

无色透明聚酰亚胺薄膜低CTE化用 关键单体的制备与表征

职欣心¹, 李忠², 沈登雄², 杨洋³, 姜岗岗¹, 谈瑶瑶¹, 张燕¹, 刘金刚¹

(1. 中国地质大学(北京) 材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 航天材料及工艺研究所, 北京 100076; 3. 中国商飞复合材料中心, 上海 201324)

摘要:针对无色透明聚酰亚胺(CPI)薄膜低热膨胀(low-CTE)化研究的应用需求,开展了甲基取代型主链含刚性酰胺键芳香族二胺单体,包括2-甲基-4,4'-二氨基苯酰替苯胺(MeDABA)与2,3'-二甲基-4,4'-二氨基苯酰替苯胺(MMDABA)的结构设计与合成研究。采用甲基取代对硝基苯甲酸或甲基取代对硝基苯胺为原材料,通过酰胺化反应制得了二硝基化合物,然后在Pd/C催化下采用水合肼还原得到了一系列新型二胺基化合物。采用差示扫描量热分析(DSC)、傅里叶红外光谱(FT-IR)、核磁(NMR)、质谱(MS)以及元素分析(EA)等手段表征了制备的二胺单体的化学结构。结果表明成功制得了预期结构的芳香族二胺单体。

关键词:无色透明聚酰亚胺;单体;苯酰替苯胺;低热膨胀系数

中图分类号:TM215;TQ323.7 文献标志码:A 文章编号:1009-9239(2021)11-0048-07

DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2021.11.006

Preparation and Characterization of Key Monomers for Colorless and Transparent Polyimide Films with Low Linear Coefficients of Thermal Expansion

ZHI Xinxin¹, LI Zhong², SHEN Dengxiong², YANG Yang³,

JIANG Ganglan¹, TAN Yaoyao¹, ZHANG Yan¹, LIU Jingang¹

(1. School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

2. Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076, China;

3. China Composites Center of Commercial Aircraft Corporation of China, Ltd., Shanghai 201324, China)

Abstract: According to the application requirements of low thermal expansion (low-CTE) for colorless and transparent polyimide (CPI) films, the structural design and synthesis of methyl-substituted aromatic diamine monomers containing rigid amide bonds in the main chain, including 2-methyl-4, 4'-diaminobenzanilide (MeDABA) and 2, 3'-dimethyl-4, 4'-diaminobenzanilide (MMDABA), were performed. Firstly, the dinitro compounds were prepared by the amide reactions using the methyl-substituted *p*-nitrobenzoic acid or methyl-substituted *p*-nitroaniline as raw material. Then, a series of new diamine compounds were obtained by the reduction of hydrazine hydrate under the catalysis of Pd/C. The chemical structures of the diamine monomers were characterized by differential scanning calorimetric analysis (DSC), Fourier infrared spectroscopy (FT-IR), nuclear magnetic resonance (NMR), mass spectrometry (MS), and elemental analysis (EA). The results show that the aromatic diamine monomers with expected structure are prepared successfully.

Key words: colorless and transparent polyimide; monomer; benzanilide; low coefficient of thermal expansion

收稿日期:2021-04-14 修回日期:2021-05-27

基金项目:深圳市科技计划项目(JSJG20210629144539012);山东省重点研发计划重大科技创新工程项目(2019JZZY020235);上海市自然科学基金资助项目(17ZR1411800)

作者简介:职欣心(1996-),女(汉族),新疆喀什人,博士生,主要从事高性能聚酰亚胺液晶取向膜材料的研究;通信作者:刘金刚(1973-),男(汉族),内蒙古赤峰人,教授,博士,主要从事电工与电子绝缘用聚合物材料的基础与应用的研究。

