

基于一种含吡啶的氟化二胺的 聚酰亚胺合成与性能

薛超, 肖国民*, 高李璟, 张进, 魏瑞平

(东南大学 化学化工学院, 江苏 南京 211189)

摘要: 对苯二酚依次与2-氯-5-硝基三氟甲苯和2-氯-5-硝基吡啶进行亲核取代反应, 还原后制备了一种含吡啶杂环的氟化二胺单体6-{4-[4-氨基-2-(三氟甲基)苯氧基]苯氧基}吡啶-3-胺, 并采用两步法将其与二酐聚合, 得到4种芳香族聚酰亚胺(PI)。对所得PI的溶解性、耐热稳定性、光学性能、力学性能进行了测试。结果表明, 基于4,4'-氧双邻苯二甲酸酐和六氟二酐的PI在常见有机溶剂中均具有良好的溶解性。N₂氛围下, 这些PI的5%和10%热失重温度分别在548.8~594.2和566.3~609.7 °C之间, 玻璃化转变温度在226~290 °C之间, 具有良好的耐热稳定性。这些PI薄膜有较好的光学透明度和力学性能, 截止波长在382~438 nm范围内, 500 nm处的透过率在52%~78%范围内, 拉伸强度为98.3~110.5 MPa, 杨氏模量为1.86~2.14 GPa, 断裂伸长率为9%~23%。

关键词: 聚酰亚胺; 氟化二胺; 吡啶; 溶解性; 热稳定性; 功能材料

中图分类号: TQ323.7 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2023)07-1464-06

Synthesis and properties of polyimides based on pyridine-containing fluorinated diamines

XUE Chao, XIAO Guomin*, GAO Lijing, ZHANG Jin, WEI Ruiping

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, Jiangsu, China)

Abstract: Four aromatic polyimides (PI) were synthesized from a two-step polymerization of several dianhydrides with a fluorinated diamine monomer containing pyridine, 6-{4-[4-amino-2-(trifluoromethyl)phenoxy]phenoxy}pyridin-3-amine, which was prepared from nucleophilic substitution reaction of hydroquinone with 2-chloro-5-nitrobenzotrifluoride and 2-chloro-5-nitropyridine successively and reduction reaction. The solubility, thermal stability, mechanical properties, and optical properties of the PI samples obtained were then investigated. The results showed that the PI samples based on 4,4'-oxydiphthalic anhydride and 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride exhibited outstanding solubility in commonly used organic solvents. Under N₂ atmosphere, the 5% and 10% mass loss temperatures were 548.8~594.2 and 566.3~609.7 °C, respectively, and the glass transition temperatures were in the range from 226 to 290 °C, indicating the excellent thermal stability of the PI samples. These PI films also displayed good optical transparency and mechanical properties with cut-off wavelengths of 382~438 nm, transmittance at 500 nm of 52%~78%, tensile strength of 98.3~110.5 MPa, Young's modulus of 1.86~2.14 GPa, and elongation at break of 9%~23%.

Key words: polyimides; fluorinated diamines; pyridine; solubility; thermal stability; functional materials

聚酰亚胺(PI)作为高性能聚合物材料, 以纤维、薄膜、涂料、工程塑料等产品形式在航空航天、微电子、气体分离、太阳能电池等高新技术领域得到了广泛的应用^[1-2]。然而, 传统芳香族聚酰亚胺,

收稿日期: 2022-10-21; 定用日期: 2022-12-13; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220970

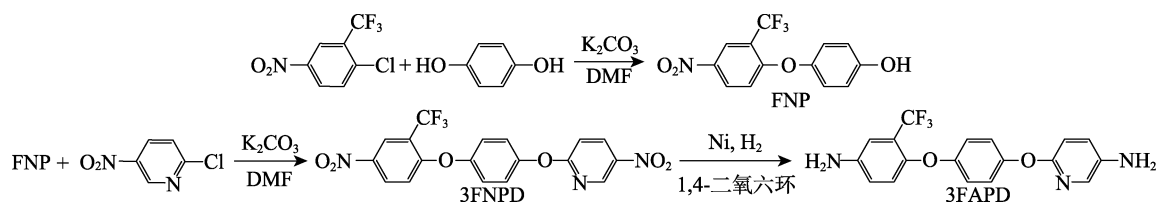
基金项目: 国家自然科学基金(21676054)

作者简介: 薛超(1997—), 男, 硕士生, E-mail: xcxczzu@163.com。联系人: 肖国民(1967—), 男, 教授, E-mail: xiaogm426@gmail.com。

