

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.10.003

氟和羟基功能化聚醚酰亚胺制备及其涂层性能

罗继永, 张作林, 文映, 黄勇, 余旭田

(自贡中天胜新材料科技有限公司, 四川自贡 643030)

摘要:以2,2-双-(4-羟苯基)六氟丙烷与2-硝基-5-氟苯酚为原料,经亲核取代反应和还原加氢反应合成功能化芳香二胺单体(6FBAHPP)。对单体结构进行表征,证实了合成单体分子结构的正确性,该单体中含有醚键、三氟甲基和羟基结构单元。进一步将6FBAHPP与3,3',4,4'-二苯醚四酸二酐反应制备聚醚酰胺酸,经热酰亚胺化制得聚醚酰亚胺涂层。通过热重分析及特性黏度、水接触角、铅笔硬度、冲击强度、柔韧性、附着力和拉伸剪切强度测试等系统研究了聚醚酰亚胺及其涂层的性能。结果表明,聚醚酰亚胺的热稳定性良好,在氮气中5%热失重温度为334℃,制备的聚醚酰胺酸和聚醚酰亚胺的特性黏度分别为1.17 dL/g和0.92 dL/g,表明所得聚合物具有较高的分子量。热酰亚胺化后制备的聚醚酰亚胺涂层具有良好的柔韧性、冲击强度和硬度,水接触角为83.3°,涂覆铜质基材后的附着力为25.6 MPa,拉伸剪切强度为13.4 MPa,可以应用于铜质器件的表面防护。

关键词:功能化;聚醚酰亚胺;涂层;附着力;铜质基材;表面防护

中图分类号: TQ323.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)10-0017-07

Synthesis of fluorinated and hydroxyl functionalized polyetherimide and its coating performances

LUO Jiyong, ZHANG Zuolin, WEN Ying, HUANG Yong, YU Xutian

(Zigong Zhongtiansheng New Material Technology Company Ltd, Zigong 643030, China)

Abstract : Using 2,2-bis (4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane and 2-nitro-5-fluorophenol as raw materials, the functionalized aromatic diamine monomer (6FBAHPP) was synthesized via nucleophilic substitution and reduction hydrogenation reactions. The characterization of the monomer structure confirmed the correctness of the molecular structure of the synthetic monomer, which contains ether bonds, trifluoromethyl groups, and hydroxyl units. This monomer was subsequently polymerized with 3,3',4,4'-oxydiphthalic dianhydride to yield polyether amide acid, and polyetherimide (PEI) coating was prepared by thermal imidization process. The properties of the PEI and its coatings were studied through thermal gravimetric analysis, intrinsic viscosity test, water contact angle test, pencil hardness test, impact strength test, flexibility test, adhesion and tensile shear strength tests. The results show that the PEI has good thermal stability, the temperature of 5% thermal weight loss in nitrogen is 334 °C. The intrinsic viscosity of the obtained poly (ether amide acid) and PEI is 1.17 dL/g and 0.92 dL/g, respectively, which shows that the obtained polymer has a high molecular weight. The PEI coating prepared by thermal imidization has excellent flexibility, impact strength and hardness, demonstrating the water contact angle of 83.3°, the adhesion after coating the copper substrate of 25.6 MPa, and the tensile shear strength of 13.4 MPa, which has potential application for surface protection of copper-based devices.

Keywords : functionalization ; polyetherimide ; coating ; adhesion ; copper substrate ; surface protection

聚醚酰亚胺是位于高分子材料“塔尖”的树脂之一,具有优异的耐高温和耐低温性能,其负荷热变形温高一般大于200℃,同时可在液氮环境条件下使用而不碎裂,另外,聚醚酰亚胺还具有良好的耐紫

外老化和长期耐热老化、环保无毒、防火阻燃、自润滑、耐磨损等特性^[1-5]。目前,聚醚酰亚胺主要可应用于薄膜、涂料、先进复合材料、纤维、泡沫塑料、工程塑料、胶黏剂、分离膜、质子传输膜、光刻胶、液晶显

基金项目: 国家重点研发计划项目(XXXT-2022-138)

通信作者: 余旭田,高级工程师,研究方向为化工工程

收稿日期: 2025-07-18

引用格式: 罗继永,张作林,文映,等. 氟和羟基功能化聚醚酰亚胺制备及其涂层性能[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(10): 17-23.

LUO Jiyong, ZHANG Zuolin, WEN Ying, et al. Synthesis of fluorinated and hydroxyl functionalized polyetherimide and its coating performances[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(10): 17-23.

