

聚酰亚胺可溶性研究进展

蔡灯亮^{1,3}, 温向宁^{2,3}, 周臣旭^{2,3}

(1. 中国科学院新疆理化技术研究所, 乌鲁木齐 830011; 2. 中国科学院化学研究所, 北京 100190;
3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:聚酰亚胺(PI)作为高性能聚合物之一, 广泛应用于许多高科技领域, 包括航空航天耐高温材料、柔性显示器、太阳能电池以及微电子制造等方面。由于聚酰亚胺在大多数有机溶剂中溶解度低, 只能溶于少数高沸点极性有机溶剂, 导致传统聚酰亚胺难以加工, 限制了其应用, 因此, 提高聚酰亚胺的可溶性对于实现聚酰亚胺低成本化就显得尤为重要。本文主要概述了近几年来针对聚酰亚胺可溶性的研究进展, 主要包括引入脂肪族基团和大体积三芳基咪唑单元、引入卤化单元、共聚等方法, 并对聚酰亚胺溶解性能进行了总结。

关键词:聚酰亚胺; 聚酰亚胺可溶性; 引入官能团

引言

自 1961 年杜邦公司申请世界上第一个聚酰亚胺在材料应用方面的专利, 聚酰亚胺因其优异耐热性能、力学性能和化学稳定性能, 在感光耐蚀膜、气体分离膜^[1]、LB 膜(langmuir-Blodgett 膜)、电致发光聚酰亚胺、聚合物电解质、电致变色聚酰亚胺、纳米材料、聚合物存储器、纤维增强复合材料^[2]、液晶取向剂^[2,3]、燃料电池质子交换膜^[4,5]等诸多领域获得了广泛应用。传统的芳香聚酰亚胺是含有聚酰亚胺环的高度刚性结构, 因此具有高耐热性。然而, 聚酰亚胺不(难)可溶性限制了聚酰亚胺加工和应用。传统解决方法是采用两步法, 先形成高分子量的聚酰胺酸中间体, 然后热亚胺化或者化学亚胺化, 但缺点是会有挥发性副产物生成, 聚酰胺酸也因热不稳定性和易水解, 不易存储^[6], 只能存在于干冷环境。为了解决这个问题, 研究聚酰亚胺可溶性有显得尤为重要, 主要的研究思路是增加分子链柔顺性, 降低分子链相互作用, 破坏结构共轭, 从而改善聚酰亚胺的溶解性, 具体包括: 引入醚键等柔性基团; 引入含氟取代基等大位阻基团; 引入苯侧基等大体积侧基; 引入苄环等非共平面结构; 引入脂质/脂环结构等。本文将从这些方面综述近几年情况。

1 脂质/脂环结构的引入

引入脂质, 典型的就引入叔丁基。引入叔丁基可以减弱分子链间相互作用。上海交通大学颜德岳院士团队^[7~13]合成了很多邻位引入叔丁基二胺的单体(如图 1 所示), 通过这些单体与不同二酐反应, 得到不同聚酰亚胺, 结果表明, 叔丁基的引入会增加聚酰亚胺的可溶性。其原因在于, 邻位叔丁基的引入将增加分子间距离和减弱聚酰亚胺链间的相互作用, 从而表现出良好的溶解性, 甚至可以溶解在常见的低沸点有机溶剂(如氯仿、四氢呋喃)中, 而且大多同时表现出良好拉伸强度和拉伸模量。

除了 Liaw^[2]综述中的脂环结构, Tapaswi 等^[14]合成了全脂聚酰亚胺(见图 2), 其中 R 代表长链烷基或脂环, 它们在 NMP、DMAc、DMF 和加热到 60℃ 以上的 DMSO 中有良好的溶解性; 而 R 为脂环的全脂聚酰亚胺, 由于大体积刚性脂环的引入, 还表现出更高的拉伸强度、拉伸模量和 T_g 。Zhai 等^[15]合成了 1, 2, 4, 5-环己烷四羧酸二酐, 并与其它芳香二胺聚合, 得到半芳香聚酰亚胺, 由于脂环的引入, 该半芳香聚

