

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.10.024

基于分子结构改性聚酰亚胺溶解性的研究进展

李亮荣¹, 刘馥华¹, 倪智超¹, 林文青², 江文丹¹, 熊磊^{3,4}

(1. 南昌大学抚州医学院, 江西抚州 344000; 2. 南昌大学药学院, 南昌 330031;

3. 江西省卫生健康药效与安全性评价重点实验室, 南昌 330031; 4. 南昌医学院药学院, 南昌 330031)

摘要: 传统聚酰亚胺(PI)加工成型难制约了PI材料朝细分化、多元化和定制化方向的发展,如何提高PI材料熔融、溶解性是PI改性研究的重要方向之一。从PI分子结构设计、合成及改性角度出发,综述了不同分子结构改性PI溶解性的研究进展,介绍了引入柔性结构单元、大侧基、扭曲非共平面结构等改性PI的效果和优缺点,分析比较了这些分子结构设计、合成改性PI的原理和优点,提出了未来可深入研究结合多种分子设计思路改性PI、引入半脂肪/半脂环族结构改性PI、开发新型超支化PI的发展方向。

关键词: 聚酰亚胺; 溶解性; 改性; 分子结构; 进展

中图分类号: TQ323.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)10-0136-07

Research Progress on Solubility of Polyimide Modified By Molecular Structure

Li Liangrong¹, Liu Fuhua¹, Ni Zhichao¹, Lin Wenqing², Jiang Wendan¹, Xiong Lei^{3,4}

(1. Fuzhou Medical College, Nanchang University, Fuzhou 344000, China;

2. School of Pharmacy, Nanchang University, Nanchang 330031, China;

3. Key Laboratory of Pharmacodynamics and Safety Evaluation, Health Commission of Jiangxi Province, Nanchang 330031, China;

4. School of Pharmacy, Nanchang Medical College, Nanchang 330031, China)

Abstract : Traditional polyimide (PI) processing is difficult to restrict the development of PI materials towards fine differentiation, diversification and customization. How to improve the melting and solubility of PI materials is one of the important directions of PI modification research. From the perspective of molecular structure design, synthesis and modification of PI, the research progress of solubility of PI modified by different molecular structures was reviewed. The effects, advantages and disadvantages of PI modified by flexible structural units, large side groups and distorted non-coplanar structures were introduced. The principles and advantages of these molecular structure design and synthesis of modified PI were analyzed and compared. The future development directions of modified PI combined with various molecular design ideas, semi-fat /semi-fat ring structure and new hyperbranched PI were proposed.

Keywords : polyimide ; solubility ; modification ; molecular structure; progress

聚酰亚胺(PI)是一类具有亚胺环、芳香基团的高性能聚合物,具备优异的耐热、耐腐、耐湿、耐辐射性以及良好的力学、电学等性能,被广泛应用在高速变频电机、挠性覆铜板、柔性显示、5G通信等前沿领域^[1-2]。《2021年聚酰亚胺薄膜行业深度市场调研及投资分析报告》显示,随着我国高新技术产业的迅速发展,2020年PI需求量已高达1.5万t^[3],在《“十三五”材料领域科技创新专项规划》和《“十四五”化工新材料产业发展的战略和任务》等文件中,已将PI材料列为先进结构与复合材料的研发重点,这为我国寻求PI技术突破和产

业升级提供了保障^[4-5]。但传统PI主链的芳香族刚性结构内存在电子极化和结晶性,使得PI分子之间存在很强烈的作用力引起分子紧密堆积,加工性能一般,既难溶解又难熔融,如何解决PI难加工成型问题已成为该材料进一步拓展应用亟需解决的技术瓶颈之一^[6]。

改善PI材料的加工性能可从提高其热塑性(可熔)和溶解性(可溶)入手,通过对PI分子结构进行设计、合成改性PI是提高其加工性能重点研究方向,特别是开发溶解性能好的PI材料的相关研究也越来越多^[7],主要集中在将柔性结构单

基金项目: 江西省教育厅科技项目(GJJ209803),抚州市科技指导项目(20202001)

通信作者: 熊磊, 博士, 副教授, 主要研究方向为聚酰亚胺材料

收稿日期: 2022-08-01

引用格式: 李亮荣, 刘馥华, 倪智超, 等. 基于分子结构改性聚酰亚胺溶解性的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(10): 136-142, 148.

Li Liangrong, Liu Fuhua, Ni Zhichao, et al. Research progress on solubility of polyimide modified by molecular structure[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(10): 136-142, 148.

