

AB 型聚酰亚胺单体的合成及气相沉积聚合研究

武迪蒙 曾科 唐文睿 杨刚

(四川大学高分子科学与工程学院高分子材料工程国家重点实验室,成都 610065)

文摘 合成了三种 AB 型聚酰亚胺单体:4-(4-氨基苯氧基)邻苯二甲酸(单体 4),4-(3-氨基苯氧基)邻苯二甲酸(单体 7)和对(间)乙基 4-(3-氨基苯氧基)邻苯二甲酸酯(单体 8 或 9)。利用热失重分析(TGA)对比研究了这三种 AB 型聚酰亚胺单体的热行为。结果表明,单体 4、单体 7 和单体 8(9)在升温的过程中能发生热聚合生成聚酰亚胺。将单体 4 用于气相沉积聚合设备,得到了均匀透明的聚酰亚胺薄膜。对分子结构的修饰使单体 8(9)较之单体 7 有更好的挥发性。

关键词 气相沉积聚合, AB 型单体, 挥发性, 聚酰亚胺薄膜

Preparation and Thermal Behavior of AB-Type Polyimide Monomers for Vapor Deposition Polymerization

Wu Dimeng Zeng Ke Tang Wenrui Yang Gang

(College of Polymer Science and Engineering, State key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract This article has synthesized three types of AB-type polyimide monomers: 4-(4-aminophenoxy) phthalic acid (monomer 4), 4-(3-aminophenoxy) phthalic acid (monomer 7) and p- and m-monoethyl 4-(3-aminophenoxy) phthalate (monomer 8/9). Thermogravimetric analysis is used for a comparison study of the thermal behavior of monomer 4, monomer 7 and monomer 8(9). As a result of thermal analysis of monomers, it is indicated that monomer 8(9), which exhibits high volatility, can be thermally polymerized to polyimide at elevated temperature. Transparent polyimide film with good uniformity is obtained by vapor deposition polymerization from monomer 4.

Key words Vapor deposition polymerization, AB-type monomer, Volatility, Polyimide film

1 前言

聚酰亚胺具有突出的热稳定性、力学性能、化学稳定性以及介电性能,其膜材已广泛用于航空航天,微电子以及光电材料等领域。

目前,聚酰亚胺膜的制备所采用的路线主要是溶液法,这种传统的成膜方式存在诸多问题,如:膜厚度不均;与基版粘结性差;只适用于在平面表面上成膜。而近年来开发出一种干法成膜方式——气相沉积聚合(VDP),这种技术第一次应用到聚酰亚胺膜(PMDA-ODA)的制备是在 1985 年和 1986 年分别由 Salem 和 Iijima 等人提出^[1-2]。此后,为了适应不同使用要求,各种结构的二元胺和二元酸酐也被引入到这项成膜技术中^[3-5]。VDP 法与聚酰亚胺膜传统制备方法相比具有:膜厚均匀且可控;成膜过程无溶剂参与;可在不同形状的表面上成膜等诸多优点。但是

AA/BB 体系的聚酰亚胺 VDP 成膜只能得到低分子量的膜。Salem 等研究者^[1,6-10]推测可能是由于二酸酐和二胺的升华和沉积速率不同,引起微区的官能团化学计量比出现偏差,导致聚酰亚胺膜分子量偏低。

为了进一步理解固相反应的机理,将 AB 型聚酰亚胺单体引入 VDP 的固相反应机理研究中。与 AA/BB 体系不同的是,AB 型单体分子中含两种可相互反应的官能团,其摩尔比为严格的 1:1。因此这种单体的使用则有可能解决 VDP 成膜过程中官能团化学计量比偏差的问题;有望突破 VDP 无法制备高分子量聚酰亚胺膜材的理论瓶颈。