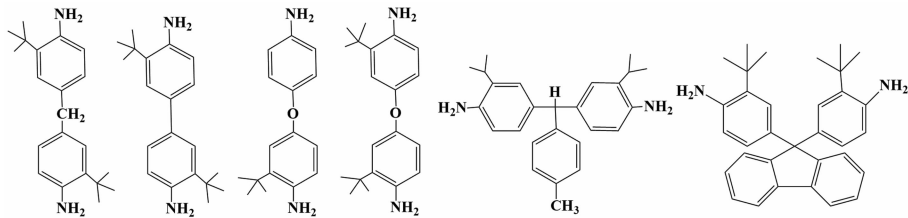


图 1 含叔丁基二胺单体

Figure 1 Diamine monomers containing tertbutyl groups

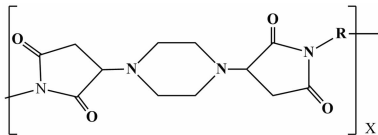


图 2 全脂结构的聚酰亚胺

Figure 2 Fully aliphatic PI

酰亚胺表现出良好的溶解性和光学透明性。

2 苯等芳香侧基结构的引入

Liaw 团队^[16~18]通过引入含萘、吡啶等大体积侧基造成不对称、非共面结构(如图 3 所示),致使聚酰亚胺因非共面分子链发生扭曲,破坏了分子链的共轭体系,减小了分子链的堆积,从而使聚酰亚胺因结晶程度变差而变得可溶。Rafiee 等^[19]将大体积的三芳基咪唑单元引入到聚酰亚胺,X 衍射分析发现,这些聚酰亚胺产品为无定形态,并表现出良好的溶解性(如图 4 所示)。

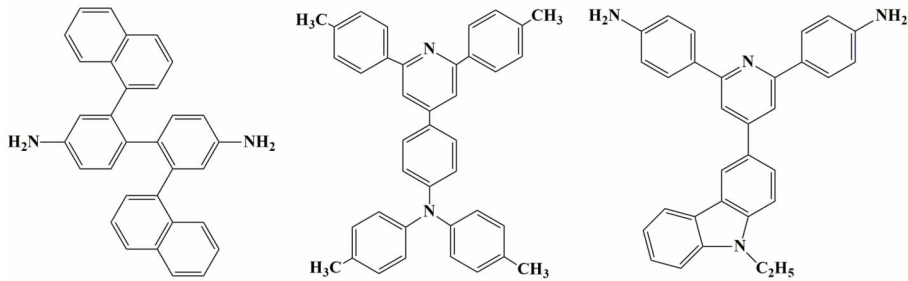


图 3 含芳香侧基二胺单体

Figure 3 Diamine monomers containing aromatic side groups

3 氟原子的引入

引入氟原子,不仅可以增加聚酰亚胺的溶解性,还可以赋予其特殊性能。而其中研究者对三氟甲基的引入越来越感兴趣。原因在于,与无氟聚酰亚胺相比,含有大体积三氟甲基的聚酰亚胺在性能上有显著提高,一CF₃基团能破坏分子链折叠,阻止聚合物结晶,从而相应提高溶解性。同时,由于自由体积提高而表现出低介电常数;由于破坏了共轭结构,抑制了分子间内和分子间电荷转移络合物(CTC)的形成,使聚酰亚胺的透明性增加。

Matsuura 等^[20]合成了 6FDA/TFDB,与其它含氟量低的聚酰亚胺相比,表现出较好的溶解性,不仅可以溶于大部分溶剂,同时还具有低介电常数、低折光率和低吸湿性。此外,Banerjee^[21~24]及其同事还合成了一系列如图 5 所示的含氟二胺。