0 引言

近年来,随着以柔性显示(flexible display)、柔性光伏(flexible photovoltaics)、柔性透明印制线路板(flexible transparent printed circuit board)等为代表的柔性电子产业的迅猛发展,对于兼具优良光学透明性、耐热稳定性以及优良力学性能的有机高分子薄膜的需求日益迫切^[1-3]。传统的聚酯光学薄膜,包括聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚碳酸酯(PC)、高温聚碳酸酯(HT-PC),甚至是近年来实现商业化的环状烯烃高分子(COP)等光学薄膜在柔性电子领域中的应用受到越来越多的挑战^[4]。在此背景下,新型耐高温透明光学薄膜材料应运而生,逐渐成为高分子薄膜材料领域内炙手可热的研究方向之一^[5]。在目前报道的各种新型耐高温透明光学薄膜材料中,无色透明聚酰亚胺(CPI)薄膜以其优异的综合性能得到了最为广泛的关注。CPI薄膜的设计与开发的初衷是在保持传统聚酰亚胺(PI)薄膜固有的优良耐热稳定性、高温尺寸稳定性以及良好的力学、介电与阻燃特性的前提下,通过分子结构设计来消除其分子链结构中强烈的电荷转移(CT)作用,从而使其外观由棕红色或深黄色转变为无色透明,光学性能得到显著的改观^[6-8]。虽然这种设计思路在理论上具有良好的可行性,但在实际实施过程中往往事与愿违。在通用型PI薄膜如聚(均苯四甲酸二酐-4,4'-二胺基二苯醚)(PI_{PMDA-ODA},商品名Kapton[®],美国杜邦)或聚(3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐-1,4-对苯二胺)(PI_{BPDA-PDA},商品名Upilex-S[®],日本宇部)等实现无色透明化的过程中,通常采用的改性手段包括在PI分子链中引入高电负性基团(如三氟甲基、砷基等)^[9]、引入低共轭或非共轭结构(如脂肪链或脂环结构等)^[10]、引入异构化结构(如异构化联苯、异构化二苯醚等)^[11]以及引入具有庞大摩尔体积的侧链基团(如烷基、芳基、苄基等)^[12]。上述改性手段的运用均是为了减小在PI分子链中从二胺单元(电子给体)到二酐单元(电子受体)之间电荷转移络合物(CTC)的形成概率,从而减少电荷在跃迁过程中产生的对可见光的吸收,进而赋予PI薄膜无色透明的特征。从改性结果来看,上述手段的实施确实可以或多或少地赋予PI薄膜优良的光学性能,但这种结果往往是以牺牲PI薄膜固有优良特性为代价的。

在迄今为止文献中报道的各种CPI薄膜中,含氟型与半脂环型是最为重要的两类。文献中也已

证明二酐单体对PI薄膜光学性能方面的影响程度远高于二胺单体的影响,因此CPI薄膜也可按照其使用的二酐单体种类而粗略地分为“含氟二酐型”以及“脂环二酐型”。前者目前主要是基于商业化含氟二酐单体,4,4'-(六氟异亚丙基)双邻苯二甲酸酐(6FDA)的体系,而后者主要是基于商业化脂环二酐单体,如氢化均苯四甲酸二酐(HPMDA)、氢化联苯四甲酸二酐(HBPDA)的体系。虽然这两类CPI薄膜在基础性能、薄膜制造以及应用特性方面各有特点,但二者都面临着共同的性能缺陷,即高温尺寸稳定性显著劣化。具体表现为其线性热膨胀系数(CTE)远高于通用型全芳香族PI薄膜,如Kapton[®]型薄膜(CTE为 $33 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (50~200℃))与Upilex-S[®]型薄膜(CTE为 $3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (50~200℃))^[13]。例如,T MATSUURA等^[14]报道了基于6FDA与含氟二胺2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二胺基联苯(TFDB,或称TFMB)的CPI薄膜的CTE约为 $82 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (50~300℃)。M HASAGAWA等^[15]报道了基于HPMDA与4,4'-二胺基二苯醚(ODA)的CPI薄膜的CTE约为 $55 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (100~200℃)。如此高的CTE数值限制了标准型含氟以及半脂环型CPI薄膜在先进光电领域中的应用。因此,如何有效降低上述两类CPI薄膜的CTE值成为目前CPI薄膜研究领域内的重要方向之一。

对于含氟二酐型CPI薄膜而言,通过在6FDA二酐部分引入刚性二酐单体,如3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(sBPDA)是降低其CTE的有效手段。例如,ZHANG Y J等^[16]采用6FDA、sBPDA与TFMB通过共聚制备了一系列CPI薄膜,该共聚型CPI薄膜分子结构中的三氟甲基赋予其优良的光学透明性,而刚性联苯基团则降低了其CTE。通过调节6FDA与BPDA的比例可制得兼具优良光学透明性和良好尺寸稳定性的CPI薄膜,其在450 nm波长处的透光率高于83%,黄度指数与浊度分别低至2.66与0.57%,玻璃化转变温度(T_g)高于349℃,而50~300℃内的CTE最低可在 $(6.8 \sim 22.4) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (50~300℃)之间加以调节。YU X H等^[17]采用同样的体系制备了CTE低至 $18.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 的CPI薄膜。美国杜邦公司^[18]以及韩国Kolon工业公司^[19]分别于2009年以及2014年获得了该体系CPI薄膜的制造专利。虽然刚性sBPDA二酐单元的引入可显著降低含氟型CPI薄膜的CTE,但同时牺牲了这类CPI薄膜的有机可溶性。因此这类CPI(6FDA/sBPDA/TFMB)薄膜只

能采用两步热亚胺化工艺制备,即首先制成PI前驱体一聚酰胺酸(PAA),然后在氮气保护下高温亚胺化制得CPI薄膜,其亚胺化温度需要达到300℃。如何保证高温下CPI薄膜不发生黄变是一项极具挑战性的研究课题。YANG Y等^[20]报道了通过加入高温抗氧化剂来防止这类CPI薄膜(6FDA、sBPDA、TFMB的摩尔比为1:3:4)高温黄变的工艺。