2 实验

2.1 主要药品和试剂

4-硝基邻苯二甲腈,工业品,山东埃法有限公司;二环己基碳二亚胺(DCC),化学纯,中国余山化

收稿日期:2006-03-15;修回日期:2006-06-12

作者简介:武迪蒙,1980 年出生,硕士,主要从事高性能聚合物方面的研究工作

工厂;4-二甲氨基吡啶(DMAP),分析纯,成都爱斯特医药技术有限公司;二甲基亚砜(DMSO)、无水碳酸钾、对胺基酚、间胺基酚、乙醇、氢氧化钠,均为分析纯,成都科龙化工试剂厂。

2.2 仪器和设备

DSC:上海天平仪器厂,CDR-2型差示扫描量热分析仪;氮气氛围(60 mL/min),升温速度为10°C/min。TGA:上海天平仪器厂,WRT-2R型热重分析仪;氮气氛围(60 mL/min),升温速度为10°C/min。FT-IR:NICOLET公司,NICOLET560型傅里叶变换红外光谱仪;粉末样采用KBr压片法。¹H NMR:美国Bruker公司生产,Bruker Avance 300核磁共振仪,300 MHz;固体样品经提纯,溶解在DMSO-d₆中测试,四甲基硅烷(TMS)为内标。气相沉积聚合(VDP)在中国工程物理研究院激光聚变研究中心自制的VDP装置(图1)上进行,真空度1 mPa。

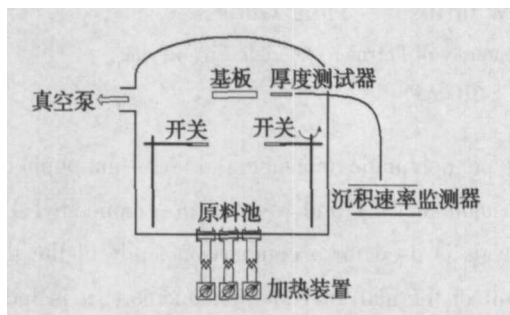


图1 气相沉积聚合(VDP)设备简图

Fig.1 Schematic diagram of experimental system for VDP

2.3 单体合成

2.3.1 4-(4-氨基苯氧基)邻苯二甲酸(4)

在装有磁力搅拌装置的烧瓶中依次加入对氨基苯酚(1.73 g,15.8 mmol)、4-硝基邻苯二甲腈(2.29 g,13.2 mmol)、K₂CO₃(3.65 g,26.4 mmol)和DMSO(9 mL)中,N₂氛围下搅拌12 h。将反应液倒入水中沉淀,过滤、干燥。得到灰色固体产物2.88 g,产率77%。¹H NMR(DMSO-d₆):8.04~8.01(d,1H,Ar-H),7.61~7.60(d,1H,Ar-H),7.26~7.22(dd,1H,Ar-H),6.86~6.82(d,2H,Ar-H),6.65~6.61(d,2H,Ar-H),5.20(s,2H,-NH₂)IR:3455、3371cm⁻¹(N-H),2236cm⁻¹(CN),1088cm⁻¹(C-O-C)。

将KOH(7 g,125 mmol)的水/乙醇(50 mL/40 mL)溶液加入装有磁力搅拌装置的圆底烧瓶中,N₂鼓泡10 min;将化合物3(3.3 g,14 mmol)加入反应器,N₂氛围下搅拌回流24 h。待反应液冷却至室温,向反应液中缓慢滴加10%稀盐酸;当溶液pH=6~7时,大量沉淀析出,过滤、四氢呋喃洗涤、干燥。得到

灰色固体产物2.5 g,产率78%。¹H NMR(DMSO-d₆):11.5~8.0(s,-COOH),7.76~7.73(d,1H,Ar-H),7.01~6.96(m,2H,Ar-H),6.87~6.82(d,2H,Ar-H),6.68~6.64(d,2H,Ar-H),3.7~3.0(s,-NH₂)。IR:3065~2623cm⁻¹(-COOH),1589cm⁻¹(C=O),1267cm⁻¹(C-O-C),1087cm⁻¹(C-O-C)。

