

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.03.024

光敏活性剂含量对PSPI薄膜性能的影响

卓效逵¹, 申杰¹, 艾霞², 刘禧行¹, 陈毅锋¹, 付蕾¹

(1. 陕西理工大学材料科学与工程学院, 陕西汉中 723000; 2. 陕西华燕航空仪表有限公司, 陕西汉中 723102)

摘要: 为探究光敏活性剂对光敏聚酰亚胺(PSPI)薄膜性能的影响,以2,2-二(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷(6FAP)、5-氨基-2-(4-氨基苯基)苯并咪唑(BIA)和3,3',4,4'-二苯酮四酸二酐(BTDA)为单体,合成聚酰亚胺低聚物,与聚乙二醇二丙烯酸酯(PEG400DA)、交联剂和光引发剂混合,涂膜光固化后得到PSPI薄膜,探究光敏活性剂PEG400DA含量对PSPI薄膜的热性能、亲水性能、力学性能、导电性能以及结构的影响。结果表明,制备出了含有聚酰亚胺特征峰的薄膜,随着PEG400DA含量增加,红外特征峰强度增强;PEG400DA质量分数为4%时,热稳定性最优,初始失重温度为343.12℃;随着PEG400DA含量增加,亲水性逐渐降低;拉伸强度会随着PEG400DA含量的增加而增大,但断裂伸长率在PEG400DA质量分数为6%时,达到最高值,为17.73%;随着电场强度的增大,PEG400DA含量越高,电导电流增大,当PEG400DA质量分数为8%时,导电性过强,失去使用价值。综合来看,光敏活性剂质量分数为6%时,PSPI薄膜的性能最优。

关键词: 聚酰亚胺;光敏活性剂;热稳定性;拉伸性能;亲水性;电导电流

中图分类号: TQ323.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)03-0153-05

Effect of photosensitizer content on the properties of PSPI thin films

ZHUO Xiaokui¹, SHEN Jie¹, AI Xia², LIU Xixing¹, CHEN Yifeng¹, FU Lei¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China;

2. Shaanxi Huayan Aero-instrument Co., Ltd., Hanzhong 723102, China)

Abstract : To investigate the effect of photosensitive activator on the performance of photosensitive polyimide (PSPI) film, polyimide oligomers were synthesized by using 2, 2-bis (3-amino-4-hydroxyphenyl) hexafluoropropane (6FAP), 2-(4-aminophenyl)-5-aminobenzimidazole (BIA), and 3, 3', 4, 4'-diphenylketotetraacetic anhydride (BTDA) as monomers. The oligomer was mixed with polyethylene glycol diacrylate (PEG400DA), crosslinking agent, and photoinitiator to obtain a PSPI after photocuring. The thermal properties of the PSPI film were investigated based on the content of the photosensitive active agent PEG400DA the influence of hydrophilicity, mechanical properties, conductivity, and structure. The results show that the prepared films contain polyimide characteristic peaks, and the intensity of the characteristic peak increases with the increase of PEG400DA content. When the PEG400DA content is 4 wt%, the thermal stability is optimal, and the initial weight loss temperature is 343.12 °C. As the content of PEG400DA increases, the hydrophilicity gradually decreases. The tensile strength increases with the increase of PEG400DA content, but the elongation at break reaches its highest value at 17.73% when the PEG400DA content is 6 wt%. As the electric field intensity increases, the content of PEG400DA increases, and the conductivity current increases. When the mass fraction of PEG400DA is 8 wt%, the conductivity is too strong and it loses its practical value. Overall, when the mass fraction of photosensitizer is 6%, the performance of PSPI film is optimal.

Keywords : polyimide ; photosensitizer ; thermal stability ; tensile property ; hydrophilicity ; conductivity current

聚酰亚胺(PI)是指主链上含有酰亚胺环(—CO—NH—CO—)的一类聚合物,是综合性能最佳的有机高分子材料之一,耐高温达400℃以上,长期使用

温度为-200~300℃,无明显熔点,绝缘性能高,10³Hz下介电常数为4.0,介电损耗仅为0.004~0.007,属F至H级绝缘材料。目前常用的PI合成方

基金项目: 2023年国家级大学生创新创业计划项目(202310720006)

通信作者: 付蕾,高级实验师,主要研究方向为高分子功能材料的制备及性能表征

收稿日期: 2024-02-09

引用格式: 卓效逵,申杰,艾霞,等.光敏活性剂含量对PSPI薄膜性能的影响[J].工程塑料应用,2024,52(3):153-157.