示用取向排列剂等方面^[6-8]。

铜因具有优异的导电性、导热性、延展性、耐磨性、抗冲击性和可加工性,被广泛应用于工业和科技领域,铜质器件表面防护的常用手段有覆盖金属保护层、使用缓蚀剂、制备超疏水膜层和有机涂层。由于聚酰亚胺性能优异,因此,开发可应用于铜表面有效防护的聚酰亚胺涂层非常有意义。日本三菱电缆工业公司生产出一种聚酰亚胺分散于极性溶剂中的电沉积液,获得电沉积聚酰亚胺涂料,该聚酰亚胺涂层具有高硬度和高耐热性,加入脂肪族单体后可提高产品柔韧性,能够耐220℃以上的高温环境^[9]。同济大学研制了一种聚酰亚胺耐高温水性分散涂料,将该分散体涂料浇铸后可得到表面状态良好的耐高温聚合物涂膜,克服了传统的水性聚合物涂膜使用温度较低、含氟涂层成本较高和有机溶剂毒性大且易挥发等难题^[10]。

由于聚酰亚胺分子链中存在酰亚胺环等刚性结构,使其具有较差的溶解性,影响加工应用;另外,聚酰亚胺缺少与基材表面相互作用较强的功能基团,故其涂层具有较差的附着力。大量的研究表明通过对聚酰亚胺进行分子结构设计,可改善聚酰亚胺材料的多种特性,如通过接枝长脂肪链或含氟链段^[11-12],提升聚酰亚胺的疏水性能;在主链中引入柔性结构单元、侧链中引入大体积基团、设计不对称或扭曲非共平面结构等改善聚酰亚胺的溶解性能^[13-16];共价形成酯键可增强聚酰亚胺在水中降解性能等。张国平等^[17]通过分子结构设计,在聚酰亚胺分子的侧链上引入与铜具有化学相互作用的氮杂环、硅氧烷和磷酸酯结构,提高对铜材质的黏接强度。Alhumade等^[18]制备了聚酰亚胺-石墨烯复合材料(PEI/G),将其作为铜基材的防腐涂层,PEI/G纳米复合材料能显著提升铜材的缓蚀性能。Wang等^[19]通过真空磁控溅射技术在聚酰亚胺树脂表面沉积钛过渡层和铜电镀种子层,有效增强了铜与聚酰亚胺的结合力。因此,笔者设计合成了含有醚键、三氟甲基和羟基的芳香二胺单体,与含有醚键的二酐单体3,3',4,4'-二苯醚四酸二酐(ODPA)合成聚酰亚胺酸(PAA),通过热酰亚胺法制备聚酰亚胺(PEI)涂层,研究涂层的疏水性、铅笔硬度、柔韧性、冲击强度、附着力和拉伸剪切强度等性能,为聚酰亚胺类涂层的研究提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

2,2-双-(4-羟苯基)六氟丙烷(双酚AF)、钯碳(10%)、水合肼(85%):化学纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

ODPA:化学纯,天津众泰材料科技有限公司;

2-硝基-5-氟苯酚:化学纯,上海皓鸿生物医药科技有限公司;

碳酸钾(K_2CO_3):化学纯,成都市科隆化学品有限公司;

N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、无水乙醇、乙酸乙酯:化学纯,成都市科隆化学品有限公司;

石油醚:化学纯,成都金山化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet 6700型,美国赛默飞世尔科技公司;

核磁共振波谱(NMR)仪:Bruker Avance 400/54,瑞士布鲁克公司;

高分辨质谱:Q Exactive,美国赛默飞世尔科技公司;

有机元素分析仪:Flash 2000,美国赛默飞世尔科技公司;

接触角测试仪,XHKE CATY,承德鑫马测试仪器有限公司;

热重(TG)分析仪:Q50,美国TA公司;

漆膜耐冲击试验仪:QCJ-120,天津市世博伟业化玻仪器有限公司;

漆膜柔韧性测定仪:BGD 509,标格达精密仪器(广州)有限公司;

电子万能材料试验机:UTM4304,深圳三思纵横科技股份有限公司;

铅笔硬度计:HSL-QB,红杉仪器科技(深圳)有限公司;

乌氏黏度计:ZY-1834,北京中仪计量设备有限公司。

1.3 试样制备

功能化芳香二胺单体和PEI的合成路线如图1所示。首先,在 K_2CO_3 的存在下,将原料双酚AF和2-硝基-5-氟苯酚在DMAc中通过亲核取代反应制备含醚键中间体二硝基化合物6FBNHPP;其次,以钯碳(Pd/C)为催化剂,水合肼为还原剂,将6FBNHPP经还原加氢反应得到芳香二胺单体

