

·研究简报·

一种主链含光敏基团聚酰亚胺的合成与表征^{*}

郭妙才 王晓工^{**}

(清华大学化工系高分子研究所 教育部先进材料重点实验室 北京 100084)

摘 要 通过 4,4'-二羟基查尔酮与 1,2,4-苯三酸酐酰氯反应,得到了一种新型的主链含查尔酮的二酐单体,通过二酐和 2,2-双(3-(4-氨基-4'-羟基苯基)六氟丙烷)缩聚并高温亚胺化,得到了一种新型的主链含查尔酮,侧链含羟基的光敏聚酰亚胺,并通过¹H-NMR、FTIR、GPC 及热分析表征了得到的聚酰亚胺的结构和热性能.这种聚酰亚胺在极性溶剂中具有较好的溶解性,并具有较高的热稳定性,在紫外光照射下,能进行[2+2]的环加成反应.

关键词 聚酰亚胺, 查尔酮, 合成, 光交联

聚酰亚胺(polyimide, PI)具有高热稳定性、高电阻系数、高击穿电压及较低的介电常数等优异性能,被广泛应用于电子、空间、航天、包装及膜技术等领域^[1,2].在电子领域,聚酰亚胺常用作集成电路的封装保护和绝缘材料(ICs)及电子多层封装薄膜.

和其他聚酰亚胺相比,光敏的聚酰亚胺作为一种可光刻材料具有一些特殊的优点.对于一般的湿法、干法处理制备 PI 膜图案,光敏 PI 需要的步骤更少^[3].光敏聚酰亚胺在用作液晶光定向层材料上也有研究报道.这种利用光制备定向层的方法可避免传统摩擦法生产过程中的静电、灰尘等影响显示器质量的因素^[4~7],被认为是一种干净的液晶显示器生产方法^[8].

烯炔类可光交联光敏基团很多,如可进行[2+2]光环化二聚的肉桂酸^[4,5,7]、香豆素和查尔酮^[9~11]等芳香烯酮类化合物及其衍生物,可进行紫外光聚合的丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯及其衍生物^[12,13]等.查尔酮衍生物为一类可以进行[2+2]光环化二聚的化合物,主链含查尔酮基团的聚酰亚胺的研究已有报道,但合成方法都是基于由含查尔酮二胺和六氟二酐(6FDA)得到的共聚物^[9~11].

本文报道一种新型的含查尔酮基团的二酐单体的合成,并通过和二酐单体共聚得到一种可溶性的侧链含羟基主链含查尔酮基团的聚酰亚胺,并对其结构、溶解性能、热性能、光反应特性进行

了研究.

1 含查尔酮基团的二酐单体的合成

1,2,4-苯三酸酐购自 Tokyo KASEI 化学公司. 2,2-双(3-(4-氨基-4'-羟基苯基)-六氟丙烷)购自北京百灵威化学公司. 无水吡啶、无水 DMAc、无水 THF 等试剂通过常规方法提纯得到,其他试剂,则在购买后直接使用.

含查尔酮的二酐单体的制备是先合成含查尔酮基团的二醇,再由二醇与 4-氯甲酰基邻苯二甲酸酐反应得到(图 1).

1.1 4,4'-二羟基查尔酮(1)的合成 将 12.2 g (0.1 mol) 4-羟基苯甲醛、13.6 g (0.1 mol) 4-羟基苯乙酮、40 mL 吡啶混合在一起置于一个 100 mL 的圆底烧瓶中,混合物在搅拌下加热到 80℃ 反应 24 h. 反应结束后,将烧瓶中的深红色黏稠溶液倒入 1000 mL 水中,加入足够的 1 mol/L 稀盐酸调节到 pH 低于 1,放置 12 h. 收集初产品并用乙醇和水的混合溶液(V/V = 1:10)重结晶,得到浅黄色固体. 产率为 50%. ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, δ): 10.32 (s, 1H, -OH), 10.03 (s, 1H, -OH), 8.04 ~ 8.03 (d, 2H, ArH), 7.71 (d, 2H, ArH), 7.70 (d, 1H, -Ar-CH=CH-), 7.68 (d, 1H, -Ar-CH=CH-), 6.89 ~ 6.88 (d, 2H, ArH), 6.84 (d, 2H, ArH).

