

化学气相沉积聚合制备羧基取代聚对亚苯基二亚甲基及其性能研究*

浦鸿汀** 孙霞容

(同济大学材料学院功能高分子研究所 上海 200092)

摘 要 用化学气相沉积(CVD)聚合法制备了羧基取代聚对亚苯基二亚甲基(PPX-carb)膜,采用 FTIR 和元素分析的方法证实了其化学结构.对膜溶解性和抗化学氧化性能的研究表明 PPX-carb 膜仍具有优异的耐溶剂性和抗化学氧化性能.对 PPX-carb 膜热性能的研究表明羧基的引入使得膜的玻璃化转变温度降低,室温柔性增强,动态力学阻尼性能增大,与聚对亚苯基二亚甲基(PPX)相比引入了羧基的 PPX-carb 热稳定性有所下降,热降解起始温度比 PPX 低,但主链降解温度比 PPX 反而高出约 80℃.此外,羧基的引入使得膜的亲水性能大幅度提高,水汽渗透性能也有所提高.

关键词 化学气相沉积聚合,聚对亚苯基二亚甲基,羧基,亲水性,水汽渗透性

采用化学气相沉积(CVD)聚合得到的聚对亚苯基二亚甲基(PPX)具有优异的热稳定性、低的介电常数和损耗因子、良好的耐溶剂性和化学惰性、优良的机械性能等特点,作为一种特殊的赋形涂覆材料,可获得完全无针眼的涂层,可涂覆微细、形状复杂的工件,并与被涂工件外形完全一致^[1~3].近年来 PPX 的应用在欧美国家得到了迅速发展,在电子电路组件、微电子集成电路、微电子机械系统、传感器、生物医用材料、磁性材料等领域出现了不少新的应用^[4~8],PPX 的化学惰性使其作为保护涂层是非常合适的.近年来 PPX 涂层表面的功能化日益引起人们的重视,通过在聚合前预先将可反应性基团引入苯环作为侧基,聚合后经进一步的高分子反应可赋予其一定的功能性.如 Lahann 等将羟甲基、氨基、二羧酸酐等引入对亚苯基二亚甲基类聚合物的侧基,可将其与生物活性分子反应进一步赋予其生物活性^[9,10].本文通过化学气相沉积聚合法制备表面带可反应性

基团的羧基取代聚对亚苯基二亚甲基膜,并对其结构与性能进行研究.可反应性基团羧基的引入对于涂层表面的进一步改性会是十分有用的.

1 实验部分

1.1 羧基(对亚苯基二亚甲基二聚体)的合成和 CVD 聚合

羧基取代的对亚苯基二亚甲基二聚体如图 1 所示,先合成乙酰基(对亚苯基二亚甲基二聚体)^[11].参照文献所述方法^[12],取 1 g 乙酰基(对亚苯基二亚甲基二聚体)加入 20 mL KOH(10 wt%)溶液中,再加入 5 mL 溴水(AR 级,中国医药集团上海化学试剂公司),回流加热 5 h 后,冷却至室温,加入 NaHSO₄,微热,搅拌 15 min 后冷却至室温,用 CHCl₃ 洗,过滤,用醋酸/水重结晶,获得的针状物即为所需产物羧基(对亚苯基二亚甲基二聚体).

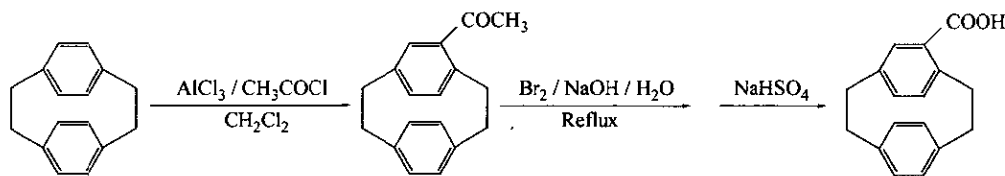


Fig. 1 Synthesis of 4-carboxyl-[2,2]paracyclophane

采用本实验室自行研制的 CVD 聚合装置制备羧基取代聚对亚苯基二亚甲基膜 (PPX-carb), 即 poly (carboxyl-*p*-xylylene-co-*p*-xylylene), CVD 聚合装置示意图和 PPX-carb 聚合原理如图 2 所示. 沉积区真空度为 1.33×10 Pa. 升华区和裂解区温

度分别为 180℃ 和 650℃ 左右, 为了得到纯的羧基取代聚对亚苯基二亚甲基, 将沉积区分为两段, 前半段温度 50℃ 左右, 后半段温度为室温. 高温区沉积的膜即为所需的羧基取代聚对亚苯基二亚甲基膜.

