

含胍聚酰亚胺的合成与表征

李太行^a 李东风^a 阎敬灵^b 杨慧丽^b 王震^{b*} 丁孟贤^b

(^a 长春工业大学生物工程学院 长春 130012; ^b 中国科学院长春应用化学研究所高分子工程实验室 长春 130022)

摘 要 合成了一种新型的含胍五元环二胺单体 3,3'-双(*N*-氨基酰亚胺)硫醚(BAPIT),并用¹H NMR、IR 测试技术确认其结构。采用传统的一步法用对氯酚做溶剂,与二酐 4,4'-HQDPA 或 BPADA 聚合得到了 2 种聚合物,在极性非质子溶剂和酚类溶剂中室温下有很好的溶解性。聚合物 4,4'-HQDPA/BAPIT 和聚合物 BPADA/BAPIT 的玻璃化转变温度分别为 324 和 280 °C,热失重分析表明,质量损失 5% 的温度分别为 486 和 466 °C。

关键词 双(*N*-氨基酰亚胺)硫醚,溶解性,热性能

中图分类号:O631

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2009)01-0051-04

聚酰亚胺具有优异的耐高温性能、良好的力学性能和电性能,作为轻质耐高温结构材料和绝缘材料等广泛地用于航空、航天及微电子等高科技领域。但它在普通有机溶剂中的溶解性不好,限制了它的应用。很多研究工作集中在合成新的二酐或者二胺^[1-4],在聚酰亚胺分子结构中引入柔性链,是提高其溶解性的主要方法。胍是最简单的二胺,但是关于含胍的聚酰亚胺报道很少。Hay 等^[5-8]合成了高分子量含胍的六元环聚酰亚胺。这些聚酰亚胺具有较高的玻璃化转变温度 T_g 、优异的热学性能和良好的溶解性,其中一些还有荧光性能。前文^[9]曾报道了用 3,3'-双(*N*-氨基酰亚胺)(BAP)作单体合成了一系列含胍的五元环聚酰亚胺,且这些聚酰亚胺不但具有良好的溶解性和热学性能,而且其中一些具有很好的光学透明性。本文在 BAP 分子结构中引入硫醚键,合成了一种新的二胺 3,3'-双(*N*-氨基酰亚胺)硫醚,以此为单体与二酐 4,4'-HQDPA 或 BPADA 聚合得到了 2 种聚合物,与以 BAP 为基础的聚酰亚胺相比具有更好的溶解性^[10]。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

4,4'-三苯二酐二酐(4,4'-HQDPA),工业品,真空升华;双酚 A 二酐(BPADA),工业品,甲苯重结晶;*N,N*-二乙基乙酰胺(DMAC),分析纯试剂,使用前用 P_2O_5 干燥后减压蒸馏;对氯酚,工业品,减压蒸馏;80% 水合胍,工业品,直接使用;氨水,工业品,直接使用。

Bruker Advance 300 型超导核磁共振波谱仪(¹H NMR)(瑞士, Bruker 公司),TMS 为内标,溶剂为氘代 DMSO;Bruker Vertex70 型红外光谱仪(FIR)(德国, Bruker);DMTA-V 型动态力学分析仪(美国, Rheometric Scientific 公司),升温速率 3 °C/min, 1 Hz;DSC-7 型差示扫描量热仪(美国, Perkin-Elmer 公司),升温速率 20 °C/min;TGA-2 型热失重分析仪(美国, Perkin-Elmer 公司),空气氛围,升温速率为 10 °C/min;X-4 型熔点仪(未校正);乌氏粘度计,粘度计算公式: $\eta(\text{dL/g}) = \ln(t - t_0)/0.5(\text{g/dL})$ 。

