

聚酰亚胺硅氧烷/聚酰亚胺两面异性复合膜的制备及性能研究

杨晶晶, 周宏伟, 党国栋, 陈春海

(吉林大学麦克德尔米德实验室, 化学学院, 长春 130012)

摘要 以氨基封端的聚二甲基硅氧烷(PDMS)、4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-ODA)和3,4,3',4'-联苯四酸二酐(s-BPDA)为原料, 合成了聚酰胺酸硅氧烷嵌段共聚物. 将此嵌段共聚物和聚酰胺酸(s-BPDA/4,4'-ODA)共混, 通过控制制膜条件, 利用各组分在不同溶剂中的溶解度的差别, 使聚酰亚胺硅氧烷富集在膜的上表面. 因为两相在结构和性质上的相似性, 当聚酰胺酸硅氧烷和聚酰胺酸混合时, 具有很好的相容性, 消除了两相间的界面, 从而制备了优异的聚酰亚胺硅氧烷/聚酰亚胺两面异性的复合膜材料. 利用X射线光电子能谱(XPS)和水滴接触角对此复合膜进行了表征, 证明了此复合膜的两面异性, 并对此复合膜进行了热性能和机械性能研究, 发现此薄膜保持了聚酰亚胺优异的性能.

关键词 聚酰亚胺硅氧烷; 复合膜; 表面修饰

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)08-1579-04

聚酰亚胺(PI)由于具有优异的热稳定性、电绝缘性、物理机械性能以及化学稳定性而广泛应用于机械、电子和航空等诸多领域^[1,2]. 但是其刚性结构导致的不溶不熔性、较高的吸湿性以及高表面能等限制了其在电气绝缘漆及层间封装材料等领域中的应用. 而有机硅树脂则具有很好的溶解性, 低吸水率和粘结性好等特点. 由于电子、电器产业发展的需要, 科研人员通过共聚、掺混等方法来合成含硅聚酰亚胺树脂, 希望结合两者的特性, 以满足市场的需要^[3,4]. 含硅聚酰亚胺树脂的表面性质已得到了广泛的研究^[5~7], 早期是在均聚物中加入少量的聚二甲基硅氧烷, 从而得到低表面能的共混物材料, 但是由于两者性质上的差异而导致发生相分离现象. 研究者们又设计了一种PI-PDMS的嵌段共聚物, 在这种嵌段共聚物中, 因为PDMS的低表面能特性在材料固化时自动向材料的表面迁移, 形成了PDMS的表面富集层. 但是在航天航空器件的应用上, 这种嵌段共聚物与金属基材(主要为铝)的线膨胀系数相差较大, 因而引起了材料间的收缩并产生剥离现象. 为解决这一问题, 希望合成一种主体材料为聚酰亚胺结构, 但表层为PDMS富集层的新型材料.

本文设计了一种新型PI-PDMS/PI复合膜, 利用嵌段共聚物和纯PI溶液共混制膜, 因二者结构相似, 且具有更好的相容性, 从而消除了界面效应. 此外, 由于复合膜只有表面少量的聚硅氧烷成分, 主体为大量的PI成分, 从而在改变表面性质的同时使其PI主体性质得到了很好的保持.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

N,N-二甲基乙酰胺(DMAc), 天津化学试剂有限公司产品, 分析纯试剂, 经减压精制; 3,4,3',4'-联苯四酸二酐, 天津大学材料科学与工程学院和河北冀大塑料制品有限公司研制; 4,4'-二氨基二苯醚, 蚌埠族光精细化工有限责任公司; 氨基封端的聚二甲基硅氧烷, 上海合成树脂研究所; 四氢呋喃, 分析纯试剂, 天津天泰精细化学品有限公司.

X射线光电子能谱(XPS), VG ESCALAB MK II 电子能谱仪(英国VG公司), X射线源: Mg K α

收稿日期: 2005-10-08.