1.2 4-氯甲酰基邻苯二甲酸酐(3)的合成 取 1,2,4-苯三酸酐 38.4 g (0.2 mol) 和 50 mL 二氯亚砷混合加入至一个 250 mL 的圆底烧瓶中,将混合物加热至回流(约 75℃)并搅拌 12 h. 反应结束后,多

^{*} 2008-04-28 收稿,2008-05-20 修稿 国家高技术研究发展计划(863 计划,项目号 2007AA03Z409);^{**} 通讯联系人,E-mail:

wxg-dce@mail.tsinghua.edu.cn

余二氯亚砷通过减压蒸馏除去,随后再用 50 mL 石油醚分 3 次带除多余的二氯亚砷,残留液体置于真空干燥器中冷却后得到白色固体. 产率 98%. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, δ): 8.48 ~ 8.45 (m, 1H, ArH), 8.39 (s, 1H, ArH), 8.20 ~ 8.18 (d, 1H, ArH).

1.3 4,4'-二羟基查尔酮(2)的合成 取 4,4'-二羟基查尔酮 4.8 g (0.02 mol)、2-氯乙醇 4.83 g (0.06 mol)、无水 K_2CO_3 8.3 g (0.06 mol)、KI 约 1 g 和 30 mL DMF 混合在一起加入至一个 100 mL 圆底烧瓶中,混合物在 90 ~ 100°C 下搅拌反应 12 h. 反应结束后,反应混合物倒入至 200 mL 水中,得到浅黄色沉淀,收集沉淀并在乙醇中重结晶纯化. 产率为 85%. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, δ): 8.60 ~ 8.56 (d, 2H, ArH), 8.24 ~ 8.19 (d, 1H, Ar-CH=), 8.21 ~ 8.17 (d, 2H, Ar(H)), 8.19 ~ 8.16 (d, 1H, O=C-CH=), 7.53 ~ 7.49 (d, 2H, Ar-H), 7.48 ~ 7.44 (d, 2H, ArH), 4.62 ~ 4.55 (m, 4H, Ar-O-CH₂-), 4.55 ~ 4.36 (m, 2H, -OH), 4.36 ~ 4.32 (m, 4H, Ar-O-CH₂-C-).

1.4 含查尔酮基团的二酐(4)的合成 将 5.05

g (0.024 mol) 4-氯甲酰基邻苯二甲酸酐溶于 20 mL 干燥的 THF 中,再加入 1.9 mL (0.024 mol) 的无水吡啶,置于冰浴中搅拌. 取 2.4 g (0.1 mol) 4,4'-二羟基查尔酮溶于 20 mL 干燥的 THF 中,逐滴加入至酰氯溶液中,滴完后继续保持在室温下搅拌 24 h. 反应结束后,过滤,收集沉淀并用干燥 THF 洗涤数次,烘干,在乙酸酐中重结晶两次得到黄色粉末状固体. 产率 68%. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, δ): 8.50 ~ 8.47 (d, 2H, ArH), 8.42 (s, 2H, ArH), 8.23 ~ 8.20 (d, 2H, ArH), 8.17 ~ 8.14 (d, 2H, ArH), 7.87 ~ 7.84 (d, 2H, ArH), 7.85 ~ 7.80 (d, 1H, Ar-CH=C-), 7.70 ~ 7.65 (d, 1H, O=C-CH=C-), 7.17 ~ 7.14 (d, 2H, ArH), 7.11 ~ 7.08 (d, 2H, Ar-H), 4.73 ~ 4.71 (s, 4H, O=C-O-CH₂-C-), 4.54 ~ 4.48 (d, 4H, Ar-O-CH₂-C-). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3074, 3037 (苯环, ArH), 2954, 1466 (-CH₂-), 1851, 1782, 1719 (环酐), 1718 (芳香酯基, -C=O), 1655 (α , β -不饱和酮, -C=O), 1601, 1574, 1510, 1425 (苯环).