1.2 3,3'-双(*N*-氨基酰亚胺)硫醚(BAPIT)的合成

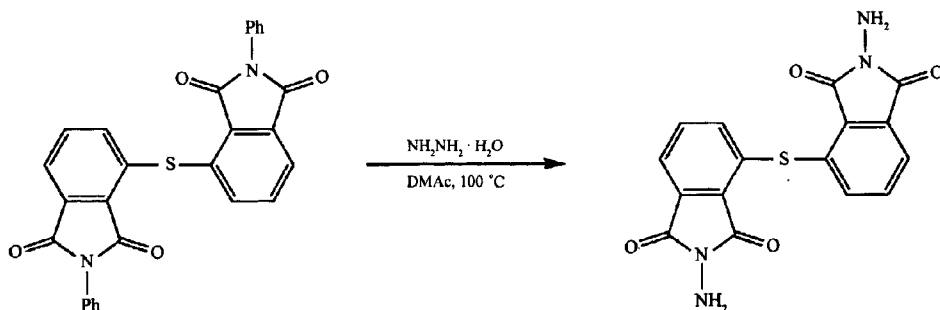
称取 47.65 g 3,3'-双(*N*-苯基酰亚胺)硫醚(根据文献[11]方法自制),置于单口瓶中,加入 350 mL DMAC,磁力搅拌加热到 100 °C。待固体溶解混合物变为透明澄清溶液后加入 12.5 g 水合胍。溶液立刻变为乌黑色,35 min 后溶液依次变为红色、血红色、浅红色和砖红色。出现黄色沉淀后反应 4 h,冷却至室温后,抽滤,滤饼用 0.25 mol/L 氨水洗 3 次,然后用蒸馏水洗 2 次,烘干,称重为 25.49 g,

2007-11-22 收稿,2008-01-21 修回

国家自然科学基金(10577018)资助项目

通讯联系人:王震,男,博士,副研究员;E-mail:wangzhen@ciac.jl.cn;研究方向:聚酰亚胺复合材料

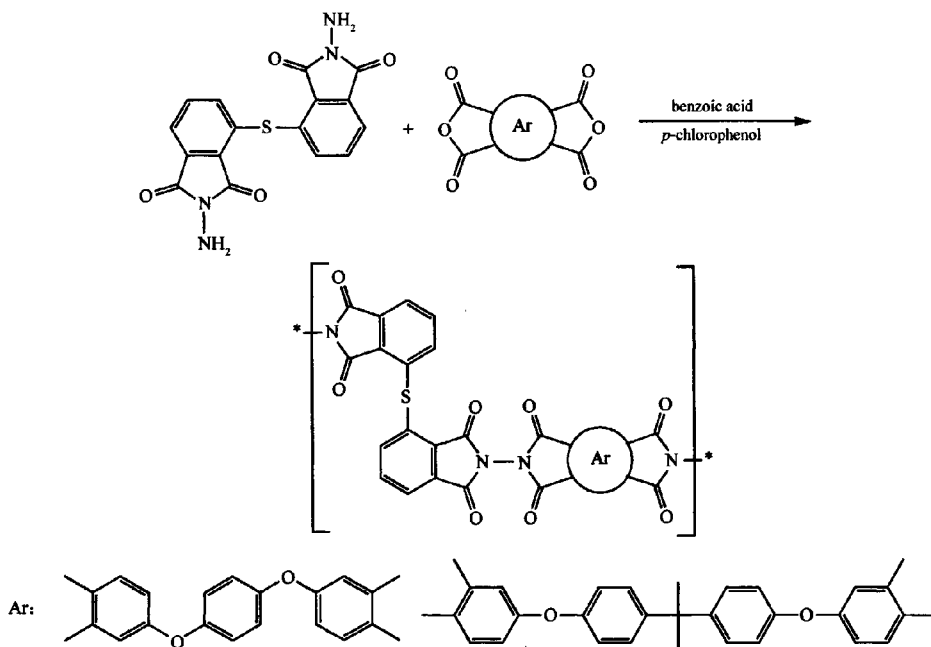
产率为72%。所得粗产物用DMAc重结晶3次,得到浅黄色粉末,mp 297~298℃。



Scheme 1 Synthesis of monomer

1.3 聚合物合成

将0.7086 g 3,3'-双(*N*-氨基酞酰亚胺)硫醚(BAPIT), 1.0402 g 双酚A二酐(BPADA), 5 g 对氯酚以及催化量的苯甲酸,置于配有机械搅拌的三口瓶中。在N₂气流中加热至100℃,待对氯酚融化后搅拌维持4 h后,升温至190℃反应24 h,聚合反应中产生的水通过N₂气流吹出。冷却至50℃,将粘稠的溶液倾入到含有100 mL 乙醇的溶液中,得到黄色丝状聚合物,过滤,以乙醇为溶剂用索氏提取器抽提24 h,然后在200℃真空干燥4 h,得到聚酞酰亚胺丝状固体。当二酐为4,4'-HQDPA时,重复同样的聚合操作。



