

·研究简报·

含氧磷结构的可溶性感光聚酰亚胺合成与表征*

王 维¹ 张爱清² 邱小林³ 杨志兰² 乔学亮^{1**} 陈建国¹

(¹ 模具技术国家重点实验室 华中科技大学材料科学与工程学院 武汉 430074)

(² 催化材料科学湖北省重点实验室 中南民族大学化学与材料科学学院 武汉 430074)

(³ 南昌理工学院纳米材料研究中心 南昌 330013)

关键词 聚酰亚胺, 氧磷, 查尔酮, 合成, 光敏性

聚酰亚胺(PI)是一类综合性能优异的功能性材料,广泛应用于航天、航空及电子工业等领域^[1].感光聚酰亚胺可以采用光刻工艺,大大简化了其应用加工程序^[2,3],因而备受人们所青睐.含查尔酮结构的聚合物对UV辐射敏感度高和化学稳定性好,最近被广泛的研究和应用^[4-7].主链含查尔酮结构的感光聚酰亚胺(PSPI)具有较高的灵敏度,制得的图形分辨率高,膜损失率低,在电子器件的微细化发展中具有广泛的应用前景^[8].但此类聚酰亚胺在电子器件的基质上的附着力差,同时聚合物的热稳定性能也受到感光基团的影响而降低.

含氧磷结构的聚合物,由于其与基质表面的极性作用,而对基质有较强的附着力,同时含氧磷的聚合物具有自熄性,是极好的阻燃材料.1995年 McGrath 等^[9]首次报道含氧磷的聚酰亚胺,他们发现所制得的PI具有较好的热稳定性.此后韩国的 Yoon 等^[10-12]合成了系列含氟和氧磷的聚酰亚胺,结果表明此类PI不仅具有好的溶解性、低介电常数,而且还有优异的粘附性能和低的双折射率.但将氧磷基团引入感光聚酰亚胺中,鲜见文献报道.

本文通过含查尔酮结构的二胺(mDAC)、含氟和氧磷的二胺(mDA6FPPO)和4,4'-(六氟亚异丙基)-邻苯二甲酸酐(6FDA)共缩聚,设计合成一种含氟和氧磷的感光聚酰亚胺.一方面查尔酮结构赋予聚酰亚胺以感光性能;另一方面氧磷基团的引入又可以提高聚合物在基质上的粘附性能.具体合成路线见示意图1.

1 原料与仪器

3,3'-二氨基查尔酮(mDAC)和二(3-氨基苯基)-3,5-二(三氟甲基)苯基氧化磷(mDA6FPPO)本实验室自制;4,4'-(六氟亚异丙基)-邻苯二甲酸酐(6FDA),Aldrich公司进口试剂;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,用CaH₂干燥回流后,减压蒸馏备用;吡啶和乙酸酐为分析纯,经减压蒸馏后使用;其它原料均为国产分析纯,直接使用.

IR谱使用美国Nicolet公司的Nexus470型智能傅立叶红外光谱仪,KBr压片法;液相色谱仪使用美国Agilent公司1100型高效液相色谱仪,凝胶色谱柱(79911GP-503),流动相是四氢呋喃,流速为1.0 mL/min,示差折光检测器(RID),柱温35.0℃,聚苯乙烯标样标定;紫外吸收光谱使用美国Perkin-Elmer公司的Lambda-Bio35型紫外-可见分光光度计;差热扫描量热仪(DSC)使用瑞士Mettler-Toledo公司的DSC822e/400型分析仪,氮气气氛,升温速率10 K/min;热失重分析仪(TGA)使用美国Perkin-Elmer公司的TGS-2型热重分析仪,氮气气氛,升温速率10 K/min.

2 聚合物的合成

称取0.888 g(2 mmol)6FDA和等摩尔量的二胺混合物于烧瓶中,加入15 mL新蒸的DMF溶解,通氮气保护,室温下搅拌反应24 h.然后加入1 mL乙酸酐和1 mL吡啶到反应溶液中,升温至80℃继续6 h,将得到的聚酰亚胺溶液倒入去甲醇中,过滤,收集白色沉淀,并用甲醇反复洗涤,在60℃下真空干燥24 h.