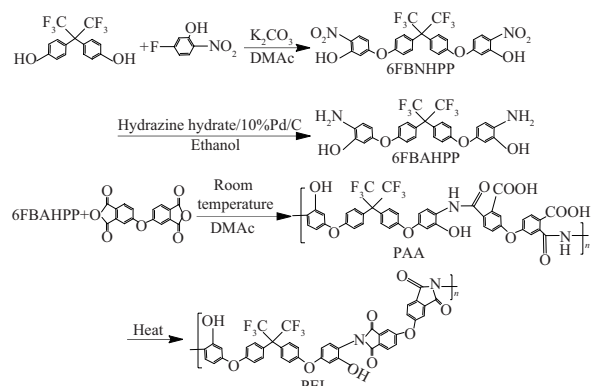


图1 芳香二胺单体6FBAHPP和PEI的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of aromatic diamine monomer 6FBAHPP and PEI
6FBAHPP;最后,将6FBAHPP和ODPA在室温下、DMAc中反应24 h得到PAA,进一步经热酰亚胺化得到PEI。

1.3.1 中间体二硝基6FBNHPP的合成

在 N_2 保护下,依次称取双酚AF (10.08 g, 30 mmol), 2-硝基-5-氟苯酚(10.36 g, 66 mmol), K_2CO_3 (9.12 g, 66 mmol), 200 mL DMAc加入两口烧瓶,升温至140℃,反应24 h。反应完成后,冷却反应混合液至室温,减压蒸馏去除大部分溶剂,将反应混合液加入大量冰水中,并调节pH至弱酸性使沉淀物析出,经过滤、干燥和重结晶得到14.4 g淡黄色固体,产率83.14%。

1.3.2 含醚键芳香二胺单体6FBAHPP的合成

称取二硝基6FBNHPP (10.31 g, 17.86 mmol), 10% Pd/C (4 g),置于500 mL圆底烧瓶中,加入350 mL无水乙醇,升温到80℃后缓慢滴加水合肼80 mL,回流反应19 h。反应结束后,趁热过滤除去Pd/C,并用无水乙醇洗涤滤饼,将所得滤液减压蒸馏,得到淡黄色黏状液体,采用柱层析分离纯化(石油醚/乙酸乙酯体积比=3:1)得8.15 g淡黄色固体,产率88.2%。

1.3.3 PAA的合成

首先向装备有氮气导管和机械搅拌的250 mL三口圆底烧瓶中,加入二胺单体6FBAHPP (20 mmol)和150 mL的DMAc,氮气保护下,在冰水浴中搅拌溶解。然后向溶液中分批加入二酐单体ODPA (20 mmol)(控制体系固含量在10%左右),加入完成后,在室温下搅拌反应24 h,得到黏度较大的PAA溶液。把PAA溶液缓慢倒入到搅拌着的300 mL乙醇中,可以获得白色的丝状固体,抽滤,真空干燥,得到PAA固体,收率为93%。

1.3.4 PEI涂层的制备

首先取一定质量的PAA固体溶解在一定量的DMAc溶剂中,控制固含量为20%。然后逐滴缓慢滴加到放在马弗炉中的马口铁片上。采用程序升温法。先在90℃下保持3 h,使溶剂逐渐挥发,然后在120, 150, 180, 210, 250, 280℃下各保持0.5 h,得到PEI涂层,可用于红外、TG、水接触角、硬度、冲击强度和柔韧性等性能测试。

1.4 测试与表征

高分辨质谱测试:用乙腈溶解,经0.22 μ m微孔滤膜过滤。采用UPLC-Q-TOF/MS系统进行分析,以C18色谱柱(2.1 mm $\times$ 100 mm, 1.8 μ m)为固定相,以含0.1%甲酸的水溶液和乙腈为流动相进行梯度洗脱。质谱检测采用电喷雾离子源(ESI),在负离子模式下扫描,扫描范围通常为质荷比(m/z)=100~1 500。

元素分析测试:准确称取适量干燥后的样品(通常为2~5 mg)于洁净的锡杯中,包裹压片后,采用元素分析仪进行测定。仪器使用高纯氦气作为载气,燃烧管温度设置为1 150℃,还原管温度设置为850℃。通过高温燃烧氧化/还原反应将样品转化为相应气态产物(如 CO_2 , H_2O , N_2 和 SO_2),随后经色谱柱分离,由热导检测器(TCD)进行检测。最终通过软件计算获得样品中碳、氢、氮元素的含量。

