

聚酰亚胺基温敏聚合物的合成与性能研究

王晋鑫 卢建军* 刘妙青

(太原理工大学煤科学与技术重点实验室,太原 030024)

摘 要 以缩聚-热脱水两步反应合成出侧链含有羟基的可溶性聚酰亚胺,选取具有温敏特性的 N-异丙基丙烯酰胺(NIPAAm)高分子化合物并基于原子转移自由基聚合技术,经接枝聚合完成对聚酰亚胺的功能化改性,制备出具有潜在应用价值的聚酰亚胺基温敏聚合物。红外光谱和核磁共振谱测试结果表明成功合成出聚酰亚胺基温敏聚合物;热重和溶解性测试结果显示,温敏功能化改性过程不会对聚合物的热性能和溶解性产生影响;紫外-可见分光光度计的测试结果表明本研究所得温敏材料的相转变温度为 33℃。

关键词 聚酰亚胺,可溶性,原子转移自由基聚合技术,温度响应,接枝聚合

Synthesis and property of PI-based thermosensitive polymer

Wang Jinxin Lu Jianjun Liu Miaoqing

(Key Laboratory of Coal Science and Technology, Taiyuan University of Technology,
Taiyuan 030024)

Abstract A soluble polyimide(PI) with hydroxyl group in the side chain was synthesized through two steps of polycondensation and thermal dehydration. Then the NIPAAm polymer compound with temperature-sensitive characteristics was selected and based on atom transfer radical polymerization technology, the functionalization of polyimide was completed by graft polymerization. A PI-based temperature sensitive material with potential application value was prepared. FT-IR and ¹H-NMR test results shown successful synthesis of PI-based thermo-sensitive polymer. TGA and solubility test results shown that the temperature-sensitive functional modification process did not affect the thermal properties and solubility of the polymer. The results of UV-Vis spectrophotometry shown that the obtained material had phase transition temperature of 33℃.

Key words polyimide, solubility, ATRP, temperature response, graft polymerization

近年来,刺激响应材料(如温度响应、湿度响应、pH 响应和光响应等)以其独特的分子结构和快捷灵敏的变化特性在环境监测、药物释放以及分离纯化等领域得到广泛应用,成为智能材料领域的研究热点^[1-2]。其中因聚(N-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAAm)的酰胺类高分子温敏材料具有低临界溶解温度,且温度响应速度快,而备受关注^[3-4]。目前,研究较多的聚合物温敏基材主要有聚偏氟乙烯(PVDF)^[5]、聚碳酸酯核孔膜(PCTE)^[6-7]、尼龙^[8]和纤维素类等,但是由于聚合物基材的机械强度和热稳定性较低,使得这些温敏聚合物在苛刻环境(如高强度、高摩擦等)的应用受限。聚酰亚胺(PI)由于其具有许多理想的物理化学和机械性能,如良好的热稳定性和水解稳定性、优异的机械强度、低介电常数

和表面惰性而被广泛用于微电子、航空航天工业中的结构和介电材料^[9-10]。由于其独特的理化性质,PI 也被广泛研究用于质子传导、抗污染、气体去除和气体分离的膜材料^[11-12]。与此同时,越来越多的应用和研究需要使用官能化的 PI 和 PI 膜材料,能够对外界环境刺激做出响应的智能 PI 及其膜材料具有科学和技术上的重要意义。

本研究通过两步法合成侧链含有羟基的可溶性 PI,然后以此为原料制备侧基含溴的 PI 大分子引发剂。通过原子转移自由基聚合法,将具有温敏性能分子 N-异丙基丙烯酰胺(NIPAAm)接枝聚合到 PI 主链上,制备了一种以 PI 为主链的温敏聚合物。利用红外光谱和核磁共振氢谱表征了聚合物的结构。利用热失重(TG)和溶解性分析了其物理性

基金项目:山西省科技厅重大专项计划项目(MJH2016-04);山西省科技厅青年项目基金(201601D202032)