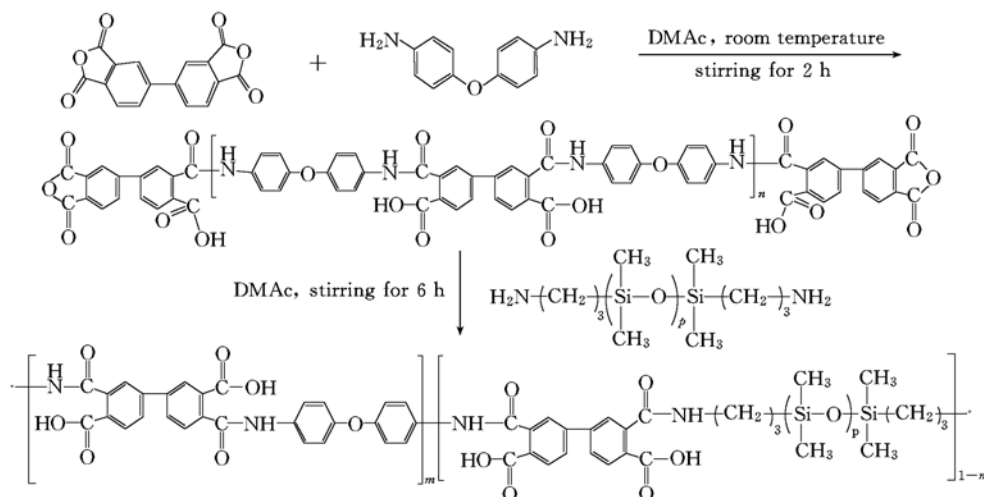
基金项目: 国家“九七三”计划项目(批准号: G2003CB615604)资助.

联系人简介: 陈春海(1969年出生), 男, 教授, 主要从事特种工程塑料研究. E-mail: cch@jlu.edu.cn

($h\nu = 1\ 253.6\ \text{eV}$), 分析室真空度: $3 \times 10^{-7}\ \text{Pa}$. 用 HARVEY, MAIN & Co. Ltd. 生产的 FT Å200 型接触角测定仪, 采用球形分析, 高纯水, 水滴为 $5\ \mu\text{L}/\text{滴}$. 瑞士 Mettler Toledo DSC 821e 差热分析仪, 升温范围为 $25 \sim 450\ ^\circ\text{C}$, 升温速率为 $20\ ^\circ\text{C}/\text{min}$, 氮气保护. Perkin Elmer 公司的 Pyris1 型热重分析仪 (TGA), 升温范围为 $100 \sim 800\ ^\circ\text{C}$, 升温速率为 $5\ ^\circ\text{C}/\text{min}$, 氮气保护. 岛津公司生产的 AG-I 型电子万能实验机.

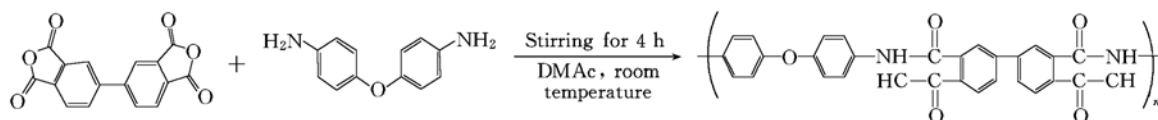
1.2 实验过程

1.2.1 聚酰胺酸硅氧烷嵌段共聚物的合成 结构及合成路线如 Scheme 1 所示. 称取 $8.00\ \text{g}$ ($0.04\ \text{mol}$) 4,4'-ODA, 溶解在 $530\ \text{mL}$ DMAc 中, 缓慢加入 $23.52\ \text{g}$ ($0.08\ \text{mol}$) s-BPDA. 在搅拌下于室温反应 $2\ \text{h}$. 再加入氨基丙基封端的 PDMS $24.00\ \text{g}$ ($0.04\ \text{mol}$), 反应 $6\ \text{h}$.



Scheme 1 Preparation process of the precursor of SIM copolymer

1.2.2 聚酰胺酸的合成 聚酰胺酸的结构和合成路线如 Scheme 2 所示. 称取 $40.00\ \text{g}$ ($0.20\ \text{mol}$) 4,4'-ODA 溶解在装有 $946\ \text{mL}$ DMAc 的烧杯中, 待完全溶解后, 向烧杯中缓慢加入 $58.80\ \text{g}$ ($0.20\ \text{mol}$) s-BPDA, 在搅拌状态下, 于室温反应 $4\ \text{h}$, 得到聚酰胺酸(PAA)溶液.



