

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.03.027

含氟聚酰亚胺的合成与应用研究进展

熊磊^{1,2}, 魏鑫海¹, 葛维维¹, 翟晓娜², 谭玲龙¹, 齐海霞²

(1.南昌医学院药学院,南昌 330052; 2.南昌大学化学化工学院,南昌 330031)

摘要:含氟聚酰亚胺(FPI)凭借其出色的耐热性、力学性能、介电特性与化学稳定性等综合优势,被广泛应用于光学、微电子、航空航天、气体分离膜等领域。本文系统综述了近年来国内外在FPI研究方面取得的主要进展,并对未来发展趋势进行了展望。分别从结构、性能、工艺、应用等方面对均聚型、共聚型、交联型、共混型、超支化型FPI进行了阐述,重点介绍了FPI在光学、航空航天、气体分离膜、气凝胶及微电子等领域的应用现状与潜力,并探讨了含氟基团的引入对聚酰亚胺综合性能的影响。

关键词:含氟聚酰亚胺;单体;合成;改性;应用

中图分类号: TQ322.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)03-0216-11

Research progress on the synthesis and application of fluorinated polyimides

XIONG Lei^{1,2}, WEI Xinhai¹, GE Weiwei¹, ZHAI Xiaona², TAN Linglong¹, QI Haixia²

(1. School of pharmacy, Nanchang Medical College, Nanchang 330052, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

Abstract: Fluorinated polyimide (FPI), renowned for their excellent thermal stability, mechanical strength, dielectric properties, and chemical resistance, have been widely employed in optics, microelectronics, aerospace, and gas separation membranes. This article comprehensively reviews recent advances in FPIs and provides an outlook on their future development trends. The discussion is structured around the molecular design, material properties, processing techniques, and application performance of homopolymers, copolymers, cross-linked, blended, and hyperbranched FPIs. Emphasis is placed on their current applications and potential in areas such as optics, aerospace, gas separation membranes, aerogels, and microelectronics. Furthermore, the effects of incorporating fluorine-containing groups on the overall performance of polyimides are systematically discussed.

Keywords: fluorinated polyimide; monomer; synthesis; modification; application

聚酰亚胺(PI)作为一类高性能聚合物,凭借其出色的综合性能,在航空航天、微电子等诸多领域占据着举足轻重的地位^[1-4]。图1详细列举了PI的常见类型与相关应用领域。然而,传统PI因主链刚性大、共轭效应强、分子链堆积紧密、易形成电荷转移络合物(CTC)等特点,导致其溶解性、疏水性、透光性、透气性、介电常数(D_k)等不尽如人意^[5-13],难以契合新兴技术的前沿需求^[14-16]。为解决上述难题,常在PI主链中引入柔性基团、大体积侧基、脂环链段、不对称结构及含硅或含氟基团等^[17-21],以破坏共轭效应与CTC的形成,减少分子刚性与链堆积程度,限制分子链相互作用,增加自由体积(FFV),最终达到改善溶解性、透光性、疏水性及介电损耗(D_f)的目的。

氟(F)原子凭借电负性高、原子半径小、摩尔极化率与表面能低的特点,赋予了FPI多重优势。在提升透光率、耐化学腐蚀性及疏水性的同时,还能降低 D_k ,并保留其力学性能与热稳定性^[22-27]。基于此,FPI既可构建5G通信与高速集成电路所需的高频信号传输低损耗通道^[28-30],又能突破传统PI材料透光性差的技术瓶颈,其特性延续至极端工况时,更在深海装备、极地电子器件等特种工程领域展现出不可替代性^[31-32]。

本文从制备与应用两方面综述了近年来FPI的研究进展。制备方面,系统梳理了均聚、共聚、交联、共混及超支化等五类典型合成路径及其改性方法。应用层面,深入分析了FPI在光学器件、微电子封装、航天热防护、气体分离膜及气

基金项目:江西省教育厅科学技术研究项目(GJJ2203521),南昌医学院校级科研项目(NYXJ-2024-060)

通信作者:齐海霞,博士,副教授,研究方向为聚酰亚胺功能材料及工业催化

收稿日期:2025-12-17

引用格式:熊磊,魏鑫海,葛维维,等.含氟聚酰亚胺的合成与应用研究进展[J].工程塑料应用,2026,54(3):216-226.

XIONG Lei, WEI Xinhai, GE Weiwei, et al. Research progress on the synthesis and application of fluorinated polyimides[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(3): 216-226.

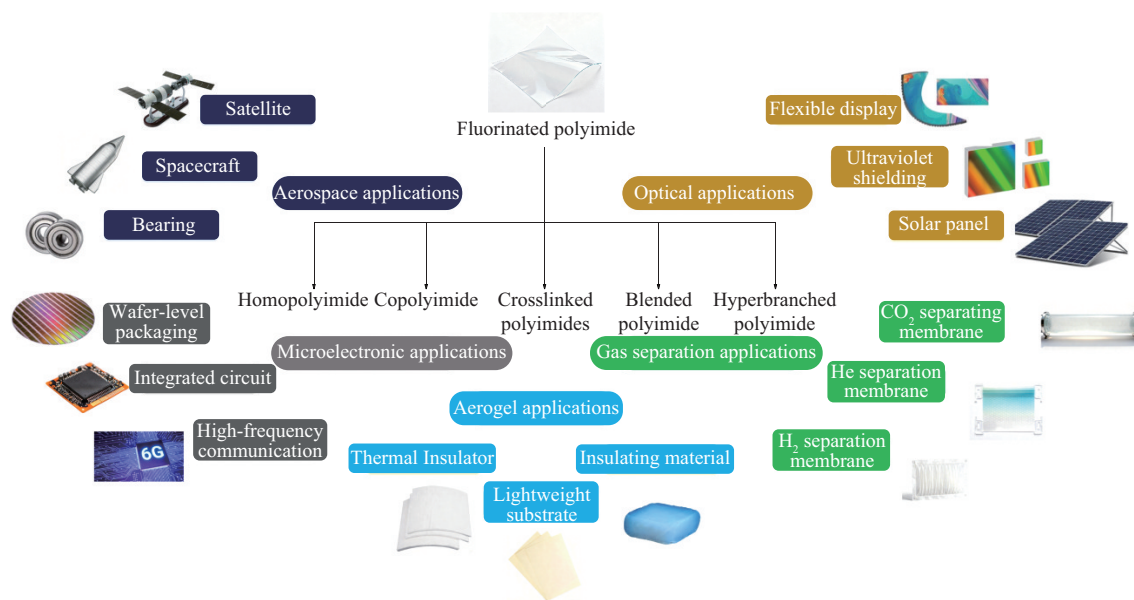


图1 PI的类型与应用领域

Fig. 1 Types of polyimide and their application domains

凝胶等领域的性能优势。同时,对FPI的未来发展趋势进行了展望,旨在为高性能FPI的研发与应用提供参考。

1 含氟聚酰亚胺的制备

FPI的制备主要包括均聚、共聚、交联、共混及超支化等。均聚法作为经典途径,通过精确匹配二胺与二酐单体,可实现热稳定性、力学性能及溶解性的定向调控,其产物结构规整、纯度高,并具备良好的可加工性,有效避免了共聚结构不均、共混相分离及交联不可再加工的局限;共聚型通过多元单体集成,在维持FPI基础性能的前提下拓展功能多样性;交联型依托三维共价网络,能限制分子链运动,显著增强热力学性能与耐溶剂性;共混型以物理复合方式改善了加工效率与成本;超支化型则凭借其独特的三维拓扑结构与高官能团密度,协同优化了FPI的溶解性、加工性及热稳定性。此外,绿色工艺如微波辅助技术、离子液体改性技术等,也为FPI的可持续发展提供了重要方向。

1.1 均聚型FPI

均聚型FPI凭借其高度规整的分子结构,展现出极低的 D_k 与 D_f 、良好的热稳定性、较低的疏水性及热膨胀系数(CTE)等特性,成为高频通信与先进微电子封装领域的关键材料之一。根据含氟基团来源可分为:含氟二酐/无氟二胺型、含氟二胺/无氟二酐型及含氟二酐/二胺型三类。图2为几种含氟二酐和含氟二胺单体结构式。

