

功能材料

基于酚酞结构高可溶性聚酰亚胺的合成与性能

蔡华娟, 耿凯, 汪称意*, 李坚, 任强

(常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 以百里香酚酞、对氟硝基苯为起始原料, 通过芳香亲核取代和氧化还原反应得到新型芳香二胺单体 5,5'-二异丙基-4,4'-二氨基苯氧基-2,2'-二甲基酚酞。该二胺单体分别与 3,3',4,4'-二苯醚四甲酸二酐、3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二酐和 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐以一步法高温缩聚制得了一系列同时含酚酞 Cardo 结构及异丙基和甲基侧基的高可溶性聚酰亚胺 (PI-1、PI-2 和 PI-3)。该系列聚酰亚胺具有优异的溶解性, 室温下不仅可溶于高沸点溶剂 *N*-甲基吡咯烷酮、*N,N*-二甲基乙酰胺、*N,N*-二甲基甲酰胺、二甲基亚砜, 而且能溶于低沸点溶剂氯仿, 二氯甲烷和四氢呋喃, 可通过其溶液浇铸制得一系列高性能聚酰亚胺薄膜。所制聚酰亚胺薄膜具有较高的光学透明性, 截断波长在 324~365 nm 之间, 450 nm 的透过率在 56%~78% 之间。该系列薄膜玻璃化转变温度在 266~289 °C 之间, 在 N₂ 和 O₂ 下 10% 热失重温度均 ≥432 °C。其拉伸强度在 77~95 MPa 之间, 断裂伸长率在 9.1%~13.0% 之间, 1 MHz 下介电常数为 2.79~3.01 F/m, 表现出良好的力学性能和介电性能。

关键词: 聚酰亚胺; 酚酞; 烷基; 溶解性; 介电性能; 功能材料

中图分类号: TQ323.7

文献标识码: A

文章编号: 1003-5214 (2023) 06-1287-07

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



Synthesis and properties of highly soluble polyimides containing phenolphthalein structure

CAI Huajuan, GENG Kai, WANG Chenyi*, LI Jian, REN Qiang

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China)

Abstract: A series of high soluble polyimides containing both phenolphthalein Cardo structure and isopropyl and methyl side groups (PI-1, PI-2 and PI-3) were prepared by one step high temperature condensation polymerization of diamine monomer 5,5'-diisopropyl-4,4'-diaminophenoxy-2,2'-dimethylphenolphthalein, newly synthesized from thymolphthalein and 4-fluoronitrobenzene through aromatic nucleophilic substitution and oxidation-reduction reaction, and three commoditized aromatic dianhydrides (4,4'-oxydiphthalic anhydride, 4,4'-arbyldiphthalic anhydride and 4,4'-biphthalic anhydride). The polyimides obtained exhibited excellent solubility were in both high boiling point solvents, such as *N*-methylpyrrolidone, *N,N*-dimethylacetamide, *N,N*-dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, and low boiling solvents chloroform, dichloromethane and tetrahydrofuran. A series of high-performance polyimide membranes, prepared from the polyimides *via* solution casting method, displayed better optical transparency with cutoff wavelengths in the range of 324~365 nm and transmittance of 56%~78% at the wavelength of 450 nm. Furthermore, The glass transition temperature of the polyimide membranes was 266~289 °C, and the temperatures of 10% mass loss were ≥432 °C in both N₂ and O₂. Meanwhile, these polyimides exhibited good mechanical and dielectric properties, with the tensile strength and elongation at break ranging 77~95 MPa and 9.1%~13.0% respectively, and the dielectric constants of 2.79 ~ 3.01 F/m at 1 MHz.

Key words: polyimides; phenolphthalein; alkyl; solubility; dielectric properties; functional materials

收稿日期: 2022-09-17; 定用日期: 2022-12-01; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220856

基金项目: 江苏省重点研发计划 (BE2022102); 江苏省高校基础科学研究重大项目 (22KJA430002)

作者简介: 蔡华娟 (1994—), 女, 硕士生, E-mail: 1174491583@qq.com。联系人: 汪称意 (1981—), 男, 教授, E-mail: wangcy@cczu.edu。

聚酰亚胺是一种含有五元酰亚胺环结构的特种高性能聚合物材料^[1-5], 具有优异的化学稳定性、耐热性、机械性能、介电性能等, 已广泛应用在航天航空、微电子、光电子、汽车、化工分离、医疗器械等领域^[6-10]。但常规聚酰亚胺由于芳香主链的刚性和结构上的规整性通常存在难熔难溶问题^[11], 导致其难以直接加工成膜等。另外, 芳香族聚酰亚胺高的芳香共轭性易形成分子链内电荷络合转移作用 (CTC), 导致其薄膜通常呈金黄色或深棕色^[12], 较深的颜色影响了其光学性能以及在光学领域中的应用^[13]。

常见的改性方法 (如引入氟元素、杂环、脂肪环、烷基、大侧基等) 可以改善聚酰亚胺的溶解性、光学和介电等性能^[3,14-15]。在聚酰亚胺分子链中引入三氟甲基、大侧基结构等可以有效增加聚酰亚胺分子链间距, 降低分子链内 CTC, 改善其溶解成膜性和光学透明性^[16-18]。但缺少从分子链立体结构的角上改性聚酰亚胺的研究。非共平面、非共平面扭曲结构的双官能团单体的设计合成通常存在较大挑战, 合成工艺较复杂, 并且成本较高, 不利于实际应用。为更好地满足现代高科技领域快速发展对高性能聚酰亚胺膜材料的需求, 开发、制备简单并具有优异溶解性、成膜性和高透明的聚酰亚胺膜具有重要意义。