作者简介:王晋鑫(1993-),男,硕士研究生,主要研究方向为功能高分子材料。

联系人:卢建军(1970-),男,博士,教授,主要从事高分子材料的研究。

质。利用紫外-可见分光光度计表征了聚合物的温敏性能。

1 实验部分

1.1 试剂

4,4'-(六氟异丙烯)二酞酸酐(6FDA,分析纯)、2,2'-双(3-氨基-4-羟基苯基)-六氟丙烷(AHHFP,分析纯)、CuCl₂(99%)、2,2'-联吡啶(2,2'-bpy,分析纯)、N-异丙基丙烯酰胺(NIPAAm,分析纯),阿拉丁试剂有限公司;N-甲基吡咯烷酮(NMP,分析纯)、N,N'-二甲基甲酰胺(DMF,分析纯)、乙酸酐(分析纯)、吡啶(分析纯),天津科密欧化学试剂有限公司;2-溴异丁酰溴(2-BIBB,99%)、CuCl(分析纯),阿拉丁试剂有限公司,经冰醋酸、甲醇反复洗涤,真空干燥后使用。

1.2 聚酰亚胺(PI)的合成

在25mL三口烧瓶中,将0.366g(1mmol)AHHFP溶于8mL NMP中。将0.444g(1mmol)6FDA溶于4mL NMP中,待完全溶解后,将6FDA的NMP溶液缓慢滴加到AHHFP的NMP溶液中,得到浅黄色液体,然后氮气保护室温下反应15h以上,得到亮黄的黏稠液体。随后加入2mL乙酸酐和1mL吡啶,110℃油浴反应4h。反应结束后冷却至室温,用大量去离子水沉淀、抽滤、反复洗涤,将所得沉淀80℃真空干燥12h,得到白色PI粉末。

1.3 大分子引发剂PI-Br的合成

将PI 1.0g(1.5mmol)溶解于30mL吡啶中,完全溶解后,将2.17g(9.45mmol)2-BIBB缓慢地在15~20min内滴入上述溶液中。由于产生溴酸盐的缘故,烧瓶底部出现沉淀物。将其在0℃反应2h,之后移至室温(25℃)下反应12h^[13]。反应结束后,将溶液过滤,然后采用甲醇对滤液进行沉降处理,抽滤并反复洗涤。将所得固体于30℃下真空干燥12h,得到浅红色PI-Br粉末。

1.4 温敏聚合物(PI-g-PNIPAAm)的合成

称取PI-Br 0.0935(0.1mmol)、NIPAAm 1.113g(10.0mmol)、2,2'-联吡啶 0.312g(0.2mmol)在三口烧瓶中溶于10mL DMF,通氮气约20min。然后迅速向体系中加入0.01g(0.1mmol)CuCl和0.67mg(0.005mmol)CuCl₂。密封三口烧瓶,然后液氮冷冻-抽真空-填氩气-解冻反复操作3次,溶液为棕色液体。于60℃反应12h,反应结束后用液氮冷冻,通空气终止反应。用大量去离子水沉淀,抽滤,洗涤。置于真空烘箱中室温真空干燥12h,得到

聚合物PI-g-PNIPAAm粉末。

1.5 测试与表征

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, FTS-25PC型),通过KBr压片法对合成的聚合物粉末的官能团进行测量,其中聚合物与KBr的质量比为1:100,波数范围为4000~400cm⁻¹;采用核磁共振仪(Varian INOV 600型)对聚合物的分子结构进行进一步的测量,以氘代二甲亚砜(DMSO-d₆)为溶剂,四甲基硅(TMS)为内标物;使用综合型同步热分析仪(TG/DTG, FTA 449 F5型,德国耐驰公司)分析聚合物的热性能,升温范围为室温(25℃)到750℃,升温速率为10℃/min,在氮气氛围下测定样品质量的变化;使用紫外-可见分光光度计(2802PCS型,中国)测试聚合物样品分散到水中,在波长500nm处的透光率。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR分析

