

含硫醚结构均苯型聚酰亚胺的合成及表征^{*}

张 艺^{**} 郑雪菲 牛新星 张燕珠 肖善雄 林文璇 刘四委 黄爱萍 池振国 许家瑞^{**}

(聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室 新型聚合物材料设计合成与应用广东省高校重点实验室

中山大学化学与化学工程学院材料科学研究所 广州 510275)

摘 要 以 4,4'-二氨基二苯硫醚(SDA)和均苯四酸酐(PMDA)为原料,通过溶液缩聚法-热酰亚胺/化学酰亚胺化的方法制备了一种含硫醚结构均苯型聚酰亚胺.利用高级旋转流变仪建立了在线跟踪反应进程的方法,采用热失重分析仪研究反应条件对热酰亚胺化及化学酰亚胺化法的影响,这些方法的建立为进一步制备高性能的聚酰亚胺提供有效的实验手段.采用小角激光光散射法、红外光谱、元素分析、接触角仪、DSC 等方法对聚合物的结构与性能进行表征.结果显示,硫醚结构的引入,可有效改善聚合物薄膜的表面性能,其与铜箔之间的粘附功明显大于传统聚酰亚胺,在无胶挠性线路板应用方面显示出较好的应用前景.所获聚合物的 M_w 为 $(6.7 \pm 1.6) \times 10^4$,分解温度均高于 560℃;DSC 的结果显示所制备的两种酰亚胺化聚合物均具有较高的玻璃化转变温度,相比之下,化学酰亚胺化更有利于获得高酰亚胺化程度的聚合物,产物的玻璃化转变温度也更高.

关键词 聚酰亚胺, 硫醚结构, 高级流变扩展仪, 接触角, 热稳定性

近年来,随着现代电子科技的发展,人们对挠性电路板性能的要求越来越高,而传统聚酰亚胺在高频电路(HDI)中表现出介电常数高、吸水率大、焊接时易剥离和尺寸稳定性差等缺点^[1~6];尤其是由于其与铜的黏结性能不好,需要使用胶层.而无论采用何种胶黏剂,都具有以下明显的缺点:热稳定性差,与基材的热膨胀系数相差较大;数层胶黏剂的厚度直接影响电路的散热性,从而大大地降低了挠性电路板的挠曲性能和挠曲寿命;更重要的是它的高热膨胀系数(CTE),过大的 Z 轴热膨胀,是导致镀覆孔可靠性差的主要工艺原因之一.这些都限制了传统聚酰亚胺材料在高密度互连电路(HDI)方面的应用,因此,人们致力于开发新的无胶挠性线路板材料,以满足 HDI 对载体材料的要求^[7~14].

由于硫原子上存在孤对电子,使得含硫的聚合物,例如聚苯硫醚树脂与玻纤、无机填料及金属具有良好的亲和性,使得其易于制成各类增强复合材料及高分子合金,因而在电子、电器、汽车、紧密仪器、化工及航天航空等领域得到了广泛的应用^[15].由此,本工作选择一种新的二胺单体 4,4'-

二氨基二苯硫醚(SDA),与均苯四酸酐(PMDA)通过溶液缩聚-热酰亚胺化/化学酰亚胺化的方法制备了一种新型的含硫醚结构聚酰亚胺,以期改善其与铜箔之间的粘结性能,开拓聚酰亚胺在无胶挠性线路板领域的应用.同时,尝试利用高级旋转流变仪建立一种在线跟踪反应进程的方法,并利用热失重分析仪研究反应条件对酰亚胺化反应的影响,这些方法的建立为制备高性能的聚酰亚胺提供有效的实验手段.分别采用小角激光光散射法、红外光谱法、元素分析、接触角仪、DSC 等方法对聚合物的结构与性能进行表征.

1 实验部分

1.1 实验原料

4,4'-二氨基二苯硫醚(SDA),浙江寿尔福化学有限公司;4,4'-二氨基二苯醚,国药集团化学试剂有限公司;均苯四酸酐(PMDA),国药集团化学试剂有限公司;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),广州化学试剂厂,减压蒸馏,去除前后适量馏分,收集中间馏分,加入分子筛密封待用;三乙胺和乙酸酐,广州化学试剂厂,分析纯.

