

*N*位取代聚苯并咪唑酰亚胺薄膜: 改善的溶解性与透过率

柯 钊, 陈海权, 张轶材, 闫晓莹, 李 慧, 钱广涛, 于有海

(东华大学 材料科学与工程学院 纤维材料改性国家重点实验室 先进低维材料中心, 上海 201620)

摘要: 试验合成了两种新型的 *N*-苯基取代苯并咪唑二胺, 区别在于 *N*-苯基的邻位分别由甲基和氟原子取代。将新型二胺分别与二酐 4,4'-(六氟异丙烯)二酐酸酐(6FDA)和 4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)通过两步热亚胺法制备聚苯并咪唑酰亚胺(PBII)薄膜, 并对新型二胺单体及 PBII 薄膜进行了性能测试与表征。结果表明: 新型 PBII 薄膜表现出良好的耐热性(玻璃化转变温度 $T_g=341\sim 381^\circ\text{C}$)和拉伸强度($\sigma=95\sim 135\text{ MPa}$)。不同邻位取代的 *N*-苯基破坏了分子的有效堆积, 使得 PBII 薄膜的溶解性和光学透明性得到改善。

关键词: 聚苯并咪唑酰亚胺; 耐热稳定性; 光学透过率

中图分类号: TM215.3 文献标志码: A 文章编号: 1009-9239(2021)11-0055-07

DOI: 10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2021.11.007

N-substituted Poly(benzimidazole-imide) Films: Improved Solubility and Transmittance

KE Zhao, CHEN Haiquan, ZHANG Yicai, YAN Xiaoying, LI Hui, QIAN Guangtao, YU Youhai
(Center for Advanced Low-Dimension Materials, State Key Laboratory for Modification of Chemical
Fibers and Polymer Materials, College of Material Science and Engineering, Donghua University,
Shanghai 201620, China)

Abstract: Two novel diamines contained *N*-phenyl substituted benzimidazole were synthesized, and their difference was that the ortho-position of *N*-phenyl was substituted by methyl and fluorine atom, respectively. The novel diamines and commercially available dianhydrides 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride (6FDA) and 4,4'-oxydiphthalic anhydride (ODPA) were used to prepare poly(benzimidazole-imide) (PBII) films by two-step thermal imidization. The properties of new diamine monomer and PBII films were tested and characterized. The results show that the PBII films exhibit good thermal properties (glass transition temperature $T_g=341\sim 381^\circ\text{C}$) and mechanical properties ($\sigma=95\sim 135\text{ MPa}$). The *N*-phenyl groups with different ortho units destroy the effective molecular packing, which improves the solubility and optical transmittance of the PBII films.

Key words: poly(benzimidazole-imide); heat resistance; optical transmittance

0 引言

聚苯并咪唑酰亚胺(PBII)是一类主链含有苯并咪唑(BI)单元的改性聚酰亚胺, 在材料工程和科学领域有着广阔的应用前景^[1-3]。PBII有着优异的热

学性能, 例如超过 400°C 的玻璃化转变温度、优异的热稳定性和低热膨胀系数。研究表明, PBII 优异的性能得益于 BI 单元上丰富的质子供体(N-H)和酰亚胺环上质子受体($-\text{N}=\text{O}$ 或者 $\text{C}=\text{O}$)易形成分子间氢键^[4]。此外, 基于 BI 的二胺单体表现出强的给电子性, 加速了分子间电荷转移络合物(CTC)的形成。BI 单元的引入可以有效地提高 PBII 的热性能, 然而 BI 单元同样会导致衍生聚酰亚胺高的亲水性, 吸水率高达 $15\%\sim 18\%$, 这会破坏聚酰亚胺优异的绝缘性能和介电性能, 同时水分会加速亚胺环的降解,

收稿日期: 2021-04-25 修回日期: 2021-05-26

基金项目: 广东省重点领域研究开发计划项目(2020B010182002); 东华大学研究启动基金项目(285-07-005702)

作者简介: 柯钊(1994-), 男(汉族), 湖北大冶人, 硕士生, 主要从事低介电聚酰亚胺的研究; 通信作者: 钱广涛(1989-), 男(汉族), 安徽马鞍山人, 博士后, 主要从事改性聚酰亚胺等的研究。

使金属粘合失效,从而缩短亚胺制品的工作寿命^[5]。同时,由于分子间氢键和强CTC作用,PBII表现出差的溶解性、低的光学透过率和不理想的加工性,限制了其在微电子领域的应用^[6]。

本课题组之前的研究表明,在BI环中引入适当的*N*-甲基取代基可以解决PBII高吸水率的问题^[7]。但是由于分子间形成氢键的阻碍,这一系列*N*-甲基取代的PBII玻璃化转变温度相对较低。研究证明,大刚性侧基的引入可以通过其空间位阻增强聚合物的热性能^[8-9]。同时大刚性侧基,尤其是非共平面,可以破坏分子链的有效堆积,改善衍生聚合物的溶解性和光学透过率。