如 Kapton 等的高熔点、难溶性、深着色等特点限制了其进一步的应用^[3]。这些特征是聚酰亚胺刚性链结构和强的链间相互作用的结果。

引入醚键等柔性键^[4]、不对称结构^[5]是使聚合物易于加工的有效方法,但这些策略往往会致聚酰亚胺耐热性、力学性能的降低^[6]。通过对聚酰亚胺链进行多种结构的修饰,发挥结构的协同作用是使材料具有良好整体性能的有效途径^[7-8]。GUAN 等^[9]和 WANG 等^[10]将醚键、吡啶(Py)同时引入到聚酰亚胺主链结构中,这不仅可以保持聚酰亚胺热稳定性,还使其具有良好的可加工性。聚合物主链中存在吡啶杂环的优势在于其对称性和刚性带来的高热稳定性。另外,环中的氮原子产生的极化键增加了聚合物与溶剂的偶极-偶极相互作用,提高了溶解性^[11]。在聚酰亚胺主链或侧链中引入三氟甲基是提高聚酰亚胺溶解性和光学性能的一种常见方法。相较于非氟化聚酰亚胺,CHEN 等^[12]合成的结构类似的氟化聚酰亚胺具有更佳的溶解表现,且热亚胺化后的聚酰亚胺截止波长最低可至 374 nm。

基于此,为了在保持聚酰亚胺综合性能(如热稳定性)的前提下提高其溶解性、光学等性能,本文拟通过分子设计合成一种含吡啶、三氟甲基基团的不对称二胺单体,并与均苯四甲酸二酐(PMDA)、4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(BPDA)、六氟二酐(6FDA)聚合,制得一系列新型氟化聚酰亚胺 PI-a~PI-d。采用 NMR、FTIR、DSC、TGA 对得到的特定结构的二胺单体进行表征,并研究基于此单体的聚酰亚胺的溶解性、耐热性、光学等性能,探讨结构与性能的关系,以期二胺单体合成及聚酰亚胺结构改性的研究提供借鉴。



1.2.1 4-[4-硝基-2-(三氟甲基)苯氧基]苯酚(FNP)的合成

N_2 保护下,将对苯二酚 5.506 g (50 mmol) 和 50 mL DMF 加入到装有磁力搅拌、回流冷凝管和温度计的 250 mL 三颈烧瓶中搅拌溶解。之后,加入无水 K_2CO_3 6.910 g (50 mmol), 室温下搅拌 30 min。然后滴加 2-氯-5-硝基三氟甲苯 11.278 g (50 mmol), 滴完后将反应温度升至 100 $^{\circ}C$, 持续反应 10 h。反应结束后将产物缓慢滴加入 400 mL 快速搅拌的冰水中, 过滤、水洗粗产物, 70 $^{\circ}C$ 下干燥 10 h, 粗产物通过柱层析分离[展开剂为 V (乙酸乙酯): V (石油

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

对苯二酚、无水 K_2CO_3 、无水乙醇、1,4-二氧六环、 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)、 N,N -二甲基乙酰胺(DMAc)、三氯甲烷($CHCl_3$)、 N -甲基吡咯烷酮(NMP)、Py、四氢呋喃(THF), AR, 国药集团化学试剂有限公司; 2-氯-5-硝基三氟甲苯、雷尼镍(粒径 $\leq 50 \mu m$, 分散在水中)、PMDA、二甲基亚砜(DMSO), AR, 阿拉丁试剂(上海)有限公司; 2-氯-5-硝基吡啶、ODPA, AR, 上海贤鼎生物科技有限公司; BPDA, AR, 北京百灵威科技有限公司; 6FDA, AR, 上海毕得医药科技股份有限公司; 去离子水, 南京晚晴化玻仪器有限公司, N_2 , 体积分数 99.5%~99.9%, 南京上元工业气体厂; H_2 , 体积分数 99.5%~99.9%, 南京晨虹氢业有限公司。DMAc 经无水处理后使用, 其余试剂均直接使用。

Nicolet 5700 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国尼高力仪器公司; 1260-6224 型液相高分辨飞行时间质谱仪, 美国 Agilent 公司; AVANCE III HD 600 MHz 型核磁共振波谱仪, 德国 Bruker 公司; TG209 F3 型热重分析仪, 德国 Netzsch 公司; DSC 8000 型差示扫描量热仪, 美国 PerkinElmer 公司; UV-2700 型紫外-可见分光光度计、AG-1 型万能试验机, 日本 Shimadzu 公司; Ultima IV 型 X 射线衍射仪, 日本 Rigaku 公司。

