

用于液晶取向材料的聚酰亚胺中间体 IPDA 的制备

张振中¹, 张玉祥^{1,2}, 江元汝¹, 薛震²

(1 西安建筑科技大学 理学院, 陕西 西安 710055; 2 西安瑞联近代电子材料有限责任公司, 陕西 西安 710077)

摘 要: 采用一种新的合成路线: 以异丙苯为起始原料, 首先合成出了 2,2-二苯基丙烷, 采用高真空蒸馏法提纯产物, 找出了最佳的蒸馏条件。再经硝化反应和常压下 Pd/C 加氢还原后制备出了 2,2-双(4-氨基苯基)丙烷 (IPDA), 经气相色谱分析仪 (GC) 检测含量达 98% 以上, GC-MS 和 DSC 确认结构, 该化合物可用于制备聚酰亚胺膜材料。

关键词: 液晶取向剂; 聚酰亚胺; IPDA

中图分类号: O 625.63⁺2 文献标识码: B 文章编号: 1671-3206(2010)11-1789-02

Synthesis of intermediate IPDA used for polyimide material of liquid crystal alignment

ZHANG Zhen-zhong¹, ZHANG Yu-xiang^{1,2}, JIANG Yuan-ru¹, XUE Zhen²

(1 School of Science, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2 Xi'an Ruilian Modern Electronic Chemicals Co., Ltd., Xi'an 710077, China)

Abstract A new synthesis method of IPDA, which began with cumene and prepared the 2,2-diphenylpropane purified the product by distillation and found the best conditions was introduced. IPDA was prepared after nitration and hydrogenation, the product was determined by gas chromatograph (GC), the content was over 98%, and confirmed the structure by GC-MS and DSC. This compound can be used as a monomer of polyimide.

Key words liquid crystal alignment; polyimide; IPDA

聚酰亚胺因具有优良的耐高温性、耐化学腐蚀性、易成膜性等特点而被应用为液晶元件的取向膜材料, IPDA (4,4'-isopropylidenedianiline) 是制备聚酰亚胺的一种二胺单体, 由于其分子中包含异丙叉结构, 可破坏聚合物分子的规整性从而达到改善材料透光性的目的, 因此在聚酰亚胺的制备中被广泛使用^[1]。M ichinori N ishikawa^[2]和 Dae-shik Seo^[3]曾分别独立研究过带有异丙叉结构的聚酰亚胺在液晶取向材料中的应用, 证明了此类结构在改善聚合物透光性方面具有显著优势。

由于氨基活性较强容易被氧化, 因此制备 IPDA 时通常先合成出 2,2-二苯基丙烷作为中间体再进行硝化和还原反应后得到最终产物。M anfred 等^[4]曾以二苯酮为原料制备出 2,2-二苯基丙烷, 但此方法对反应条件的控制要求较高, 并且需要使用二甲基二氧化钛为催化剂, 该催化剂价格昂贵不易制得。K otlyarevsk ii 等^[5]用 2,2-二氯丙烷和苯经傅克反应合成 2,2-二苯基丙烷, 但 2,2-二氯丙烷在反应过程

中容易脱去氯化氢形成双键, 使反应收率降低且分离提纯困难。M ossman 等^[6]在专利中报道通过 α -卤代异丙苯与苯进行反应合成 2,2-二苯基丙烷, 但我们在实验室常用溴代试剂对异丙苯 α 位进行溴代时易出现大量副产物。因此本文采用异丙苯和纯苯在滴加叔丁基氯和三氯化铝催化条件下, 经过一步反应合成出 2,2-二苯基丙烷, 该方法原料易得操作简便, 后处理采用高真空蒸馏法, 控制真空度和出口温度提纯产物, 可得到含量达 95% 以上的 2,2-二苯基丙烷, 较文献报道有较大提高 (文献值为 86%)^[7]。再经硝化和还原反应后得到最终产物 IPDA。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

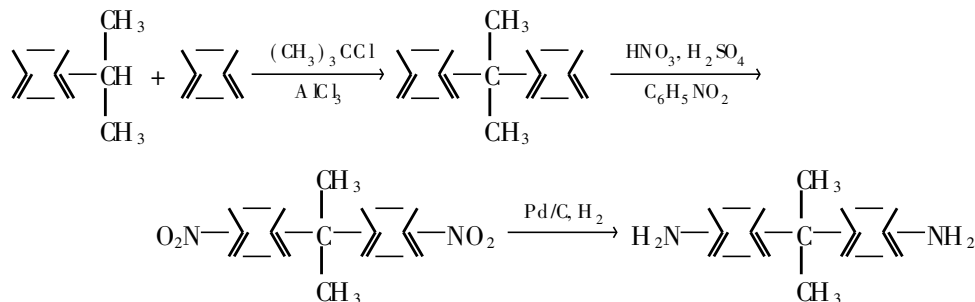
异丙苯 (含量 > 99.0%), 分析纯; 纯苯、氯代叔丁烷、硝基苯均为化学纯; 无水三氯化铝、二氯甲烷、乙醇、乙酸乙酯、98% 浓硫酸、95% 浓硝酸、钯碳 (钯含量为 5%) 均为工业纯。

收稿日期: 2010-09-02 修改稿日期: 2010-09-15

作者简介: 张振中 (1985-), 男, 陕西西安人, 西安建筑科技大学在读硕士研究生, 师从张玉祥副研究员, 从事液晶取向材料聚酰亚胺的制备及研究工作。电话: 13720775816, E-mail: zzz1396@sina.com