^{*} 2009-11-26 收稿,2010-02-02 修稿;国家自然科学基金(基金号 50873116,50473020)和广东省科技厅项目(项目号 2008B090500196,2007A090604006,2007A010500001-2,2006B11801001)资助;^{**} 通讯联系人,E-mail:ceszy@mail.sysu.edu.cn; xjr@mail.sysu.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2010.09414

1.2 仪器及表征方法

红外光谱分析用 Nicolet Nexus 670 型傅立叶红外光谱仪测定,采用 KBr 压片法制样;聚合物分子量由 Brookhaven BI-200SM 动静态激光光散射仪测定,用甲苯作校正溶剂,DMF 为样品溶剂,作静态测试;聚合过程中黏度的测定在 TA Instrument ARES/RFS 旋转流变仪上进行,用直径 25 mm 的平板作夹具测定,扫描频率 $1 \sim 100 \text{ s}^{-1}$;示差扫描量热分析(DSC)采用美国 TA 公司的 DSC Q10 差热扫描量热仪测定,升温速率为 10 K/min ,降温速率为 40 K/min ,测试温度范围为 $40 \sim 350^\circ\text{C}$,氮气气氛;热重分析(TGA)采用美国 TA 公司的 TG Q50 热失重仪测定,升温速率 20 K/min ,氮气气氛;聚酰亚胺薄膜的表面性能采用德国 Kruss 公司 DFA-100 接触角仪进行表征,以水和二碘甲烷为标准液,测定不同溶液与铜箔、聚酰亚胺薄膜的接触角,每种溶液重复测定 3 次;采用德国 Elementar 公司 Vario EL 元素分析仪测定聚合物中的 C、H、N、S 的含量。

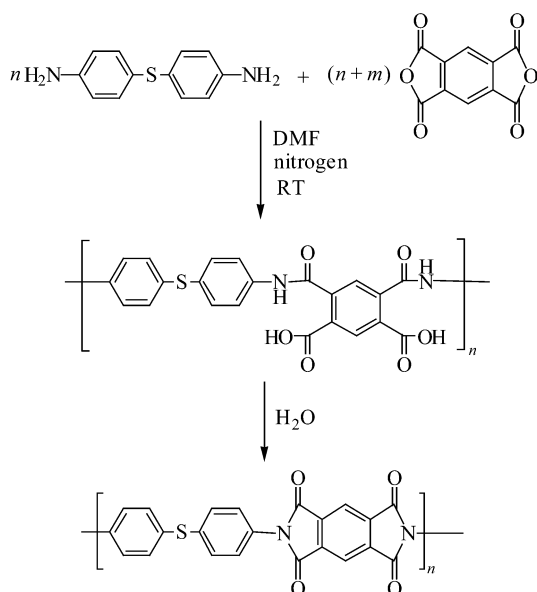
1.3 含硫醚结构聚酰胺酸的合成

在装有电磁搅拌、温度计和 N_2 保护装置的三颈烧瓶中,加入 SDA (0.6540 g , 3 mmol),搅拌使含硫醚结构二胺单体充分溶解于已纯化的 DMF 溶剂中,分 3 批加入 PMDA (0.6671 g , 3.06 mmol),每次加入后均用少量溶剂冲洗瓶壁,最后再补加溶剂至反应体系固含量 (W/V) 为 10%,室温下 (15°C) 反应数小时后,得棕黄色透明黏稠溶液,用高级旋转流变仪跟踪反应进程,得聚酰胺酸 (SPPAA) 溶液。其反应式如示意式 1 所示。