1.1.1 含氟二酐/无氟二胺型

该类FPI主要由4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸酐(6FDA)和芳族二胺制备而成^[33],既能保留芳香族PI的优异性能,又能改善光学透明性与介电性能,在高频电子封装、柔性基板及耐高温涂层等领域应用广阔。然而,含氟二酐的合成工艺复杂、成本高,限制了该类材料的发展与应用。

Simone等^[34]利用含全氟苯基大位阻侧基的非共面二酐

(图2a)制备的FPI,其高含氟量,使其 D_k 降至2.01,吸湿率低于1.0%,在微电子和燃料电池领域具有广阔应用前景。Liu等^[35]利用双(三氟甲基)桥联二氟萘二酐(图2b)制备了高透明性与柔韧性俱佳的FPI材料,其在400 nm处透光率达83%,拉伸强度为113 GPa,适合用作柔性OLED显示基板。Guo等^[36]以含全氟异丙基桥与柔性醚键的联苯萘二酐(图2c)制备的多嵌段FPI薄膜,在80 °C下离子交换容量为1.49 mEq/g,水平和垂直溶胀比仅为9%和18%,有望应用于燃料电池质子交换膜。此外,Takizawa等^[37]通过三种3,6-位含氟均苯四酸二酐(图2d)制备出高光导性FPI膜,该薄膜在550 nm以下仍具有可见光吸收,在50 kV·cm⁻¹场强下光电流密度高达1.2×10⁻⁹ A·cm⁻²,适用于电成像感光材料和光学存储器件。

含氟二酐/无氟二胺型FPI通过引入含氟基团,在保持芳香族PI优异性能的同时,显著提升了光学透明性与介电性能,在柔性显示、高频通信等领域展现出应用价值。然而,该类材料仍面临两大挑战:一方面含氟二酐合成路线复杂、成本较高;另一方面氟元素在分子链中分布不均易导致结晶度下降和局部应力集中,制约了力学与介电性能的进一步提升。未来研究需在优化含氟单体合成工艺的同时,更加注重分子结构的均匀性调控,以推动该类材料在高端微电子领域的实际应用。

1.1.2 含氟二胺/无氟二酐型

含氟二胺具有合成简便、成本低,易引入大体积侧基等优点,可有效抑制分子链堆积和CTC的形成,增大FFV,显著改善其 D_k 、溶解性和透光性。此外,氨基作为富电子基团,与高电负性、低表面能的F原子协同作用,可降低二胺电子云密度,以增强其抗氧化性与疏水性。

Hu等^[38]、Li等^[39]及Zhang等^[40]分别利用含高密度三氟甲基的三联苯二胺(图2e)、含三氟甲基苯侧基的对称吡啶二胺

(图2f)和醚键修饰的双三氟甲基联苯二胺(图2g)制备了三种FPI,三者均表现出良好的溶解性,450 nm透光率均高于80%, D_k 介于2.24~2.72。这主要归因于三氟甲基和大体积侧基结构破坏了PI的共轭,减少了对可见光的吸收,从而实现高透光与低介电性能,拓展了FPI在微电子、光学器件中的应用。Yeo等^[41]通过含四氟苯氧基二联苯结构的二胺(图2h)制得了FPI膜,其醚键与F原子协同降低了分子刚性和CTC形成,透过率高达94.2%,适用于光导器件。Huang等^[42]则利用两种含氟代吡啶侧基的对称苯醚二胺(图2i、图2j)制备了亚胺化程度高于95.9%的FPI膜,结果表明其5%热分解温度($T_{5\%}$)超过481 °C,具有优异成膜性与耐热性,该光敏型FPI在芯片封装领域展现出广阔的应用前景。

含氟二胺/无氟二酐型FPI凭借其合成简便、成本较低的优势,通过引入三氟甲基等基团,在优化材料介电性能、透光率及溶解性方面展现出巨大潜力,已成为制备高性能光学与

微电子薄膜的重要路径。然而,氟原子强吸电子效应导致的二胺反应活性下降,仍是获得高分子量、高性能FPI产品的核心挑战。未来研究需在分子结构设计与聚合工艺优化之间寻求平衡,以突破反应动力学限制,推动该类材料走向实际应用。

1.1.3 含氟二酐/二胺型

密集的C—F键有效降低了分子间作用力、极化度与共轭效应,这使含氟二酐/二胺型FPI在透光性、介电性能及疏水性方面表现尤为突出,更适用于高端应用场景。

Bao^[43]和Wu等^[44]分别利用三氟甲基修饰的三联苯二胺(图2k)、二氟甲氧基修饰的三苯基吡啶二胺(图2l)与6FDA制备FPI薄膜。二者均借助非对称结构与三氟甲基协同抑制CTC形成,从而有效改善了薄膜的透光性、疏水性与介电性能,是柔性显示与5G通信技术的理想选择。此外,Vaganova^[45]、Guan^[46]与Zhang^[47]等分别采用不同类型的含氟二胺单

