http://pmse.scu.edu.cn

含咪唑基团的聚酰亚胺薄膜的制备及性能

陈思扬[1]，陈志豪[1]，陈广泽[1]，丁兴成[2]，高立江[2]，刘仲明[2]，王 玮[1]
(1. 浙大宁波理工学院 材料科学与工程学院，浙江 宁波 315000；2. 浙江闰土股份有限公司，浙江 上虞 312300)

摘 要：为了探究适用于柔性印刷线路板的高热稳定性、低热膨胀系数聚酰亚胺薄膜，将3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(3,3',4,4'-BPDA)与4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-ODA)和2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑(DAPBI)单体进行聚合，通过改变2种二胺的用量制备了一系列不同二胺比例的聚酰亚胺薄膜。采用红外、紫外、热重分析、差示扫描量热、动态力学热分析、热机械分析多种测试方法对不同比例薄膜样品的热性能、热稳定性、动态力学性能和光透过性进行了研究。研究结果表明，随着刚性DAPBI组分的增加，所制备薄膜的玻璃化转变温度逐渐升高，耐热性能变好，储能模量从3.5 GPa逐渐增加到5.9 GPa；薄膜的热膨胀系数(*CTE*)明显减小。当二胺ODA与DAPBI的摩尔比为4:6或5:5时，共聚薄膜的*CTE*值最接近18×10^{-6} K^{-1}。

关键词：聚酰亚胺；苯并咪唑；低热膨胀系数；热稳定性；薄膜
中图分类号：TQ323.7 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2023)08-0026-06

聚酰亚胺(PI)是一类分子主链上以酰亚胺环(—CO—NH—CO—)为结构特征的高分子材料，具有十分优异的力学性能、介电性能、耐高温性能，以及独特的柔性延展性，是一种极其理想的绝缘材料，在微电子领域中柔性基膜方面发展迅速[1]。近年来，随着柔性印刷电路板(FPC)的性能不断提高，对PI薄膜的耐热性与力学性能，尤其是热膨胀系数(*CTE*)有了更高的要求[2]。为了制备高性能的聚酰亚胺薄膜，可以从分子结构设计的角度出发，向PI主链中引入具有较强刚性的基团，可直接制得高尺寸稳定的PI薄膜。研究表明，通过在聚酰亚胺分子结构中引入咪唑、噁唑等刚性基团可以显著降低*CTE*，同时提高薄膜的热学和力学性能。如王爽[3]采用含咪唑基团二胺与2种芳香二酐共聚，获得的薄膜具有很高的力学性能，同时*CTE*也低于0；宋广亮[4]采用含噁唑基团的二胺与ODPA聚合，结果发现*CTE*可达到20左右。但存在的问题是，采用该类刚性单体制得的PI薄膜往往脆性很大，很难获得平整度好的薄膜。

本文采用3,3′,4,4′-联苯四甲酸二酐单体与4,4,-二氨基二苯醚(ODA)二胺和2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑(DAPBI)二胺单体聚合，通过改变2种二胺的比例形成互穿网络，不仅可以降低热膨胀系数，而且可以获得平整度较好的薄膜。通过红外分析、热失重分析、热机械分析等表征，讨论了聚酰亚胺主链所含芬香族杂环与性能的关系，得出这是获得高性能薄膜的一种方式。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

DAPBI：纯度99.9%，无锡市博海化工产品有限公司；ODA：纯度99.9%，上海易恩化学技术有限公司；3,3′,4,4′-联苯四甲酸二酐(BPDA)：纯度99.9%,无锡市博海化工产品有限公司；N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)：上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 制备方法

1.2.1 聚酰胺酸的制备：本实验采用传统的两步法，先制备不同比例的聚酰胺酸(PAA)溶液，固含量为10%。在100 mL干燥的烧杯中加入(1.8012 g，0.009

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0163
收稿日期：2022-10-18
基金项目：浙江省公益技术应用研究项目(LGG22E030014)；宁波市公益项目重点项目(202002N3123)；宁波市重大科技攻关暨“揭榜挂帅”项目(2022Z004)
通讯联系人：王玮，主要从事耐热高分子材料研究，E-mail: ww@nbt.edu.cn