元、大取代侧基、扭曲非共平面结构、含氟基团等引入PI主链,其中柔性结构单元可降低链的内旋转能垒和芳香环之间的共轭度,阻碍分子链的电子流动性,提高PI溶解性并优化其力学性能;大取代侧基能增加链间距,限制链间相互作用并保持链原有的刚性,增强PI溶解性的同时不影响其热稳定性;扭曲非共平面结构能使分子链变形,削弱分子间相互作用力、结晶能力及溶解自由能,增强PI溶解性和成膜性;而高电负性的氟原子则能增强链的极性,且具有较大位阻的三氟甲基,能有效增加分子自由体积,削弱分子间作用力,增强PI在极性溶剂中的溶解性,同时还能够赋予其较高的透明性、较好的疏水性、较低的介电常数和较强的热稳定性^[8-9]。因此笔者以分子结构设计、合成方法改性PI材料为切入点,从改善PI可溶加工性能角度出发,综述和比较了在PI分子主链中引入柔性结构单元、大侧基、扭曲非共平面结构、含氟基团、共聚及合成超支化PI材料提高其溶解性的改性原理和现存问题,提出了未来分子结构设计、合成改性PI可深入研究的方向。

1 引入柔性结构单元

将诸如羰基、醚键、硅氧键或烷基等柔性结构单元引入PI分子主链,可降低PI分子链的内旋转能垒和芳香环之间的共轭度,阻碍分子链电子的流动性,减弱聚合物的刚性,链的堆积减少后可有效改善PI在有机溶剂中的溶解度^[10-11],近年引入柔性结构单元研究较多的新型柔性结构二胺和二酐如图1所示。谭文军^[12]利用2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP,如图1a)、3,3',4,4'-二苯酮四酸二酐(BTDA,如图1b)以及2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑(BIA)制备了系列PI,对比分析发现羰基、醚键等柔性结构单元的引入能有效增加分子链的运动能力,聚合物刚性显著降低,在N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)等溶剂中表现出良好的溶解性,且该系列PI材料的断裂强度和模量仍然分别维持在63~123 MPa和2.03~2.96 GPa之间,其力学性能并没有明显降低。

为了进一步探究柔性结构单元数量对PI材料的影响,Qin等^[13]利用4,4'-(六氟异丙基)二酞酸酐(6FDA,如图1c)、4,4'-氧双邻苯二甲酸酐(ODPA,如图1d)合成系列PI材料,发现基于6FDA合成的PI仅部分溶于N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、三氯甲烷(CHCl_3)、NMP等有机溶剂,拉伸强度为74.8 MPa,断裂伸长率为5.3%,而基于ODPA合成的PI因含有更多的醚键,链的柔顺性和分子间排列规整性更好,溶解性与力学性能更加优异,能完全溶于NMP,DMF, CHCl_3 等溶剂,拉伸强度和断裂伸长率分别达到88.6 MPa,7.1%。但随着柔性结构单元数量的增加,链的柔顺性和分子间排列规整性不断增加后分子间聚积反而过于紧密导致PI溶解性下降,因此适当增加柔性结构单元的数目是提高PI的溶解性并优化其机械性能的重要研究方法。

纳滤(NF)是一种介于超滤和反渗透之间的膜分离工艺,因膜的筛分作用和Donnan电荷效应能够有效地提高离子截

留率,且操作简单、成本较低,被广泛应用于水处理、医药、化工等现代科技领域,随着NF技术的快速发展,PI材料在膜分离领域具有高效、无相变、低能耗及操作简便等独特的优势,也越来越引起人们的重视^[14-15]。为满足膜技术的应用要求,许多研究通过引入柔性结构单元开发耐酸碱、耐高温以及耐有机溶剂的多功能PI膜材料,何志富等^[16]合成了3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷(DMMDA,如图1e),将其与BTDA聚合制备PI膜材料,研究发现柔性烷基的引入破坏了PI分子的对称性和规整性,增大了分子链间的距离,从而限制了链间相互作用力,显著提高了PI的溶解性,不仅可溶于DMF,NMP等制膜溶剂,还耐受于 CHCl_3 、四氢呋喃(THF)等有机溶剂,制备的NF膜表现出优异的分选特性,能有效地分离一价盐和二价盐,对酸性红染料分子和螺旋霉素的截留率均高于92%,符合医药、化工、水处理等领域对膜材料的要求,这也为可重复性使用PI纳滤膜的构建提供了新的研究思路。

