
高耐热高附着力共聚型聚酰亚胺的合成与表征

杨志兰, 胡春红, 高侠, 张爱清

中南民族大学化学与材料科学学院, 湖北 武汉 430074

关键词: 高耐热, 高附着力, 共聚型聚酰亚胺

芳香聚酰亚胺是一类综合性能优异的功能性聚合物,广泛应用于航空、航天、电子工业、复合材料和膜分离等高新技术领域。同一般聚酰亚胺相比,含氟聚酰亚胺由于具有具有低吸湿性、低折光指数和低介电常数等优良的性能特点,并能溶于氯仿、四氢呋喃和四氯乙烷等溶剂,而得到了广泛的研究。然而,氟的引入也带来一些缺点,如低机械强度、低附着力和高热膨胀系数。氟化聚酰亚胺的附着力在微电子工业中是一个关键因素,较差的附着力会给器件的制做造成麻烦,而将氧磷基团引入到聚酰亚胺骨架中可以明显改善这一状况。因此,本文采用自制的含氟和氧磷的二胺单体 mDA6FPP0 与二胺 PDODA 和等摩尔的二酐 BTDA 进行共聚,制得了高耐热高附着力的难溶性聚酰亚胺。测定了其特性粘度为 0.414dL/g;在氮气气氛中 5% 的热分解温度(Td)高达 580, 10% 热分解温度(Td)达 607;附着力实验表明氧磷的引入提高了聚酰亚胺的附着力。

高耐热高附着力共聚型聚酰亚胺的合成与表征

杨志兰, 胡春红, 高侠, 张爱清*

中南民族大学化学与材料科学学院, 湖北 武汉 430074

关键词: 高耐热 高附着力 共聚型聚酰亚胺

芳香聚酰亚胺是一类含有酰亚胺环并以耐热而著称的高性能材料^[1-2]。含氟聚酰亚胺的研究是目前聚酰亚胺研究中最为引人注目的热点之一。含氟基团不仅大大改善了聚酰亚胺的溶解性,而且赋予聚酰亚胺更优异的物理化学性质如低吸湿性、低折光指数和低介电常数等,而在微电子工业中得到广泛的应用^[3-4]。但是氟的引入急剧降低了聚酰亚胺膜的附着力^[5],给器件制作造成了麻烦,氧磷基团的引入却可以有效解决这一矛盾^[6-7],因此,本文采用含氟和氧磷的二胺单体 mDA6FPP0 与二胺 PDODA 和等摩尔的二酐 BTDA 进行共聚,制得了高耐热、高附着力的共聚型聚酰亚胺。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二(3-胺基苯)-3,5-二(三氟甲基)苯基氧化磷(mDA6FPP0),自制;4,4'-(1,3-苯二醚)二胺(PDODA),纯度98%,Aldrich公司;二苯酮四酸二酐(BTDA),纯度99%,北京马尔蒂科技有限公司;二甲基甲酰胺(DMF),天津市博迪化工有限公司,用分子筛干燥过夜后,减压蒸出备用;

实验采用美国Perkin-Elmer公司TGS-2型热重分析仪;美国Nicolet公司的Nexus 470FT-IR型傅立叶红外光谱仪;南京庚晨科技有限公司的SX2-2.5-10型箱式电阻炉;天津中亚材料试验机厂的QTG型涂膜涂布器。

1.2 制备方法

在氮气气氛的密闭反应器中加入二胺0.1365g(0.31mmol)mDA6FPP0和0.2750g(0.92mmol,按98%计)PDODA及等摩尔的二酐0.4g(1.23mmol,按99%计)BTDA、溶剂DMF,配成8%的固含量。室温下反应24h后得到聚酰胺酸溶液,再把聚酰胺酸溶液均匀地涂覆在洁净干燥的玻璃板上,然后在箱式电阻炉中采用高温处理脱水环化来完成酰亚胺化,其升温程序为:100 /0.5h+180 /0.5h+250 /0.5h+300 /0.5h。结束后,自然冷却到室温,在冷水中浸泡脱膜,即可得到棕色的聚酰亚胺薄膜。所得聚合物的结构如图1所示:

*通讯联系人:张爱清,男,教授,主要从事功能高分子材料的研究。Email: aiqingzhang_2000@tom.com
基金项目:国家自然科学基金资助项目(50373052);湖北省自然科学基金资助项目(2001ABA009)