本研究设计并合成了具有*N*-苯基取代的苯并咪唑二胺,*N*-苯基的邻位分别被甲基和氟原子取代。这类*N*-苯基取代的PBII有望在牺牲可接受的热学性能的同时改善聚合物的溶解性和光学透过率。通过比较不同取代*N*-苯基的空间位阻作用对分子链堆积及对聚合物性能的影响,探讨聚合物分子结构与性能的关系。

1 实验

1.1 原材料

2,4-二硝基氟苯、苯胺和4-硝基苯甲酰氯分别购自上海皓鸿生物医药技术有限公司和阿拉丁化学有限公司,其他化学药品均购自国药化学试剂有限公司。二酐4,4'-(六氟异丙烯)二酐酸酐(6FDA)和4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA)使用前在80℃的真空干燥箱干燥12 h,*N,N'*-二甲基乙酰胺(DMAc)使用前通过真空蒸馏进行纯化。其他市售试剂均在没有进一步纯化的情况下使用。

1.2 表征

核磁共振氢谱图(¹H NMR)和二维核磁共振氢谱图(¹H-¹H COSY)采用Bruker公司600AVANCE III型光谱仪进行测试,使用氘代二甲基亚砜(DMSO-*d*₆)作为溶剂。单体的元素分析采用Elementar公司Vario EL-III型元素分析仪进行测定。聚酰胺酸(PAA)的特性黏度(η_{inh})通过配制0.1 mol/L的DMAc聚合物稀溶液在25℃下的乌氏黏度计(NAS-REN公司的SBQ81834型乌氏黏度计)中测得。衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)使用Thermo Scientific公司Nicolet 6700型光谱仪在4 000~400 cm⁻¹的波数范围内获得。紫外可见光谱(UV)采用Shimadzu公司UV-3600型分光光度计在300~700 nm波长范围内,通过透射模式记录。广

角X射线衍射光谱(WAXD)通过Rigaku公司Denki D/MAX-2500型转靶X射线衍射仪在室温下收集。聚合物的热重分析(TGA)采用TA公司Discovery TGA 550型热重分析仪进行,氮气氛围,升温速率为10℃/min。聚合物的动态热力学分析(DMA)通过TA公司DMA Q800型动态热机械分析仪采用拉伸模式进行测试,其中频率为1 Hz,升温速率为5℃/min。聚合物的玻璃化转变温度同时通过差示扫描量热法(DSC)采用TA公司Discovery 250型示差扫描量热仪进行测试记录。采用Shimadzu公司AG-I型万能试验机以5.0 mm/min的速度测试聚合物的拉伸性能,其中拉伸强度(σ)、拉伸模量(E)和断裂伸长率(ε)取5个平行样品的平均值。二胺单体中氮原子的净电荷分布和能量最小化结构通过B3LYP(Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr) Gaussian 09W中6-311G(d,p)基集基的交换-相关函数获得。

1.3 二胺单体的合成

1.3.1 5-硝基-2-(4-硝基苯)-1-(邻甲基苯基)-苯并咪唑(5a)

将2,4-二硝基氟苯(10.00 g, 53.7 mmol)、邻甲基苯胺(5.75 g, 53.7 mmol)和50 mL甲醇的混合物在室温下搅拌18 h(TLC检测),然后过滤,再在80℃下真空干燥24 h,得到产物2,4-二硝基-*N*-(邻甲基苯基)苯胺(12.25 g,产率为83.5%),无需纯化,直接用于下一步反应。将2,4-二硝基-*N*-(邻甲基苯基)苯胺(12.00 g, 43.9 mmol)、碳酸氢钠(5.54 g, 65.9 mmol)、硫化钠(5.14 g, 65.9 mmol)、80 mL乙醇溶液和40 mL水的混合物在80℃搅拌过夜,TLC检测后放入冰水浴中降温,再倒入水中,最后使用减压抽滤收集沉淀物,水洗2~3次后干燥,得红色粉末产物4-硝基-*N*1-(邻甲基苯基)苯-1,2-二胺(9.11 g,产率为85.3%)。将4-硝基-*N*1-(邻甲基苯基)苯-1,2-二胺(9.0 g, 37.0 mmol)、三乙胺(5.62 g, 55.5 mmol)和50 mL四氢呋喃混合并置于冰水浴中,在0.5 h内等份加入4-硝基苯甲酰氯(8.15 g, 44.4 mmol),在室温下搅拌反应16 h。倒入水中沉淀,过滤干燥。将上述产物溶解在乙酸(200 mL)中120℃回流反应过夜。TLC检测后倒入水中沉淀,反复洗涤2~3次,过滤干燥,通过从二甲基亚砜中重结晶得到黄色粉末化合物5-硝基-2-(4-硝基苯)-1-(邻甲基苯基)-苯并咪唑(6.6 g,产率为47.5%)。¹H NMR(600 MHz, DMSO-*d*₆): δ =8.79(d, J =2.1 Hz, 1H), 8.28~8.25(m, 1H), 8.24(dd, J =8.9, 2.2 Hz, 3H), 7.88~7.76(m, 2H), 7.59(t, J =7.3 Hz, 2H), 7.56(d, J =7.3 Hz,