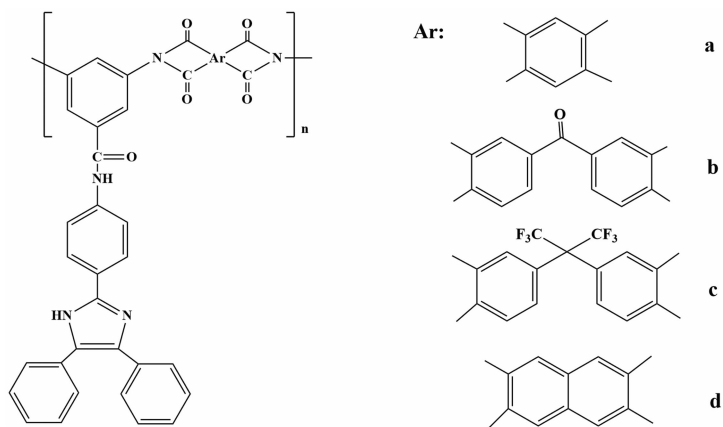


图 4 含三芳基咪唑单元聚酰亚胺

Figure 4 PIs containing triaryl imidazole side groups

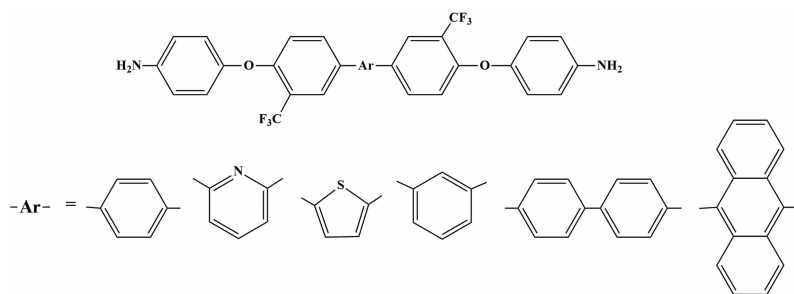


图 5 含三氟甲基二胺单体

Figure 5 Diamine monomers containing trifluoromethyl groups

为了得到具有优异的溶解性和光学透明性的聚酰亚胺,氟原子常被引入到二胺或者二酐中,其中三氟甲基被引入的报道最多。Dhara^[1]对含三氟甲基的聚酰亚胺进行了综述,并介绍了其在气体分离膜和燃料电池上应用。研究者^[25~36]先后利用不同二酐合成了此类含三氟甲基侧基的二胺,最终得到的聚酰亚胺均表现出良好的溶解性。

4 共聚方法的引入

两种芳香二胺或芳香四酸二酐与一种芳香四酸二酐或芳香二胺通过聚合可以得到共聚型聚酰亚胺。由于其分子结构上的差异,导致聚酰亚胺的规整性减小,分子链间距离增大,分子链间的相互作用力降低,从而溶解性得到提高。

Xia^[37]合成了 6-己氧基萘-3',5'-二氨基苯酸(N6),并通过 3,3'-二甲基-4,4'-亚甲基二胺、二苯醚二酐以及 N6 共聚得到聚酰亚胺,该产品可溶解在极性溶剂中,如室温下的甲酚、NMP 和 DMAc,在一些常见的有机溶剂(如四氢呋喃、氯仿)中也表现出良好溶解性。引入具有空间阻碍的—CH₃和柔性的—CH₂—,可降低聚酰亚胺分子链段堆积密度,如引入萘基可在不牺牲溶解性的同时,有效提高聚酰亚胺的热稳定性。

Yao 等^[37]利用 4,4'-(六氟亚异丙基)邻苯二甲酸酐(6FDA)和三种不同的二胺单体——1,3-二(2-三氟甲基-4-氨基苯氧基)-5-(2,3,4,5-四氟苯氧基)苯(6FTFPB)、1,4-二(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯(6FAPB)和 1,4-二(4-氨基-2-三氟甲基-苯氧基)-2-(3'-三氟甲基苯基)苯(m-3F-6FAPB)(见图 6),通过控制三种二胺的比例,合成了共聚聚酰亚胺,该材料表现出良好的溶解性和优异的机械性能;固化交联之后的共聚聚酰亚胺薄膜还表现出较高的化学稳定性、高耐热性和低介电常数。