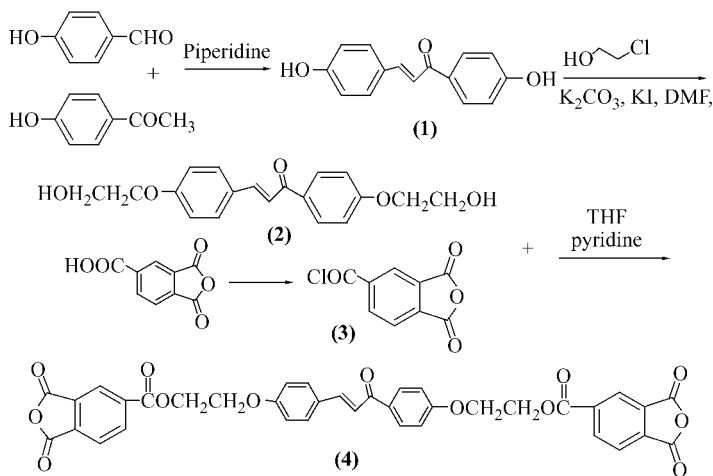


Fig. 1 Synthetic scheme of the photosensitive dianhydride monomer

2 光敏聚酰亚胺的合成

光敏聚酰亚胺的合成先通过上述得到的光敏二酐和 2,2-双(3'-氨基-4'-羟基苯基)六氟丙烷缩合得到聚酰胺酸,然后利用高温亚胺化的方法得到. 利用含三氟甲基的二胺作为聚合单体,可以大幅度增加 PI 的溶解性. 其结构式和合成路线见图 2.

第一步先得到带有查尔酮基团的聚酰胺酸. 取 2,2-双(3'-氨基-4'-羟基苯基)六氟丙烷 0.3663 g (0.001 mol),溶于 2.8 mL 的干燥 DMAc 中并置

于冰浴中搅拌,准确称取 0.677 g (0.001 mol) 的上述合成之二酐单体,在不断搅拌下缓慢加入到二胺溶液中,随着反应进行,溶液黏度很快增大,在避光下进行 12 h.

第二步采用了高温亚胺化的方法,将 0.32 g 无水吡啶 (0.004 mol) 加入到聚酰胺酸的 DMAc 溶液中并搅拌 0.5 h,然后取 1.6 g 甲苯加入到溶液中,将反应混合物在氮气保护和不断搅拌的情况下于 165°C 下反应 6 h. 反应结束后,待冷却后将

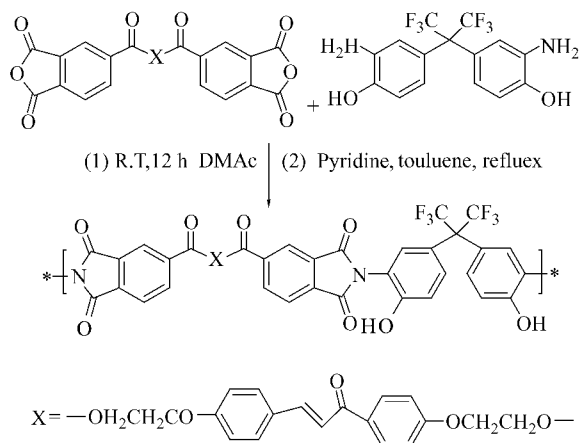


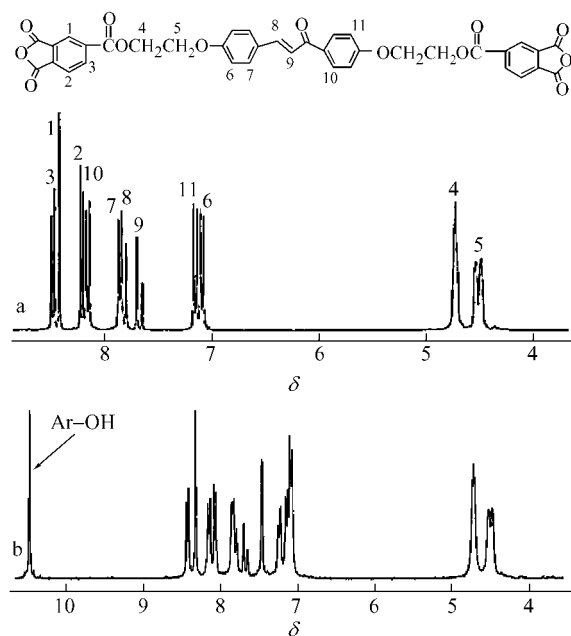
Fig. 2 Synthetic scheme of the photosensitive polyimide

