

含环己烯基脂环族二元酸酐的制备与性能研究

熊 磊¹ 陈 杰¹ 谢琦林¹ 胡振涛¹ 刘 峰²

(1.南昌大学科学技术学院生物化学系,南昌 330029;2.南昌大学化学学院,南昌 330031)

摘 要 以四氢苯酐与氯化偏苯三酸酐为反应物,通过加氢还原和酯化反应两步法合成了一种新型含环己烯基脂环族二元酸酐,并对其进行了结构表征和溶解性研究。红外光谱(FT-IR)与核磁共振(¹H-NMR)均证实了目标产物被成功合成,且该二元酸酐在常规有机溶剂中具有良好的溶解性。

关键词 二元酸酐,脂环族,制备,性能

Synthesis and research of a new cyclohexenyl-containing alicyclic dianhydride

Xiong Lei¹ Chen Jie¹ Xie Qilin¹ Hu Zhentao¹ Liu Feng²

(1.Department of Biochemistry,College of Science and Technology,Nanchang University,Nanchang 330029;2.School of Chemsitry,Nanchang University,Nanchang 330031)

Abstract A new cyclohexenyl-containing alicyclic dianhydride,cyclohex-4-ene-1,2-diylbis (methylene) bis (1,3-dioxo-1,3-dihydroisobenzofuran-5-carboxylate) was synthesized by reduction and esterification, starting from tetrahydrophthalic anhydride and trimellitic anhydride acid chloride.FT-IR and ¹H-NMR spectra indicated that the new cyclohexenyl-containing alicyclic dianhydride was successfully performed, and it showed good solubility in several organic solvents.

Key words dianhydride,alicyclic,synthesis,property

聚酰亚胺因具有独特的性质,如耐高温性能、耐化学性能、力学性能和电学性能,已经广泛地应用于各行各业中^[1-4]。随着微电子行业的迅猛发展,原有的芳香族聚酰亚胺材料因分子间存在较强的电荷传递作用,导致材料难溶难熔,薄膜颜色多呈深黄色,介电常数高,吸湿性较大,已不能满足现有需求。脂族结构的引入,能够有效切断大分子链间的电荷,大大降低分子间的作用力,使得分子间与分子内的电荷转移络合物(CTC)难以形成,从而达到提高溶解性和透明性的作用^[5]。因此,半脂族聚酰亚胺在保持了芳香族聚酰亚胺耐高温、强的抗氧化性等性质外,还具有较低的介电常数、薄膜颜色浅和易加工等优良特性,备受人们的关注^[6-7]。聚酰亚胺可通过二元胺与二元酐缩聚制备而得^[8]。脂环族二胺单体的合成方法比较成熟,二酐的合成却未能寻到一些比较有价值的合成路线。本研究通过两步法合成了一种新型含环己烯基脂环族二元酸酐,将具备低介电系数、低吸湿性能、高柔性的脂环族结^[5]引入到了二

酐单体中,同时又保留芳环结构,以期由此制备出兼具低介电常数、高透明性、低吸湿性和耐热性的高性能聚酰亚胺材料。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

四氢苯酐(分析纯),濮阳惠成化工公司;氯化偏苯三酸酐(分析纯),阿拉丁试剂有限公司;氢化锂铝(LiAlH₄)、四氢呋喃(THF)、吡啶、氯仿、正己烷、二甲基亚砜(DMSO)、甲苯、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、丙酮、乙酸乙酯(EAC),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

傅里叶红外光谱仪(FT-IR,FTS-40 型),德国 Bruker 公司,KBr 压片,400~4000cm⁻¹;显微熔点仪(SGW-X4 型),上海精密科学仪器有限公司;核磁共振仪(¹H-NMR,DRX 500 型),德国 Bruker 公司,TMS 为内标,CDCl₃ 和 DMSO-*d*₆ 为溶剂。

1.2 4-环己烯基-1,2-二甲醇的合成

在50mL三颈瓶中加入2.85g LiAlH_4 (75mmol),置于冰浴条件下,用恒压滴液漏斗缓慢滴加75mL THF。在氮气保护条件下,将溶有9.45g (62.1mmol) 四氢苯酐的50mL THF溶液缓慢(约1h)滴加于上述三颈瓶中,室温反应8h。反应结束后,向三颈瓶中缓慢滴加足量的蒸馏水直至白色沉淀完全析出,抽滤得到黄色油状滤液,减压蒸馏,得到6.5210g无色油状液体[产率:70%,沸点(b. p.):166℃,真空度:7mmHg]。

合成时,须严格控制体系的反应温度与四氢苯酐、THF混合液的滴加速度,滴加速度过快将导致体系温度过高而造成氢化锂铝燃烧。实验表明,四氢苯酐、THF混合液的滴加时间控制在1h左右为佳。同时,由于反应体系放出大量热,易导致溶剂大量挥发,致使体系出现板结现象,对产物的产率有很大影响。应在反应至30min后适当补充部分溶剂,有助于提高产物产率。