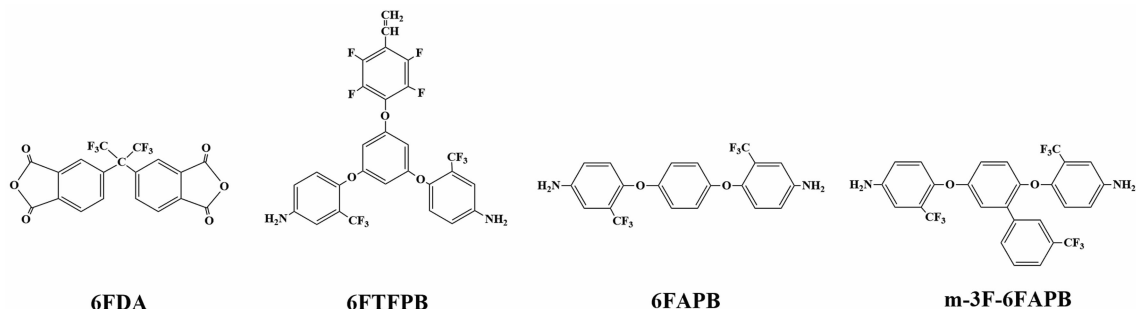


图 6 6FDA 二酐和 6FTFPB、6FAPB、m-3F-6FAPB 三种二胺的结构

Figure 6 The structure of a dianhydride 6FDA and three diamines 6FTFPB, 6FAPB and m-3F-6FAPB

5 展望

在分子结构中引入脂质/脂环结构、苯等芳香基侧基和氟原子等可以有效提高聚酰亚胺的溶解性能，在不严重损失其耐热性能和耐化学性能的同时，赋予聚酰亚胺低介电常数和透明性。在实际应用中，通常采用多种途径结合来改变聚酰亚胺的溶解性，例如单纯地将芳香侧基引入聚酰亚胺，并不能有效改善其溶解性。如果将这时候芳香基团通过柔性基团，如—O—、—COO—，连接到聚酰亚胺上，则会使其溶解性大大提高^[38]，有时也可以在引入芳香结构的同时，在氨基邻位引入叔丁基^[13]，或者在叔丁基和主链引入柔性醚键或亚甲基以改善溶解性^[7~9,12]。但低成本化还有很多路要走，需要我们探索新型二酐和二胺单体结合聚合物设计原理，进一步研究开发具有足够溶解度和可加工性的聚酰亚胺，并获得在应用领域中的最佳性能。

参考文献：

- [1] Dhara M G, Banerjee S. *Prog Polym Sci*, 2010, 35(8): 1022~1077.
- [2] Liaw D J, Wang K L, Huang Y C, Lee K R, Lai J Y, Ha C S. *Prog Polym Sci*, 2012, 37(7): 907~974.
- [3] Xia S L, Sun Z, Yi L F, Wang Y H. *RSC Adv*, 2013, 3(34): 14661~14670.
- [4] Omata T, Tanaka M, Miyatake K, Uchida M, Uchida H, Watanabe M. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4(2): 730~737.
- [5] Zhang B P, Ni J P, Xiang X Z, Wang L, Chen Y M. *J Power Sources*, 2017, 337: 110~117.
- [6] Ge Z Y, Fan L, Yang S Y. *Eur Polym J*, 2008, 44: 1252~1260.
- [7] Huang W, Yan D Y, Lu Q H. *Macromol Rapid Commun*, 2001, 22(18): 1481~1484.
- [8] Huang W, Yan D, Lu Q, Tao P. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2002, 40(2): 229~234.
- [9] Huang X H, Huang W, Zhou Y F, Yan D Y. *Chin J Polym Sci*, 2011, 29(4): 506~512.
- [10] Huang X H, Huang W, Liu J Y, Meng L L, Yan D Y. *Polym Int*, 2012, 61(10): 1503~1509.
- [11] Yi L, Li C Y, Huang W, Yan D Y. *J Polym Res*, 2014, 21(11): 572.
- [12] Yi L, Li C Y, Huang W, Yan D Y. *Polymer*, 2015, 80: 67~75.
- [13] Yi L, Li C, Huang W, Yan D Y. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2016, 54(7): 976~984.
- [14] Tapaswi P K, Choi M C, Jung Y S, Cho H J, Seo D J, Ha C S. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2014, 52(16): 2316~2328.
- [15] Zhai L, Yang S Y, Fan L. *Polymer*, 2012, 53(16): 3529~3539.
- [16] Liaw D J, Chang F C, Leung M K, Chou M Y, Muellen K. *Macromolecules*, 2005, 38(9): 4024~4029.
- [17] Wang K L, Liou W T, Liaw D J, Huang S T. *Polymer*, 2008, 49(6): 1538~1546.
- [18] Huang Y C, Wang K L, Lee W Y, Liao Y A, Liaw D J, Lee K R, Lai J Y. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2015, 53(3): 405~412.
- [19] Rafiee Z, Rasekh M. *Polym Adv Technol*, 2017, 28(4): 533~540.
- [20] Matsuura T, Hasuda Y, Nishi S, Yamada N. *Macromolecules*, 1991, 24: 5001~5005.
- [21] Banerjee S, Madhra M K, Salunke A K, Maier G. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2002, 40(8): 1016~1027.
- [22] Madhra M K, Salunke A K, Banerjee S, Prabha S. *Macromol Chem Phys*, 2002, 203(9): 1238~1248.