本研究拟从分子结构出发, 以较廉价易得的百里香酚酞和对氟硝基苯为原料, 通过两步有机反应来合成一种同时含酚酞结构、甲基和大侧基异丙基的新型二胺单体, 并将其与 3 种芳香二酐单体缩聚制成一系列高可溶性聚酰亚胺, 对其结构和性能进行系统研究。扭曲、非共面酚酞 Cardo 结构、异丙基和甲基的同时引入预期能够有效改善聚酰亚胺的综合性能, 有望应用在光学和微电子领域, 并有效改善聚酰亚胺的加工性能, 简化其加工程序。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

百里香酚酞 (质量分数 99%)、对氟硝基苯 (质量分数 99%)、*N*-甲基吡咯烷酮 (NMP, AR)、间甲酚 (GC, 质量分数 99%)、异喹啉 (LR, 质量分数 97%), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; *N,N*-二甲基乙酰胺 (DMAc)、二氯甲烷 (CH_2Cl_2)、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF, 质量分数 99%)、四氢呋喃 (THF)、碳酸钾、二甲基亚砷 (DMSO), AR, 上海凌峰化学试剂有限公司; 水合肼 (质量分数 50%)、三氯甲烷 (CHCl_3 , 质量分数 99%)、无水乙醇 (质量分数 99%), 国药集团化学试剂有限公司; 钯炭

(Pd/C) 催化剂 (Pd 质量分数 40%), 陕西开达化工有限责任公司; 3,3',4,4'-二苯醚四甲酸二酐 (ODPA, 质量分数 99%)、3,3',4,4'-二苯酮四羧酸二酐 (BTDA, 质量分数 99%)、3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐 (BPDA, 质量分数 99%), 常州市阳光药业有限公司。

DMX-400 型核磁共振波谱仪, 德国 Bruker 公司; Nicolet iS 50 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; Waters 1515 型凝胶渗透色谱仪, 美国 Waters 公司; 乌氏黏度计 (内径为 0.59 mm), 上海颀高仪器有限公司; D/max 2500/PC 型 X 射线衍射仪, 日本理学株式会社; AGS-500ND 型万能试验机, 日本岛津公司; TH2826 型 LCR 数字电桥, 中国常州同惠电子股份有限公司; TGA7 型热重差示扫描量热分析仪、Pyris8500 型差示扫描热分析仪, 美国 Perkin Elmer 仪器有限公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 单体的合成

将百里香酚酞 (21.527 g, 0.050 mol)、对氟硝基苯 (14.110 g, 0.100 mol)、无水碳酸钾 (13.820 g, 0.100 mol)、80 mL DMAc 分别加入 250 mL 配有回流冷凝管的三口圆底烧瓶中混合, 升温至 100 °C 在 N_2 保护下搅拌 3 h, 待其充分溶解后将温度继续升至 150 °C, 随后保持回流反应 6~8 h。待反应结束后, 将反应混合液倒入自来水中进行沉降, 过滤出固体并用热的无水乙醇洗涤后置于 60 °C 下干燥 12 h 后, 用 $V(\text{DMAc}) : V(\text{无水乙醇}) = 3 : 1$ 的混合溶剂在 80 °C 下重结晶, 得到淡黄色含酚酞及异丙基、甲基结构的中间体二硝基化合物 5,5'-二异丙基-4,4'-二硝基苯氧基-2,2'-二甲基酚酞 (I), 产率为 80%, 熔点为 92 °C。称取硝基化合物 I (8.000 g, 0.012 mmol) 和 0.40 g Pd/C 催化剂, 加入 90 mL 无水乙醇, 分 3 次加入 6 mL 水合肼, 每次间隔 0.5 h, 然后在 N_2 保护下于 90 °C 下回流 8 h。反应结束后, 过滤除去 Pd/C 催化剂, 得到二胺单体溶液后避光静置, 析出目标二胺单体 5,5'-二异丙基-4,4'-二氨基苯氧基-2,2'-二甲基酚酞 (II), 产率为 88%, 熔点为 91 °C。合成路线如图 1 所示。

1.2.2 聚酰亚胺的合成与其薄膜的制备

1.2.2.1 聚酰亚胺的合成

以 PI-1 的合成作为例。在 N_2 保护的 100 mL 配有回流冷凝管和分水器的三口烧瓶中依次加入二胺单体 II (1.200 g, 1.958 mmol)、ODPA (0.607 g, 1.958 mmol) 和 12 mL 间甲酚, 搅拌成均质溶液后加入 5~6 滴异喹啉 (作为催化剂), 并升温至 190 °C 继续反应 4~6 h 直至溶液呈黏稠状。反应结束后, 将反应溶液倒入无水乙醇中搅拌, 得到纤维状聚合

物, 命名为 PI-1, 产率为 98%。用无水乙醇浸泡两次, 每次 1 h, 再用开水浸泡 1 h 后抽滤出固体在 80 °C 下干燥 12 h 以除去水和其他溶剂。其合成路线如

