI-BPADA/MXDA 溶解性最好,所选溶剂均可将其溶解,因为其主链为非共平面扭曲结构,降低了聚合物主链堆积密度和 CTC 作用,有利于小分子溶剂的渗入,从而提高了聚合物的溶解性;此外,柔性醚键阻断了 PI 主链的共轭效应,降低分子链的刚性和分子链间的相互作用力,也有助于溶解性的提

高^[27]。而 PI-BPDA/MXDA 在间甲酚中加热才能溶解, 所以, 可选择扭曲非共平面含芳香环分子链结构的单体来制备溶解性好且耐高温的 PI。

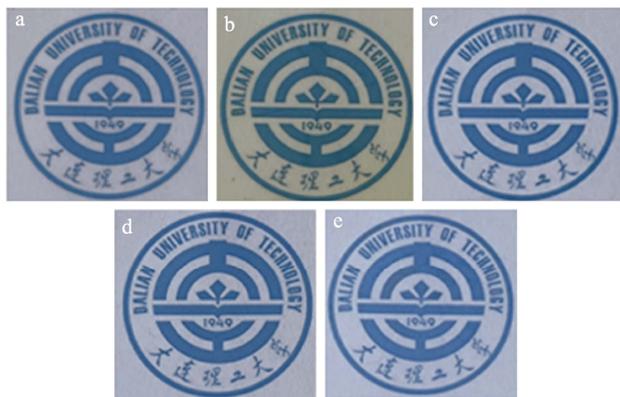
表 2 PI 的溶解性
Table 2 Solubility of polyimides

PI 样品	DMAc	NMP	C ₂ H ₂ Cl ₄	间甲酚
PI-ODPA/MXDA	-	-	++	+
PI-BTDA/MXDA	++	++	+	+
PI-6FDA/MXDA	++	++	++	++
PI-BPDA/MXDA	-	-	-	+
PI-BPADA/MXDA	++	++	++	++

注: -表示室温和加热均不溶解; +表示 110 °C 加热溶解; ++表示室温可溶。

2.3 PI 薄膜的光学性能

图 3 为溶液流延法制备的 PI 薄膜的照片, 由图 3 可以看出, 大部分薄膜呈浅色透明, 只有 PI-BTDA/MXDA 薄膜呈淡黄色。



a—PI-ODPA/MXDA; b—PI-BTDA/MXDA; c—PI-6FDA/MXDA; d—PI-BPDA/MXDA; e—PI-BPADA/MXDA

图 3 PI 薄膜的照片

Fig. 3 Photos of polyimide films

图 4 为 PI 薄膜的 UV-Vis 透过率谱图, 相应数据列于表 3 中。

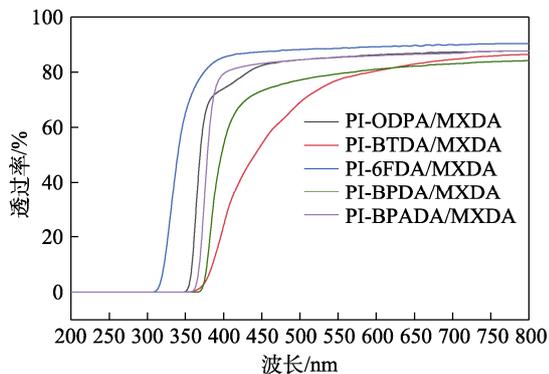


图 4 PI 薄膜的 UV-Vis 透过率谱图

Fig. 4 UV-Vis transmittance spectra of polyimide films

表 3 PI 薄膜的 UV-Vis 透过率数据

Table 3 UV-Vis transmittance spectra data of polyimide films

PI 样品	$\lambda_{\text{cutoff}}/\text{nm}$	$\lambda_{80\%}/\text{nm}$	$T_{400}/\%$	$T_{500}/\%$	膜厚/ μm
PI-ODPA/MXDA	348	432	74	85	20
PI-BTDA/MXDA	353	592	24	69	22
PI-6FDA/MXDA	308	375	85	88	24
PI-BPDA/MXDA	367	569	54	77	20
PI-BPADA/MXDA	357	403	79	85	25