1.4 含硫醚结构聚酰亚胺及其薄膜的制备

1.4.1 热酰亚胺化 将上述反应所得的 SPPAA 溶液均匀涂覆在洁净的玻璃片上,平放于烘箱中,进行梯度升温,过程为 $60^\circ\text{C} \times 2 \text{ h}$, $150^\circ\text{C} \times 1 \text{ h}$, $200^\circ\text{C} \times 1 \text{ h}$, $250^\circ\text{C} \times 1 \text{ h}$, $300^\circ\text{C} \times 0.5 \text{ h}$, $400^\circ\text{C} \times 1 \text{ h}$ 处理得到聚酰亚胺膜 (SPPI-h)。

1.4.2 化学酰亚胺化 在所得的 SPPAA 溶液中,加入 $20 \sim 30 \text{ mL}$ 已纯化的 DMF 稀释,边搅拌边用恒压滴液漏斗缓慢滴加 5 mL 乙酸酐,然后再逐滴缓慢滴加 2.5 mL 三乙胺,滴加完毕,升温至 70°C ,每隔一段时间抽取 $3 \sim 4 \text{ mL}$ 溶液在 15 mL 丙酮中沉淀,析出黄色粉末固体, 150°C 真空干燥 36 h ,用热重分析跟踪反应进程。反应最终产物标识为 SPPI-c。



Scheme 1 Syntheses of polyimide with arylene sulfide structure

2 结果和讨论

2.1 含硫醚结构聚酰胺酸合成过程中粘度的测定

聚合物的分子量对聚合物的性能具有重要的影响。聚酰亚胺分子量的大小取决于其前驱体聚酰胺酸的分子量,文献上有关聚酰胺酸的分子量及其控制鲜有报道,实际操作中大多根据体系的反应黏度进行粗略判断,反应时间为 $1 \sim 24 \text{ h}$,时间长短相差过大,缺乏一种有效的方法加以表征。本工作尝试使用新高级旋转流变仪对聚酰胺酸的反应进程进行在线跟踪,表征体系黏度随反应时间的变化,以获得最佳的反应时间数据。

图 1 为 PMDA 与 SDA 反应合成含硫醚结构聚酰胺酸过程中黏度随时间和剪切速率变化关系曲线。由图可见,随着反应时间的延长,体系黏度不断提高。在反应进行到 4 h 时趋向稳定, 5 h 时黏度达到最大值。继续延长反应时间黏度有所降低,这符合缩聚反应动力学理论,平均聚合度与时间的关系曲线呈 S 形,随体系黏度的增加,低聚物的活动能力变弱,聚合速度降低,而降解的逆反应倾向增加,故体系黏度不再上升,反而保持不变或有所下降。这说明二酐与二胺合成聚酰胺酸的酰化反应具有较高的聚合速率,反应时间过长容易导致降解逆反应倾向增加。

由于高分子属于非牛顿流体,聚酰胺酸的黏度 η 随剪切应力或剪切速度而变化,特别是当浓

度较大时,黏度明显随剪切速度增加而下降,并逐步趋于某极限值.如图1所示,在反应初期(0.5~3 h),体系的黏度比较低,随着剪切速率的增加,黏度变化不大;但是随着反应的进行,到了反应后期(4~5 h),体系的相对浓度和黏度均明显增大,这时,随着剪切速率的增加,黏度明显下降,即所谓的剪切变稀,直至趋于一稳定值.这主要由于两个原因,第一,剪切速度的增大破坏了高分子浓溶液中,高分子线团互相缠结形成的物理交联,所以黏度下降;第二,剪切速度的增加使高分子线团随着流动方向拉直或取向,从而减少流动的内摩擦力,黏度也随之下降.由此可以看出,到了反应后期,体系成为了高黏度的高分子浓溶液.

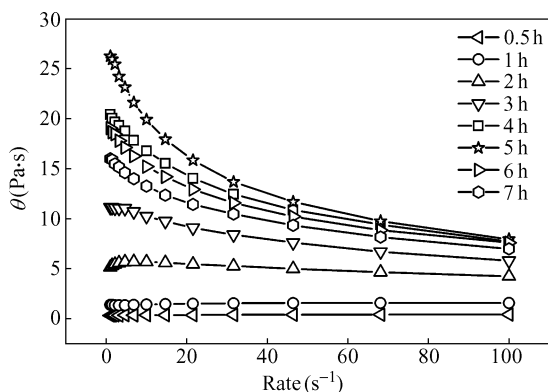


Fig. 1 Relationship of viscosity with frequency and reaction time during polymerization

因此,把合成 SPPAA 的时间定为 5 h,这时反应已完全,既保证了聚酰胺酸溶液的高分子量,又保证了实验效率.