2.3.2 4-(3-氨基苯氧基)邻苯二甲酸(7)

单体7的合成方法除原料5和中间体6不同外,其余步骤和单体4相同。中间体6产率为77%,单体7产率为70%。

2.3.3 对(间)乙基4-(3-氨基苯氧基)邻苯二甲酸酯(8,9)

在装有磁力搅拌装置的圆底烧瓶中加入0.51 g单体7,3 mL DMSO溶液,随后向反应液中滴加1.21 g DCC和0.12 g DMAP的乙醇液2 mL。室温反应12 h后,过滤除去白色的DCC脱水副产物脲;将滤液倒入水中沉淀、过滤、水洗、干燥。再以氯仿为流动相、硅胶为固定相柱层析进行分离,得纯净的单取代酯异构体8和9,产率50%。

3 结果与讨论

3.1 理论背景

气相沉积聚合是一种集聚合与成膜为一体的加工工艺。图2是气相沉积聚合过程的示意图。第一阶段,在高真空状态下,二元酸酐和二元胺以恒定的速率升华到基板上,形成聚酰胺酸膜。这对于气相沉积聚合用的单体,需要其有较高的挥发性。第二阶段,经热处理闭环成聚酰亚胺膜。因此,气相沉积聚合用的单体必须有热聚合行为。

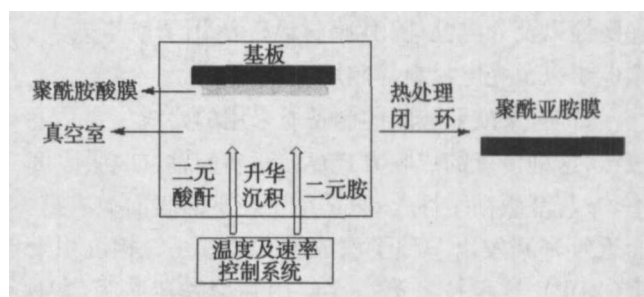


图2 聚酰亚胺气相沉积聚合过程

Fig.2 Process for vapor deposition polymerization

图3是AA/BB体系和AB体系气相沉积聚合过程的一个对比简图,可以看出,在气相沉积的过程中,AA/BB体系存在微区化学计量比偏差的问题,这可能是导致气相沉积膜分子量低的主要原因。而AB体系就可能避免计量比偏差的问题,从而实现高分子量的气相沉积膜的制备。

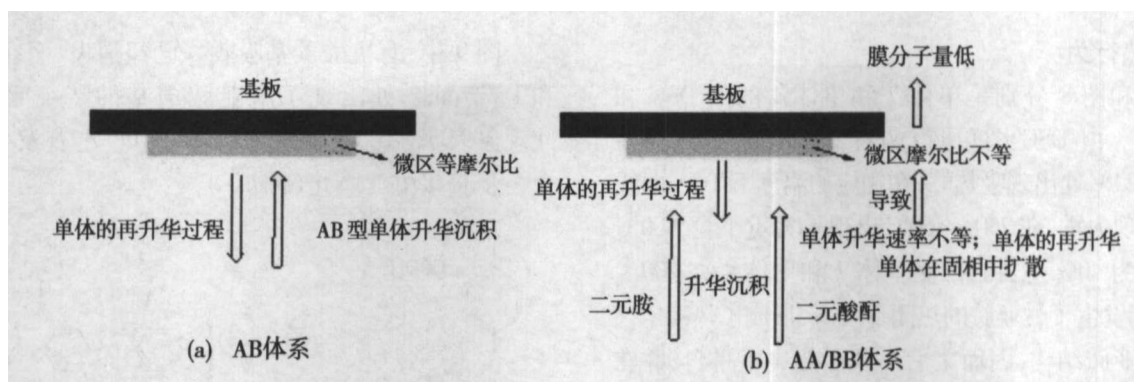


图3 AB体系和AA/BB体系气相沉积聚合对比过程

Fig. 3 Comparison process for vapor deposition polymerization for AB system and AA/BB system