从图 4 和表 3 可以看出, PI 膜的截止波长 (λ_{cutoff}) 介于 308~367 nm 之间, 透过率 80% 时的波长 ($\lambda_{80\%}$) 在 375~592 nm 之间, 在 400 nm 处, PI 薄膜的透过率 (T_{400}) 在 24%~85% 之间, 在 500 nm 处, 透过率 (T_{500}) 可达 69%~88%。其中, PI-BTDA/MXDA 薄膜透过率相对较低, 这与分子中 CTC 的形成有关, 二胺单体所形成的结构单元的供电子能力越强或二酐单体所形成的结构单元的吸电子能力越强, 越容易在 PI 分子中形成 CTC, 从而使 PI 薄膜的颜色越深, 透明性越差。对 PI-BTDA/MXDA 来说, 由于分子结构含强吸电子基 (C=O), 因此其透明性较差。PI-ODPA/MXDA 和 PI-BPADA/MXDA 薄膜好的光学透明性主要与结构单元中醚键阻断分子链内 CTC 有关。传统的商业化芳香族 PI 薄膜, 如 Kapton 薄膜截止波长 443 nm, 具有从深黄色到深棕色的强烈着色, 光学透射率差^[4]; 近年来, 有许多研究者无色透明 PI 薄膜领域取得了进展, XU 等^[28]同时采用脂环族二酐单体环丁烷四甲酸二酐 (CBDA) 和含氟二胺单体 2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基苯基醚 (6FODA) 制备透明 PI 薄膜, 其截止波长为 309 nm, 500 nm 处的透过率为 85%; 丁孟贤^[4]报道了由 6FDA 和 2,2'-二(三氟甲基)二氨基联苯 (TFDB) 制得的无色含氟 PI 薄膜, 透过率为 80% 时的波长为 410 nm 以及由二酐 6,6'-[(全氟-1,4-亚苯基)双(氧)]双(4,5,7-三氟异苯并呋喃-1,3-二酮) (10FEDA) 和二胺 2,4,5,6-四氟苯-1,3-二胺 (4FMPD) 制得的全氟代 PI, 其薄膜透过率 80% 时的波长为 580 nm。相比而言, 本文制备的 PI-6FDA/MXDA 无色透明薄膜截止波长为 308 nm, 在 500 nm 处的透过率高达 88%, 透过率 80% 时的波长为 375 nm, 这是由于氟原子的半径较小、电负性大, C—F 键极化率低且非常牢固, 可以阻碍共轭, 抑制了 CTC 的形成; 含氟基团—CF₃ 自由体积较大, 能有效降低堆积密度, 增大分子间间距, 降低分子间相互作用, 从而提高聚合物的光学透明性^[29-30]; 另外, MXDA 单体中亚甲基和扭曲非共面结构的存在减小了分子链的堆积密度, 阻碍分子链间及分子链内电荷转移络合物的生成, 所以由其制备的 PI 薄膜的光学透明性更好。

