

# 光敏性二胺的合成研究\*

唐先忠\*\* 杨邦朝 何 为

(电子科技大学信息材料工程学院 成都 610054)

**【摘要】** 简述了光敏性二胺中间体在光敏聚酰亚胺合成中的作用和特点; 研究了光敏性二胺中间体的合成方法与工艺; 探讨了溶剂、温度、催化剂等因素对合成反应的影响规律; 对产物的结构进行了测试。

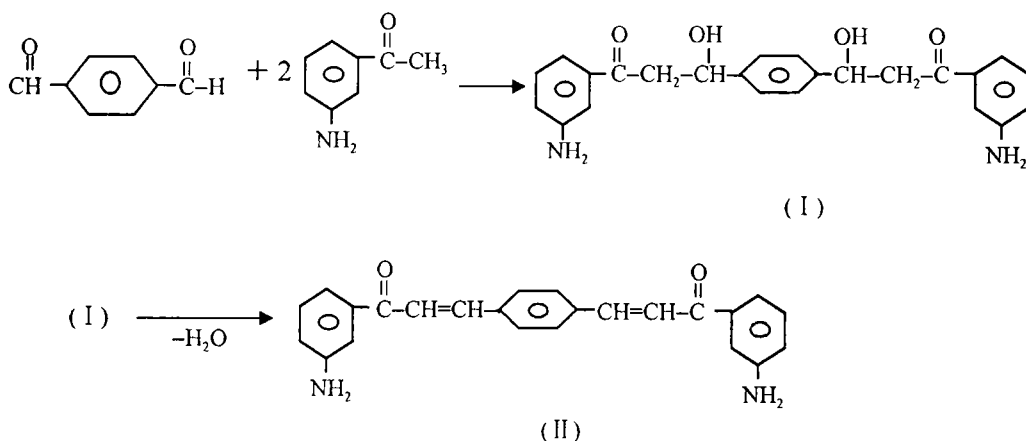
**关键词** 光敏性; 二胺; 合成; 聚酰亚胺; 缩合

**中图分类号** O621.36

光敏性二元胺是合成光敏聚酰亚胺的一种重要中间体。光敏聚酰亚胺材料因其优越的电性能、机械性能和热性能而被广泛作为微电子领域的介质材料, 尤其是MCM-C和MCM-D等类型的多芯片功能组件的制造更是不可缺少。目前光敏聚酰亚胺就结构类型而言主要有两类: 一类是侧链含光敏基团的聚酰亚胺, 由普通二元胺与四元羧酸二酐聚合得到聚酰胺酸, 然后通过羧基与光敏性胺成盐或与光敏性醇成酯在侧链上引入感光基团, 从而得到光敏聚酰亚胺<sup>[1-4]</sup>。90年代中期以前的产品大多属于这种类型, 这类材料的特点是合成较简单, 但侧链上的感光基团部分在热处理时要发生热分解离开基板, 导致膜的收缩率较大, 易产生裂纹。另一类是主链含光敏基团的光敏聚酰亚胺, 先合成含感光基团的光敏性二元胺中间体, 然后由光敏性二胺与四羧酸二酐聚合直接得到光敏聚酰亚胺<sup>[5,6]</sup>。与前一类相比, 该类型由于感光基团在聚合物主链上, 热处理时不会发生热分解, 因此膜的收缩性极小, 即成膜性很好<sup>[7]</sup>。合成此类材料的关键在于合成含有感光基团的光敏性二元胺中间体。

## 1 合成原理

本文设计的光敏性二胺的合成原理为



这是一个典型的交错羟醛缩合反应。从理论上讲, 酸、碱都可以催化反应的进行<sup>[8]</sup>, 以酸作催化剂时, 有利于第二步反应的进行。中间体 I 在酸催化下更容易脱水得到产物 II。中间体 I 不具

1999年12月8日收稿

\* 国防科工委预研基金资助项目

\*\* 男 36岁 博士 副教授

备感光性, 只有当其充分脱水转变成含有C=C和C=O共轭的肉桂酰基的II时才是光敏性二胺, 因此考虑选择酸作为催化剂更恰当。但以酸作催化剂时, 产物不是以游离的II存在, 而是以其盐的形式存在, 反应结束后尚需用碱中和, 增加了实验步骤, 而且给分离提纯造成困难。以碱作为催化剂, I不易脱水, 使其脱水后产物以游离的二胺形式存在, 有利于分离提纯, 而且步骤较少, 通过适当延长反应时间和提高反应温度也可促使I充分脱水转化为II, 因此本文选择稀碱作为催化剂。