3.2 AB型单体合成

AB型聚酰亚胺单体的合成见图4。第一步反应选在强极性非质子溶剂DMSO中进行,有利于提高产物产率。反应第二步,在KOH(aq)和乙醇溶液中水解得单体4。氰基的水解会形成中间产物酰胺,且

酰胺键通常都较稳定,故反应需要回流24 h。反应的第三步,由于脱水剂DCC和催化剂DMAP的作用,单体7首先脱水生成4-(3-氨基苯氧基)邻苯二甲酸酐;在大量乙醇的存在下,酸酐被醇解生成单酯异构体8(9)。

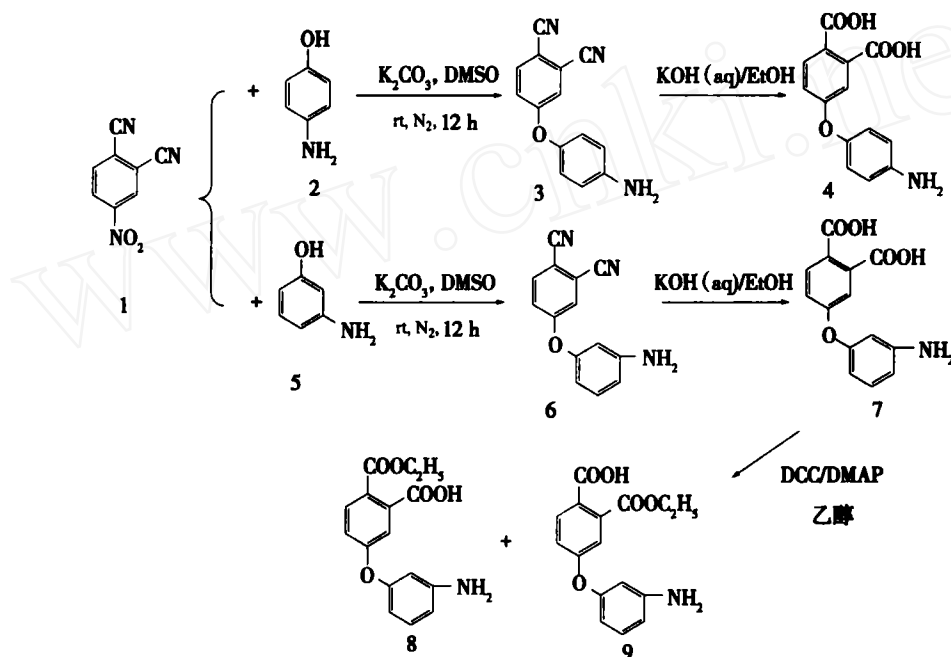


图4 AB型聚酰亚胺单体的合成路线

Fig. 4 Synthetic route to AB-type polyimide monomer

3.3 AB型单体的结构表征

图5是4-(4-氨基苯氧基)邻苯二甲腈(单体3)的¹H NMR图谱。

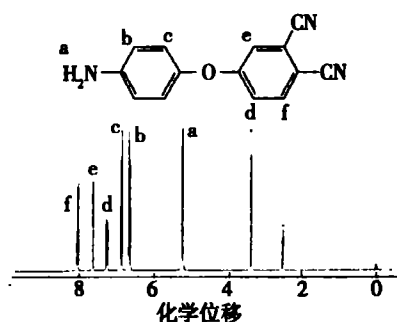


图5 4-(4-氨基苯氧基)邻苯二甲腈的核磁共振氢谱

Fig. 5 ¹H NMR spectra of 4-(4-aminophenoxy)phthalonitrile

图6是4-(4-氨基苯氧基)邻苯二甲酸(单体4)的¹H NMR图谱。

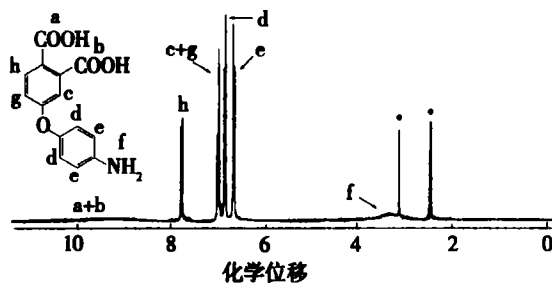


图6 4-(4-氨基苯氧基)邻苯二甲酸的核磁共振氢谱

Fig. 6 ¹H NMR spectra of 4-(4-aminophenoxy)phthalic acid

核磁共振氢谱证明,产物与所设计的结构相符。

3.4 AB型聚酰亚胺单体的热行为和气相沉积聚合行为

3.4.1 热行为