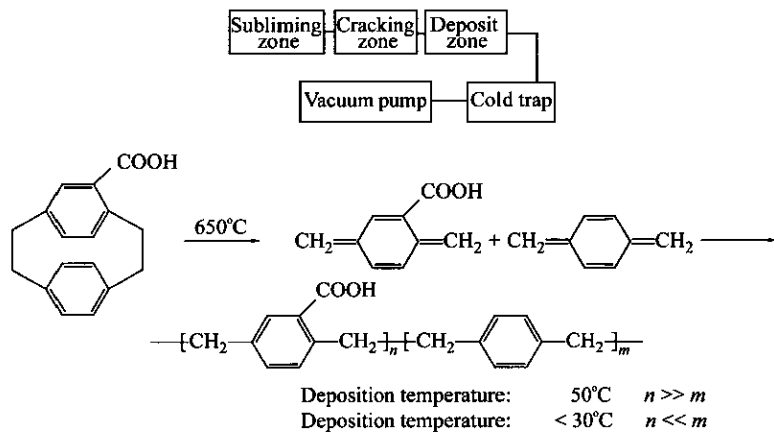


Fig. 2 Scheme of CVD polymerization apparatus and synthetic diagram of poly(carboxyl-*p*-xylylene-co-*p*-xylylene)

1.2 PPX-carb 膜性能的特征

采用熔点管方法测定羧基(对亚苯基二亚甲基二聚体)的熔点. 采用 Mercury plus 4000 核磁共振仪 (Varian, Inc.) 测定羧基(对亚苯基二亚甲基二聚体)的 $^1\text{H-NMR}$ 谱 (CDCl_3 作溶剂). 采用 Nicolet Magna-550 傅立叶变换红外光谱仪测定羧基(对亚苯基二亚甲基二聚体)和 PPX-carb 膜的红外谱图, 二聚体采用溴化钾压片法制样, 聚合物直接采用膜测定. 采用 Elementar Vario III 型元素分析仪测定膜中碳、氢、氧元素的含量, 每个样品测 3 次, 取平均值, 计算 PPX-carb 中羧基的取代程度.

分别称取 1 mg PPX-carb 膜, 放入装有不同溶剂的试剂瓶中, 密封保存一周后观察其溶解性. 膜的抗化学氧化性实验是通过测试膜 (5 mm $\times$ 5 mm) 在 80℃ 的 Feton 试剂 (含质量分数 2×10^{-6} 硫酸亚铁的 3% 的双氧水) 中溶解或出现褐色沉淀的时间来评定^[13], 开始溶解或出现褐色沉淀需要的时间越长, 膜的抗氧化性就越好.

膜的热降解性能采用 Netzsch 公司的 SPA 449C 型热重分析仪测定, 升温速率 10 K/min. 玻璃化转变温度 T_g 采用 TA 公司的 Q100 型 DSC 测定, 升温速率 10 K/min. 动态力学性能采用 TA 公司的 Q800 型 DMA 测定, 拉伸模式, 频率 10 Hz, 升温速率 10 K/min.

膜的吸水率采用增量法进行测定, 按下式计

算吸水率 X_s ,

$$X_s = \frac{w_i - w_0}{w_0} \times 100\% \quad (1)$$

其中 w_0 为干膜的质量, w_i 为膜吸水后的质量.