图1为PI、PI-Br和PI-g-PNIPAAm的FT-IR谱图。由图可见,1780cm⁻¹和1730cm⁻¹分别为酰亚胺环中C=O的不对称和对称伸缩振动吸收峰,725cm⁻¹为酰亚胺C=O弯曲振动峰,1380cm⁻¹为酰亚胺C—N—C的伸展振动峰,1500cm⁻¹为PI主链上苯环的吸收峰。充分观察到了PI的特征峰,说明成功合成了PI。而且,在1660cm⁻¹处并未发现很强的酰胺酸的C=O伸缩振动峰,说明亚胺化程度很高^[14]。对比PI的FT-IR谱图,可看到PI-Br在702cm⁻¹处出现了C-Br特征峰,说明大分子引发剂PI-Br的成功制备。与PI和PI-Br对比,PI-g-PNIPAAm在1650cm⁻¹处出现了特征峰,其为酰胺环中C=O的伸展振动峰,可说明聚合物PI-g-PNIPAAm的合成,而且位于2800~2900cm⁻¹的CH₂特征峰的出现也证明了接枝聚合反应的完成。因此,FT-IR结果表明PI和PI基温敏聚合物的成功合成。

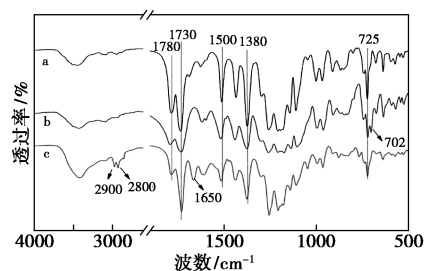


图1 PI(a)、PI-Br(b)和PI-g-PNIPAAm(c)的FT-IR谱图

2.2 $^1\text{H-NMR}$ 分析

图 2 为 PI 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。由图可见,1、2、3 的位移值分别为 7.95×10^{-6} 、 7.80×10^{-6} 和 8.20×10^{-6} , 为 6FDA 苯环上的质子峰;4、5、6 的位移值分别为 7.62×10^{-6} 、 7.40×10^{-6} 、 7.82×10^{-6} , 为 AHHFP 苯环上的质子峰。7 为酚羟基的化学位移, 峰为 10.32×10^{-6} 。并且图中没有发现酰胺酸 $(\text{C}=\text{O})-\text{NH}-$ 在 4.00×10^{-6} 和 $-\text{COOH}$ 在 12.00×10^{-6} 的质子峰, 进一步表明产物中没有酰胺酸结构, 即亚胺化完全。

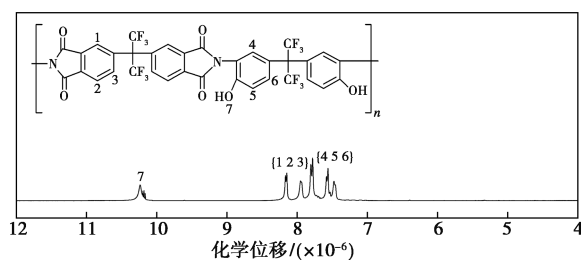


图 2 PI 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

PI 链上的酚羟基与 2-溴异丁酰溴在吡啶中反应, 得到侧链含溴的 PI, 其 $^1\text{H-NMR}$ 的详细质子峰见图 3。由图可见, 与 PI 相比, 增加了 8 号(化学位移 $\delta = 1.80 \times 10^{-6}$)处的单重峰, 为 $-\text{CH}_3$ 的质子峰。苯环上质子峰的位移基本没有发生变化。因此, 证明本实验成功合成了 PI-Br。但与此同时, $\delta = 10.33 \times 10^{-6}$ 处的峰没有完全消失, 表明 PI 主链上仍有未反应的羟基。

同样利用核磁共振氢谱图对合成的 PI-g-PNIPAAm 结构进行分析, 其化学位移峰详细归属见图 4。由图可见, 9 号($\delta = 1.05 \times 10^{-6}$)处的峰为单体 NIPAAm 异丙基上两个甲基的质子峰。10 号处的峰为烯氢 $-\text{CH}_2\text{CH}-$ 上的质子峰。与 PI 和 PI-Br 对比, 可以看到 PI 主链的化学位移峰强度减弱, 这是因为主链被分子刷包裹, 其质子的化学位移受到了屏蔽, 这种现象在其他聚合物刷的核磁谱图中也有报道^[15]。