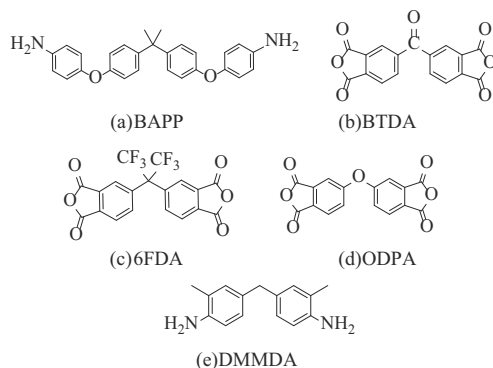


图1 含柔性结构单元的新型二胺和二酐

2 引入大侧基

在PI主链中引入大自由体积的侧基,如叔丁基、异丙基、三氟甲基、苯环等,可增加分子链间的距离,限制链间相互作用和聚积,分子链歪曲形成空间不对称结构,减小PI的结晶趋势,但又不会破坏链的刚性,在改善PI溶解性能的同时也不影响其热稳定性和力学性能^[17-18],近年研究较多的有含大体积侧基的新型二胺单体如图2所示。汪称意等^[19]设计合成了新型含氟芳香二胺单体2,2'-双[3-(4-三氟甲基苯基)-4-(3-氨基苯基氧基)苯基]砒(23FDA,如图2a)和2,2'-双[3-[3,5-二(三氟甲基)苯基]-4-[3-氨基苯基氧基]苯基]砒(25FDA,如图2b)制备PI,砒基和三氟甲基的引入,极大地增加了链间距,限制了链间相互作用力和聚积,易于小分子溶剂的扩散和溶解,研究发现所得PI在DMF,THF、二氯甲烷(CH_2Cl_2)以及二甲基亚砜(DMSO)等溶剂中表现出高度的溶解性,且力学性能也很突出,拉伸强度为84~95 MPa,断裂伸长率在7.6%~8.3%之间,同时透光性保持良好,450 nm处的透过率超过80%,其次该PI材料的介电常数也较低,1MHz下的介电常数为2.89~2.98。该研究合成的PI材料溶解性提高后再结合这些优良的性能,为拓展PI材料在5G、柔性显示、航空航天和新能源等领域的应用提供了可能。

液晶显示器(LCD)因体积小、功耗低且显示质量高而迅速发展,普遍应用于各种低功耗电子产品中^[20],LCD存在平行和垂直两种对齐模式,垂直对齐模式的LCD具有更快的响应时间和更高的对比度^[21],其中PI诱导液晶(LCs)垂直对齐研究是PI材料应用研究的热点之一,用作LCs垂直取向层的PI材料必须具备良好的溶解性、较高的预倾角以及优异的耐摩擦性能,为此Gong等^[22]合成了一种含三苯胺、联苯、叔丁基取代基和长烷基链的新型功能二胺N,N-双(4-氨基苯基)-p-(3,5-二叔丁基-4-十二烷氧基苯基)苯胺(N12,如图2c),利用ODPA、2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯(TFDB)以及N12制备了系列PI材料,发现叔丁基、苯环等大侧基的引入降低了分子间相互作用及链的规整性,减小了PI的结晶趋势,较好地改善了PI溶解性能,所制备的PI不仅能溶于NMP,DMF,DMAc等常见溶剂,还溶于CHCl₃、THF等低沸点溶剂。可加工性提高后,该PI薄膜耐摩擦性能优良,热稳定性较好,且在400~700 nm波长范围内表现出较高的透光率,可诱导LCs高度均匀垂直排列,在高性能垂直校准模式LC显示器领域具有潜在的应用价值。

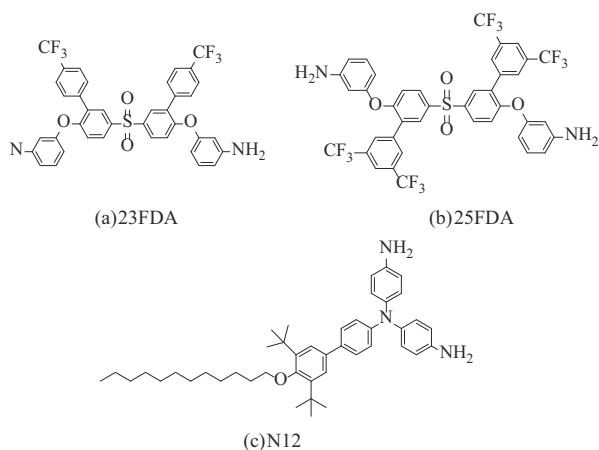


图2 含大侧基的新型二胺单体

3 引入扭曲非共平面结构

引入扭曲的非共平面结构会使PI分子链变形,破坏分子链中的大 π 键,削弱分子间相互作用力、结晶能力及溶解自由能,打破了聚合物链间的规整程度,增大了分子间的自由体积,提高了PI的溶解性^[23-24],近年引入扭曲的非共平面结构研究较多的新型单体有如图3所示。Song等^[25]将2,2'-二氯-4,4',5,5'-联苯四羧基二氯化物(DCBPDA,如图3a)与不同的芳香二胺聚合制备了系列可溶性PI材料,研究发现PI上的联苯酰亚胺结构因联苯连接的2,2'位置被二氯取代而高度扭曲,形成了一种非共面构象,改变了PI分子链的紧密堆砌状态,所得PI材料室温下不仅可溶于二恶烷、THF、CHCl₃等弱溶剂,还能溶于DMF,DMSO、间甲酚等高沸点极性溶剂,耐热性依旧较好,玻璃化转变温度(T_g)^[26]在355~437℃之间,热膨胀系数为 $(15.1 \sim 29.5) \times 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