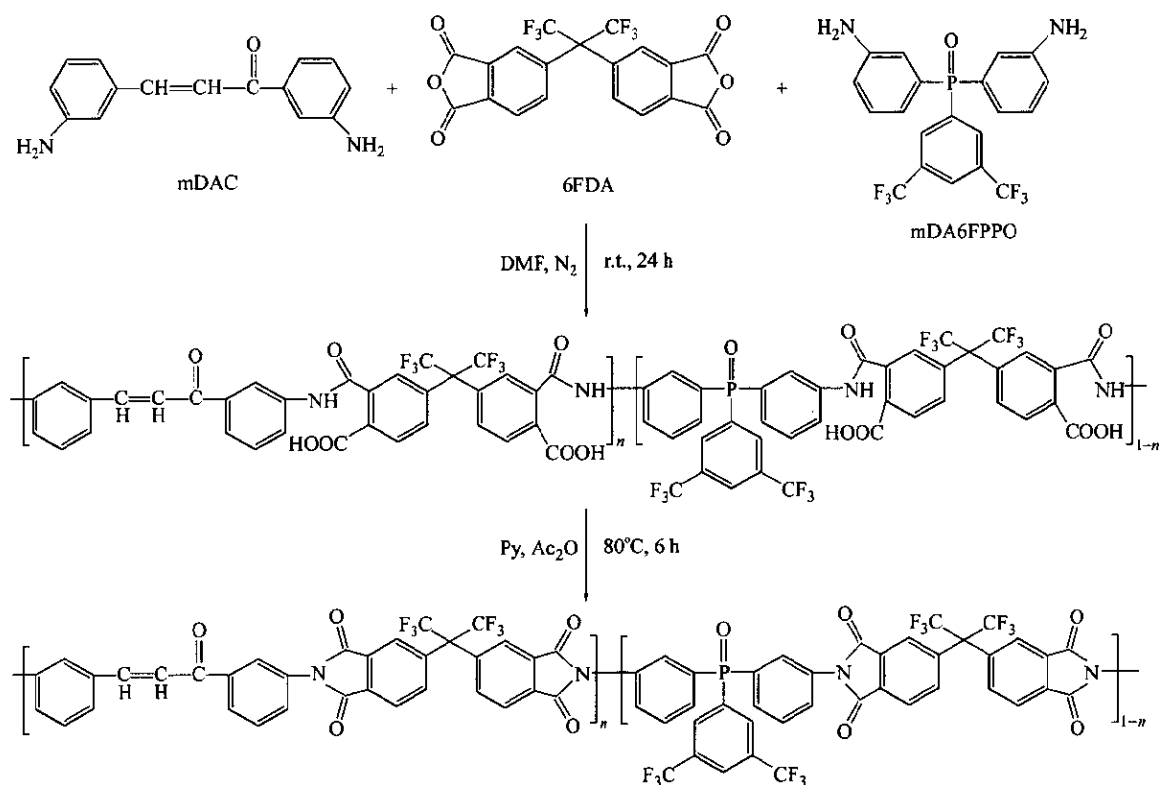
3 聚合物的合成与表征

聚酰亚胺在合成上具有多种方法和途径,可

* 2005-11-29 收稿,2006-01-20 修稿;催化材料科学湖北省重点实验室开放基金(基金号 CHCL0502)资助项目,** 通讯联系人,E-mail: wjiawei_2002@163.COM

以根据不同的单体和用途进行选择. 本文采用最普遍使用的二步法, 在 DMF 溶剂中进行三元共缩聚反应, 然后用乙酐为脱水剂, 吡啶为催化剂, 进行化学酰亚胺化得到聚酰亚胺. 化学酰亚胺化可以在低温下进行, 不会引起聚酰胺酸的分解和一些侧基的交联. 所合成的聚酰亚胺的分子量见表 1, 其大小顺序为 PI-a > PI-b > PI-c. 这主要是由于反应物二胺的电子效应和位阻效应所引起的. 一

方面二胺与二酐的反应平衡常数主要取决于二胺的给电子性^[13], 本实验选用的两种二胺中都含有强的吸电子基(羰基、氧磷基和三氟甲基), 而单体 mDA6FPPO 由于受到氧磷基和两个三氟甲基的影响, 其活性较单体 mDAC 的低; 另一方面, 单体 mDA6FPPO 的空间位阻较单体 mDAC 的大, 因而随着单体 mDA6FPPO 量的增加, 聚合物的分子量逐渐降低.