1H), 7.51~7.46 (m, 1H), 7.26 (d, $J=8.9$ Hz, 1H), 1.87 (s, 3H)。C₂₀H₁₄N₄O₄ 理论元素含量: C, 64.17%; H, 3.77%; N, 14.97%。实测元素含量: C, 64.3%; H, 3.81%; N, 15.20%。

1.3.2 5-氨基-2-(4-氨基苯)-1-(邻甲基苯基)苯并咪唑(6a)

将二硝基化合物 5a (5.0 g, 15.9 mmol)、钯催化剂(10% 钯/碳, 0.5 g)和 50 mL 乙醇的混合物加热到 80 °C, 然后滴加 7.0 mL 水合肼。回流反应 4~5 h, 然后冷却至室温。趁热过滤去除钯催化剂, 减压旋蒸除去大部分乙醇溶液, 然后将浓缩液倒入 100 mL 水中, 收集沉淀, 干燥得到白色目标二胺(3.7 g, 产率为 88.1%)。¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) $\delta=7.49\sim7.36$ (m, 3H), 7.31 (dd, $J=7.5, 1.3$ Hz, 1H), 7.17~7.11 (m, 2H), 6.82 (dd, $J=2.0, 0.6$ Hz, 1H), 6.53 (dd, $J=8.4, 0.6$ Hz, 2H), 6.49 (dd, $J=8.4, 2.0$ Hz, 2H), 6.44~6.38 (m, 2H), 5.43 (s, 2H), 4.79 (s, 3H)。C₂₀H₁₈N₄ 理论元素含量: C, 76.41%; H, 5.77%; N, 17.82%。实测元素含量: C, 77.35%; H, 5.23%; N, 17.42%。

1.3.3 5-硝基-2-(4-硝基苯)-1-(邻氟苯基)-苯并咪唑(5b)

合成方法与 5a 相似, 除了使用 2-氟苯胺。¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) $\delta=8.80$ (d, $J=2.0$ Hz, 1H), 8.32~8.25 (m, 3H), 7.88~7.82 (m, 3H), 7.72 (dd, $J=7.0, 4.9$ Hz, 1H), 7.61~7.54 (m, 1H), 7.52 (td, $J=7.7, 1.2$ Hz, 1H), 7.47 (d, $J=9.0$ Hz, 1H)。C₁₉H₁₁FN₄O₄ 理论元素含量: C, 60.32%; H, 2.93%; N, 14.81%。实测元素含量: C, 61.04%; H, 2.55%; N, 15.11%。

1.3.4 5-氨基-2-(4-氨基苯)-1-(邻氟苯基)苯并咪唑(6b)

合成方法与 6a 相似。¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) $\delta=7.58$ (m, 1H), 7.53 (m, 1H), 7.46 (m, 1H), 7.40 (m, 1H), 7.15 (d, $J=12.0$ Hz, 2H), 6.83 (d, $J=2.4$ Hz, 1H), 6.70 (d, $J=3.6$ Hz, 1H), 6.53 (dd, $J=2.4, 1.8$ Hz, 1H), 6.45 (d, $J=8.4$ Hz, 2H), 5.47 (s, 2H), 4.83 (s, 2H)。C₁₉H₁₅FN₄ 理论元素含量: C, 71.68%; H, 4.75%; N, 17.60%。实测元素含量: C, 72.33%; H, 4.45%; N, 18.10%。

1.4 聚合物的合成与薄膜的制备

采取传统的两步热酰亚胺化反应制备聚酰亚胺薄膜。以 6a-ODPA 为例, 具体的实验步骤为: 将二胺单体 6a (2.000 0 g, 6.36 mmol) 和超干 DMAc (14.09 g) 装入带有氮气氛围的三口瓶中, 搅拌至二胺单体完全溶解, 再将二酐单体 ODPA (1.973 0 g, 6.36 mmol) 等量分批加入, 继续搅拌反应 24 h。将得到的透明澄清聚酰亚胺溶液减压除去气泡, 然后刮涂在洁净平整的玻璃板上。在 80 °C 烘箱中过夜缓慢烘干大部分溶剂。之后, 聚酰亚胺(PAA)薄膜在 200、300、400 °C 下各加热 1 h, 以完成酰亚胺化过程。最后将玻璃板冷却至室温, 并浸泡在去离子水中, 得到 PBII 膜。