FTIR分析:向样品中添加适量溴化钾制成粉末并压片,随后将样品放入FTIR仪中进行扫描测试,扫描范围为400~4 000 cm^{-1} ,扫描次数32次,分辨率4 cm^{-1} 。

TG测试:气氛为氮气,氮气流量60 mL/min,温度范围从室温到850℃,升温速率20℃/min。

NMR测试:分别采用核磁共振氢谱(^1H NMR)和核磁共振碳谱(^{13}C NMR)对样品进行测试,以四甲基硅烷(TMS)为内标,以氘代二甲亚砜($DMSO-d_6$)为溶剂。

水接触角测试:按照GB/T 30447-2013中规定的测试方法进行,将聚酰亚胺薄膜置于平整的载玻片上,放置于接触角测试仪样品台上进行测试,测试液为超纯水。

铅笔硬度测试:按照GB/T 6739-2006中规定的测试方法进行,用规定几何形状的铅笔芯在750 g的负载下以45°角向下压在涂层表面上,通过在涂层上推动铅笔来测定涂层的铅笔硬度,逐渐增加铅

笔的硬度至涂层表面出现可见的缺陷。

冲击强度测试:按照 GB/T 1732-2020 中规定的测试方法进行,将尺寸为 120 mm×50 mm×(0.20~0.30 mm)的马口铁片打磨或喷砂处理,按照 1.3.4 的方法涂布后程序升温固化完成制样,将试板涂层朝上(正冲)或朝下(反冲)平放在耐冲击试验仪底座上,通过重锤(1 kg)控制器调节重锤到 50 cm 处,自由落体冲击观察涂层有无裂纹、皱纹及剥落现象。

柔韧性测试:按照 GB/T 1731-2020 中规定的测试方法进行,将尺寸为 120 mm×25 mm×(0.20~0.30 mm)马口铁片打磨或喷砂处理,按照 1.3.4 的方法涂布后程序升温固化完成制样,试板涂层朝上,用双手将试板紧压于漆膜柔韧性测定仪规定直径的轴棒上,在自然光下观察涂层是否有网纹、裂纹及剥落等现象。

附着力测试:按照 GB/T 5210-2006 中规定的测试方法进行,采用两个标准直径为 20 mm 的铜质试柱,对每个试柱的一端喷砂处理后按照 1.3.4 的方法涂布涂层,通过黏接固定这两个试柱,程序升温固化完成制样;将试柱固定于电子万能材料试验机上,在与已涂漆底材平面的垂直方向上施加拉伸应力,测试涂层破坏后的力值。

拉伸剪切强度测试:按照 GB/T 7124-2008 中规定的测试方法进行,将两片尺寸为 100 mm×25 mm×2 mm 铜质试片喷砂处理,控制涂布涂层黏接面为 (12.5±0.25) mm×25 mm,按照 1.3.4 的方法涂布后黏接固定,程序升温固化完成制样;将试片固定于电子万能材料试验机上,在平行于黏接面且在试样主轴方向上施加一拉伸力,测试刚性材料单搭接黏接处的剪切应力。

特性黏度测试:使用乌氏黏度计按 GB/T 31246-2014 规定方法测试,测定时,将乌氏黏度计置于由温度控制仪所控制的 30 °C 恒温水浴中,恒温水浴的温度控制精度为 ±0.005 °C,测试前采用二次蒸馏水和甲苯在 30 °C 下对乌氏黏度计进行标定。

2 结果与讨论

2.1 功能化芳香二胺单体的合成与表征

化合物 6FBNHPP 和 6FBAHPP 的 FTIR 谱图如图 2 所示,从图 2 可以看出,在 3 200 cm⁻¹ 附近均存在酚羟基中的—OH 伸缩振动峰,在 1 250 cm⁻¹ 和

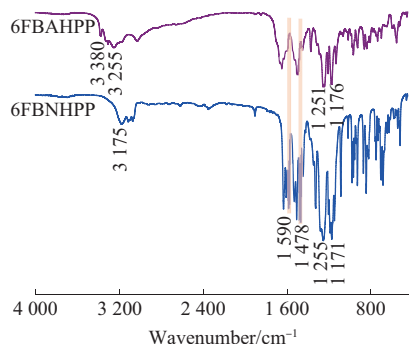


图2 化合物6FBNHPP和6FBAHPP的FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectra of compounds 6FBNHPP and 6FBAHPP

