

长链聚酰胺酸的热环化动力学*

黄 培** 耿洪斌 程 茹 王晓东 时 钧

(南京工业大学化学化工学院 南京 210009)

摘 要 利用 GPC、原位 FTIR 测定了长链聚酰胺酸 PAA(由双酚 A 二酐与 4,4'-二(4-氨基苯氧基)二苯酚制备)的热环化过程.结果表明,在升温热环化的初始阶段,聚合物环化的同时其分子链断裂成酐、胺端基分子链,相对数均分子量降低,薄膜渐脆;随着温度进一步的升高,酐、胺端基链又重新链合,相对数均分子量回升,薄膜重具韧性;恒温热环化存在两个明显的阶段,初期的快速阶段和后期的慢速阶段,表现出动力学中断的现象.采用两步、一级动力学模型研究热环化并得出相关的动力学参数(速率常数、活化能、指前因子等).针对恒温热环化,建立动力学中断时亚胺化程度与温度的关联式,从构象转化与自由体积两个方面对动力学中断现象提出解释,并由实验数据得到了该关联式的相关参数.

关键词 双酚 A 二酐, 4,4'-二(4-氨基苯氧基)二苯酚, 聚酰亚胺, 热环化, 动力学

聚酰亚胺是一类含有芳杂环的高性能聚合物,其具有优良的力学、耐温、介电、耐辐射等综合性能,在航天航空、电子、汽车等领域得以广泛应用^[1,2].目前,两步法是聚酰亚胺制备的普遍方法,二胺与二酐在室温、有机溶剂中缩聚制得聚酰胺酸(PAA),再通过化学亚胺化或热环化制备聚酰亚胺.其中,热环化工艺条件简单.然而,研究结果表明,聚酰亚胺的热处理过程对其性能有着显著的影响^[3].如在微电子等领域中,器件表面的形状多种多样,若亚胺化处理不当,薄膜将发生降解和裂纹的现象,致使薄膜的性能下降、指标分散等^[4].

近年来,聚酰亚胺热环化动力学的研究十分活跃,研究手段主要包括红外光谱(FT-IR)^[5-15]、紫外光谱(UV)^[16,17]、拉曼光谱(FT-Raman)^[18]、差示扫描量热分析(DSC)^[6,8,12]、热失重分析(TGA)^[8,9,12-21]、凝胶色谱(GPC)^[20]等,而国内学者在这方面的研究鲜见报道.

鉴于红外光谱是一种非破坏性、准确度较高的方法,且附上可变温原位池可对薄膜试样进行原位在线监测,避免因薄膜厚度不均而引起实验误差等问题.此外,GPC 能快速测定聚合物在不同热环化阶段的相对分子量及分子量分布.本文结合 GPC 和 FTIR 对长链聚酰胺酸(BPADA / BAPS)薄膜的热环化作了较为系统的研究.

1 实验部分

1.1 实验原料

聚酰胺酸(BPADA/BAPS)薄膜($5 \pm 2 \mu\text{m}$)(自制)^[22]; *N,N'*-二甲基甲酰胺(DMF), AR, 纯度大于 99.0%, 上海久德化学试剂有限公司; DMF, 色谱级, 纯度 99.98%, Tedia 公司.

1.2 实验仪器

1.2.1 液相色谱仪 安捷伦 1100 高效液相色谱仪, 凝胶色谱柱(A-PS001), 流动相 DMF, 流速为 1.0 mL/min, 折光检测器(RAX), 柱温 25.0℃, 由聚苯乙烯窄标样标定, 测定聚合物的相对分子量及分子量分布.

1.2.2 红外分析仪 AVATAR-360 傅立叶红外光度仪(美国), 附可变温原位池, 其窗口材料为 CaF_2 , 测量的波段范围为 $1111 \sim 4000 \text{cm}^{-1}$, 室温、真空态下测定聚合物的红外光谱图.

1.2.3 测厚仪 QCC 型测厚仪, 测量范围为 0 ~ 50 μm , 测定 PAA 薄膜的厚度.

