

利用 2,6-二氨基蒽醌使氮化硼脫層合成聚亞醯胺/氮化硼複合薄膜及其抗腐蝕特性之研究

A green process of in-situ exfoliated for anti-corrosion polyimide/boron nitride composite films through 2,6-diaminoanthraquinone

黃奕嘉¹、黃華宗^{1*}

Yi-Chia Huang¹ and Wha-Tzong Whang^{1*}

¹ 國立交通大學

¹ Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

E-mail: littlewhitedog@xuite.net

E-mail*: wtwhang@mail.nctu.edu.tw

NSC: 100-2221-E-009-023-MY3

摘要

本研究採用 2,6-二氨基蒽醌(DAAQ)使氮化硼(BN)脫層且穩定存在於有機溶劑中，BN 和 DAAQ 的脫層效果及作用力分別由 TEM 及 UV-vis 吸收光譜證明，並藉由導入不同的氮化硼含量製備出一系列不同比例聚亞醯胺/氮化硼複合薄膜，其防腐蝕性質以電化學防腐蝕測試，並用水氣透過率分析儀測量其水氣阻隔性質。

關鍵字：聚亞醯胺，氮化硼，防腐蝕

Abstract

A valuable green process is presented to synthesize anti-corrosion polyimide/boron nitride (PI/BN) composite films through 2,6-diaminoanthraquinone (DAAQ). DAAQ is used to delaminate BN in polar organic solvent. Nevertheless, DAAQ is an excellent dispersion agent to stably disperse pristine BN in organic solvent and a monomer to directly prepare PI. The interaction between DAAQ and BN was verified by UV-vis spectra. The exfoliated effect confirm by TEM. It should be noted that the exfoliated BN into the PI matrix can effectively enhance the corrosion protection performance on steel.

Keywords: polyimide, boron nitride, anti-corrosion

1. 前言

聚亞醯胺的合成為一典型的聚縮合反應 (polycondensation) [1-2]，可分為兩個階段進行，首先將二胺 (diamine) 和二酸酐 (dianhydride) 的單體在極性溶劑中反應，形成聚亞醯胺之前驅物 (precursor) 聚醯胺酸 (polyamic acid), PAA)，然後於溶劑中加熱並利用除水裝置進行亞醯胺化 (imidization) 之反應，使其脫水閉環轉化成為聚亞醯胺 (化學環化法)。或將 PAA 刮膜再於高溫下 (300~400°C) 進行亞醯胺化 (imidization) 反應，使其脫水閉環轉化成為聚亞醯胺 (加熱環化法)。

聚亞醯胺之合成最早始於 1908 年，Bogert Renshaw[3] 以 4-胺基鄰苯二甲酐

(4-Aminophthalicanhydride) 或 4-胺基鄰苯二甲酯 (dimethyl-4-aminophthalate) 進行分子內熔融聚縮合反應而製得，但當時並未做進一步的研究。直到 1950 年代中期，杜邦公司 (Du Pont) [4]獲得芳香族聚亞醯胺專利後，聚亞醯胺之研究開始被重視。而到 1960 年代始有商品化的聚亞醯胺被用於高溫絕緣材上[5]。近年來，隨著電子元件的微小化、高積集密度等等的要求，更好更加可靠的介電材料變得十分重要，從化學結構來看，具備芳香環、高度對稱性以及剛性鏈結構之聚亞醯胺擁有非常好的耐熱性質，可達到 500°C 以上，其熱安定性優異，相當符合電子元件製程溫度的嚴苛考驗，但是一般有機材料的耐熱性質還是比無機材料低一些。此外，聚亞醯胺更是具備優異的抗化學

性、機械強度與高電阻抗等特性，而大量的被應用在微電子工業與航太科技上[6-10]，更是因為在平坦化製程及易加工等特性上較傳統的無機材料有優勢，然而被大量應用在電子元件的構裝上，成了新構裝材料的最佳選擇[11]。然而台灣地區位於亞熱帶，氣候屬於高溫且氣候潮濕，對於各種設備或器材而言，腐蝕一直是困擾各界的嚴重問題。聚亞醯胺及氮化硼有優秀的耐化耐候性質，有極高的潛力應用在抗腐蝕的領域。