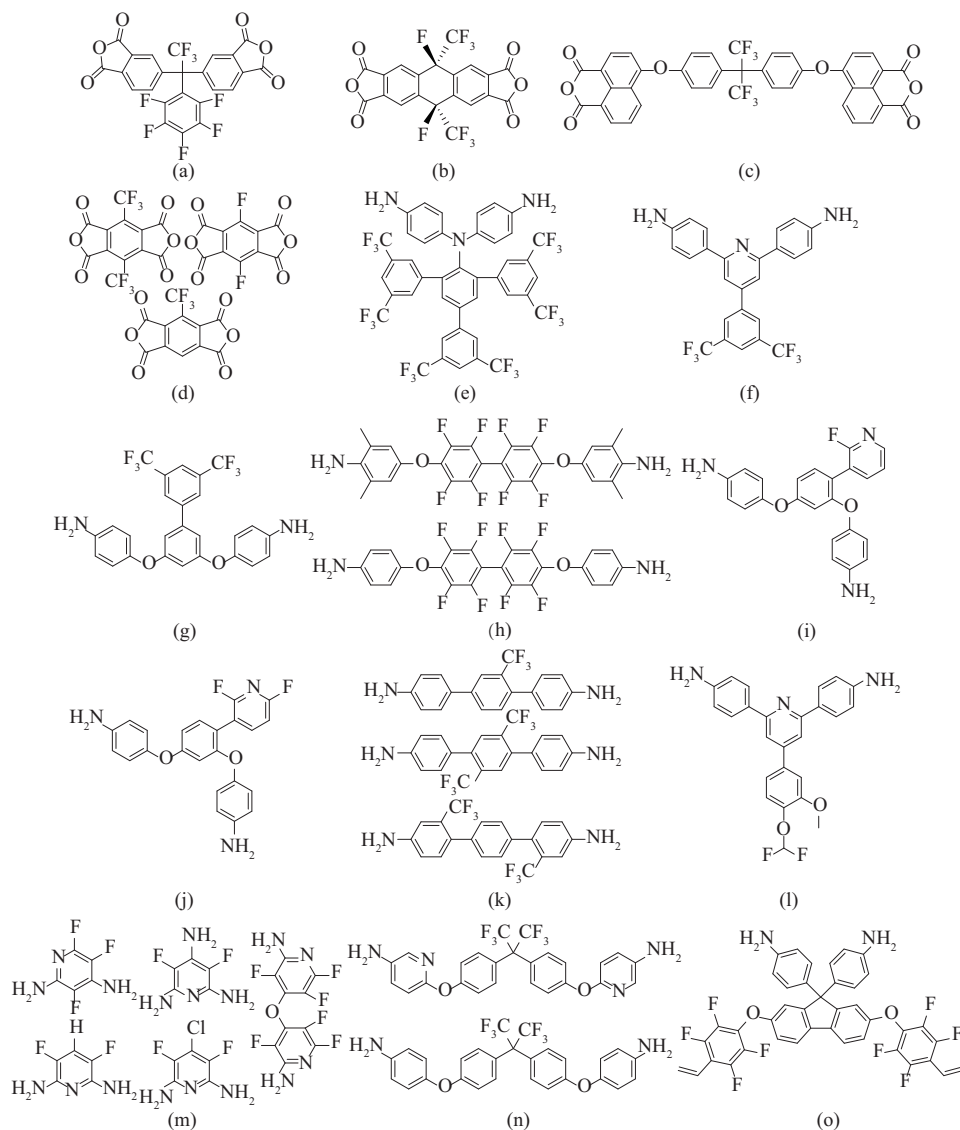


图2 含氟二酐和含氟二胺单体

Fig. 2 Fluorinated dianhydride and diamine monomers

体(图2m、图2n与图2o)与6FDA聚合,成功开发出一系列高性能FPI薄膜。这些材料通过引入低表面能的氟原子与大体积含氟基团,有效抑制了电荷转移复合物的形成,降低了分子极化率与介电常数,从而表现出优异的疏水性及介电性能。此外,结构中醚键的引入在一定程度上削弱了吡啶与芳香环所带来的刚性与规整性,有助于提升材料的韧性并改善其力学性能。

值得注意的是,Zhang等^[47]所采用的含四氟苯乙烯醚侧链的二胺可在高温下发生交联反应,形成致密的三维共价网络。该结构不仅限制了分子链的运动与滑移,也有效阻隔水分子的渗入,从而显著提升了FPI的热稳定性、韧性与耐湿性。综合来看,该类FPI材料在疏水性、低介电常数、高韧性及热稳定性之间实现了良好平衡,被认为是高频通信与先进微电子封装领域中理想的介电材料,有望显著提升高频信号传输效率与器件的长期可靠性。

含氟二酐/二胺型FPI凭借其均匀分布的氟原子,在介电、疏水、光学及化学稳定性等方面表现卓越,成为5G通信、航空航天与高端光学器件的理想材料之一。然而,高氟含量也易引起邻近C—H与N—H键电子密度下降,削弱聚合活性与链间作用,进而影响其机械强度与热稳定性。近年来,有研究尝试采用微波辅助发泡构建微纳多孔结构,以增强材料的柔韧性与热稳定性^[48-49],但该方法尚不成熟。因此,如何在保持高氟含量的同时实现综合性能的平衡,仍是未来该体系FPI走向实际应用的关键课题。

1.2 共聚型FPI(co-FPI)

传统均聚型FPI在优化单一性能时常伴随力学性能劣化、加工窗口狭窄及分子量受限等问题。而将含氟单体与含柔性链段、大体积脂环的二胺/二酐等单体共聚,则可有效克服性能间的“跷跷板效应”。

Xu等^[50]利用TFMB、4,4'-BPDA和3,3'-BPDA制备了一种co-FPI膜。结果表明,当3,3'-BPDA占比40%时,所得薄膜兼具优异的透光性与机械强度,足以满足先进光电应用的要求。该最优性能主要源于3,3'-BPDA的扭曲非共面结构,在分子水平上有效平衡了光学性能与力学性能。Wang等^[51]采用TFMB与BPDA/p-PDA共聚制备co-FPI纤维,发现随着TFMB含量的增加,虽力学性能略微下降,但 D_k 最低降至2.48。Mandal等^[52]则利用含氟、磷二胺合成了兼具高质子电导率(237 mS/cm)、良好溶解性与力学性能(拉伸弹性模量2.35 GPa,断裂伸长率16%)的co-FPI,该材料在聚合物电解质膜燃料电池中显示出重要应用潜力。

总体而言,co-FPI在保留高透光性、低介电性等FPI优点的同时,还可通过单体比例调控性能,但也因引入共聚结构往往导致分子规整度与结晶度下降,引发机械强度降低、性能不均等问题,加之共聚反应控制难度大、合成工艺复杂,一定程度上限制了其在高性能领域的应用。

1.3 交联型FPI

交联型FPI通过将线型聚合物转化为三维网络结构,不

仅提高了材料的致密性,还有效抑制了高温介电损耗与介电松弛现象^[53]。常见的交联方法包括物理交联(如热交联)及化学交联(如交联剂交联、紫外交联)。图3为几种交联型与超支化型FPI的结构式。

Liu等^[54]利用6FDA与6FpDA制备了以双键封端的交联型FPI(图3a),该材料具备紫外固化能力,固化后的涂层表现出优异的热稳定性、光学透明性与疏水性,在微电子及光子领域展现出良好应用价值。Yerzhankyzy等^[55]用6FDA合成了四种不含极性基团的热交联PI膜(图3b),其中6FDA-pPDA体系经450 °C热处理后, N_2 、 O_2 、 CH_4 、 CO_2 的渗透性均显著提升,但 CO_2/CH_4 和 O_2/N_2 的选择性仅略有下降,该法是实现FPI气体分离膜高渗透性的一种有效手段。梁天辉^[56]等利用六氮杂苯并非六甲酸三酐(HAT-T)制备出高热稳定性FPI(图3c)。结果表明,以六氮杂苯并非为交联点的FPI形成了致密且刚性的网络结构。该结构的平面刚性共轭特性显著提升了材料的耐热性,同时其致密性也有效抑制了分子链的运动,从而使材料表现出优异的力学性能,为通过简易工艺制备耐高温聚酰亚胺提供了一种可行的方法。

交联作用可降低分子链间FFV,促进分子链的紧密堆积,从而改善FPI的气体选择性与耐溶剂性,拓展其在气体分离膜和燃料电池隔膜等领域的应用场景。然而,交联也会限制分子链运动,增大薄膜脆性,且反应过程中可能因单体分布不均导致交联密度分布不一致而影响材料整体性能。

1.4 共混型FPI

共混是一种经济且高效的改性方法,通过将FPI与无机填料或其他聚合物复合,可显著实现综合性能的提升或功能化拓展,是当前FPI改性的重要手段之一。

Zhang等^[57]在FPI中杂化 Al_2O_3 或 Si_3N_4 后发现 D_k 分别降至2.56和2.48,击穿强度分别提升至250.6和276.9 kV/mm,适用于变压器的匝间绝缘。同时, Al_2O_3 的掺入还使 $T_{5\%}$ 提高了42.3 °C。Butnaru等^[58]将含氟聚酰亚胺与PI共混制备聚酰亚胺酰亚胺,其断裂伸长率提高至13.2%,在30 °C、6 bar (1 bar=10⁵ Pa)条件下, N_2 和 O_2 的渗透系数分别为0.49和2.72 Barrer [1 Barrer≈7.500 6×10⁻¹⁸ m³·m/(m²·s·Pa)], O_2/N_2 选择性高达5.55,为面向富氧膜应用的共混型FPI设计指明了新方向。

共混改性可在减少FPI用量的同时保持其综合性能,其中F元素有助于增强PI与填料的相容性,抑制相分离。然而,FPI与填料在极性、熔点及溶解性等方面的差异常导致加工困难且分散不均。因此,需选择合适的填料、采用表面功能化、超声辅助等纳米分散技术改善填料分散性,或引入脂环结构、柔性链段及MOF、BN等纳米填料,使FPI与填料在更宽的温度和组成范围内形成稳定、均一的相态,即拓宽FPI与填料之间混溶窗口,有效改善FPI与填料的相分离现象,有力推动了该材料在气体分离膜与柔性电子等新兴领域的应用。