1.2 二胺单体 6-{4-[4-氨基-2-(三氟甲基)苯氧基]苯氧基}吡啶-3-胺(3FAPD)的合成

二胺单体 3FAPD 的合成路线如下所示。

醚)=1:8 混合溶剂], 最后用无水乙醇/去离子水重结晶得到 8.677 g 亮黄色物质, 即为 FNP, 收率 58%。熔点: 125.2 $^{\circ}C$ 。

1.2.2 5-硝基-2-{4-[4-硝基-2-(三氟甲基)苯氧基]苯氧基}吡啶(3FNPD)的合成

N_2 保护下, 将 FNP 2.992 g (10 mmol)、2-氯-5-硝基吡啶 1.585 g (10 mmol)、35 mL DMF 完全溶解在 100 mL 配有温度计、机械搅拌、回流冷凝管的三颈烧瓶中。之后, 将无水 K_2CO_3 1.382 g (10 mmol) 投入烧瓶中, 室温搅拌 30 min, 升温至 60 $^{\circ}C$ 继续反应 6 h, 将混合溶液倒入 200 mL 去离子水中, 析

出固体, 过滤, 用去离子水洗涤, 80 °C 下干燥 12 h。将粗产物用 DMF/无水乙醇 (体积比 10 : 1) 混合溶剂重结晶得到白色固体 3.370 g, 即为 3FNPD, 收率 80%。熔点: 167.9 °C。

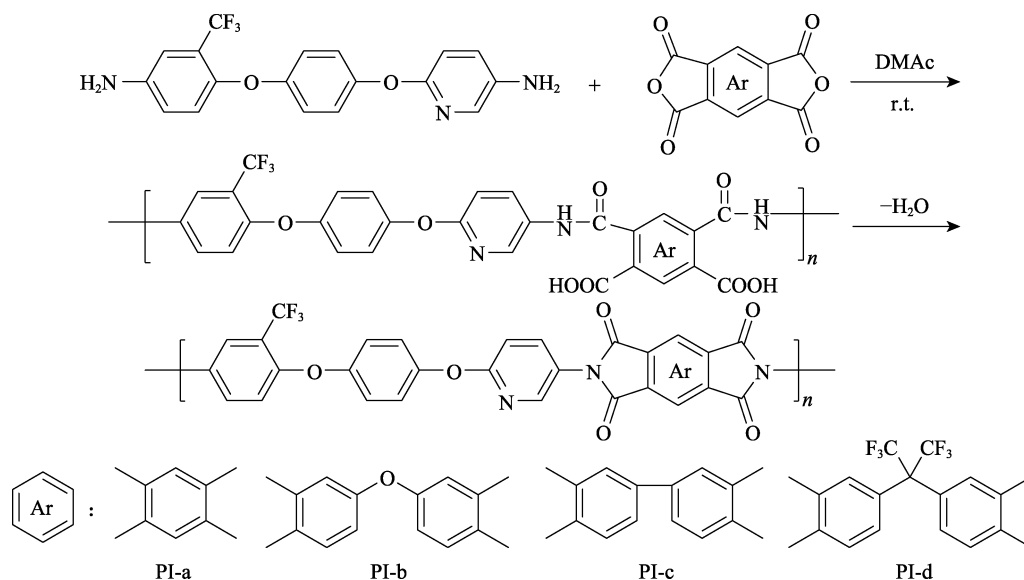
1.2.3 6-{4-[4-氨基-2-(三氟甲基)苯氧基]苯氧基}吡啶-3-胺 (3FAPD) 的合成

将 3FNPD 1.053 g (2.5 mol)、雷尼镍 0.158 g 投入到装有 19 mL 1,4-二氧六环的高压釜中, 向高

压釜中依次通入 N₂、H₂ 置换釜内环境。通入 H₂ 压力至 3.6 MPa, 在温度 70 °C、搅拌速率 300 r/min 下反应 10 h。反应结束后, 冷却至 50 °C 左右, 趁热过滤除去催化剂, 滤液在搅拌冷水中析出。粗产物用无水乙醇重结晶, 得到 0.668 g 白色产物, 产率 74%。熔点: 123.9 °C。