1.3 试样热环化

1.3.1 热环化历程 聚酰胺酸薄膜经加热环化脱水转变成聚酰亚胺.其中,一部分 PAA 薄膜于红外光谱仪的原位池中加热环化;另一部分在烘箱中加热环化.图 1 为热环化历程.

1.3.2 变温热环化 PAA(BPADA/BAPS)薄膜于真空箱中常压、100℃下先恒温 1 h, 然后以 4

* 2003-04-15 收稿, 2003-06-19 修稿; ** 通讯联系人

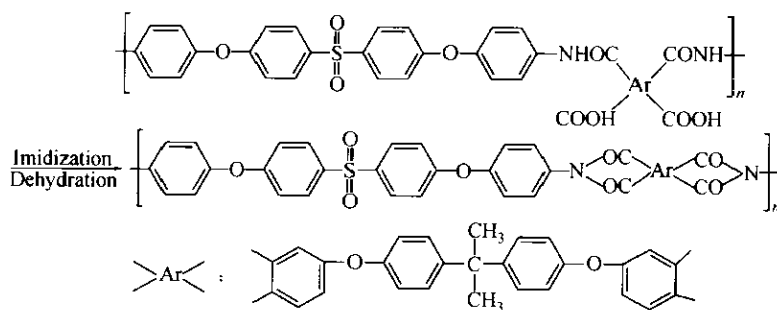


Fig. 1 Imidization scheme of PAA

K/min的速率升高 25℃至 125℃,再恒温 1 h 时,接着以同样的升温速率每升高 25℃恒温 1 h,直至 275℃.整个过程历经 100、125、150、175、200、225、250、275℃恒温点,并由 GPC 分别测定各恒温终点时聚合物的相对数均分子量和分子量分布。

1.3.3 恒温热环化 薄膜试样置于原位池中,分别在 180、200、220℃恒温下进行热环化,同时利用 FTIR 在线监测其热环化。

2 结果与讨论

2.1 程序升温热环化

2.1.1 热处理温度对聚合物相对平均分子量及分子量分布的影响 图 2(a)中,各热处理阶段

PAA 薄膜的分子量分布呈现如下趋势,175℃前,随着热处理温度的升高,GPC 曲线右端出现一小峰,峰面积逐渐增大。同时淋出时间变长,即分子量减小;分子量分布亦逐渐变宽。175℃之后,见图 2(b),小峰峰面积仍然增大,但开始向淋出时间短的方向(即分子量增大)偏移。整个热环化过程中,聚合物的分子量分布曲线不断变宽。与此同时,该曲线出现分叉,且分叉程度随热处理温度的进一步升高而增大。