## 2 实验

### 2.1 实验试剂

对苯二甲醛 浓度为98%; 间氨基苯乙酮 浓度为98%; 氢氧化钠 国产分析纯; 无水乙醇 国产分析纯。

### 2.2 实验步骤

在装有搅拌器、温度计、水浴及用黑布避光的三口瓶中加入无水乙醇35 mL、10% NaOH 2 mL和间氨基苯乙酮2.75 g, 搅拌约1 h, 使间氨基苯乙酮充分溶解; 调节温度在20℃左右, 搅拌下加入对苯二甲醛1.3 g; 保持20℃搅拌反应4 h, 停止反应, 抽滤, 分别用去离子水、无水乙醇和丙酮洗涤、抽滤, 真空干燥, 得到黄色产物约1.5 g。

## 3 结果与讨论

### 3.1 产品的结构表征

为了判断实验所得产物是否具有II的结构, 我们对其进行了红外和元素分析。其红外吸收光谱如图1所示。由图可以看出, 3 940  $\text{cm}^{-1}$ 和3 340  $\text{cm}^{-1}$ 为 $-\text{NH}_2$ 的N-H伸缩振动吸收; 3 030  $\text{cm}^{-1}$ 为芳环的C-H伸缩振动吸收; 1 660  $\text{cm}^{-1}$ 为与苯环共轭的羰基的特征吸收; 1 590  $\text{cm}^{-1}$ 和1 620  $\text{cm}^{-1}$ 为共轭双键的伸缩振动吸收; 1 330  $\text{cm}^{-1}$ 为一级芳胺的C-N伸缩振动吸收。产物的元素分析结果如表1所示。从表1可见, 按II的结构所作的理论计算值与产物的实测值是一致的。综合红外与元素分析的结果, 可以认为所合成的产物为光敏性二胺II。

表1 产物的元素分析结果

元素	理论值 /(%)	实测值/(%)	
		1	2
C	78.2	78.14	78.10
H	5.4	5.31	5.24
N	7.6	7.42	7.37

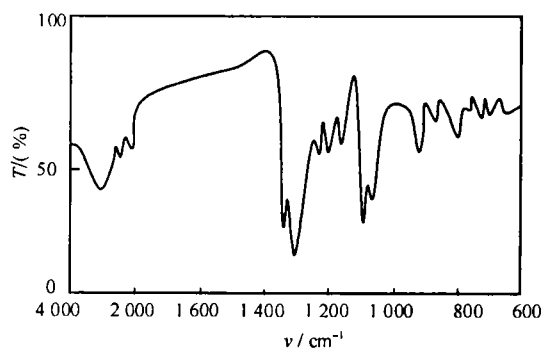


图1 产物的红外吸收光谱图

### 3.2 合成反应的影响因素

#### 3.2.1 溶剂的影响

水和醇是羟醛缩合反应广泛使用的溶剂。但实验结果表明, 以水作溶剂时, 反应物在水中的溶解性太差, 不利于反应的进行; 而且产物纯度较低, 因此应选择醇作为溶剂。在选用的固定醛为0.01 mol、胺为0.02 mol时, 我们对溶剂(乙醇)的用量进行了探讨, 不同溶剂用量的实验结果如表2所示, 产物是否含杂质通过纸层析确定。由表2可见, 当溶剂用量低于30 mL时, 原料不能充分溶

解,并导致产物中含有反应物杂质;而用量太多时又会因对产物的溶解导致得率下降,因此确定在35 mL左右为宜。

表2 溶剂用量对反应的影响

溶剂/mL	10	20	25	30	35	40
原料溶解情况	未溶完	未溶完	基本溶完	全溶	全溶	全溶
产物纯度	有杂质	有杂质	有少许杂质	无杂质	无杂质	无杂质
产物得率	49.0	48.1	46.2	44.2	42.3	41.1

### 3.2.2 催化剂用量的影响

在羟醛缩合反应中,催化剂碱的用量非常重要,用量过多或浓度太高都会导致醛的焦化,形成结构不明的粘稠状聚合物<sup>[9]</sup>。实验结果表明,在醛和胺的用量分别为0.01 mol和0.02 mol、溶剂用量为35 mL的情况下,若10% NaOH的用量超过3 mL,则原料一加入反应容器就立即生成一大块粘弹性聚合物;而在用量低于1.5 mL时,反应约4 h无产物析出,说明NaOH的用量太低,催化效果太差,因此选用2 mL为宜。

### 3.2.3 反应时间的影响

不同反应时间的反应结果如表3所示。由产物的颜色可知,反应时间为2 h时,产物主要是尚未脱水的白色的I;由于未脱水重量也较大,I脱水后形成长长的共轭链结构使其颜色加深而成为黄色。由表3可见,反应时间应控制在4 h左右为宜。

