

含有柔性酰胺键链接部分的聚酰亚胺的合成

苏志友¹, 蒋文伟², 王友林¹, 杨艳华¹, 李维莉^{1*}

(1. 昆明学院 化学化工学院, 云南 昆明 650214; 2. 陆军边海防学院 昆明校区, 云南 昆明 650207)

摘要: 为制备含有柔性酰胺键链接部分的聚酰亚胺, 采用羧基与氨基进行酰胺化反应合成聚酰亚胺的柔性酰胺键部分, 该反应设计路线合理, 不会破坏酰胺键部分, 且产率较高、条件温和、操作简单。此外, 对合成的聚酰亚胺及其中间体进行核磁表征, 结果表明, 由于二胺部分和二酐部分的种类不同, 导致分子内的推拉电子效应也不同, 致使聚酰亚胺的化学位移产生变化。

关键词: 聚酰亚胺; 酰胺键; 推拉电子效应; 化学位移

中图分类号: O631.5 文献标识码: A 文章编号: 1674-5639 (2020) 03-0075-06

DOI: 10.14091/j.cnki.kmxyxb.2020.03.016

Synthesis of Polyimides Containing Flexible Amide Linkage Moiety

SU Zhiyou¹, JIANG Wenwei², WANG Youlin¹, YANG Yanhua¹, LI Weili^{1*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Kunming University, Kunming, Yunnan, China 650214;
2. Kunming Campus, Army Academy of Border and Coastal Defence, Kunming, Yunnan, China 650207)

Abstract: To prepare polyimides containing flexible amide bond, the amidation reaction between carboxyl and amino groups were used to synthesize target polymers. The designed synthetic route is reasonable, in which the amide linkage moiety is not broken. This reaction features high yield, mild conditions and easy operation. And the synthesized polyimides and their intermediates were characterized by nuclear magnetic resonance. The results showed that because of the different types of synthesized diamine monomers and commercialized dianhydride monomers, the intramolecular push-pull electronic effect of polyimides is different and the chemical shifts of polyimides are discrepancy.

Key words: polyimides; amide bond; push-pull electronic effect; chemical shift

自 1961 年美国杜邦 (DUPONT) 公司生产商工业化的聚酰亚胺 (PIs) 薄膜 – Kapton 以来, 芳香型聚酰亚胺被广泛应用于平板电脑及手机散热膜、电工绝缘材料、柔性电路板、气体分离膜、高温标签和保护胶带等^[1-2]。随着科技的不断发展, PIs 材料也被应用于航空航天领域, 例如, 2018 年 12 月 8 日我国发射到月球表面的嫦娥四号着陆器上颜色艳丽的五星红旗就是 PIs 材料制作的。这主要是由于 PIs 材料具备耐高温性、耐化学腐蚀性、低介电常数、优异的成膜性和高抗辐射性等优异性能, 而这些特性与 PIs 结构中紧

密堆积的分子结构有关^[3-4]。然而, 分子间或分子内的紧密堆积常常导致合成的聚酰亚胺呈现出棕黄色或深棕色, 限制了其在光学器件中的应用^[5]。为了得到具有高透明性的 PIs 材料, 需要对其结构进行合理修饰, 例如, 引入烷基链等柔性基团就是其中一种策略^[6]。但是, 在目前的研究中, 含有柔性酰胺键链接部分的 PIs 材料很少有报道。因此, 本文报道了一系列具有柔性酰胺键链接部分的 PIs 材料的合成, 该反应的合成路线简便, 原料便宜, 产物纯度较高, 且后处理简单。

收稿日期: 2019-09-03

基金项目: 基于校企“协同育人”平台下的食品与药品检验应用型人才培养模式的构建项目 (JG2018172); 昆明学院化学化工类大学生创新实践科学项目 (HXHG1610)。

作者简介: 苏志友 (1998—), 男, 安徽池州人, 18 级本科生, 主要从事功能材料研究。

*通讯作者: 李维莉 (1974—), 女, 云南腾冲人, 教授, 硕士, 主要从事有机化学研究, E-mail: lierkm@163.com.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