对于半脂环型CPI薄膜而言,降低CTE的研究更具有现实意义。这主要是由于脂环结构的引入显著降低了PI薄膜分子链之间的相互作用,在很大程度上牺牲了薄膜的高温尺寸稳定性。虽然某些刚性脂环二酐单体,如1,2,3,4-环丁烷四酸二酐(CBDA)^[21]、1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四酸二酐(DM-CBDA)^[22]等可制得低CTE半脂环CPI薄膜,但薄膜的力学性能相对较差,难以满足实际应用的需求。

近年来,刚性酰胺键(-CONH-)在改性CPI薄膜的高温尺寸稳定性方面得到了广泛的关注。酰胺键本身的刚性棒状结构加上其可形成分子间氢键的能力,使其可赋予PI薄膜较低的CTE。例如, M HASEGAWA等^[23]报道了基于含酰胺键二胺单体4,4'-二氨基苯酰替苯胺(DABA)与HPMDA的CPI薄膜,其CTE为 $46.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (100~200℃),显著低于HPMDA/ODA体系(CTE为 $55.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (100~200℃))。T MATSUMOTO等^[24]采用DABA与脂环二酐单体环戊酮- α' -螺环-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四酸二酐(CpODA)聚合,制备了CTE为 $15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (100~200℃)的CPI薄膜。虽然DABA在改善CPI薄膜的CTE方面具有显著的效果,但其本身分子链的刚性较高,由其聚合制备的PI树脂难以溶解于有机溶剂中,只能采用两步高温热亚胺化法制备PI薄膜,在一定程度上限制了其在CPI薄膜研发中的应用。

本研究针对CPI薄膜低CTE化的应用需求,设计并合成一类含甲基取代基的4,4'-二氨基苯酰替苯胺(DABA)单体衍生物,希望利用甲基侧基来增加PI树脂在有机溶剂中的溶解性,进而赋予CPI薄膜良好的溶液加工特性。同时,利用苯酰替苯胺(Ph-CONH-Ph)结构来赋予CPI薄膜良好的高温尺寸稳定性。

1 实验

1.1 主要原材料

对硝基苯甲酸、3-甲基-4-硝基苯甲酸、2-甲基-

4-硝基苯胺、Pd/C(5%)、水合肼(80%),分析纯,日本东京应化株式会社(TCI),直接使用。氯化亚砷、无水乙醇、甲苯、无水碳酸钾、浓盐酸,分析纯,上海国药集团化学试剂有限公司,直接使用。

1.2 合成步骤

以2-甲基-4,4'-二氨基苯酰替苯胺(MeDABA)为例说明甲基取代含酰胺键二胺单体的合成步骤。在一个配有机械搅拌、温度计以及加热套的三口瓶中加入对硝基苯甲酸以及氯化亚砷,升温后反应物全溶。减压蒸净氯化亚砷后加入甲苯升温至全溶,降温后备用。在另一个配有机械搅拌、温度计、氮气出入口、加热套以及Dean-Stark分水器的三口瓶中加入2-甲基-4-硝基苯胺、无水碳酸钾以及甲苯,升温至回流,分水器中无水分蒸馏出后降温至90~100℃,开始滴加之前制备的对硝基苯甲酰氯/甲苯溶液,滴加结束后继续升温至回流,反应6h后降温至室温后抽滤,滤饼用热水浸泡洗涤至中性后,用盐酸浸泡洗涤,最后用蒸馏水洗涤至中性,烘干。重结晶后得到黄色结晶2-甲基-4,4'-二硝基苯酰替苯胺(MeDNBA),收率为79.2%。

在一个配有机械搅拌器、温度计、加热套以及回流冷凝管的三口瓶中加入一定量的MeDNBA、5% Pd/C、无水乙醇,升温至回流。停止加热,开始滴加水合肼。滴加完毕后升温至回流态,反应结束后停止加热。热过滤,滤液冷却后得到MeDABA白色晶体,收率为81.1%。熔点:109.3℃(DSC峰值温度)。红外光谱(cm^{-1}): 3 406, 3 383, 3 329, 3 225, 3 032, 3 001, 2 901, 2 897, 1 632, 1 605, 1 512, 1 427, 1 315, 1 265, 1 238, 818 以及 525。核磁氢谱(400 MHz, DMSO- d_6): 9.11(s,1H), 7.70~7.37(d,2H), 6.87~6.84(d,1H), 6.58~6.56(d,2H), 6.44~6.36(m,2H), 5.65(s,2H), 4.92(s,2H)以及2.04(s,3H)。核磁碳谱(400 MHz, DMSO- d_6): 166.0, 152.2, 146.9, 135.2, 129.6, 128.2, 126.2, 122.0, 115.9, 113.2, 111.9 以及 18.4。质谱: $m/z=242.13$ (M^++1)。元素分析(%): C₁₄H₁₅N₃O, $M_w=241.29$ g/mol。理论值: C, 69.69%; H, 6.27%; N, 17.41%。实测值: C, 68.38%; H, 6.42%; N, 17.17%。