1.5 超支化型FPI

超支化结构具有高度支化的三维形态,其多支点特性与

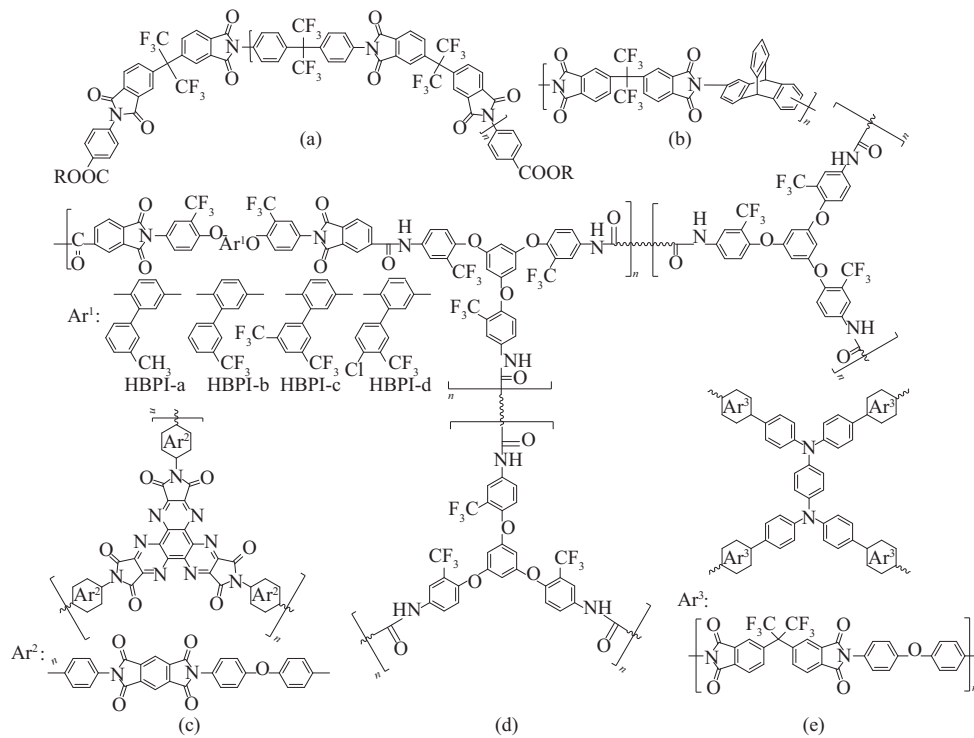


图3 交联型与超支化型FPI

Fig. 3 Architectural Diagrams of Crosslinked and Hyperbranched FPI

分子链低缠结倾向使体系黏度不随分子量增加而升高,并能显著增大FFV,使超支化FPI表现出优良的透光性、溶解性与介电性能。

Liu等^[59]采用大体积芳环含氟二胺制备了一系列超支化FHPI膜(图3d)。其中,含氟量最高的FHPI-c表现出最佳综合性能。 $T_{5\%}$ 高达543℃,450nm处透光率为85%,截止波长为353nm,结合良好的成膜性,使其成为高性能光学器件的理想候选材料。衣华磊等^[60]以N,N,N',N'-四(对氨基苯基)对苯二胺(NTPDA)为单体,制备了一种超支化共聚型FPI(图3e)。该聚合物以具有分支结构的NTPDA为拓扑节点,形成了三维交联网络。其超支化结构与共聚设计中引入的大量刚性芳环协同作用,显著提升了材料的热稳定性, T_g 高达300℃。此外,结构中引入的三氟甲基有效优化了膜的气体渗透选择性,对CO₂/CH₄的分离比达21.07,表明该材料在高耐热气体分离膜领域具有应用潜力。

超支化FPI凭借三维网格结构和高官能团密度,具备优良的可加工性与可修饰性,F原子的引入进一步赋予材料较低的 D_k 、优异的气体选择性、疏水性及耐腐蚀性。然而,支

化结构也导致分子链取向性与机械强度降低,其高疏水性还会降低FPI与环氧树脂、金属等材料的界面附着力,导致粘接困难,一定程度上限制了实际应用^[61]。

2 含氟聚酰亚胺的应用

2.1 FPI在光学领域的应用

相较于因颜色偏黄、透光率较低而应用受限的传统PI,FPI通过有效抑制CTC的形成,兼具优异的透光性、疏水性及加工性能,因而被广泛应用于光学领域,图4为几种应用于光学领域的FPI结构式,其具体应用见表1。

Gao^[62]与Liu等^[63]分别制备了高透光性非对称超支化聚酰亚胺(HBPI),其结构如图4a和4b所示。Gao所制备的HBPI被用于波导器件,在1.55μm波长处表现出较低的光传播损耗;Liu所开发的HBPI则具备可调折射率(650nm,1.56~1.57)和极低的双折射(0.0013~0.0021)。上述两种HBPI的高透光性源于其超支化结构、含氟基团与非对称构型的协同作用。该组合不仅通过抑制分子内/间电荷转移显著削弱了分子间相互作用,其中醚键与三氟甲基也极大抑制了CTC的形成,共同使其在光通信材料中展现出应用前景。

表1 FPI在光学领域的应用

Tab. 1 Applications of FPI in the Optical Field

Samples	λ_c /(nm)	$T/\%$	Application
OFPI/a ^[62]	—	85	Optical attenuator, Optical interconnect, Optical splitter
OFPI/b ^[63]	356	84	Solar cell substrates, Optical waveguide devices
OFPI/DF ^[64]	392	94.2	Flexible displays, Field-emissive lighting, Solar cells

Notes: λ_c is cutoff wavelength, T is transmittance.

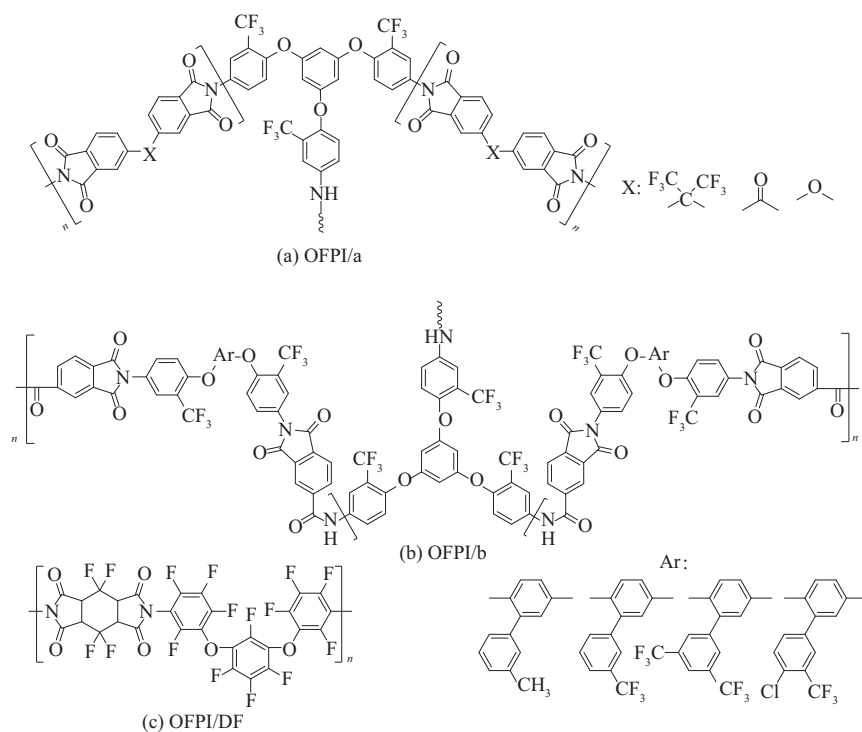


图4 应用于光学领域的FPI

Fig. 4 FPI for Optical Applications

Liu 等^[64]采用直接氟化法制备了含氟无色聚酰亚胺(CPI)薄膜(图4c),氟化后薄膜透光率提升至93%,但热稳定性略有下降。该研究表明,虽然氟化处理可显著改善透光性,但高含氟量对热稳定性的负面影响仍需在材料设计中予以权衡。

FPI通过分子结构设计(如引入三氟甲基、构建非对称/超支化结构)有效抑制了CTC效应,从而在保持优异综合性能的同时,解决了传统PI颜色深、透光率低的问题。这一特性使其在从高透光薄膜到精密波导器件等高端光学应用中展现出较大潜力。尽管FPI在追求极高透光率时需与热稳定性进行折中,但它仍是开发新一代高性能光学聚合物不可或缺的关键材料。