所有有机化合物原料均购于萨恩化学技术(上海)有限公司; 有机试剂均购于阿拉丁试剂(上海)有限公司, 所有试剂均为分析纯; 柱层层析法提纯物质使用的柱层硅胶大小为 200-300 目, 购自青岛市基亿达硅胶试剂厂。25 ℃ 下 Bruker Avance II-400 型核磁共振仪测试 PIs 材料¹H NMR 和¹³C NMR, TMS 为内标。

1.2 实验步骤

1.2.1 硝基化合物的合成

硝基化合物 **1'** 的合成: 室温下, 在 100 mL 装有磁力搅拌子的三口烧瓶中, 依次加入 3, 5-二硝基苯甲酸(0.422 g, 2 mmol)、N,N'-二环己基碳酰亚胺(DCC)(0.433 g, 2.2 mmol) 和二氯甲烷(60 mL), 搅拌 10 min 后, 加入 2-氨基吡啶(0.188 g, 2 mmol), 继续搅拌 12 h。停止搅拌后, 过滤除去固体, 旋除大部分二氯甲烷至有白色沉淀析出, 冷冻 2 h。过滤除去固体、旋除溶剂、柱层层析法提纯(使用的溶剂比例为 V(二氯甲烷):

V(正己烷)=1:20) 得化合物 **1'**(C₁₂H₈N₄O₅)(0.39 g, 68%)。¹H NMR(400 MHz, DMSO-d₆, δ): 11.60(s, 1H, -NH-), 9.20(s, 2H, ArH), 9.00(s, 1H, ArH), 8.45(d, 1H, J=4.4 Hz, ArH), 8.21(d, 1H, J=8.4 Hz, ArH), 7.92(t, 1H, J=8.0 Hz, ArH), 7.25(t, 1H, J=5.2 Hz, ArH)。

硝基化合物 **2'**, **3'** 和 **4'** 的合成与化合物 **1'** 的合成条件完全相同, 只是将 2-氨基吡啶分别换成等物质的量的苯胺、对甲基苯胺和邻甲基苯胺, 如下图 1 所示, 此处不再详列。

1.2.2 氨基化合物的合成

氨基化合物 **1** 的合成: 惰性气体保护下, 在 100 mL 装有磁力搅拌子的三口烧瓶中, 依次加入化合物 **1'**(0.288 g, 1 mmol)、乙醇(40 mL)和蒸馏水(20 mL), 加热至 60 ℃ 时加入还原性 Fe 粉(0.448 g, 8.0 mmol)和冰醋酸(4 mL), 60 ℃ 搅拌 1 h。冷却至室温, 过滤, 反应液倒入 500 mL 烧杯中, 过滤除去固体、滤液用二氯甲烷萃取(3×100 mL)、收集有机层、加入氨水中和至 pH 碱性。过滤, 滤液用无水 Na₂SO₄ 干燥、过滤、旋除溶剂、柱层层析法提纯(使用的溶剂比例为 *V*(乙酸乙酯):

V(正己烷)=1:3)得化合物 **1**(C₁₂H₁₂N₄O)(0.16 g, 70%)。¹H NMR(400 MHz, DMSO-d₆, δ): 9.94(s, 1H, -NH-), 8.34(d, 1H, J=5.2 Hz, ArH), 8.14(d, 1H, J=8.4 Hz, ArH), 7.82-7.78(m, 1H, ArH), 7.13(dd, 1H, J=4.8 Hz, 2.4 Hz, ArH), 6.38(d, 2H, J=1.6 Hz, ArH), 6.01(s, 1H, ArH), 4.94(s, 4H, -NH₂)。¹³C NMR(101 MHz, DMSO-d₆, δ): 167.61, 152.67, 149.71, 148.43, 138.46, 136.06, 119.90, 114.66, 103.14, 102.87。

其余化合物的合成条件与化合物 **1** 的完全相同, 只是将化合物 **1'** 分别换成等物质的量的化合物 **2'**、化合物 **3'** 和化合物 **4'**, 合成路线如下图 1 所示, 此处不再详述。