图 3 为上述程序升温热环化过程中各恒温终点对应的聚合物相对数均分子量。可见,在 175℃前后,聚合物的相对数均分子量先降后升。

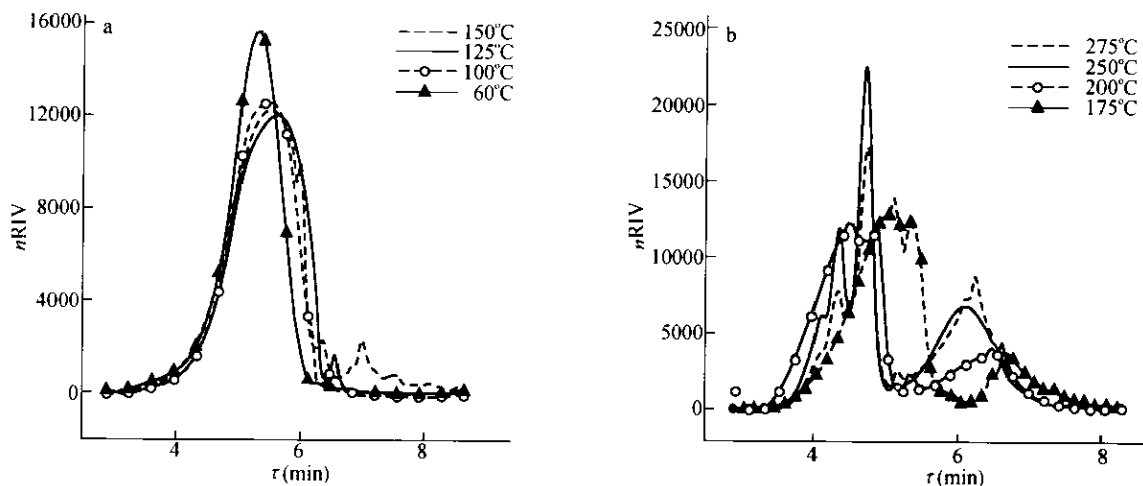


Fig. 2 GPC curves for thermally staged films

2.1.2 酞端基浓度与热处理温度的关系 图 4 为 PAA 薄膜于真空态、原位池中按上述程序升温热环化时,经苯环吸收峰(1500 cm⁻¹)校正的酞端基吸收峰(1850 cm⁻¹)的峰高与热处理温度的关系。可见,酞端基浓度在 200℃前后先升再降,与图 3 中聚合物的相对数均分子量基本呈相反趋势。

由上述实验结果可推断,程序升温亚胺化过

程中,175℃前,聚合物的分子链断裂成酞端基、胺端基链,其分子量分布渐宽,相对数均分子量急剧降低,薄膜渐脆;之后,随着热环化温度的进一步升高,已断裂的酞端基、胺端基趋于重新链合、排列,其分子量分布曲线分叉,相对数均分子量缓慢回升,薄膜重具韧性。

由此可知,聚酰胺酸的热环化是一个十分复

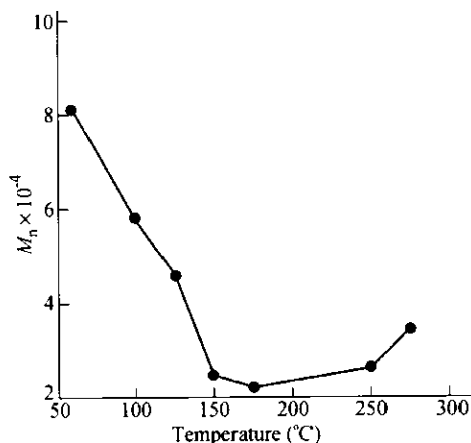


Fig. 3 Relative molecular weight of polymers for thermally staged films

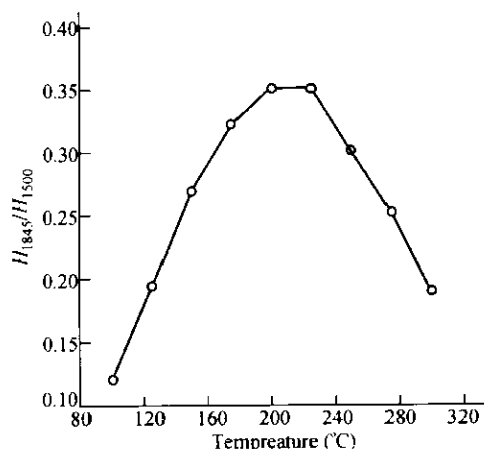


Fig. 4 Normalized peak height of anhydride for thermally staged films

杂的过程. PAA 环化的同时其分子链还发生断裂、链合而出现重新排列的现象.

2.2 恒温热环化

2.2.1 热环化过程中的红外光谱图 红外光谱可被用来研究聚酰胺酸的热环化, 这是因为酰胺酸、酰亚胺基团有着特定的红外吸收峰, 见表 1^[23]. 根据 Beer-Lambert 法则, 由所测酰亚胺基团特征峰的吸收强度 (A_b) 可用于亚胺化程度的定量. Pryde^[10] 认为热环化过程中, 1780 cm^{-1} 、 730 cm^{-1} 附近的吸收峰易受新产生的酰端基吸收峰的干扰, 不利于定量. 而 1370 cm^{-1} 附近的吸收峰不受酰端基吸收峰的影响, 且经 1500 cm^{-1} 附近苯环吸收峰校正后基本不受薄膜取向的影响, 因而被推荐用以测定热环化动力学. Synder^[11] 通过实验提出热环化过程中还将有少量的异聚酰亚胺、分子间酰亚胺化产物, 且副产品的比例随着热处理

条件而变化.