2 结果与讨论

2.1 二胺单体与聚酰亚胺的合成

将不同的 *N*-苯基取代单元引入到苯并咪唑中的反应式如图 1 所示。通过一维核磁氢谱对新二胺单体进行了表征, 结果如图 2 所示。从图 2 可以看出, 在核磁氢谱中, 没有观察到 BI 单元中 -N-H 质子

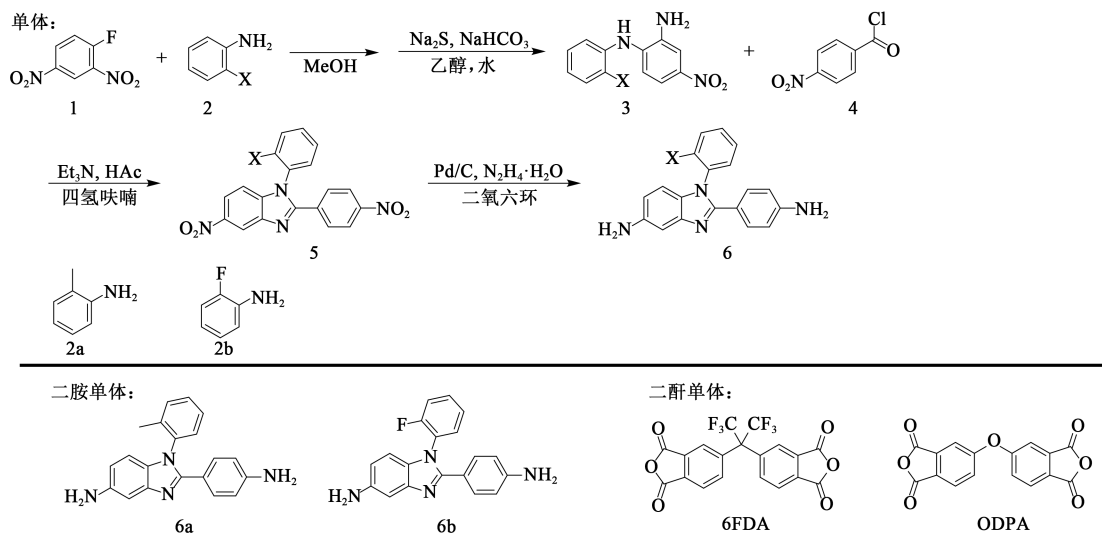


图 1 二胺单体的合成路线以及市售二酐单体的化学结构

Fig.1 Synthetic route of diamine monomer and chemical structure of commercially available dianhydrides

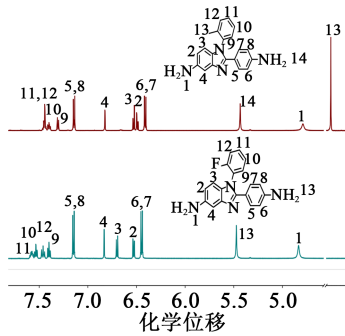


图2 二胺单体的一维核磁氢谱

Fig.2 ^1H NMR spectra of diamine monomers

的信号,并且4组峰(7.58~7.36)归因于芳族质子,证明在BI上的不同取代苯基。胺基质子氢的出现(5.40~6.60)表明二硝基中间体已被完全还原为目标二胺。为了进一步确定二胺单体上芳香质子的归属,通过二维核磁氢谱进行分析,结果如图3示。从图3不难看出,与BI相连的胺基质子氢的化学位移要小于苯环上胺基的质子氢,这表明前者具有更高的亲核性^[10]。

通过传统两步热亚胺法制备了PBII薄膜,合成路线如图4所示,所有薄膜显示出理想的柔性与韧性。通过红外光谱表征了聚合物的分子结构,结果如图5所示。从图5可以看出,典型的聚酰亚胺特征峰分别出现在1783、1719、1367 cm^{-1} 处,分别对应于酰亚胺中羰基不对称拉伸、对称拉伸和环状C-N拉伸,在1660 cm^{-1} (灰色带域)处几乎没有观察到特征吸收峰,说明酰亚胺化过程已完全完成。BI环在1303 cm^{-1} 处的特征吸收(咪唑环呼吸峰)证实了

