

聚酰亚胺的预聚体——聚酰胺酯的研究进展

童跃进 李悦生 丁孟贤*

(中国科学院长春应用化学研究所,

中国科学院与中国石化总公司高分子化学联合开放实验室, 长春, 130022)

提要 聚酰胺酯是聚酰亚胺的重要预聚体, 本文介绍和讨论了芳香聚酰胺酯的合成方法、物理化学性质及其在微电子等高新技术领域的应用。

关键词 聚酰亚胺, 聚酰胺酯, 分子复合材料, 光敏树脂, 取向排列剂

论, 供国内同行参考。

引言

芳香聚酰亚胺是一类具有耐高温、耐低温、耐辐射、优异的化学稳定性、极佳的电性能和良好力学强度的高分子材料, 广泛应用于航空、航天和微电子等高新技术领域。通常的芳香聚酰亚胺不能熔融或熔融温度极高、也不溶于有机溶剂, 难以加工, 所以, 人们通常将聚酰胺酸加工成型(涂覆成薄膜和拉成纤维等), 然后再将聚酰胺酸加热脱水环化制成各种聚酰亚胺制品。但是, 聚酰胺酸不稳定, 对水汽很敏感, 在贮存过程中常常发生降解, 热酰亚胺化过程中分子量也常常发生变化。作为聚酰亚胺的另一种预聚体, 与聚酰胺酸相比, 聚酰胺酯具有许多优异的性能, 例如, 聚酰胺酯是一种相对稳定的聚合物, 对水汽不敏感, 能以固态或溶液的形式长期贮存, 不存在降解问题, 热酰亚胺化过程中也不发生主链降解反应; 聚酰胺酯的溶解性能好于聚酰胺酸, 可溶于氯仿、二氯甲烷、四氢呋喃等诸多常用低沸点有机溶剂, 并可获得高浓度; 通过改变酯基结构, 可赋予聚酰胺酯各种功能, 得到耐高温光敏树脂和 LB 膜等性能各异的功能高分子材料。因此, 近年来聚酰胺酯越来越受到人们的重视, 本文就其合成方法、物理化学特性和在微电子等高新技术领域的应用作一介绍与讨

1 聚酰胺酯的合成

从原理上讲, 聚酰胺酸经酯化后, 即可得到聚酰胺酯, 但聚酰胺酸不稳定, 在通常的酯化反应条件会发生酰亚胺化和降解等副反应^[1], 所以, 该法不能用于制备聚酰胺酯。相反, 聚酰胺酯可看成聚酰胺的取代衍生物, 制备聚酰胺酯的方法也同样适用于制备聚酰胺酯。芳香二酐经酯化生成芳香二酸二酯, 芳香二酸二酯经酰氯化后, 再与芳香二胺进行溶液缩聚或介面缩聚即可制得高分子量的芳香聚酰胺酯^[2~5](式 1、2)。溶液缩聚法要求使用高纯二酯二酰氯, 反应体系中有时要加入适量的氯化锂用于增加单体的溶解度; 加入适量的叔胺等催化剂以加速反应的进行和增大聚合物的分子量。介面缩聚法对单体的要求不高, 所得聚酰胺酯的纯度好, 且分子量比用溶液缩聚法制备的高。通常得到的聚酰胺酯象聚酰胺酸一样是具有异构化链节的共聚物, 原因是二酐的酯化开环反应得到的是不同异构化的二酸二酯混合物, 均苯二酐的酯

童跃进 生于 1958 年 5 月。1989 年硕士毕业于中科院长春应用化学研究所, 同年到福建师范大学化学系任教, 现为福建师范大学副教授、中科院长春应用化学研究所在职博士生。已发表学术论文 10 余篇, 现主要从事芳香聚酰亚胺的研究工作。

* 通讯联系人。

化可得到两种异构体, 1, 4-和 1, 5-均苯二酸二酯; 桥联二酐酯化可得三种异构体。例如, 联苯四酸二酐酯化后得 3, 3'-、3, 4'-和 4, 4'-三种联苯二酸二酯(图 1)。混合二酸二酯经分离后可