Cardo结构指环状侧链与主链共用一个季碳原子,链中含有环状大侧基,是一种典型的扭曲非共平面结构,能显著

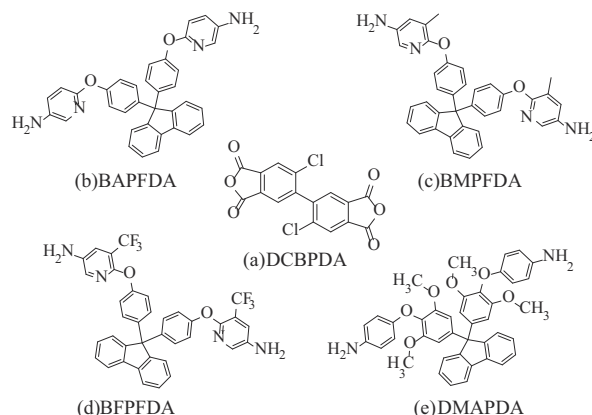


图3 含扭曲非共平面结构的新型二胺和二酐

改善衍生聚合物的溶解性和透射率而被广泛引入芳香族PI材料中,芴是一种常见的cardo结构,将其引入PI有望降低分子链的规整性,增大链的自由体积,维持链的刚性,在改善PI溶解性的同时还能保持PI良好的热稳定性^[26-27]。Hu等^[28]合成了含芴和吡啶单元的二胺9,9-二[4-(5-氨基-吡啶氧基)苯基]芴(BAPFDA,如图3b)、9,9-二[4-(3-甲基-5-氨基-2-吡啶氧基)苯基]芴(BMPFDA,如图3c)以及9,9-二[4-(3-三氟甲基-5-氨基-2-吡啶氧基)苯基]芴(BFPFDA,如图3d),将其分别与芳香二氯化物ODPA和6FDA聚合制得系列PI材料,结果表明所得PI在NMP,DMF以及THF等溶剂中表现出优异的溶解性,热稳定性良好, T_g 为282~306℃。

含芴的芳香二胺是制备含芴PI的关键性单体,然而当前开发的含芴二胺单体品种数量有限,所合成PI材料的溶解性有待进一步提高,为此曹世杰等^[29]合成了新型二胺9,9-二[3,5-二甲氧基-4-(4-氨基苯氧基)苯基]芴(DMAPDA,如图3e),经缩聚反应得到一系列PI,研究发现所得PI能高度溶于DMF,DMSO,DMAc以及CH₂Cl₂等有机溶剂,热稳定性良好, T_g 为244~256℃,光学透明性也较好,截止波长为315~351 nm且600 nm波长光下的透过率在80%以上,该材料成膜性和溶解性提高后可被浇铸成具有良好韧性的PI薄膜,在功能性气体分离膜材料领域具有广阔的开发前景。

4 引入含氟基团

将含氟官能团特别是三氟甲基引入PI主链中,能增加分子的自由体积,降低分子间作用力,使含氟PI材料可溶解于多种有机溶剂中,氟原子的2d和2s轨道接近原子核,使得它电子极化度很小,同时氟原子电负性高,能明显加强PI分子链的极性,使PI材料在极性溶剂中的溶解性增大^[30-31]。含氟基团不仅能极大地提高PI的溶解性,还可赋予PI较高的透明性、较好的疏水性、较强的介电性能以及热稳定性,比如氟原子的强疏水性降低了PI成品材料的吸湿率,其较低的物质极化率提高了PI材料的介电性能等,这都使PI材料在机械化工、光波通信、载人航天以及柔性显示等高新技术领域中大规模应用成为可能^[32-33]。

