

引入三氟甲基侧基对对苯醚型聚酰亚胺薄膜 吸水性及水蒸汽透过性的影响

韩宝春 吴作林 张春华 朱丹阳 丁孟贤 杨正华*

(中国科学院长春应用化学研究所, 高分子复合材料工程中心 长春 130022)

摘 要 合成了3种含三氟甲基的芳香二胺,进而与3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA)缩聚,得到3种对苯醚型含氟聚酰亚胺薄膜,并由4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-ODA)与BPDA缩聚得到聚酰亚胺薄膜。对4种聚酰亚胺薄膜的水蒸汽透过率、吸水性和热学性能的测试结果表明,其中聚合物PI-1(2,2'-BTF-4,4'-BADE + BPDA;BTF:双三氟甲基;BADE:二氨基二苯醚)的水蒸汽透过率为 $7.70 \text{ g}/(\text{h}\cdot\text{m}^2)$,吸水率为0.67%,玻璃化转变温度为 259.74°C ,质量损失5%的温度为 521.40°C ,具有良好的水蒸汽透过性和低吸水性。

关键词 聚酰亚胺,三氟甲基,合成,水蒸汽透过率,吸水性

中图分类号:O633

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)05-0523-05

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20282

聚酰亚胺(PAA)具有耐高低温和优良的机械性能、介电性能,作为层间绝缘和钝化材料广泛应用于电子工业领域^[1-2]。而且聚酰亚胺(如杜邦的Kapton)的吸湿率和介电常数随湿度有明显变化^[3],因此可作为电容型湿敏传感器^[4-5]中的绝缘层。但若该绝缘层的吸水率过高,则易造成器件故障,还经常引起线性漂移,影响测量精度。作为绝缘层的聚酰亚胺薄膜的水蒸汽透过性也是湿敏传感器的一个重要参数,如果薄膜的水蒸汽透过性较高,薄膜与环境湿度达到平衡的时间短,传感器的灵敏度就高,迟滞效应低。在聚酰亚胺中引入疏水的含氟基团可以有效降低材料的吸湿率和增加对水蒸汽的透过性^[6]。目前未发现更多文献报道该类研究,本文通过在二苯醚二胺中引入1个或2个三氟甲基合成了3种不同结构的含三氟甲基的二胺单体,并与3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA)缩聚合成了3种不同结构的含氟聚酰亚胺,研究了三氟甲基的数量和在二苯醚上不同的取代位置对聚酰亚胺薄膜吸水性和水蒸汽透过率的影响,以拓展对苯醚型聚酰亚胺薄膜在传感器中的应用范围。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

