

芳香不对称聚酰亚胺的合成及其介电性能

唐冬雁, 梁桃, 魏菁娴, 毛义武

(哈尔滨工业大学 化学系, 150001 哈尔滨)

摘要: 通过氟烷基化及结构设计可获得具有良好热稳定性、介电常数和介电损耗较低的新颖结构的聚酰亚胺, 可望有效用于高透波涂层体系。在 Pb/C 催化下, 4-硝基氯苯与 2-氟-4-硝基苯酚反应合成硝基化合物 2-氟-4-硝基-1-(4-硝基苯氧基)苯 (FNNB), 其与水合肼反应生成二胺单体 4-(4-氨基苯氧基)-3-氟苯胺 (APFA), 进而与芳香对称二酐单体 6FDA 反应合成芳香不对称聚酰亚胺。通过红外光谱和热重-差热跟踪检测确定聚酰胺酸及其亚胺化过程; 通过红外光谱、核磁共振谱、差示扫描量热分析等表征确定聚酰亚胺的特定结构; 对聚酰亚胺流延膜采用热重-差热分析、原子力显微镜观测、紫外-可见分光光度以及介电常数(ϵ)、介电损耗($\tan \delta$)等检测。结果表明: 膜表面颗粒尺寸均匀, 平均粗糙度为 9.024 nm; 在可见光区透过率 >80%; 分解温度均超过 500 ℃; 1 MHz 和 10 MHz 时, 经 250 ℃ 固化膜的 ϵ 分别为 3.65 和 2.38, $\tan \delta$ 峰值为 0.010 7。

关键词: 芳香聚酰亚胺; 芳香二胺; 不对称结构; 氟化改性; 介电性能

中图分类号: O633.22 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2013)04-0069-05

Synthesis of aromatic asymmetric polyimide and its dielectric properties

TANG Dongyan, LIANG Tao, WE Jingxian, MAO Yiwu

(Department of Chemistry, Harbin Institute of Technology, 150001 Harbin, China)

Abstract: Novel polyimide with better thermostability, lower dielectric constant and constant loss were synthesized by fluorinated modification and molecular structural design and predicted as coatings with highly electromagnetic wave permeability. 4-(4-aminophenoxy)-3-fluoroaniline (APFA) was obtained by 2-fluoro-4-nitrophenol and 4-nitrochlorobenzene, then the formed 2-fluoro-4-nitro-1-(4-nitrophenoxy) benzene (FNNB) was transferred by catalytic reduction with hydrazine hydrate and catalyst of Pd/C. The asymmetric fluorinated was synthesized with 6FDA in DMAc solution by imidization of polyamic acid. Asymmetric polyimide exhibited excellent thermal stability with the decomposition temperature and the glass transition temperature of 502.50 and 251.60 ℃. The residual weight (R_w) at 700 ℃ was 49.86%. AFM images of polyimide film showed that the grain sizes were in narrow ranges with evenly surface and mean roughness of 9.024 nm. The UV-Vis absorption edge was at 357 nm and the transparency at 450 nm was higher than 80%. The dielectric constant was 3.65 at 1 MHz and 2.38 at 10 MHz, and the maximum dielectric loss was 0.010 7.

Key words: aromatic polyimide; aromatic diamine; asymmetric structures; fluorinated modification; dielectric properties

高灵敏、长期稳定和宽测湿范围的湿敏传感器及湿度检测装置的研制一直是研究的热点^[1]。湿敏传感器的核心是湿敏材料, 迄今, 多类材料引入到湿敏材料的研究领域^[2-3], 有代表性的是离

子型湿敏材料^[4]、半导体类湿敏材料^[5-6]、陶瓷基多孔金属氧化物湿敏材料^[7-8]以及高分子湿敏材料^[9-10]。其中高分子湿敏材料制成的湿敏传感器因综合性能优异而被广泛研究。自 1982 年起, 聚酰亚胺及聚酰亚胺的改性材料应用于高分子湿敏材料领域, 并逐渐成为主导^[11-12]。聚酰亚胺, 尤其是芳香型聚酰亚胺具有优异的热稳定性、良好的化学稳定性和机械强度以及较低的介电常数。但