2,3'-二甲基-4,4'-二氨基苯酰替苯胺(MMDABA)按照类似的工艺合成,除了将对硝基苯甲酸变为3-甲基-4-硝基苯甲酸。熔点:185.4℃(DSC峰值温度)。红外光谱(cm^{-1}): 3 460, 3 341, 3 217, 3 213, 2 967, 2 920, 1 627, 1 570, 1 481, 1 288, 1 153, 833,

以及 768。核磁氢谱(400 MHz, DMSO- d_6): 9.09 (s, 1H), 7.59~7.53 (m, 2H), 6.86~6.82 (m, 1H), 6.61~6.57 (m, 1H), 6.42~6.35 (m, 2H), 5.39 (s, 2H), 4.90 (s, 2H) 以及 2.10~2.03 (m, 6H)。核磁碳谱(400 MHz, DMSO- d_6): 166.0, 150.1, 147.0, 135.1, 130.3, 128.3, 127.1, 126.2, 122.2, 120.3, 115.8, 113.1, 112.0, 18.6 以及 17.9。质谱: $m/z=256.31(M^++1)$ 。元素分析(%): $C_{15}H_{17}N_3O$, $M_w=255.31$ g/mol。理论值: C, 70.56%; H, 6.71%; N, 16.46%。实测值: C, 70.52%; H, 6.67%; N, 16.52%。

1.3 结构表征

熔点采用德国耐驰公司 DSC 214 型差示扫描量热分析(DSC)仪测试, 升温速率为 10°C/K, 测试环境为氮气。单体与 PI 薄膜的红外光谱采用日本岛津公司的 Irtaffinity-1S 傅里叶红外光谱仪测试, 测试采用高灵敏度单次衰减全反射附件 Quest, 获得衰减全反射傅里叶变换红外(ATR-FTIR)光谱。核磁共振氢谱(1H -NMR)和碳谱(^{13}C -NMR)采用日本电子株式会社(JEOL)AV 400 光谱仪测试, 溶剂为氘代二甲基亚砷(DMSO- d_6), 其中四甲基硅烷(TMS)作为化学位移内标峰。质谱(MS)采用英国 KRTOS 公司 AEI MS-50 型质谱仪测定。元素分析采用美国 Thermo Electron SPA 公司 Flash EA1112 微量分析仪器测试。

2 结果与讨论

甲基取代含酰胺键芳香族二胺单体包括 MeDABA 与 MMDABA 的合成路线如图 1 所示。(甲基)对硝基苯甲酸首先与氯化亚砷反应制得(甲基)硝基苯甲酰氯, 然后溶解于甲苯中配得酰氯溶液。然后将酰氯溶液滴加到(甲基)对硝基苯胺的甲苯溶液中, 同时加入无水碳酸钾作为 HCl 吸收剂。回流反应后降温, 制得二硝基化合物。重结晶提纯后得到精制的二硝基化合物。然后将其在 Pd/C 催化剂作用下, 采用水合肼进行还原, 最终制得芳香族二胺单体。两种单体制备的总收率均超过了 60%。

二胺单体的熔点测试结果如图 2 所示。由图 2(a)与图 2(b)可以看出, 制备的 MeDABA 与 MMDABA 二胺单体及其硝基化合物在加热过程中均显示单一尖锐吸收峰, 表明均具有较高的纯度, 有望满足未来聚合的应用需求。

二胺单体的质谱测试结果如图 3 所示。由图 3(a)可以看出, MeDNBA 与 MeDABA 质荷比(m/z)