本文使用的红外光谱仪附带的原位池窗口由 CaF_2 材料制成, 该材料吸收低波段, 可测量范围在 $4000 \sim 1111\text{ cm}^{-1}$. 图 5 所示, 180°C 恒温热环化过程中, 没有出现异聚酰亚胺及分子间酰亚胺化产物的特征峰, 或即使存在其浓度也极小, 无法被红外监测到, 故本文不考虑上述副反应, 仅选用酰胺酸的 C—N 特征峰 (本文实验中该特征峰的波数为 1375 cm^{-1}) 来研究热环化. 尽管实验可直接获得该峰的峰高 (H)、峰面积 (A) 及峰强度 (A_b) 数据, 但鉴于该特征峰较为对称、峰强变化幅度较大, 见图 6, 三者一致性好, 故仅选用峰高数据来计算相对亚胺化程度.

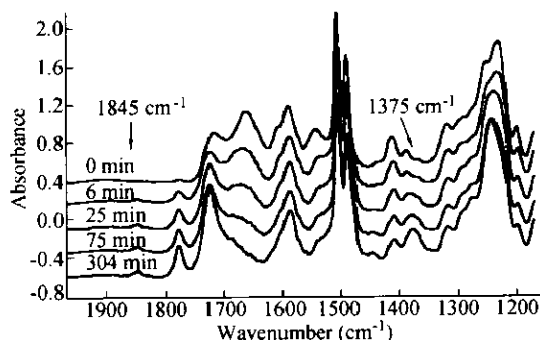


Fig. 5 FTIR spectra of isothermally cured films at 180°C at various time

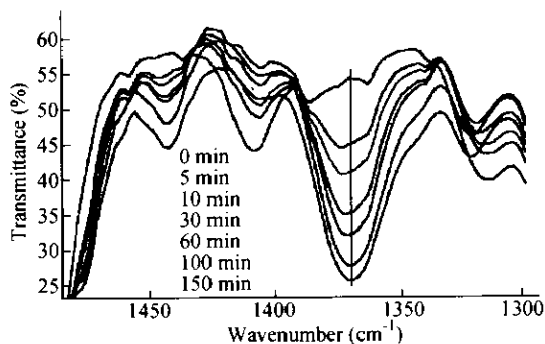


Fig. 6 FTIR spectra of isothermally cured films at 250°C at various time

随着新酰亚胺环不断形成, C—N 吸收峰的峰高持续增大, 同时, 聚合物相应的一些物理性质将发生变化 (如密度、膜厚、构象、取向、吸收系数等). 因此, 要保证整个亚胺化过程中数据的可比性, C—N 吸收峰峰高须经苯环吸收峰加以校正, 尽可能地消除上述因素的影响. 相对亚胺化程度由式 (1) 计算:

$$\alpha = (H_{1375}/H_{1500})_t / (H_{1375}/H_{1500})_\infty \quad (1)$$

$(H_{1376}/H_{1500})_t$ 为 t 时刻 C—N 吸收峰峰高与苯环吸收峰峰高的比值; $(H_{1376}/H_{1500})_\infty$ 为完全亚胺化时上述两吸收峰峰高的比值.实验先于 250℃ 恒温 150 min,再以 4 K/min 的速率升温至 280、300、320℃,上述各个温度点均恒温 1 h 后再继续升温.该过程中两吸收峰峰高的比值达最大值时视为完全亚胺化.