1 170 cm⁻¹ 附近分别是芳香醚键中的 C—O 伸缩振动峰和三氟甲基中的 C—F 伸缩振动峰;二硝基化合物 6FBNHPP 在 1 478 cm⁻¹ 和 1 590 cm⁻¹ 处存在特有的硝基的 N—O 伸缩振动峰,经水合肼还原为氨基后这两个特征峰消失,并且在 3 380 cm⁻¹ 处出现新的氨基 N—H 伸缩振动峰。以上红外光谱特征峰的变化,表明成功合成了二胺化合物 6FBAHPP。图 3 是化合物 6FBNHPP 的 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 谱图,—OH 中的活泼氢出现在最低场,即化学位移 δ=11.19 处,苯环上芳香氢出现在 δ=6.63~8.01 处,且各峰的积分面积和化合物 6FBNHPP 中质子氢的个数一致;图 4 是化合物 6FBAHPP 的 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 谱图,—OH 中的活泼氢出现在最低场 δ=8.92 处,由于硝基被还原为氨基,苯环上的芳香氢向高场移动,出现在 δ=6.34~7.27 处,氨基在高场 δ=4.27 处有一个明显的单峰,¹H NMR 谱图中各峰的积分面积

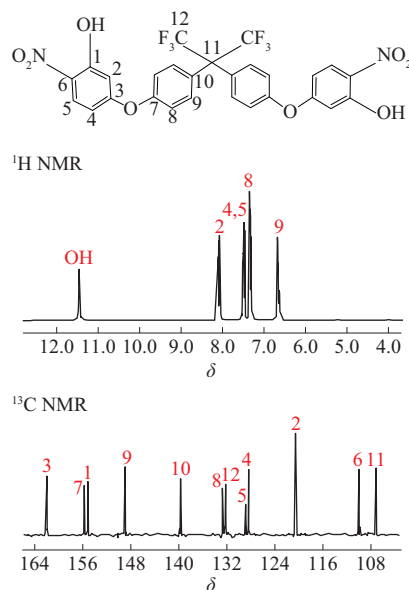
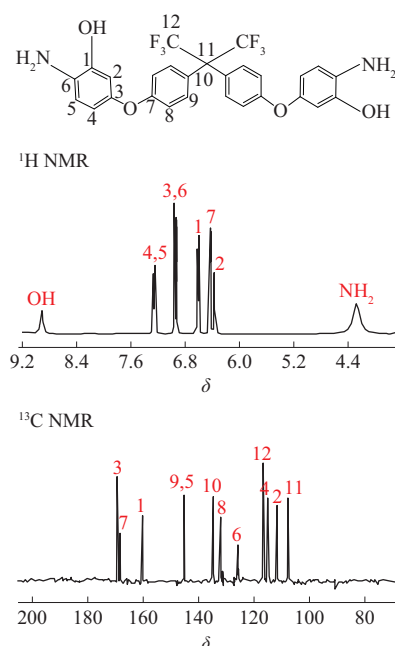


图3 化合物6FBNHPP的¹H NMR和¹³C NMR谱图

Fig. 3 ¹H NMR and ¹³C NMR spectrum of compound 6FBNHPP

图4 化合物6FBAHPP的 ^1H NMR和 ^{13}C NMR谱图Fig. 4 ^1H NMR and ^{13}C NMR spectrum of compound 6FBAHPP

和 ^{13}C NMR谱图中的出峰个数都和相应的结构一致。中间体6FBNHPP的高分辨质谱和元素分析测试结果见表1,对6FBNHPP进行质谱分析和元素分析,发现数据理论值和测量值基本一致,可表明合成出了该化合物。而6FBAHPP的高分辨质谱和元素分析测试结果见表2,对6FBAHPP二胺单体进行质谱分析和元素分析,发现数据理论值和测量值基本一致,结果偏差在仪器检测误差范围,亦可表明合成出该化合物。通过结合FTIR, NMR及高分辨质谱和元素分析测试结果,可以确认目标化合物分子结构正确。

表1 中间体6FBNHPP质谱和元素分析的测试数据

Tab. 1 Test data for intermediate 6FBNHPP mass spectrometry and elemental analysis

Numerical value	$[\text{M} + \text{Na}]^+ 1)$	Elemental content/%		
		C	H	N
Theoretical value	633.070 8	53.13	2.64	4.59
Measured value	633.030 3	53.01	2.55	4.38

Note: 1) Exact mass of sodium adduct in high resolution mass spectrum.

表2 6FBAHPP二胺单体质谱和元素分析的测试数据

Tab. 2 Test data for 6FBAHPP diamine monomer mass spectrometry and elemental analysis

Numerical value	$[\text{M} + \text{H}]^+ 1)$	Elemental content/%		
		C	H	N
Theoretical value	551.140 5	58.91	3.66	5.09
Measured value	551.140 1	58.80	3.55	4.96

Note: 1) Exact mass of protonated molecule in high resolution mass spectrum.