Mi等^[34]研究了含异山梨酯单元的氟化PI的结构与性能关系,制备了2,5-二(2-三氟甲基-4-氨基苯氧基)-1,4:3,6-二

氢山梨醇(BFDSDA,如图4a)和2,5-二(2-甲基-4-氨基苯氧基)-1,4:3,6-二氢山梨醇(BMDSDA),并将这两种二胺分别与6FDA缩聚合成PI,分析认为三氟甲基位阻较大,可破坏分子链折叠,削弱PI聚合物结晶能力,同时C—F键极化率较低,削弱了分子间凝聚力,PI的溶解性得以提高,结果证明PI(BMDSDA/6FDA)微溶于THF,DMSO等有机溶剂,而PI(BFDSDA/6FDA)在THF,DMSO和NMP等溶剂中却表现出优异的溶解性。利用UV-vis光谱对厚度约为20 μm的PI薄膜的光学透明度进行表征,发现引入大量三氟甲基取代基可有效阻碍分子链堆积,二胺中异山梨酯残基较低的电供给性可以减弱分子间和分子内的电荷转移相互作用,从而提高PI的透光率,PI(BFDSDA/6FDA)在450 nm处的透光率高达87%,PI(BMDSDA/6FDA)的透光率为79%,这项研究改善PI溶解性和光学性能的同时还提高了其介电性能,在1MHz频段的介电常数为2.02~2.52,使PI在先进光电子和微电子领域具有潜在的应用价值。He等^[35]合成了含咪唑单元和三氟甲基基团的新型二胺4,4'-{[(4,5-二苯基-1H-咪唑-1,2-二酰基)双(4,1-苯撑)]双(氧基)}双[3-(三氟甲基)苯胺](IFFMNDA,如图4b),将该二胺与5种芳香族二酐经化学酰化两步缩聚反应合成了一系列PI。研究发现所得PI在30℃下均能迅速溶于NMP、间甲酚、CHCl₃以及THF中,该PI的可加工性得到了极大的改善,研究还发现引入含氟基团后,PI材料在400~760 nm的可见光区均为74%的透过率,光学透明性较好,截止波长维持在301~352 nm之间,同时该PI材料的热稳定性良好, T_g 在245~295℃之间,这些综合性能的优化为PI材料在机械化工、光电子显示器、载人航天等领域更广泛的应用发展提供了可能。

随着5G时代的到来和微电子集成电路的发展,PI柔性基片的相关研究也备受关注^[36]。全芳香PI的刚性链存在相互作用力,在高度共轭的PI链中,二酐和二胺之间容易产生电荷转移络合物(CTC),影响单体之间的聚合,这使得聚合物不溶、难熔且颜色较深,介电常数较高,难以加工,薄膜容易脆化^[37],为满足柔性显示器和柔性基板的应用要求,有必要开发高透明、易加工、耐高温、低介电常数和化学性能稳定的PI材料,Hu等^[38]将一种含6个三氟甲基的新型二胺(NANFBDA,如图4c)分别与6FDA及环丁烷四羧酸二氢化物在吡啶/乙酸酐高温下脱水反应,合成了两种氟含量分别为34.6%和31.9%的PI-a和PI-b。实验发现PI-a在室温下可溶于乙酸乙酯、CH₂Cl₂、CHCl₃等溶剂,PI-b在室温下可溶于丙酮和CHCl₃,两种PI的耐热性均较好,在50~790℃氮气下 $T_{5\%}$ 分别为520℃和475℃,在450 nm处的透光率也高达74%和82%。与PI-a相比,PI-b具有一定的结晶度,这可能是由于脂环结构与聚合物发生结合,破坏了聚合物材料的共轭结构,提高了分子链的柔韧性,进而提高了结晶能力。本研究解决了大多数PI材料透光率低、溶解度较差以及介电常数较高等的难题,为集成器件的柔性透明衬底和介电层绝缘材料的制备提供了新的途径。