2.2 含硫醚结构聚酰胺酸分子量的测定

由于完全环化的聚酰亚胺溶解度往往并不理想,其分子量难以测定,而第一步所生成的聚酰胺酸,酸酐酰化与二胺生成酰胺键,聚合物的分子链骨架已经基本形成,也就是说,第一步反应所生成的产物-聚酰胺酸已经决定了聚合物的分子量,而且 PAA 往往具有较好的溶解性.因此,本工作以 DMF 为溶剂,采用光散射法测定所合成的 SPPAA 的重均分子量(M_w),结果如图2所示.

SPPAA 分子的重均分子量 $M_w = (6.7 \pm 1.6) \times 10^4$; 均方根回旋半径 $R_g = (80 \pm 13) \text{ nm}$. 这说明了在所确定的反应时间条件下,合成了高分子量的聚合物,分子量处于此数量级的聚酰亚胺拥有良好的熔体流动性的同时,也保持了良好的热-机械性能.

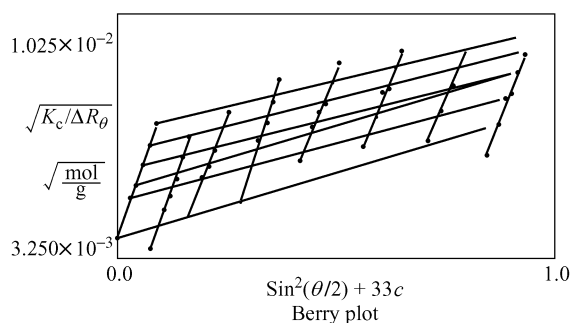


Fig. 2 Results of SALS of SPPAA

2.3 含硫醚结构聚酰亚胺的制备及其热稳定性研究

芳香型聚酰亚胺由于其刚性结构,一般都具有优良的热稳定性,其开始分解温度均在 500°C 左右.而且聚酰胺酸和不同环化程度的聚酰亚胺具有不同的分解温度,因此可以用热重分析来观察聚合物的环化情况和不同环化条件下其热稳定性的差异.

下面分别讨论热酰亚胺化和化学酰亚胺化所合成的聚酰亚胺的热稳定性.测试在 N_2 气氛中进行,升温速率为 20 K/min .

图3为热环化条件下聚酰亚胺酸和不同环化温度下所得聚酰亚胺聚合物的热稳定.如图可见,曲线1,即 SPPAA 的热失重曲线显示了其在升温过程中出现了两次分解.

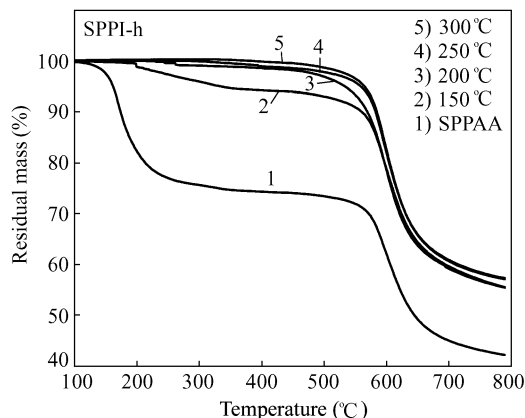


Fig. 3 TGA results of SPPAA and SPPI-h with different imidization temperatures

聚合物 SPPAA 在 150°C 后开始分解,出现第一次大的失重,在 225°C 左右失重结束,失重量约为 24%,历时约 5 min. 接着在 $280 \sim 530^\circ\text{C}$ 几乎是平台,这说明聚酰胺酸在 150°C 时除了部分分解外,部分开始热酰亚胺化生成 PI, 250°C 时这个过程已经基本完成.可以看到,其实这个过程很快完成

的,说明热酰亚胺化主要跟温度有关,跟时间关系不大. 所生成的 SPPI-h 在 560℃ 左右又开始分解失重,最大失重出现在 597. 27℃,最终温度 800℃ 时剩余质量为 42. 2%.