2.4 PI 的热性能

对制备的 PI 的热性能进行了测试, 结果见图 5~7 及表 4。热分解温度是表征聚合物热稳定性的重要参数。

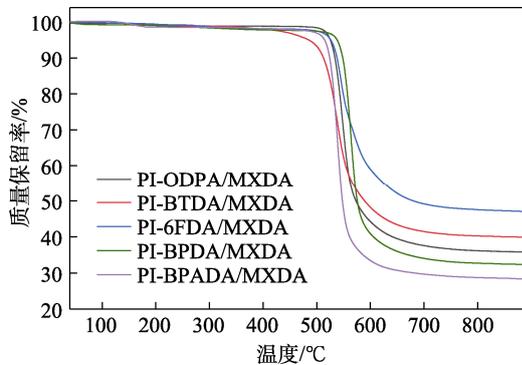


图 5 PI 的 TGA 曲线

Fig. 5 TGA curves of polyimides

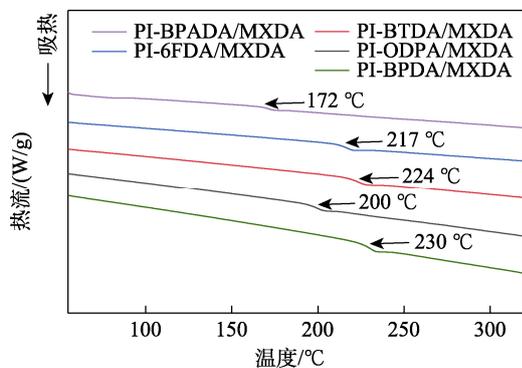


图 6 PI 的 DSC 曲线

Fig. 6 DSC curves of polyimides

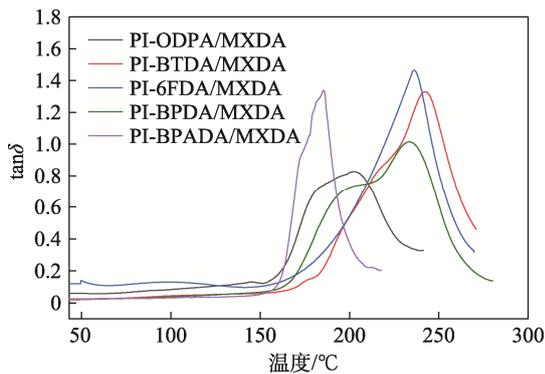


图 7 PI 的 DMA 曲线

Fig. 7 DMA curves of polyimides

表 4 PI 的热性能

Table 4 Thermal properties of polyimides

PI 样品	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_g^{(1)}/^{\circ}\text{C}$	$T_g^{(2)}/^{\circ}\text{C}$
PI-ODPA/MXDA	525	573	200	204
PI-BTDA/MXDA	485	589	224	243
PI-6FDA/MXDA	526	680	217	235
PI-BPDA/MXDA	538	576	230	231
PI-BPADA/MXDA	515	548	172	184

① DSC 测试; ②由 DMA 测试。

由图 5 和表 4 可知, PI 5% 的热失重温度 ($T_{5\%}$) 在 485~538 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 50% 的热失重温度 ($T_{50\%}$) 在 548~680 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 说明合成的 PI 都具有较好的热稳定性, 这主要归因于 PI 分子中的刚性芳环结构。 T_g 是表征聚合物耐热性能的另一指标。由图 6 和表 4 可知, DSC 测试的 T_g 在 172~230 $^{\circ}\text{C}$ 之间, 这些 PI 具有相同的二胺单元 MXDA, 因此, T_g 的高低主要取决于相应二酐结构的刚性和聚合物分子间的作用力, 其从高到低的顺序为 PI-BPDA/MXDA > PI-BTDA/MXDA > PI-6FDA/MXDA > PI-ODPA/MXDA > PI-BPADA/MXDA。PI-BPADA/MXDA 由于含有柔性醚键而具有最低的 T_g ; 相应地, PI-BPDA/MXDA 中联苯二酐呈棒状结构, 分子刚性较强, 可以提高 PI 的耐热性, T_g 最高。图 7 和表 4 给出了制备的 PI 由 DMA 测试的 T_g , 其在 184~243 $^{\circ}\text{C}$ 之间, DMA 测试的 T_g 比 DSC 测试的 T_g 要高, 这是因为, 两种测试方法的原理和测试条件不同, DMA 是根据模量, DSC 是根据热效应, 发生玻璃化转变时热效应变化不明显, 但是聚合物的模量却会呈现数量级的变化, 灵敏度更高; 另一方面, T_g 在一定程度上也是自由体积的体现, DMA 测试的是 PI 薄膜, 而 DSC 测试的是 PI 粉末, 在 PI 成膜过程中, 热处理会使分子链有一定的取向且排列更加紧密规整, 自由体积更小, 所以 DMA 测试 T_g 偏高。综上所述, PI 粉末和薄膜都具有良好的耐热性。

2.5 PI 的机械性能

所制备 PI 薄膜的力学性能如表 5 所示。

表 5 PI 薄膜的机械性能

Table 5 Mechanical properties of polyimide films

PI 样品	拉伸强度/MPa	杨氏模量/GPa	断裂伸长率/%
PI-ODPA/MXDA	67.7	2.1	4.3
PI-BTDA/MXDA	41.1	2.0	2.5
PI-6FDA/MXDA	73.4	2.0	5.2
PI-BPDA/MXDA	82.3	2.1	5.2
PI-BPADA/MXDA	85.3	1.7	8.7