2.2 FPI在航空航天领域的应用

FPI凭借其C—F键的高稳定性与低表面能特性,能有效抵抗原子氧(AO)侵蚀。此外,该材料还兼具优异的光学透明性与抗辐射性,使其在航天器防护材料等特殊领域具有重要应用价值,图5为应用于航空航天领域FPI的分子结构,其具体应用见表2。

Shu 等^[65]制备了含二苯基氧化膦(PPO)的FPI薄膜(图5a),其在AO环境中的侵蚀率仅为 $0.56 \times 10^{-24} \text{ cm}^3/\text{atom}$,仅为Kapton薄膜的18.7%;Wu 等^[66]开发了含大体积非对称脂环的FPI薄膜(图5b),在1 MeV辐照后仍保持高透光率。这两种薄膜通过引入三氟甲基、二苯基氧化膦或异丙基等结构有效降低了极化率与CTC效应,同时改善力

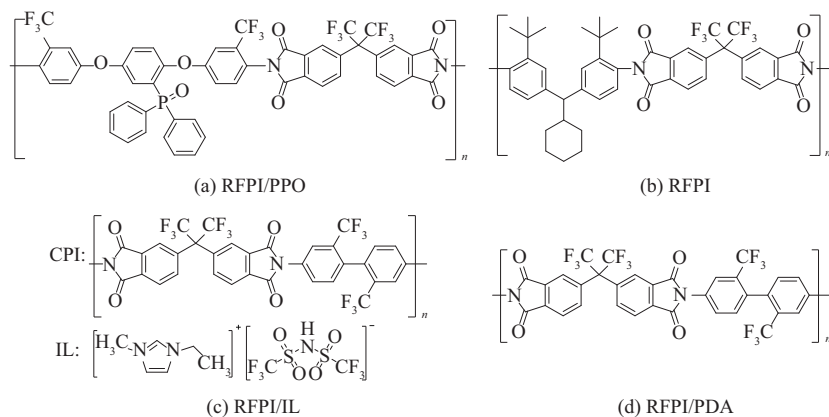


图5 应用于航空航天领域的FPI

Fig. 5 FPI for Aerospace Applications

表2 FPI在航空航天领域的应用

Tab. 2 Applications of FPI in the Aerospace Field

Samples	$T_{50}/^{\circ}\text{C}$	$T/\%$	E/MPa	Application
RFPI/PPO ^[65]	499	82.0	1.90×10^3	Encapsulant materials for LEO spacecraft solar cells
RFPI ^[66]	458	86.0	1.13×10^3	Encapsulant materials for LEO spacecraft solar cells
RFPI/IL ^[67]	401	90.4	—	Solar sail, solar array, thin-film photovoltaics solar cells
RFPI/PDA ^[68]	532	88.0	—	UV-shielding material

Notes: T is transmittance, E is Tensile modulus.

学性能、透光性和抗辐射性,可满足航天器太阳能装置的应用要求。

Li等^[67]将含氟离子液体(IL)与CPI共混制备了一种IL/CPI复合材料(图5c),与纯CPI相比,IL/CPI薄膜的透光率显著提升,且截止波长发生蓝移。将IL引入Kapton膜也观察到类似现象,这归因于IL中所含三氟甲基对分子链堆积的有效抑制。同时,IL还可通过氢键及塑化效应,提高CPI的柔韧性。

Li等^[68]利用聚多巴胺(PDA)与FPI制得FPI/PDA共混型薄膜(图5d)。FPI/PDA复合薄膜中,PDA与FPI间的氢键可构建多孔结构,以限制分子链运动,有效增强了材料的热稳定性。同时,FPI/PDA丰富的CTC可直接将紫外线转化为热能,以达屏蔽和吸收紫外线的作用,且PDA能快速捕获所产生的自由基,以抑制光降解,提升FPI的光稳定性。同时,亚胺化过程还能诱导PDA形成纳米颗粒,并与FPI形成杂化结构,从而改善薄膜的力学性能。尽管此举会将薄膜透光率降至88%,但其综合性能的提升,使其在太阳能帆板和紫外屏蔽材料中具有较大应用前景。

Yao等^[69]通过将聚四氟乙烯(PTFE)与光敏聚酰亚胺共混,制备出一种具有优异摩擦学性能的3D打印材料。该材料中,PTFE的平面层状结构以及表面氟原子间较弱的分子间作用力,使其在剪切作用下易于发生滑移,从而形成自润滑界面。在摩擦过程中,PTFE微粉持续析出,并附着于对偶面形成结合牢固的转移膜。该转移膜能够有效减少摩擦副表面的直接接触,显著降低磨粒磨损与疲劳磨损。得益于上

述自润滑机制,该材料在航空航天领域的高性能轴承部件中展现出重要的参考价值。

面向多元化的航空航天应用场景,FPI材料已从单一耐热树脂发展为性能可精确调控的多功能材料平台。研究表明,通过分子设计与复合策略,可有针对性的赋予FPI以超强的空间环境耐受性、优异的光学功能性与突出的摩擦学性能,从而分别满足航天器防护、空间太阳能装置及精密运动部件对关键材料的严苛要求。这些研究成果不仅展示了FPI的巨大应用潜力,也为未来新一代高性能航天材料的开发指明了方向。

2.3 FPI在气体分离膜领域的应用

现有传统PI气体分离膜面临着气体渗透性与选择性不足,难以达到应用需求的困局。研究表明,引入非平面结构(如螺环、卡多等)、含氟基团及大体积、柔性基团等可有效抑制CTC的形成,增加FFV,以提高其溶解度、透明性及气体渗透性和选择性。其中,含氟基团的引入能有效抑制分子链的紧密堆积,增大FFV,从而显著提升PI膜的气体渗透性。图6为应用于气体分离膜领域的FPI的分子结构,其具体应用见表3。

Fan等^[70]利用9,9-双(4-氨基-3-氟苯基)芴(FFDA)、6FDA和2,4,6-三甲基-1,3-二氨基苯(DAM)共聚制备的FPI膜(图6a),因大体积含氟芴环能有效提高链堆积率,且DAM链段还能调控聚合物的FFV与链间距,对提高 CO_2 选择性效果显著(CO_2/CH_4 选择性 >25.8)。Xu等^[71]制备了含溴与三氟甲基的高渗透性与高选择性的FPI膜(图6b)。研究发现,溴原子

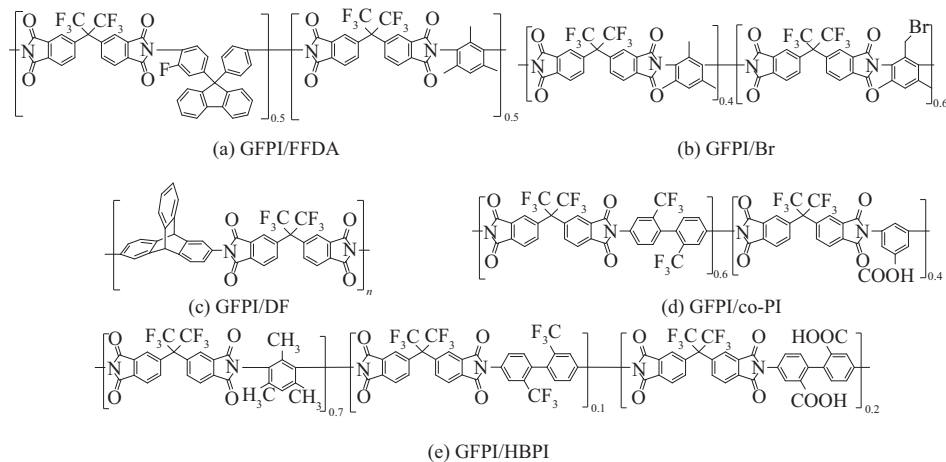


图6 应用于气体分离膜领域的FPI

Fig. 6 FPI for Gas Separation Membranes

表3 FPI在气体分离膜领域的应用

Tab. 3 Applications of FPI in Gas Separation Membranes

Samples	Permeability/Barrer			Application
	H ₂	CO ₂	CH ₄	
GFPI/FFDA ^[70]	5.7	197.7	4.7	CO ₂ separation membrane
GFPI/Br ^[71]	—	395.0	15.3	CO ₂ separation membrane
GFPI/DF ^[72]	192.0	66.0	0.8	He separation membrane
GFPI/co-PI ^[73]	174.1	135.7	4.3	H ₂ separation membrane
GFPI/HBPI ^[74]	65.0	32.0	1.3	CO ₂ separation membrane