得到各种纯的异构体,由纯异构体可合成由单一链节组成的聚酰胺酯,这使得研究异构化预聚体结构对最终聚酰亚胺性能的影响成为可能^[6]。

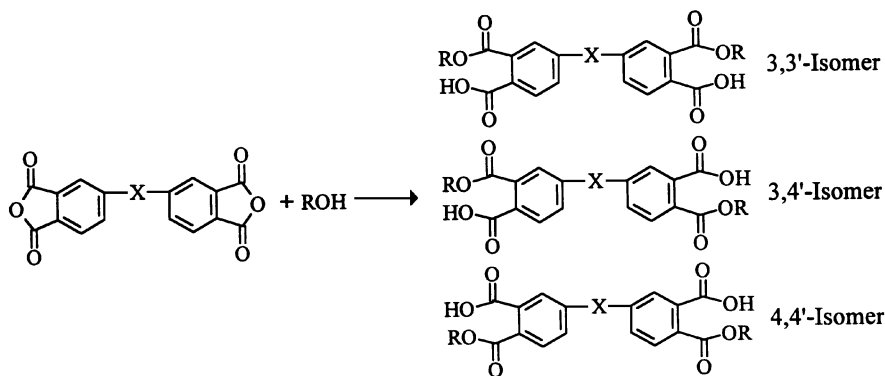
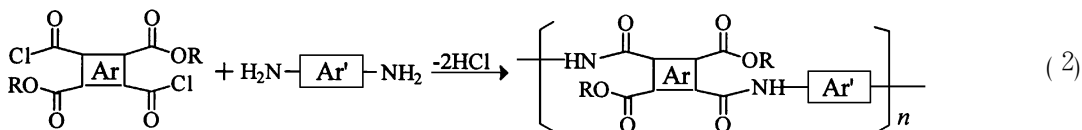
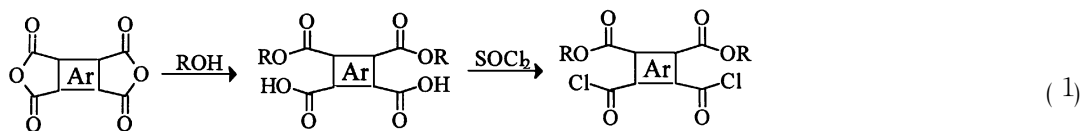
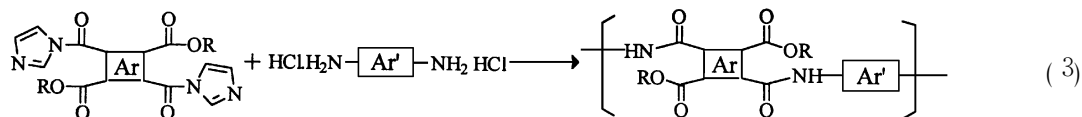


图 1 桥联二酐酯化反应生成三种二酸二酯异构体

二酯二酰氯与咪唑进行酰化反应生成二酯二咪唑酰胺,二酯二咪唑酰胺与二胺的盐酸盐反应可用于制备聚酰胺酯(式3)。该方法条件

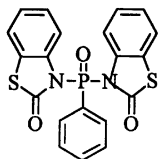
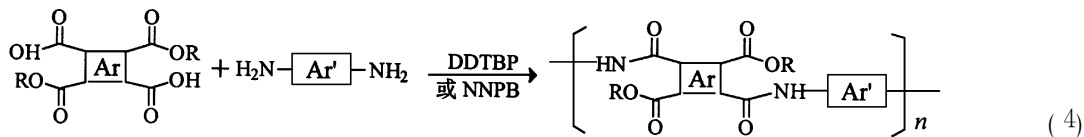
温和,二酯二咪唑酰胺易于提纯,易制高分子量的聚酰胺酯,特别适合于制备聚酰胺特丁酯等(不能用二酯二酰氯来制备)^[7]。



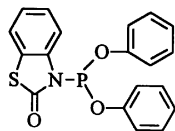
二酸二酯与二胺在肽缩合剂的作用下可以直接缩合成聚酰胺酯(式4)。常用的缩合剂是NNPB和DDTBP,NNPB活性很高,反应温度应控制在 -10°C 左右;DDTBP的活性适中,在三乙胺和吡啶等叔胺的催化下,反应可在室温进行,它常用作由低活性二酸二酯(如位阻较大的二酸二叔丁酯)合成聚酰胺酯的缩合剂^[8,9]。尽管DCC的活性较低,但有时它也用作合成聚酰胺酯的缩合剂^[10]。该法简便易行,常可得到