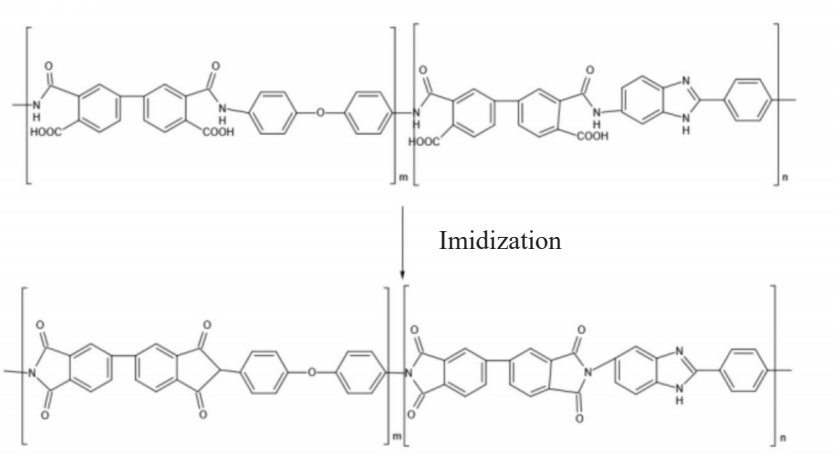


Fig. 1 Reaction formulas of the imidization of the polyamic acid

mol)二胺ODA和(0.2243 g,0.001 mol)DAPBI(以ODA与DAPBI摩尔比9:1为例),溶于48 mL DMAc中,室温磁力搅拌使其分散均匀,再缓慢少量多次加入(2.9422 g,0.01 mol)BPDA,此过程中反应体系逐渐变成澄清黄色溶液,反应24 h,密封在冰箱静置一夜。用同样的方法制备ODA: DAPBI摩尔比为10:0,9:1,8:2,7:3,6:4,5:5,4:6和3:7的聚酰胺酸。

1.2.2 聚酰亚胺薄膜的制备:按照程序升温进行亚胺化得到聚酰亚胺薄膜样品。将聚酰胺酸溶液倒在洗净烘干的玻璃板上,用刮刀刮匀。将玻璃板放入鼓风烘箱中,分别以60 ℃/2 h,80 ℃/2 h,100 ℃/2 h,120 ℃/1 h,150 ℃/1 h,180 ℃/1 h和220 ℃/1 h程序升温,除去溶剂。然后转入真空烘箱,以250 ℃/1 h,300 ℃/1 h和350 ℃/1 h程序升温,再冷却至室温,得到棕黄色的聚酰亚胺薄膜。反应方程式如Fig.1所示,其他产品采取同样方法制备。

1.3 测试与表征

1.3.1 红外分析(IR):采用美国Thermo Nicolet公司生产的Nexus-470型红外光谱仪,用衰减全反射(ATR)模式进行分析,扫描范围400~4000 cm^{-1}。

1.3.2 差示量热扫描分析(DSC):采用德国NETZSCH生产的DSC 200 PC型DSC进行分析。N_2气氛,气体流速50 mL/min,测试温度范围为30~450 ℃,升温速率10 K/min。

1.3.3 热重分析(TGA):采用德国NETZSCH生产的TG 209 F1型热重分析仪,分别在N_2和空气2种气氛下测试。流量为40 mL/min,温度范围30~800 ℃,升温速率10 K/min。

1.3.4 动态力学热分析(DMA):采用美国TA生产的Q800型动态力学热分析仪进行分析。N_2气氛,测试频率1 Hz,升温速率10 ℃/min。

1.3.5 热机械分析(TMA):采用美国TA生产的Q400型热机械分析仪,在80 mL/min的氮气流速下、升温速率为10 ℃/min、外力为0.05 N的条件下进行。

1.3.6 紫外分析(UV-vis):采用日本岛津制作所生产的UV-1800 ENG 240W型紫外-可见分光光度计。扫描波长范围定为300~800 nm,以空气为参比空白样品。

2 结果与讨论

按照实验过程,先制备聚酰胺酸溶液,再通过传统的两步法制备得到聚酰亚胺薄膜。其中,当DAPBI在二胺中摩尔分数占80%及更高比例时,成膜很脆,翘曲严重,无法得到平整度好、完整的膜。当ODA和DAPBI的摩尔比分别为10:0,9:1,8:2,7:3,6:4,5:5,4:6和3:7时,可以获得平整度好的薄膜,将这些聚酰亚胺薄膜分别命名为M0,M1……M6,M7。