氨基化合物 **2**(C₁₃H₁₃N₃O):¹H NMR(400 MHz, DMSO-d₆, δ): 9.92(s, 1H, -NH-), 7.75(d, 2H, J=7.6 Hz, ArH), 7.32(t, 2H, J=7.6 Hz, ArH), 7.06(t, 1H, J=7.6 Hz, ArH), 6.28(d, 2H, J=2.0 Hz, ArH), 5.99(t, 1H, J=1.6 Hz, ArH), 4.95(s, 4H, -NH₂)。¹³C NMR(101 MHz, DMSO-d₆, δ): 167.74, 149.52, 140.10, 137.36, 128.94, 123.54, 120.43, 102.84, 102.77。

氨基化合物 **3**(C₁₄H₁₅N₃O):¹H NMR(400 MHz, DMSO-d₆, δ): 9.83(s, 1H, -NH-), 7.63(d, 2H, J=8.4 Hz, ArH), 7.11(d, 2H, J=8.4 Hz, ArH), 6.27(d, 2H, J=1.6 Hz, ArH), 5.98(t, 1H, J=1.6 Hz, ArH), 4.92(s, 4H, -NH₂), 2.26(s, 3H, -CH₃)。¹³C NMR(101 MHz, DMSO-d₆, δ): 167.55, 149.56, 137.59, 137.43, 132.40, 129.33, 120.43, 102.75, 102.63, 20.94。

氨基化合物 **4**(C₁₄H₁₅N₃O):¹H NMR(400 MHz, DMSO-d₆, δ): 9.42(s, 1H, -NH-), 7.33(d, 1H, J=7.6 Hz, ArH), 7.24(d, 1H, J=7.2 Hz, ArH), 7.19(t, 1H, J=6.0 Hz, ArH), 7.13(t, 1H, J=7.2 Hz, ArH), 6.34(d, 2H, J=2.0 Hz, ArH), 5.99(t, 1H, J=2.0 Hz, ArH), 4.92(s, 4H, -NH₂), 2.21(s, 3H, -CH₃)。¹³C NMR(101 MHz, DMSO-d₆, δ): 167.38, 149.61, 137.38, 136.90, 133.64, 130.63, 126.53, 126.33, 125.87, 102.82, 102.71, 18.38。

1.2.3 聚酰亚胺的合成

聚酰亚胺 **PI 1-1** 的合成: 惰性气体保护下, 在 50 mL 装有磁力搅拌子的三口烧瓶中, 依次加入化合物 **1**(0.114 g, 0.5 mmol)、3, 3', 4, 4'-二苯酮四

羧酸二酐(BTDA)(0.161 g, 0.5 mmol)和除水N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)(5 mL), 室温搅拌24 h。在反应液中依次加入除水N,N-二甲基乙酰胺(3 mL)、吡啶(0.5 mL)和醋酸酐(0.5 mL), 加热至100 °C搅拌8 h。冷却至室温, 反应液倒入装有50 mL甲醇的100 mL烧杯中搅拌5 min, 过滤, 滤液依次用蒸馏水和甲醇冲洗, 100 °C真空干燥后得聚酰亚胺**PI 1-1**((C₂₉H₁₄N₄O₆)_n)。¹H NMR(400 MHz, DMSO-d₆, δ): 10.96(s, 1H, -NH-), 8.41~8.15(m, 8H, ArH), 8.07~7.97(m, 2H, ArH), 7.94~9.82(m, 2H, ArH), 7.27~7.15(m, 1H, ArH)。

其余聚酰亚胺的合成条件与聚酰亚胺**PI 1-1**完全相同, 只是将BTDA分别换成等物质的量的3, 3', 4, 4'-联苯二酐(BPDA)和均苯四甲酸二酐(PMDA), 合成路线如下图2所示, 此处不再详述。