分子量分布均匀的聚合物,且不含氯离子,适合用作微电子材料。

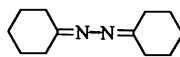
聚异酰亚胺也是聚酰亚胺的预聚体, 聚酰亚胺酸在 DCC、三氟乙酐或乙酰氯等脱水剂的作用下, 脱水环化为聚异酰亚胺, 聚异亚胺在高温下或在叔胺等催化剂的作用下异构化生成聚酰亚胺^[11, 12]。聚异酰亚胺遇水后生成聚酰亚胺酸, 无水条件下与醇反应生成聚酰亚胺酯^[13, 14] (式 5、



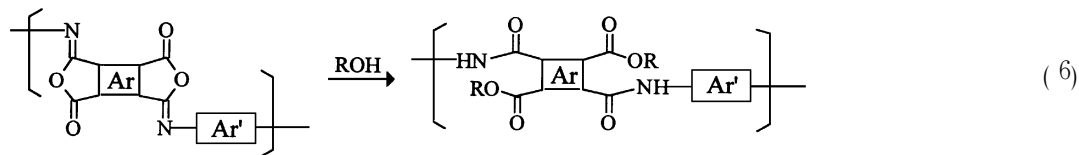
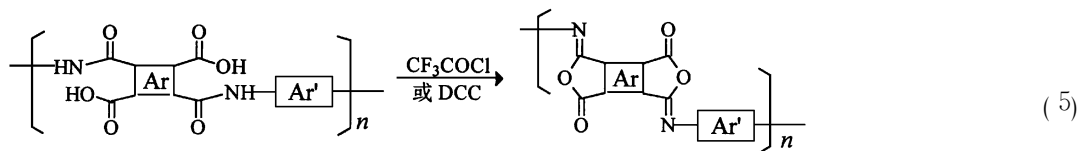
NNBP



DDTBP



DCC



6), 后者用于制备光敏聚酰亚胺及液晶显示用取向排列剂等功能高分子材料, 其特点是易得到高分子量的聚合物, 但难于得到化学计量的产物, 原因是通常的聚异酰亚胺实际上是异酰亚胺与酰亚胺的共聚物。

上述合成方法各有利弊和所适应的应用范围, 在制备不同结构及不同用途的聚酰胺酯时, 可根据实际情况选择使用。

2 聚酰胺酯的物理化学性质

聚酰胺酯以其在溶液中比聚酰胺酸稳定而为人们所青睐, 聚酰胺酯薄膜或固体粉末更为稳定^[7,15,16]。这因为聚酰胺酸的酰胺键邻位的羧基是活性基, 在它的作用下, 聚酰胺酸与单体间存在着平衡反应, 而且遇水及湿汽会发生水解反应; 聚酰胺酯的酰胺键邻位的酯基不是活性基, 所以聚酰胺酯与单体之间不存在平衡反应, 遇水及湿汽也不发生水解反应。这种额外的稳定性, 给聚酰胺酯的贮存及加工带来了方便。

聚酰胺酸是强极性聚合物, 且羧基间存在着强列的分子间氢键; 聚酰胺酯的极性比聚酰胺酸小得多, 且不存在分子氢键, 所以, 聚酰胺

酯的溶解性能比聚酰胺酸好得多, 而聚酰胺酸只能溶解在二甲基乙酰胺等强极性非质子溶剂中。绝大多数聚酰胺酯可溶于极性有机溶剂, 得到高浓溶液, 有些聚酰胺酯可溶于四氢呋喃、氯仿和二氯甲烷等低沸点溶剂^[9,17,18]。聚酰胺酯的溶解性能与主侧链的结构都有关, 一般来讲, 长的支化度高的酯基可增大聚酰胺酯的溶解度。异构化对聚酰胺酯的溶解性能也有影响, 例如, 均苯二酐/二苯醚二胺(PMDA-ODA)型聚酰胺特丁酯的间位异构体可溶于THF、氯仿和乙二醇二甲醚等低点溶剂, 而对位异构体只能溶于二甲基乙酰胺和甲基吡咯烷酮等强极性非质子溶剂, 其它聚酰胺异构体也有类似性质^[19,20]。