2.1 红外分析

采用傅里叶变换红外光谱仪对薄膜进行表征,结果如Fig.2所示。发现1370 cm^{-1}附近的吸收峰对应酰亚胺C—N伸缩振动峰;1780 cm^{-1}附近吸收带对应C=O的不对称伸缩振动峰,1720 cm^{-1}附近吸收带对应C=O的对称伸缩振动峰,727 cm^{-1}附近的吸收带为弯曲振动峰。随着DAPBI含量的增加,这2个基团的吸收峰峰位都向低波数方向移动。这是因为含有刚性基团的二胺苯并咪唑引入聚酰亚胺主链后,随着苯并咪唑组分占比的增加,—NH—基团所占比例也增加,因此与亚胺C=O形成的氢键也会增多,从而使基团的红外

吸收峰向长波方向移动发生红移[5,6]，说明了芳香酰亚胺基团的存在，从而证明合成了聚酰亚胺。

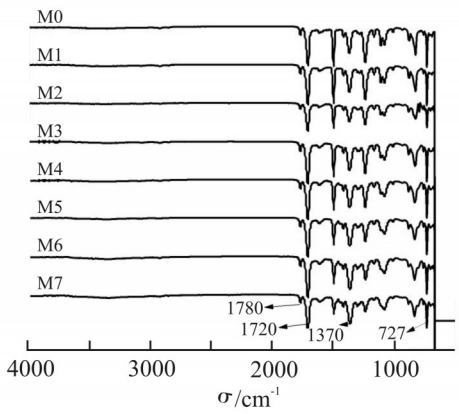


Fig. 2 Infrared analysis of the PI films

2.2 薄膜透过率分析

聚酰亚胺薄膜的紫外透光率与波长关系曲线如Fig.3所示。所有聚酰亚胺薄膜在紫外波长范围内透过率并不高，在600 nm处透过率不足80%。当DAPBI或者ODA含量较高时，聚酰亚胺薄膜表现出相对较好的通过率。随着DAPBI含量增加，聚合物薄膜在600 nm处的透过率先降低后增加。当DAPBI含量逐渐增加至与ODA含量接近时，由于体系是三相共聚，分子链排列和缠绕程度增加，导致透明性减弱。

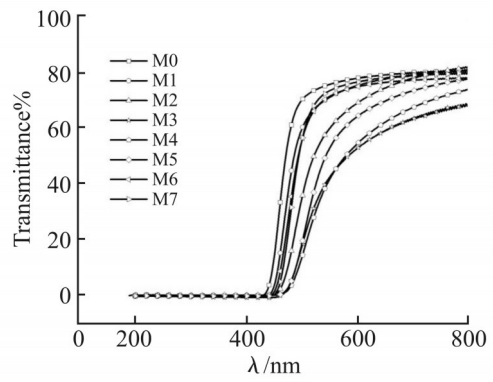


Fig. 3 Transmittance of the polyimide films

2.3 热性能分析

聚酰亚胺薄膜的DSC曲线如Fig.4所示。由图可见，随着DAPBI含量的增加，聚合物的玻璃化转变温度（T_g）逐渐升高，从260 ℃逐渐升高至308 ℃左右；随着DAPBI含量的继续增加，在DSC扫描中观察不到明显的玻璃化转变。M7样品即是如此，经过差示扫描量仪二次升温扫描后，T_g都没有明显显示，这在一些含刚性链的聚酰亚胺材料中是很常见的现象，因此需要借助DMA进行进一步分析。