Table 1 FTIR spectra of PAA and PI			
Source	Wavenumber (cm^{-1})	Intensity	Description
Imide	1780	S	C=O stretching
	1720	Vs	C=O symmetric stretching
	1380	S	C—N stretching
	725		C=O bending
	2900 ~ 3200		COOH & NH ₂
Amide	1710	M	C=O (COOH) stretching
	1660	S	C=O (CONH) vibrations
	1550	S	C—NH bending
	1820	M	C=O
Anhydride	1780	S	C=O stretching
	720	S	C=O bending
Benzene	1500	S	Benzene ring vibrations

2.2.2 热环化程度与时间的关系 由图 7 可见,恒温过程中亚胺化速率随时间变化,可分为两个阶段,初期的快速阶段和后期的慢速阶段,即动力学中断.在初期阶段,反应速率常数保持不变,持续至一定的亚胺化程度;在慢速阶段,反应速率连续、缓慢地减小.

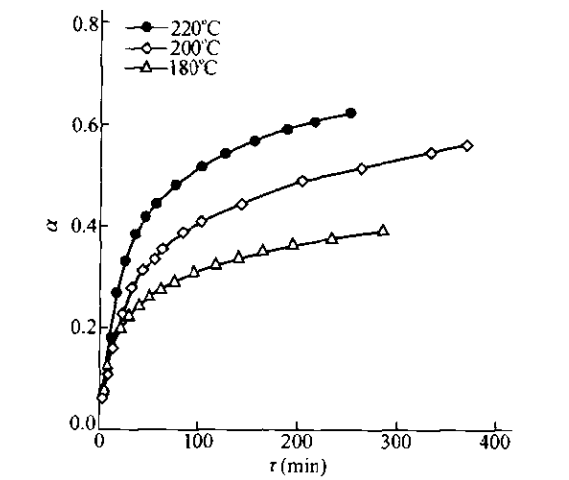


Fig. 7 Degree of imidization versus time

在处理热酰亚胺化反应级数时,Laius^[24]和 Sonnett^[25]认为,虽然 CONH 和 COOH 两基团参加了亚胺化反应,但它们属于同一聚酰胺酸分子内相邻基团间的反应,而不同分子的 CONH 和

COOH 基团不可能接触、反应,尤其对于固态亚胺化,这更为明显.本文采用如式(2)所示的两步、一级反应模型来研究热环化动力学^[6,16,22],拟合结果见图 8.

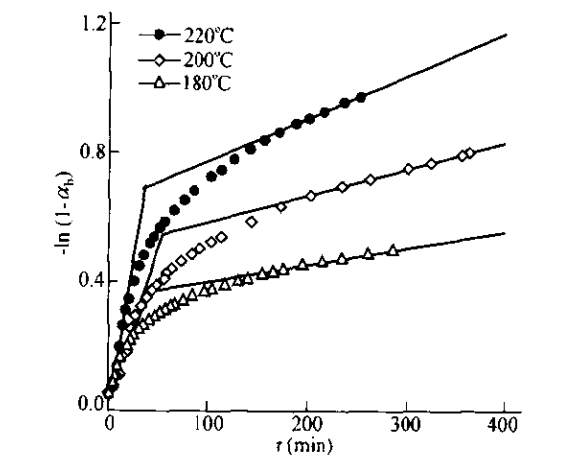


Fig. 8 Two first-order step kinetics plots of $-\ln(1-\alpha)$ versus time

$\ln(1/(1-\alpha)) = k\tau = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}\tau$ (2)
式中, α 为相对亚胺化程度,%; k 为速率常数, min^{-1} ; A 为指前因子, min^{-1} ; E_a 为表观活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

所得动力学参数见表 2.两个阶段的速率常数相差一个数量级,表观活化能分别为 39.0、43.2 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,较为相近,见图 9.可见,导致快慢两个阶段速率常数不同的主要因素不在于活化能,而与指前因子相关.