象聚酰胺酸一样, 聚酰胺酯受热或在叔胺等碱催化下也发生酰亚胺化反应生成聚酰亚胺, 但脱掉的小分子化合物是醇或 α 烯烃而不是水, 而且酰亚胺化反应强度常常比聚酰胺酸的高^[21,22]。由图2可见, 聚酰胺酸三乙胺盐的酰亚胺化最容易, 聚酰胺乙酯的酰亚胺化比聚酰胺酸难得多, 反应速度慢, 需要的温度高时间长。酯基的化学结构对聚酰胺酯的酰亚胺行为

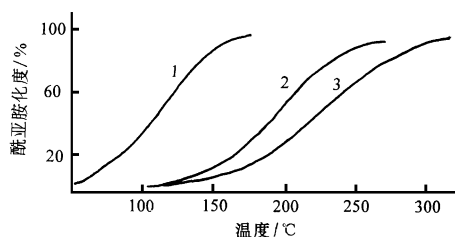
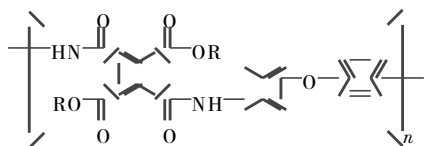
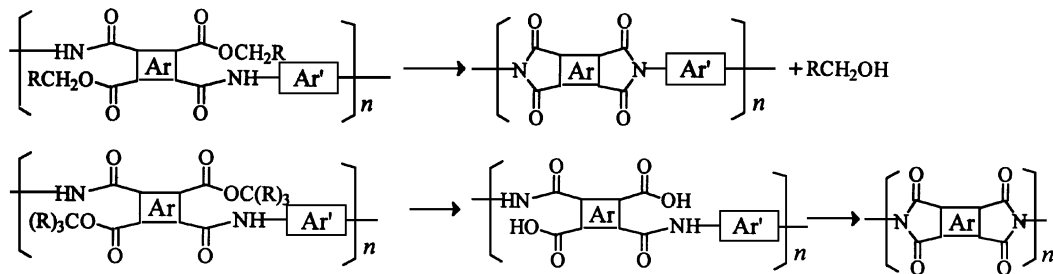


图2 PMDA-ODA型不同聚酰亚胺前体热酰亚胺化行为的比较^[21]



- 1 聚酰胺酸三乙胺盐, $R = N(C_2H_5)_3$
- 2 聚酰胺酸, $R = H$
- 3 聚酰胺乙酯, $R = C_2H_5$

有较大影响,伯烷和仲烷基型聚酰胺酯的酰亚



(7)

3 聚酰胺酯的应用

聚酰胺酯的应用较广,现仅就其在制备刚性棒状聚酰亚胺及分子复合材料、光敏聚酰亚胺和液晶显示用聚酰亚胺取向排列剂三方面作一介绍和讨论。

3.1 刚性棒状聚酰亚胺及分子复合材料

刚性棒状聚酰亚胺具有很低的热膨胀系数和优异的电绝缘性能,是重要的微电子材料,近年来倍受重视。刚性棒状聚酰胺酸的溶解性较差且粘度极高,难于配成高浓溶液,不利于加工;而相应的聚酰胺酯的溶解性较好且粘度较低,易配成高浓溶液,有利于加工,所以,聚酰胺酯法已成为制备刚性棒状聚酰亚胺的主要方法之一^[17,18,29]。

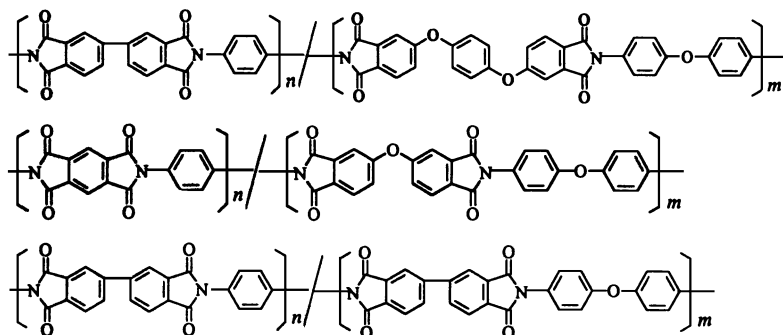
胺化是伴随着脱醇的一步过程,叔烷基型聚酰胺酯的酰亚胺化要经历脱 α 烯烃先生成聚酰胺酸而后再脱除水的两步过程,见式7。