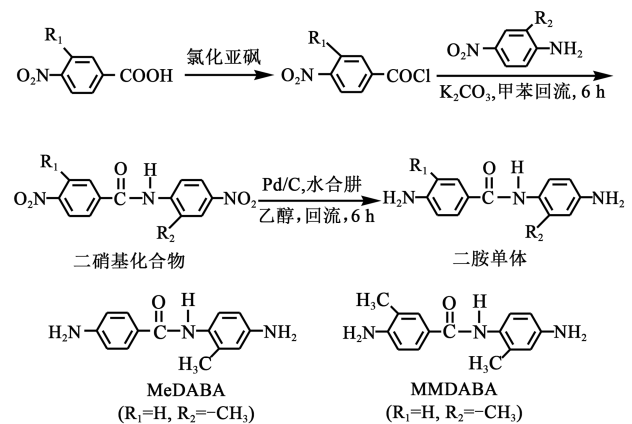


图 1 二胺单体的制备反应方程式

Fig.1 Chemical preparation of diamine monomers

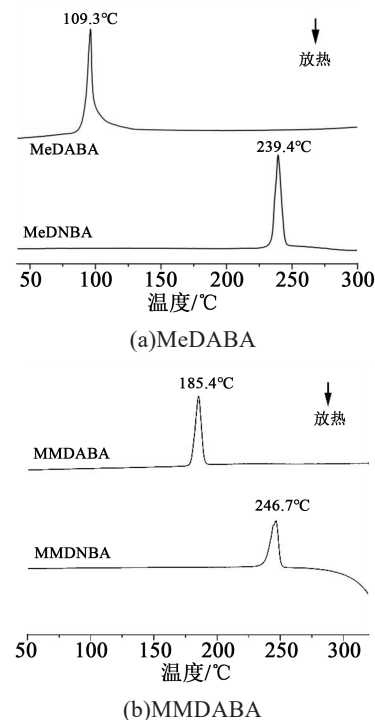


图 2 二胺单体的熔点谱图

Fig.2 Melting points spectra of diamine monomers

分别为 302.08 与 242.13, 分别对应于其分子离子峰(M^++1), 这与其分子量(MeDNBA: 301.25 g/mol, MeDABA: 241.29 g/mol)是相符的。由图 3(b)可以看出, MMDNBA 与 MMDABA 的质荷比分别为 316.09 与 256.15, 也同样对应于其分子离子峰(M^++1), 这与其分子量(MMDNBA: 315.28 g/mol, MMDABA: 256.31 g/mol)也是相符的。

二胺单体的 ATR-FTIR 谱图如图 4 所示。由图 4(a)可以看出, $-NO_2$ 分别位于 1589 cm^{-1} 以及 1335 cm^{-1} 处的不对称和对称伸缩特征吸收峰在 MeDA-

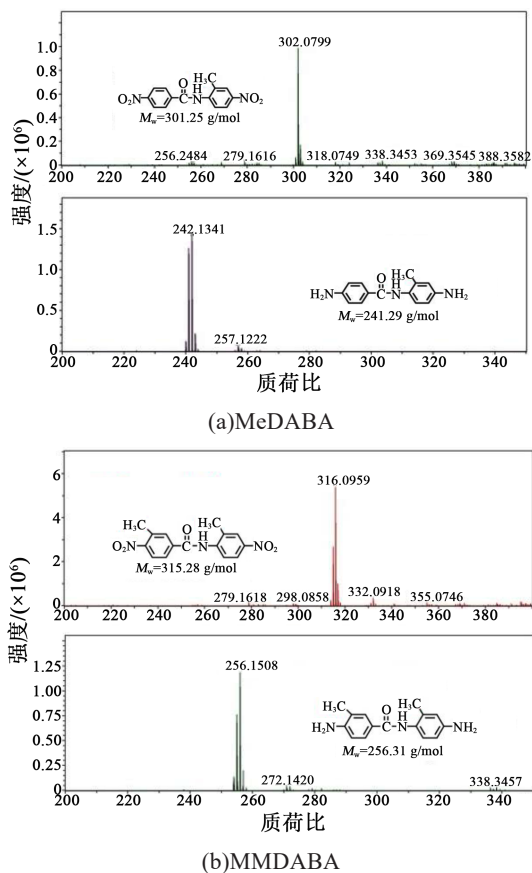


图3 二胺单体的质谱

Fig.3 Mass spectra of diamine monomers

BA 的谱图中完全消失,取而代之的是 $3\ 383\ \text{cm}^{-1}$ 以及 $3\ 329\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的 $-\text{NH}_2$ 特征吸收峰。这表明 MeDNBA 结构中的 $-\text{NO}_2$ 被完全还原,转化为 MeDABA 结构中的 $-\text{NH}_2$ 。此外,在两种化合物谱图中均可以观察到 $-\text{CONH}-$ 中 $\text{N}-\text{H}$ 位于 $3\ 406\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰、 $-\text{CONH}-$ 中 $\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收峰 (MeDNBA: $1\ 662\ \text{cm}^{-1}$; MeDABA: $1\ 632\ \text{cm}^{-1}$)、苯环位于 $1\ 512\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰以及 $-\text{CH}_3$ 中饱和 $\text{C}-\text{H}$ 键位于 $2\ 901\ \text{cm}^{-1}$ 以及 $2\ 897\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰。由图 4(b) 可以看出,在谱图中可以准确观察到 MMDABA 单体中 $-\text{NH}_2$ 位于 $3\ 341\ \text{cm}^{-1}$ 以及 $3\ 217\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰。此外,还可以观察到 $-\text{CONH}-$ 中 $\text{N}-\text{H}$ 位于 $3\ 460\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰、 $-\text{CONH}-$ 中 $\text{C}=\text{O}$ 位于 $1\ 627\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰、苯环位于 $1\ 481\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰以及 $-\text{CH}_3$ 中饱和 $\text{C}-\text{H}$ 键位于 $2\ 967\ \text{cm}^{-1}$ 以及 $2\ 920\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰。以上结果表明成功制备了预期结构的单体。