图 2 所示, 将 ODPDA 换成 BTDA 和 BPDA, 以相同方法合成聚合物 PI-2 和 PI-3。

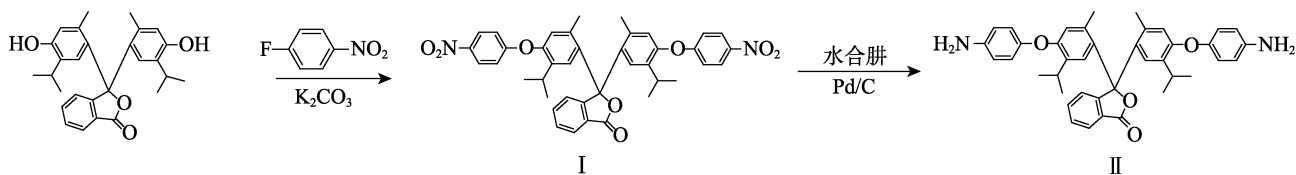


图 1 硝基化合物 (I) 和二胺单体 (II) 的合成示意图

Fig. 1 Schematic diagram of synthesis of nitro compound (I) and diamine monomer (II)

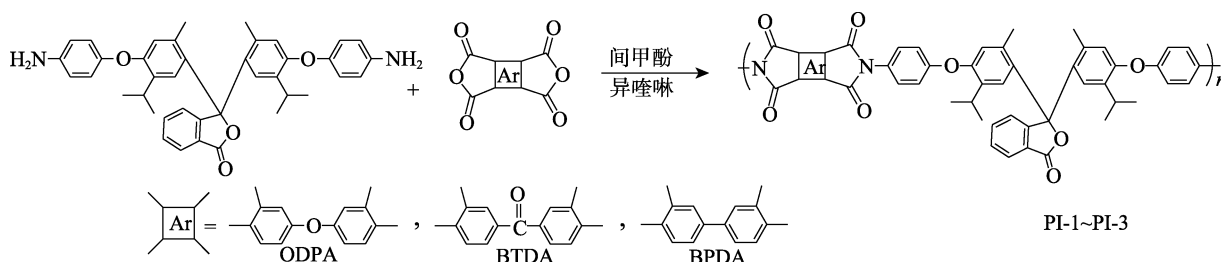


图 2 聚酰亚胺 PI-1~PI-3 的合成示意图

Fig. 2 Schematic diagram of synthesis of polyimides PI-1~PI-3

1.2.2.2 聚酰亚胺薄膜的制备

利用溶液浇铸成膜的方法制膜。取 0.6 g 聚合物溶于 15 mL DMAc 中, 将聚合物溶液用砂芯漏斗过滤后倒进 6 cm×6 cm×0.3 cm 的玻璃模具中, 在 80 °C 下干燥 12 h, 得到的聚酰亚胺薄膜用于 XRD、机械性能以及介电性能的测试。取 0.06 g 聚合物溶于 15 mL DMAc 中, 用相同方法制得的薄膜用于 UV-Vis 和 FTIR 光谱的测试。

1.3 结构表征与性能测试

¹HNMR 测试: 取 3~8 mg 聚合物以氘代二甲基亚砜 (DMSO-*d*₆) 或氘代氯仿 (CDCl₃) 为溶剂, 四甲基硅烷 (TMS) 为内标, 利用核磁共振波谱仪测试。

FTIR 测试: 采用傅里叶变换红外光谱仪对薄膜进行全反射测试, 扫描 16 次。

相对分子质量测试: 取 30 mg 聚合物溶于 6 mL DMF 中配成质量浓度为 5 g/L 的溶液, 用针式过滤器过滤 3~4 次, 用凝胶渗透色谱仪以分散性聚苯乙烯为标准样, 在流速为 1 mL/min 下进行测试。

聚合物的黏度测试: 取 500 mg 聚合物溶于 100 mL NMP 中配成质量浓度为 0.5 g/dL 的 NMP 溶液, 在 25 °C 恒温水槽中用乌氏黏度计测试。

凝聚态结构测试: 将聚合物薄膜剪成 2.5 cm×2.5 cm 的正方形样片并铺展在中部镂空的玻璃测试板上用 X 射线衍射仪扫描中部覆盖薄膜的部分, 射线源为铜靶, 扫描范围 2θ=5°~60°。

力学性能测试: 将聚合物薄膜裁剪成 5 cm×1 cm 的样条, 用万能试验机在拉伸载荷 5 kN, 拉伸速率

为 5 mm/min 的条件下测试, 同种聚合物薄膜测试 3 次取平均值。

介电性能测试: 将聚合物薄膜裁剪成 2.5 cm×2.5 cm 的正方形, 在薄膜的双面贴上直径不一样的同心圆铝膜, 用 LCR 数字电桥在常温下进行测试, 按式 (1) 计算介电常数:

$$K = \frac{C_P \times d}{K_0 \times A} \quad (1)$$

式中: K 为介电常数, F/m; C_P 为两面贴了铝膜的薄膜电容器的电容, nF; d 为薄膜的厚度, mm; A 为薄膜的有效面积, mm²; K_0 为真空下的介电常数, 为 8.85×10^{-12} F/m。

聚合物热分解温度测试: 取 3~5 mg 聚合物, 用热重差示扫描量热分析仪, 在 N₂ 或 O₂ 中, 以 20 °C/min 的升温速率在 40~800 °C 范围下测试得到 TGA 曲线。