1.3 聚酰亚胺薄膜的制备

聚酰亚胺的合成路线如下所示。



基于设计合成的含有吡啶、三氟甲基的二胺单体 3FAPD 的两步热亚胺化制备聚酰亚胺的过程, 以 PI-a 聚酰亚胺膜的合成步骤为例描述具体流程。N₂ 保护下, 将 3FAPD 1.120 g (3.1 mmol)、10 mL 干燥的 DMAc 投入到 25 mL 烧瓶中, 在二胺完全溶解后, 分两批缓慢加入 PMDA 0.676 g (3.1 mmol), 冰水浴 (0 °C) 下反应 2 h 后, 在常温下继续反应 12 h 得到聚酰亚胺酸溶液。真空除泡后, 将溶液于室温下在洁净干燥的玻璃板 (10 cm×10 cm) 上流延后, 在真空烘箱中按以下程序进行热过程: 80 °C/10 h、120 °C/2 h、150 °C/1 h、180 °C/1 h、200 °C/1 h。冷却至室温后, 在马弗炉中按 240 °C/1 h、300 °C/1 h 继续进行热亚胺化。完成后冷却至室温后, 将附有聚酰亚胺薄膜的玻璃板浸泡在热水中, 直至薄膜与平板自动脱离, 得到厚度为 50 μm 的薄膜。PI-b、PI-c、PI-d 的制备方法同上, 只需将 PMDA 替换为 ODPA、BPDA、6FDA。

1.4 测试与表征

采用傅里叶变换红外光谱仪对样品进行表征, 单体采用 KBr 压片法测试, 聚合物薄膜直接测试。利用核磁共振波谱仪对样品进行 NMR 测试, 溶剂为氘代二甲基亚砷 (DMSO-*d*₆), 内标为四甲基硅烷 (TMS)。对聚合物进行溶解性实验, 在室温或加热条件下将 10 mg 聚合物投入到 1 mL 溶剂中测试其

溶解性。使用热重分析仪 (TGA) 测试薄膜的热稳定性, N₂ 氛围, 升温速率为 20 °C/min。利用差示扫描量热仪 (DSC) 测试薄膜的 *T*_g, 温度范围在 100~350 °C, 扫描两遍, 升温速率为 10 °C/min。利用 DSC 测试样品的熔点, 升温速率为 5 °C/min。采用紫外-可见分光光度计 (UV-Vis) 测试薄膜的透光性能, 扫描波长范围为 200~800 nm。使用 X 射线衍射仪进行广角 X 射线衍射测试, 测试范围为 2θ=5°~50°。利用万能试验机进行薄膜 (6 cm×10 mm×50 μm) 的力学性能测试, 室温下拉伸速率为 2 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 单体的合成与表征

含吡啶、醚键、三氟甲基的新型二胺单体 3FAPD 经 3 步反应得到。首先, 对苯二酚在无水的 K₂CO₃ 催化作用下形成酚盐, 其与 2-氯-5-硝基三氟甲苯进行亲核取代反应生成中间体 FNP; 然后, FNP 与 2-氯-5-硝基吡啶进行亲核取代反应生成二硝基中间体 3FNPD; 最后, 经雷尼镍加氢催化还原 3FNPD 得到目标二胺 3FAPD。单体合成路线具有可扩展性^[13-14], 具有继续用于新型聚酰亚胺合成研究的潜力。

FNP、3FNPD、3FAPD 的 FTIR 谱图如图 1 所示。从图 1 可以看出, 在 3FNPD 的 FTIR 谱图中, 没有出现 3446 cm⁻¹ 的羟基特征峰, 说明 FNP 与 2-

氯-5-硝基吡啶反应生成了 3FNPD 中间体。在 3FAPD 的 FTIR 谱图中, 出现 3426 和 3330 cm^{-1} 新的吸收峰, 归属于氨基的伸缩振动, 而 1517、1347 cm^{-1} 处的硝基特征峰消失, 说明二硝基 3FNPD 成功还原转化成 3FAPD。

FNP、3FNPD、3FAPD 的 ^1H NMR 谱图如图 2 所示。

由图 2A 可见, FNP 的 ^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$), δ : 9.67 (s, 1H, H_f), 8.47 (d, $J = 2.8$ Hz, 1H, H_c), 8.43 (dd, $J = 9.2$ 、 2.8 Hz, 1H, H_a), 7.06~7.02 (m, 2H, H_e), 7.00 (d, $J = 9.2$ Hz, 1H, H_d), 6.89~6.85 (m, 2H, H_b)。