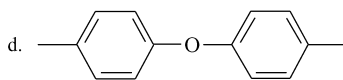
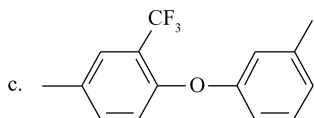
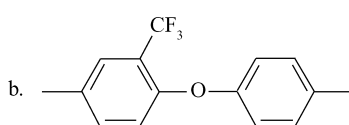
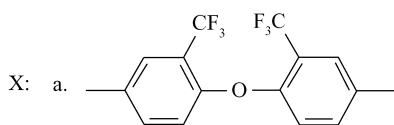
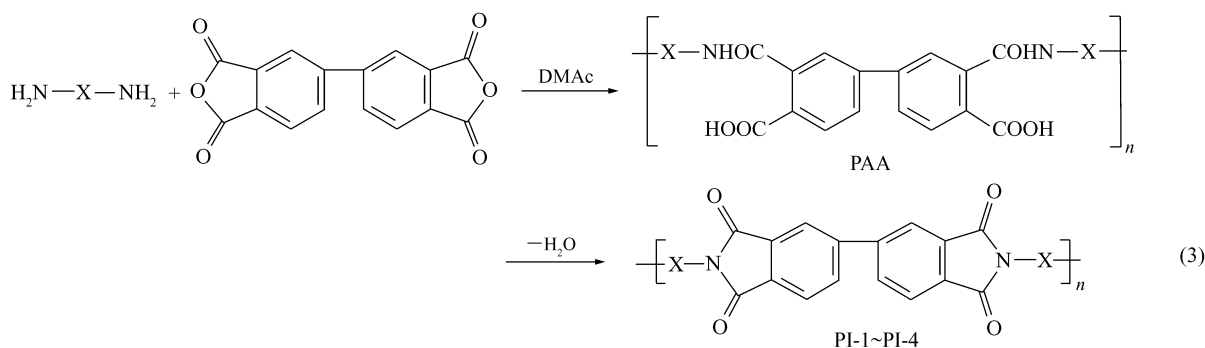
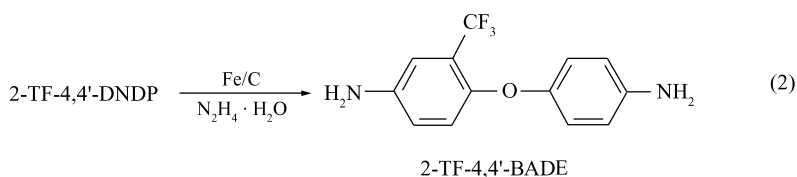
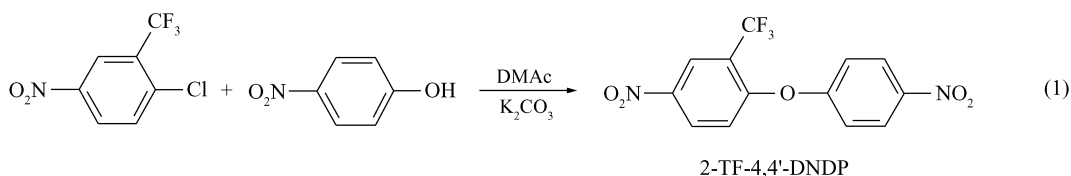
Bruker Advance300型超导核磁共振波谱仪(^1H NMR,瑞士Bruker公司),溶剂为 CDCl_3 ;TGA-2型热失重分析仪(美国Perkin-Elmer公司), N_2 气吹样,流速 $60 \text{ mL}/\text{min}$,升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,测试温度范围: $30\sim 300^\circ\text{C}$;W3/030型水蒸汽透过率测试仪(济南兰光机电技术有限公司),空气氛围, 38°C 恒温;DMTA-V型动态力学分析仪(美国,Rheometric Scientific公司);乌氏粘度计, 30°C 恒温,间甲酚为溶剂。

N,N -二乙基乙酰胺(DMAc),分析纯,使用前用 P_2O_5 干燥后减压蒸馏;3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA),纯度 $\geq 99\%$,真空升华;乙二醇单甲醚,纯度 $\geq 99\%$;对硝基苯酚,纯度 $\geq 99\%$;间硝基苯酚,纯度 $\geq 99\%$;活性炭;六水合三氯化铁,纯度 $\geq 99\%$;2-氯-5硝基三氟甲苯,纯度 $\geq 99\%$;50%水合肼,分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 2-三氟甲基-4,4'-二硝基二苯醚的合成 在三口烧瓶中将 22.55 g(0.1 mol)2-氯-5 硝基三氟甲苯和 13.91 g(0.1 mol) 对硝基苯酚溶于 260 mL DMAc 中,加入 6.9 g(0.05 mol) 干燥的碳酸钾,在 120 ℃ 下磁力搅拌 5 h,将产物在水中析出, G3 砂芯漏斗过滤,真空 80 ℃ 干燥后用乙醇重结晶,再真空干燥,得 31.45 g 产物 2-三氟甲基-4,4'-二硝基二苯醚(2-TF-4,4'-DNBP),熔点 77 ~ 80 ℃,收率 95.8%。以同样的方法合成得到 2-三氟甲基-3,4'-二硝基二苯醚(2-TF-3,4'-DNBP) 和 2,2'-二(三氟甲基)-4,4'-二硝基二苯醚(2,2'-BTF-4,4'-DNBP),其熔点分别为 102 ~ 104 ℃ 和 140 ~ 141 ℃,收率分别为 78.9% 和 94.1%。其反应过程如式(1)所示。

1.2.2 2-三氟甲基-4,4'-二氨基二苯醚(2-TF-4,4'-BADE)的合成 将 0.1 g 六水合三氯化铁、1 g 活性炭、10 g 2,2'-二(三氟甲基)-4,4'-二硝基二苯醚加入到三口烧瓶内,加入 60 mL 乙二醇单甲醚,磁力搅拌,置 80 ℃ 油浴中,待固体溶解后慢慢滴加 9.1 g 水合肼(水合肼含量为 50%),并将油温升至 120 ℃,反应 6 h,立刻用 G4 漏斗抽滤掉活性炭,将液体倒入单口烧瓶中,40 ℃ 减压蒸馏,将乙二醇单甲醚蒸出,然后冷却至室温,加入适量去离子水,析出产物,用 G3 漏斗抽滤后干燥,加入适量无水乙醇重结晶,再真空干燥得产物 2-三氟甲基-4,4'-二氨基二苯醚(2-TF-4,4'-BADE)。熔点 104 ~ 106 ℃,产率 96.2%。以同样的方法合成 2-三氟甲基-3,4'-二氨基二苯醚(2-TF-3,4'-BADE) 和 2,2'-二(三氟甲基)-4,4'-二氨基二苯醚(2,2'-BTF-4,4'-BADE),熔点分别为 54 ~ 56 ℃ 和 119 ~ 121 ℃,产率分别为 86.9% 和 95.4%。其反应过程如式(2)所示。