图7和图8分别是单体7和单体4的DSC和TGA曲线。由DSC图可见,两种AB型单体分别在175°C和224°C处出现吸热峰;在相应的温度下TGA曲线都开始出现失重,在250~460°C出现热失重平台,800°C的残碳率为40%左右。推测单体7和单体4在200~250°C可能发生了酰亚胺的热闭环反应,形成了热稳定性较好的酰亚胺结构,因而之后出现了热失重平台,并在800°C有较高的残碳率。这个现象与Imai关于均苯四甲酸和二苯醚二胺形成的铵盐^[11]在220~250°C会热聚合成聚酰亚胺的报道相似。经计算,在200~250°C发生的热失重为12.2%~12.4%与单体脱两摩尔水形成酰亚胺环的理论量13.1%非常接近。因此DSC的吸热峰不仅仅是单体熔融吸热造成,同时伴随着单体直接缩聚脱水形成的水挥发吸热。

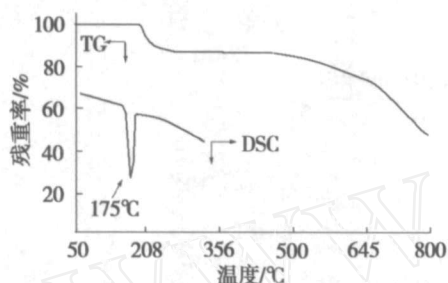


图7 单体7的DSC和TGA曲线
Fig.7 DSC and TG curves of monomer 7

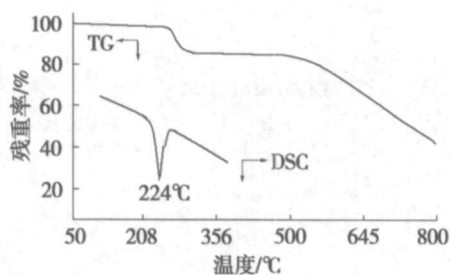


图8 单体4的DSC和TGA曲线
Fig.8 DSC and TG curves of monomer 4

为了证明这个推测,我们将单体4以10°C/min由室温升至350°C后,对其进行FT-IR分析(图9)。

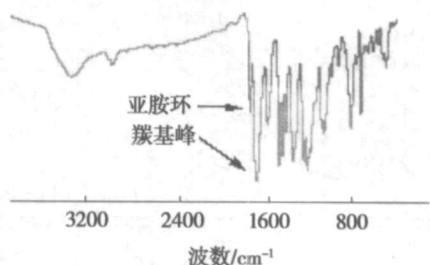


图9 4-(4-氨基苯氧基)邻苯二甲酸经350°C处理的红外光谱

Fig.9 FT-IR spectra of 4-(4-aminophenoxy)phthalic acid after heating up to 350°C

图9中,有机酸羰基吸收峰已经消失,而在1718和1777 cm^{-1} 处出现了酰亚胺羰基的特征吸收峰。此现象表明,AB型单体可以在220°C左右发生热聚合一步直接酰亚胺化(图10)。