玻璃化转变温度测试: 取 10~15 mg 聚合物, 用差示扫描热分析仪, 以升温速率为 20 °C/min 升温至 350 °C, 恒温 1 min 后降温再升温, 取第二次升温曲线, 测试得到 DSC 曲线。

2 结果与讨论

2.1 二胺单体的表征

分别对硝基化合物 I 和二胺 II 的结构进行了 ¹HNMR 和 FTIR 表征, 结果见图 3 和图 4。由图 3 可以看到, 质子峰与化学结构式一一对应, 甲基的

H 化学位移在 1.87 处, 异丙基上的两个甲基的 H 化学位移分别在 1.02 和 1.05 处。在二胺 II 的 ¹HNMR 谱图中, 新出现在 4.94 处的峰为—NH₂的质子峰。对比可以发现, 随着高电负性硝基的消失, 低电负性—NH₂的出现, 硝基化合物 I 芳香环上 3、3'和 4、4'号质子信号峰从 δ 7.06 和 8.24 向 δ 6.56 和 6.68 移动。由图 4 可见, 3300~3500 cm⁻¹处新出现的吸收峰为—NH₂上 N—H 键的伸缩振动, 2871~3080 cm⁻¹处的吸收峰则对应异丙基和甲基的 C—H 键的伸缩振动, 1709~1803 cm⁻¹处的吸收峰为酚酞结构上 C=O 键的伸缩振动, 而 1564 和 1338 cm⁻¹处硝基的吸收峰在二胺 II 的 FTIR 谱图中消失。¹HNMR 和 FTIR 谱图证实了二胺 II 的成功合成。

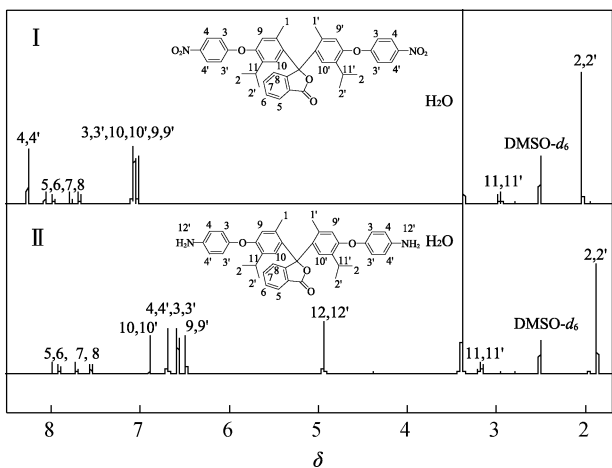


图 3 硝基化合物 (I) 和二胺单体 (II) 的 ¹HNMR 谱图
Fig. 3 ¹HNMR spectra of nitro compound (I) and diamine monomer (II)

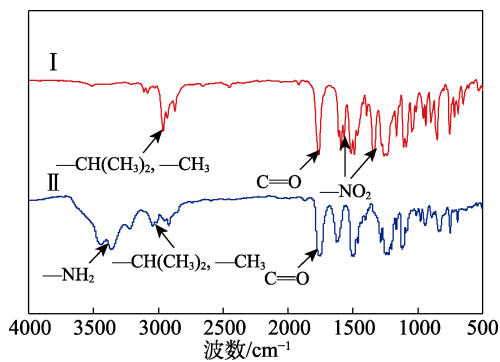


图 4 硝基化合物 (I) 及二胺单体 (II) 的 FTIR 谱图
Fig. 4 FTIR spectra of nitro compound (I) and diamine monomer (II)

2.2 聚酰亚胺的表征

对 PI-1~PI-3 数均相对分子质量 (M_n)、重均相对分子质量 (M_w) 及特性黏度 (η_{inh}) 进行了测试, 结果如表 1 所示。

该类聚酰亚胺的特性黏度在 0.67~0.85 dL/g 之间, 数均相对分子质量 (M_n) 和重均相对分子质量

(M_w) 分别 6.6×10⁴~9.8×10⁴ 和 1.53×10⁵~2.16×10⁵, 分布指数 (PDI) 在 1.73~2.32, 表现出较高的相对分子质量及适中的分布。

表 1 PI-1~PI-3 的相对分子质量及其特性黏度
Table 1 Relative molecular mass and inherent viscosity of PI-1~PI-3

样品	η _{inh} /(dL/g)	M _n /×10 ⁴	M _w /×10 ⁴	PDI
PI-1	0.67	6.6	15.3	2.32
PI-2	0.85	9.8	21.6	2.20
PI-3	0.82	9.5	16.4	1.73