收稿日期: 2012-04-08。
基金项目: 国家自然科学基金面上项目(50675045)。
作者简介: 唐冬雁(1968—), 女, 教授, 博士生导师。
通信作者: 唐冬雁, dytang@hit.edu.cn。

刚硬的骨架和较强分子链间的相互作用,使其具有高的熔点或软化温度,且在多数有机溶剂中的溶解性差,较低的粘结性也会造成其加工困难,作为湿敏材料由于其易吸水、易水解而在高湿环境发生溶胀、水分子凝聚等问题影响其对应的湿敏元件的线性和湿滞,这些都限制了其在许多前沿领域的应用。

降低极性或防止水分子凝聚可有效降低吸水率与湿滞。因此,在设计和合成用于聚合反应的新单体时,一般采用在分子链上引入结构较大的侧基、柔性的醚链、多氟烷基团、多氟烷氧基团以及引入不对称结构单元等方法,以得到性能优异的聚酰亚胺^[13-14]。有效的氟改性结构设计和功能化等可以实现聚酰亚胺低介电损耗、良好的热稳定性和高透过性能等。本研究即通过合成芳香不对称二胺单体与芳香二酐单体缩聚制备具有低介电损耗的新型聚酰亚胺。

1 实 验

1.1 主要药品

N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、芳香对称二酐单体(6FDA)、乙酸乙酯、甲苯、石油醚、丙酮均由天津博迪化工有限公司提供;4-硝基氯苯、Pd/C(质量分数10%Pd)、无水碳酸钾均由上海晶纯试剂有限公司提供;2-氟-4-硝基苯酚(质量分数98%)由辽宁阜新金鸿泰化工有限公司提供;水合肼(质量分数85%)由天津科密欧化学试剂有限公司提供。

1.2 合成方法及表征

采用威廉姆逊醚合成方法^[15],通过2-氟-4-硝基苯酚、4-硝基氯苯等在薄层色谱硅胶板上展开来确定反应时间,展开剂为乙酸乙酯和石油醚(体积比为1:4)。

向三口瓶中分别加入2-氟-4-硝基苯酚6.2840 g、4-硝基氯苯6.3204 g、无水碳酸钾6.0808 g和35 mL DMF。开动磁力搅拌,在油浴中加热至140℃。回流12 h后趁热过滤,向滤液中滴加蒸馏水(约10℃),重结晶得到淡黄色针状晶体,干燥后计算其产率为65.2%(质量分数)。向四口瓶中分别加入FNNB 5.5620 g、无水乙醇60 mL和0.2 g 10% Pd/C。搅拌并加热至80℃,在30 min内将12 mL 85%的水合肼逐滴加入反应体系中。继续搅拌下回流10 h后过滤,滤液减压蒸馏至15 mL,倒入50 mL冷水中,得到白色至浅黄色沉淀,离心并用蒸馏水冲洗3次,干燥后计算其产率为84.2%(质量分数)。向四口瓶中

通入氮气,加入APFA 4.3646 g和DMAc,待APFA溶解后,降温至10~15℃。将一定量6FDA分批加入到反应体系中,反应24 h,将所得溶液冷冻保存。分别得固体质量分数为10%、15% APFA/6FDA聚酰胺酸。将其流延成膜,置于60℃烘箱中,除去溶剂。按25℃(1 h)、60℃(2 h)、140℃(2 h)、210℃(1 h)、250℃(1 h)的程序升温方式热亚胺化,得到APFA/6FDA聚酰亚胺膜。