1.3 双(亚甲基偏苯三酸酐)-4-环己烯基-1,2-二甲酯的合成

在250mL三颈瓶中,加入7.98g (38mmol) 氯化偏苯三酸酐,20mL THF与3.16g (40mmol) 吡啶,产生白色固体。将溶有2.13g (15mmol) 4-环己烯基-1,2-二甲醇的80mL THF缓慢滴加于上述溶液中,冰浴反应6h,抽滤,滤液浓缩后得到淡黄色固体,用氯仿重结晶,真空干燥,得到白色固体3.0895g,产率为42%,熔点(m. p.)为142~144℃。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图1为4-环己烯基-1,2-二甲醇和双(亚甲基偏苯三酸酐)-4-环己烯基-1,2-二甲酯的FT-IR谱图。

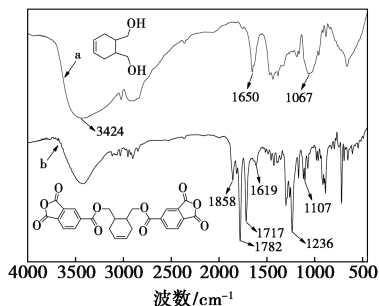


图1 4-环己烯基-1,2-二甲醇(a)和双(亚甲基偏苯三酸酐)-4-环己烯基-1,2-二甲酯(b)的FT-IR谱图

由图1曲线(a)可知,1650 cm^{-1} 处较强的吸收峰可被分别认为是碳环上碳碳双键的伸缩振动。在

低频区1067 cm^{-1} 处出现的特征吸收峰则为伯醇羟基C—O的伸缩振动,而在高频区3424 cm^{-1} 处出现的特征吸收峰也证明体系中存在醇羟基。同时,在1700 cm^{-1} 处并未出现羧基C=O的特征吸收峰,则说明分子中的羧基已被全部还原成醇羟基。

由图1曲线(b)可知,碳环上碳碳双键的伸缩振动特征吸收峰出现在1619 cm^{-1} 处,1782和1858 cm^{-1} 处出现的两个较强峰则为酸酐C=O的特征吸收峰。1236 cm^{-1} 处出现的较强峰为分子中酯基C—O—C的对称伸缩振动特征吸收峰,C—O—C的反对称伸缩振动特征吸收峰则以较弱的形式出现在1170 cm^{-1} 处,1717 cm^{-1} 处出现的强峰为酯基中C=O的伸缩振动特征吸收峰。而在3400 cm^{-1} 左右出现的较强吸收峰则有可能是空气中水分子造成的。因此,可以断定双(亚甲基偏苯三酸酐)-4-环己烯基-1,2-二甲酯已被成功合成。

2.2 $^1\text{H-NMR}$ 分析

图2为4-环己烯基-1,2-二甲醇和双(亚甲基偏苯三酸酐)-4-环己烯基-1,2-二甲酯的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。

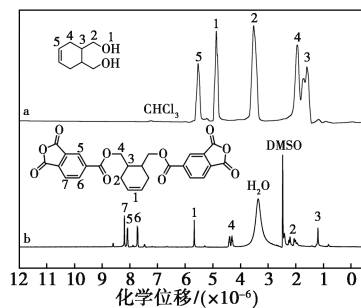


图2 4-环己烯基-1,2-二甲醇(a)和双(亚甲基偏苯三酸酐)-4-环己烯基-1,2-二甲酯(b)的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

由图可知,4-环己烯基-1,2-二甲醇的化学位移(δ)为:5.52(s, 2H, —CH=CH—)、4.90(s, 2H, —O—H)、3.53(s, 4H, —CH₂—O—)、1.97(s, 4H, —CH₂—C—)和1.60~1.72(t, 2H, —C—CH—C—)。由此可以说明,4-环己烯基-1,2-二甲醇已被成功合成。

由图还可知,双(亚甲基偏苯三酸酐)-4-环己烯基-1,2-二甲酯的化学位移(δ)为:8.19(s, 2H, ph—H)、8.09(s, 4H, ph—H)、7.73(d, 2H, ph—H)、5.67(s, 2H, —CH=CH—)、4.39~4.30(m, 4H, —CH₂—O—)、2.20~2.05(m, 4H, —CH₂—C—)和1.20(s, 2H, —C—CH—C—)。由此可以说明,双(亚甲基偏苯三酸酐)-4-环己烯基-1,2-二甲酯已被成功合成。