Scheme 2 Synthesis of polymer

2 结果与讨论

2.1 单体的合成与表征

芳香酞酰亚胺与水合肼反应生成*N*-氨基酞酰亚胺和邻苯二甲酰肼2种产物,二者的比例由酞酰亚胺苯环上取代基的类型,取代的位置以及取代基数量所决定。位阻效应是生成*N*-氨基酞酰亚胺重要原因,因为五元环的*N*-氨基酞酰亚胺的位阻远远小于六元环的邻苯二甲酰肼,即使是3-位取代,如果取代

基是硝基或者羟基时,邻苯二甲酰肼仍然为唯一产物^[11,12]。

该单体按 Scheme 2 所示合成目标产物,含胍的五元环二胺 3,3'-双(*N*-氨基酰亚胺)硫醚露置在空气中很稳定,不易吸水。用 0.25 mol/L 的氨水将副产物洗去,经过¹H NMR (图 1)、IR (图 2) 确认了其结构。

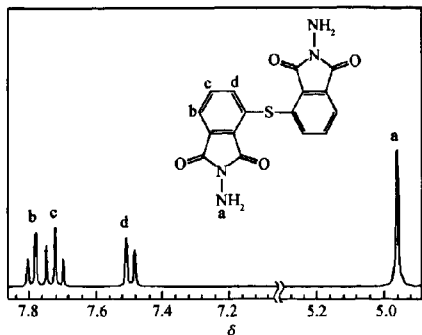


图 1 二胺单体 BAPIT 的¹H NMR 图谱

Fig. 1 ¹H NMR spectrum of BAPIT

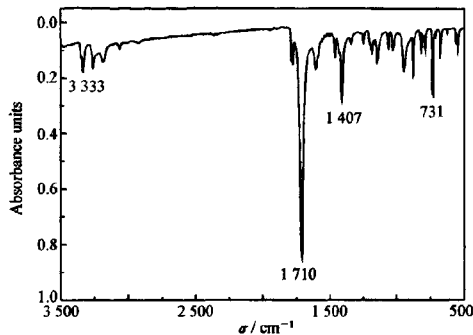


图 2 二胺单体 BAPIT 的 FTIR 图谱

Fig. 2 FTIR spectrum of BAPIT

¹H NMR (300 MHz, DMSO), δ : 7.83 ~ 7.76 (d, 2H), 7.75 ~ 7.68 (t, 2H), 7.52 ~ 7.46 (d, 2H), 4.96 (s, 4H)。

IR 分析结果表明, 3 333 cm^{-1} 处为 N—H 不对称伸缩振动, 3 260 cm^{-1} 处为 N—H 对称伸缩振动, 1 777 cm^{-1} 处为 C=O 不对称伸缩振动, 1 710 cm^{-1} 处为 C=O 对称伸缩振动, 1 407 cm^{-1} 处为 C—N 伸缩振动, 1 445 cm^{-1} 处为 N—N 伸缩振动, 731 cm^{-1} 处为 C=O 弯曲振动)。

2.2 聚合物的性能

2.2.1 溶解性 2 种聚合物在非质子极性溶剂(如 DMAc、DMF、NMP 和 DMSO 等)和极性质子溶剂(如间甲酚)中均有很好的溶解性,溶解性能的提高主要是由于硫醚键的引入导致聚酰亚胺分子刚性降低。用 BPADA 二酐得到的聚合物较 4,4'-HQDPA 得到的聚合物溶解性好,尤其是前者在氯仿、四氢呋喃和 1,1,2,2-四氯乙烷中也具有很好的溶解性,这是因为前者二酐的柔性较强。

2.2.2 粘度和热学性能 用 DMAc 作溶剂配制 0.5 g/dL 的溶液,测得 2 种聚合物在温度为 30 $^{\circ}\text{C}$ 时的粘度(表 1)。2 种聚合物均可以用 DMAc 做溶剂制成聚酰亚胺薄膜,且有一定的机械强度。用 BPADA 得到的聚合物分子结构中由于异丙基的存在,热失重温度低于用 4,4'-HQDPA 得到的聚合物(图 3)。而它们相应的玻璃化转变温度由于二酐 BPADA 柔性强于二酐 4,4'-HQDPA,同样前者低于后者。