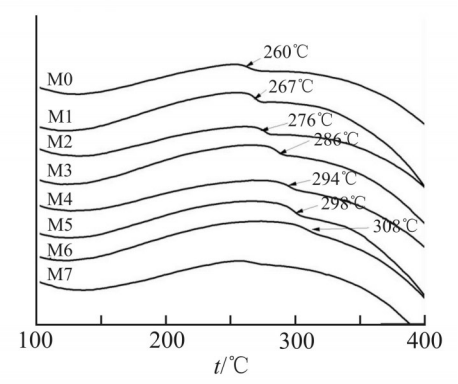


Fig. 4 DSC curves of the polyimide films

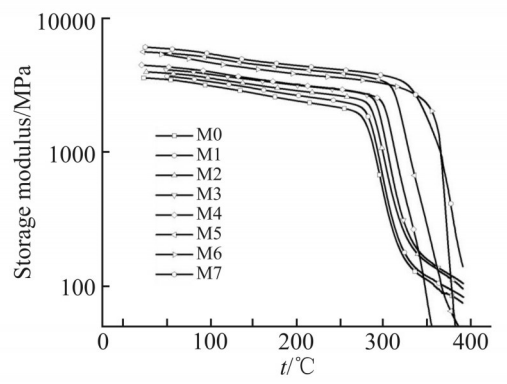


Fig. 5 Storage modulus curves of the polyimide films

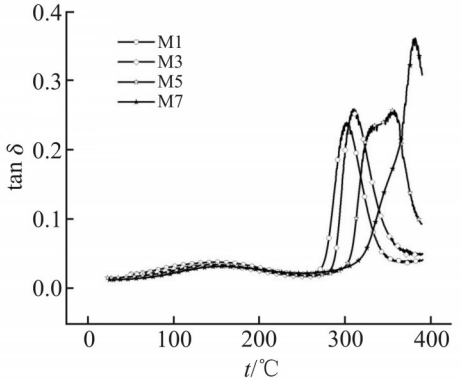


Fig. 6 Loss factor curves of M1,M3,M5 and M7

2.4 动态力学热分析

聚酰亚胺薄膜的DMA曲线如Fig.5和Fig.6所示。Tab.1列出了分别由储能模量（E'）和损耗因子（tanδ）决定的玻璃化转变温度。同DSC检测结果一致，随着DAPBI含量的增加，聚合物的玻璃化转变温度（T_g）逐渐升高。从分子运动的角度来讨论玻璃化转变温度时，当分子主链上含有刚性基团，分子链的运动是受阻碍的，此时分子链要运动就会导致玻璃化转变温度升高。主链上若有芳香环、联苯等结构的聚合物，能够内旋转的单键占分子主链键长比例少，难以

活动，因此玻璃化转变温度较高。例如 M7 与 M0 比较，M0 样品的分子主链上不含刚性基团的苯并咪唑二胺，储能模量为 3.5 GPa，对应分子主链含有刚性基团的 M7，储能模量为 5.9 GPa；这主要是由于苯并咪唑刚性基团引起的。当以 *E'* 的拐点确定玻璃化转变温度时，M0 与 M7 的 T_g 分别为 279.3 ℃和 321.5 ℃；以 tanδ 的顶点来确定玻璃化转变温度时，M0 与 M7 的 T_g 分别为 300.3 ℃和 378 ℃。

Tab. 1　T_g and storage modulus of the polyimide films

Samples	*E'*/GPa	T_g/℃	
		^1T_g	^2T_g
M0	3.5	279.3	300.3
M1	3.6	282.1	302.3
M2	3.8	285.6	306.9
M3	4.0	291.1	311.2
M4	4.3	298.9	350.3
M5	5.2	310.4	357.9
M6	5.4	359.6	373.6
M7	5.9	321.5	378.3

^1T_g determined by the inflection point of energy storage modulus curve; ^2T_g determined by the vertices of loss factor curve

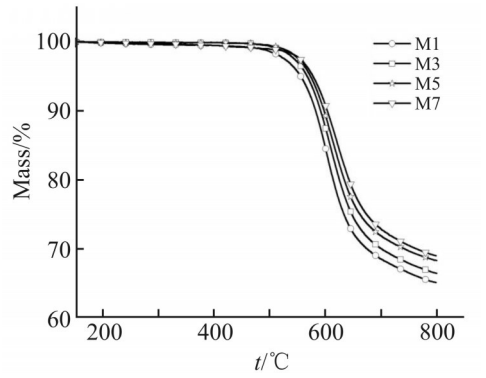


Fig. 7　Thermogravimetric curves of M1, M3, M5 and M7 in nitrogen atmosphere

2.5　热稳定性分析

Fig.7 与 Fig.8 分别表示部分聚酰亚胺薄膜样品在氮气和空气氛围下的热失重曲线，具体热失重温度数据如 Tab.2 所示。在氮气或空气氛围，初始分解温度都高于 550 ℃，说明所有的薄膜都具有优异的耐热稳定性。氮气氛围下，5%热失重温度在 550~580 ℃之间，800 ℃残炭率都不低于 64%；空气氛围下，5%热失重温度在 546~590 ℃之间。对比 M0 与 M7 样品，由于 M7 样品主链所含刚性基团苯并咪唑占比大，在氮气氛围中，800 ℃残炭率为 69.1 %，高于 M0 在相同测试条件的残炭率。由 Tab.2 数据可看出，随着刚性二胺单体苯并咪唑含量增加，整体样品热稳定性均有增强。