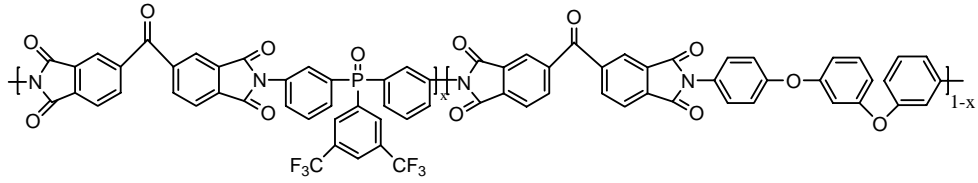


Figure1 The structure of copolyimide

2 结果与讨论

2.1 聚合物的红外图谱

图 2 是膜状共缩聚型聚酰亚胺的 FT-IR 图谱。从图中可以看出,氨基的伸缩振动峰 (3424cm^{-1} 、 3349cm^{-1}) 及弯曲振动峰 (1598cm^{-1} 、 779cm^{-1}) 已经消失,图中 1785cm^{-1} 、 1727cm^{-1} 处的吸收峰属于聚酰亚胺羰基伸缩振动峰, 1221cm^{-1} 处的峰是芳香醚的伸缩振动峰, 1285cm^{-1} 处的峰是磷氧键的伸缩振动峰, 1375cm^{-1} 、 1127cm^{-1} 处的吸收峰属于环状酰亚胺的伸缩振动。由此说明,二胺 mDA6FPPQ、PDODA 和二酐 BTDA 已发生反应形成了共聚物,并在随后的条件下,转变为共缩聚型聚酰亚胺。

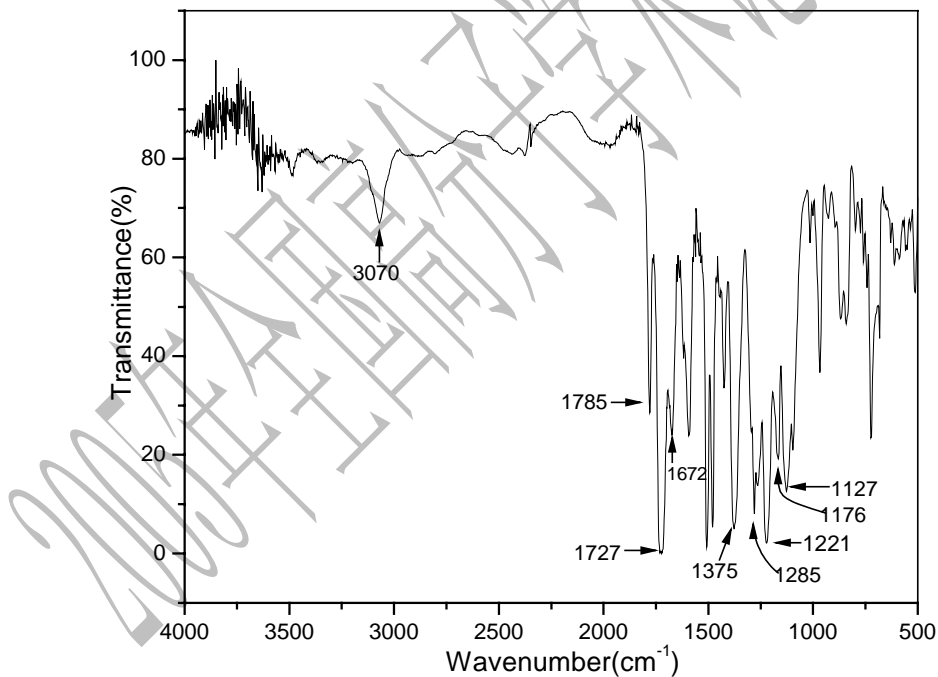


Figure2 The FT-IR spectrum of copolyimide

2.2 聚合物的溶解性能

表 1 为试样在常见有机溶剂中室温下放置 2h 后的溶解情况。由表可以看出,该聚合物的溶解性较差,甚至不溶于 DMF、NMP 非质子强极性溶剂,而仅能溶于浓硫酸中。

Table1 The study on Solubility of copolyimide

		溶 剂									
		DMF	NMP	THF	CHCL ₃	环己烷	甲苯	乙酸乙酯	甲醇	丙酮	浓硫酸
PI		-	-	-	-	-	-	-	-	-	+

注明: +: 溶解; -: 不溶

2.3 聚合物特性粘度的测定

我们采用乌氏粘度计法来进行聚合物的特性粘度的测定。考虑到样品较少，我们采用稀释法在 30 的恒温水浴中以 DMF 为溶剂来进行测定。测定结果，聚合物的特性粘度是 0.414dl /g。

2.4 聚合物的热失重分析 (TGA)

图 3 为聚合物在氮气气氛中以 25 /min 的升温速率的 TGA 曲线图。由图可以看出，聚合物具有非常高的热分解温度，其 5% 的热分解温度高达 580 ，10% 热分解温度高达 607 。