采用美国Nicolet Avatar360型红外光谱仪进行KBr压片或薄膜测定,波数为4000~400 cm⁻¹。采用Bruker公司AVANCE III 400 MHz核磁波谱共振仪,teramethyl(TMS)为内标,分别用CDCl₃及DMSO-d₆作为溶剂表征2-氟-4-硝基-1-(4-硝基苯氧基)苯及4-(4-氨基苯氧基)-3-氟苯胺的¹H NMR化学位移。采用美国Digital Instruments的NanoScope III扫描探针显微镜在接触模式(Contact Mode)下测试聚酰亚胺膜表面微观形貌,扫描范围5.000 μm×5.000 μm。采用美国Perkin Elmer的Diamond功率补偿型差示扫描量热仪和Pyris6热重综合热分析仪在N₂氮进行热性能测试。温度测试范围为室温~800℃,升温速率为10℃。采用TU-1901双光束紫外-可见分光光度计进行透光测试,测试波长范围是190~900 nm,其分辨率为0.1 nm,测光准确度为±0.3%(T),重复精度0.1 nm,重复精确度为±0.1%(T)。将聚酰胺酸及聚酰亚胺制成平板电容器,采用Agilent公司4294A型LCR数字电桥对样品介电常数和介电损耗进行测试。将刷银浆电极样品置于夹具并夹紧,在100~10 MHz范围内分段选取频率点进行测量。

2 结果与讨论

图1为2-氟-4-硝基苯酚、4-硝基氯苯、2-氟-4-硝基-1-(4-硝基苯氧基)苯、4-(4-氨基苯氧基)-3-氟苯胺红外谱图。其中3323, 3088 cm⁻¹为2-氟-4-硝基苯酚中酚羟基的吸收峰,1601, 1439 cm⁻¹为苯环骨架碳-碳键的振动吸收峰,1518, 1255 cm⁻¹(依次移至1282, 1342 cm⁻¹)为—NO₂伸缩振动吸收峰;3105, 3115, 3093 cm⁻¹为各试样中苯环C—H键伸缩振动吸收峰;1597, 1474 cm⁻¹为苯环骨架C—C振动吸收峰;1608, 1587, 1487 cm⁻¹为苯环骨架C—C振动吸收峰;1134, 1111 cm⁻¹为C—F键伸缩振动吸收峰,1279, 1225 cm⁻¹为C—O伸缩振动吸收峰;3445, 3319 cm⁻¹为伯氨基的两个吸收峰,伯氨基因有两个N—H键,具有对称和反对称伸缩振动。

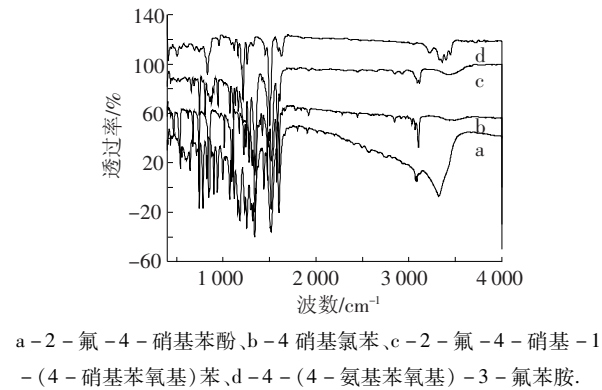


图 1 红外光谱图

2-氟-4-硝基-1-(4-硝基苯氧基)苯的¹H核磁共振谱如图 2(a)所示,4-(4-氨基苯氧基)-3-氟苯胺¹H核磁共振谱如图 2(b)所示. 所合成的硝基化合物的化学结构具有 5 种 H 环境:化学位移 δ 在 8.29~8.34 为 1 位 H, δ 在 8.11~8.19 为 3、4 位氢, δ 在 7.21~7.32 为 5 位 H, δ 在 7.16~7.19 为 2 位 H. 对应的积分比例与所设计的硝基化合物结构一致. 测得 2-氟-4-硝基-1-(4-硝基苯氧基)苯的熔点为 80.8~83.0℃,其熔程较窄. 由图 2(b)可知, δ 在 4.75~4.77 及 5.14~5.21 为氨基氢, δ 在 6.28~6.62 以及 6.95~7.05 为苯环上的 H,由于化学环境相近以及苯环上氟、氧的影响,峰位发生交叠,其化学位移向高场的移动是因为苯环与氮原子、氟原子上的孤对电子发生 $p-\pi$ 共轭,使氢原子的电子密度降低所致. 其对应的积分比例与所设计的氨基化合物 APFA 结构一致.