由图 2B 可见, 3FNPD 的 ^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$), δ : 9.05 (d, $J = 2.8$ Hz, 1H, H_h), 8.65 (dd, $J = 9.1$ 、 2.9 Hz, 1H, H_a), 8.54 (d, $J = 2.8$ Hz, 1H, H_g), 8.52 (dd, $J = 9.0$ 、 2.8 Hz, 1H, H_b), 7.46~7.39 (m, 2H, H_c), 7.39~7.34 (m, 2H, H_d), 7.32 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H, H_e), 7.22 (d, $J = 9.1$ Hz, 1H, H_f)。

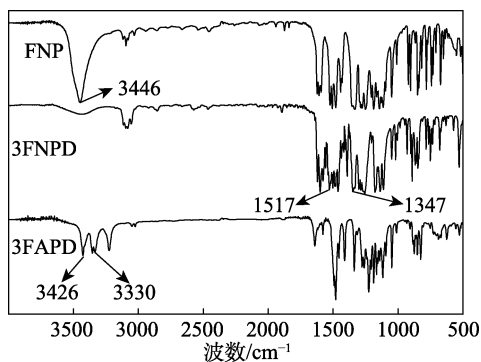
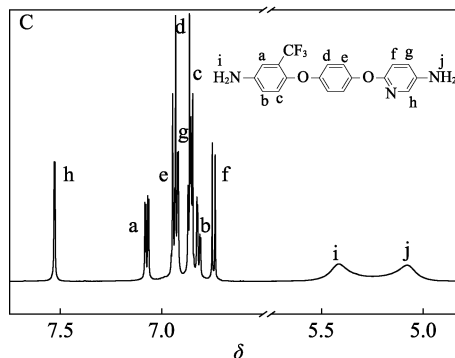
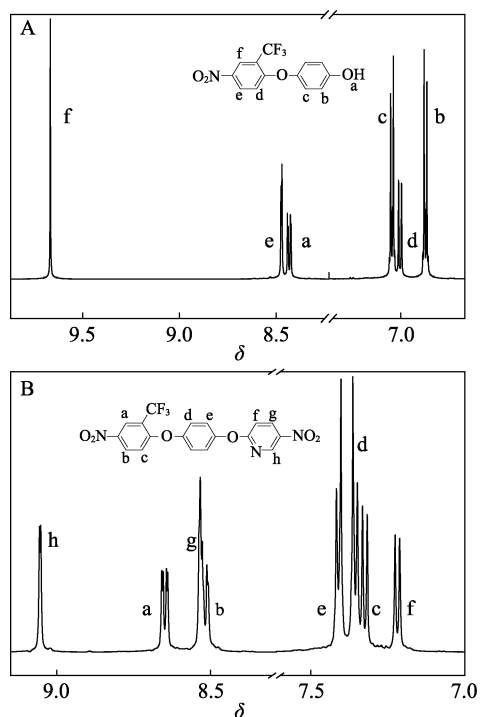


图 1 FNP、3FNPD、3FAPD 的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectra of FNP, 3FNPD and 3FAPD



A—FNP; B—3FNPD; C—3FAPD

图 2 FNP、3FNPD、3FAPD 的 ^1H NMR 谱图
Fig. 2 ^1H NMR spectra of FNP, 3FNPD and 3FAPD

由图 3C 可见, 3FAPD 的 ^1H NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$), δ : 7.53 (d, $J = 2.9$ Hz, 1H, H_h), 7.07 (dd, $J = 8.6$ 、 2.9 Hz, 1H, H_a), 6.98~6.93 (m, 2H, H_e), 6.92 (d, $J = 2.7$ Hz, 1H, H_g), 6.86 (t, $J = 4.4$ Hz, 2H, H_d), 6.85 (d, $J = 2.3$ Hz, 1H, H_c), 6.82 (dd, $J = 8.8$ 、 2.7 Hz, 1H, H_b), 6.74 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H, H_f), 5.42 (s, 2H, H_i), 5.08 (s, 2H, H_j)。

此外, 3FAPD 的 ^{13}C NMR (151 MHz, $\text{DMSO}-d_6$), δ : 154.44, 154.29, 151.44, 146.01, 143.52, 143.50, 142.18, 132.65, 125.90, 124.96, 123.16, 121.93, 121.73, 121.06, 119.11, 118.24, 112.76, 111.07。HRMS (ESI), m/z : $[\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{F}_3\text{N}_3\text{O}_2+\text{H}]^+$ 理论值 362.1072; 实测值 362.1098。NMR 以及 HRMS 测试实际值与预期值一致, 说明成功合成出目标化合物。

2.2 聚酰亚胺结构

目标二胺单体与芳香二酐 PMDA、ODPA、BPDA、6FDA 聚合得到了聚酰亚胺 PI-a~PI-d。通过 FTIR 对聚酰亚胺的化学结构进行了表征, 结果如图 3 所示。