对所制聚酰亚胺的化学结构进行了 ¹HNMR 和 FTIR 表征, 结果见图 5 和图 6。

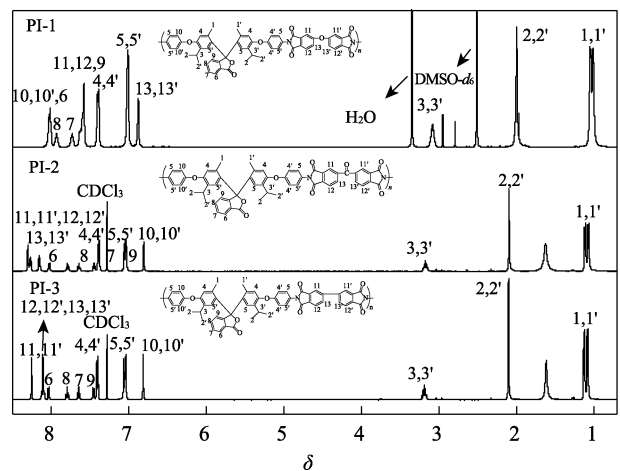


图 5 PI-1~PI-3 的 ¹HNMR 谱图
Fig. 5 ¹HNMR spectra of PI-1~PI-3

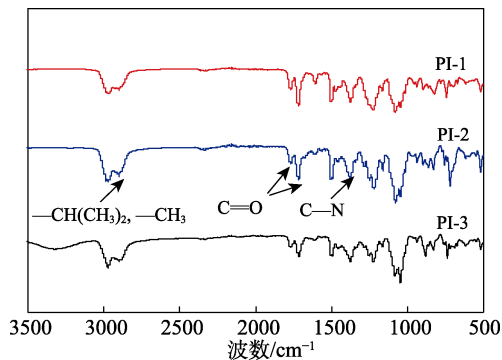


图 6 PI-1~PI-3 的 FTIR 谱图
Fig. 6 FTIR spectra of PI-1~PI-3

由图 5 可以看到, 化学位移在 4.94 处—NH₂上 H 的信号峰完全消失, 并在 7.58~8.03 处出现了二酞结构单元上芳环的 H 信号峰, 说明亚酰胺化反应的完成。由图 6 可以发现, 3300~3500 cm⁻¹处—NH₂伸缩振动吸收峰消失, 在 2807~3045 cm⁻¹处出现了典型的烷基上 C—H 键的伸缩振动(异丙基和甲基)。另外, 在 1773 和 1722 cm⁻¹处出现了 C=O 键的对称和不对称伸缩振动吸收峰, 在 1374 cm⁻¹处出现了亚酰胺环上 C—N 键的伸缩振动吸收峰。聚酰亚胺

的 ^1H NMR 和 FTIR 测试结果证实, $-\text{NH}_2$ 已完全转化为酰亚胺结构。

2.3 聚酰亚胺的凝聚态和溶解性

对制得的聚酰亚胺 PI-1~PI-3 的溶解性进行了测试, 结果如表 2 所示。

表 2 PI-1~PI-3 的溶解性
Table 2 Solubility of PI-1~PI-3

样品	DMSO	DMAc	CHCl_3	CH_2Cl_2	NMP	DMF	THF
PI-1	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
PI-2	+/-	+++	++	++	+++	+++	++
PI-3	+/-	+++	++	++	+++	+++	++

注: “+++”代表 100 mg 聚合物完全溶于 1 mL 溶剂(质量浓度为 100 g/L); “++”代表部分溶解(质量浓度为 50 g/L); “+/-”代表少量溶解或溶胀(质量浓度为 10 g/L)。

从表 2 可以看出, 在室温下, 该类聚酰亚胺不仅可以溶于高沸点溶剂, 如 DMSO、NMP、DMAc 和 DMF, 还可以溶于低沸点溶剂 CHCl_3 、THF 和 CH_2Cl_2 , 表现出优异的溶解性。主链上酞酐结构的引入提供了扭曲、非共面结构, 可以有效防止分子链堆积, 改善了溶解度; 与此同时, 异丙基和甲基的引入进一步增大了分子链自由体积, 加快了溶剂的扩散, 使聚合物表现出高的溶解性。与其他两种聚酰亚胺(PI-2 和 PI-3)相比, 基于酞酐结构的 PI-1 在 CHCl_3 、 CH_2Cl_2 和 THF 中表现出了更高的溶解性, 并可溶解于 DMSO 中, 主要归因于二酞结构单元中柔性醚键的引入。

利用 XRD 对聚酰亚胺薄膜的结晶性进行了表征, 结果见图 7。

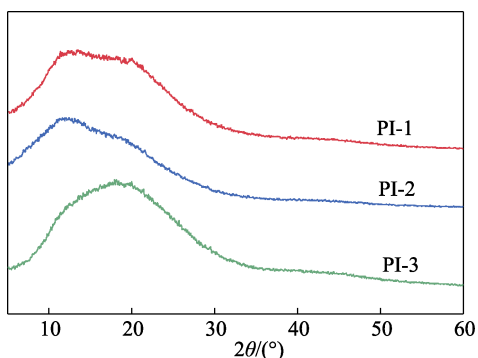


图 7 PI-1~PI-3 的 XRD 谱图
Fig. 7 XRD patterns of PI-1~PI-3

从图 7 可以看出, 在 $2\theta=10^\circ\sim 25^\circ$ 范围均出现宽的弥散衍射峰, 表明该系列聚酰亚胺晶型结构主要为无定形结构。这主要因为主链上引入了扭曲、非共面的酞酐结构, 与此同时, 异丙基和甲基进一步破坏了聚酰亚胺分子链的规整性, 降低了链堆积, 有效地阻止了结晶结构的形成。聚酰亚胺的无定形

特性同时也增强了聚合物在溶剂中的溶解性和成膜性。

2.4 聚酰亚胺的光学及介电性能

利用紫外-可见分光光度计和 LCR 数字电桥分别测试了制得的聚酰亚胺薄膜在波长 200~800 nm 下的透过率、截断波长 (λ_{cutoff}) 及其在不同频率下的介电常数, 结果如图 8 和表 3 所示。