2.2 聚合物的合成与表征

二胺6FBAHPP与商业化二酐ODPA在室温下于DMAc中反应24 h得到PAA,最后通过热酰亚胺化制备得到PEI(图1),通过特性黏度测试和FTIR对两者进行表征。所得PAA和PEI的特性黏度分别为1.17 dL/g和0.92 dL/g,可说明所得聚合物具有相对较高的分子量。图5是制备的PAA和PEI的FTIR谱图。可以发现在 1781 cm^{-1} 和 1727 cm^{-1} 处是典型的酰亚胺环中 $\text{C}=\text{O}$ 对称伸缩振动峰和非对称伸缩振动峰,在 1391 cm^{-1} 处是典型的酰亚胺环中的 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动峰,在 1124 cm^{-1} 和 747 cm^{-1} 处是酰亚胺环的变形振动峰,说明PAA完全转变为PEI。

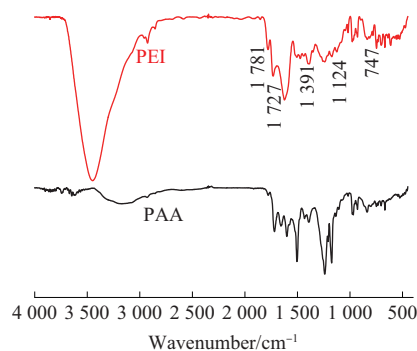
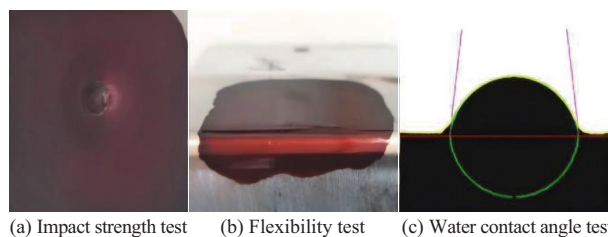


图5 聚合物PAA和PEI的FTIR谱图

Fig. 5 FTIR spectra of polymer PAA and PEI

2.3 PEI涂层的性能测试

以固含量为20%的PAA溶液,通过程序升温热酰亚胺化方法在马口铁或铜上制备PEI涂层,研究所得涂层的性能。PEI涂层冲击强度、柔韧性及水接触角测试的数码照片如图6所示,所得性能测试结果见表3。可以看出,制备的涂层表面光滑平整,铅笔硬度为6H,涂层具有良好的柔韧性,通过1 mm柔韧性测试,这可能是由于PEI中含有大量的羟基,提高了涂层与马口铁片基材表面的作用力,同时大量醚键的存在,有效降低了PEI的分子链刚性;所得涂层的水接触角为 83.3° ,具有一定的疏水性,这可能是由于三氟甲基单元的存在,改善了涂层的疏水性能。



(a) Impact strength test (b) Flexibility test (c) Water contact angle test

图6 PEI涂层在性能测试中的数码照片

Fig. 6 Digital photographs of PEI coating in performance tests

表3 PEI涂层的性能测试结果

Tab. 3 Performance test results of PEI coating

Test items	Results
Pencil hardness	6H
Water contact angle/(°)	83.3
Impact strength test(1 kg, 50 cm)	Pass the test
Flexibility(1 mm)	Pass the test
Adhesion/MPa	25.6
Tensile shear strength/MPa	13.4

图7为PEI涂层的TG曲线,可以发现涂层具有良好的热稳定性,在氮气中5%热失重温度为334 °C,10%热失重温度为574 °C,与相似结构的聚酰亚胺材料的性能相当^[20]。这可能是由于PEI分子量中存在苯环和酰亚胺环等刚性结构,使得分子链内(间)具有较大的作用力,使涂层的铅笔硬度可达到6H,且具有良好的热稳定性。

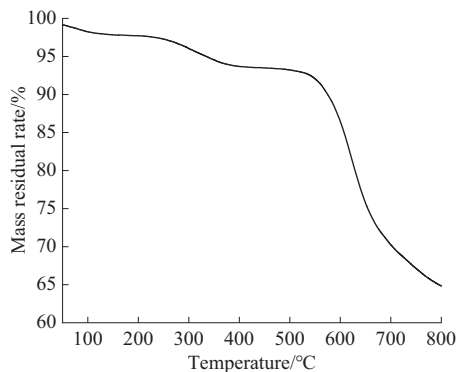


图7 PEI在氮气中的TG曲线

Fig. 7 TG curve of PEI in nitrogen

进一步研究了PEI涂覆铜质基材后的附着力和拉伸剪切强度,应力-应变曲线如图8所示,由此得到的数据见表3。由表3可知,附着力和拉伸剪切强度测试结果分别为25.6 MPa和13.4 MPa,表明所得PEI材料与铜基材表面间具有良好的作用力,这可