1.2.3 聚合物的合成 将摩尔比为 1:1 的二胺和二酐加入反应器内,固液质量比为 1:4,二胺和芳香二酐在 DMAc 中先形成 PAA,再经 270 ℃脱水成环得 4 种聚酰亚胺薄膜。其反应过程如式(3)所示。

1.2.4 薄膜的制备 将二胺与二酐缩聚得到的 PAA 均匀涂在长 50 cm、宽 30 cm、厚度 0.3 cm 干燥洁净的玻璃板上,然后将其放在透明加热箱的水平台上,80 ℃恒温 4 h 至 DMAc 完全挥发,再将玻璃板转移到 120 ℃烘箱中加热 30 min,逐步升温至 270 ℃加热 30 min,慢慢降至室温,将玻璃板浸入沸水中,待薄膜完全脱离后清洗晾干,获得 PI 薄膜。

1.2.5 吸水性测试方法 在 PI 薄膜厚度均匀处分别剪取 2 cm×2 cm 样品,浸入去离子水中 120 h,用滤纸除去薄膜表面的水分,由热失重分析仪测定其吸水率,如图 1 所示。

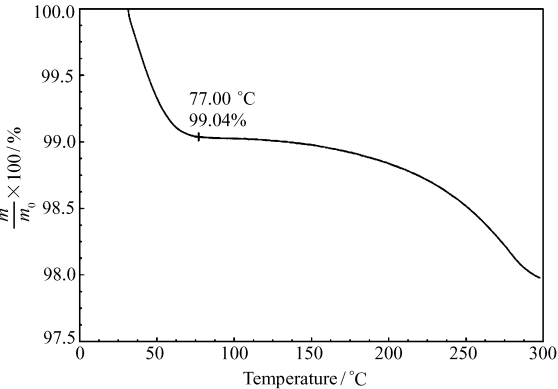


图1 2-TF-4,4'-BADE + BPDA 的 TGA 曲线

Fig.1 TGA curve of 2-TF-4,4'-BADE + BPDA

2 结果与讨论

2.1 单体的¹H NMR 分析

表 1 列出了合成得到的二胺的¹H NMR 数据,表 1 数据表明,所得到的是目标产物。

表 1 二胺的¹H NMR 数据
Table 1 ¹H NMR data of diamines

Diamine	¹ H NMR,δ
2-TF-4,4'-BADE	6.66 ~ 6.69 (d,2H) ,6.76 (s,2H) ,6.82 ~ 6.84 (d,2H) ,6.95 (s,2H) ,3.69 (s,2H)
2-TF-3,4'-BADE	6.63 ~ 6.73 (d,2H) ,6.87 ~ 6.93 (s,2H) ,7.23 ~ 7.31 (d,2H) ,3.63 (s,2H)
2,2'-BTF-4,4'-BADE	6.70 ~ 6.73 (d,2H) ,6.96 ~ 6.97 (s,2H) ,6.74 ~ 6.78 (d,2H) ,3.71 (s,2H)

2.2 PI 的水蒸汽透过性以及吸水性能

产物 PI 的水蒸汽透过性数据列于表 2。从表 2 可见,其水蒸汽透过率系数在 1.02 ~ 7.70 g/(h·m²) 之间,其中含 2 个三氟甲基且结构对称的二胺单体与 BPDA 缩聚得到的 PI 的水蒸汽透过性最好,这是因为体积大的 CF₃降低了大分子的堆积密度,同时对称结构使堆积密度更为均匀,降低了聚酰亚胺薄膜的结晶性,从而使水蒸汽透过性提高。

表 2 PI 的水蒸气透过率系数及其吸水性能
Table 2 Water vapor permeability coefficient and water-absorbing function of PI