膜的水汽渗透性能采用如下方法测定, 在 50 mL 的烧杯中装入 CaCl_2 干燥剂, 将待测膜覆盖杯口密封, 称取该杯的总质量 w_0 , 然后将烧杯放在设定温度和湿度的恒温恒湿箱内, 隔一定时间称其总质量直至平衡值 w_i , 按式 (2) 和 (3) 计算水汽渗透通量 J 和水汽渗透率 P ^[14],

$$J = (w_i - w_0) \cdot l / S \quad (2)$$

$$P = J / t = (w_i - w_0) \cdot l / (t \cdot S) \quad (3)$$

其中 J 为水汽渗透通量 ($\text{g} \cdot \mu\text{m} / \text{cm}^2$), P 为水汽渗透率 ($\text{g} \cdot \mu\text{m} / \text{cm}^2 \cdot \text{d}$), t 为水汽渗透时间 (days), S 为膜的有效面积 (cm^2), l 为膜的厚度 (μm).

2 结果与讨论

2.1 羧基(对亚苯基二亚甲基二聚体)及其聚合物的化学结构

合成得到的羧基(对亚苯基二亚甲基二聚体)的熔点为 222℃, 产率为 81%, 其红外光谱如图 3 所示, 图中 1698 cm^{-1} 的吸收峰是羧基中的 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动吸收峰, 3435 cm^{-1} 左右的吸收峰是羧基中 OH 基的伸缩振动, 1050 cm^{-1} 左右的峰是 $\text{C}-\text{O}$ 的振动吸收峰, 这证明了其中羧基的存在. 其它峰值基本上与对亚苯基二亚甲基二聚体 (N

型)的相吻合^[2],其中 $3100 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 及 $1650 \sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ 两个区域的吸收峰是苯环的特征峰,位于 806 cm^{-1} 的吸收峰是苯环对位取代的面外弯曲振动吸收,位于 895 cm^{-1} 的吸收峰是苯环 1,2,4-三取代的面外弯曲振动吸收,位于 2926 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 的吸收为亚甲基的伸缩振动吸收.合成得到的羧基(对亚苯基二亚甲基二聚体)的 $^1\text{H-NMR}$ 谱结果如下: δ 2.9 ~ 3.2(m, 7H), 4.2(m, 1H), 6.5 ~ 6.6(m, 5H), 6.7(dd, 1H), 7.3(d, 1H). 说明合成出的单体正是所需的羧基(对亚苯基二亚甲基二聚体)(DPX-carb).

羧基单取代的对亚苯基二亚甲基二聚体通过 CVD 聚合得到的产物应为羧基(对亚苯基二亚甲基二聚体)和对亚苯基二亚甲基二聚体的共聚物与相应均聚物的共混物,但如图 2 所示控制沉积温度可控制产物中 PPX-carb 的相对含量,产物红外谱图如图 3 所示, 1698 cm^{-1} 吸收峰是羧基中 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动吸收峰, 3435 cm^{-1} 吸收峰是羧基中 OH 基的伸缩振动, 1050 cm^{-1} 的峰是 $\text{C}-\text{O}$ 的振动吸收峰,证明了羧基的存在.其它峰值也与文献中聚对亚苯基二亚甲基(PPX 膜)的基本吻合^[2],在 $3100 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 及 $1650 \sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ 两个区域的吸收峰是苯环特征峰,位于 822 cm^{-1} 的吸收峰是苯环对位取代的面外弯曲振动吸收.说明合成得到的产物即为羧基取代聚对亚苯基二亚甲基.

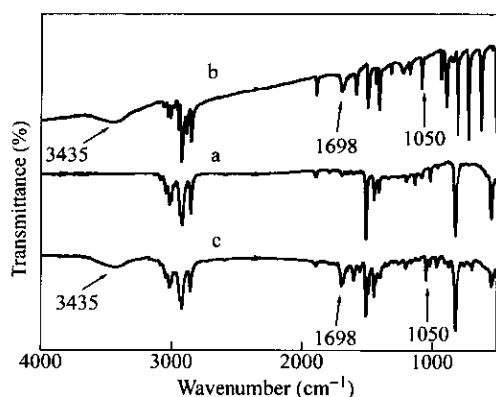


Fig. 3 FTIR spectra of poly(*p*-xylylene) (PPX) (a), 4-carboxyl-[2, 2] paracyclophane (b) and poly(carboxyl-*p*-xylylene-co-*p*-xylylene) (PPX-carb) (c)

单取代羧基(对亚苯基二亚甲基二聚体)通过 CVD 聚合得到的产物中除了 PPX-carb 外还应存在少量未取代的对亚苯基二亚甲基重复单元,采用元素分析法对产物进行了碳、氢、氧元素含量的