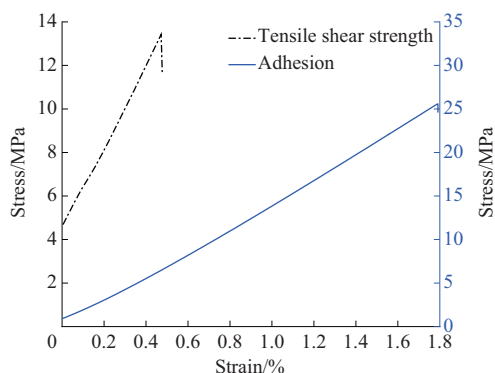


图8 PEI涂层附着力和拉伸剪切强度测试的应力-应变曲线

Fig. 8 Stress-strain curves of adhesion and tensile shear strength tests of PEI coating

能是由PEI分子结构中高含量极性基团(如羟基、醚键、酰亚胺环)的存在造成的,故制备的PEI具有应用于铜质材料表面防护的潜力。

3 结论

(1)以双酚AF与2-硝基-5-氟苯酚发生亲核取代反应,获得含醚键芳香二硝基化合物中间体,然后在钨碳/水合肼作用下,使中间体发生硝基还原反应而成功制备一种含羟基、醚键和三氟甲基单元的芳香二胺单体6FBAHPP。

(2)采用二胺单体6FBAHPP和含醚二酐单体ODPA通过分步热亚胺法合成PEI树脂,该树脂热稳定性良好,所得PAA和PEI的特性黏度分别为1.17 dL/g和0.92 dL/g,表明合成的聚合物具有相对较高的分子量。

(3)程序升温制备的PEI涂层具有良好的硬度、抗冲击性和柔韧性,含氧极性基团与金属基材间存在亲和性,同时可形成氢键,将PEI涂覆铜质基材后,所得涂层具有良好的附着力和拉伸剪切强度,可以用于铜质基材的表面防护。

(4)制备的PEI树脂涂层具有三氟甲基、酰亚胺化五元环和芳香环等基团,理论上应具备一定耐中性盐雾的能力,但由于聚合物结构中醚键和羟基等反应活性偏高基团的存在,氟的质量占比有限,疏水性测试中接触角偏低,可能影响涂层防腐性能,后续需要深入研究涂层的长期耐腐蚀性或耐老化性能以准确评价其实际应用的性能。

参考文献

- [1] 杨晨,李琬廷,董杰,等.基于金属配位作用制备高性能聚酰亚胺[J].高分子学报,2022,53(6):663-672.
YANG Chen, LI Xiuting, DONG Jie, et al. Preparation of high performance polyimide based on metal coordination bond[J]. Acta Polymerica Sinica, 2022, 53(6):663-672.
- [2] 王淼,徐立环.聚酰亚胺改性的研究进展[J].山西化工,2020,40(5):47-48.
WANG Miao, XU Lihuan. Research progress of polyimide modification[J]. Shanxi Chemical Industry, 2020, 40(5):47-48.
- [3] AHN B H. Synthesis of polyimide derived from 4-methyl-1, 2-phenylene bis(4-aminobenzoate) and 4, 4'-hexafluoroisopropylidenediphthalic anhydride[J]. Elastomers and Composites, 2023, 58(1):26-31.
- [4] ZHANG X Z, HAN C Y, LIANG T H, et al. Preparation and properties of polyimide films derived from hexaazatriphenylenehexacarboxylic acid trianhydride[J]. Materials Today Communications, 2022, 33. DOI:10.1016/j.mtcomm.2022.104003.
- [5] LI H J, KONG X Y, WANG S X, et al. Sustainable dielectric films