聚酰亚胺**PI 1-2**((C₂₈H₁₄N₄O₅)_n): ¹H NMR(400 MHz, DMSO-d₆, δ): 10.96(s, 1H, -NH-), 8.59~8.07(m, 9H, ArH), 7.95~7.87(m, 3H, ArH), 7.22~7.19(m, 1H, ArH)。

聚酰亚胺**PI 1-3**((C₂₃H₁₀N₄O₅)_n): ¹H NMR(400 MHz, DMSO-d₆, δ): 11.02~10.91(m, 1H, -NH-), 8.60~8.11(m, 6H, ArH), 8.01~7.82(m, 2H, ArH), 7.22~7.15(m, 1H, ArH)。

聚酰亚胺**PI 2-1**((C₃₀H₁₅N₃O₆)_n): ¹H NMR(400 MHz, DMSO-d₆, δ): 10.40(s, 1H, -NH-), 8.20~7.82(m, 9H, ArH), 7.68(d, 2H, J = 5.2 Hz, ArH), 7.28(s, 2H, ArH), 7.04(s, 1H, ArH)。

聚酰亚胺**PI 2-2**((C₂₉H₁₅N₃O₅)_n): ¹H NMR(400 MHz, DMSO-d₆, δ): 10.49(s, 1H, -NH-), 8.54~7.91(m, 8H, ArH), 7.80~7.75(m, 2H, ArH), 7.41~7.08(m, 4H, ArH)。

聚酰亚胺**PI 2-3**((C₂₃H₁₁N₃O₅)_n): ¹H NMR(400 MHz, DMSO-d₆, δ): 10.55(s, 1H, -NH-), 8.51~8.23(m, 4H, ArH), 7.99~7.75(m, 3H, ArH), 7.41~7.33(m, 2H, ArH), 7.20~7.07(m, 2H, ArH)。

聚酰亚胺**PI 3-1**((C₃₁H₁₇N₃O₆)_n): ¹H NMR(400 MHz, DMSO-d₆, δ): 10.42(s, 1H, -NH-), 8.29(d, 7H, J = 21.6 Hz, ArH), 7.98(d, 2H, J = 34.0 Hz, ArH), 7.63(s, 2H, ArH), 7.16(s, 2H, ArH), 2.28(s, 3H, -CH₃)。

聚酰亚胺**PI 3-2**((C₃₀H₁₇N₃O₅)_n): ¹H NMR(400 MHz, DMSO-d₆, δ): 10.41(s, 1H, -NH-), 8.53~

7.90(m, 9H, ArH), 7.67(d, 2H, J = 6.8 Hz, ArH), 7.20(d, 2H, J = 7.6 Hz, ArH), 2.29(s, 3H, -CH₃)。

聚酰亚胺**PI 3-3**((C₂₄H₁₃N₃O₅)_n): ¹H NMR(400 MHz, DMSO-d₆, δ): 10.46(t, 1H, J = 9.6 Hz, -NH-), 8.51~8.22(m, 4H, ArH), 7.67(t, 2H, J = 8.4 Hz, ArH), 7.20~7.10(m, 3H, ArH), 2.29(d, 3H, J = 8.0 Hz, -CH₃)。

聚酰亚胺**PI 4-1**((C₃₁H₁₇N₃O₅)_n): ¹H NMR(400 MHz, DMSO-d₆, δ): 10.21(s, 1H, -NH-), 8.36(dd, 8H, J = 7.2 Hz, 14.0 Hz, ArH), 7.96(s, 1H, ArH), 7.44(d, 1H, J = 7.2 Hz, ArH), 7.34~7.24(m, 3H, ArH), 2.30(s, 3H, -CH₃)。

聚酰亚胺**PI 4-2**((C₃₀H₁₇N₃O₅)_n): 溶解性太差, 不能溶于氘代试剂, 未测出核磁。

聚酰亚胺**PI 4-3**((C₂₄H₁₃N₃O₅)_n): ¹H NMR(400 MHz, DMSO-d₆, δ): 10.22(d, 1H, -NH-), 8.51~8.27(m, 3H, ArH), 7.99(d, 1H, J = 22.8 Hz, ArH), 7.39~7.16(m, 5H, ArH), 2.27(d, 3H, J = 13.6 Hz, -CH₃)。