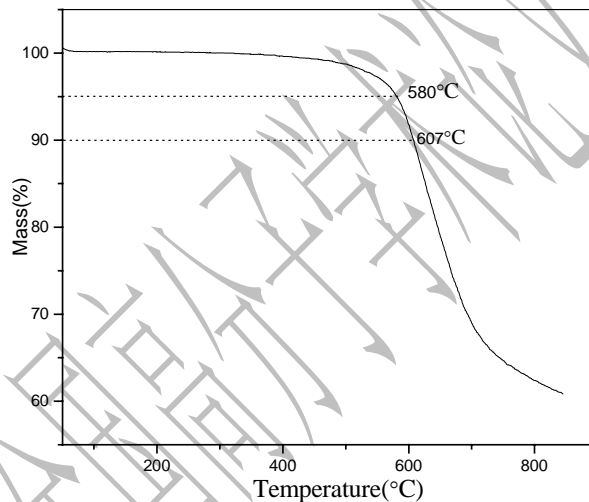


Figure3 The TG curve of copolyimide

2.5 聚合物的附着力测试

聚酰亚胺薄膜对基材的附着力将直接影响到电子器件质量的可靠性。我们参照国标 GB/T9286 - 1998，采用划格法来进行附着力的试验。附着力分为 5 个等级，0 级最好，5 级最差。我们先制成固含量为 10% 的聚酰胺酸溶液，刮涂成膜，湿膜厚度控制在 100 μm，再热酰亚胺化得到聚酰亚胺薄膜。测试结果，共缩聚型聚酰亚胺 mDA6FPP0/PDODA/BTDA 的附着力级数为 2，而均聚聚酰亚胺 ODA/6FDA 的级数为 4。显然，氧磷的引入提高了聚酰亚胺的附着力。

3 结论

本文用自制的二胺 mDA6FPP0 和二胺 PDODA、二酐 BTDA 进行共聚，成功地制得了高耐热高附着力的难溶性聚酰亚胺。其特性粘度为 0.414dL/g；在氮气气氛中 5% 的热分解温度高达 580 ，10% 热分解温度达 607 ；附着力实验表明氧磷的

引入提高了聚酰亚胺薄膜的附着力。

参考文献：

- [1] Akiyama K , Kamiuchi J, Matsuda I ,Fujii T. thermosetting polyimide resin[P]. US4107153. 1978.
- [2] Mittal K L(Ed). Polyimides: Synthesis, Characterization, Application[M]. Plenum Press, New York Vol,1984,2
- [3] Oishi Y, Takado H, Yoneyama M, et al. Preparation and properties and new aromatic polyamides from 4,4'-diaminotriphenylamine and aromatic dicarboxylic acid[J]. Polymer Science: Polym Chem. 1990,28:1763
- [4] Fegar C, Khojasteh M M, Htoo MS, editors. Advances in polyimide science and technology. New York:technomic Publishing, 1991.
- [5] Ghosh M K, Mital K L, editors. Polyimides: fundamentals and applications. New York:Marcel Dekker, 1996.
- [6] Sasaki S, Nish S. In: Ghosh M K, Mittal K L, editors. Polyimides: fundamentals and applications. New York:Marcel Dekker,1996. P: 71-120.
- [7] Lee Y J, Gungor A, Yoon T H, McGrath J E. Adhes1995, 55:165-77.
- [8] Park Y R, Yoon T H, Yuck J I, et al. Polymer (Korea) 1998; 22(6): 901-7.

Synthesis and Characterization of Heat-resistant and Highly Adherent Copolyimide

YANG Zhi-lan , ZHANG Ai-qing

(College of Chemistry and material Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China)

Aromatic polyimides are a class of functional polymers with many desirable characteristics and have been extensively used in many high technology areas of aviation, spaceflight, electronics, composite materials, separation membranes etc Compared with conventional polyimides, fluorinated polyimides have been studied more extensively due to their low water uptake, refractive index, and dielectric constant as well as excellent solubility, even in chloroform, toluene or tetrachloroethane. However, fluorinated polyimides also have some drawbacks such as low mechanical strength, a high coefficient of thermal expansion and a poor adhesive property. Poor adhesion is a critical drawback in microelectronic application, which brings much trouble for fabrications of apparatus. The adhesion can be obviously improved when phosphine oxide moiety is introduced into polyimide backbone. So Heat-resistant and highly adherent copolyimide was prepared by using bis(3-aminophenyl)-3,5- bis(trifluoromethyl)phenyl phosphine Oxide(mDA6FPPO) that was synthesized by we, 4,4'-(1,3-Phenylene-Nedioxy) dianiline(PDODA) and 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride (BTDA). It was found that the solubility was poor in organic solvents; The intrinsic viscosity of polymer was tested to be 0.414 dL/g; The

thermal decomposition(Td) temperature of 5 % loss in N₂ was observed to be 580 and 10 % loss to be 607 ; Adhesiveness test proved that adhesive ness was improved when phosphine oxide was introduced

Key words heat-resistant highly adherent copolyimide

2006年全國高分子學術年會