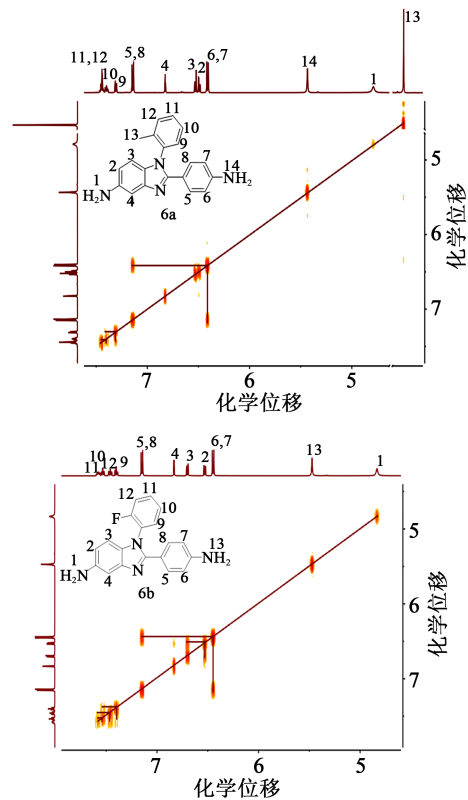


图3 二胺单体的二维核磁氢谱

Fig.3 ^1H - ^1H COSY spectra of diamine monomers

BI单元的成功引入^[11-13]。另外,PBII中C=O的特征吸收峰与游离羰基的值非常吻合,即在制备的PBII中没有氢键形成,表明*N*-苯基在咪唑上限制了分子间氢键的形成。

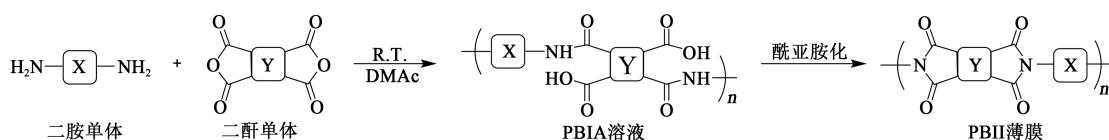


图4 聚酰亚胺的合成路线

Fig.4 Synthetic route of polyimide

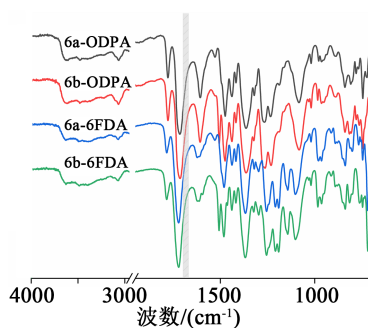


图5 PBII薄膜的红外光谱

Fig.5 FT-IR spectra of PBII films

2.2 分子构象与堆积

基于密度泛函理论(DFT)对PBII的重复单元空间构象进行了最优模拟,并且总结了不同刚性平面之间的扭结角,包括亚胺环与BI单元上的苯环(α)、BI单元上咪唑环与邻位苯胺的苯环(β)、邻位苯胺的苯环与酰亚胺环(γ)、*N*-取代苯环与BI单元上的咪唑环(δ),结果如图6所示。从图6不难看出,BI单元上*N*-苯环引入破坏了分子主链的线性和共面性^[14],同时BI上*N*位取代的不同间位取代(甲基与氟原子)的苯环由于不同的空间位阻效应显示

出差异性的扭结角。比如,PI-6b具有比PI-6a更大的 β 扭结角,这使得前者衍生聚合物的分子堆积更为松散。此外,较大的 δ 扭结角($58^\circ, 62^\circ$)表明*N*-苯基与分子主链的非共面性,这也有利于大的自由体积分数(FFV)的形成。进一步通过广角X射线衍射表征聚合物的微观形貌和分子堆积,结果如图7所示。从图7可以看出,所得衍射光谱表现出一个以 $2\theta=22^\circ$ 为中心的宽衍射峰,表明所得聚合物为典型的非晶材料。松散的分子堆积是由于主链中存在大量的*N*-苯基导致链间距离增加。相比之下,已报道的苯并咪唑基聚酰亚胺由于强的分子间相互作用通常表现出高度有序分子排列和紧密的链堆积^[15-16]。可见,通过*N*-苯基这样的大侧基且非共面单元来破坏分子紧密堆积是可行的。

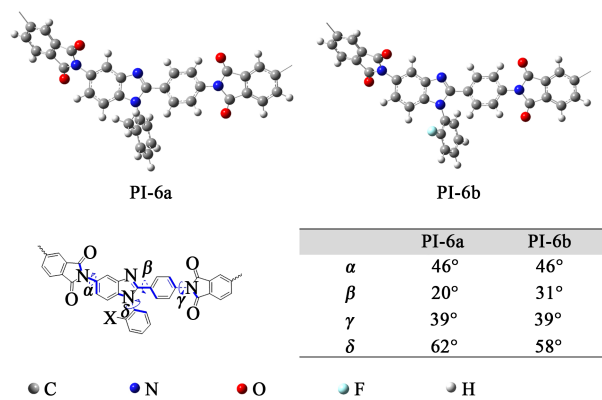


图6 二胺的最优分子构象

Fig.6 Optimal molecular conformation of diamines

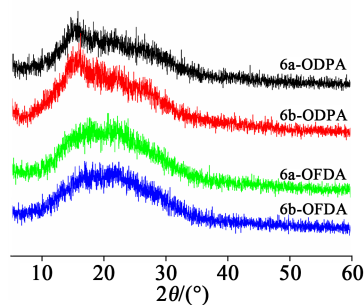


图7 PBII薄膜的广角X射线衍射光谱

Fig.7 WAXD spectra of PBII films

2.3 PBII薄膜的物理性能

表1为PBII前躯体聚酰胺酸的特性黏度以及PBII的吸水率与光学性能,可以看出,PBII前躯体聚酰胺酸溶液表现出理想的特性黏度。表2为PBII的溶解性。传统的PBII由于强的分子间相互作用而表现出差的有机溶解性和加工型,本研究所得PBII薄膜由于大侧基的存在,分子链间距被打开,