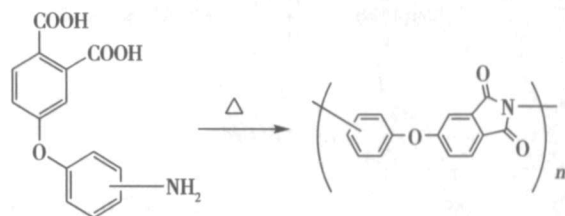


图10 AB型单体的热缩聚反应

Fig.10 Thermal polycondensation of AB-type monomer

3.4.2 气相沉积聚合行为

将单体4用于VDP设备,在1 mPa条件下制得均匀性良好的聚酰亚胺薄膜。图11为VDP薄膜的紫外-可见光谱,由图中吸收峰的变化可以初步推断薄膜中分子结构的变化,经过300°C热处理后的聚酰亚胺薄膜在可见光区是透明的。图12为VDP制得薄膜300°C热处理后的FT-IR图谱,图中可见1719和1778 cm^{-1} 处明显的酰亚胺羰基特征吸收峰,说明通过将单体4用于VDP并进行后处理,可以制得透明的聚酰亚胺薄膜。

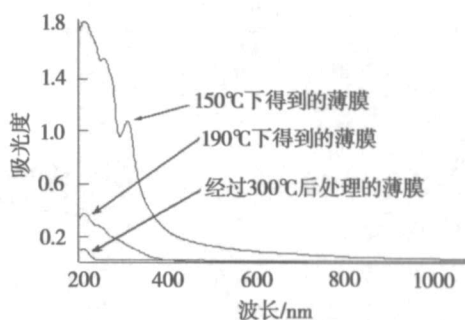


图11 通过气相沉积聚合所得聚酰亚胺膜的紫外可见光谱

Fig.11 UV-vis spectra of PI film obtained by VDP technology

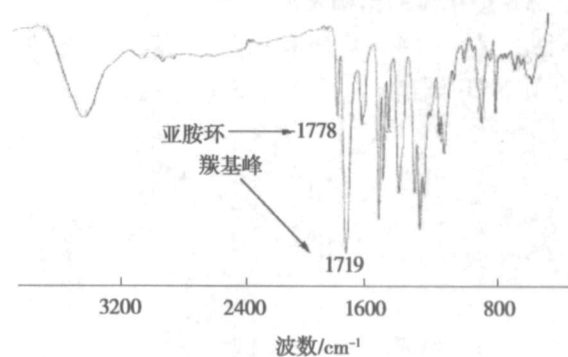


图12 通过气相沉积聚合所得聚酰亚胺膜的红外图谱

Fig.12 FT-IR spectra of PI film obtained by VDP technology

虽然如前所述单体4可以用于VDP成膜工艺,宇航材料工艺 2007年 第2期

但是由于分子中对位氨基结构和二元酸结构使其挥发性较差,成膜速度较慢。基于这个思路,将氨基调整到醚键间位(单体7),并将二酸结构单酯化,制备了4-(3-氨基苯氧基)邻苯二甲酸单酯化合物(单体8和9)。随后利用TGA对比研究了单体7和单体8(9)的热行为,图13中曲线是单体7和单体8(9)的TGA对比曲线;单体8(9)在160~446℃间出现明显失重,失重率58%,远大于单体7的15%,而446℃后出现热失重平台,800℃有20%的残碳率。由此失重平台可知道酯化单体8(9)也发生了明显的热聚合,形成了热稳定性较好的酰亚胺结构,同时其挥发性较单体7明显提高。这预示着酯化单体更加适用于气相沉积聚合的成膜工艺,加快成膜速度。