ZHUO Xiaokui, SHEN Jie, AI Xia, et al. Effect of photosensitizer content on the properties of PSPI thin films[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(3): 153-157.

法主要有以下几种:第一种是聚合法,通过酰化剂和胺类化合物在高温下进行缩合反应,生成PI,这种方法简单易行,但需要高温高压条件,反应时间长,产物分子量分布较宽;第二种是热固化法,将PI单体加入到含有交联剂的体系中,通过热固化反应形成交联PI,这种方法可以得到高分子量、高交联度的PI,但需要高温条件,反应时间长;第三种是溶液聚合法,将酰化剂和胺类化合物在有机溶剂中进行缩合反应,生成PI,这种方法反应条件温和,产物分子量分布较窄,但需要使用有机溶剂,对环境污染较大;第四种是固相合成法,将酰化剂和胺类化合物固定在固相载体上,通过缩合反应生成PI,这种方法反应条件温和,产物纯度高,但需要固相载体和固相化学技术的支持。

光敏树脂是指对紫外光、X射线、电子束等较为敏感的一类感光高分子材料^[1-2],光敏树脂通常采用紫外线固化技术,这种技术可以实现材料在极短的时间内从液态到固态的转变,通常只需要几秒钟到几分钟的时间。这种快速固化的特点使得光敏树脂在工业和制造业中得到广泛的应用。光敏树脂的制作材料通常是由聚合物和一种光引发剂混合而成。在光敏树脂中,光引发剂会吸收特定波长的紫外光,然后通过光化学反应使聚合物链之间的键结合形成交联反应,从而使得树脂从液态流动状态变成坚硬的固态结构。由于光敏树脂的快速固化特点,它被广泛应用于3D打印、微电子制造、电路板制造以及其他研究领域。

光敏性PI(PSPI)在保留特有结构的基础上兼具光敏特性,PSPI的分子链中含有活性基团的光敏单元,PSPI可以通过光交联反应实现分子间的聚合,形成大分子的交联网络结构,还可满足多种加工工艺^[1-4],如微电子加工、3D打印等,拓宽PSPI材料的应用。赵蕊等^[1]设计合成了一种可以在紫外光下固化成型的PSPI,探究了光引发剂种类、辐照光源的通量和距离等对固化过程的影响;Ding等^[5]开发出一种含光活性三聚氰胺的PI网络,并将其应用于可回收的多相催化剂领域。

光诱导自由基聚合是常见的合成PSPI的方法,单体中没有光敏基团,就不能在紫外光下聚合,需要添加对紫外光敏感的光敏活性剂。应用于PSPI的光敏活性剂一般为丙烯酸酯类树脂^[1-3],丙烯酸酯类的加入会影响PSPI的性能,限制PSPI的适用范

围。笔者采用二胺和二酐单体及含有活性侧基的有机物,合成侧基接枝光敏基团的光敏性PI低聚物^[3-6],并将其与一定比例光敏活性剂、交联剂和光引发剂混合,制备出可以在紫外光下聚合的PSPI树脂,探究光敏活性剂含量对PSPI性能的影响。总结了光固化PI的组成配方及工艺条件,并对固化薄膜的基本性能进行了分析,研究结果可为开发新型光敏性PI材料提供研究基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料

N-甲基吡咯烷酮(NMP)、2,2-二(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷(6FAP)、5-氨基-2-(4-氨基苯基)苯并咪唑(BIA)、3,3',4,4'-二苯酮四酸二酐(BTDA)、三乙胺、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)、对苯二酚、苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦(XBPO)、聚乙二醇二丙烯酸酯(PEG400DA)、1-乙烯基-2-吡咯烷酮(NVP):分析纯,上海阿拉丁生化科技有限公司。

1.2 仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet6700,美国Nivolet公司;

同步热分析仪:TGA/DSC1,瑞士METTLER TOLEDO仪器有限公司;

接触角测量仪:JC2000CS,上海中晨数字技术设备有限公司;

电子拉力试验机:AI-7000-LAU,高铁检测仪器(东莞)有限公司;

温控型固体介质直流电导测试系统:HY-HFC1,上海荷仪电气有限公司;

电热鼓风干燥箱:DHC-9053A,上海和呈仪器制造有限公司;