而曲线 2、3、4 和 5 分别表示在不同温度下环化产物的热失重曲线,随着环化温度的提高,其热稳定性不断提高,失重 5% 和 10% 的温度及在 800℃ 时的剩余质量都逐步提高并趋于稳定,分解温度均在 560℃ 以上.

化学酰亚胺化是聚酰胺酸在化学脱水剂和催化剂的作用下发生酰亚胺化的过程. 图 4 为不同环化时间所获得的聚酰亚胺的热失重曲线. 由图可见,化学酰亚胺化具有较高的环化效率,反应进行到 0. 5 h 时所得的产物已具有较高的酰亚胺化程度,并从溶液体系中沉淀出来,这是由于酰亚胺化后的产物具有大量环状刚性结构,降低了聚合物的溶解度. 随着环化时间的延长,热稳定性逐步提高,反应进行到 2 h 时,所获得的产物已具有较高的热稳定性,其起始分解温度高于 585℃,说明酰亚胺化反应已基本结束.

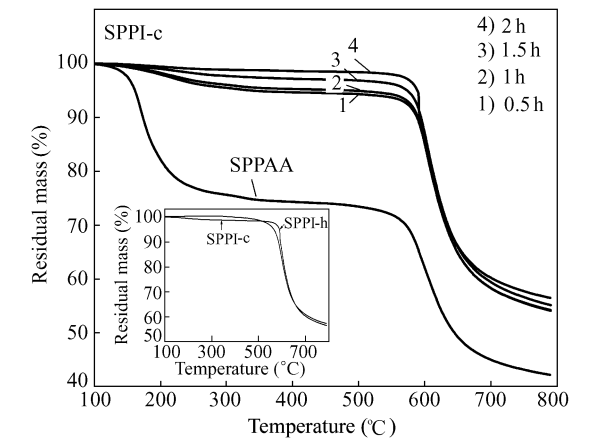


Fig. 4 TGA results of SPPAA and SPPI-c with different imidization reaction times

2 种不同酰亚胺化方法所获得聚合物的热稳定性如图 4 中嵌入图所示. 由图可以见,SPPI-c 在其分解温度前有少量失重,这是由于在较低温度溶液中进行化学环化,容易残留小分子和低聚物杂质,这些杂质需经较高温度(200℃ 以上)才能除净,因此在 200 ~ 300℃ 之间会出现少量失重;而 SPPI-h 由于经过高温热处理,所以在其分解温度前并不存在这种少量失重的情况. 此外还可以观察到,SPPI-c 的热分解温度略高于 SPPI-h,这是因为在溶液中大分子链具有更大的活动性,有利

于酰亚胺化的进行,因此,化学酰亚胺化的产物 SPPI-c 具有更高的酰亚胺化程度,其分解温度也高于 SPPI-h 的热分解温度.

2. 4 含硫醚结构聚酰亚胺的结构表征

合成聚酰亚胺过程中各化合物(酸酐、二胺、酰胺酸、酰亚胺、异酰亚胺)都拥有不同的红外特征吸收波长^[16]. 图 5 为 SPPAA、SPPI-h 及 SPPI-c 的红外光谱图. 由图可见,所合成的 SPPAA、SPPI-h 和 SPPI-c 分别出现了聚酰胺酸的特征峰:酰胺 I 峰(1657 cm⁻¹)、酰胺 II 峰(1530 cm⁻¹)和酰胺 III 峰(1315 cm⁻¹)和聚酰亚胺的特征峰:酰亚胺键中的 C = O 伸缩振动峰(1778 cm⁻¹或 1777 cm⁻¹、1722 cm⁻¹或 1723 cm⁻¹), C—N 伸缩振动(1360 cm⁻¹或 1365 cm⁻¹)和 C = O 弯曲振动(723 cm⁻¹或 722 cm⁻¹),且没有出现异酰亚胺的亚氨基内酯特征峰(921 ~ 934 cm⁻¹),说明了在第一步反应中很好地进行了酰胺酸化,而通过热酰亚胺化和化学酰亚胺化进行的第二步环化反应也很好地完成了酰亚胺化,并且在聚酰胺酸脱水环化的过程中没有产生异酰亚胺.