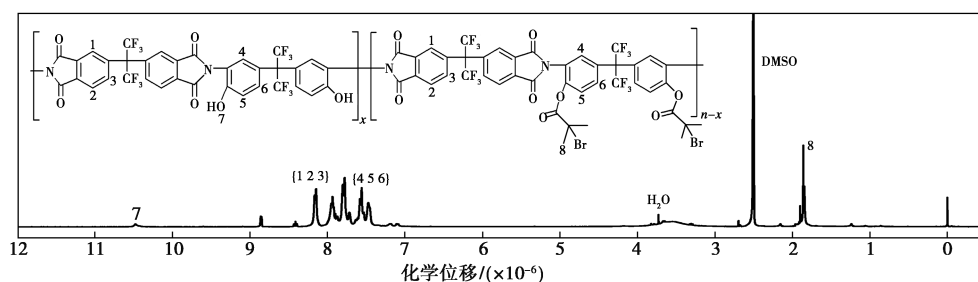


图 3 PI-Br 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

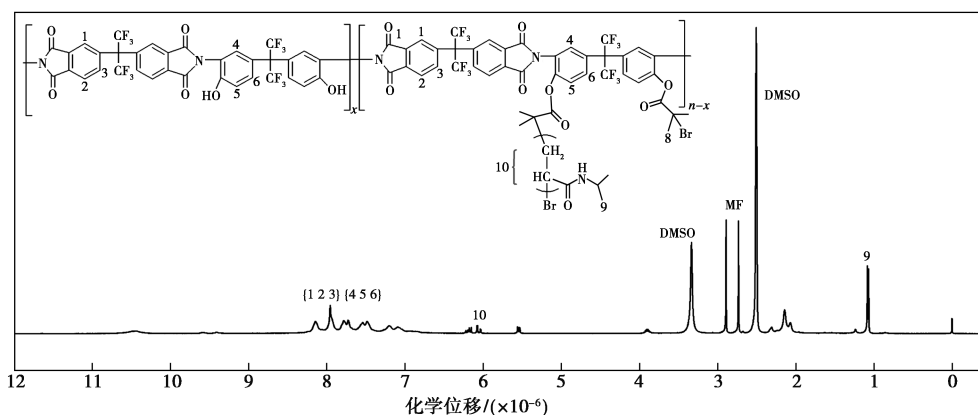


图 4 PI-g-PNIPAAm 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

2.3 TG/DTG 分析

PI、PI-Br 和 PI-g-PNIPAAm 的 TG/DTG 曲线见图 5。

由图可见, 100°C 之前有 3% 的失重, 为 PI 中夹杂的水分子和小分子的损失。第二个失重峰是在 365°C 附近, 因 PI 侧链含有酚羟基, 这 10% 左右的

失重峰为酚羟基脱水成醚所致^[16]。PI 的主要失重峰位置为 560°C , 这是 PI 主链的分解温度。

与酰溴酯化反应以后, PI-Br 的热失重表现为两个阶段, 第一个阶段仍然是 100°C 之前水分子和小分子物质的失重。第二个阶段为 560°C PI 主链的失重。与 PI 的热失重相比, 少了 365°C 附近的失

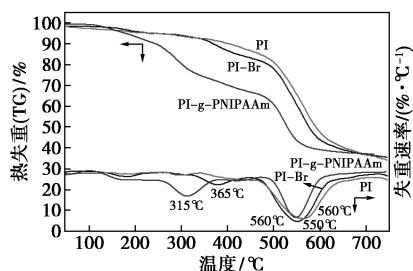


图 5 PI、PI-Br 和 PI-g-PNIPAAm 的 TG/DTG 曲线图

重,这也验证了酚羟基已经大部分参与反应,与核磁结果一致。

PI-g-PNIPAAm 的失重分为 3 个阶段,第一阶段仍是水分子和小分子物质的失重,第二阶段在 315℃ 附近出现了一个 30% 左右的失重,这个失重峰是 PNIPAAm 共聚物分子刷的失重,在 550℃ 处为 PI 主链的失重温度,这说明分子刷的引入并没有减弱 PI 的耐热性能。