2.3 双(亚甲基偏苯三酸酐)-4-环己烯基-1,2-二甲酯的溶解性分析

脂环族结构是大体积结构,能够增加分子间距离,从而减小分子间范德华力,且分子中的酯基含有 C—O 键,属于柔性链段,该二元酸酐可得到良好的溶解性能。因此,对双(亚甲基偏苯三酸酐)-4-环己烯基-1,2-二甲酯进行了溶解性实验。结果表明,除正己烷和甲苯以外,双(亚甲基偏苯三酸酐)-4-环己烯基-1,2-二甲酯在 THF、DMF 和 EAC 等常规溶剂中都具有较好的溶解性,为今后合成聚酰亚胺材料提供了相对便利的条件,实验结果见表 1。

表 1 双(亚甲基偏苯三酸酐)-4-环己烯基-1,2-二甲酯的溶解性

溶剂	正己烷	DMSO	甲苯	THF	DMF
溶解性	—	+	—	+	+
溶剂	EAC	丙酮	氯仿	DMAc	
溶解性	+	+	+h	+	

注:“+”:可溶;“—”:难溶;“+h”:加热条件下可溶。

3 结论

利用加氢还原和酯化反应两步法合成了一种新型含环己烯基脂环族二元酸酐,并通过 FT-IR 与¹H-NMR 对各步产物的结构进行了分析和确认,同时该目标产物二元酸酐在常规有机溶剂中具有良好的溶解性。由于目标产物中含有脂环结构,能够有效切断大分子链间的电荷,大大降低了分子间的作用力,使得分子间与分子内的 CTC 难以形成,且分子中存在酯基,C—O 键属于柔性链段,从而达到提高溶解性和透明性的作用。因此,预期利用该单体能够合成出溶解性较好、低介电常数、吸湿性较

低、热稳定性和尺寸稳定性均较好的高性能聚酰亚胺材料。

参考文献

[1] Xiong Lei,Wang Xiulong,Qi Haixia,et al.Synthesis of a new siloxane-containing alicyclic dianhydride and the derived polyimides with improved solubility and hydrophobicity[J].Journal of Applied Polymer Science,2013,127(3):1493-1501.

[2] Guo Yuanzheng, Shen Dengxiong, Ni Hongjiang, 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(4):768-777.

[3] 齐海霞,张安然,吴艳,等.7-氧-双环[2.2.1]环庚烷-2,3,4,6-四酸二酐的合成研究[J].化工新型材料,2013,41(5):91-93.

[4] Lu Yunhua,Hao Jican,Xiao Guoyong,et al.In situ polymerization and performance of alicyclic polyimide/graphene oxide nanocomposites derived from 6FAPB and CBDA[J].Applied Surface Science,2017,394:78-86.

[5] Nam K H, Kim H, Choi H K, et al. Thermomechanical and optical properties of mmolecularly controlled polyimides derived from ester derivatives[J].Polymer,2016,DOI:10.1016/j.polymer.2016.11.062.

[6] Stoica I,Barzic A I, Hulubei C.The impact of rubbing fabric type on surface roughness and tribological properties of some semi-alicyclic polyimides evaluated from atomic force measurements[J].Applied Surface Science,2013,268(3):442-449.

[7] Fukukawa K,Okazaki M,Sakata Y,et al.Synthesis and properties of multi-block semi-alicyclic polyimides for thermally stable transparent and low CTE film[J].Polymer, 2013, 54(3):1053-1063.

[8] 丁孟贤.聚酰亚胺——化学、结构与性能的关系及材料[M].北京:科学出版社,2006,11-13.

收稿日期:2016-12-23

北大超薄柔性电子器件研究获得重要进展

近日,北京大学信息科学技术学院、纳米器件物理与化学教育部重点实验室胡又凡研究员与彭练矛教授课题组针对超薄柔性电子器件的研究取得重要进展。他们利用碳纳米管网络薄膜作为沟道材料,在超薄柔性衬底上制备出高性能的 CMOS 电子器件,并成功地将传感集成系统应用于人体信息监测。

课题组充分利用碳纳米管电子器件可低温加工的优势,用金属钼和钽作为电极接触,分别注入电子和空穴,在超薄柔性基底上构建 CMOS 器件和电路,克服了传统硅基技术中柔性基底与高温掺杂工艺不兼容的问题。在低温条件下制备的 CMOS 器件性能对称,柔性基底上的最大跨导

达到 5.45 μ S/ μ m,为现有文献报道的最优结果,与相同材料在刚性基底上所得到的性能相当,克服了一直以来存在的柔性基底加工环境对器件性能的限制。他们还首次在超薄柔性基底上实现 5MHz 的电路振荡频率,进入射频识别(RFID)技术的高频工作范围——对于实现未来无线数据通信和能量传输来说,这是关键性的突破。器件加工采用与传统微电子工艺兼容的光刻工艺,从而保证了器件可规模制备。与此同时,课题组还在该超薄衬底上实现了碳管电路与湿度传感器的集成,可原位对传感信息进行数据处理。整个传感系统的整体厚度仅为 4 μ m(不足发丝的 1/10),可轻柔地贴敷在皮肤上,实现对皮肤出汗状况的监测。(新型)