分析分别为 75.1%、6.4%、18.5%,通过氧的百分含量计算出其中羧基的质量百分含量为 26.0%,而纯度为 100% 的 PPX-carb 中羧基的理论含量为 32.4%.通过羧基的实际含量与理论含量之比可算出产物 PPX-carb 膜中羧基对亚苯基二亚甲基重复单元的实际含量为 80.2%,即产物 PPX-carb 膜中羧基的取代程度为 80.2 mol%,余下的 19.8 mol% 即为对亚苯基二亚甲基重复单元.

2.2 羧基取代聚对亚苯基二亚甲基膜的溶解性能和抗化学氧化性能

PPX-carb 膜在不同溶剂中的溶解性与聚对亚苯基二亚甲基膜的溶解性进行比较,发现羧基取代聚对亚苯基二亚甲基膜(PPX-carb 膜)和聚对亚苯基二亚甲基膜(PPX 膜)都不溶于丙酮、环己烷、1-甲基-2-吡咯烷酮、甲苯、苯、二氧六环、水等普通的有机溶剂,具有强的耐溶剂性能,羧基的引入使其溶解性略有提高,在甲酸、乙酸、四氢呋喃、1,2-二氯乙烷等溶剂中 PPX-carb 的溶解性从 PPX 的不溶到微溶.另外,此类膜还具有强的耐酸碱性,可用作优良的保护涂层.

抗化学氧化性实验中 Feton 试剂开始出现褐色沉淀的时间越长抗氧化性越好,PPX-carb 的抗化学氧化时间为 37.2 h,比 PPX 的 40.4 h 略有下降,活性基团的引入会使膜的抗氧化性降低,但由于膜主链上是由苯环连接起来的,相对来说依然具有较好的抗化学氧化性.

2.3 羧基的引入对对亚苯基二亚甲基聚合物膜的热性能和动态力学性能的影响

图 4 是 PPX-carb 膜在氮气氛围下的 TGA 曲线图,与 PPX 相比引入了羧基的 PPX-carb 热稳定性有所下降.从图中可以看到 PPX-carb 的 TGA 曲线上有两个转变区,第一个转变区在 200°C 左右,是由羧基从苯环上脱落发生降解而引起的,它们的热降解历程首先为侧链上的取代基从苯环上脱落,其失重量与元素分析结果计算得到的产物 PPX-carb 膜中羧基实际含量 26.0% 基本吻合.第二步是 PPX-carb 的主链在 560°C 左右的降解,比纯 PPX 的 480°C 的降解温度还高,原因较为复杂,可能的原因之一是 PPX-carb 在第一步脱羧基降解的同时发生了主链的扩链、交联等高分子反应,并自行弥补了主链中的薄弱点,使 PPX-carb 主链的降解温度比纯 PPX 反而提高了 80°C .

DSC 测定的结果表明,羧基的引入使得膜的玻璃化转变温度从 PPX 的 73.4°C 降为 PPX-carb

的 56.3℃, 羧基的引入使得膜的室温柔韧性提高, 故玻璃化转变温度相应有所降低。

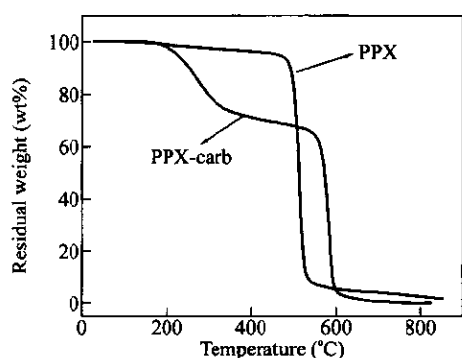


Fig. 4 Thermogravimetric analysis of poly (carboxyl-*p*-xylylene-*co-p*-xylylene) (PPX-carb) and poly (*p*-xylylene) (PPX) under N_2 atmosphere