Scheme 1 Synthetic diagram for polyimides

Table 1 Characteristics of polyimides

Polyimide	6FDA:mDAC: mDA6FPPO (molar ratio)	M_n^a $\times 10^{-4}$	λ_{max}^b (nm)	T_g^c (°C)	T_d^d (°C)	Residue ^e (wt %)
PI-a	2:1.5:0.5	1.27	295	277	407	46
PI-b	2:1:1	1.10	304	274	450	50
PI-c	2:0.5:1.5	0.98	305	256	447	49

^a Measured by HPLC at 35°C; ^b In film; ^c Measured by DSC with 10 K/min in N₂; ^d Five percent weight loss temperature determined by TGA with 10 K/min in N₂; ^e Measured by TGA at 800°C

聚合物的红外光谱见图 1, 1786 和 1730 cm⁻¹ 处为酰亚胺(—(CO)₂N—)中羰基的反对称和对称伸缩振动峰, 1673 cm⁻¹ 处为查尔酮结构(—COC H=C H—)中羰基的振动吸收峰, 氧磷(P=O)的振动吸收峰在 1282 cm⁻¹ 处, 1366 cm⁻¹ 是 C—N 键振动吸

收峰, 1136 cm⁻¹ 和 1192 cm⁻¹ 是 C—F 键振动吸收峰, 721 cm⁻¹ 是间二取代苯环的 C—H 面外弯曲振动的特征吸收峰. 从 PI-a、PI-b 和 PI-c 的 IR 图可看出, 随着单体 mDAC 用量的减少, 查尔酮结构(—COC H=C H—)中羰基的振动峰(1673 cm⁻¹ 处)逐渐减弱; 随着单体 mDA6FPPO 用量的增加, 氧磷(P=O)的振动吸收峰(1282 cm⁻¹ 处)明显增强, 同时 C—F 键的振动吸收峰(1136 cm⁻¹ 和 1192 cm⁻¹ 处)也呈逐渐增强趋势.

4 聚合物的热性能

利用 DSC 和 TGA 对聚酰亚胺的玻璃化转变温度和热稳定性能进行了研究, 结果如表 1、图 2 和图 3 所示. 测试条件均为在氮气气氛中, 升温速率为 10 K/min.

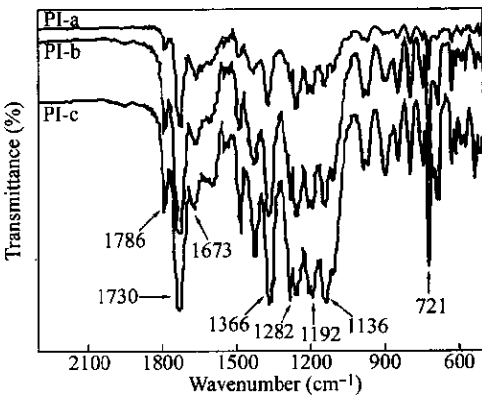


Fig. 1 The FTIR spectra of polyimides

DSC 分析表明, 聚合物 PI-a ~ PI-c 都具有较高的玻璃化转变温度 ($T_g > 250^{\circ}\text{C}$), T_g 大小顺序为 PI-a > PI-b > PI-c. 产生这种结果的原因, 主要是由于单体 mDA6FPPO 含量的增加, 三氟甲基的体积效应和非共平面结构的影响增强, 破坏了聚合物的刚性结构, 增加了分子链的柔性, 从而致使聚合物玻璃化转变温度逐渐降低.

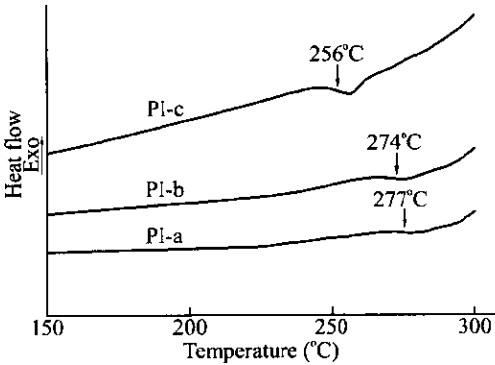


Fig. 2 DSC curves of the polyimides

TGA 显示, 聚合物 5% 的热失重温度在 $407 \sim 450^{\circ}\text{C}$, 800°C 时聚合物的剩余组分为 46% ~ 50%. 表明所合成的聚酰亚胺具有良好的耐热稳定性. 这是由于氟和氧磷成分都具有优良的热稳定性, 同时聚合物分子结构中的氧磷基团使聚合物分子链间存在氢键作用力, 因而赋予聚合物以优良的热稳定性.