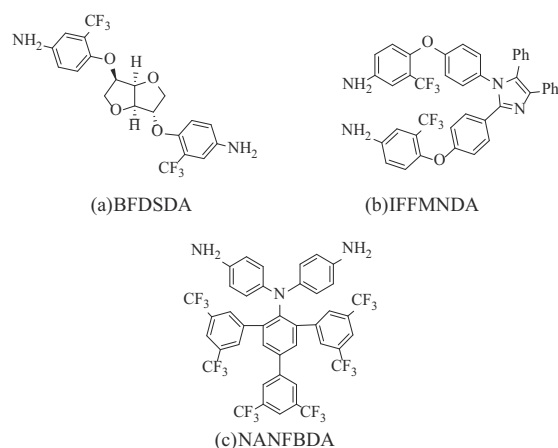


图4 含三氟甲基的新型二胺单体

5 共聚

在PI材料合成原料二酐、二胺单体的基础上,再引入第二种二胺或者二酐单体制备共聚PI材料,两种及两种以上二胺或二酐单体结构上的不同,打破了PI链的对称性和规整程度,减小了链间作用力,使PI结晶度降低,结构变得更加疏松,PI材料的溶解性得以提高^[39-40]。罗勇波等^[41]将2,2'-双[3-苯基-4(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BPAOPP)和4,4'-二氨基二苯醚(ODA)混合并以不同比例与均苯四甲酸二酐(PMDA)反应,制备了系列PI(PMDA-BPAOPP/ODA)薄膜(如图5a),第三种单体BPAOPP的加入打破了聚合物分子结构的规整性,BPAOPP中较大的苯环侧基降低了PI主链的刚性,提高了链的柔顺性,一定程度上改善了PI的溶解性,研究发现当BPAOPP与ODA物质的量比为2:1时,所得PI不仅可溶于浓H₂SO₄,还能溶于DMF,DMAc及NMP等常见溶剂,随着BPAOPP与ODA物质的量比的减小,引入的亚胺基越多,PI材料的热膨胀系数(CTE)越低,CTE作为PI热膨胀特征研究控制的指标之一,对于制备PI薄膜的过程中防止剥离、断裂、反翘等情况的发生具有十分重要的意义。

Chao等^[42]研究共聚对PI溶解度及结晶度的影响,以4,4'-ODA、1,3-双(4-氨基苯氧基)苯(TPER)及二酐PMDA为原料,经三步酰亚胺化法合成一系列共聚PI(PMDA-TPER/4,4'-ODA)(如图5b),发现共聚可改变PI的晶体形态,从而影响PI的溶解性能,TPER的引入提高了聚合物的柔韧性,降低了结晶度,使PI更容易生长出理想的球晶和轴晶,随着TPER比例的增加,共聚PI逐渐形成球晶和菱形体,当TPER物质的量比增加到50%时,部分PI的溶解性得到极大的改善,易溶于NMP,DMAc、间甲酚等有机溶剂,而且热稳定性优异,氮气氛围热失重5%时的温度高于553℃。本研究表明可通过改变PI的结晶度和晶体形态影响PI的溶解性能,解决了大多数芳香族PI玻璃化转变温度高,溶解度差以及难加工成型的问题,为PI材料的研究提供了非常好的思路。Yao等^[43]利用1,3-二(2-三氟甲基-4-氨基苯氧基)-5-(2,3,4,5-四氟苯氧基)苯(6FTFPB)、1,4-二(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯(4,4'-DFTFPB)和6FDA缩聚合成了一系列PI,发现引入三氟甲基基团可破坏PI分子链的规整性,降低PI的结晶度,提高PI的溶解性,同时三氟甲基基团的引入还可提高PI的热稳定性,本研究为PI材料的改性提供了新的思路。

基)-苯(6FAPB)、1,4-二(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)-2-(3'-三氟甲基)苯(m-3F-6FAPB)及6FDA制备共聚PI(6FDA-6FTFPB/6FAPB/m-3F-6FAPB)(如图5c),发现所得PI在NMP, DMAc, DMF等极性非质子溶剂中表现出高度的溶解性,固

化后的共聚PI薄膜还表现出良好的介电性能,较高的力学性能和热稳定性,其中拉伸强度为100~108 MPa,断裂伸长率在8%~15%之间,在机械制造、微电子封装等领域具有潜在的应用价值。