PI	Water absorption/%	Water vapor permeability/(g·h ⁻¹ ·m ⁻²)
2,2'-BTF-4,4'-BADE + BPDA	0.62	7.70
2-TF-4,4'-BADE + BPDA	0.96	4.99
2-TF-3,4'-BADE + BPDA	0.67	2.23
BADE + BPDA	1.01	1.02

PI 的吸水性能测试结果列于表 2。从表 2 可以看到,二胺单体侧链上 CF₃ 数量较多的吸水性较差,这是因为 CF₃是疏水基团,降低了聚酰亚胺的电子极化度、内聚能和表面自由能。

2.3 PI 的热学性能

产物 PI 的热分析结果列于表 3。由 DMTA 测试得到 4 种 PI 的 T_g 在 239.22 ~ 274.20 ℃ 之间,图 2 为动态热机械分析曲线。从图 2 可以看出,结构较对称,含三氟甲基基团数量较少的 PI 的 T_g 较高。由 TGA (图 3)测得的 N₂ 气气氛下失重 5% 的温度均高于 513.57 ℃,且相差不大。可见含三氟甲基 PI 的耐

热性能不如相同骨架不含三氟甲基侧链的 PI,但 CF₃侧链的数量和位置对聚酰亚胺薄膜的热学性能影响不大。

表 3 聚合物的粘度和热学性质
Table 3 Inherent viscosities and thermal properties of polyamides

PI	$T_g/^{\circ}\text{C}$	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$\eta'/(\text{dL}\cdot\text{g}^{-1})$
2,2'-BTF-4,4'-BADE + BPDA	259.74	513.57	0.727
2-TF-4,4'-BADE + BPDA	274.20	521.40	1.216
2-TF-3,4'-BADE + BPDA	239.22	517.79	0.498
BADE + BPDA	271.96	533.16	0.759

T_g :determined by TGA curve; $T_{5\%}$:the temperature at 5% mass loss in nitrogen.

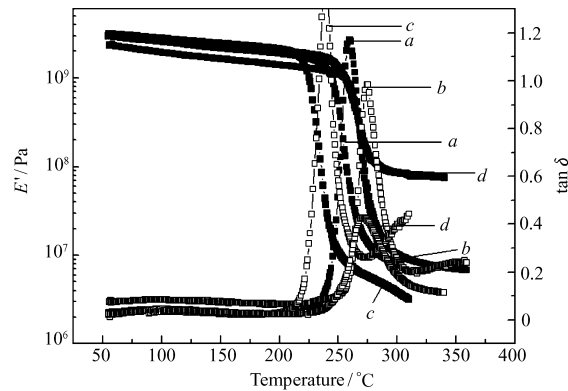


图 2 PI-1 ~ PI-4 动态热机械分析曲线
Fig. 2 DMA curves of the PI

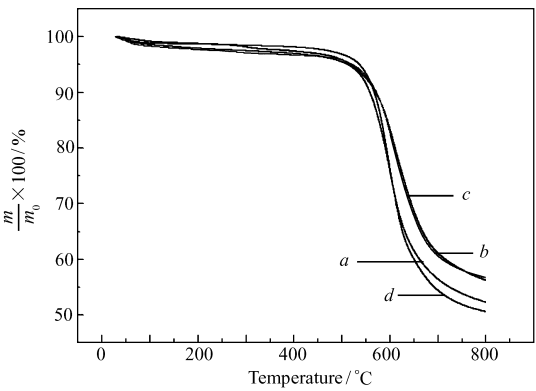


图 3 PI-1 ~ PI-4 的热失重曲线
Fig. 3 TGA curves of the PI

a. 2, 2'-BTF-4, 4'-BADE + BPDA; b. 2-TF-4, 4'-BADE + BPDA; c. 2-TF-3, 4'-BADE + BPDA; d. BADE + BPDA

3 结 论

合成了 3 种含氟二胺单体 2,2'-BTF-4,4'-BADE、2-TF-4,4'-BADE 和 2-TF-3,4'-BADE,将其与 BPDA 缩聚得到 3 种聚酰亚胺薄膜,它们比普通 PI 薄膜(BADE + BPDA)具有更好的水蒸汽透过性,但吸水性较差,耐热性能无明显差异。此项研究扩展了对苯醚型含氟聚酰亚胺薄膜在电子工业领域中的应用范围。

参 考 文 献

[1] Linde H C. Interaction of Polyamic Acids and Polyamic Esters with Copper and Substituted Polysilsesquioxane Copolymers [J]. *J Appl Polym Sci*,1992,**46**(2):353-361.