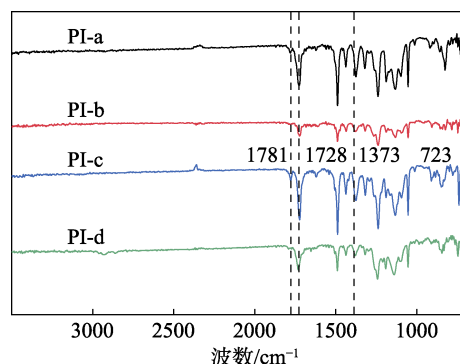


图 3 PI-a~PI-d 的 FTIR 谱图
Fig. 3 FTIR spectra of PI-a~PI-d

由图 3 可以发现, 所有聚酰亚胺膜在 1781 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ 不对称伸缩)、1728 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ 对称伸缩)、1373 cm^{-1} ($\text{C}-\text{N}$ 拉伸振动)、723 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ 弯曲振动) 处表现出酰亚胺环基团的特征吸收峰, 而在 1660 cm^{-1} (酰胺 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动)、1550 cm^{-1} (酰胺 $\text{N}-\text{H}$ 弯曲) 附近未出现酰胺键特征峰, 表明聚

合物已经完全脱水热亚胺化。

2.3 聚酰亚胺的形态结构与溶解性

聚合物的广角 X 射线衍射 (WXR) 测试结果如图 4 所示。

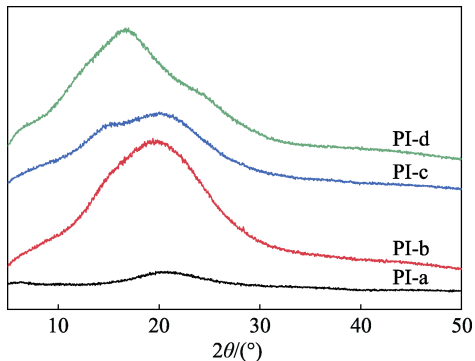


图 4 PI-a~PI-d 的 WXR 谱图
Fig. 4 WXR patterns of PI-a~PI-d

由图 4 可知,聚酰亚胺薄膜 PI-a~PI-d 均呈现宽的衍射峰,这是由于聚酰亚胺中引入了柔性醚键、三氟甲基基团以及不对称结构,降低了聚合物链内和链间的相互作用,使聚合物链堆积得更加松散,从而使结晶度大幅下降^[15]。

聚合物样品的溶解性实验结果如表 1 所示。

表 1 PI-a~PI-d 的溶解性能
Table 1 Solubility of PI-a~PI-d

样品	溶剂						
	NMP	DMAc	DMF	DMSO	Py	THF	CHCl ₃
PI-a	-	- ^③	-	-	-	-	-
PI-b	++ ^①	++	++	+ ^②	+	+	+
PI-c	-	-	-	-	-	-	+
PI-d	++	++	++	+	++	+	+

① 室温溶解; ②加热溶解; ③加热不溶解。

由表 1 可知,PI-b 和 PI-d 在常见极性溶剂 (NMP、DMAc、DMF、DMSO、Py) 中具有较好的溶解性,也可溶于常见低沸点普通溶剂 (THF、CHCl₃),与传统芳香族聚酰亚胺相比,PI-b 和 PI-d 溶解性得到有效改善,这可能得益于吡啶中氮原子的质子化^[16]及其无定形结构的共同影响。另外,PI-d 室温下在各种溶剂中的溶解性能优于 PI-b,这是因为,PI-d 具有更多的大体积三氟甲基基团,增加了聚酰亚胺的自由体积,降低了分子间作用力^[17]。而 PI-a 和 PI-c 在溶剂中溶解性不佳,这是由于以 PMDA 和 BPDA 为基础的聚酰亚胺膜主链依然具有较大的刚性,带来了强相互作用。

2.4 聚酰亚胺的热性能

使用 TGA、DSC 测试了聚酰亚胺的热性能,其

TGA 和 DSC 曲线如图 5 和图 6 所示,聚合物的热性能数据如表 2 所示。

由图 5 和表 2 可见,通过 TGA 分析评价聚合物的热稳定性,所得的聚酰亚胺在 N₂ 氛围下 5% 的热失重温度 ($T_{5\%}$) 在 548.8~594.2 °C 之间,10% 的热失重温度 ($T_{10\%}$) 在 566.3~609.7 °C 之间,800 °C 时聚酰亚胺的残余质量 (R_w) 在 16.2%~39.2% 之间,所得到的聚酰亚胺在 429.0 °C 时基本是稳定的,并且在该温度之前没有出现明显的质量损失,其中 PI-c 的 $T_{5\%}$ 最高,为 594.2 °C,而且 800 °C 的残余质量为 39.2%,这种优良的耐热稳定性缘于分子链结构中存在的刚性联苯基团。