Table 2 Imidization kinetic parameters of the PAA						
	T ($^{\circ}\text{C}$)	k ($\times 10^3, \text{min}^{-1}$)	α_{break} (%)	E_{sc} ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	E_a	A (min^{-1})
Fast step	180	8.37	33.2			
	200	9.50	41.7	12.8	39.0	319.9
	220	19.90	49.3			
Slow step	180	0.51				
	200	0.82			43.2	62.1
	220	1.32				

目前,对动力学中断有多种解释,但难以达成共识.Kreuz^[5]认为,亚胺化中,随着酰亚胺成分的增多,分子链的刚性不断增加,酰胺酸基团的迁移能力降低,导致亚胺化的速率常数趋于降低.Kreuz^[5]和 Oishi^[12]还认为聚酰胺酸薄膜中残存的少量溶剂有助于酰胺酸基团向易于环化的构象转变,即具有催化效应.随着亚胺化不断进行,溶剂逐渐脱除,相应的亚胺化速率渐减小.Laius^[26]提

出“壳模型”,假设聚酰胺酸中酰胺酸基团处于动力学不平衡,在趋于环化上存在差别,这取决于酰胺酸团状态参数 J . J 态的酰胺酸基团必须先转变成最有利于环化的 P 态(物理转化),然后再转变(化学转化)成酰亚胺基团.随着亚胺化,酰胺酸的物理转化速率逐渐降低,当低于化学转化速率时,就决定整个亚胺化速率.Seo^[15]指出动力学上利于亚胺化构象的酰胺酸与不利于亚胺化构象的酰胺酸间存在一定的分布,这个分布决定亚胺化速率.Pyun^[16]则认为热环化可分为两个阶段,酰胺酸(PAA)先转化为酰胺亚胺(PAI),再转化为酰亚胺(PII).PAI中酰亚胺基为吸电子基团,结果相对于PAA中酰胺氮降低了PAI中酰胺氮的活性,即酰胺氮对位取代基的吸电子性是决定单胺酸亚胺化速率的最主要因素.

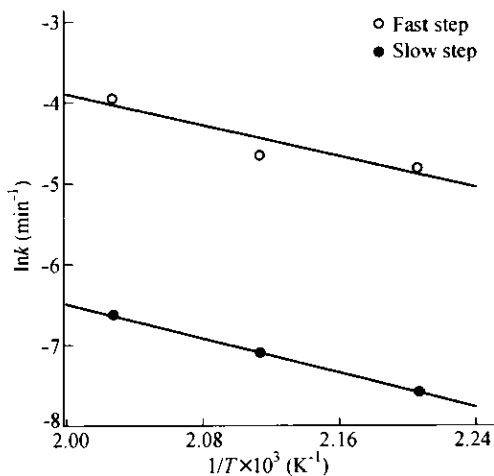


Fig. 9 $\ln k$ versus $1/T$

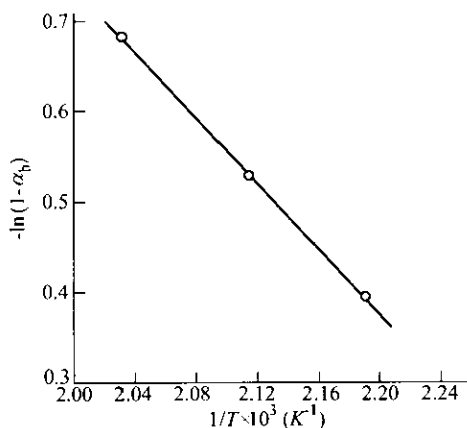


Fig. 10 $-\ln(1 - \alpha_{\text{break}})$ versus $1/T$

如图10所示,恒温热环化过程中,动力学中断时亚胺化程度的对数 $-\ln(1 - \alpha_{\text{break}})$ 与 $1/T$ 呈

现一线性关系.有鉴于此,本文建立如下关联式:

$$1 - \alpha_{\text{break}} = e^{-\left(\frac{E_{\text{ac}} - f(T)}{RT}\right)} \quad (3)$$

$$f(T) = b'T \quad (4)$$

$$1 - \alpha_{\text{break}} = e^{-\left(\frac{E_{\text{ac}}}{RT} - b\right)} \quad (5)$$

式中, α_{break} 为动力学中断时的亚胺化程度, %; E_{ac} 为酰胺酸基团的构象转化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $f(T)$ 为自由体积膨胀致使构象转化能降低部分, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; b' 为 E_{ac} 降低部分随温度变化的系数; $b = b'/R$ 为 E_{ac} 受自由体积影响的修正常数.