紫外线光固化成型机:UV-030A,深圳市大业激光成型技术有限公司;

集热式恒温磁力搅拌器:DF-101D,巩义市予华仪器有限责任公司。

1.3 PSPI的制备

将6FAP完全溶解于NMP中,再加入BIA,在N₂氛围下搅拌2~3 h,使单体分散均匀;保持溶液温度在4℃以下,加入BTDA并持续反应20~24 h;升高反应体系温度,具体温度程序为:120℃/2 h,160℃/2 h,200℃/4 h,240℃/4 h,得到棕红色溶液A;待冷却至室温,向溶液A中依次加入三乙胺、GMA和苯二酚,并在80~100℃条件下反应5 h得溶液B;待溶

液B冷却至室温后,置于乙醇中沉析,真空过滤,清洗3次后在50℃烘箱中干燥24 h,得到淡黄色PI-GMA粉末。在棕色锥形瓶中加入溶剂NVP和PI-GMA粉末,充分溶解后,再加入光敏活性剂PEG400DA搅拌均匀,最后加入XBPO,避光搅拌2~3 h至混合均匀,得到均相黏稠透明的棕色溶液C;将溶液C涂膜后,放入烘箱80℃烘2 h,再在紫外光下固化4 h。由于未加入PEG400DA的0#试样无法成膜,因此在后续测试中,没有0#试样的测试数据。

表1 各组分原料质量分数

Tab. 1 Mass fraction of raw material for each component

Sample	PI-GMA	PEG400DA	NVP	XBPO
0#	58.8	0	39.2	2.0
1#	57.6	2	38.4	2.0
2#	56.5	4	37.6	1.9
3#	55.4	6	36.8	1.8
4#	54.2	8	36.0	1.8

1.4 性能测试与表征

1.4.1 FTIR 分析

将紫外光下固化后的PSPI薄膜置于FTIR分析仪中,采用波数为500~1 800 cm^{-1} 扫描薄膜,依据FTIR图谱分析薄膜的分子结构。

1.4.2 热重(TG)分析

在 N_2 氛围下,取5~10 mg的样品置于同步热分析仪中,以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从50 $^{\circ}\text{C}$ 升温至800 $^{\circ}\text{C}$,记录样品质量随温度的变化。

1.4.3 亲水性能分析

选取水体积为5 μL ,将水滴滴落于PSPI的薄膜上,通过接触角测量仪的系统软件来截取水滴滴落后20 s的图片,利用5点法计算出PSPI薄膜的水接触角,水接触角越小,薄膜的亲水性越好。

1.4.4 拉伸性能分析

将紫外光下固化后的PSPI薄膜在25 $^{\circ}\text{C}$ 下放置48 h,通过电子拉力机进行拉伸试验,试验速度为50 mm/min,取每组测试5个样品,求其平均值。

1.4.5 导电性能分析

测试温度为室温,施加场强为5~30 kV/mm,梯度为5 kV/mm,每个场强下的加压时间为10 min,取最后60~120个数据的平均值作为相应场强下的电导电流测试值。

2 结果与讨论

2.1 PSPI薄膜FTIR 分析

图1为PSPI薄膜的FTIR图谱。由图1可知,

1 780 cm^{-1} 的吸收峰为酰亚胺—C=O不对称伸缩振动峰、718 cm^{-1} 的吸收峰为酰亚胺—C=O变形振动峰,1 370 cm^{-1} 为酰亚胺C—N—C伸缩振动峰,均为PI的特征官能团^[6-8],说明PI已被成功合成。1 556 cm^{-1} 处为苯环骨架振动峰,表明PSPI的结构长链中有苯环的存在。946 cm^{-1} 处为羧酸氢氧键的弯曲振动峰,峰的强度比较大,说明PEG400DA与PI-GMA发生了充分的反应。随着PEG400DA添加量的增加,特征峰的强度均在加强,表明活性基团的加入有利于光敏PSPI的合成。

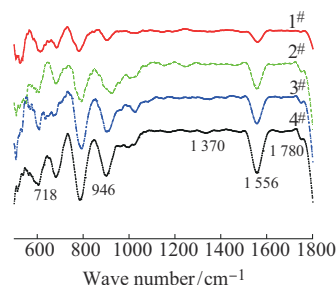


图1 PSPI薄膜的FTIR图谱

Fig. 1 FTIR spectrum of PSPI films

2.2 PSPI薄膜热稳定性分析

PI是迄今高分子材料中热稳定性最高的品种之一,热稳定性代表了材料自身热分解的能力和可以使用的温度^[7-10]。笔者借助同步热分析仪分析了4种PSPI的热稳定性,并对其初始失重温度和在750 $^{\circ}\text{C}$ 处的残炭率进行了分析。