由图 8a 和表 1 可知, 该系列聚酰亚胺薄膜的截断波长在 324~365 nm 之间, 450 nm 的透过率在 56%~78% 之间, 皆高于商品化 Kapton 聚酰亚胺薄膜, 表现出良好的光学透明性。良好的光学透明性主要源自于聚合物骨架结构中扭曲、非共面结构的引入, 破坏了分子链紧密堆积, 降低了分子链内共轭效应, 从而削弱了 CTC 效应^[19]。其中, PI-1 的光学性能最好, 原因在于二酞结构中柔性醚键的存在进一步降低了 PI-1 芳香共轭性。

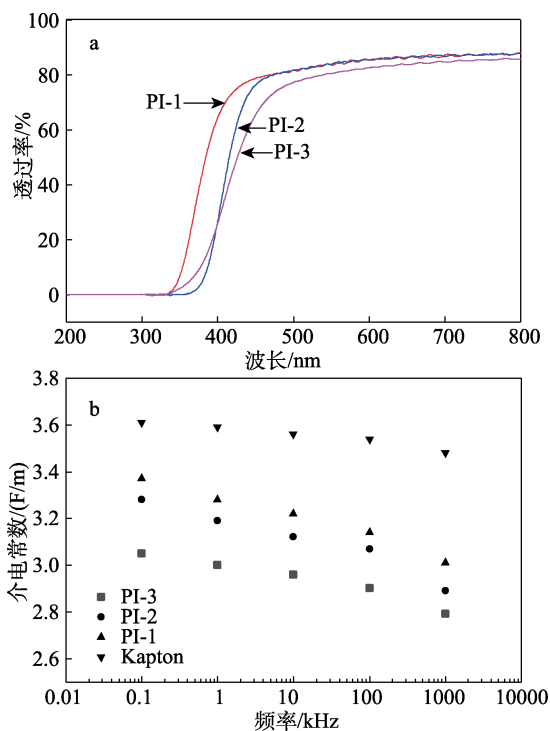


图 8 PI-1~PI-3 的 UV-Vis 光谱 (a) 及其在不同频率下的介电常数 (b)

Fig. 8 UV-Vis spectra (a) and dielectric constants at different frequency (b) of PI-1~PI-3

表 3 PI-1~PI-3 的光学性能和介电性能

Table 3 Optical and dielectric properties of PI-1~PI-3

样品	$\lambda_{\text{cutoff}}/\text{nm}$	$T_{450}/\%$	介电常数 (1 MHz) / (F/m)
PI-1	324	78	3.01
PI-2	355	56	2.89
PI-3	365	75	2.79
Kapton	469	0	3.48

注: T_{450} 为 450 nm 波长光下的透光率。

由图 8b 和表 3 可知, 该类聚酰亚胺薄膜在 1 MHz 下的介电常数在 2.79~3.01 F/m 之间, 明显低于 Kapton 薄膜的介电常数。相对低的介电常数主要归因于酚酞 Cardo 结构和烷基大取代侧基的同时引入有效增大了聚酰亚胺分子链的自由体积, 减少了分子链堆积, 降低了单位体积内的极化率。

2.5 聚酰亚胺的热性能及力学性能

对聚酰亚胺的热失重和玻璃化转变温度进行了测试, 得到相应的 TGA 和 DSC 曲线见图 9, 数据如表 4 所示。

由图 9 和表 4 可知, 该系列的聚酰亚胺在 N₂ 和 O₂ 下的 T_{10%} 均 ≥ 432 °C。相对于本课组之前报道的含氟聚酰亚胺^[20]和商品化 Kapton 薄膜(起始热分解在 500 °C 以上), 该类聚合物的热失重温度有一定的降低。主要由于引入的烷基侧链在 450 °C 容易发生降解, 比三氟甲基的稳定性要低。

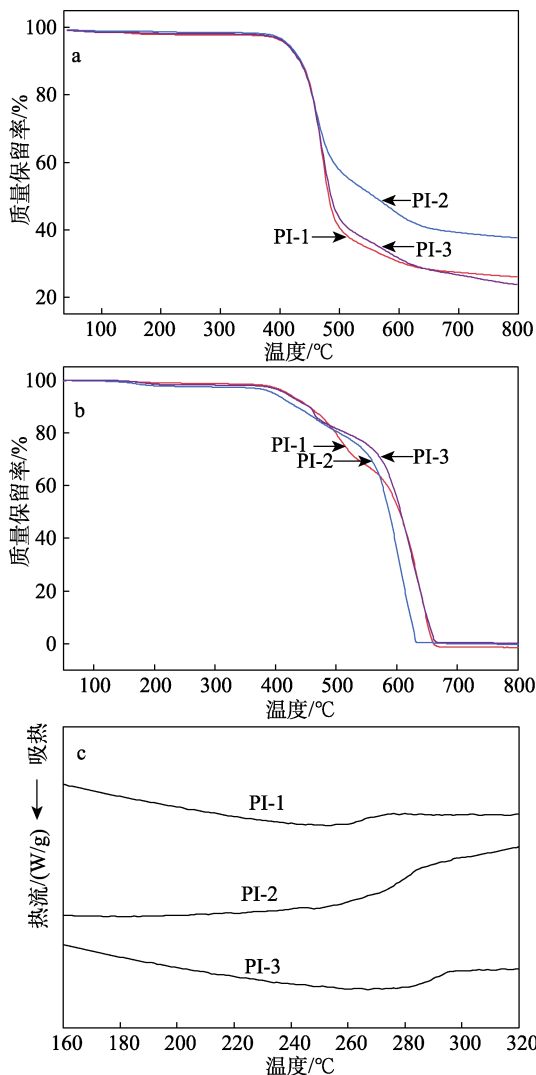


图 9 PI-1~PI-3 在 N₂ (a) 和 O₂ (b) 氛围下的 TGA 及 DSC 曲线 (c)