2 结果与讨论

二胺单体的合成路线如图1所示。首先, 3, 5-二硝基苯甲酸和氨基化合物在DCC作用下脱水形成酰胺键, 由于DCC在脱水过程中形成白色的二环己基脲(DCU), 通过过滤除去大部分后, 柱层析法提纯后可得到硝基化合物**1'-4'**。由于酰胺键在强酸强碱及高温下易断裂, 因此, 本研究选择Fe-HAc体系, 在60 °C下可高效还原硝基化合物, 生成氨基化合物**1-4**。其次, 以氨基化合物为电子供体分别与3, 3', 4, 4'-联苯四羧酸二酐(BTDA)、3, 3', 4, 4'-联苯二甲酸二酐(BPDA)和均苯四甲酸二酐(PMDA)等为电子受体, 在DMAc作用下发生亚酰胺化反应生成粘稠的聚酰胺酸(PAA), 而聚酰亚胺的合成通常采用热酰亚胺法和化学酰亚胺法两种, 其中热酰亚胺法通过程序升温加热PAA至350 °C脱水成环形成PIs, 在此条件下, 酰胺键会断裂。因此, 本研究选择化学酰亚胺法。PAA中加入DMAc稀释后, 在吡啶和醋酸酐体系中的加热条件下脱水成环, 生成目标聚酰亚胺, 如图2所示。聚酰亚胺及其中间体结构式如表1所示。

制备的PIs及其二胺单体中间体可通过核磁图

谱表征, 如图 3 所示。以聚酰亚胺系列 2 的核磁共振氢谱图为例: 硝基化合物 **2'** 被还原成化合物 **2** 后, 在 4.0~5.0 范围内的氢谱中出现-NH₂ 峰, 说明硝基已经全部被还原; 而-NH-峰从 10.87 转移到高场的 9.92 处, 这主要是由于具有吸电子特性的硝基基团被还原成具有供电子效应的氨基基团所致。与此同时, 芳环上的氢也向高场方向移动。氨

基成化合物 **2** 与二酐聚合后, 4.0~5.0 范围内的 NH₂ 峰消失, 说明在聚合反应的第一步中两种物质全部生成了 PAA; 而 11.0~12.0 范围内没有出现-CO-NH-特征峰, 说明在聚合反应的第二步中 PAA 完全脱水成环形成 PI。成环后生成的酰亚胺环部分具有吸电子特性, 导致 PI 中-NH-峰和芳环上的氢向低场方向移动。