- with ultralow permittivity from soluble fluorinated polyimide[J]. *Molecules*, 2023, 28(7). DOI:10.3390/molecules28073095.
- [6] 丁孟贤. 聚酰亚胺: 化学、结构与性能的关系及材料[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- DING Mengxian. Polyimides: Relationship between chemistry, structure and properties and materials[M]. Beijing: Science Press, 2006.
- [7] 伊朗. 含叔丁基高玻璃化转变温度可溶性透明聚酰亚胺的合成与表征[D]. 上海: 上海交通大学, 2017.
- YI Lang. Synthesis and characterization of soluble and transparent polyimides containing tert-butyl with high glass transition temperature[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2017.
- [8] LONGUN J, IROH J O. Fabrication of high impact-resistant polyimide nanocomposites with outstanding thermomechanical properties[J]. *Polymers*, 2023, 15(22). DOI:10.3390/polym15224427.
- [9] 牟发章. 电沉积聚酰亚胺树脂涂料[J]. *塑料*, 2005, 34(1):100.
- MOU Fazhang. Electrodeposited polyimide resin coatings[J]. *Plastics*, 2005, 34(1):100.
- [10] 杨正龙, 浦鸿汀. 一种聚酰亚胺耐高温水性分散体涂料及其制备方法和应用: CN119775884A[P]. 2011-05-25.
- YANG Zhenglong, PU Hongting. A polyimide high-temperature resistant waterborne dispersed coating and its preparation method and application: CN119775884A[P]. 2011-05-25.
- [11] 王艳宾, 庄昌龙, 王标兵. 含酰胺基团的可溶性透明聚酰亚胺的合成与性能[J]. *常州大学学报(自然科学版)*, 2023, 35(6):1-10.
- WANG Yanbin, ZHUANG Changlong, WANG Biaobing. Synthesis and properties of soluble transparent polyimides Containing amide group[J]. *Journal of Changzhou University (Natural Science Edition)*, 2023, 35(6):1-10.
- [12] 杨成强, 张帅, 刘根, 等. 可溶含氟聚酰亚胺的合成与性能研究[J]. *应用化工*, 2024, 53(8):1 843-1 846, 1 852.
- YANG Chengqiang, ZHANG Shuai, LIU Gen, et al. Synthesis and properties of soluble fluorinated polyimide[J]. *Applied Chemical Industry*, 2024, 53(8):1 843-1 846, 1 852.
- [13] 陈晓瑶, 孙晶, 王元强, 等. 耐高温聚酰亚胺的芳香二胺单体的研究进展[J]. *上海化工*, 2019, 44(2):35-42.
- CHEN Xiaoyao, SUN Jing, WANG Yuanqiang, et al. Progress in the aromatic diamines for polyimides with high thermostability[J]. *Shanghai Chemical Industry*, 2019, 44(2):35-42.
- [14] 王猛, 钱令浩, 杨洪. 含大体积悬垂基团的透明聚酰亚胺的制备与性能研究[J]. *高分子通报*, 2024, 37(8):1 049-1 060.
- WANG Meng, QIAN Linghao, YANG Hong. Preparation and properties of colorless and transparent polyimides with bulky pendant groups[J]. *Polymer Bulletin*, 2024, 37(8):1 049-1 060.
- [15] 马金文, 何秀娟, 张帮翠, 等. 具有酰胺键和不对称邻位侧基修饰的聚酰亚胺合成[J]. *昆明学院学报*, 2021, 43(6):103-108.
- MA Jinwen, HE Xiujuan, ZHANG Bangcui, et al. Synthesis of polyimides modified with amide bond moiety and asymmetric ortho-position pendent group[J]. *Journal of Kunming University*, 2021, 43(6):103-108.
- [16] 安洪利, 王睢睢, 夏瑶, 等. 扭曲非共平面三苯胺型聚酰亚胺的合成与性能[J]. *化学工业与工程*, 2025, 42(4):53-60.
- AN Hongli, WANG Suisui, XIA Yao, et al. Synthesis and properties of distorted non-coplanar triphenylamine polyimides[J]. *Chemical Industry and Engineering*, 2025, 42(4):53-60.
- [17] 张国平, 钟澳, 李金辉, 等. 一种高粘合强度的聚酰亚胺及其制备方法和应用: CN120305849A[P]. 2023-12-19.
- ZHANG Guoping, ZHONG Ao, LI Jinhui, et al. A High adhesive strength polyimide and its preparation method and application: CN120305849A[P]. 2023-12-19.
- [18] ALHUMADE H, ABDALA A, YU A P, et al. Corrosion inhibition of copper in sodium chloride solution using polyetherimide/graphene composites[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2016, 94(5):896-904.
- [19] WANG R J, LIU P R, LIU J B, et al. Enhancing the bond strength of magnetron-sputtered copper layers on polyimide and polyether ether ketone surfaces through surface modification[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2024, 38(13):2 388-2 404.
- [20] CHEN L, CAO Y, FANG T T, et al. Synthesis and characterization of degradable polyimides from p-phenylenedioxybis(5-amino-2-pyridine) [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98(4): 839-843.