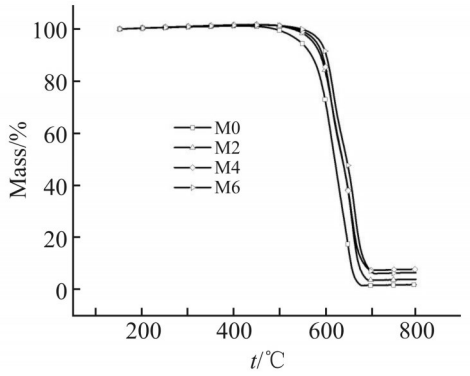


Fig. 8　Thermogravimetric curves of M0, M2, M4 and M6 in air atmosphere

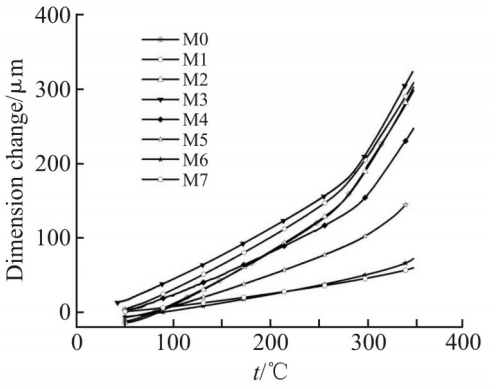


Fig. 9　Thermal expansion curves of the polyimide films

2.6　热机械分析

作为挠性覆铜板最为重要的薄膜材料之一就是聚酰亚胺，这对薄膜尺寸稳定性的要求极高，而尺寸稳定性的好坏通常由 *CTE* 来评估。如果在精密仪器如电路中应用时，薄膜的 *CTE* 值是否与基底相符决定了在受热情况下两者的黏结性[9]。众所周知，铜的 *CTE* 约为 18×10^{-6} K^{-1}，而普遍的聚酰亚胺薄膜 *CTE* 值一般都是铜的 2～3 倍以上，一般在 $(40\sim70)\times10^{-6}$ K^{-1}。因此，本研究的目的是将聚酰亚胺薄膜的 *CTE* 值降低到与铜相仿，从而使之可以应用于制备挠性覆铜板[7]。

Fig.9 为 M0~M7 动态热机械分析曲线，*CTE* 具体数据见 Tab.3。在 50~400 ℃范围内，除了 M1，M2 和 M3 线膨胀系数变化不大以外，随着咪唑刚性基团所占的比重增加，样品的热膨胀系数有明显减小的趋势。*CTE* 由 38.55 μm/(m·℃) 逐渐变到 9.89 μm/(m·℃)，其中，M7 薄膜的 *CTE* 值低于 18 μm/(m·℃)，这主要是由于二胺 DAPBI 的刚性结构所致[8,9]。

Tab. 2 Thermogravimetric temperature and residual mass of M0～M7

Samples	T_5/℃		T_{10}/℃		Residual mass/%
	N_2	Air	N_2	Air	N_2
M0	554	546	581	570	64.7
M1	557	560	583	579	65.1
M2	568	573	589	590	66.1
M3	569	579	590	593	66.5
M4	573	580	593	595	67.5
M5	576	579	599	592	68.3
M6	578	590	603	602	68.9
M7	580	589	605	600	69.1

Tab. 3 Thermal expansion of the polyimide films

Samples	*CTE*/(μm·m^{-1}·℃$^{-1}$)
M0	38.55
M1	40.11
M2	39.73
M3	40.45
M4	32.42
M5	23.59
M6	12.34
M7	9.890

3 结论

本文采用含有刚性基团的苯并咪唑二胺单体DAPBI和二胺ODA与二酐BPDA聚合，通过调试2种二胺的比例，采用两步法制备了一系列聚酰亚胺薄膜样品。结果表明，随着刚性DAPBI组分的增加，PI膜的储能模量逐渐增加，从3.5 GPa增加到5.9 GPa；随着BAPBI所占比例的增大，氮气氛围下PI膜5%热失重温度从554 ℃上升到578 ℃，就算温度到达800 ℃，残炭率也都在64 %以上；T_g也随DAPBI所占比例的增大而变高，从储能模量的拐点看，T_g从279 ℃升高到359 ℃；从损耗因子的极值看，T_g从300 ℃升高到378 ℃，热性能优异，在耐高温领域有一定优势。PI的*CTE*随着刚性苯并咪唑二胺含量的增加出现明显的降低的趋势。当n(ODA):n(DAPBI)=4:6和n(ODA):n(DAPBI)=5:5时，*CTE*值最接近18×10^{-6} K^{-1}，极有可能应用在柔性印刷线路板领域。