反应液倒入至 200 mL 乙醇中沉淀,得到浅黄色固体,将固体溶于 DMF 再于乙醇中沉淀,反复 3 次得到纯净的产物.产率 85%. $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, δ): 10.48 (s, 2H, Ar-OH), 8.44 ~ 8.41 (d, 2H, ArH), 8.33 (s, 2H, ArH), 8.16 ~ 8.14 (d, 2H, ArH), 8.08 ~ 8.06 (d, 2H, ArH), 7.86 ~ 7.79 (t, 3H, ArH, Ar-CH=C-), 7.70 ~ 7.65 (d, 1H, -C=CH-C=O), 7.46 (s, 2H, ArH), 7.25 ~ 7.22 (d, 2H, ArH), 7.16 ~ 7.13 (d, 2H, ArH), 7.10 ~ 7.07 (d, 4H, ArH), 4.72 (s, 4H, O=C-O-CH₂-C-), 4.58 ~ 4.48 (d, 4H, Ar-O-CH₂-C-). FTIR (KBr, cm^{-1}): 3361 (-OH), 3074 (苯环, -C=C-H), 2960, 2887 (-CH₂-), 1786, 1728, 1379, 731 (酰亚胺环, 芳香酸酯基), 1655 (α, β -不饱和酮, -C=O), 1601, 1574, 1510, 1425 (苯环). $M_n = 27310$, $M_w = 42380$, $M_w/M_n = 1.55$.

3 结构表征

各种化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱峰由 JEOL JNM-ECA600 核磁共振仪测试得到,图 3 为二酐单体和 PI 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱峰,经过缩合和亚胺化后,含有环酐的苯环上的氢原子(图 3a 的氢 1,2,3)的峰 $\delta = 8.42, 8.50 \sim 8.47$ 和 $8.23 \sim 8.20$ 不同程度地向高场移动并且略微变宽,表明酰亚胺环的形成.图 3 (b)为相应聚酰亚胺的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图, $\delta = 10.48$ 处出现吸收峰表明酚羟基的存在,但在更低场没有羧基的质子峰,说明亚胺化完全.所有的谱峰都和 PI 的结构式很好的对应.

FTIR 谱峰通过将待测化合物制成 KBr 盐片后,再由 Nicolet 560-IR 分光光度计测试得到.图 4 为得到的二酐和 PI 的 FTIR 谱图,对于图 4 (a),

Fig. 3 $^1\text{H-NMR}$ spectra of Photosensitive dianhydride (a) and Polyimide (b)

$3037, 2954 \text{ cm}^{-1}$ 分别为苯环及亚甲基的 C-H 伸缩振动吸收峰, $1851, 1782, 719 \text{ cm}^{-1}$ 的峰分别为环酐的吸收峰, 1718 cm^{-1} 的吸收峰对应于酯键 C=O 伸缩振动的吸收峰, 1655 cm^{-1} 的吸收峰则对应于 α, β -不饱和酮(查尔酮)的 C=O 伸缩振动的吸收峰,而 PI 的 FTIR 谱图, 1851 cm^{-1} 处对应于酐的吸收峰消失, $1786, 1728, 1379$ 和 731 cm^{-1} 处的吸收峰则表明了酰亚胺环的形成, 1655 cm^{-1} 为 α, β -不饱和酮(查尔酮)的 C=O 伸缩振动的吸收峰, 3361 cm^{-1} 处的吸收峰表明 PI 链中含有羟基等活泼氢.

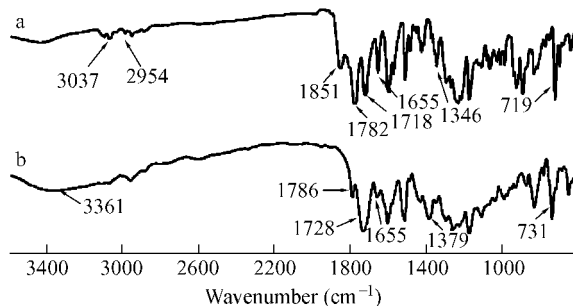


Fig. 4 FTIR spectra of photosensitive dianhydride (a) and polyimide (b)

4 热性能及溶解性能

PI 的溶解性能和热性能是重要的指标,合成的光敏 PI 在各种强极性非质子溶剂如 DMF、NMP 等中具有很好的溶解性,在极性相对较低的 THF

中也具有较好的溶解性,但在极性更低的氯仿和甲苯或者质子性溶剂中如乙醇中则不能溶解.