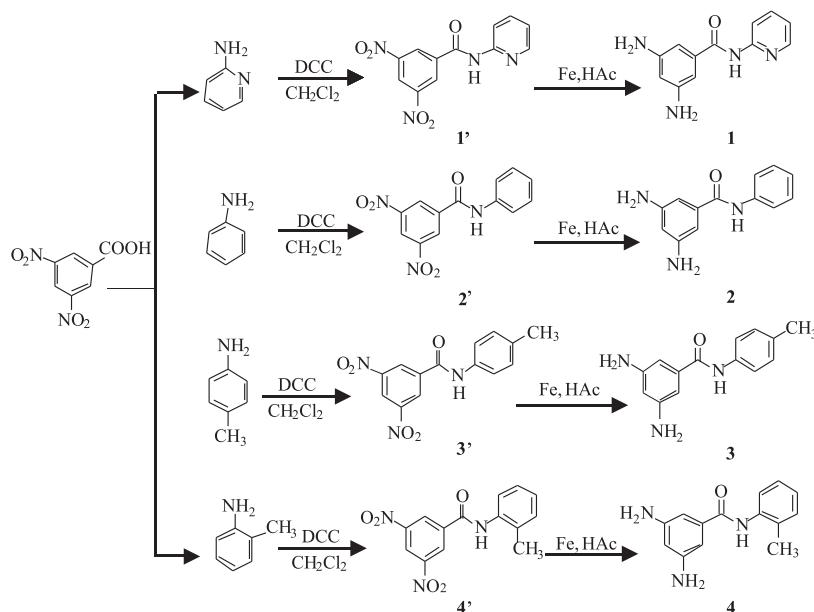


图1 二胺单体的合成路线

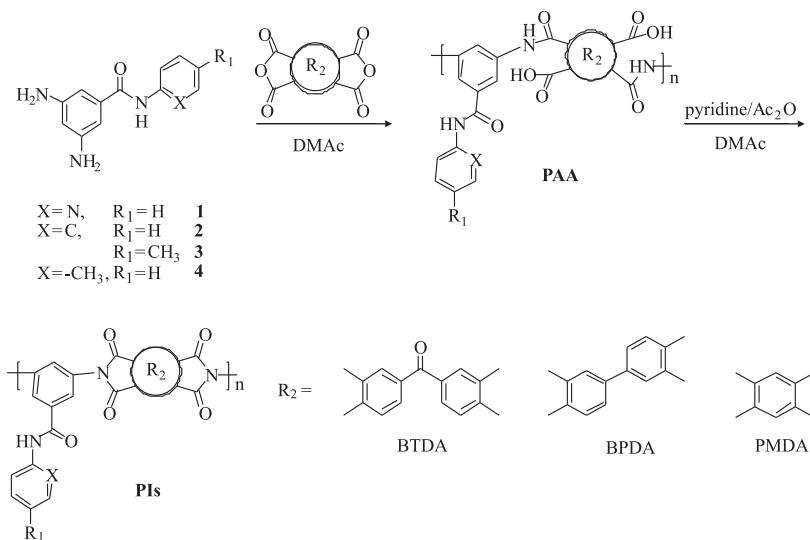


图2 含有柔性酰胺键链接部分的聚酰亚胺的合成路线

由于 4 种二胺单体的供电子特性不同, 导致 PI 的化学位移存在差异。如图 4 (a) 所示, 以 PMDA 部分相同的 PI 为 example: 由于吡啶是一种“缺 π”芳香杂环, 与 PI 2-3 相比, 吡啶环的吸电子效应致使 PI 1-3 的化学位移向低场方向移动。-CH₃ 基团为供

电子基团, 因此 PI 3-3 和 PI 4-3 中-NH-峰和芳环上的氢向高场方向移动。由于 PI 4-3 的-CH₃ 基团位于邻位, 影响了芳环的各向异性, 导致 PI 4-3 的整体化学位移向高场方向移动。即使二胺单体相同, 以及二酐部分的吸电子特性差异, 也会对 PI 的化学