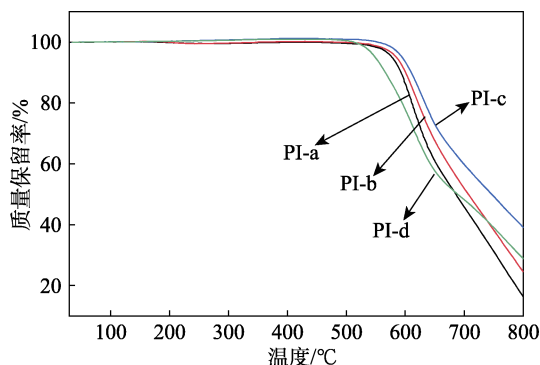


图 5 PI-a~PI-d 的 TGA 曲线
Fig. 5 TGA curves of PI-a~PI-d

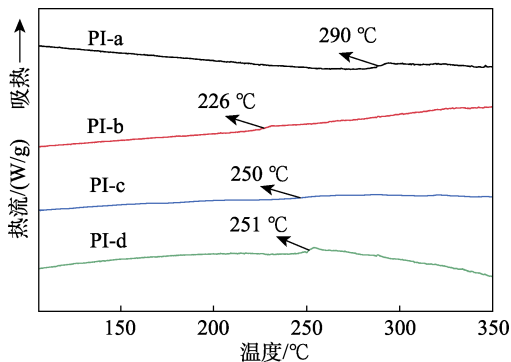


图 6 PI-a~PI-d 的 DSC 曲线
Fig. 6 DSC thermograms of PI-a~PI-d

表 2 PI-a~PI-d 的热性能
Table 2 Thermal properties date of PI-a~PI-d

样品	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$R_w/\%$	$T_g/^{\circ}\text{C}$
PI-a	577.4	592.4	16.2	290
PI-b	584.7	600.2	24.6	226
PI-c	594.2	609.7	39.2	250
PI-d	548.8	566.3	28.8	251

由图 6 和表 2 可见,这些聚酰亚胺的玻璃化转变温度 (T_g) 在 226~290 °C 之间,并且 DSC 曲线中未观察到熔融吸热,揭示了聚合物的非晶态性质,

这可能归因于设计合成的 3FAPD 具有不对称结构单元和大体积三氟甲基基团, 减少了链内和链间的相互作用。相较于具有相似结构的聚酰亚胺薄膜^[18], PI-a、PI-b 和 PI-c 的 T_g 有较为明显的降低, 原因主要在于醚键带来聚合物骨架柔韧性的增加, 分子链运动增强^[19]。与理论结果一样, PI-a 具有最好的 T_g (290 °C), 这是由于由 PMDA 获得的聚合物具有最刚性的主链结构, 而 PI-b 由于 ODPa 具有灵活的醚键结构, 其 T_g (226 °C) 最低^[20]。与不含吡啶的类似的聚酰亚胺膜^[21]对照可知, 掺入吡啶不会使聚酰亚胺薄膜热性能变差。