Scheme 2 Preparation process of PAA

1.2.3 聚酰亚胺硅氧烷嵌段共聚物/聚酰亚胺复合膜的制备 首先取适量的聚酰胺酸硅氧烷溶解于 $1\ \text{mL}$ 四氢呋喃(THF)中, 与 PAA 混合均匀后, 在玻璃板上流延成膜. 于室温静置 $1\ \text{h}$, 然后放到烘箱中于 40 和 $60\ ^\circ\text{C}$ 分别处理 $3\ \text{h}$. 再转入到真空烘箱中在 $80, 100, 120, 150, 180$ 和 $250\ ^\circ\text{C}$ 分别处理 $1\ \text{h}$ 进行热亚胺化. 处理完毕后, 从玻璃板上取下薄膜即为复合膜.

2 结果与讨论

2.1 复合膜的制备

在 PI-PDMS/PI 系列复合膜的制备中, 选择了 THF 和 DMAc 作为混合溶剂. 因为 PDMS 在 THF 中的溶解性能较好, 而 PAA 在 THF 中的溶解性能较差, 所以 PAA-PDMS 中的 PDMS 链段部分能更好地溶解在 THF 中. 在低温处理时, 随着低沸点 THF 的挥发, PAA-PDMS 中的 PDMS 链段部分迁移到薄膜的上表面. 其原理示意图如图 1 所示.

聚硅氧烷具有非常低的表面能, 在共聚物中为了使总的混合表面能最低, PDMS 链段有向表面迁

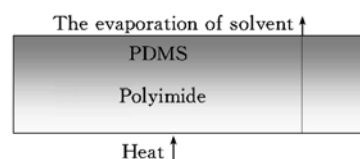


Fig. 1 Model for forming the composite film

移的趋势, 最终在膜的表面富集. 对 PI-PDMS 中 PDMS 的表面富集已有大量研究^[8,9]. 研究表明, 具有一定链段长度的 PDMS 将更有利于 PDMS 的表面富集, 这是因为 PI 是刚性结构, 只有当 PDMS 的链段相对较长时, 才能更有利于其在 PI 刚性链段中的相对运动, 所以选用分子量为 600 g/mol 的聚二甲基硅氧烷为原料. 此外, 在 PI-PDMS 的玻璃化转变温度以上热处理一段时间, 此时 PI 链段仍然冻结, 而 PDMS 链段开始运动, 有利于 PDMS 链段向表面运动, 从而形成表面富集, 推测其共聚物的主链结构如图 2 所示. 本文选择了聚酰亚胺硅氧烷和聚酰亚胺溶液共混, 因为两相在结构和性质上的相似性, 所以 PI-PDMS 和 PI 具有很好的相容性, 因此在 PDMS 表面富集的同时, 可能消除两相间的界面效应.

2.2 聚酰亚胺硅氧烷嵌段共聚物/聚酰亚胺复合膜的结构表征

图 3(A)和(B)分别是聚酰亚胺硅氧烷质量分数为 0.2% 的复合膜材料的空气面和玻璃面的 XPS 谱图. 可见, 在空气面 Si 的峰强约为 1 425, C 的峰强约为 15 742, N 的峰强约为 5 310, O 的峰强约为 16 012; 然而在玻璃面 Si 的峰强约为 1 277, C 的峰强约为 16 912, N 的峰强约为 7 798, O 的峰强约为 15 839. Si 和 O 的峰强在空气面比玻璃面高, 然而 C 和 N 的峰强在空气面比玻璃面低. 这是由于聚酰亚胺硅氧烷的表面富集而造成的, 空气面由于较多的硅氧烷成分存在而表现为更高含量的 Si 和 O, 而下表面由于含有更多的聚酰亚胺成分而导致 C 和 N 的含量更高. 从而可以证明所合成的这种聚酰亚胺硅氧烷/聚酰亚胺复合膜中, 聚酰亚胺硅氧烷在表面富集, 证明了此复合膜的两面异性.