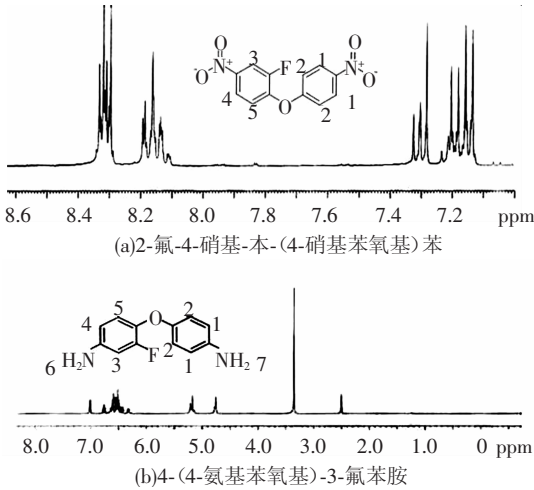


图 2 ¹H 核磁共振谱图

图 3 为质量分数 15% 的聚酰胺酸溶液在室温~800℃的热重-差热曲线. 可以看出,50℃时溶液中溶剂开始挥发,135~145℃时挥发达最大速率,此时温度接近 DMAc 的沸点,150~250℃开始亚胺化过程. 210 和 240℃附近具有较大的失重速率,此温度为亚胺化主要温度区间. 250~800℃区间主要为热分解过程,所合成的聚

酰亚胺在 495℃开始热失重,~590℃达到失重最大速率.

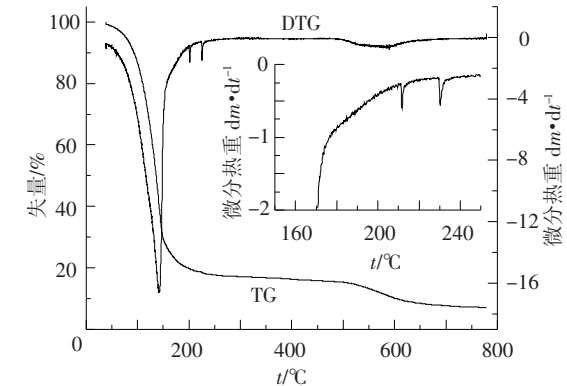


图 3 聚酰胺酸溶液(15%)的热重-差热曲线

4-(4-氨基苯氧基)-3-氟苯胺(APFA)/6FDA 聚酰胺酸不同温度固化后的红外光谱如图 4(a)所示. 可以看出,在 60~210℃区间,2850~3500 cm⁻¹范围的吸收峰明显变化,这是芳香二胺单体的氨吸收峰、聚酰胺酸中氨基和未完全亚胺化的羧羟基吸收峰的消失过程:140℃时开始亚胺化,210℃时亚胺化基本完成. 由图 4(b)聚酰亚胺 FTIR 可知,位于 3300~4000 cm⁻¹的芳香二胺单体的氨吸收峰、聚酰胺酸中氨基和未完全亚胺化的羧羟基吸收峰基本消失,表明聚酰亚胺化已经完全. 而 2935 cm⁻¹的吸收峰有可能是 6 个氟原子影响下的异丙基的吸收峰,1784 和 1728 cm⁻¹处的吸收峰分别是聚酰亚胺分子中酰亚胺环羰基的不对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰. 同时,1369 cm⁻¹吸收峰是酰亚胺环碳氮键的伸展,721 cm⁻¹吸收峰是酰亚胺环羰基弯曲. 证明聚酰亚胺环化完全.

图 5 为 150 和 250℃下固化所得聚酰亚胺膜的热重-差热曲线. 图 5(a)中,失重过程起始于 122.23℃,是未完全热亚胺化的聚酰亚胺进一步热亚胺化过程. 最大失重在 166.63℃,第二个热失重过程即为聚酰亚胺的热分解过程,外推得到热分解温度(t_d)为 507.85℃,其最大失重在 576.08℃附近. 图 5(b)中只有一个失重过程,外推得到热分解温度(t_d)为 502.51℃,这与 150℃固化过程基本一致,此时质量分数为试样量的 98.077%. 聚酰亚胺失重 5%、10%、20% 的温度 $t_{5\%}$ 、 $t_{10\%}$ 、 $t_{20\%}$ 分别为 430.70、507.31、551.79℃,700℃下的残留质量分数(R_w)为 49.86%. 由图 6 的差示扫描量热分析法(DSC)检测结果,聚酰亚胺的玻璃化温度(t_g)为 251.60℃. 结合图 5,不同固化温度下聚酰亚胺热稳定性均较好,分解温度均大于 500℃.