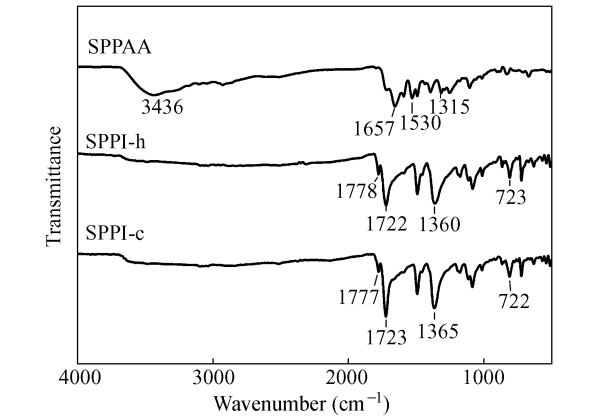


Fig. 5 FTIR spectra of SPPAA, SPPI-h and SPPI-c

采用元素分析的方法对所合成的含硫醚结构聚酰亚胺进行表征,结果如表 1 所示. 可以看到所合成的聚合物中各元素的实测含量与理论含量相差均在 0. 5% 以内,说明了此聚合方法已合成了含硫醚结构聚酰亚胺.

Table 1 Results of elemental analysis of SPPI-h and SPPI-c		C	H	N	S
SPPI-h	Theoretical value	66. 33	2. 51	7. 04	8. 04
	Experimental	66. 02	2. 87	7. 17	7. 66
SPPI-c	Theoretical value	66. 33	2. 51	7. 04	8. 04
	Experimental	65. 96	2. 70	7. 00	7. 73

2.5 含硫醚结构聚酰亚胺的热行为分析

采用示差扫描量热法(DSC)对聚合物的热行为进行表征,测试条件为 N₂ 气氛,升温速率 10 K/min,测试温度范围 50 ~ 350℃. 结果如图 6 所示. 如图可见,化学酰亚胺化的产物 SPPI-c 的玻璃化转变温度(T_g)高于热酰亚胺化的产物 SPPI-h 的 T_g . 这是因为 SPPI-c 在溶液中进行环化,其环化程度较高,因而在最终产物中链段的运动变得困难,因此 T_g 较高;而 SPPI-h 的环化程度相对较低,链段运动较容易,因此 T_g 相对较低,这与热重分析所得的结果一致.

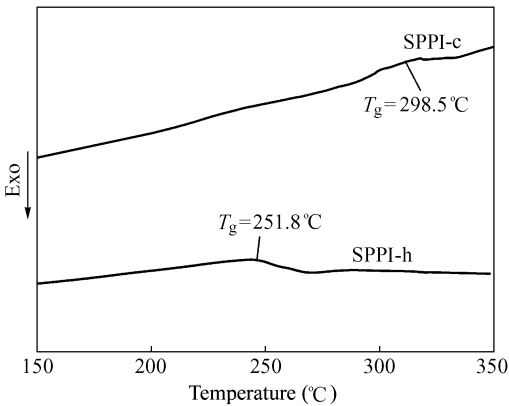


Fig. 6 DSC traces of SPPI-h and SPPI-c

2.6 含硫醚结构聚酰亚胺的表面性能及其与铜箔之间黏结性能的评价

两相物质之间的黏结是通过界面作用进行的,可采用黏附功的大小进行评价^[17~19]. 直接测试界面张力及黏附功的方法(毛细管上升法、贴泡法、悬滴法和压片法等)较麻烦,且不成熟,本工作采用测量接触角的方法^[18~20],然后通过计算得出表面张力、界面张力和黏附功. 结果如表 2 所示. 作为对比,同时测定传统聚酰亚胺(含苯醚结构的聚酰亚胺 OPPI-h)的表面性能.