表2为几种PSPI的TG数据,图2为几种PSPI的TG图谱。可以得出,PSPI薄膜的初始失重温度均超过250 $^{\circ}\text{C}$,但没有普通热亚胺化得到的PI高;

表2 PSPI的TG数据

Tab. 2 TG data of PSPI

Sample	Initial weight loss temperature/ $^{\circ}\text{C}$	750 $^{\circ}\text{C}$ mass residual rate/%
1#	281.06	75.7
2#	343.12	78.5
3#	286.33	72.4
4#	257.46	74.1

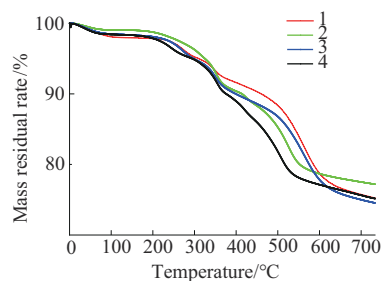


图2 PSPI薄膜的TG曲线

Fig. 2 TG curve of PSPI films

初始失重温度呈现出先上升后下降的趋势,当PEG400DA质量分数为4%时最高,为343.12℃。这是由于PEG400DA的加入,会提高体系对紫外光的敏感度,提高聚合效果。但加入量过多时,又会使丙烯酸酯类的支链在PSPI薄膜中的含量过高,影响其热稳定性。通过图2可知,当PEG400DA质量分数为4%时,750℃时热分解残炭率也是最高,进一步说明,PEG400DA的加入,有助于光敏聚合,但加入过多会降低PSPI的热性能。

2.3 PSPI薄膜对水的浸润性分析

图3为PSPI薄膜对水的浸润性分析图。由图3可知,PSPI分子结构中有亲水基团,此外,侧链交联网络结构中含有醚键单元—O—,也会对亲水性有所影响,利用接触角测量仪对所制PSPI薄膜进行了水的浸润性测试,加入PEG400DA质量分数为2%的PSPI最小接触角为21.64°,随着PEG400DA含量的增加,接触角逐渐变大,当PEG400DA质量分数为8%时,接触角为55.63°,亲水性明显降低,表明PSPI薄膜由亲水性向疏水性转变^[1-2,11];这是由于光固化过程中—C=C—双键发生光聚合反应,并产生交联网络,使PSPI薄膜交联密度提高,PSPI薄膜的疏水性增强。

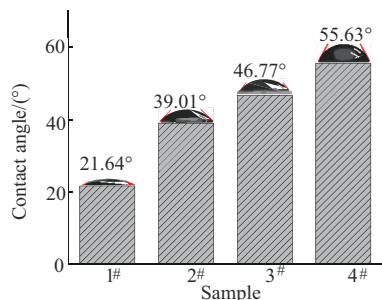


图3 PSPI薄膜对水的浸润性

Fig. 3 Wettability of PSPI films to water

2.4 PSPI薄膜的拉伸性能分析

不同PEG400DA含量的PSPI薄膜的拉伸强度及断裂伸长率如图4所示。由图4可以发现,随着PEG400DA添加量的增加,PSPI薄膜的拉伸强度逐渐增大,当PEG400DA的质量分数为6%时,拉伸强度为101.25 MPa。PEG400DA质量分数为8%时PSPI薄膜的拉伸强度可以达到128.23 MPa,进一步说明光敏活性剂的加入,可以促进分子的聚合,产生交联网络,分子链的刚性提高;但随着PEG400DA添加量的增加,PSPI薄膜的断裂伸长率呈现先

上升后下降的趋势,当PEG400DA质量分数为6%时,PSPI薄膜的断裂伸长率达到最高值17.73%,但PEG400DA质量分数为8%时,断裂伸长率大大降低,说明丙烯酸酯类的支链在PSPI薄膜中的含量过高时,使PSPI薄膜交联网状结构占比过高,影响PSPI分子链的柔性^[12-13]。