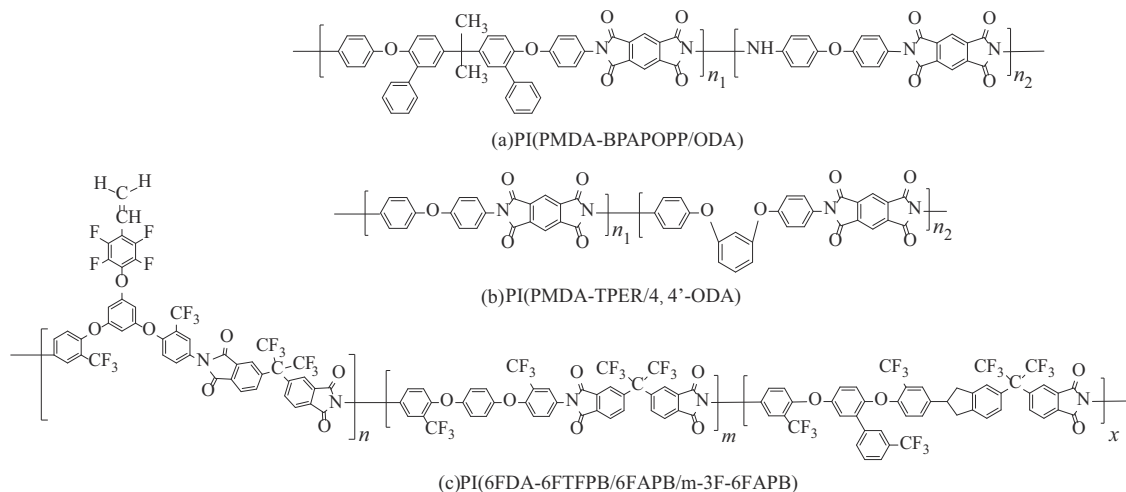


图5 共聚PI

6 合成超支化PI

近年来,超支化PI(HBPIs)因其独特的空间立体构型和相对简便的制作工艺而成为研究的热点之一,超支化聚合物是高度支化的三维球状结构,球体周围分布大量的活性酰基或氨基基团,分子链难以缠结和结晶,空隙较多,外围带有功能基团,表现出极高的功能活性、优良的溶解性能和较低的黏度^[44-45]。将超支化结构引入到PI分子链中制得同时含有超支化和酰亚胺结构的HBPIs,改善了PI的溶解性能,降低了熔融黏度、提高了热稳定性并保持优异的介电性能、光学性能以及记忆性能等,在光敏、介电及膜材料等领域应用潜力巨大^[46]。

陈营等^[47]利用3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA)和2,4,6-三氨基嘧啶(TAP)制备了TAP-BPHBPI(如图6a),实验证明具备不同终端基团的PI均可溶于DMF, DMSO等非质子强极性溶剂,可加工性进一步提高。当TAP与BPDA物质的量比为2:3时,PI的数均分子量和特性黏度达到最高,且酸酐终端的PI数均分子量和特性黏度高于氨基终端的PI,优

化加工性能后的这种PI材料可在航空航天、微电子等领域具有广阔的发展前景。

超支化PI的性能不仅取决于聚合物组成和单体性质,还受末端修饰的影响。Tan等^[48]将一种新型无电活性的四胺单体与6FDA缩聚反应,经(4-氨基)苯基二茂铁端接和亚胺化,合成了端接二茂铁的超支化PI(HBPI-Fc)(如图6b),分析发现二茂铁具有空穴捕获效应,这能赋予PI优异的非挥发性和不可逆开关行为,在正负电压的扫描过程中,基于HBPI-Fc的存储器件表现出双稳态电导开关和非易失性双极性一次写入多次读取(WORM)存储特性,阈值电压分别达到了2.2 V和-2.6 V,同时HBPI-Fc溶解性表现优异,不仅能溶于DMAc, DMF, NMP等常见溶剂,还能溶于CHCl₃, THF, 丙酮等低沸点溶剂,热稳定性良好,氮气氛围下失重5%的温度为579°C。由此可见,超支化聚合物的末端修饰作为一种制备记忆材料新型、便捷的方法,在数字信息存储领域应用潜力巨大。

Yu等^[49]通过Sonogashira偶联反应合成了一种新型三胺

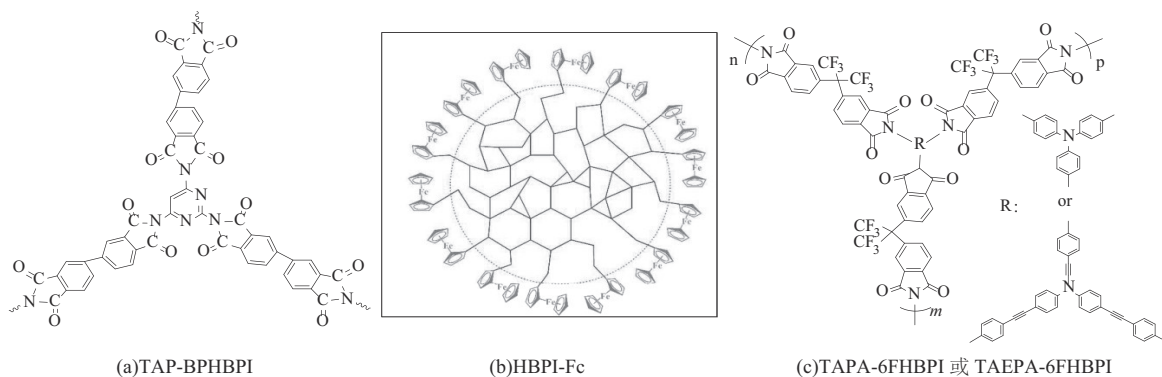


图6 超支化PI

单体三(4-(2-(4-氨基苯基)乙炔基)苯基)胺(TAEPA),将TAEPA和三(4-氨基苯基)胺(TAPA)分别与二酐单体6FDA反应得到TAPA-6FHBPI和TAEPA-6FHBPI(如图6c),所制备的超支化PI均可溶于DMAc,DMF,NMP等极性非质子有机溶剂,在THF、吡啶等弱极性溶剂中也表现出良好的溶解性,在电流-电压测试发现,基于TAPA-6FHBPI的器件在阈值电压为-2.9 V时,表现出易失性静态随机存取存储器(SRAM)行为,基于TAEPA-6FHBPI的器件在阈值电压为-1.6 V时,表现出非易失性WORM行为,在-1.00 V的恒定偏压下,保持时间为10 000 s,二者均表现出长期稳定性。上述研究表明引入超支化结构不仅能提高PI的溶解性,还能有效地调节和增强PI的记忆性能,值得继续深入研究拓宽。