参考文献：

[1] 张明艳，刘居，杨振华，等. 共聚物链结构对共聚型含氟聚酰亚胺薄膜性能的影响[J]. 材料研究学报, 2020, 34(1): 43-49.
Zhang M Y, Liu J, Yang Z H, *et al*. Effect of copolymer chain structure on properties of fluorinated copolyimide film[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2020, 34(1): 43-49.

[2] 卢小闯，余文涛，翁梦蔓，等. 电子器件用低膨胀聚酰亚胺薄膜研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 54(11): 11-22.
Lu X C, Yu W T, Weng M M, *et al*. Research progress in low expansion polyimide films for electronic devices[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 54(11): 11-22.

[3] 王爽. 含苯并咪唑基团的高模量,耐高温聚酰亚胺的合成与研究[D]. 长春：吉林大学, 2010.
Wang S. Synthesis and characterization of high- modulus, thermally stable polyimides containing benzimidazole moieties [D]. Changchun: Jilin University, 2010.

[4] 宋广亮. 含苯并咪唑和苯并噁唑基团的高性能聚酰亚胺薄膜[D]. 长春：吉林大学, 2014.
Song G L. Preparation and properties of high performance polyimide films based on benzimidazole and benzoxazole groups [D]. Changchun: Jilin University, 2014.

[5] Ahn T K, Kim M, Choe S. Hydrogen- bonding strength in the blends of polybenzimidazole with BTDA- and DSDA- based polyimides [J]. Macromolecules, 1997, 30: 3369-3374.

[6] Guerra G, Choe S, Williams D J, *et al*. Fourier transform infrared spectroscopy of some miscible polybenzimidazole/polyimide blends [J]. Macromolecules, 1988, 21: 231-234.

[7] Ou X H, Chen S S, Lu X M, *et al*. Enhancement of thermal conductivity and dimensional stability of polyimide/boron nitride films through mechanochemistry[J]. Composites Communications, 2021, 23: 152-160.

[8] Zhao W, Xu Y, Song C R, *et al*. Polyimide/mica hybrid films with low coefficient of thermal expansion and low dielectric constant [J]. e-Polymers, 2019, 19: 181-189.

[9] Tian Y Y, Luo L B, Yang Q Q, *et al*. Construction of stable hydrogen bonds at high temperature for preparation of polyimide films with ultralow coefficient of thermal expansion and high T_g [J]. Polymer, 2020, 188: 122100-122112.

Properties and Characterization of Polyimide Films Containing Imidazole Group

Siyang Chen[1], Zhihao Chen[1], Guangze Chen[1], Xingcheng Ding[2], Lijiang Gao[2], Zhongming Liu[2], Wei Wang[1]

(*1. College of Biological and Chemical Engineering, NingboTech University, Ningbo 315000, China;*
2. Zhejiang Runtu Co., Ltd., Shaoxing 312300, China)

ABSTRACT: In this paper, a series of polyimide films with different proportions of diamine were prepared by the polymerization of 3,3', 4,4' - biphenyltetracarboxylic anhydride (BPDA) with 4,4 '- diaminodiphenyl ether (ODA) and 2 - (4- aminophenyl)- 5- aminobenzimidazole (DAPBI). The thermal properties, thermal stability, dynamic mechanical properties and light transmittance of the films with different proportions were characterized by infrared, ultraviolet, thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), dynamic thermomechanical analysis (DMA) and thermomechanical analysis (TMA). The DMA test results show that with the increase of rigid DAPBI component, the storage modulus of the prepared films gradually increases from 3.5 GPa to 5.9 GPa. At the same time, the coefficient of thermal expansion (*CTE*) of the films decreases obviously. When the mole ratio of ODA and DAPBI is 4/6 or 5/5, the *CTE* of the film is closest to 18×10^{-6} K^{-1}, which is very likely to be used in the field of flexible printed circuit board.

Keywords: polyimide; benzimidazole; low thermal expansion coefficient; thermal stability; film