2.5 聚酰亚胺膜的光学性能

用 UV-Vis 吸收光谱测定了聚酰亚胺薄膜的光学性质, PI-a~PI-d 薄膜的 UV-Vis 吸收光谱如图 7 所示, 具体数据列于表 3。

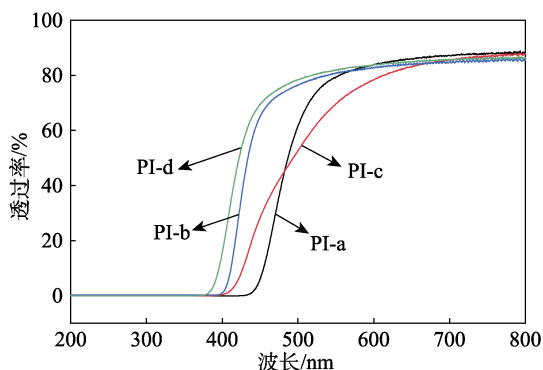


图 7 PI-a~PI-d 的 UV-Vis 吸收光谱

Fig. 7 UV-Vis absorption spectra of PI-a~PI-d

表 3 PI-a~PI-d 薄膜的光学性能

Table 3 Optical properties of PI-a~PI-d films

样品	$T_{500}/\%$	λ_0/nm
PI-a	62	438
PI-b	76	400
PI-c	52	406
PI-d	78	382

由图 7 和表 3 可以发现, 聚酰亚胺膜在 500 nm 处的透过率 (T_{500}) 在 52%~78% 范围内, 截止波长 (λ_0) 在 382~438 nm 范围内。总体上看, PI-a~PI-d 具有较好的光学透明度, 主要是因为引入的大体积的三氟甲基基团破坏了分子间的紧密堆积, 另外其吸电子效应进一步减少了链中和链间的电子转移作用^[22]。来自于 ODPa 和 6FDA 的 PI-b 和 PI-d 薄膜颜色较浅, 是由于醚键和三氟甲基基团的存在, 而 PI-a 透明度较差 ($T_{500}=62\%$, $\lambda_0=438$ nm), 可能由于合成的聚合物链结构刚性依然较强, 形成高度共轭芳香结构和分子间电子转移作用, 使得薄膜在紫外光区和可见光区具有很强的吸收能力^[23-24]。

2.6 聚酰亚胺的力学性能

聚酰亚胺薄膜的机械性能如表 4 所示。

由表 4 可知, 聚合物薄膜的抗拉强度 (T_S)、杨氏模量 (T_M) 和断裂伸长率 (E_B) 分别在 98.3~110.5 MPa、1.86~2.14 GPa 和 9%~23% 范围内。其中, PI-b 断裂伸长率最大, 具有较好的韧性, 这是因为, 其分子链中的二酐和二胺结构都含有柔性醚键, 刚性程度大大降低^[25]。结果表明, 所得聚酰亚胺具有良好的力学性能, 可以铸成强韧的薄膜。

表 4 PI-a~PI-d 薄膜的机械性能

Table 4 Mechanical properties of PI-a~PI-d films

样品	T_S/MPa	T_M/GPa	$E_B/\%$
PI-a	98.3	1.86	19
PI-b	103.7	2.12	23
PI-c	110.5	1.95	9
PI-d	108.6	2.14	16

3 结论

本文成功制备出含有吡啶杂环、三氟甲基和柔性醚键的不对称二胺单体 3FAPD, 并与几种商品化二酐聚合得到了一系列聚酰亚胺薄膜。特定的单体结构使制得的所有聚酰亚胺呈无定形形态, 表现出优良的综合性能。其中, 在耐热性上, 5% 的热失重温度在 548.8~594.2 °C 之间; 在溶解性方面, 基于 ODPa 和 6FDA 的聚酰亚胺在 NMP、DMAc、DMF、Py、THF 等常见溶剂中都具有良好的溶解性。单体合成路线的可扩展性以及获得的聚酰亚胺优异的综合性能使其在高性能膜材料中有望得到进一步应用。

参考文献:

- [1] DING M X (丁孟贤). Polyimide chemistry, structure-property relationship and materials[M]. Beijing: Science Press (科学出版社), 2012: 1-4.
- [2] LIAW 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(7): 907-974.
- [3] YU B (余彬), ZHANG X J (张晓静), WANG J R (王俊儒), et al. Synthesis and properties of a class of high transparent polyimides containing methyl structure[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2020, 37(2): 278-283.
- [4] QIN Z W, LV S Y, WU Y X, et al. Synthesis and properties of soluble polyimides containing *tert*-butyl, ether linkages, and triphenylmethane units[J]. High Performance Polymers, 2020, 32(8): 924-932.
- [5] BONG S, YEO H, GOH M, et al. Synthesis and characterization of colorless polyimides derived from 4-(4-aminophenoxy)-2,6-dimethylaniline[J]. Macromolecular Research, 2016, 24(12): 1091-1097.
- [6] TAMAI S, YAMAGUCHI A, OHTA M. Melt processible polyimides and their chemical structures[J]. Polymer, 1996, 37(16): 3683-3692.
- [7] SHU C, WU X M, ZHONG M, et al. Synthesis and properties of polyimides from a diamine containing side diphenylphosphine oxide and trifluoromethyl groups[J]. Journal of Polymer Research, 2022, 29(9): 394.
- [8] PENG W F, LEI H Y, QIU L H, et al. Perfluorocyclobutyl-containing transparent polyimides with low dielectric constant and low dielectric loss[J]. Polymer Chemistry, 2022, 13(26): 3949-3955.

(下转第 1531 页)