由这种新型的二胺(BAPIT)与二酐 4,4'-HQDPA 得到的聚合物与由 BAPI 与二酐 4,4'-HQDPA 得到的聚合物相比,前者溶解性好于后者,前者玻璃化转变温度(324 $^{\circ}\text{C}$)稍低于后者的玻璃化转变温度(378 $^{\circ}\text{C}$)^[9]。这样在没有过多的损失聚合物的热学性能情况下,引入硫醚键提高了含胍的五元环聚酰亚胺的溶解性。

表 1 聚合物的粘度和热学性能

Table 1 Inherent viscosities and thermal properties of polymers

Polymer	η / ($\text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$)	$T_g/^{\circ}\text{C}$		$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$
		DMTA	DSC	
poly-BPADA/BAPIT	0.35	280	282	466
poly-4,4'-HQDPA/BAPIT	0.37	324	308	486

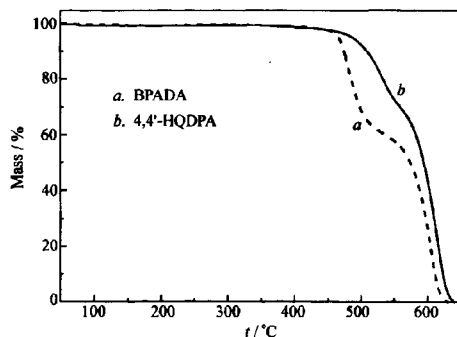


图 3 聚合物 4,4'-HQDPA/BAPIT 和 BPADA/BAPIT 的 TGA 曲线

Fig. 3 TGA curves of poly-4,4'-HQDPA/BAPIT and poly-BPADA/BAPIT

参 考 文 献

- 1 Tong Y J, Huang W X, Luo J, Ding M X. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*[J], 1999, **37**: 1 425
- 2 Yan J L, Wang Z, Gao L X, Ding M X. *Polymer*[J], 2005, **46**: 7 678
- 3 Im J K, Jung J C. *Polymer*[J], 2000, **41**: 8 709
- 4 Wang X L, Li Y F, Ma T, Zhang S J, Gong C L. *Polymer*[J], 2006, **47**: 3 774
- 5 Ghassemi H, Hay A S. *Macromolecules*[J], 1993, **26**: 5 824
- 6 Ghassemi H, Hay A S. *Macromolecules*[J], 1994, **27**: 3 116
- 7 Ghassemi H, Hay A S. *Macromolecules*[J], 1994, **27**: 4 410
- 8 Sugioka T, Hay A S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*[J], 2001, **39**: 1 040
- 9 Yan J L, Wang Z, Gao L X, Ding M X. *Macromolecules*[J], 2006, **39**: 7 555
- 10 YAN Jing-Ling(阎敬灵). Doctoral Dissertation([博士学位论文]). Changchun(长春): Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences(中国科学院长春应用化学研究所), 2006
- 11 YANG Zi-Hua(杨子华), DING Meng-Xian(丁孟贤). CN 92 108 735[P], 1998
- 12 Drew H D K, Hatt H H. *J Chem Soc*[J], 1937, **16**: 26

Synthesis and Characterization of Polyimides Based on Hydrazine

LI Tai-Hang^a, LI Dong-Feng^a, YAN Jing-Ling^b, YANG Hui-Li^b, WANG Zhen^{b*}, DING Meng-Xian^b

(^a*School of Biological Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012;*

^b*Polymer Engineering of Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)*

Abstract A novel hydrazine-containing diamine 3,3'-bis(*N*-aminophthalimide) thioether was synthesized. Its structure was determined by means of ¹H NMR and IR. Two polyimides were prepared with the diamine and dianhydrides 4,4'-HQDPA or BPADA *via* conventional one-step method in *p*-chlorophenol. These polymers show very good solubility in polar aprotic solvents and phenols at room temperature. The glass-transition temperatures of the polymers are 324 °C and 280 °C, and the temperatures at which the mass loss is 5% are 486 °C and 466 °C.

Keywords bis(*N*-aminophthalimide) thioether, solubility, thermal property