5 聚合物的溶解性能

聚合物在多种有机溶剂中的溶解性能实验结果列于表 2. 所合成聚酰亚胺在二甲基甲酰胺 (DMF)、*N*-甲基吡咯烷酮 (NMP)、四氢呋喃 (THF) 和丙酮等有机溶剂中显示了良好溶解性能, 而不溶于甲苯和甲醇中. 同时, 实验结果显示, 从 PI-a 到

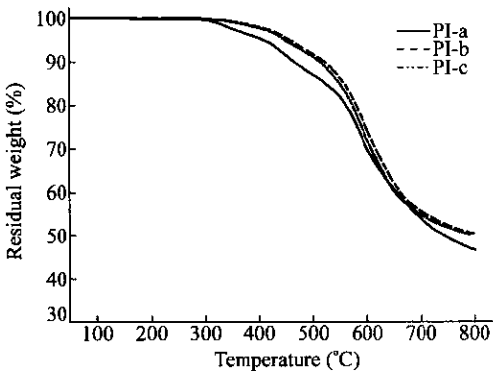


Fig. 3 TGA curves of the polyimides

PI-c, 溶解性随着 mDA6FPPO 单体用量的增加而逐渐增强. 如 PI-a 部分溶于二甲基亚砜 (DMSO), 不溶于乙腈; 而 PI-b 和 PI-c 能在 DMSO 中完全溶解, 在乙腈中部分溶解. 聚合物的良好的溶解性能起因于单体 mDA6FPPO 用量的增加, 氟含量相应的增大, 以及聚合物大分子链中的非共平面的三苯基氧磷结构, 破坏了大分子链的紧密堆砌, 使自由体积增加, 从而进一步改善了聚酰亚胺的溶解性能^[14,15].

Table 2 Solubility of polyimides^a

Sample	DMSO	DMF	NMP	THF	CHCl ₃	Toluene	CH ₃ CN	MeOH	Acetone
PI-a	P	S	S	S	P	I	I	I	S
PI-b	S	S	S	S	P	I	P	I	S
PI-c	S	S	S	S	S	I	P	I	S

^a S: soluble; P: partially soluble; I: insoluble

6 聚合物的感光性能

紫外吸收光谱测试 PI-a ~ PI-c 在 295 ~ 305 nm 之间均有一个强的吸收峰, 其 λ_{max} 数据见表 1, 用紫外光照射, 其峰的吸收强度随着照射时间的增加而逐渐减弱 (如图 4). 这是由聚合物分子链中查尔酮结构 ($-\text{COCH}=\text{CH}-$) 的双键产生的

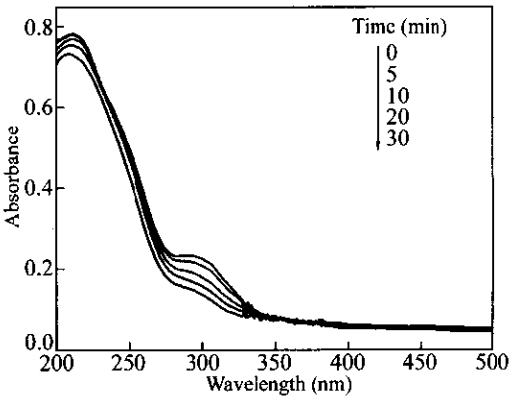


Fig. 4 UV spectra changes in the PI-b film during UV irradiation

特征吸收峰,在紫外光照射时,聚合物主链中双键发生[2+2]光环化反应,因而其特征吸收强度减弱.结果表明所合成的聚酰亚胺具有一定的感光性能.

7 聚合物的附着力

样品用 DMF 配成 10% 固含量的溶液,用 100 μm 的涂布器刮涂成膜,室温放置 24 h 后,再经 60 $^{\circ}\text{C}$ 下 6 h, 80 $^{\circ}\text{C}$, 100 $^{\circ}\text{C}$ 和 150 $^{\circ}\text{C}$ 下各 3 h 的干燥制得干膜.采用 GB/T 9286-98 的划格法测试其粘附情况.附着力分为 6 个等级,0 级最好,切割边缘

完全平滑,无一格脱落;5 级最差,方格内脱落面积大于 65%.测试结果为 PI-a 为 3, PI-b 和 PI-c 为 2,但 PI-c 的粘附情况相对要好于 PI-b.由此可见,氧磷结构单元的引入,提高了 PI 膜与基材的附着力,且随着氧磷含量的增加,附着力相应的随之提高.聚合物中的 P=O 结构大大的提高了 PI 与基质之间极性作用,同时 P 基团上的间二-(三氟甲基)-苯基因体积效应,改变了聚合物的空间构象,进一步促进了这种作用力,从而有效的提高了聚合物的附着力.