[2] Karamancheva I,Stefov V,Soptrajanov B. FTIR Spectroscopy and FTIR Microscopy of Vacuum-evaporated Polyimide Thin Films[J]. *J Vib Spectrosc*,1999,**19**(2):369-374.

[3] Mercer F W,Goodman T D. Effect of Structural Features and Humidity on the Dielectric Constant of Polyimides[J]. *High Perform Polym*,1991,**3**(4):297-310.

[4] Demisch,Ullrich. Capacitancehumidity Sensor;CN,5050434X[P],1990-06-13(US).

[5] XIE Yangui,YANG Jinci. Study on Capacitive Humidity Sensor of Polyimide Film[J]. *J Xiamen Univ*,1995,**34**(4):557-561(in Chinese).

谢延贵,杨锦赐. 电容式聚酰亚胺薄膜湿度敏感器的研究[J]. 厦门大学学报,1995,**34**(4):557-561.

[6] DING Mengxian. Polyimide:Relationship of Its Chemical Structure and Properties[M]. 1st Ed. Beijing:Science Press, 2006:302(in Chinese).

丁孟贤. 聚酰亚胺:化学、结构与性能的关系及材料[M]. 第 1 版. 北京:科学出版社,2006:302.

The Effects of Introducing Trifluoromethyl Side Groups to Diphenyl Ether-type Polyimide Films on Their Water Absorption and Water Vapor Permeability

HAN Baochun, WU Zuolin, ZHANG Chunhua, ZHU Danyang, DING Mengxian, YANG Zhenghua*

(Polymer Composites Engineering of Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract Three aromatic diamines containing fluorine were synthesized. In addition, three kinds of diphenyl ether trifluoride polyimide films were prepared by polycondensation, and the polyimide film was prepared by using 4,4'-diaminodiphenylether (BADE) with 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride (BPDA) by the same method. The water vapor permeability, water absorption and thermal properties of these four kinds of polyimide film were studied. The results show that water vapor permeability of polymer PI-1 (2,2'-BTF-4,4'-BADE + BPDA, BTF: bis (trifluoromethyl)) is $7.70 \text{ g}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$, the water absorption is 0.67%, the glass transition temperature is 259.74°C , and the temperature of mass loss of 5% is 521.40°C , the polymer has good water vapor permeability and low water absorption.

Keywords polyimides, trifluoromethyl, synthesis, water vapor permeability, water absorption

第十三届应用化学年会组委会第一轮通知

由中国化学会应用化学专业委员会主办,中国科学院长春应用化学研究所承办的“应用化学与社会和谐发展”第十三届全国应用化学年会将于2013年8月23~26日在长春召开,这是中国应用化学界学者的一次盛会。本届学术会议旨在促进应用化学的学术交流与发展。届时来自全国各地的著名科学家及青年学者将汇聚一堂,报道应用化学领域的最新研究成果,研讨应用化学领域的发展趋势、学科前沿与研究热点。热诚欢迎各高等院校、科研院(所)以及企事业单位的科研、工程技术人员和管理人员与研究生踊跃参加。

会议主题: (A)应用化学与环境友好材料; (B)应用化学与绿色储能及转换材料; (C)应用化学与社会安全; (D)应用化学与化工新材料; (E)应用化学与教育; (F)应用化学企业论谈。

征文要求: (1)符合会议主题、未公开发表的论文均可应征。(2)应征论文需提供1~2页中文摘要,同时接受英文撰写稿件。组委会聘请专家对论文进行审核,录用后,将发通知告知作者。优秀论文将推荐在《应用化学》发表。(3)应征论文请用E-mail投到《应用化学》编辑部邮箱 yyhxn@ciac.jl.cn,投稿时主题中请注明论文所属征文范围(征文领域编号)。征文请用Word文件保存以便编排收录在光盘中。版面24 cm × 16 cm(A4纸),作图尺寸8 cm × 6 cm,论文标题用小二号黑体;作者用小四号仿宋体(报告人用下划线标明),工作单位、邮编及摘要均用小五号宋体,正文均用五号宋体,采用单倍行距。(4)摘要首页脚注注明通讯作者职称、电话、E-mail和简介。

会议联系地址:长春市人民大街5625号 中国科学院长春应用化学研究所 2013年全国应用化学年会秘书组
邮编:130022 E-mail:yyhxn@ciac.jl.cn 联系人:孙智权 电话:0431-85262016 传真:0431-85262881
详情请登录 <http://www.ciac.jl.cn/yyhxn>