2. 實驗

(1) 單體的純化：取適量的二胺單體 2,6-diaminoanthraquinone (DAAQ) 放入真空烘箱中，在 125°C 下放置 24 小時以上以去除水氣。二酸酐單體必須和醋酸酐進行再結晶以除去不純物，取的 2,2-Bis[4-(3,4-dicarboxyphenoxy)phenyl]propane dianhydride (IDPA) 和醋酸酐以 1:5 的比例混合加熱至完全溶解呈透明狀，趁熱迅速將溶液抽氣過濾，裝置過濾後，所得的濾液靜置 24 小時後再進行過濾一次，將所得的結晶物放入真空烘箱中，在 125°C 下放置 24 小時以除去殘留的醋酸酐。

(2) PI/BN 複合薄膜的合成：首先，使用超音波震盪處理使 DAAQ 完全溶解在 NMP 中。接著，將不同量 BN 分散在 NMP 與 DAAQ 混合溶液中，並在超音波下震盪 2 小時，即可得到脫層的 BN 溶液。再將等莫爾數之 IDPA 加入此溶液中攪拌一個小時，隨後加入吡啶和醋酸酐在溫度為 200°C 1 小時進行亞醯胺化得到 PI/BN 複合薄膜。複合材料中的 BN 含量為 1 wt.% 時表示為 PI-1，5 wt.% 則為 PI-5。

3. 結果與討論

圖 1 為 BN 在溶劑下分散的 TEM 圖譜，(a) 為 BN 單純分散在 NMP 中的情形，(b) 為用 DAAQ 當分散劑分散 BN 的 TEM 影像。在圖 1(a) 中的對比較圖 1(b) 深，其原因來在於 BN 的層數較厚電子束不易穿透材料，故深色的區域較多。在 TEM 圖譜可以直觀察到 DAAQ 可以順利使 BN 有效脫層，而且並不需要使用任何化學方法或介面活性劑。

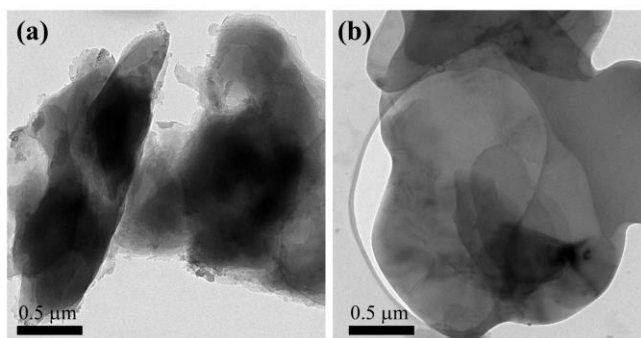


圖 1. TEM 圖譜(a)BN (b)BN-DAAQ；分散於 NMP 中

圖 2 為 UV-vis 吸收光譜圖，可以觀察到 BN 和 NMP 在 270 nm 以上的波長沒有特定的吸收區域，而 DAAQ 在 283 nm 及 346 nm 分別有吸收峰，而 BN 混入 DAAQ 以後對於 DAAQ 的吸收峰的位置有所影響，加入 BN 後 346 nm 的吸收位置紅移至 348 nm，其結果表示 DAAQ 跟 BN 有作用力產生，導致光譜的吸收位置產生變化；此作用力可以使 BN 更穩定的存在 NMP 進而達到脫層的目的。

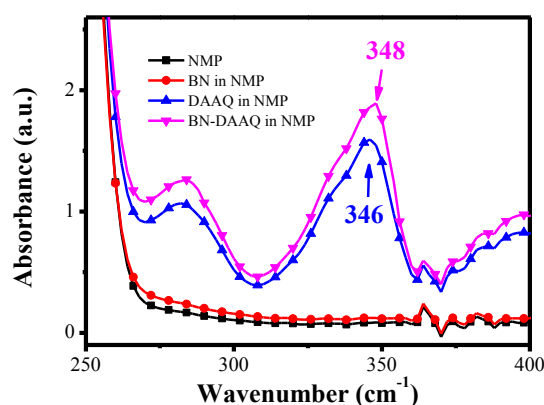


圖 2. UV-vis 吸收光譜圖

水氣穿透率量測的測試結果如圖 3。水氣穿透率隨 BN 的含量增加而減少，純 PI 的水氣穿透量約為 322 g/m²-day，而加入 5 wt.% BN 之 PI/BN 複合薄膜之水氣穿透率降為 121 g/m²-day，其降幅約為 62%。水氣穿透率降低的原因來自於 BN 有效的分散在 PI/BN 複合薄膜中，而達到阻礙水氣穿透的路徑，此結果造成水氣較難以穿透 PI/BN 複合薄膜而使水氣穿透率大幅降低。