REFERENCES

- 1 Ghosh M K, Mittal K L. *Polyimides: Fundamentals and Applications*. New York: Marcel Dekker Inc, 1996. 1 ~ 4
- 2 Sillion B, Verdet L. *Polyimides and Other High-temperature Polymers*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers BV, 1991. 372 ~ 373
- 3 Ding Mengxian(丁孟贤), He Tianbai(何天白). *A New Class Materials of Polyimides(聚酰亚胺新型材料)*. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1998. 167 ~ 168
- 4 Subramanian K, Krishnasamy V, Nanjundan S, Reddy A V. *European Polymer Journal*, 2000, 36: 2343 ~ 2350
- 5 Choi D H, Oh S J. *European Polymer Journal*, 2002, 38: 1559 ~ 1564
- 6 Ahmed R, Nehal S. *Polymer*, 1999, 40: 2197 ~ 2207
- 7 Kyoung H J, Hyun S Y, Song D M, Shin D M. *Optical Materials*, 2002, 21: 663 ~ 666
- 8 Feng R, Tsushima M, Matsumoto T, Kurosaki T. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 1998, 36: 685 ~ 693
- 9 Meyer G W, Pak S J, Lee Y J, McGrath J E. *Polymer*, 1995, 36(11): 2303 ~ 2309
- 10 Jeong K U, Kim J J, Yoon T H. *Polymer*, 2001, 42: 6019 ~ 6030
- 11 Jeong K U, Jo Y J, Yoon T H. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2001, 39: 3335 ~ 3347
- 12 Myung B Y, Ahn C J, Yoon T H. *Polymer*, 2004, 45: 3185 ~ 3193
- 13 Ding Mengxian(丁孟贤), He Tianbai(何天白). *A New Class Materials of Polyimides(聚酰亚胺新型材料)*. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1998. 8 ~ 10
- 14 Wu G L, Liu J G, Li Z B, Ge Z Y, Fan L, Yang S Y. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2005, 23: 55 ~ 61
- 15 Liu J G, Peng Y X, Li H S, Fan L, Yang S Y. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2005, 23: 47 ~ 53

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOLUBLE PHOTSENSITIVE POLYIMIDES CONTAINING PHOSPHINE OXIDE MOIETIES

WANG Wei¹, ZHANG Aiqing², QIU Xiaolin³, YANG Zhilan², QIAO Xueliang¹, CHEN Jianguo¹

(¹ State Key Laboratory of Die & Mould Technology, College of Materials Science & Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

(² Hubei Key Laboratory of Catalysis and Materials Science, College of Chemistry & Materials Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074)

(³ Nanomaterials Research Center, Nanchang Institute of Technology, Nanchang 330013)

Abstract The soluble photosensitive polyimides were synthesized by the copolymerization of 3,3'-diaminobenzophenone (mDAC), bis (3-aminophenyl)-3, 5-bis (trifluoromethyl) phenyl phosphine oxide (mDA6FPPO) and 4, 4'-(hexafluoroisopropylidene)-diphthalic anhydride (6FDA). The polymers were characterized by FT-IR spectrum, and the properties of polymers were also discussed. The results show that the polyimides have excellent solubility in conventional organic solvents such as NMP, DMF, THF and acetone. The T_g s of polyimides are ranged in 256 $^{\circ}\text{C}$ ~ 277 $^{\circ}\text{C}$. The polymers are stable up to over 400 $^{\circ}\text{C}$ and the residual weights at 800 $^{\circ}\text{C}$ are between 46% ~ 50%. The resulting polyimides have good adhesive properties, and they were found to increase with increasing the mDA6FPPO content. The photosensitivity of the polymers was investigated by observations of UV-Vis spectral changes during UV irradiation.

Key words Polyimide, Phosphine oxide, Chalcone, Synthesis, Photosensitivity