表1 PBII前躯体聚酰胺酸的特性黏度, PBII薄膜的吸水率与光学性能

Tab.1 Intrinsic viscosity of PBII precursor poly(amic acid), water absorption and optical properties of PBII films

PBII	$\eta_{inh}/(dL/g)$	吸水率/%	$\lambda_{cut-off}/nm$	$T_{500}/\%$
6a-ODPA	1.38	2.4	411	50
6b-ODPA	0.88	2.2	399	60
6a-6FDA	1.18	2.3	377	77
6b-6FDA	0.87	2.2	362	80
PABZ-BPDA ^[7]	—	5.9	—	—

表2 PBII的溶解性

Tab.2 Solubility of PBIIs

溶剂	PBII			
	6a-ODPA	6b-OD-PA	6a-6FDA	6b-6FDA
间甲酚(m-cresol)	—	±	—	±
<i>N</i> -甲基吡咯烷酮(NMP)	±	±	+	+
二甲基亚砷(DMSO)	—	—	—	±
<i>N,N'</i> -二甲基乙酰胺(DMAc)	±	±	+	+
<i>N,N'</i> -二甲基甲酰胺(DMF)	—	—	±	+
四氢呋喃(THF)	—	—	—	±

注:+:加热($6^\circ C$)溶解;±:加热时部分溶解或溶胀;-:加热不溶。

分子松散堆积,表现出改善的有机溶剂溶解性,如表2所示,特别是6b-6FDA在室温下NMP、DMA和THF中表现出良好的溶解性。含BI单元的聚合物通常对水具有高亲和力,主要原因是亲水的咪唑N-H基团可以与水形成氢键。因此,通过对咪唑上N-H的质子氢进行取代可能会阻碍与氢键结合的水分子的形成,从而改善了此类聚合物高吸水率的问题。*N*-苯基取代PBII的吸水率在2.2%~2.4%,与报道的PABZ-BPDA相比吸水率显著下降(见表1)。可见,在咪唑*N*位取代是解决PBII系列高吸水率问题可行的技术之一。

聚酰亚胺薄膜的颜色通常与CTC的形成理论有关,CTC的形成很容易受到二酐的吸电子性、二胺的给电子性和链段的堆积状态的影响,而具有大的吸电子单元、柔性基团或非共面结构的聚酰亚胺往往具有较浅的颜色^[17-18]。通过紫外可见光谱对PBII薄膜进行了研究,结果如图8所示,薄膜的截止波长($\lambda_{cut-off}$)和在500 nm处的透射率(T_{500})列于表1。从图8可以看出,*N*-苯基大侧基单元的引入削弱了分子间的CTC作用,使得PBII薄膜的光学透过性得

到改善。值得注意的是,基于6FDA的PBII薄膜比基于ODPA的PBII薄膜表现出更高的光学透过率,这是由于三氟甲基单元更大的空间位阻作用以及氟原子更强的电负性弱化了分子间的CTC作用。此外,与分子的空间最优构象模拟相吻合,在*N*-苯基邻位取代的官能团中,由于更大的空间扭结角,氟原子取代表现出比甲基单元更好的改性潜力,包括更好的有机溶解性和光学透过率。

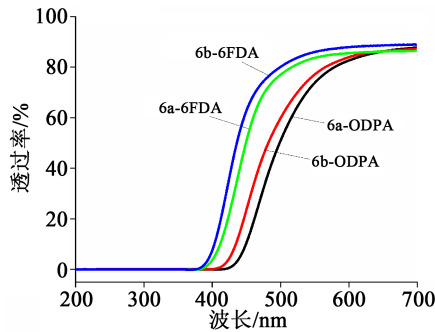


图8 PBII薄膜的紫外-可见光光谱
Fig.8 UV-Vis spectra of PBII films

PBII薄膜的热学性能通过TGA、DSC和DMA进行评估,结果如图9~10及表3所示。PBII薄膜表现出理想的耐热性,初始分解温度大于400℃,5%热失重温度在496~549℃(见图9和表3)。一般而言,具有强共轭分子骨架的分子往往具有高耐热性的潜力,这是由于共轭 π 体系有利于热的传导^[4,19]。此外,基于6FDA的PBII薄膜显示出比基于ODPA更高的耐热稳定性,这归因于氟原子固有的耐热性。在以前的研究中,PBII薄膜突出的高 T_g (>400℃)可以从两个方面来解释。一方面,源自BI单元的分子间氢键限制了链段运动;另一方面,含BI二胺的较高亲核性导致当这些PBII经历高温时,CTC和链间增强的物理相互作用增加了分子链运动的难度^[20-22]。本研究中,即使PBII的二酐段分别由柔性桥联醚键和大侧基三氟甲基组成并且不存在分子间氢键相互作用,所得PBII薄膜仍具有理想的 T_g (如图10和表3所示,345~373℃/341~381℃)。除了*N*-苯基BI二胺段仍保留的强CTC作用外,更重要的是,刚性的*N*-苯基限制了PI骨架周围的旋转自由度。