表3 时间对反应结果的影响

反应时间/h	1	2	3	4	5
产物得率	28.0	49.0	47.0	42.3	42.1
产物颜色	白色	灰白色	淡黄色	黄色	黄色

### 3.2.4 反应温度的影响

实验结果表明,当反应温度低于10℃时,反应5 h仍无产物析出;而高于40℃时,1 h即可完成反应,但产物略带粘性,说明可能有聚合,因此反应温度控制在20~30℃的室温下即可。

## 3.3 结论

在醛和胺的用量分别为0.01 mol和0.02 mol、溶剂用量为35 mL、10% NaOH 2 mL、反应时间4 h、反应温度为20℃这一较佳工艺条件下,我们得到了预期结构的光敏性二胺中间体,收率约为42%。收率较低是有待于进一步研究的问题。

## 参 考 文 献

- 1 侯豪情,李悦生,丁孟贤,等.光敏聚酰亚胺合成方法及应用的最新进展.功能高分子学报,1996,2: 279~289
- 2 Takano K, Mikogami Y, Nakano Y, *et al.* Positive photosensitive polyimides using polyamic acid esters with phenol moieties. *J Appl Polym Sci*, 1992,46:1 137~1 141
- 3 Hayase R. Positive photosensitive polyimides. *J Appl Polym Sci*, 1994, 51: 1 971~1 978
- 4 唐先忠,杨邦朝.富马酸二甲酯的合成研究.电子科技大学学报,1997,26(5): 657~661
- 5 伊藤浩光.感光性树脂组成物.特开平5-232703
- 6 江口益市.感光性ポリイミド前驱体组成物.特开平6-324491
- 7 杨大本.电子柔性复合功能薄膜研究.电子科技大学学报,1996,25(3): 260~263
- 8 胡宏纹.有机化学.北京:高等教育出版社,1990
- 9 王葆仁.有机合成反应.北京:科学出版社,1983

# Synthetic Study of Photosensitive Diamidogen

Tang Xianzhong Yang Bangcao He Wei

(Institute of Information Materials Eng., UEST of China Chengdu 610054)

**Abstract** The effect and characteristic of the photosensitive diamidogen in the synthesis of photosensitive polyimides are described. The synthetic method and technology for the photosensitive diamidogen are studied in detail. The affection laws of the factor such as solvent, temperature, catalyst etc. for the synthetic reaction are discussed. The structure of the product is also tested.

**Key words** photosensitivity; diamidogen; synthesis; polyimide; condensation

## · 科研成果介绍 ·

### 大天线阵列成像雷达系统及实验研究

主研人员: 杨万麟 王正常 窦 衡 熊 红 王忠仁 刘 劲 刘晓峰 冯 健等

该课题采用大天线阵列成像雷达(又称无线电摄像机)原理,运用自适应波束形成(ABF)和宽带技术,完成了大阵列成像雷达的实验系统及体制的实验。

大天线阵列成像雷达系统发展了自适应数字相位校正技术,更有效地消除了由系统及复杂环境引起的各通道随机相位差异与慢变化的影响,具有更大视角范围的成像能力。系统具有对高速运动的多目标成像测量的能力;通过外场实验获得了飞行中的民航客机高质量的二维雷达图像,有效地实现了复杂目标和多目标情况下的自聚焦和成像。该系统达到了1 m的高距离分辨力和高的角分辨力。该课题同时还发展和突破了(稀布)阵、单次快摄超分辨等高新技术。

大天线阵列成像雷达系统采用如同照相机一样的工作方式,是一种具有全新工作方式的雷达系统——“拍照”式雷达系统,能对高速运动密集多目标成像测量,适用于现代及未来战争的需要。在侦察、机载(包括预警)、火控及民用(机场管理)等方面有着广阔的前景。

### 保密视频会议系统

主研人员: 敬万钧 潘泽友 秦志光 朱长如 李国华等

保密视频会议系统是一种具有保密措施的会议系统,为及时、高效的工作创造了条件。该系统工作平台为SGI INDY工作站,UNIX操作系统,通过FDDI主干网运行,实现了语音、图形、图像和视频图像点对点的实时交互;该系统创造性地实现了网上传输的声音、图形、图像白板数据实时DES加密/解密,对所存贮的白板文件作数学签名;该系统提供的视频功能,使交谈双方能清晰地了解对方的环境及表情,增强了对交流信息的理解。其电子白板功能完善,集图、文、声、像于一体,构成了一个有丰富媒体信息的综合会议环境,其语言注释功能大大地增强了系统使用的有效性。