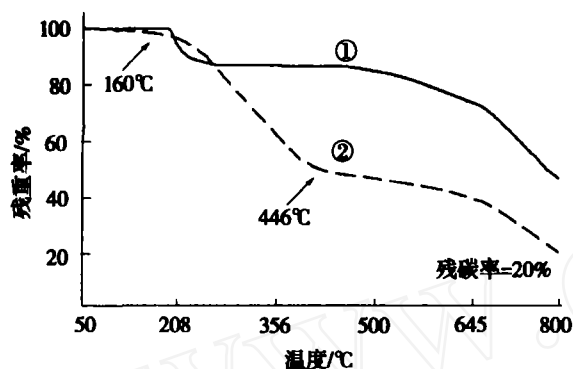


图13 单体7和单体8/9的TGA曲线

Fig. 13 TGA curves of monomer 7 and monomer 8/9

①单体7;②单体8/9。

4 结论

(1)借助亲核取代,水解,脱水,醇解等有机反应,合成了三种AB型聚酰亚胺单体:4-(4-氨基苯氧基)邻苯二甲酸(单体4),4-(3-氨基苯氧基)邻苯二甲酸(单体7)和对(间)乙基4-(3-氨基苯氧基)邻苯二甲酸酯(单体8/9)。

(2)单体4、单体7和单体8(9)几种AB型聚酰亚胺单体可以发生热聚合反应。

(3)将单体4应用在VDP成膜设备上制得了透明均一的聚酰亚胺薄膜。

(4)对AB型聚酰亚胺单体的分子结构调整可制得具有更高挥发性的酯化单体8(9),其将更适用于气相沉积聚合的成膜加工。

致谢 本文所用气相沉积聚合设备由中国工程物理研究院激光聚变研究中心提供,特此感谢。

参考文献

- 1 Salem J R, Sequeda F O, Duran J et al. Solventless polyimide films by vapor deposition. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1986;(4): 369~374
- 2 Iijimn M, Takahashi Y, Inagaw K et al. *J. Vac. Sci. Jpn.*, 1985;28:437~442
- 3 Dimitrakopoulos C D, Kowalczk S P, Lee K W. Growth of ODP A-APB polyimide films using molecular beam deposition and their characterization. *Polymer*, 1995;36:4 983~4 990
- 4 Tsai F Y, Harding D R, Chen S H et al. High-permeability fluorinated polyimide microcapsules by vapor deposition polymerization. *Polymer*, 2003;44:995~1 001
- 5 Ukishima S, Iijimn M, Sato M et al. Heat resistant polyimide films with low dielectric constant by vapor deposition polymerization. *Thin solid Films*, 1997;308~309:475~479
- 6 Takahashi Y, Iijimn M, Inagaw K et al. Synthesis of aromatic polyimide film by vacuum deposition polymerization. *J Vac. Sci. Technol.*, 1987;5(4):2 253~2 256
- 7 Dimitrakopoulos C D, Kowalczk S P, Machlin E S. Kinetic study of the mechanism of the solid-state reaction between pyromellitic dianhydride(PMDA) and oxydianiline(ODA). *Macromolecules*, 1996;29:5 818~5 825
- 8 Gies A P, Nonidez W K, Anthamatten M et al. Characterization of an insoluble polyimide oligomer by matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2002;16:1 903~1 910
- 9 Anthamatten M, Letts S A, Day K et al. Solid-state amidization and imidization reactions in vapor-deposited poly(amic acid). *J. Polm. Sci. Part A; Polm. Chem.*, 2004;42:5 999~6 010
- 10 Gies A P, Nonidez W K, Anthamatten M et al. Desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry study of the imidization of vapor-deposited ODA-PMDA poly(amic acid). *Macromolecules*, 2004;37:5 923~5 929
- 11 Imai Y, Fueki T, Inoue T et al. Successful synthesis of a 1:1 salt monomer derived from Bis(4-aminophenyl) ether and pyromellitic acid for direct polycondensation to an aromatic polyimide. *J. Polm. Sci. Part A; Polm. Chem.*, 1998;36:1 341~1 344

(编辑 吴坚)