通过增加苯环旋转位阻优化了选择性,但牺牲了部分渗透性;而三氟甲基则通过增大FFV来弥补渗透性损失,并同时改善选择性,使该膜在CO₂/CH₄分离中表现出优异的实际应用潜力。

Li等^[72]利用氟氮混合气体对微孔FPI膜(图6c)进行直接氟化,成功引入大量F原子。所得薄膜的He渗透率达590 Barrer,He/CH₄选择性达240。其中,三氟甲基通过增大FFV提升了He渗透性,而直接氟化处理缩小了孔隙孔径,显著增强了He的选择性(未直接氟化前He/CH₄=36.7,直接氟化后He/CH₄=240)。该方法在保持高渗透性的同时有效提升了He的选择性。

Zhang等^[73]将3,5-二氨基苯甲酸、6FDA和TFMB共聚得到的FPI膜(图6d),与Wang等^[74]利用6FDA、TFMB、DAM和4,4'-二氨基-2,2'-联苯二甲酸交联得到的含微孔/超微孔交联FPI(图6e)相似,二者均表现出优异的气体渗透性与选择性,H₂/CH₄、CO₂/CH₄选择性分别大于40和31。聚合物中羧基与三氟甲基间的氢键有利于提高链段扭曲程度和刚性,以增加聚合物FFV,最终改善气体渗透性。热交联脱羧过程,形成了两种微孔结构,其中超微孔(2.0~6.0 Å)用于选择

性筛选小分子,大微孔(6.5~10.0 Å)则用以提高气体渗透性,这一方式有效平衡了薄膜的气体渗透性与选择性。

通过引入含氟基团、非平面结构及构建微孔等精准分子设计,能有效抑制链段堆积、增大FFV,从而突破传统PI膜在气体渗透性与选择性之间的权衡瓶颈,为发展下一代高性能气体分离膜提供关键解决方案。未来,通过调控膜内自由体积与孔径分布,有望进一步推动FPI分离膜迈向实际工业应用。

2.4 FPI在气凝胶材料的应用

相较于传统二氧化硅气凝胶,PI气凝胶在力学性能、热稳定性与加工性方面均表现出独特优势。然而,酰亚胺基团易受水分子亲核进攻而吸水,导致气凝胶孔隙结构坍塌而影响性能。F原子具有较低表面能,将其引入PI主链可显著降低吸湿性与收缩率,并同步改善介电性能与力学性能,从而拓宽其应用范围。图7为应用于气凝胶材料的FPI结构式,其具体应用见表4所示。

共聚、单交联及双交联FPI气凝胶,均表现出较低的D_k(1.1~1.3)、吸湿率(2.1%~19.6%)和收缩率(8.3%~12.3%),并兼具良好的力学性能。与传统PI气凝胶相比,Wu等^[75]通过BPDA、ODA与TFMB共聚制备的FPI气凝胶(图7a),因引入了低摩尔极化率、表面能的F原子,导致其吸湿率从415.4%降至19.6%。同时,TFMB的刚性结构也使其拉伸模量由7.81 MPa提高至12.27 MPa,有望成为天线轻质基板与超大规模集成电路互连的理想材料。常见交联型FPI气凝胶分单交联与双交联两类。Wu等^[76]以2,2',7,7'-四氨基-9,9'-螺双芴(TASBF)为交联剂,BPDA、6FDA和TFDB为单体制备的单交联FPI气凝胶(图7b),其比表面积和孔隙率分别高

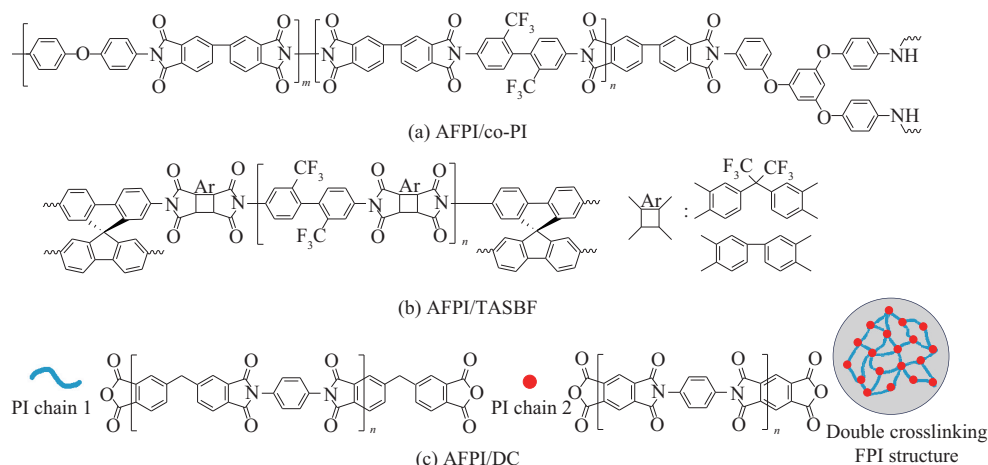


图7 应用于气凝胶领域的FPI

Fig. 7 FPI for aerogel applications

表4 FPI在气凝胶材料的应用

Tab. 4 Applications of FPI in aerogel materials

Samples	Shrinkage/%	Water absorption/%	D _k	E/(MPa)	Application
AFPI/co-PI ^[75]	8.3	19.6	1.29	33.53	Separation materials for organic pollutants
AFPI/TASBF ^[76]	10.7	2.1	—	41.69	Aerospace materials, Electrical insulation materials
AFPI/DC ^[77]	12.3	—	1.10	—	Thermal insulation materials, Microelectronic materials

达 606.7 m²/g 和 92.1%, 拉伸弹性模量和吸湿率则分别为 41.69 MPa 和 2.1%, 是航空航天及绝缘领域的首选材料。Li 等^[77]以 PMDA、6FDA 和 PPDA 为单体, 通过自交联, 制备了双交联 FPI 气凝胶(图 7c)。结果表明, 双交联体系形成了以无氟链段(PMDA-PPDA)为交联点, 含氟链段(6FDA-PPDA)为交联网络的“颗粒-链状”网络结构, 该结构密度仅有 0.071 g/cm³, 孔隙率、比表面积分别高达 95.0% 和 603.8 m²/g, 热导率和 D_k 更是低至 28.7 mW/(m·K) 和 1.10。这表明, 仅通过对交联方式的调控, 便可优化材料性能, 满足隔热与微电子应用的特定需求。

FPI 气凝胶通过在主链中引入氟原子, 在保留 PI 固有优良性能的同时, 有效克服了其易吸湿坍塌的缺点。研究表明, 共聚与单/双交联等制备方式均可显著提升材料的疏水性与结构稳定性, 并实现低介电、低收缩等特性。其中, 共聚型在力学与控湿方面表现突出; 单交联结构适于高强应用场景; 双交联则形成特殊多孔网络, 兼具超低密度、高隔热与极低介电性能, 在微电子与高效隔热领域潜力显著。这些进展共同推动 FPI 气凝胶展现出作为下一代高性能功能材料的重要地位。

2.5 FPI 在微电子领域的应用

FPI 因引入氟原子而具备低 D_k 、低 D_f 、优异热稳定性与化学稳定性, 是满足微电子领域性能需求的关键候选材料之

一。然而, 该类材料通常具有较高 FFV, 这会削弱其力学性能与韧性, 并导致 CTE 升高, 从而严重限制 FPI 在微电子领域的应用。因此, 如何优化介电性能与力学性能之间的平衡, 已成为拓宽 FPI 应用前景的关键突破口。图 8 为应用于微电子领域的 FPI 结构式, 其具体应用见表 5 所示。