Heating rate 10 K/min

图 5 是 PPX-carb 膜和 PPX 膜储能模量和损耗因子随温度变化的曲线图, 从图中可以看到 PPX-carb 和 PPX 的 E' 均随着温度的升高而降低, 而损耗因子 $\tan\delta$ 随温度变化的曲线出现一峰值。PPX 为结晶性聚合物^[15], 动态力学温度谱表现出典型的结晶聚合物的行为, 结晶聚合物中非晶区的次级转变由于不同程度上受到晶区存在的牵制, 变得更为复杂。而在晶区中也存在各种分子运动, 它们也要引起各种新的次级转变。晶区引起的松弛转变对应的分子运动可能有 (1) 晶区的链段运动; (2) 晶型转变; (3) 晶区中分子链沿晶粒长度方向的协同运动, 这种松弛与晶片的厚度有关; (4) 晶区内部侧基或链端的运动, 缺陷区的局部运动, 以及分子链折叠部分的运动等^[16]。从图中可

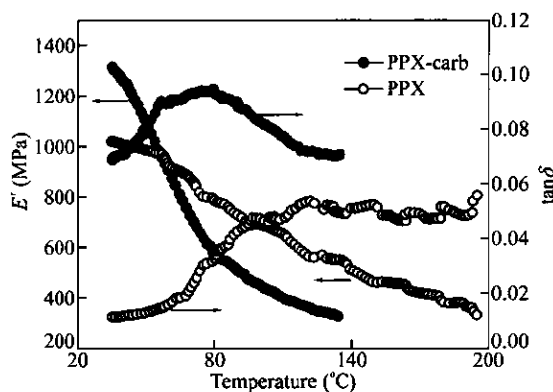


Fig. 5 Effects of temperature on storage modulus E' and loss factor $\tan\delta$ of poly (carboxyl-*p*-xylylene-*co-p*-xylylene) (PPX-carb) and poly (*p*-xylylene) (PPX), frequency 10 Hz

Heating rate 10 K/min

见, PPX 在 80℃ 附近的 T_g 转变后随温度升高, $\tan\delta$ 出现反常升高以及 E' 持续、平缓下降, 而不同于非晶聚合物的突然下降, 可能与晶区的这种次级转变有关。而羧基的引入改变了 PPX 的对称结构, 并最终破坏了其结晶结构, PPX-carb 的动态力学温度谱表现出明显的非晶聚合物的行为, E' 在 T_g 附近随温度升高而急剧下降, $\tan\delta$ 出现明显的峰值, 但峰值较宽, 可能与 PPX-carb 中存在的少量 PPX 有关。此外, PPX-carb 膜的阻尼性能要优于 PPX 膜。

2.4 羧基的引入对 PPX-carb 膜的吸水性能和水汽渗透性能的影响

图 6 为 PPX-carb 膜和 PPX 膜的吸水性能, 随着时间的增长, 膜的吸水率也增大, 直到趋于平衡值。羧基引入后, 平衡吸水率从 PPX 的 0.08% 增大到 PPX-carb 的 2.5%, 而且吸水速率也相对快些, 这是因为 PPX-carb 膜中存在的羧基是亲水性基团, 羧基中的 O—H 键与水中的氢形成氢键, 结合的水比 PPX 膜多, 羧基的引入大幅度地提高了膜的亲水性能。

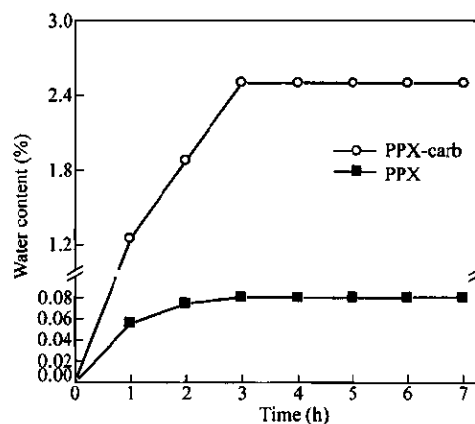


Fig. 6 Water absorption of poly (carboxyl-*p*-xylylene-*co-p*-xylylene) (PPX-carb) and poly (*p*-xylylene) (PPX) at room temperature