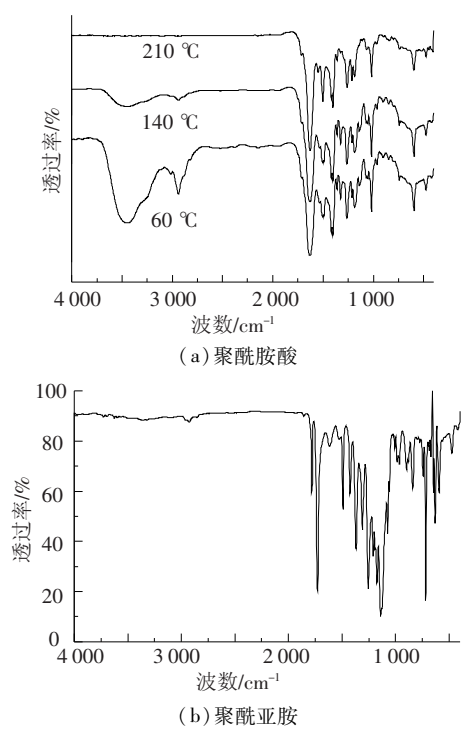


图 4 不同固化温度聚酰胺酸以及聚酰亚胺的红外光谱图

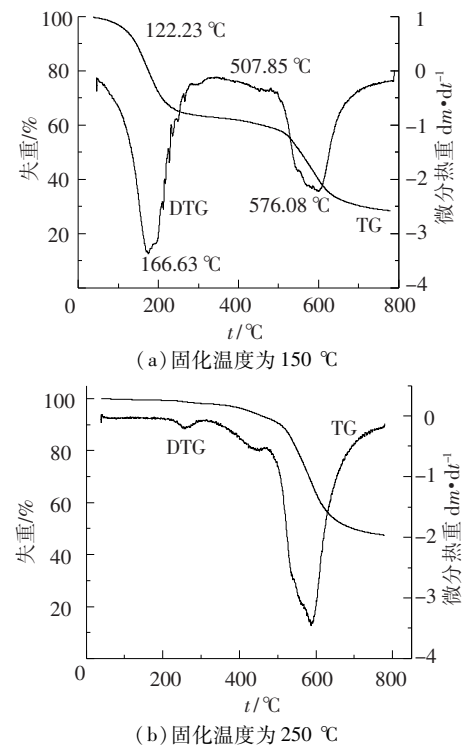


图 5 固化温度为 150 和 250 °C 的聚酰亚胺膜的热重 - 差热曲线

图 7 为聚酰亚胺膜的紫外 - 可见分光光度检测结果. 可以看出, 150 °C 固化膜透光性高于 250 °C 固化膜, 这可能与高温处理后聚酰亚胺互相交联以及紧密堆积有关. 聚酰亚胺膜的截止波长为 357 ~ 368 nm, 450 nm 时透光率均大于 80%, 表明在较宽的波长范围内具有优良的透光性. 这与聚酰亚胺中含有氟代基团及氟原子较大的电负性有关, 且与减少芳香环的共轭密切相关.