图 5 给出了二胺单体的核磁氢谱 ($^1\text{H}-\text{NMR}$)。由图 5(a) 可以看出, MeDABA 及其硝基化合物中

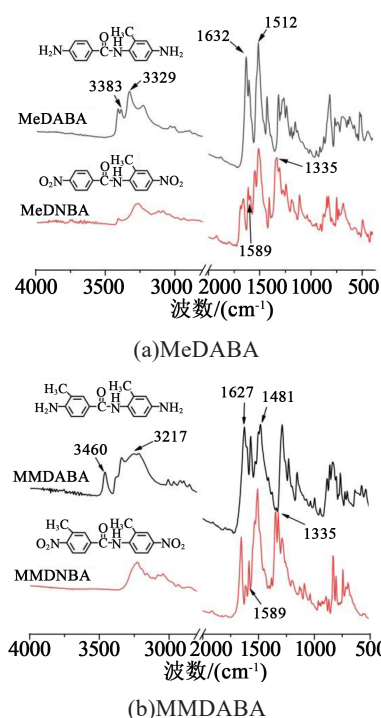
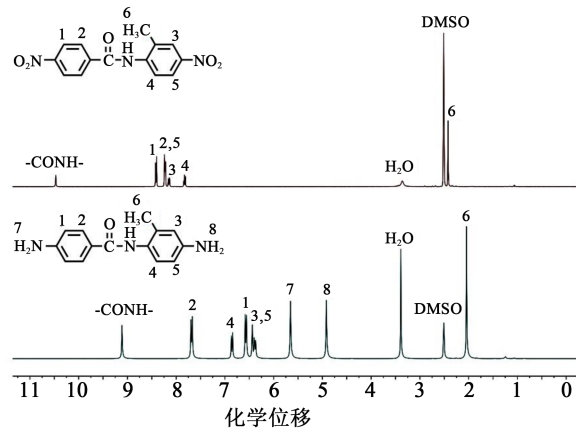


图4 二胺单体的 ATR-FTIR 谱图

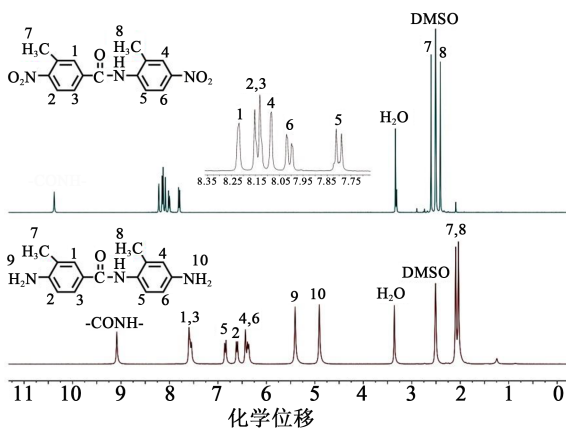
Fig.4 ATR-FTIR spectra of diamine monomers

$-\text{CONH}-$ 键的 H 质子的吸收均位于谱图的最低场位置 (MeDNBA: $\delta=10.47$; MeDABA: $\delta=9.11$)。而 $-\text{CH}_3$ 上 H 质子的吸收均位于谱图的最高场位置 (MeDNBA: $\delta=2.42$; MeDABA: $\delta=2.04$)。对于 MeDNBA 而言, H_1 与 H_2 分别受强吸电子基团硝基以及 $-\text{CONH}-$ 结构中羰基的影响,其吸收出现在谱图的次低场。对于 MeDABA 而言,两个氨基 ($-\text{NH}_2$) 上的 H 质子 (H_7 与 H_8) 由于所处的化学环境不同,因此在谱图中的吸收出现在不同的位置。氨基邻位的 H_3 与 H_5 由于受供电子氨基的影响,其吸收出现在谱图较高场的位置。由图 5(b) 可以看出, $-\text{CONH}-$ 键的 H 质子的吸收也均位于谱图的最低场位置,而 $-\text{CH}_3$ 上 H 质子的吸收均位于谱图的最高场位置。两个氨基 ($-\text{NH}_2$) 上的 H 质子 (H_9 与 H_{10}) 由于所处的化学环境不同,因此在谱图中的吸收出现在不同的位置,以上情况与理论预期结果均十分相符。

继续测试了二胺单体的核磁碳谱 ($^{13}\text{C}-\text{NMR}$) 和 DEPT-135 谱 (distortionless enhancement by polarization transfer, 无畸变极化转移)。DEPT-135 测试技术十分有助于对复杂结构化合物 $^{13}\text{C}-\text{NMR}$ 谱图的解析。DEPT-135 谱图中,连有奇数个 H 原子的 C 原子的吸收呈现出向上的峰,连有偶数个 H 原子的 C 原子呈现向下的吸收峰,季 C 原子无吸收峰。图 6