伯烷基型聚酰胺酯的酰亚胺化反应随着正烷基分子量的增大而变难,仲烷基型聚酰胺酯的酰亚胺化反应不如相应伯烷基型聚酰胺酯的容易进行。叔烷基型聚酰胺酯的酰亚胺化取决于羧酸酯的脱 α 烯烃热裂解反应,即脱 α 烯烃热裂解反应是控制步骤,实际上叔烷基型聚酰胺酯的酰亚胺化与聚酰胺酸一样容易进行^[23~25]。

象聚酰胺酸一样,在叔胺等有机碱的催化下,聚酰胺酯也能在较低温度下进行酰亚胺化反应,但反应活性远不如聚酰胺酸,不能像聚酰胺酸一样在室温下进行化学酰亚胺化,需要在加热的条件下进行^[4,15,26~28]。

树脂基纤维增强复合材料已得到了广泛应用,但由于纤维与树脂间相容性较差,存在着微裂及湿热条件下脱胶等问题。人们期望分子复合材料能解决这个问题,不幸的是刚性棒状聚合物溶解性较差,且与柔性聚合物间存在着微相分离,所以,由聚苯并咪唑(PBI)、聚苯并噻唑(PBT)、聚对苯二甲酸对苯二酰胺(PPTA)等刚性棒状聚合物与柔性聚合物组成的分子复合材料的强度和模量等远未达到预期的那样高^[29]。不同结构聚酰亚胺间的相容性较好,所以,近年来聚酰亚胺/聚酰亚胺分子复合材料尤为引人注目,是制备高强高模材料的重要途径^[29,30]。通过刚性棒状聚酰胺酸和柔性聚酰胺酸共混的方法制备分子复合材料会导致生成无规或嵌段共聚酰亚胺,这是因为聚酰胺酸溶液

中存在着单体与聚合物之间的平衡,在溶液共混及热酰亚胺化过程中将发生不同组分的交换反应。聚酰胺酯在溶液及在酰亚胺化过程中均不存在上述问题,因此,聚酰胺酯共混法已成为制备聚酰亚胺分子复合材料的主要方法^[31,32]。



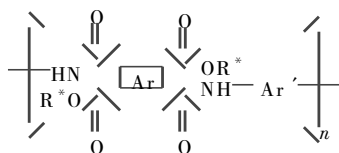
BPDA-PPD/HQDPA-ODA

PMDA-PPD/ODPA-ODA

BPDA-PPD/BPDA-ODA

3.2 光敏聚酰亚胺

光敏聚酰亚胺(PSPI)是具有感光性的聚酰亚胺,实际使用的常常是聚酰亚胺的预聚体,在微电子工业中被广泛用作大型集成电路的层间绝缘隔层、表面钝化层、离子注入掩膜和 α 射线保护层等,使用PSPI可大大简化使用非光敏聚酰亚胺时复杂的光刻工艺。例如,用湿法制备集成电路中的有机介电层时,使用PSPI代替非光敏聚酰亚胺要节省6道工序^[37]。因此,PSPI倍受人们的重视^[37~42]。光敏聚酰亚胺的种类很多,其中,酯型光敏树脂的应用最为广泛,其分子结构可表示如下:



$R^* : CH_2 = CHCOOC_2H_4 - ; CH_2 = C(CH_3)COOC_2H_4 -$

$C_6H_5CH = CHCOOC_2H_4 -$

$C_4SH_2CH = CHCOOC_2H_4 -$

$(CH_2 = CHCOOCH_2)_3CCH_2 -$

R^* 是光敏基团,最常使用的是丙烯酸 β 羟乙酯、 α 甲基丙烯酸 β 羟乙酯、肉桂酸 β 羟乙酯、 β 噻吩丙烯酸 β 羟乙酯和季戊四醇三丙烯酸酯等,最常使用的二酐是均苯四酸二酐、联苯