Fig. 9 TGA curves of PI-1~PI-3 in N₂ (a) and O₂ (b) and their DSC curves (c)

表 4 PI-1~PI-3 的热性能
Table 4 Thermal properties of PI-1~PI-3

样品	T _g /°C	T _{5%} /°C		T _{10%} /°C		R _w /%
		N ₂	O ₂	N ₂	O ₂	
PI-1	266	410	420	434	454	26
PI-2	280	413	400	435	433	37
PI-3	289	411	415	432	453	24

注: T_g 为玻璃化转变温度; T_{5%} 为质量损失 5% 时的温度; T_{10%} 为质量损失 10% 时的温度; R_w 为 800 °C 下在 N₂ 氛围下残炭量。

此外, PI-1、PI-2、PI-3 在 800 °C 下 N₂ 氛围下残炭量依次为 26%、37%、24%。通过对 DSC 曲线的分析得知, 该系列聚酰亚胺的 T_g 在 266~289 °C 之间, 其较高的 T_g 来源于刚性的酚酞 Cardo 结构。

将样品制成 1 cm×5 cm 的样条, 用万能试验机测其力学性能, 测 3 次取平均值, 得到该系列聚酰亚胺力学性能的相关数据如表 5 所示。

表 5 PI-1~PI-3 的力学性能
Table 5 Mechanical properties of PI-1~PI-3

样品	拉伸强度/MPa	弹性模量/GPa	断裂伸长率/%
PI-1	81	1.5	9.7
PI-2	77	1.2	13.0
PI-3	95	1.4	9.1

由表 5 可见, 该系列聚酰亚胺的拉伸强度在 77~95 MPa 之间、弹性模量在 1.2~1.5 GPa 之间、断裂伸长率在 9.1%~13.0% 之间。其中, 含有刚性联苯二酐的 PI-3 的拉伸强度相对较高, 断裂伸长率相对较小。与商品化 Kapton 薄膜(拉伸强度 > 120 MPa) 相比, 该系列聚酰亚胺的力学强度有一定的降低, 主要是由于大自由体积结构单元的引入降低了聚合物分子链之间的相互作用力, 但其拉伸强度与一些已报道的改性聚酰亚胺相当^[17,19-20], 仍展现出较好的力学性能。

3 结论

以相对廉价的原料百里香酚酞和对氟硝基苯为起始原料, 通过芳香亲核和氧化还原反应设计制备了一种新型二胺单体 5,5'-二异丙基-4,4'-二氨基苯氧基-2,2'-二甲基酚酞, 其与 3 种芳香二酐进行聚合得到一系列含酚酞 Cardo 结构及异丙基、甲基侧基的高可溶性聚酰亚胺 PI-1~PI-3。

扭曲、非共面酚酞结构的引入减少了分子链堆积; 异丙基和甲基侧基的引入进一步增大了分子链自由体积, 降低了分子链内 CTC, 使该系列聚酰亚胺表现出高的溶解性、优良的成膜性和优异的光学透明性。与此同时, 刚性酚酞扭曲、非共平面结构和大侧基的协同引入有效降低了聚合物分子链中单位体积的极化率, 较明显地降低了聚酰亚胺薄膜的