图 7 为温度对 PPX-carb 膜和 PPX 膜水汽渗透性能的影响, 从图中可见, PPX-carb 膜的水汽渗透率比 PPX 膜大得多, 这是因为羧基更易与水分子形成氢键。从图中还可以看到膜的水汽渗透率随温度的增加而增加, 变化的幅度都比较大, 从 25℃ 到 70℃, 基本上水汽渗透率都增大到原来的 4 倍多。这是因为随着温度的升高水分子的活性变大, 运动速度也加快, 从而透过膜的速度也加

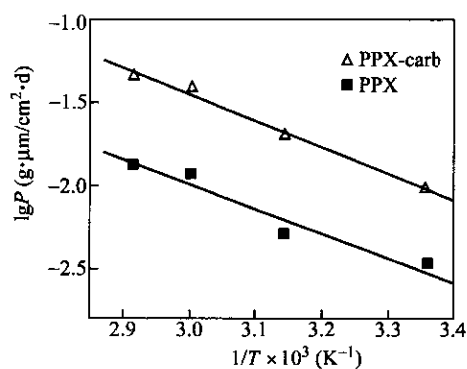


Fig. 7 Effects of temperature on vapor permeability of poly(*p*-xylylene) (PPX) and poly(carboxyl-*p*-xylylene-co-*p*-xylylene) (PPX-carb) (humidity 80 %)

快.采用 Arrhenius 方程 $P = O_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$ 拟合, PPX 和 PPX-carb 的水汽渗透活化能分别为 28.6 kJ/mol 和 30.5 kJ/mol, 两者相差无几, 表明这两种膜的亲水性虽然不同, 膜中水汽渗透和输送在细节上可能会略有差异, 但其主要机理应是相似的.

图 8 为湿度对 PPX-carb 膜和 PPX 膜水汽渗透性能的影响, 从图中可见, 随湿度增大膜的水汽渗透率也相应地增大, 湿度从 40% 至 80%, 膜的水汽渗透率升高至原来的 1.5 ~ 2 倍不等. 湿度增大空气中水分子浓度相应也升高, 水汽渗透率也相应升高. 从图中可见, PPX-carb 膜的水汽渗透率随湿度的增大其变化相对于 PPX 膜来说略低, 只有 1.5 左右, 这可能是因为羧基与水分子形成氢键, 膜首先吸水达到饱和, 然后水汽再慢慢进行渗透, 湿度增大引起的影响有所减缓, 故 PPX-carb 膜随湿度变化其水汽渗透率变化略低, 而 PPX 膜与水的氢键作用较弱, 起主导作用的还是湿度, 故

它随湿度变化而引起的水汽渗透率变化相对来说要大一些.

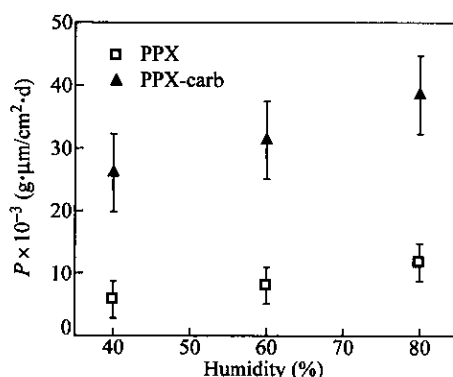


Fig. 8 Effects of humidity on vapor permeability of poly(*p*-xylylene) (PPX) and poly(carboxyl-*p*-xylylene-co-*p*-xylylene) (PPX-carb) (Temperature = 60 °C)

综上所述, 用化学气相沉积 (CVD) 聚合法制备了羧基取代聚对亚苯基二亚甲基 (PPX-carb) 膜, 采用 FTIR 和元素分析的方法证实了其化学结构, 产物 PPX-carb 膜中羧基的取代程度为 80.2% 左右. 对膜溶解性和抗化学氧化性能的研究表明 PPX-carb 膜仍具有优异的耐溶剂性和抗化学氧化性能. 对 PPX-carb 膜热性能的研究表明羧基的引入使得膜的玻璃化转变温度降低, 丧失结晶性能, 室温柔性增强, 动态力学阻尼性能增大, 与 PPX 相比引入了羧基的 PPX-carb 热稳定性有所下降, 热降解起始温度比 PPX 低, 但主链降解温度比 PPX 反而高出约 80 °C. 此外, 羧基的引入使得膜的亲水性能大幅度提高, 水汽渗透性能也有所提高.