含表面改性纳米 SiO₂(SMSN) 的共聚 FPI/SMSN 交联膜^[78](图 8a)、含笼型聚倍半硅氧烷(POSS)的 FPI 复合膜^[79](图 8b)、与 1,3,5-三(4-氨基苯基)苯(TAPOB)交联具有微支链结构的交联 FPI 膜^[80](图 8c)及含三氟甲基与二苯基吡啶结构的 FPI 薄膜^[81](图 8d)均表现出较低的 D_k (2.0~2.9), 能有效满足微电子材料的要求。其中, 通过引入纳米 SiO₂、POSS 和二苯基吡啶结构可在 FPI 基体中构建空腔与亚纳米尺度孔隙, 从而改善介电性能、力学性能与 CTE, 而通过 TAPOB 交联构建微支链结构则可显著限制分子链运动, 使 CTE 进一步降低至 $24.92 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 表现出优异的尺寸稳定性。

综上所述, 突破 FPI 材料高 FFV 带来的机械强度与 CTE 等应用限制, 已成为推动其应用于先进微电子的核心。当前研究表明, 通过将纳米 SiO₂、POSS 等无机粒子引入 FPI 体系, 或利用 TAPOB 等交联剂构建微支链框架, 能有效实现低 D_k 、优异力学性能与低 CTE 的统一。这些方法为 FPI 在下一代高集成度芯片封装与柔性电子中的应用开辟了切实可行的方向。

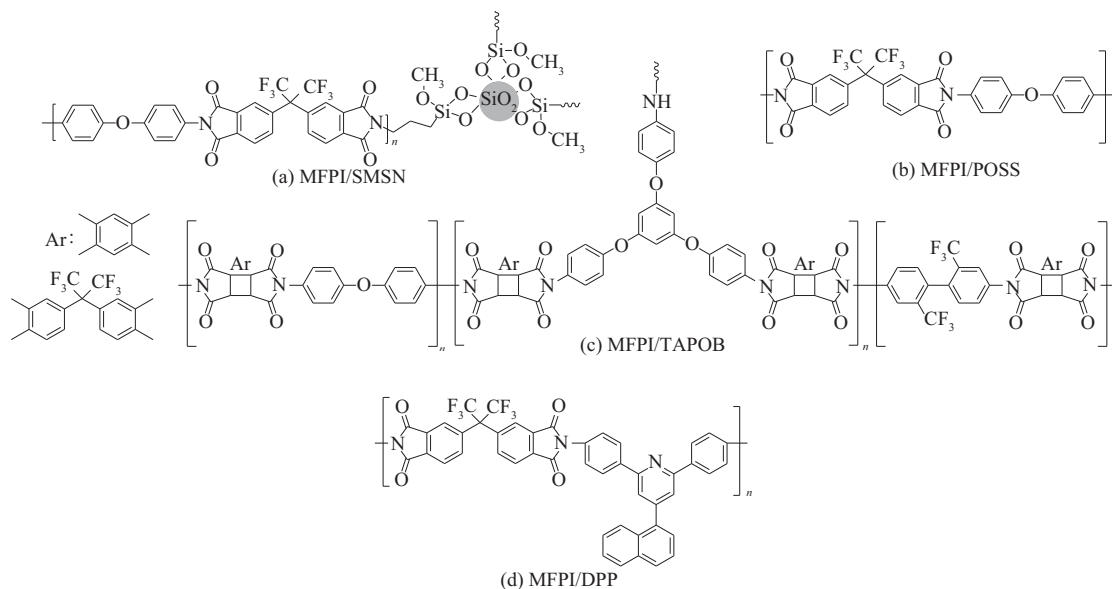


图 8 应用于微电子领域的 FPI

Fig. 8 FPI for Microelectronic Applications

表 5 FPI 在微电子领域的应用

Tab. 5 Applications of FPI in Microelectronics Field

Samples	$T_{5\%}/^\circ\text{C}$	D_k	D_f	Application
MFPI/SMSN ^[78]	518.5	2.75	—	Wafer-level packaging materials
MFPI/POSS ^[79]	523.0	2.09	—	Dielectric materials for microelectronic devices
MFPI/TAPOB ^[80]	515.0	2.76	0.004 2	Integrated circuit materials
MFPI/DPP ^[81]	552.0	2.62	0.008 1	Dielectric materials for high-frequency communication

3 结语与展望

FPI作为传统PI的重要分支,凭借F原子所赋予的低介电、高透光、强疏水与优异化学稳定性等特性,已在多个高技术领域展现出不可替代的作用。本文系统梳理了FPI的五类主要制备方法:均聚型结构规整、性能可控,但含氟单体成本较高;共聚型通过多元组合拓展功能,却面临结构均一度与结晶度下降的问题;交联型构建三维网络以增强热力学性能,同时牺牲了部分加工性;共混型工艺简便、成本较低,但相容性与分散性仍是关键挑战;超支化型兼具高溶解与低介电特性,而力学性能的不足限制了其实际应用。

在应用层面,FPI已从单一的结构材料发展为面向特定场景的功能平台。在光学领域,通过抑制CTC与调控分子构象,实现了高透光与低双折射的协同;在航空航天领域,借助C—F键的稳定性与低表面能特性,有效抵抗原子氧侵蚀与紫外辐照;在气体分离膜中,通过增大自由体积与构建微孔结构,突破了渗透性与选择性之间的传统权衡;在气凝胶中,氟化处理显著改善了材料的疏水性与结构稳定性,拓展了其在轻质隔热与介电基板中的应用潜力;在微电子封装中,通过引入纳米填料或交联结构,实现了低介电常数与良好机械、热性能的平衡。

尽管FPI在性能上优势显著,其高成本、含氟单体反应活性不足以及高氟含量可能引发的力学衰减等问题,仍是制约其规模化应用的关键瓶颈。未来研究应在开发低成本含氟单体、优化聚合工艺、推动绿色制备技术等方面持续深入,同时在分子工程层面进一步探索功能与结构的精准匹配,以推动FPI在更广泛的工业与高技术领域中实现从“性能优异”到“应用可行”的跨越。