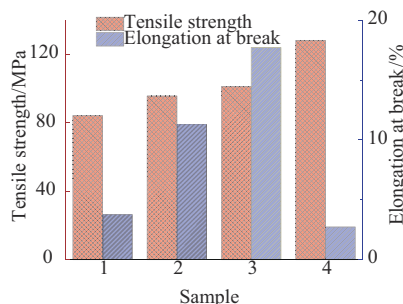


图4 PSPI薄膜拉伸性能

Fig. 4 Tensile properties of PSPI films

2.5 PSPI薄膜的导电性能分析

在强电场作用下,绝缘材料也会产生泄漏电流,泄漏电流越大,越容易产生热击穿^[14-16]。由于材料的结构而产生的电导电流就是泄漏电流的一种。图5为PSPI薄膜的电导电流随电场强度变化图。由图5可知,随着电场强度的增大,PEG400DA含量越高,越显示出高的电导电流,泄漏电流也越大;当PEG400DA质量分数为8%时,泄漏电流过大,失去使用价值。这是因为PEG400DA加入,使得脂肪族共聚单元增多,破坏PSPI分子链的平面性,降低了介电常数,提高了电导电流。

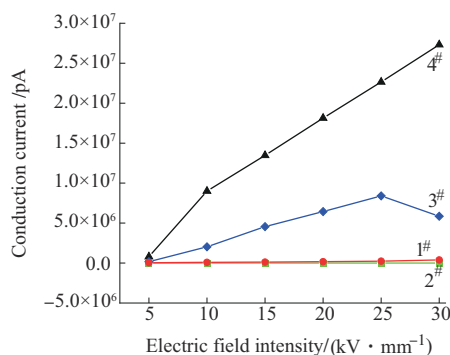


图5 PSPI薄膜的电导电流随电场强度变化图

Fig. 5 Variation of conductivity current of PSPI films with electric field intensity

3 结论

(1)通过FTIR测定,并查阅文献,确定了光敏活性剂的加入,有利于光敏PSPI的合成。该方法制备的PSPI薄膜初始失重温度均超过250℃,但低于普通热亚胺化得到的PI;光敏活性剂的加入,有助于

光敏聚合,但过多会降低PSPI的热稳定性;当光敏活性剂质量分数为4%时,PSPI薄膜的热稳定性最好。通过接触角测量仪对所制PSPI薄膜进行了水的浸润性测试,光敏活性剂的加入,有助于PSPI薄膜疏水性的提高。该方法制备的PSPI薄膜的拉伸强度为84.18~128.23 MPa,断裂伸长率为3.75%~17.73%,说明该系列PSPI薄膜具有良好的力学性能,当光敏活性剂的质量分数为6%时,拉伸强度为101.25 MPa,断裂伸长率为17.73%,拉伸性能最好。通过测试PSPI薄膜的电导电流可知,光敏活性剂的加入,提高了PSPI薄膜的电导电流,PEG400DA质量分数为8%时,泄漏电流过大,失去使用价值。

(2) PSPI在使用中,热稳定性和拉伸强度决定着PSPI的使用范围,当光敏活性剂的质量分数为6%时,热稳定性与4%时差别不大,拉伸性能最优,亲水性与薄膜的电导电流都在使用范围之内,因此,光敏活性剂质量分数为6%时,PSPI性能最优。