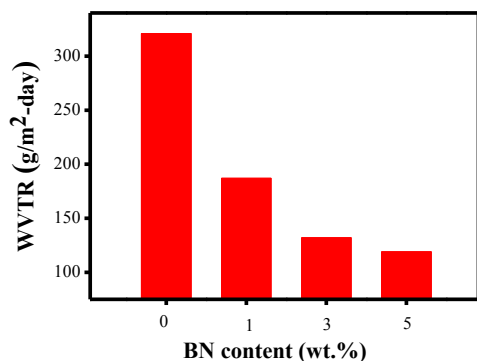


圖 3. 水氣穿透率量測

圖 4 為塔弗(Tafel)極化曲線，由陰極與陽極的極化曲線之切線交於一點，此點所對應的電位即為腐蝕電位，腐蝕電位越高材料就越具有防腐蝕特性 [12]。由圖 4 之塔弗極化曲線觀察到由陽極極化曲線和陰極極化曲線所構成之雙曲線，隨著 BN 的含量增加，而有向右下方移動的趨勢，也就是說腐蝕電位變大、腐蝕電流有減低的趨勢。純鋼鐵之腐蝕電位約為-0.38 V，而 PI-5 之腐蝕電位可以提升至-0.09 V，其歸功於 BN 有效脫層於 PI 基材中。

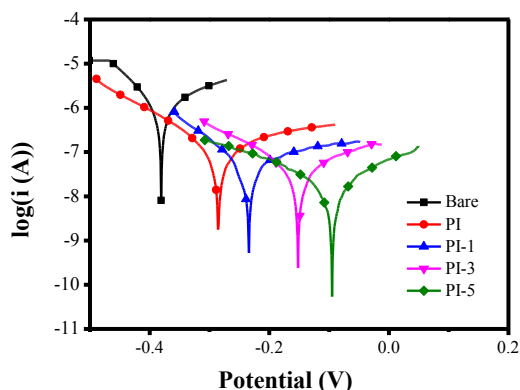


圖 4.塔弗(Tafel)極化曲線

4. 結論

DAAQ 對 BN 的作用力可以使 BN 脫層且分散在 NMP 中，此脫層方法不用添加任何多餘的

介面活性劑，也不需要任何化學方法。脫層的 BN 可以有效的減少薄膜之水氣穿透率，進而提升 PI/BN 複合薄膜之抗腐蝕特性。

5. 誌謝

本研究為國家科學委員會單位編號 100-2221-E-009-023-MY3 之計畫，由於國家科學委員會的支持，使本計畫得以順利進行，特此致上感謝之意。

6. 參考文獻

1. H.Inoue, Y.Sasaki,T.Ogawa, J. Appl. Polym. Sci. 60, 123. (1996) .
2. A.M.Chan,;T.H.Wang,; J.S.King, J. App. Polym. Sci. 48, 291. (1993) .
3. Q. Pei, Y. Yang, J. Am. Chem. Soc., 118, 7416(1996).
4. M.T.Bogert, R.R.Renshaw, J. Am. Chem. Sci. 30, 1135. (1908) .
5. Du Pont, U. S. patent 2,710,853.
6. J. F.Heacock, C. E.Barr, SPE Trans. 105. (1965) .
7. K. L.Mittal, in polyimide: synthesis characterization and application, Plenum, New York (1984) .
8. C.Feger, M. M.Khojastech, J. E. Mcgrath,in Polyimide: Materials, Chemistry and Characterization, Elsevier, Amsterdam (1989) .
9. D.Wilson,H. D.Stenzenberger,P. M. Hergenrother, in Polyimides, Blackie, Glasgow (1990) .
10. M. K.Ghosh, K. L.Mittal, in Polyimides: Fundamentals and Applications, Marcel Dekker, New York (1996) .
11. M.Ree, K. Kim, S. H.Woo, H.Chang, J. Appl. Phys. 81,69. (1997) .
12. Yu YH, Yeh JM, Liou SJ, Chang YP. Acta Mater 2004;52:475.