式(3)为恒温热胺化过程中 α_{break} 与 T 的关联式.假设热环化过程中分子链上 COOH 和 CONH 基团的反应活性相等,但由于它们的近程和远程环境各异,故处于各种不同的构象.在初始阶段,低的玻璃化转变温度为酰胺酸环化提供更有利的构象转变;随着亚胺化,PAI的玻璃化转变温度不断升高,其分子链的刚性也增强,从而致使酰胺酸基团的迁移能力降低,速率常数逐渐趋于过渡.当PAI的玻璃化转变温度升至环化温度或以上时,聚合物由橡胶态转化成玻璃态,链段被“冻结”,酰胺酸基团难以及时调整构象并进行环化,因而发生动力学中断.但由于 COOH 和 CONH 基团处于苯环的邻位,有限的振幅仍可能使两基团靠近并继续反应,只是反应速率缓慢许多.

此外,环化温度越高,PAI的体积膨胀越大,加大了分子间的自由空间,即自由体积,更利于酰胺酸基团的构象转变,一定程度上降低了 E_{ac} ,该降低部分由 $f(T)$ 来表示.Oishi^[12]研究三甲基硅烷酯型PAA、普通型PAA热环化动力学的结果表明,前者环化的速率大于后者.这同样可以由自由体积概念加以解释,三甲基硅烷酯基的存在致使分子链间的自由空间相对增大,有利于反应基团调整构象参与环化.另外, Kim 和 Ryou 等^[21]利用TGA研究酯型聚酰胺酸热环化时,发现该类PAA的初始热环化温度随着升温速率的增大而升高.这进一步说明热环化需要酰胺酸基团及时调整为宜环化的构象,而该过程需要一定的时间.若升温速率大于酰胺酸构象调整的速率,则初始热环化温度将升高.

假设 $f(T)$ 与温度呈一线性关系,见式(4),线性系数为 b' ,其与聚合物的化学结构等因素有关.简化后得式(5),即恒温热环化过程中 α_{break} 与

环化温度的关联式.由 $-\ln(1-\alpha_{break})$ 对 $1/T$ 作图得一直线,斜率为 $-E_{ac}/R$,截距为 b . 对于 PAA-(BPADA/BAPS)体系,式(5)中的参数见表 2.该关联式可与亚胺化动力学方程相结合为预聚体 PAA 的热处理工艺提供帮助.

综上所述,升温热环化过程中,聚合物环化的同时其分子链断裂成酐、胺端分子链,相对数均分子量降低;随着温度进一步的升高,酐、胺端基链又重新链合,相对数均分子量回升.

恒温热环化存在两个明显的阶段,初期的快速阶段和后期的慢速阶段,即发生动力学中断.采用两步、一级反应模型研究热环化动力学并得出相关的动力学参数,速率常数、活化能、指前因子等.

建立一恒温热环化动力学中断时亚胺化程度与环化温度的关联式.从构象转化与自由体积两个方面对动力学中断现象提出了解释,同时结合实验数据得出该关联式相关参数.

REFERENCES

1 Hergenrother P M. Recent developments in high temperature organic polymers. In: Mittal K L, Bernard S, eds. The 2nd European Technical Symposium on Polyimides and High-Temperature Polymers (STEPI 2). New York-Toky-London: Elsevier, 1991. 1 ~ 19

2 Smith C H. IEEE Transactions on Electron Devices, 1991, 38(4): 750 ~ 757

3 Feger C, Khojasteh M M, McGrath J E. Polyimides, Materials, Chemistry and Characterization. New York: Elsevier, 1988. 363 ~ 369