REFERENCES

- 1 Gorham W F. US patent, 3342754. 1967-09-19
- 2 Mark H, Bikales N, Overberger C G, Overberger C G, Menges G, Kroschwitz J I. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 1985, 17: 991 ~ 1025
- 3 Xiao Yixuan (肖意轩), Zhong Ming (钟谟), Liu Pingsheng (刘平生). Chemistry (化学通报), 1989, (5): 48 ~ 50
- 4 Chen Xi (陈曦). Electronics Process Technology (电子工艺技术), 2002, 23(4): 146 ~ 148
- 5 Hübers H W, Schubert J, Krabbe A, Birk M, Wagner G, Semenov A, Goltsman G, Voronov B, Gershenson B. Infrared Physics and Technology, 2001, 42 (1): 41 ~ 47
- 6 Yang L J, Lin W Z, Yao T J, Tai Y C. Sensors and Actuators A: Physical, 2003, 103(1 ~ 2): 284 ~ 290
- 7 Yang X, Yang J M, Tai Y C, Ho C M. Sensors and Actuators A: Physical, 1999, 73(1 ~ 2): 184 ~ 191
- 8 Barie N, Rapp M, Siquist H, Ache H J. Biosensors and Bioelectronics, 1998, 13(7 ~ 8): 855 ~ 860
- 9 Lahann J, Klee D, Hoecker H. Macromol Rapid Commun., 1998, 19(9): 441 ~ 444
- 10 Lahann J, Langer R. Macromol Rapid Commun, 2001, 22(12): 968 ~ 971
- 11 Pu Hongting (浦鸿汀), Sun Xiarong (孙霞容). J Functional Materials (功能材料), 2004, 35(Suppl): 1756 ~ 1760
- 12 Waters J F, Sutter J K, Meador M A. J Polym Sci, Part A-1, 1991, 29: 1917 ~ 1924

- 13 Miyatake K, Asano N, Watanabe M. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2003, 41: 3901 ~ 3906
- 14 Jiang Lijun(姜利军), Chen Xiang(陈翔), Wang Xuhong(王旭洪), Xu Liqiang(徐立强). *J Functional Materials(功能材料)*, 2000, 31(Suppl): 74 ~ 78
- 15 Yang G R, Ganguli S, Karcz J, Gill W N, Liu T M. *J Crystal Growth*, 1998, 183(3): 385 ~ 390
- 16 Zhu Chengshen(朱诚身). *Polymer Characterization(聚合物结构分析)*. Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2004. 220 ~ 225

CHEMICAL VAPOR DEPOSITION POLYMERIZATION AND PROPERTIES OF POLY(CARBOXYL-*p*-XYLYLENE-*co-p*-XYLYLENE)

PU Hongting, SUN Xiarong

(Institute of Functional Polymer Materials, School of Materials Science & Engineering, Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract Poly(*p*-xylylene)(PPX) prepared by chemical vapor deposition (CVD) polymerization shows promising features like absolute conformation to substrate topology, pinhole-free coverage even in ultrathin films, the ability to penetrate and cover complex geometries, and extraordinarily high chemical inertness and purity compared to common polymer coatings. However, the exploitation of [2.2] paracyclophanes for generating functionalized surfaces is interesting. The functional groups may be useful for further modifications. Poly(carboxyl-*p*-xylylene-*co-p*-xylylene) (PPX-carb) was prepared by CVD polymerization in present work. The chemical structure of the resulted polymer was confirmed by FTIR and elemental analysis. It is indicated that PPX-carb membrane has good solvent resistant and high chemical oxidation resistant. Thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), and dynamic mechanical analysis (DMA) were used to study the thermal properties of PPX-carb membranes. It is found that the initial degradation temperature and T_g of PPX-carb membranes are reduced with the introduction of carboxyl group as side groups, while the degradation temperature of the main chain of PPX-carb is higher than that of PPX. With the introduction of carboxyl, the polymer becomes amorphous, and the softness as well as the dynamic mechanical damping properties of PPX-carb are improved. The hydrophilicity and vapor permeability of PPX-carb membranes are also improved.

Key words Chemical vapor deposition polymerization, Poly(*p*-xylylene), Carboxyl, Hydrophilic, Vapor permeability