参考文献

- [1] WANG S X, et al. *European Polymer Journal*, 2025, 239. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2025.114252.
- [2] BLONDELLI F, et al. *Acta Astronautica*, 2026, 238, 957-965.
- [3] HU J H, et al. *Applied Surface Science*, 2026, 718. DOI:10.1016/j.apsusc.2025.164893.
- [4] TANG J Y. *Polymer*, 2023, 268. DOI: 10.1016/j.polymer.2023.125717.
- [5] 方诚,等. *塑料工业*, 2025, 53(12):164-169. FANG Cheng, et al. *China Plastics Industry*, 2025, 53(12):164-169.
- [6] 张之魁,等. *绝缘材料*, 2026, 59(1):20-28. ZHANG Zhikui, et al. *Insulating Materials*, 2026, 59(1):20-28.
- [7] 苏敬华. *聚酯工业*, 2024, 37(4):4-7. SU Jinghua. *Polyester Industry*, 2024, 37(4):4-7.
- [8] 宇平,等. *江苏海洋大学学报(自然科学版)*, 2024, 33(1):38-43. YU Ping, et al. *Journal of Jiangsu Ocean University(Natural Science Edition)*, 2024, 33(1):38-43.
- [9] WANG H H, et al. *Progress in Organic Coatings*, 2024, 187. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2023.108135.
- [10] SU B Y, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 678. DOI:10.1016/j.jcis.2024.09.163.
- [11] SHI Y, et al. *RSC Advances*, 2024, 14:32 613-32 623.
- [12] DENG M, et al. *Separation and Purification Technology*, 2025, 26. DOI:10.1016/j.seppur.2025.131810.
- [13] SIMA W X, et al. *Energy Storage Materials*, 2025, 74. DOI: 10.1016/j.ensm.2024.103974.
- [14] PENG K, et al. *Composites Communications*, 2025, 57. DOI: 10.1016/j.coco.2025.102461.
- [15] KIM Y J. *Journal of Alloys and Compounds*, 2025, 1040. DOI: 10.1016/j.jallcom.2025.183520.
- [16] WEI X Y, et al. *Polymer*, 2025, 335. DOI: 10.1016/j.polymer.2025.128831.
- [17] THARAKAN S A. *RSC Advances*, 2021, 11:16 645-16 660.
- [18] DAI H Y, et al. *European Polymer Journal*, 2025, 222. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2024.113614.
- [19] XIONG L, et al. *Polymers*, 2026, 18(2):207.
- [20] WANG H, et al. *Materials & Design*, 2025, 250, DOI: 10.1016/j.matdes.2025.113612.
- [21] SUN F, et al. *Materials Today Sustainability*, 2024, 26. DOI: 10.1016/j.mtsust.2024.100794.
- [22] 陈昱杰,等. *化工新型材料*, 2025, 53(11):150-154. CHEN Yujie, et al. *New Chemical Materials*, 2025, 53(11): 150-154.
- [23] 杨成强,等. *应用化工*, 2024, 53(8):1 843-1846, 1852. YANG Chengqiang, et al. *Applied Chemical Industry*, 2024, 53(8): 1 843-1846, 1852.
- [24] 王宏宇,等. *绝缘材料*, 2025, 58(6):43-51. WANG Hongyu, et al. *Insulating Materials*, 2025, 58(6):43-51.
- [25] 孙维凯,等. *绝缘材料*, 2025, 58(6):35-42. SUN Weikai, et al. *Insulating Materials*, 2025, 58(6):35-42.
- [26] YANG S, et al. *Polymer Chemistry*, 2025, 16(45):4 899-4 909.
- [27] GUO K J, et al. *European Polymer Journal*, 2024, 205. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2023.112723.
- [28] ZHU L K, et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2025, 727. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2025.138360.
- [29] LI H, et al. *Giant*, 2025, 21. DOI:10.1016/j.giant.2024.100349.
- [30] CHEN H Z, et al. *Polymer Chemistry*, 2024, 15, 3492-3500.
- [31] ZHOU X W, et al. *Journal of Membrane Science*, 2025, 718. DOI: 10.1016/j.memsci.2024.123653.
- [32] LIU S Y, et al. *Journal of Materiomics*, 2026, 12(2). DOI:10.1016/j.jmat.2025.101151.
- [33] 王振中,等. *绝缘材料*, 2024, 57(10):42-52. WANG Zhenzhong, et al. *Insulation Materials*, 2024, 57(10): 42-52.
- [34] SIMONE C D. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2019, 224:100-112.
- [35] LIU J K, et al. *Polymers*, 2018, 10(5):546.

- [36] GUO X X, et al. *Electrochimica Acta*, 2015, 177:151–160.
- [37] TAKIZAWA K, et al. *Polymer*, 2018, 157:122–130.
- [38] HU K T. *European Polymer Journal*, 2021, 157. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110566.
- [39] LI H, et al. *European Polymer Journal*, 2023, 197. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2023.112327.
- [40] ZHANG Y, et al. *Polymer Chemistry*, 2023, 14. DOI: 10.1039/d3py00773a.
- [41] YEO H, et al. *Polymer*, 2015, 76:280–286.
- [42] HUANG S, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 477. DOI: 10.1016/j.cej.2023.146858.
- [43] BAO F, et al. *Polymer*, 2023, 273. DOI: 10.1016/j.polymer.2023.125883.
- [44] WU W L, et al. *Polymer*, 2022, 257. DOI: 10.1016/j.polymer.2022.125273.
- [45] VAGANOVA T A, et al. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2013, 149: 57–64.
- [46] GUAN Y, et al. *Polymer*, 2014, 55:3 634–3 641.
- [47] ZHANG T Y, et al. *European Polymer Journal*, 2024, 213. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2024.113099.
- [48] LIU S J, et al. *Polymer*, 2025, 337. DOI: 10.1016/j.polymer.2025.128925.
- [49] NI L, et al. *Polymer*, 2025, 326. DOI: 10.1016/j.polymer.2025.128353.
- [50] XU Y Z, et al. *European Polymer Journal*, 2023, 193. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2023.112099.
- [51] WANG Z Q, et al. *Polymer*, 2020, 206. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122884.
- [52] MANDAL A K, et al. *European Polymer Journal*, 2017, 95: 581–595.
- [53] XU A, et al. *Journal of Energy Storage*, 2024, 86. DOI:10.1016/j.est.2024.111209.
- [54] LIU J C, et al. *Progress in Organic Coatings*, 2016, 99:103–109.
- [55] YERZHANKYZY A, et al. *Journal of Membrane Science*, 2022, 641. DOI:10.1016/j.memsci.2021.119885.
- [56] 梁天辉,等. *塑料*, 2025, 54(2):106–111.
LIANG Tianhui, et al. *Plastics*, 2025, 54(2):106–111.
- [57] ZHANG Z L, et al. *Polymer*, 2024, 294. DOI: 10.1016/j.polymer.2024.126720.
- [58] BUTNARU I, et al. *Separation and Purification Technology*, 2020, 233. DOI:10.1016/j.seppur.2019.116031.
- [59] LIU Y, et al. *European Polymer Journal*, 2020, 125. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2020.109526.
- [60] 衣华磊,等. *膜科学与技术*, 2023, 43(4):54–59.
Yi Hualai, et al. *Membrane Science and Technology(Chinese)*, 2023, 43(4):54–59.
- [61] MEI X Y, et al. *Composites Science and Technology*, 2025, 261. DOI:10.1016/j.compscitech.2024.111016.
- [62] GAO H, et al. *Polymer*, 2010, 51:694–701.
- [63] LIU Y, et al. *Polymer*, 2020, 190. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122216.
- [64] LIU Y Q. *Materials Chemistry and Physics*, 2023, 308. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2023.128247.
- [65] SHU C, et al. *Applied Surface Science*, 2023, 631. DOI:10.1016/j.apsusc.2023.157562.
- [66] WU X M, et al. *Applied Surface Science*, 2022, 583. DOI:10.1016/j.apsusc.2022.152558.
- [67] LI N B, et al. *Polymer*, 2018, 153:538–547.
- [68] LI Q, et al. *Polymer Testing*, 2023, 118. DOI:10.1016/j.polymertesting.2022.107899.
- [69] YAO X L, et al. *Tribology International*, 2022, 167. DOI:10.1016/j.triboint.2021.107405.
- [70] FAN F X, et al. *Separation and Purification Technology*, 2023, 324. DOI:10.1016/j.seppur.2023.124511.
- [71] XU S, et al. *Journal of Membrane Science*, 2021, 636. DOI: 10.1016/j.memsci.2021.119534.
- [72] LI K H, et al. *Journal of Membrane Science*, 2022, 660. DOI: 10.1016/j.memsci.2022.120868.
- [73] ZHANG Z G, et al. *Journal of Membrane Science*, 2023, 675. DOI:10.1016/j.memsci.2023.121485.
- [74] WANG C, et al. *Journal of Membrane Science*, 2022, 659. DOI: 10.1016/j.memsci.2022.120769.
- [75] WU T T, et al. *Applied Surface Science*, 2018, 440:595–605.
- [76] WU Z L, et al. *Polymer*, 2019, 179. DOI: 10.1016/j.polymer.2019.121605.
- [77] LI Y, et al. *Polymer*, 2022, 253. DOI: 10.1016/j.polymer.2022.125035.
- [78] KIM J S, et al. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2022, 114:438–445.
- [79] CHEN Z G, et al. *Composites Science and Technology*, 2019, 181. DOI:10.1016/j.compscitech.2019.107700.
- [80] HAN S H, et al. *European Polymer Journal*, 2021, 143. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2020.110206.
- [81] LI L E, et al. *Polymer*, 2023, 283. DOI: 10.1016/j.polymer.2023.126245.