该法已成功制备了BPDA-PPD/HQDPA-ODA、PMDA-PPD/ODPA-OD和BPDA-PPD/BPDA-ODA等聚酰亚胺分子复合材料,其复合程度均达到了纳米级^[31,36]。分子结构如下所示。

四酸二酐、二苯酮四酸二酐和六氟四酸二酐,最常使用的二胺是间苯二胺、对苯二胺、二苯醚二胺及其混合物。该类树脂的制备方法与普通聚酰胺酯相似,且已有综述性文章发表^[38,41],这里不再赘述。

3.3 液晶显示用取向排列剂

根据液晶显示原理,要在透明电极内侧作特殊的表面处理,使液晶分子在液晶盒中某一方方向定向排列,并与基面呈一定角度,称之为预倾角。赋予液晶分子预倾角的方法最常用的方法是在基板内壁涂覆一层聚酰亚胺取向剂。理想的液晶显示用聚酰亚胺取向排列剂不仅要具有良好的粘接性、热和化学稳定性以及优异的电光性能等,还要具有适当的预倾角^[43]。取向剂的预倾角主要取决于聚酰亚胺以及预聚体的化学结构,一般来说,在聚酰亚胺分子中引入长的支链常常可获得高预倾角。

前已述及,聚酰胺酯的酰亚胺化比聚酰胺的难,改变酰亚胺化温度可控制聚酰胺酯的酰亚胺程度,获得确定组成的酰亚胺-酰胺酯共聚物。使用长链的二酯二酐制备聚酰胺酯,并控制酰亚胺化温度及过程即可获得具有不同预倾角的液晶显示用聚酰亚胺取向排列剂。表1是用长链聚酰胺酯与普通聚酰胺酯共混作液晶显

34

Kim Y, et al· Polym Bull, 1995, 34: 175

35

Kim Y, et al· J Polym Sci, Part B· Polym Phys, 1995, 33: 2075

36

Ree M, Yoon D Y, Volksen W, ACS Polym Prepr, 1990, 31(1) : 613

37

Dubois J C, Bureau J M, in "Polyiides and other High-
Temperature Polymers", edited by B Sillion, Amsterdam :
Elsevier Science Publishers B· V, 1991, 461

38

冯威、李佐邦等 · 功能高分子学报, 1996, 9: 125

39

候豪情、李悦生、丁孟贤等 · 功能高分子学报, 1996, 9: 279

40

Mukerji P K· Polym Advan Techol, 1993, 4: 309

41

Chakravorty K K· Polym· Advan Techol, 1993, 4: 251

42

Ahne H, Leuschner R, Rubner R, Polym Advan Techol, 1993, 4: 217

43

杨正华、李悦生、丁孟贤等 · 液晶通讯, 1995, (2) : 77

44

横山泰明等 · 日本公开特许公报, 平 2-291527

45

Murata M, et al· Jnp J Appl Phys, 1992, 31: L189

46

Nakajima Y, et al· Mol Cryst Liq Cryst, 1993, 237: 111

47

Murata M, et al· Jnp J Appl Phys, 1993, 32: L679

48

Bergmeister J J, Rancourt J D, Taylor L T· ACS Polym Prepr, 1991, 32(1) : 81

49

Uekita M, et al· Thin Solid Films, 1988, 160: 21

50

Carter K R, Dipietro R A, Sanchez M I, et al· Chem Mater, 1997, 9: 105

Synthesis and Application of Aromatic Polyamide Ester

Tong Yuejin, Li Yuesheng, Ding Mengxian
(PCLCC^{∗∗}, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Summary Aromatic poly(amide ester) is important precursor of aromatic polyimide· Synthesis motheds, physical and chemical properties of aromatic poly(amid ester) as well as its application in microelectron were reviewed·

Key words Polyimide, Polyamide ester, Molecular composite, Optical active resin, Alignment

^{∗∗} Polymer Chemistry Laboratory, Chinese Academy of Sciences and China Petro-Chemical Corporation·

(上接第 23 页)

The Structure and Function of Silk Fibroin

Liu Yongcheng, Shao Zhengzhong, Sun Yuyu, Yu Tongyin
(The Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433)

Summary This paper describes the results obtained in recent decades on the components, structures, properties and applications of silk fibroin and the major work on silk fibroin in our group·

Key words Silk fibroin, Component, Structure, Property, Application