[23] Banerjee S, Madha M K, Salunke A K, Jaiswal D K. *Polymer*, 2003, 44(3): 613~622.

[24] Ghosh A, Banerjee S. *High Perform Polym*, 2009, 21(2): 173~186.

[25] Yang C P, Hsiao S H, Hsu M F. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2002, 40(4): 524~534.

[26] Yang C P, Hsiao S H, Chen K H. *Polymer*, 2002, 43(19): 5095~5104.

[27] Yang C P, Hsiao F Z. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2004, 42(9): 2272~2284.

[28] Yang C P, Su Y Y, Wu K L. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2004, 42(21): 5424~5438.

[29] Yang C P, Hsiao S H, Chung C L. *Polym Int*, 2005, 54(4): 716~724.

[30] Yang C P, Su Y Y, Chen Y C. *J Appl Polym Sci*, 2006, 102(5), 4101~4110.

[31] Yang C P, Su Y Y, Chiang H C. *React Funct Polym*, 2006, 66(7): 689~701.

[32] Hsiao S H, Guo W J, Chung C L, Chen W T. *Eur Polym J*, 2010, 46(9): 1878~1890.

[33] Ma T, Zhang S J, Li Y F, Yang F C, Gong C L, Zhao J J. *J Fluorine Chem*, 2010, 131(6): 724~730.

[34] Bu Q Q, Zhang S J, Li H, Li Y F, Gong C L, Yang F C. *Polym Degrad Stab*, 2011, 96(10): 1911~1918.

[35] Ghaemy M, Berenjestanaki F R, Bazzar M. *Des Monomers Polym*, 2014, 17(2):101~110.

[36] Wang X M, Liu F, Lai J C, Fu Z Q, You X Z. *J Fluorine Chem*, 2014, 164: 27~37.

[37] Yao H Y, Zhang Y H, You K Y, Liu Y, Song Y, Liu S Y, Guan S W. *React Funct Polym*, 2014, 82: 58~65.

[38] Zeng K, Guo Q, Gao S, Wu D M, Fan H J, Yang G. *Macromol Res*, 2012(1), 20: 10~20.

[39] Liu C J, Pei X L, Huang X H, Wei C, Sun X Y. *Chin J Chem*, 2015, 33(2): 277~284.

Research Progress in Solubility of Polyimide

CAI Deng-liang^{1,3}, WEN Xiang-ning^{2,3}, ZHOU Chen-xu^{2,3}

- (1. *XinJiang Technical Institute of Physics and Chemistry Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, China;*
2. *Institute of Chemistry Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;*
3. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

Abstract;Polyimide(PI) is one of the high-performance polymers widely used in many high-tech fields, including high temperature materials in the aviation and aerospace fields, flexible displays, solar cells and microelectronics manufacturing and so on. But polyimide is low in solubility in most organic solvents and can only be dissolved in a few high boiling polar organic solvents, which leads to the difficulty of the traditional polyimide processing and restricts its application. Therefore, it is particularly important to improve the solubility of polyimide for the realization of the low cost of polyimide. In this paper, the research progress on polyimide solubility in recent years is mainly summarized, including the introduction of aliphatic groups, bulky triaryl imidazole units, the introduction of halogenated units, copolymerizaion and other methods, and their properties of solubility are described.

Key words;Polyimide; Solubility of polyimide; Introduction functional groups