介电常数。此外, 该系列聚酰亚胺还具有较高的玻璃化转变温度和力学性能。制备的聚酰亚胺在微电子和光电领域具有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] TANG N, ZHENG Y B, YUAN M M. High-performance polyimide-based water-solid triboelectric nanogenerator for hydropower harvesting[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(27): 32106-32114.
 - [2] QU L J, TANG L S, BEI R X, *et al.* Flexible multifunctional aromatic polyimide film: Highly efficient photoluminescence, resistive switching characteristic, and electroluminescence[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(14): 11430-11435.
 - [3] YERZHANKYZY A, WANG Y G, GHANEM B S, *et al.* Gas separation performance of solid-state *in-situ* thermally crosslinked 6FDA-based polyimides[J]. Journal of Membrane Science, 2022, 641: 119885.
 - [4] TSAI M H, WHANG W T. Low dielectric polyimide/poly(silsesquioxane)-like nanocomposite material[J]. Polymer, 2001, 42(9): 4197-4207.
 - [5] WANG X W (王献伟), KE H J (柯红军) YUAN H (袁航), *et al.* High temperature resistant and soluble polyimide resins and their composites[J]. Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报), 2021, 42(6): 2041-2048.
 - [6] SHEN R, LIU L, CAO Y, *et al.* Biomass modified boron nitride/polyimide hybrid aerogel supported phase change composites with superior energy storage capacity and improved flame retardancy for solar-thermal energy storage[J]. Solar Energy, 2022, 242: 287-297.
 - [7] HU X F, MU H L, MIAO J, *et al.* Synthesis and gas separation performance of intrinsically microporous polyimides derived from sterically hindered binaphthalenetetracarboxylic dianhydride[J]. Polymer Chemistry, 2020, 11(25): 4172-4179.
 - [8] QIU G R, MA W S, WU L. Low dielectric constant polyimide mixtures fabricated by polyimide matrix and polyimide microsphere fillers[J]. Polymer International, 2020, 69(5): 485-491.
 - [9] ZHU Y S, XIA P, LIU J H, *et al.* Polyimide-based high-performance film bulk acoustic resonator humidity sensor and its application in real-time human respiration monitoring[J]. Micromachines, 2022, 13(5): 758.
 - [10] VANHERCK K, KOECKELBERGHS G, VANKELECOM I F J. Crosslinking polyimides for membrane applications: A review[J]. Progress in Polymer Science, 2013, 38(6): 874-896.
 - [11] JIA M C, LI Y J, HE C Q, *et al.* Soluble perfluorocyclobutyl aryl ether-based polyimide for high-performance dielectric material[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(39): 26352-26358.
 - [12] CHOI W T, KIM D W, JEONG Y T, *et al.* Preparation of colorless polyimide hybrid films with enhanced optical, chemical and thermal resistance[J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2019, 679(1): 87-94.
 - [13] LIU Y Y, WANG Y K, WU D Y. Synthetic strategies for highly transparent and colorless polyimide film[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139(28): e52604.
 - [14] WU Q, MA X R, ZHENG F, *et al.* High performance transparent polyimides by controlling steric hindrance of methyl side groups[J]. European Polymer Journal, 2019, 120: 109235.
 - [15] CHEN W X, ZHOU Z, YANG T T, *et al.* Synthesis and properties of highly organosoluble and low dielectric constant polyimides containing non-polar bulky triphenyl methane moiety[J]. Reactive & Functional Polymers, 2016, 108: 71-77.
 - [16] WALSH C J, MANDAL B K. A new class of aromatic dianhydrides for thermostable polyimides[J]. Chemistry of Materials, 2001, 13(8): 2472-2475.
 - [17] WANG C Y, JIANG C R, YU B, *et al.* Highly soluble polyimides containing di-*tert*-butylbenzene and dimethyl groups with good gas separation properties and optical transparency[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2020, 38(7): 759-768.
 - [18] ZHENG H, WANG C Y, MA Y, *et al.* High thermal stability and low dielectric constant of soluble polyimides containing asymmetric bulky pendant groups[J]. Journal of Macromolecular Science Part A-Pure and Applied Chemistry, 2021, 58(12): 880-889.
 - [19] MA S Q, WANG S L, JIN S Z, *et al.* Construction of high-performance, high-temperature shape memory polyimides bearing pyridine and trifluoromethyl group[J]. Polymer, 2020, 210(5): 122972.
 - [20] YUAN C Y, SUN Z, WANG Y H. Study on the effect of different amounts of hydroxyl and *tert*-butyl substituted triphenylpyridine units on the properties of polyimide[J]. Journal of Polymer Research, 2020, 193: 27.
-
- (上接第 1224 页)
- [62] XU J X, LI T X, YAN T S, *et al.* Ultrahigh solar-driven atmospheric water production enabled by scalable rapid-cycling water harvester with vertically aligned nanocomposite sorbent[J]. Energy & Environmental Science, 2021, 14(11): 5979-5994.
 - [63] LI Q Q, YING Y F, TAO Y L, *et al.* Assemblable carbon fiber/metal-organic framework monoliths for energy-efficient atmospheric water harvesting[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022, 61(3): 1344-1354.
 - [64] ALMASSAD H A, ABAZA R I, SIWWAN L, *et al.* Environmentally adaptive MOF-based device enables continuous self-optimizing atmospheric water harvesting[J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 4873.
 - [65] ZHANG S, CHI M C, MO J L, *et al.* Bioinspired asymmetric amphiphilic surface for triboelectric enhanced efficient water harvesting[J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 4168.
 - [66] FATHIEH F, KALMUTZKI M J, KAPUSTIN E A, *et al.* Practical water production from desert air[J]. Science Advances, 2018, 4(6): eaat3198.
 - [67] HAECHLER I, PARK H, SCHNOERING G, *et al.* Exploiting radiative cooling for uninterrupted 24-hour water harvesting from the atmosphere[J]. Science Advances, 2021, 7(26): eabf3978.
 - [68] WANG W W, PAN Q W, XING Z L, *et al.* Viability of a practical multicyclic sorption-based water harvester with improved water yield[J]. Water Res, 2022, 211: 118029.
 - [69] ZHOU X Y, ZHANG P P, ZHAO F, *et al.* Super moisture absorbent gels for sustainable agriculture via atmospheric water irrigation[J]. ACS Materials Letters, 2020, 2(11): 1419-1422.
 - [70] LI R Y, WU M C, ALEID S, *et al.* An integrated solar-driven system produces electricity with fresh water and crops in arid regions[J]. Cell Reports Physical Science, 2022, 3(3): 100781.
 - [71] YANG J C, ZHANG X P, QU H, *et al.* A moisture-hungry copper complex harvesting air moisture for potable water and autonomous urban agriculture[J]. Adv Mater, 2020, 32(39): e2002936.