位移产生影响。如图4(b)所示, 以聚酰亚胺系列3为例, 由于吸电子能力: PMDA > BTDA > BPDA,

导致PI 3-3化学位移向高场移动, 而PI 3-2化学位移向低场移动。

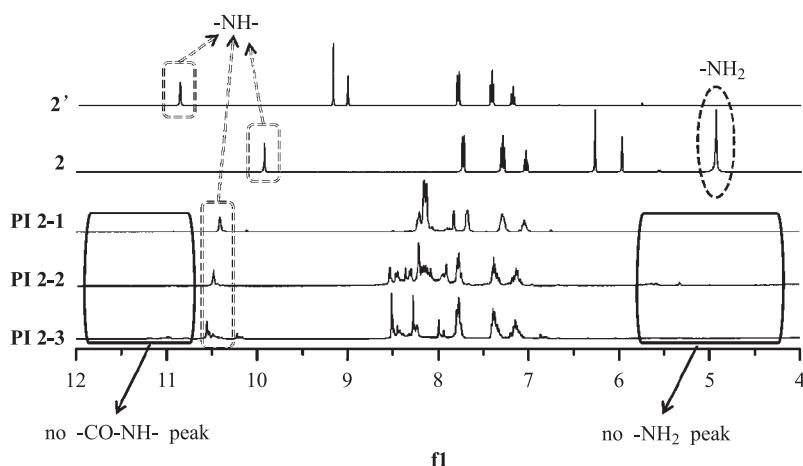
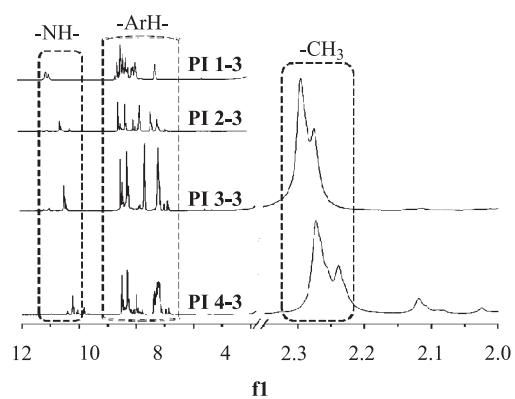
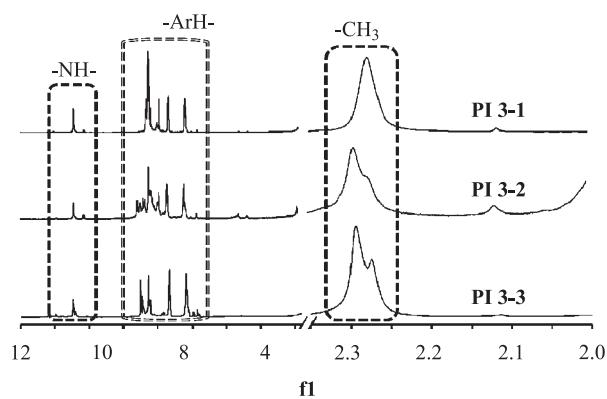


图3 含有柔性酰胺键链接部分的聚酰亚胺系列2的核磁氢谱叠图(DMSO-*d*₆)



(a) PMDA部分相同的聚酰亚胺氢谱叠图



(b) 聚酰亚胺系列3的核磁共振氢谱叠图

图4 聚酰亚胺核磁共振氢谱叠图(DMSO-*d*₆)

表1 具有柔性酰胺键链接部分的聚酰亚胺及中间体结构式

编号	结构式	产率/%	编号	结构式	产率/%
1'		68	1		70
2'		65	2		50
3'		50	3		54

续表 1

编号	结构式	产率/%	编号	结构式	产率/%
4'		57	4		62
PI 1-1		81	PI 2-1		85
PI 1-2		87	PI 2-2		87
PI 1-3		71	PI 2-3		90
PI 3-1		53	PI 4-1		60
PI 3-2		59	PI 4-2	溶解度太差，未能进行核磁表征	-
PI 3-3		76	PI 4-3		54

3 结论

综上所述，本研究成功制备出含有柔性酰胺键链接部分的聚酰亚胺，由于二胺部分供电子特性和二酐部分吸电子性的不同，导致合成的聚酰亚胺的化学位移存在差异。该合成路线简便，反应条件温和，操作简单，可为制备具有高透射率的聚酰亚胺材料提供参考依据。

[参考文献]

- [1] KUROSAWA T, HIGASHIHARA T, UEDA M. Polyimide memory: a pithy guideline for future applications [J]. Polym Chem, 2013, 4 (1): 16 – 30.
- [2] LIAW D J, WANG K L, HUANG Y C, et al. Advanced polyimide materials: syntheses, physical properties and application [J]. Prog Polym Sci, 2012, 37 (7): 907 – 974.
- [3] YEN H J, LIOU G S. Solution-processable triarylamine-based high-performance polymers for resistive switching memory devices [J]. Polym J, 2016, 48: 117 – 138.
- [4] WOZNIAK A I, YEGOROV A S, IVANOV V S, et al. Recent progress in synthesis of fluorine containing monomers for polyimides [J]. J Fluorine Chem, 2015, 180: 45 – 54.
- [5] TSAI C L, YEN H J, LIOU G S. Highly transparent polyimide hybrids for optoelectronic application [J]. React Funct Polym, 2016, 108: 2 – 30.
- [6] 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]. J Ind Eng Chem, 2015, 28: 16 – 27.