通讯联系人: 张玉祥 (1963-), 男, 陕西宝鸡人, 西安建筑科技大学硕士生导师, 副研究员, 从事有机高分子材料的合成及研究工作。电话: 13572021186, E-mail: yxzhang168@sina.com

GC-14C 岛津气相色谱仪; GCMS-QP2010 气相色谱-质谱联用仪; DSC6220 差示扫描量热仪。



1.2 合成过程

IPDA 合成路线如下:

1.2.1 2,2-二苯基丙烷的制备 在 500 mL 三口瓶中加入 69.6 mL 异丙苯、221.8 mL 纯苯及 6.5 g 无水三氯化铝, 开始搅拌, 于恒压漏斗中加入 54.7 mL 氯代叔丁烷, 室温下 30 min 滴加完毕, 然后加入 150 mL 水并继续搅拌 1 h。反应液分液并水洗 3 次后取出有机相, 利用旋转蒸发仪将氯代叔丁烷、苯等低沸点物质蒸出。利用高真空蒸馏装置在压力为 5 Pa 出口温度为 104 °C 的条件下蒸出 15.2 g 无色透明液体。GC: 95.83%, GC-MS 检测, m/z 196 (推测分子量为 196.29)。

1.2.2 2,2-(4-硝基苯基)丙烷的制备 将 250 mL 三口瓶置于冰水浴中, 向瓶中加入 9.8 g 2,2-二苯基丙烷、100 mL 硝基苯、12.5 mL 浓硫酸, 开始搅拌。在烧杯中加入 12.5 mL 浓硫酸和 7.7 g 浓硝酸, 冰水浴下搅拌均匀后置于恒压漏斗中, 开始滴加, 控制滴速, 保持体系温度不超过 18 °C。滴加完毕后, 将反应液倒入 300 mL 冰水中, 用 50 mL 二氯甲烷萃取有机相, 用配制好的 100 mL 饱和碳酸氢钠溶液将有机相水洗后蒸出二氯甲烷和硝基苯。将蒸馏后剩余的粗品用 200 mL 乙醇重结晶, 得到 9.3 g 红色产品。GC: 92.84%, 收率: 94.89%, GC-MS 检测, m/z 286 (推测分子量为 286.28)。

1.2.3 2,2-(4-氨基苯基)丙烷的制备 在 250 mL 三口瓶中通入氮气 10 min, 依次加入 8.0 g 2,2-(4-硝基苯基)丙烷、120 mL 乙酸乙酯及 2 g 钯含量 5% 的钯碳。停止通氮气, 将瓶中的氮气抽出后通入氢气, 并开始加热, 温度 60 °C, 连续反应 7 h 后停止加热, 反应液减压抽滤, 得到淡黄色透亮溶液, 蒸出乙酸乙酯后用 35 mL 乙醇重结晶, 得 7.3 g 粉色晶体。GC: 98.46%, m.p 127 °C (文献报道为 125 °C), 收率 91.25%, 检测 GC-MS, m/z 226 (推测分子量为 226.32)。

2 结果与讨论

采用异丙苯为起始原料, 苯既作为溶剂又作为反应物参与反应, 在滴加叔丁基氯和三氯化铝催化下, 通过一步反应制备出 2,2-二苯基丙烷, 利用高

真空蒸馏的方法提纯产物, 控制蒸馏时出口温度和真空度时使产物纯度达 95% 以上, 比文献报道有较大提高。该反应中叔丁基氯沸点为 51 °C, 苯的沸点为 80.1 °C, 异丙苯沸点为 152.4 °C, 在蒸馏过程中 3 种原料易于分离, 可回收再利用。

采用硝硫混酸的方法进行硝化可使硝化反应进行的更为彻底, 经过对硝化温度条件试验, 发现反应体系的温度应尽量保持在 18 °C, 否则易出现多取代的副产物, 对提纯造成不便。还原硝基时采用常压下 Pd/C 催化加氢还原的方法, 加氢还原法与传统的铁粉还原、水合肼还原、氯化亚锡还原等方法相比, 其操作简便, 反应进行彻底, 不会产生对环境有污染的废水和废渣等, 达到绿色环保的目的。

参考文献:

- [1] 丁孟闲. 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: 762-770
- [2] M Nishikawa, Yu Reznikov, J L West. Effect of chemical structure of polyimides on photosensitivity of liquid crystal alignment using a polarized UV exposure [J]. Liquid Crystal 2001, 26(4): 575-580
- [3] Daeshik Seo. Generation of pretilt angle in NLC and EO characteristics of transcription-aligned TN-LCD fabricated by transcriptional alignment on polyimide surfaces [J]. Liquid Crystal 2001, 26(3): 397-400
- [4] Reetz Manfred T, Westermann Juergen, Steinbach Rainer. Direct geminal dimethylation of ketones using dimethyltin(II) dichloride [J]. Journal of the Chemical Society Chemical Communications 1981(5): 237-239
- [5] Kotlyarevskii I L, A S Zanina, N M Gusenkova. Directed synthesis of oligomers possessing the properties of solubility, infusibility, thermal stability and high electric resistance [J]. Bulletin of Academy of Science of the USSR, Division of Chemical Science, 1967, 16(4): 864-867.
- [6] Allen B, Mossan W, Chiang L, Chiang R. Regioselective nitration of diphenyl compounds US 5037994 [P]. 1991-08-06
- [7] Carl Seres, Ellis K Fields. Synthesis of 2,2-diarylpuranes by hydride transfer [J]. J Am Chem Soc, 1963, 7(28): 1624-1627.