聚酰亚胺的热性能由 TA DSC 2910 和 TGA 2950 测试得到.测定在氮气氛围下进行,升温速率为 10 K/min. T_g 由 DSC 曲线的下降切线点得到,图 5 给出了 DSC 曲线,可以看到这种 PI 是一种典型的无定形聚合物, T_g 为 207℃,其 TGA 曲线在取切线点、质量损失 2.5% 和 5% 点得到的热分解温度 (T_d s) 分别为 392℃、382℃ 和 400℃.

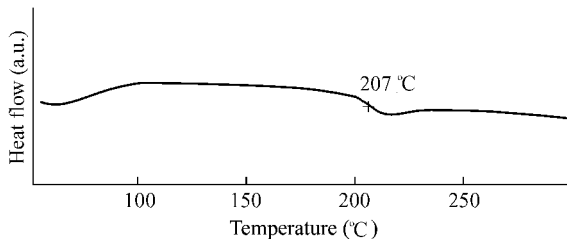


Fig. 5 DSC thermogram of the polyimide from the first heating scan with the scan rate of 10 K/min

5 光敏性

利用紫外光辐照前后的紫外-可见光谱来表征合成聚合物的光敏性.测定样品采用旋涂在石英片上的聚合物膜.紫外光由高压汞灯得到,在 365 nm 处强度为 55 mW/cm².光照时,UV 光垂直于膜表面入射,通过控制光照时间来控制曝光能量.紫外-可见光谱(UV-vis)采用 Perkin Elmer Lambda Bio-40 分光光度计.

图 6 给出了 PI 在 UV 光照前和不同能量的紫外光照射后的 UV-vis 吸收谱图,最大吸收峰 (λ_{max}) 为 342 nm,相对于查尔酮基团(310 ~ 320 nm)的吸收有较大红移,这是由于分子内的强共轭作用造成.可以看到在紫外光照射下,342 nm 处的查尔酮基团的吸收峰随着曝光时间的增加不断降低,265 nm 处的吸收逐渐增大表明了环加成

产物的不断生成.在经过 20 J/cm² 能量的 UV 光照后,342 nm 处的吸收峰即几乎消失,并且光照后聚合物膜不再溶于 DMF、NMP 等极性溶剂,说明光敏 PI 在紫外光照射下可以进行 [2 + 2] 光环化交联反应.

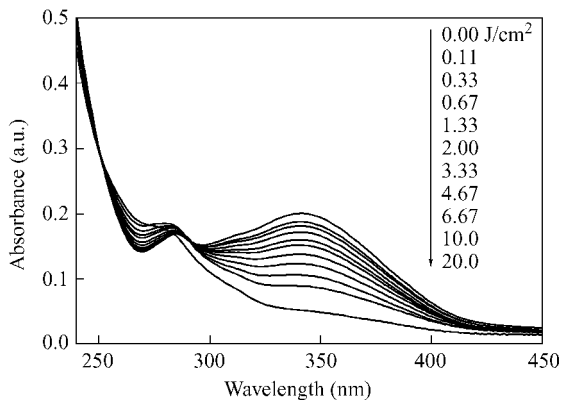


Fig. 6 Change of the absorption spectra of the polyimide films during the course of irradiation with UV light

含羟基的可溶性聚酰亚胺由于容易通过酯化和醚化进行进一步的官能团修饰,可广泛用作各种材料的中间预聚物.比如可以接枝不同官能化度和不同类型的感光基团^[14~16],接枝生色团作为非线性光学材料^[17]等.羟基和玻璃等表面有较强的黏附性.因此,本文报道所合成的侧链带有大量羟基的主链含可光交联查尔酮基团的聚酰亚胺,可以赋予这类材料更多的可应用可能性.

6 结论

合成了一种新型的含查尔酮基团的二酐单体,并通过二酐单体和含羟基的二胺共聚得到一种含羟基的可溶性光敏聚酰亚胺.这种聚酰亚胺在极性有机溶剂里具有较好的溶解性,并具有较高的热稳定性.在紫外光照射下,光敏聚酰亚胺能进行环加成反应.