2.4 溶解性分析

将 10mg PI、PI-g-PNIPAAm 在室温下分别溶解在 2mL 不同的溶剂中,得到的溶解性见表 1。

表 1 PI 和 PI-g-PNIPAAm 的溶解性

样品	DMSO	NMP	DMF	DMAc	THF	乙醇
PI	+	+	+	+	+	-
PI-g-PNIPAAm	+	+	+	+	+	-

注: + 为溶解; - 为不溶。

由表 1 可见,PI 在常见有机溶剂中具有良好的溶解性,可以在室温下很好地溶解在二甲基亚砜(DMSO)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和 N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)等高沸点溶剂中,也可以溶解在四氢呋喃(THF)等低沸点溶剂中。含氟聚酰亚胺优异的溶解性是由于其分子链上有大体积的侧三氟甲基存在,增加了分子链之间的距离,减少了分子链间的作用力,使得含氟聚酰亚胺的溶解性得到很大的提高^[17]。

通过 PI-g-PNIPAAm 的溶解性可以看到,通过原子转移自由基聚合在侧链中引入 NIPAAm 分子刷并没有影响 PI 的溶解性能。PI 基温敏聚合物在常规有机溶剂中拥有良好的溶解性能,这对其进一步加工制得纤维、薄膜等型材具有良好的促进作用,在很大程度上拓展了材料的应用领域。

2.5 温敏性能分析

将 PI 粉末、PI-g-PNIPAAm 配制成 5.0×10^{-3} g/mL 的水溶液(超声分散到水相中)于 500nm 波长紫外-可见光下测得两者在不同温度下的透光率,结果见图 6。

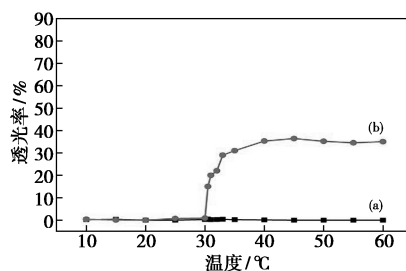


图 6 PI(a)和 PI-g-PNIPAAm(b)在不同温度下的透光率变化情况图

由图可见,在整个温度范围内 PI 粉末的透光率保持不变,基本为 0。而 PI-g-PNIPAAm 在 33℃ 之前,溶液的透光率也基本为 0,这是由于温度小于低临界溶解温度(LCST)时,侧链上分子刷 PNIPAAm 中酰胺基团与水分子之间形成氢键,使 PNIPAAm 聚合物链呈疏松的线性结构,这样使得 PI-g-PNIPAAm 可以较均匀地分散在水相中;而在 33℃ 之后,溶液的透光率增高至 30% 左右,这是因为温度 > LCST 时,PNIPAAm 与水相互作用的氢键被破坏,PNIPAAm 聚合物链分子内和分子间疏水作用增强,分子刷链由伸展状态转变为收缩构象,这使得 PI-g-PNIPAAm 在水相中发生沉淀,此时上层溶液的透光率迅速增加。由此可以证明,所得到的以 PI 为主链的聚合物具有温度响应性能。

3 结论

经原子转移自由基聚合,将具有温度响应性能的分子接枝到可溶性 PI 上,形成了以 PI 为主链的温敏聚合物,通过 FT-IR、¹H-NMR 及 TG/DTG 等手段对目标产物结构进行表征,并通过 UV-Vis 表征了其温度响应性能。分子刷的引入并没有影响可溶性 PI 的溶解性,在 PI 智能材料的应用和研究领域有很大潜力。

参考文献

- [1] Liu Z, Wang W, Xie R, et al. Stimuli-responsive smart gating membranes[J]. Chemical Society Reviews, 2015, 45(3): 460-475.
- [2] 谢锐,刘壮,巨晓洁,等.智能高分子开关膜的制备方法研究进展[J].中国工程科学,2014,16(12):94-101.
- [3] Cooperstein M A, Canavan H E. Biological cell detachment from poly(N-isopropyl acrylamide) and its applications[J]. Langmuir, 2010, 26(11): 7695-7707.
- [4] Roth P J, Davis T P, Lowe A B. Comparison between the LCST and UCST transitions of double thermoresponsive diblock copolymers: insights into the behavior of POEGMA in alcohols[J]. Macromolecules, 2012, 45(7): 3221-3230.

(下转第 72 页)