4 Beynen E, Roggen J, Vanhoof R. Microelectron Eng (Netherlands), 1992, 17: 341 ~ 344

5 Kreuz J A, Endrey A L, Gay F P, Scroog C E. J Polym Sci Part A-1, 1966, 4: 2607 ~ 2616

6 Lauver R W. J Polym Sci Polym Chem Edit, 1979, 17: 2529 ~ 2539

7 Kaas R L. J Polym Sci Polym Chem Edit, 1981, 19: 2255 ~ 2267

8 Brekner M J, Feger C. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1987, 25: 2005 ~ 2020

9 Brekner M J, Feger C. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1987, 25: 2479 ~ 2491

10 Pryde C A. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1989, 27: 711 ~ 724

11 Snyder R W, Thomson B, Bartges B, Czerniawski D, Painter P C. Macromolecules, 1989, 22: 4166 ~ 4172

12 Oishi Y, Kakimoto M A, Imai Y. Macromolecules, 1991, 24: 3475 ~ 3480

13 Florence M, Loustalot G. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1991, 29: 1649 ~ 1657

14 Christos D, Eugene S M. Macromolecules, 1996, 29: 5818 ~ 5822

15 Seo Y, Lee S M, Kim D Y, Kim K U. Macromolecules, 1997, 30: 3747 ~ 3753

16 Pyun E, Mathisen R J, Sung C S P. Macromolecules, 1989, 22: 1174 ~ 1183

17 Dichinson P R, Sung C S P. Macromolecules, 1992, 25: 3758 ~ 3768

18 Makhija S M, Pearce E M, Kwei T K. J Appl Polym Sci, 1992, 44: 917 ~ 925

19 Lu Qinghua(路庆华), Wang Zongguang(王宗光), Liu Yong(刘勇). J Shanghai Jiaotong Univ(上海交通大学学报), 1997, 31(7): 148 ~ 150

20 Young P R, Davis J R. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 1990, 28: 3107 ~ 3122

21 Kim K, Ryou J H, Klm Y, Ree M, Chang T. Polymer Bulletin, 1995, 34: 219 ~ 226

22 Huang Pei(黄培), Geng Hongbin(耿洪斌), Liu Junying(刘俊英), Shi Jun(时钧), Ma Zhirong(马志荣). J Nanjing Univ Tech(南京工业大学学报), 2003, 25(2): 11 ~ 17

23 Ding Mengxie(丁孟贤), He Tianbai(何天白). Polyimides: A New Type of Material(聚酰亚胺新型材料). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1998. 18 ~ 20

24 Laius L A, Tsapovetsky M I. Polyamic Acids and Polyimides. Boca Raton: CRC Press, 1993. Chapter 2, 62 ~ 74

25 Sonnett J M, Gannett T P. Polyimides. Fundamentals and Applications. New York: Marcel Dekker, 1996. Chapter 6, 624 ~ 635

26 Laius L A, Tsapovetsky M I. Polyimides: Synthesis and Characterization. New York: Kluwer Academic Publishers, 1984. Vol. 1, 295 ~ 309

KINETICS OF THERMAL IMIDIZATION FOR LONG-CHAIN POLYAMIC ACID

HUANG Pei, GENG Hongbin, CHENG Ru, WANG Xiaodong, SHI Jun

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009)

Abstract Thermal imidization of the polyamic acid derived from BPADA and BAPS was investigated mainly by GPC and FTIR equipped with an *in-situ* hot cell. The non-isothermal imidization was carried out in the temperature range from 100°C to 300°C with a multi-step heating program. Results indicated an initial dissociation of the amide bonds, producing anhydride and amine end groups, and the reduction in molecular weight and the embrittlement of the film. As the temperature was increased further, the above terminal functional groups recombined to increase the chain length and molecular weight, resulting in the toughness recovery of the film. The isothermal imidization included two steps of different reaction rates, a fast step followed by a slow one. That is to say a kinetic interrupt took place. A two-step first-order kinetics model was applied to the isothermal imidization, and the relevant parameters, such as k , E_a and A , were obtained. In addition, as the isothermal imidization was concerned, a new empirical formula was proposed to correlate the degree of imidization at the kinetic interrupt point with the curing temperature, which showed a good agreement with the experimental data. Moreover, the kinetic interrupt was explained based on both the conformation change and the effect of free volume.

Key words Bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]sulfone, Bisphenol-A-bisether-4-phthalic dianhydride, Polyimide, Thermal imidization, Kinetics