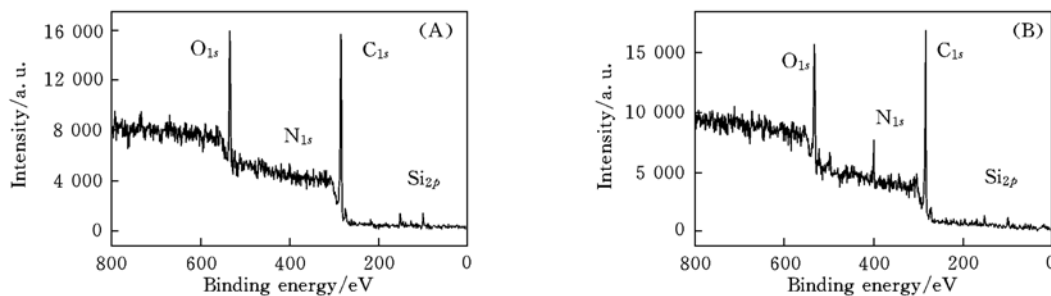


Fig. 3 XPS spectra of the air side (A) and glass side (B) of the composite film

有机硅类具有良好的疏水性能, 而聚酰亚胺是很好的亲水性物质, 可以用水滴接触角来表征两种物质在复合膜中的分布情况. 表 1 是复合膜的水滴接触角数据, 可见, 纯的聚酰亚胺具有较小的水滴接触角, 随着聚酰亚胺硅氧烷共聚物加入量的增加, 复合膜空气面的水滴接触角增大, 玻璃面的水滴接触角变化不大. 尤其是当聚酰亚胺硅氧烷共聚物的质量分数达到 0.5% 时, 复合膜的两面水滴接触角变化最为明显. 这也说明了在聚酰亚胺硅氧烷嵌段共聚物/聚酰亚胺复合膜中, 聚酰亚胺硅氧烷更多地富集于膜的上表面(与空气接触面), 使其接触角增大, 而膜的下表面(与玻璃接触面)更多的成分是聚酰亚胺. 接触角实验进一步证明了此复合膜的两面异性.

Table 1 The data of contact angle ($^{\circ}$) of the composite films

SIM mass fraction (%)	0.0	0.2	0.3	0.5
Air side	66	92	93	100
Glass side	68	74	83	65

2.3 聚酰亚胺硅氧烷嵌段共聚物/聚酰亚胺复合膜的性能表征

由聚酰亚胺硅氧烷嵌段共聚物/聚酰亚胺复合膜的 DSC 结果可知, 纯聚酰亚胺的玻璃化转变温度为 281 $^{\circ}\text{C}$, 此温度是由聚酰亚胺的刚性结构所致. 当聚酰亚胺硅氧烷共聚物的质量分数分别为 0.2%, 0.3% 和 0.5% 时, 其复合膜玻璃化转变温度逐渐下降, 分别为 297, 275 和 272 $^{\circ}\text{C}$, 这是由于柔性的硅氧键的增加所致. 此复合膜材料的最低玻璃化转变温度与纯聚酰亚胺相比(272 $^{\circ}\text{C}$)只下降了 9 $^{\circ}\text{C}$, 说明此复合膜保持了聚酰亚胺的优异的耐高温性能.

图 4 是复合膜的 TGA 曲线. 可见纯聚酰亚胺的 5% 热失重温度为 579 $^{\circ}\text{C}$, 800 $^{\circ}\text{C}$ 下碳化保持率为 63%; 聚酰亚胺硅氧烷的质量分数为 0.5% 的复合膜的 5% 热失重温度为 564 $^{\circ}\text{C}$, 800 $^{\circ}\text{C}$ 下碳化保持率