由表 5 可见, PI 薄膜的拉伸强度、杨氏模量和断裂伸长率分别在 41.1~85.3 MPa、1.7~2.1 GPa 和 2.5%~8.7% 范围内, 表明所制得的 PI 具有良好的机械性能。在这些 PI 薄膜中, PI-BTDA/MXDA 的机械性能较差, 由表 1 可知, 该聚合物的特性黏数最低, 表明其相对分子质量最低, 这可能是其力学性能较差的原因。PI-6FDA/MXDA 和 PI-BPADA/MXDA 的特性黏数相近, 此时影响薄膜力学性能的主要因素是分子结构, PI-BPADA/MXDA 主链中含有柔性醚键, 增强了分子链的运动能力, 因此其断裂伸长

率较大;而 PI-6FDA/MXDA 中刚性苯环及两个酰亚胺环之间更短的距离使分子链刚性更强,杨氏模量更大,另外,分子中含有的一CF₃使分子链间距离更大,分子间作用力更小,堆积密度低,所以拉伸强度较低。

3 结论

本文以 MXDA 为关键单体,采用间甲酚一步法成功将带有芳香环的脂肪族二胺 MXDA 应用于 PI 的制备,并合成了 5 种 PI。通过 FTIR、¹HNMR、DSC、TGA、DMA、UV-Vis 表征了 PI 的结构与性能,测试了其溶解性。研究发现,5 种 PI 都具有良好的溶解性和优异的热稳定性,制备的薄膜具有良好的光学透明性,可用于对材料透明性有较高要求的领域,解决了 PI 类材料加工工艺复杂及薄膜透明性差的问题,同时,良好的机械性能也能够满足加工需要。其中,性能最佳的 PI-6FDA/MXDA 薄膜的截止波长为 308 nm,400 nm 处的透过率高达 85%,透过率 80%时的波长为 375 nm。本文制备的系列 PI 材料易于加工,综合性能优异。

参考文献:

- [1] GOUZMAN I, GROSSMAN E, VERKER R, *et al.* Advances in polyimide-based materials for space applications[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(18): 1807738.
- [2] HUA Q L, SUN J L, LIU H T, *et al.* Skin-inspired highly stretchable and conformable matrix networks for multifunctional sensing[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 244.
- [3] TAPASWI P K, HA C S. Recent trends on transparent colorless polyimides with balanced thermal and optical properties: Design and synthesis[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2019, 220(3): 1800313.
- [4] DING M X (丁孟贤). Polyimide: The relationship between chemistry, structure and performance and materials[M]. Beijing: Science Press (科学出版社), 2006.
- [5] VOLKSEN W, CHA H J, SANCHEZ M I, *et al.* Polyimides derived from nonaromatic monomers: Synthesis, characterization and potential applications[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 1996, 30(1/2/3): 61-69.
- [6] LIAW D J, HUANG C C, CHEN W H. Optically transparency and light color of novel highly organosoluble alicyclic polyimides with 4-*tert*-butylcyclohexyl group[J]. *Macromolecular Chemistry & Physics*, 2010, 207(4): 434-443.
- [7] HASEGAWA M, HIRANO D, FUJII M, *et al.* Solution-processable colorless polyimides derived from hydrogenated pyromellitic dianhydride with controlled steric structure[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2013, 51(3): 575-592.
- [8] FANG X Z, WANG Z, YANG Z H, *et al.* Novel polyimides derived from 2,3,3',4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride[J]. *Polymer*, 2003, 44(9): 2641-2646.
- [9] KIM S D, LEE S, HEO J, *et al.* Soluble polyimides with trifluoromethyl pendent groups[J]. *Polymer*, 2013, 54(21): 5648-5654.
- [10] TAO L M, YANG H X, LIU J G, *et al.* Synthesis and characterization of highly optical transparent and low dielectric constant fluorinated polyimides[J]. *Polymer*, 2009, 50(25): 6009-6018.
- [11] WANG C Y, LI G, JIANG J M. Synthesis and properties of fluorinated poly(ether ketone imide)s based on a new unsymmetrical and concoplanar diamine: 3,5-Dimethyl-4-(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy)-4'-aminobenzophenone[J]. *Polymer*, 2009, 50(7): 1709-1716.
- [12] LIAW D J, CHANG F C, LEUNG M K, *et al.* High thermal stability and rigid rod of novel organosoluble polyimides and polyamides based on bulky and noncoplanar naphthalene-biphenyldiamine[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(9): 4024-4029.
- [13] GUO X X, FANG J H, TANAKA K, *et al.* Synthesis and properties of novel sulfonated polyimides from 2,2'-bis(4-aminophenoxy)biphenyl-5,5'-disulfonic acid[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2004, 42(6): 1432-1440.
- [14] YANG C P, SU Y Y. Properties of organosoluble aromatic polyimides from 3'-trifluoromethyl-3,4'-oxydianiline[J]. *Polymer*, 2003, 44(20): 6311-6322.
- [15] MUSHTAQ N, CHEN G F, SIDRA L R, *et al.* Organosoluble and high T_g polyimides from asymmetric diamines containing *N*-amino and *N*-aminophenyl naphthalimide moieties[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(30): 25302-25310.
- [16] ZENG K, ZHOU S H, FAN H J, *et al.* Synthesis and characterization of highly organosoluble polyimides based on a new asymmetric dianhydride[J]. *Designed Monomers & Polymers*, 2012, 15(1): 53-62.
- [17] CHANG C W, YEN H J, HUANG K Y, *et al.* Novel organosoluble aromatic polyimides bearing pendant methoxy-substituted triphenylamine moieties: Synthesis, electrochromic, and gas separation properties[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2008, (46): 7937-7949.
- [18] WU Q, MA X R, ZHENG F, *et al.* Synthesis of highly transparent and heat-resistant polyimides containing bulky pendant moieties[J]. *Polymer International*, 2019, 68(6): 1186-1193.
- [19] WANG C Y, ZHAO X Y, LI G, *et al.* High solubility and optical transparency of novel polyimides containing 3,3',5,5'-tetramethyl pendant groups and 4-*tert*-butyltoluene moiety[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2009, 94(9): 1526-1532.
- [20] SHEN Y (沈雁), ZHAO J (赵军), ZHU L W (朱丽雯), *et al.* The qualitative and quantitative analysis of MXD6/PA66 and MXD6/PA6 blends[J]. *Shanghai Chemical Industry (上海化工)*, 2015, 40(2): 11-14.
- [21] TANG W J (唐伟家), WU F (吴汾), LI M Y (李茂彦), *et al.* Nylon nanocomposite material and its application in packaging[J]. *Plastics Packaging (塑料包装)*, 2008, (2): 75-81, 87.
- [22] KOHEI G, AKIIKE T, INOUE Y, *et al.* Polymer design for thermally stable polyimides with low dielectric constant[J]. *Macromolecular Symposia*, 2003, 199(1): 321-332.
- [23] YU H C, KUMAR S V, SONG Y K, *et al.* Nanoporous thin films of fully alicyclic polyimides[J]. *Macromolecular Research*, 2011, 19(12): 1272-1277.
- [24] LIU J G (刘金刚), HE M H (何民辉), WANG F S (王佛松), *et al.* Alicyclic polyimides and the application in liquid crystal alignment films[J]. *Polymer Bulletin (高分子通报)*, 2001, (3): 1-8.
- [25] WATANABE Y, SAKAI Y, SHIBASAKI Y, *et al.* Synthesis of wholly alicyclic polyimides from *n*-silylated alicyclic diamines and alicyclic dianhydrides[J]. *Macromolecules*, 2002, 35(6): 2277-2281.
- [26] OGURA T, UEDA M. Facile synthesis of semiaromatic poly(amic acid)s from *trans*-1,4-cyclohexanediamine and aromatic tetracarboxylic dianhydrides[J]. *Macromolecules*, 2007, 40(10): 3527-3529.
- [27] YAO D H, YANG Y, DENG Y H, *et al.* Flexible polyimides through one-pot synthesis as water-soluble binders for silicon anodes in lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 22(379): 26-32.
- [28] XU W H, MA X R, SU Y H, *et al.* Synthesis of highly transparent and thermally stable copolyimide with fluorine-containing dianhydride and alicyclic dianhydride[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(17): 48603.
- [29] WU A X, DRAYTON J A, RODRIGUEZ K M, *et al.* Influence of aliphatic and aromatic fluorine groups on gas permeability and morphology of fluorinated polyimide films[J]. *Macromolecules*, 2020, 53(13): 5085-5095.
- [30] WANG Z Q, ZHANG M Y, HAN E L, *et al.* Structure-property relationship of low dielectric constant polyimide fibers containing fluorine groups[J]. *Polymer*, 2020, (206): 122884.