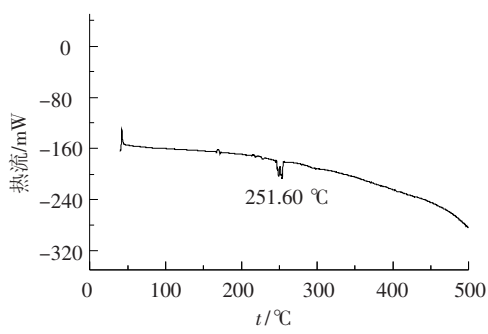


图 6 聚酰亚胺膜的差示扫描量热检测曲线

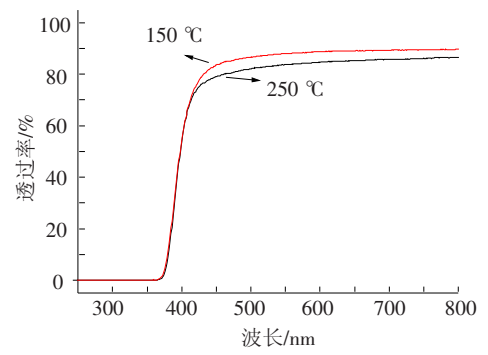


图 7 聚酰亚胺膜的紫外 - 可见光谱检测结果

图 8 为聚酰亚胺膜的 AFM 照片. 可以看出, 膜表面均匀, 表面物质颗粒大小基本一致, 平均粗糙度为 9.024 nm.

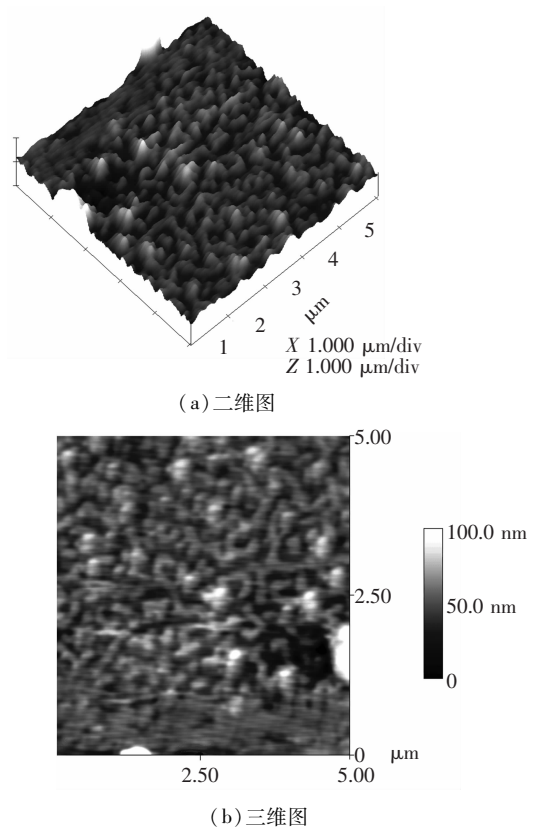


图 8 聚酰亚胺膜的原子力显微镜照片

图 9 为 150 °C 固化聚酰亚胺介电常数与频率的关系曲线. 其相对介电常数随频率的增加而减小, 这可能是在低频区介电常数取决于电子极化, 而中、高频区电子极化受频率影响较小所致.

150 ℃固化膜的介电常数高于 250 ℃固化膜,这是由于低温下的薄膜未亚胺化完全,含有较强极性的羧基所致. 频率为 1 MHz 时 250 ℃固化膜介电常数为 3.65,10 MHz 时其介电常数为 2.38. 图 10 为聚酰亚胺膜介电损耗与频率关系曲线,可以看出,聚酰亚胺的介电损耗正切值 ($\tan \delta$) 峰值为 0.010 7,具有较小的介电损耗.

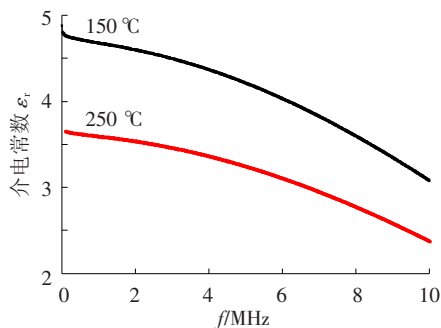


图 9 不同固化温度聚酰亚胺膜介电常数与频率关系

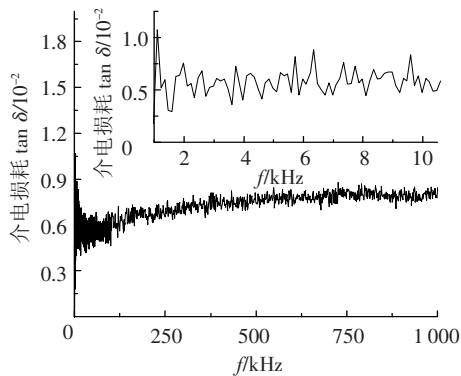


图 10 聚酰亚胺膜介电损耗与频率关系

3 结 论

1) 以含氟不对称二胺单体与芳香二酐单体反应,合成了芳香不对称聚酰亚胺. FTIR、¹HNMR、TG-DTA、DSC 等多种结构表征和检测手段确定了合成产物的化学结构和热处理等工艺参数.