REFERENCES

- 1 Meador M A. Annual Rev Mater Sci, 1998, 28: 599 ~ 630
- 2 Hergenrother P M. High Perform Polymers, 2003, 15: 3 ~ 45
- 3 Yang S Y, Park C E, Jung M S. Polymer, 2003, 44: 3243 ~ 3249
- 4 Schadt M, Schmitt K, Kozinkov V, Chigrinov V. Jpn J Appl Phys, 1992, 31: 2155 ~ 2164
- 5 Ichimura K. Chem Rev, 2000, 100: 1847 ~ 1873
- 6 He Yaning (和亚宁), Liu Bin (刘斌), Ren Hongfeng (任鸿峰), Wang Xiaogong (王晓工). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2006, (7): 908 ~ 911
- 7 Yu Haifeng (于海峰), Jang Minsok (张民锡), Lian Yanqing (连彦青), Wang Xiaogong (王晓工), Liu Deshan (刘德山). Acta Polymerica Sinica (高

分子学报), 2004, (1) 22 ~ 26

- 8 Shannon P J, Gibbons W M, Sun S T. *Nature*, 1994, 368 532 ~ 533
- 9 Feng K, Tsushima M, Matsumoto T, Kurosaki T. *J Polym Sci Part A*, 1998, 36 685 ~ 693
- 10 Mihara T, Nakao Y, Koide N. *Polymer J*, 2005, 36 899 ~ 908
- 11 Tunell H, Selo M, Skarp K, Hiborn J. *Polymer J*, 2006, 38 716 ~ 723
- 12 Lam J W Y, Tang B Z. *Acc Chem Res*, 2005, 38 745 ~ 754
- 13 Yuan W Z, Qin A, Lam J W Y, Sun J Z, Dong Y Z, Häussler M, Liu J Z, Xu H P, Zheng Q, Tang B Z. *Macromolecules*, 2007, 40 3159 ~ 3166
- 14 Kim H T, Lee J W, Sung S J, Park J K. *Liquid Crystal*, 2000, 27 1343 ~ 1356
- 15 Lee S W, Chang T, Ree M. *Macromol Rapid Commun*, 2001, 22 941 ~ 947
- 16 Hahn S G, Lee T J, Ree M. *Adv Func Mater*, 2007, 17 1359 ~ 1370
- 17 Chen T A, Jen A K Y, Cai Y. *J Am Chem Soc*, 1995, 117 7295 ~ 7296

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYIMIDE WITH MAIN-CHAIN PHOTSENSITIVE GROUPS AND HYDROXYL SIDE-GROUPS

GUO Miaocai, WANG Xiaogong

(*Department of Chemical Engineering, Laboratory of Advanced Materials, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract A polyimide containing main-chain chalcone groups and hydroxyl side-groups was synthesized. In the synthesis, 1, 3-dioxoisobenzofuran-5-carbonyl chloride was obtained by the reaction between 1, 2, 4-benzenetricarboxylic anhydride and SOCl_2 . 1, 3-Bis(4-(2-hydroxyethyl) phenyl) prop-2-en-1-one was synthesized by the nucleophilic substitution reaction between 2-chloroethanol and 1, 3-bis(4-hydroxyphenyl)-prop-2-en-1-one, which was synthesized from the Claisen-Schmidt condensation of 4-hydroxybenzaldehyde and 1-(4-hydroxyphenyl) ethanone. The new dianhydride monomer containing chalcone group was prepared by reactions between 1, 3-dioxoisobenzofuran-5-carbonyl chloride and 1, 3-bis(4-(2-hydroxyethyl) phenyl) prop-2-en-1-one. The polyimide was obtained by polycondensation of the dianhydride monomer with 2, 2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl) hexafluoropropane and subsequent thermo imidization. The chemical structure and properties of the polyimide were characterized by $^1\text{H-NMR}$, FTIR, GPC and thermal analysis. The number average molecular weight (M_n) of the polyimide is 27310 with a polydispersity index of 1.55. The glass transition temperature (T_g) of the polyimide is 207°C obtained from the DSC thermogram. The thermal degradation temperature (T_d) is 382°C measured at the point with a weight lost of 2.5% from the thermogravimetric curve. The polymer shows good solubility in aprotic polar organic solvents such as DMF, DMAc and THF. The polyimide has an absorption maximum at 342 nm due to the chalcone group. Upon the UV light irradiation, the polyimide can undergo sensitive [2 + 2] photocycloaddition reaction. After UV light irradiation with the dose of 20 J/cm², the absorbance band at 342 nm disappears completely, and the film is insoluble in DMF. The polyimide synthesized in this work can be expected for applications as photoimagable materials and others.

Keywords Polyimide, Chalcone, Synthesis, Photocrosslinkable