图11为PBII薄膜的应力-应变曲线,力学性能数据列于表3。从图11及表3可以看出,PBII薄膜的拉伸强度(σ)为95~135 MPa,模量(E)为3.6~4.9 GPa,断裂伸长率(ϵ)为2.5%~5.9%,证实了其良好的柔韧性。研究表明,具有较高结晶度和分子间相互作用的PI具有较高的力学性能^[23-25]。在表3中

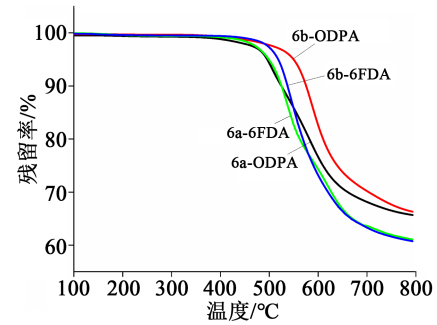
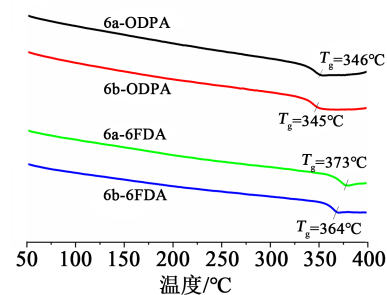
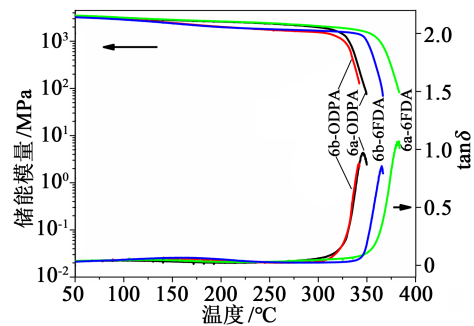


图9 PBII薄膜的TGA热图

Fig.9 TGA thermogram of PBII films



(a)DSC



(b)DMA

图10 PBII薄膜的DSC和DMA图

Fig.10 DSC and DMA of PBII films

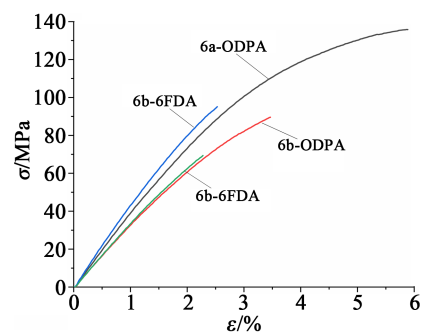


图11 PBII薄膜的应力-应变曲线

Fig.11 Stress-strain curve of PBII films

观察到基于6FDA的PBII力学性能下降,这是由于三氟甲基单元更大的空间位阻破坏了分子链的有

表3 PBII薄膜的物理性能

Tab.3 Physical properties of PBII films

PBII	$T_g/^\circ\text{C}$ (DSC)	$T_g/^\circ\text{C}$ (DMA)	$T_{ds\%}/^\circ\text{C}$	σ/MPa	E/GPa	$\varepsilon/\%$
6a-ODPA	346	346	496	135	4.0	5.9
6b-ODPA	345	341	549	126	3.6	5.1
6a-6FDA	373	381	498	95	4.9	2.5
6b-6FDA	364	375	537	95	4.1	3.5

效堆积,降低了物理相互作用。然而,其拉伸强度接近 100 MPa,初始模量超过 2 GPa,能够满足商业用途的要求^[4]。

3 结论

本研究成功制备了一系列含有 *N*-苯基取代的新型 PBII 薄膜。*N*-苯基阻碍了分子间氢键的形成,从而使衍生聚合物显示出较低的吸水率。*N*-苯基大侧基还破坏了分子的有效堆积,削弱了分子间的 CTC 效应,最终 PBII 薄膜的有机溶解性和光学透过性得到改善。此外,*N*-苯基大侧基扭曲了分子链骨架,削弱了分子链段的流动性,从而使 PBII 薄膜具有良好的热学性能和力学性能。

参考文献:

- [1] 于金姝,周德瑞,蔡伟民,等. 电子封装新型材料聚芳基醚苯并咪唑的应用研究[J]. 高技术通讯,2003(3):67-70.
- [2] 周宇,王大明,赵晓刚,等. 含苯并咪唑基团聚酰亚胺的合成与表征[J]. 高等学校化学学报,2013,34(10):2427-2430.
- [3] LIAN M, ZHENG F, LU X, et al. Tuning the heat resistance properties of polyimides by intermolecular interaction strengthening for flexible substrate application[J]. Polymer,2019,173:205-214.
- [4] LIAN M, LU X, LU Q. Synthesis of superheat-resistant polyimides with high T_g and low coefficient of thermal expansion by introduction of strong intermolecular interaction[J]. Macromolecules,2018,51(24):10127-10135.
- [5] ZHUANG Y, LIU X, GU Y. Molecular packing and properties of poly(benzoxazole-benzimidazole-imide) copolymers[J]. Polymer Chemistry,2012,3(6):1517-1525.
- [6] 程曾汉,王鑫宇,张清华. 含苯并咪唑单元可溶性聚酰亚胺的合成和性能[J]. 高分子学报,2012(8):895-901.
- [7] QIAN G, CHEN H, SONG G, et al. Superheat-resistant polyimides with ultra-low coefficients of thermal expansion[J]. Polymer,2020,196:122482-122490.
- [8] SUN Z, LIU M, YI L, et al. High glass transition of organo-soluble copolyimides derived from a rigid diamine with tert-butyl-substituted triphenylpyridine moiety[J]. RSC Advances, 2013, 3(20):7271-7276.
- [9] CHOI H, CHUNG I S, HONG K, et al. Soluble polyimides from unsymmetrical diamine containing benzimidazole ring and trifluoromethyl pendent group[J]. Polymer,2008,49(11):2644-2649.

- [10] LUO L, DAI Y, YUAN Y, et al. Control of head/tail isomeric structure in polyimide and isomerism-derived difference in molecular packing and properties[J]. Macromolecular Rapid Communications,2017,38(23):1700404-1700409.
- [11] SONG G, ZHANG Y, WANG D, et al. Intermolecular interactions of polyimides containing benzimidazole and benzoxazole moieties[J]. Polymer,2013,54(9):2335-2340.
- [12] MA X, SWAIDAN R, BELMABKHOUT Y, et al. Synthesis and gas transport properties of hydroxyl-functionalized polyimides with intrinsic microporosity[J]. Macromolecules, 2012, 45(9): 3841-3849.
- [13] HASEGAWA M, HOSHINO Y, KATSURA N, et al. Superheat-resistant polymers with low coefficients of thermal expansion [J]. Polymer,2017,111:91-102.
- [14] QIAN G, DAI F, CHEN H, et al. Incorporation of *N*-phenyl in poly(benzimidazole imide)s and improvement in H_2O -absorption and transparency[J]. RSC Advances,2021,11:3770-3776.
- [15] SONG G, ZHANG X, WANG D, et al. Negative in-plane CTE of benzimidazole-based polyimide film and its thermal expansion behavior[J]. Polymer,2014,55(15):3242-3246.
- [16] CHEN Y, ZHANG Q. Synthesis, characterization and properties of aromatic copolyimides containing Bi-benzimidazole moiety [J]. Journal of Polymer Research,2015,22(5):78-87.
- [17] NI H, LIU J, WANG Z, et al. A review on colorless and optically transparent polyimide films: Chemistry, process and engineering applications[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2015,28:16-27.
- [18] HASEGAWA M, MITA I, KOCHI M, et al. Charge-transfer emission spectra of aromatic polyimides[J]. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters,1989,27(8):263-269.
- [19] 阎敬灵,孟祥胜,王震,等. 热固性聚酰亚胺树脂研究进展[J]. 应用化学,2015,35(5):489-497.
- [20] DAI X, FENG B, JIAO L, et al. High-performance polyimide copolymer fibers derived from 5-amino-2-(2-hydroxy-4-aminobenzene)-benzoxazole: Preparation, structure and properties[J]. Polymer,2018,150:254-266.
- [21] WANG S, MA S, HE H, et al. Aromatic polyimides containing pyridine and spirocyclic units: Preparation, thermal and gas separation properties[J]. Polymer,2019,168:199-208.
- [22] LI T, LIU J, ZHAO S, et al. Microporous polyimides containing bulky tetra-*o*-isopropyl and naphthalene groups for gas separation membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 585: 282-288.
- [23] YAN J L, WANG Z, GAO L X, et al. Polyimides derived from 3, 3'-Bis(*N*-aminophthalimide) [J]. Macromolecules, 2006, 39(22): 7555-7560.
- [24] YU X, LIANG W, CAO J, et al. Mixed rigid and flexible component design for high-performance polyimide films[J]. Polymers, 2017,9(12):451-470.
- [25] BAO F, DONG Z, ZHANG R, et al. Preparation and properties of high-performance polyimide copolymer fibers containing rigid pyrimidine and benzoxazole moieties with hydrogen bonding [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 12: 1143-1156.