表中数据显示,铜箔基底、含硫醚结构聚酰亚胺(SPPI-h)与水、二碘甲烷的接触角大小和表面张力都相当接近;相反,含苯醚结构的 OPPI-h 与水、CH₂I₂ 的接触角与铜箔基底的相差较大,这说明硫醚结构的加入使所合成聚酰亚胺的极性与铜的极性更为匹配,表面张力更接近^[18,21].

Table 2 Results of elemental analysis of SPPI-h and SPPI-c

	Contact angle(°)		γ (mN·m ⁻¹)	γ^d (mN·m ⁻¹)	γ^p (mN·m ⁻¹)
	H ₂ O	CH ₂ Cl ₂			
Cu foil	72.9	35.8	47.3	41.7	5.65
SPPI-h	80.9	34.5	44.99	42.26	2.73
OPPI-h	103.8	65.8	25.6	25.25	0.36

γ is the solid surface tension, the addition of d and p in the superscripts refer to the dispersive and polar components of each.

由上述实验数据计算分别得到铜箔与 SPPI 和 OPPI 的黏附功,计算结果如表 3 所示. 可见,与传统苯醚结构聚酰亚胺相比,硫醚结构的引入对提高聚合物与铜箔之间的黏附功具有显著的效果,进一步说明了含硫醚型聚酰亚胺与铜箔具有更好的黏结性能. 这种黏附性能的好坏主要由黏附物与被黏附物的极性匹配情况决定,极性越匹配、表面张力越接近,黏附功越大,黏结越牢^[22~23].

Table 3 Adhesion work between copper foil and polyimide

	Cu-SPPI-h	Cu-OPPI-h
W_a (mJ/m ²)	91.77	67.7

3 结论

合成了一类新型的含硫醚结构的聚酰亚胺,结果显示,硫醚结构的引入有效改善了聚合物薄膜表面的性能,其表面张力与铜箔相当;黏附功的测试数据显示,含硫醚结构聚酰亚胺与铜箔之间的黏附功明显大于传统的聚酰亚胺,在无胶挠性线路板应用方面显示出较好的应用前景. 同时,本工作利用高级旋转流变仪建立了一种在线跟踪反应进程的方法,以获得优化的反应时间条件;采用热失重分析仪研究反应条件对热酰亚胺化(酰亚胺化温度)及化学酰亚胺化法(酰亚胺化时间)的影响,这些方法的建立为进一步制备高性能的聚酰亚胺提供有效的实验手段. 所获得的聚合物的重均分子量为 $(6.7 \pm 1.6) \times 10^4$,同时具有较高的热稳定性,分解温度均高于 560℃;采用化学酰亚胺化更利于获得高玻璃化转变温度、高酰亚胺化程度的聚合物.

REFERENCES

1 Tao L M, Yang H X, Liu J G, Fan L, Yang S Y. Polymer, 2009, 50 (25) : 6009 ~ 6018
2 Lei R, Kang C Q, Huang Y J, Li Y H, Wang X, Jin R Z, Qiu X P, Ji X L, Xing W, Gao L X. J Appl Polym Sci, 2009, 114 (5) : 3190 ~ 3197
3 Chen Yiwang(陈义旺), Nie Ronghua(聂华荣), Chen Lie(谌烈), Kang Yantang(康燕铨). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005,