参考文献

- [1] 赵蕊,方玉婷,董杰,等.可紫外光固化聚酰亚胺的设计制备及性能研究[J].高分子学报,2021,52(4):371-380.
ZHAO Rui, FANG Yuting, DONG Jie, et al. Chemical structure design, preparation and properties of UV curable polyimide[J]. Acta Polymerica Sinica, 2021, 52(4):371-380.
- [2] 王刚,蔡才,卢春燕,等.含烷基取代基柔性聚酰亚胺薄膜的制备[J].塑料工业,2021,49(6):23-25,77.
WANG Gang, CAI Cai, LU Chunyan, et al. Flexible polyimide film containing alkyl substituents[J]. China Plastics Industry, 2021, 49(6):23-25, 77.
- [3] 周润恺,晁自胜,易文君,等.可紫外光固化含氟聚酰亚胺树脂的合成与性能研究[J].中南大学学报(自然科学版),2023,54(5):1713-1719.
ZHOU Runkai, CHAO Zisheng, YI Wenjun, et al. Synthesis and properties of UV curable fluorinated polyimide resin[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2023, 54(5):1713-1719.
- [4] 韩兵,李铭新,楚存鲁,等.低温固化负性光敏聚酰亚胺的制备与性能[J].工程塑料应用,2022,50(6):31-35.
HAN Bing, LI Mingxin, CHU Cunlu, et al. Preparation and properties of low-temperature curable negative photosensitive polyimide[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(6):31-35.
- [5] DING Gang, WANG Qin, LIU Fei, et al. A novel iron-chelating polyimide network as a visible-light-driven catalyst for photoinduced radical polymerization[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2021, 42(1):141-151.
- [6] 张楠,崔馨予,潘诚,等.P-PDA/MDA/BTDA三元共聚聚酰亚胺胶黏剂的制备及性能[J].塑料,2023,52(5):104-108,187.
ZHANG Nan, CUI Xinyu, PAN Cheng, et al. Preparation and properties of P-PDA/MDA/BTDA terpolymer polyimide adhesive[J]. Plastics, 2023, 52(5):104-108, 187.
- [7] GUO Yuxiong, JI Zhongying, ZHANG Yun, et al. Solvent-free and photocurable polyimide inks for 3D printing[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(31):16307-16314.
- [8] 陈营,魏燕红,陈德平,等.支化度对TAP-BFDA聚酰亚胺的性能影响研究[J].材料导报,2022,36(23):233-237.
CHEN Ying, WEI Yanhong, CHEN Deping, et al. Effect of degree of branching on performance of TAP-BFDA polyimides[J]. Materials Reports, 2022, 36(23):233-237.
- [9] 李凤红,吕维思,李鹏珍,等.PVAL/肉桂醛/山梨酸钾复合薄膜的制备及性能[J].工程塑料应用,2023,51(6):22-26,61.
LI Fenghong, LYU Weisi, LI Pengzhen, et al. Preparation and properties of PVAL/cinnamaldehyde/potassium sorbate composite films[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(6):22-26, 61.
- [10] 刘仪,莫松,许晓洲,等.耐高温有机/无机杂化聚酰亚胺基体树脂[J].复合材料学报,2023,40(1):62-71.
LIU Yi, MO Song, XU Xiaozhou, et al. Organic/inorganic hybrid polyimide matrix resins with high temperature resistance[J]. Acta Materialia Composita Sinica, 2023, 40(1):62-71.
- [11] 任洋洋,娄家佳,宋威.不同冷却速率下超高分子量聚乙烯性能变化的研究[J].塑料工业,2013,41(6):87-91.
REN Yangyang, LOU Jiajia, SONG Wei. The performance changes of UHMWPE in different cooling rate[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(6):87-91.
- [12] 高鹏,薛向欣. UV固化环氧丙烯酸酯/聚酰亚胺树脂粉复合涂层的制备及性能研究[J].材料导报,2010,24(16):25-28.
GAO Peng, XUE Xiangxin. Preparation and performance of UV curable epoxy acrylate/polyimide resin powder composite coating[J]. Materials Reports, 2010, 24(16):25-28.
- [13] 陈安华,曾明,李鉴桥,等.含氟PI/氟化石墨烯复合薄膜的制备与性能[J].工程塑料应用,2023,51(7):123-128.
CHEN Anhua, ZENG Ming, LI Jianqiao, et al. Preparation and properties of fluorinated PI/fluoride graphene composite films[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(7):123-128.
- [14] 范勇,张洪亮,杨瑞霄,等.三层复合PI薄膜厚度比对其电导特性影响[J].哈尔滨理工大学学报,2013,18(2):21-24,29.
FAN Yong, ZHANG Hongliang, YANG Ruixiao, et al. The influence of thickness ratio of three-layer PI films on conductance property[J]. Journal of Harbin University of Science and Technology, 2013, 18(2):21-24, 29.
- [15] 堵建中,周丽梅,李春广.地铁车辆整车耐压试验方法研究[J].电工技术,2017(4):132-134.
DU Jianzhong, ZHOU Limei, LI Chunguang. Research on the method of vehicle voltage resistance test for subway vehicles[J]. Electric Engineering, 2017(4):132-134.
- [16] 薛伟,杜志平,王万绪,等.复合型表面活性剂离子选择电极的制备及应用[J].日用化学工业,2011,41(2):97-100.
XUE Wei, DU Zhiping, WANG Wanxu, et al. Preparation and application of combined surfactant ion selective electrode[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2011, 41(2):97-100.