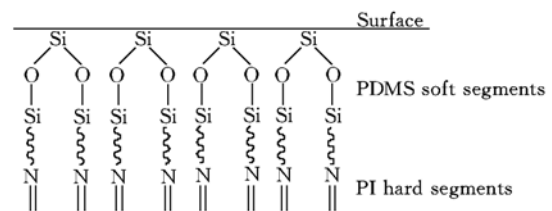


Fig. 2 The proposed surface structure of the backbone of the PDMS-PI/PI

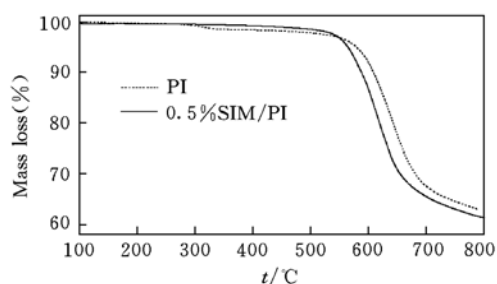


Fig. 4 TGA thermograms of the composite film

为 61%。其热失重温度与纯聚酰亚胺相比仅下降了 15 °C，说明这种复合膜材料很好地保持了聚酰亚胺热稳定性。

Table 2 The data of tensile test of the SIM/PI composite films

SIM mass fraction (%)	Elastic stress/GPa	Max stress/MPa	Break strain (%)
0.0	2.9	147	36
0.2	2.8	149	29
0.3	2.8	170	39
0.5	2.8	123	17

表 2 是复合膜的机械性能的测试数据。其模量保持在 2.8 GPa 以上，拉伸强度在 123 MPa 以上，断裂伸长率超过 17%。此复合膜材料与纯聚酰亚胺材料相比，其模量基本没有变化，最大断裂强度保持在 120 MPa 以上，断裂伸长率也得到了很好的保持，说明聚酰亚胺硅氧烷嵌段共聚物的加入并没有影响到聚酰亚胺原有的优异机械性能。

参 考 文 献

- [1] SUN Jian-Ping(孙建平), WU Hong-Cai(吴洪才), LI Bao-Ming(李宝铭) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2004, **25**(2): 372—375
- [2] DING Meng-Xian(丁孟贤), HE Tian-Bai(何天白). The Novel Material of Polyimide(聚酰亚胺新型材料) [M], Beijing: Science Press, 1998: 187—191
- [3] Zhuang H. Z., Gardella J. A. Jr, Incavo J. A. *et al.*. Adhesion[J], 1997, **63**: 199—214
- [4] Furukawa N., Yamada Y. J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. [J], 1997, **35**: 2239—2251
- [5] Zhao J., Rojstaczer S. R., Chen J. X. *et al.*. Macromolecules[J], 1999, **32**: 455—461
- [6] Mahoney C. M., Gardella J. A. Jr. Macromolecules[J], 2002, **35**: 5256—5266
- [7] Kang J. H., Cho K., Park C. E. Polymer[J], 2001, **42**: 2513—2520
- [8] Chen X., Lee H. F., Gardella J. A. Jr. Macromolecules[J], 1993, **26**: 4601—4605
- [9] Chen X., Gardella J. A. Jr. Macromolecules[J], 1993, **26**: 3778—3783

Preparation and Properties of Composite Film of Poly(imidesiloxane) Copolymer/Polyimide with Different Performances on Each Side

YANG Jing-Jing, ZHOU Hong-Wei, DANG Guo-Dong, CHEN Chun-Hai *

(Alan G. MacDiarmid Institute, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract In order to make normal PI films with some new characteristics to be used as microelectronic materials, such as excellent adhesive properties and low electric constants, a novel kind of PI composite film containing different contents on each surface was prepared with chemical surface-modification, from poly(imidesiloxane) copolymer and polyimide. First, poly(imidesiloxane) copolymer was synthesized from 4,4'-oxydianiline(ODA), α,ω -aminopropylpoly(dimethylsiloxane) (PDMS) and 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride(s-BPDA). Then, a THF solution of the copolyamide acid and a DMAc solution of the polyamide acid were mixed thoroughly and doctored on a glass plate dried at RT, and then with thermal imidization to get the composite film. All characterization results from X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and contact angle measurements show that the PDMS has segregated to the air surface and predominated in it. Moreover, the composite film has nearly the same excellent thermal properties and mechanical properties as the normal PI films.

Keywords Poly(imidesiloxane); Composite film; Surface modification

(Ed.: Y, Z)