- (6):807~812
- 4 Yu Dechao(余德超),Tan Dingsheng(谈定生). Shanghai Nonferrous Metals(上海有色金属),2006,27(3):43~47
- 5 Chen Junjun(陈军君),Fy Yuepeng(傅岳鹏),Tian Minbo(田民波). Semiconductor Technology(半导体技术),2008,33(3):185~189
- 6 Yang Bangchao(杨邦朝),Gu Yonglian(顾永莲). Printed Circuit Information(印制电路信息),2004,10:39~43
- 7 Xu Qingyu(徐庆玉),Fang Heping(范和平),Wang Luoli(王洛礼). Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程),2002,18(6):29
- 8 Alvarez-Gallego Y,Nunes S P,Lozano A E,de la Campa J G,de Abajo J. Macromol Rapid Commun,2007,28(5):616~622
- 9 Gao G Q,Dong L,Liu X Y,Ye G D,Gu Y. Polym Eng Sci,2008,48(5):912~917
- 10 Wang X C,Zheng H Y. Circuit World,2009,35(4):46~55
- 11 Xu K,Economy J. Macromolecules,2004,37:4146~4155
- 13 Pan Haiyan(潘海燕),Liang Yongfang(梁勇芳),Li Jianfeng(李健丰),Zhu Xiuling(朱秀玲),Jian Xigao(蹇锡高),Xuan Genhai(宣根海). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2007,(8):742~745
- 14 Liu Jingang(刘金刚),Shang Yuming(尚玉明),Fang Lin(范琳),Yang Shiyong(杨士勇). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2003,(4):565~570
- 15 Yang Jie(杨杰). Polyphenylene Sulphide and Its Applications(聚苯硫醚树脂及其应用). Beijing(北京):Chemical Industry Publisher(化学工业出版社),2006. 1~10
- 16 Ding Mengxian(丁孟贤). Polyimide——Relationship Among Chemistry,Structure and Properties and Materials(聚酰亚胺——化学、结构与性能的关系及材料). Beijing(北京):Science Press(科学出版社),2006
- 17 Sun Jie(孙杰),Nie Fude(聂福德),Zhang Ling(张凌). Technology on Adhesion & Sealing(粘接),2001,22(1):27~28
- 18 Zhang Jixian(张际先). Journal of Jiangsu University(江苏工学院学报),1984,(4):105~118
- 19 Bistac S,Kunemann P,Schultz J. J Colloid Interface Sci,1998,201(2):247~249
- 20 Wang Hong(王虹). Journal of Harbin University of Commerce(Sciences Edition)(哈尔滨商业大学学报(自然科学版)),2004,20(3):337~3389
- 21 Burrell M C,Codella P J,Fontana J A,Chera J J,McConnell M D. J Vac Sci Technol,1989,7(1):55~58
- 22 Burrell M C,Codella P J,Fontana J A,Chera J J. J Vac Sci Technol,1989,7(3):1780~1783
- 23 Hyuncheol K,Jyongsik J. J Appl Polym Sci,2000,78:2518~2524

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYIMIDE WITH ARYLENE SULFIDE STRUCTURE

ZHANG Yi, ZHENG Xuefei, NIU Xinxing, ZHANG Yanzhu, XIAO Shanxiong

LIN Wenxuan, LIU Siwei, HUANG Aiping, CHI Zhenguo, XU Jiarui

(Key Laboratory for Polymeric Composite and Functional Materials of Ministry of Education,

Key Laboratory of Designed Synthesis and Application of Polymer Material, Materials Science Institute,

School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract A polyimide with arylene sulphide structure units was synthesized *via* polycondensation of 4,4'-diamino diphenyl sulphide (SDA) and pyromellitic dianhydride (PMDA) followed by thermal imidization and chemical imidization. A real-time online tracing method was built up by using the advanced rheology expanded systems (ARES) to monitor the polycondensation, and the effects of reaction conditions on the thermal and chemical imidization were studied by thermogravimetric analysis. The structures and properties of the polyimide were characterized by fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), small angle laser light scattering (SALS), contact angle analysis and differential scanning calorimetry (DSC) *etc.* Results show that the surface properties of polyimide films are greatly improved by introducing the arylene sulphide structure into the main chain of polyimide, and the adhesion work between the new polyimide and copper foil is higher than the traditional one. The weight-average molecular weight of the polyimide is $(6.7 \pm 1.6) \times 10^4$; the decomposition temperature is higher than 560°C; DSC results show that the polyimides prepared by both thermal and chemical imidization have high glass transition temperature, and in comparison, chemical imidization gives rise to a higher degree of imidization and a higher glass transition temperature.

Keywords Polyimide, Alkyl sulphide structure, ARES, Contact angle, Thermal stability