2) 流延聚酰亚胺膜较为平整,平均粗糙度为 9.024 nm;在可见光的透过率大于 80%,分解温度大于 500 ℃.

3) 经 250 ℃固化聚酰亚胺膜具有较低的介电常数和介电损耗,在 1 MHz 和 10 MHz 的 ϵ 分别为 3.65 和 2.38, $\tan \delta$ 峰值为 0.010 7.

参考文献

- [1] BIJU K P, JAIN M K. Sol-gel derived $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ multilayer thin films for humidity sensing application[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2008, 128(2): 407-413.
- [2] CHEN Zhi, LU Chi. humidity sensors: a review of materials and mechanisms[J]. Sensor Letters, 2005, 3(4): 274-295.

- [3] LEE C Y, LEE G B. Humidity sensors: a review[J]. Sensor Letters, 2005, 3(1): 1-15.
- [4] KONG Lingbing, ZHANG Liangying, YAO Xi. Preparation and properties of a humidity sensor based on LiCl-doped porous silica[J]. Journal of Materials Science Letters, 1997, 16(10): 824-826.
- [5] RUMYANTSEVA M, KOVALENKO V, GASKOV A, *et al.* Nanocomposites $\text{SnO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$: sensor and catalytic properties[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2006, 118(1/2): 208-214.
- [6] SALEHI A, NIKFARJAM A, KALANTARI D J. Highly sensitive humidity sensor using Pd/Porous GaAs schottky contact[J]. IEEE Sensors Journal, 2006, 6(6): 1415-1421.
- [7] FU Guang, CHEN Huan, HU Sume, *et al.* Humidity-sensitive properties and conductance mechanisms of $\text{SnO}_2\text{-K}_2\text{O-LiZnVO}_4$ [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2009, 137(1): 17-20.
- [8] LEE S P, LEE J G, CHOWDHURY S. CMOS humidity sensor system using carbon nitride film as sensing materials[J]. Sensors, 2008, 8(4): 2662-2672.
- [9] HUANG Xuefeng, SHENG Deren, CEN Kefa, *et al.* Low-cost relative humidity sensor based on thermoplastic polyimide-coated fiber bragg grating[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2007, 127(2): 518-524.
- [10] CHEN Yousi, LI Yang, YANG Mujie. A fast response resistive thin film humidity sensor based on Poly(4-Vinylpyridine) and Poly(Glycidyl Methacrylate) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 105(6): 3470-3475.
- [11] KIM Y H, KIM Y J, LEE J Y, *et al.* A highly sensitive capacitive-type humidity sensor using customized polyimide film without hydrophobic elements [J]. Sensors and Materials, 2004, 16(3): 109-117.
- [12] LACONTE J, WILMART V, RASKIN J P, *et al.* Capacitive humidity sensor using a polyimide sensing film[J]. DTIP 2003: Design, Test, Integration and Packaging of MEMS/MOEMS, 2003, 2: 223-228.
- [13] 刘金刚, 张秀敏, 孔祥飞, 等. 无色透明耐高温聚酰亚胺薄膜的制备与性能研究[J]. 功能材料, 2006, 37(9): 1496-1499.
- [14] 刘金刚, 赵晓娟, 杨海霞, 等. 有机可溶性含氟不对称聚酰亚胺的合成与性能[J]. 功能高分子学报, 2008, 21(4): 353-358.
- [15] LIAW D, LIAW B. Synthesis and properties of polyimides derived from 3,3',5,5'-Tetramethyl-Bis[4-(4-Aminophenoxy) Phenyl] sulfone [J]. European Polymer Journal, 1997, 33(9): 1423-1431.

(编辑 刘 彤)