(a)MeDABA 及其硝基化合物



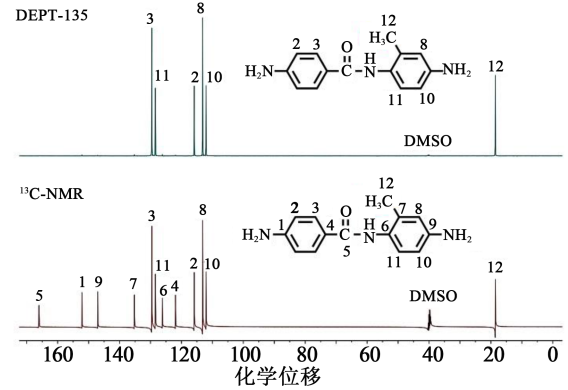
(b)MMDABA 及其硝基化合物

图5 二胺单体的 ¹H-NMR 谱图

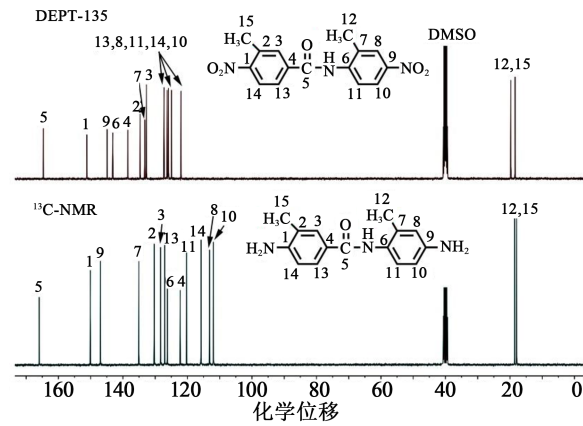
Fig.5 ¹H-NMR spectra of diamine monomers

给出了两种二胺单体的 ¹³C-NMR 以及 DEPT-135 谱图。

由图 6(a)可以看出, MeDABA 结构中每个 C 原子的吸收均可以准确地加以辨认。谱图共记录了 12 个吸收峰, 这与其化学结构特征一致(一共 14 个 C 原子, 其中两对 C 原子的化学环境相同)。-CONH-基团中强吸电子羰基上的 C 原子(C₅)的吸收出现在谱图的最低场, 而具有供电子特性的-CH₃基团中的 C 原子(C₁₂)的吸收出现在谱图的最高场。季 C 原子的吸收普遍出现在谱图的次低场, 如 C₁、C₉ 与 C₇。图中揭示的这 12 个 C 原子中的 6 个在相应的 DEPT-135 谱图中出现了吸收, 上述信息与 MeDABA 的化学分子结构是相符的。由图 6(b)可以看出, MMDABA 的 ¹³C-NMR 谱图出现了 15 个吸收峰。-CONH-基团中羰基上的 C 原子(C₅)的吸收仍旧出现在谱图的最低场, 而两个-CH₃中的 C 原子(C₁₂与 C₁₅)的吸收也同样分别出现在谱图的最高



(a)MeDABA



(b)MMDABA 及其硝基化合物

图6 二胺单体的 ¹³C-NMR 和 DEPT-135 谱图

Fig.6 ¹³C-NMR and DEPT-135 spectra of diamine monomers

场。供电子氨基邻位的 C 原子(C₁₀)的吸收出现在谱图的次高场。这些均与 MMDABA 单体的化学结构特征是一致的。

表 1 给出了二胺单体的元素分析结果。

表 1 二胺单体的元素分析结果

Tab.1 Elemental analysis results of diamine monomers

二胺单体	项目	元素含量/%		
		C	H	N
MeDABA (C ₁₄ H ₁₅ N ₃ O)	计算值	69.69	6.27	17.41
	实测值	68.38	6.42	17.17
MMDABA (C ₁₅ H ₁₇ N ₃ O)	计算值	70.56	6.71	16.46
	实测值	70.52	6.67	16.52

从表 1 可以看出, 合成的 MeDABA 以及 MMDABA 分子结构中各种元素的含量与理论值基本一致, 表明成功制备了预期结构的二胺单体, 其纯度可以满足后续聚合的要求。

3 结论

设计并合成了两种含甲基取代基的苯酰替苯胺类芳香族二胺单体 MeDABA 与 MMDABA, 一系列结构表征测试结果显示成功制得了预期结构的二胺单体。这类具有特殊结构的芳香族二胺单体有望在保持 CPI 薄膜固有的溶液加工特性以及良好光学与耐热性能的同时, 赋予其良好的高温尺寸稳定性。

参考文献:

- [1] 吴琳, 郭一丹, 安源程, 等. 脂环族无色透明聚酰亚胺光学薄膜的阻燃化研究进展[J]. 精细与专用化学品, 2020, 28(12): 5-12.
- [2] 周龙健, 杨建军. 3D 打印柔性电子研究显著与展望[J]. 青岛理工大学学报, 2020, 41(6): 137-142.
- [3] 王霖龙, 刘岩, 景媛媛, 等. 纤维基可穿戴电子设备的研究进展[J]. 纺织学报, 2020, 41(12): 157-165.
- [4] NI H J, LIU J G, WANG Z H, et al. A review on colorless and optically transparent polyimide films: chemistry, process and engineering applications[J]. Journal of Industry Engineering Chemistry, 2015, 28: 16-27.
- [5] 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.
- [6] YI C, LI W, SHI S, et al. High-temperature-resistant and colorless polyimide: Preparations, properties, and applications[J]. Solar Energy, 2020, 195: 340-354.
- [7] REE M. High performance polyimides for applications in microelectronics and flat panel displays[J]. Macromolecular Research, 2006, 14: 1-33.
- [8] KE F, SONG N, LIANG D, et al. A method of break charge transfer complex of polyimide: A study on solution behavior[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 127(1): 797-803.
- [9] WOZNIAK A I, YEGOROV A S, IVANOV V S, et al. Recent progress in synthesis of fluorine containing monomers for polyimides[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2015, 180: 45-54.
- [10] GUO Y Z, SHEN D X, NI H J, et al. Organosoluble semi-alicyclic polyimides derived from 3,4-dicarboxy-1,2,3,4-tetrahydro-6-tert-butyl-1-naphthalene succinic dianhydride and aromatic diamines: Synthesis, characterization and thermal degradation investigation[J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76: 768-777.
- [11] SONG G, CHEN C. Colorless, heat resistant polyimide films derived from 2,3,3',4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride [J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, 733: 012035.
- [12] 包春连, 李晓雷, 陈涛, 等. 含不对称茚满结构二胺单体的制备及表征[J]. 化工新型材料, 2021, 49(1): 95-98.
- [13] POTTIGER M T, COBURN J C, EDMAN J R. The effect of orientation on thermal expansion behavior in polyimide films[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2012, 127(1): 797-803.
- [14] MATSUURA T, HASUDA Y, NISHI S, et al. Polyimide derived from 2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl. 1. Synthesis and characterization of polyimides prepared with 2,2-bis(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluoro-propane dianhydride or pyromellitic dianhydride[J]. Macromolecules, 1991, 24(18): 5001-5005.
- [15] HASEGAWA M, FUJII M, ISHII J, et al. Colorless polyimides derived from 1S,2S,4R,5R- cyclohexanetetracarboxylic dianhydride, self-orientation behavior during solution casting, and their optoelectronic applications[J]. Polymer, 2014, 55: 4693-4708.
- [16] ZHANG Y J, QU L Q, LIU J G, et al. Synthesis and characterization of high temperature resistant and optically transparent polyimide coatings for potential applications in quartz optical fibers protection[J]. Journal of Coating Technology and Research, 2019, 16: 511-520.
- [17] YU X H, LIU J N, WU D Y. Colorless PI structure design and evaluation for achieving low CTE target[J]. Mater Today Communication, 2019, 21: 100562.
- [18] SIMONE C D, AUMAN B C, CARCIA P F, et al. Low color polyimide compositions useful in optical type applications and methods and compositions relating thereto: US7550194[P]. 2009-6-23.
- [19] JEONG Y H, CHO H M, PARK H J. Polyimide film: US 8846852[P]. 2014-9-30.
- [20] YANG Y, JUNG Y, CHO M D, et al. Transient color changes in oxidative-stable fluorinated polyimide film for flexible display substrates [J]. RSC Advances, 2015, 5: 57339-57345.
- [21] 职欣心, 魏鑫莹, 祁浩然, 等. 烷基取代环丁烷型聚酰亚胺液晶取向膜的制备及性能[J]. 功能材料, 2020, 12(51): 12184-12191.
- [22] HASEGAWA M, HORIUCHI M, KUMAKURA K, et al. Colorless polyimides with low coefficient of thermal expansion derived from alkyl-substituted cyclobutanetetracarboxylic dianhydrides[J]. Polymer International, 2014, 63: 486-500.
- [23] HASEGAWA M, HIRANO D, FUJII M, et al. Solution-processable colorless polyimides derived from hydrogenated pyromellitic with controlled steric structure[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2013, 51: 575-592.
- [24] MATSUMOTO T, ISHIGURO E, KOMATSU S. Low temperature film-fabrication of hardly soluble alicyclic polyimides with high T_g by a combined chemical and thermal imidization method [J]. Journal of Photopolymer Science and Technology, 2014, 27(2): 167-171.
- [25] HASEGAWA M. Development of solution-processable, optically transparent polyimides with ultra-low linear coefficients of thermal expansion[J]. Polymers, 2017, 9(12): 520.
- [26] JIANG G L, WANG D Y, DU H P, et al. Reduced coefficients of linear thermal expansion of colorless and transparent semi-alicyclic polyimide films via incorporation of rigid-rod amide moiety: Preparation and properties[J]. Polymers, 2020, 12(2): 413.