7 分子结构改性方法的对比

分子结构设计改性后的PI材料表现出优良的溶解性和可加工性能,这进一步拓宽了PI材料在航空航天、微电子、机械化工等诸多领域的应用。然而仅改变单一分子结构来提高PI的溶解性具有一定的局限性,例如单纯地向PI主链引入羰基、醚键及烷基等柔性结构单元,只能在一定程度上改善PI溶解性,若过度增加柔性结构单元的数量,会使分子聚积过于紧密,降低PI的溶解度。目前主要结合多种分子设计思路提高PI的溶解性并保持PI其它的优良性能,对PI分子结构设计、合成改性的研究将成为未来热门的研究方向之一。表1为不同分子结构改性PI的机理、优势以及实际应用领域。

表1 不同分子结构改性PI机理、优势及实际应用领域

分子结构改性	改性机理	优势	应用领域
引入柔性结构单元	降低链的内旋转能垒和芳香环之间的共轭度,阻碍分子链的电子流动性,减弱聚合物的刚性	提高PI溶解性并优化其机械性能,引入过多的柔性结构单元数目将导致PI溶解性下降	NF膜、纤维膜等过滤材料以及耐高温材料
引入大侧基	增加链间距,限制链间相互作用和聚积,减小PI结晶趋势但不破坏链的刚性	改善PI溶解性同时不影响热稳定性,还提高PI的光学透明性、介电性能等	液晶显示器、光电子器件以及工程塑料
引入扭曲非共平面结构	使分子链变形,破坏链中的大 π 键,削弱分子间作用力、结晶能力以及溶解自由能	增强PI溶解性,提高PI耐热性能及成膜性,保持优良的光学性能、介电性能	微电子器件、气体分离膜
引入含氟基团	氟原子较小的电子极化度和极高的电负性,能增大分子链的极性,提高PI的溶解性;氟原子的强疏水性可降低PI的吸湿率,其较低的物质极化率能提高PI的介电性能	增强PI溶解性,提高PI介电性能、光学透明性、疏水性以及热稳定性	光波通信器件、光电显示器以及柔性显示面板/基板
共聚	控制两种及两种以上二胺或二酐单体结构的不同,打破PI链的对称性和规整程度,减小作用力和结晶趋势,使PI结构变疏松	改善PI的溶解性,使PI保持良好的耐化学性,较高的力学性能和热稳定性	质子交换膜、电子封装材料
合成超支化PI	超支化PI具备高度支化的三维球状结构和高分布密度的表面端基官能团,分子链难以缠结和结晶,外围带有功能基团,表现出黏度低、溶解性及热稳定性好等特性	改善PI溶解性,降低熔融黏度、提高PI热稳定性,保持优异的介电性能、光学性能及记忆性能等	数字信息存储器件、光波导器件以及气体分离膜

8 结语与展望

PI被誉为“二十一世纪最有希望的工程塑料之一”,综合性能优异,在高新技术产业应用前景可期^[50]。目前我国PI薄膜受技术限制对外依赖度依然较高,这制约了国内战略性新兴产业的发展和重大工程建设,但在产业结构升级、关键材料国产化的大潮流下,PI薄膜逐渐国产化已成必然^[51]。面对传统PI溶解性、熔融性较差等技术瓶颈,如何提高PI材料溶解性以拓宽相关PI应用领域显得尤为重要,通过探索新型二酐与二胺单体聚合原理,研究开发出具有优异溶解性和可加工性的PI实现低成本化,今后PI分子结构改性的研究可从以下方面深入:

(1) 随着5G技术的发展,高频技术中的信号传输延迟和信号衰减问题越来越凸显,具有高介电常数、高介电损耗和

高吸湿率的传统芳香族PI薄膜已无法满足现实需求。针对这一技术难题,我们课题组通过制备一种具有脂环单元柔性的非共面大体积结构,并引入PI主链以切断大分子链间的电荷,使分子间与分子内的CTC难以形成,以增大PI分子的柔性,且随着脂环单元的引入,水分子对酰亚胺环的亲核进攻也不断减弱,以预期制备出一种低介电常数、低介电损耗和低吸湿率的PI薄膜材料。

(2) 脂肪结构或脂环结构的PI分子的刚性与分子间范德华力普遍比芳香族PI的小,因此表现出良好的有机溶解性和较低的玻璃化转变温度,能弥补了传统芳香族PI难以加工的缺点,将脂肪或脂环结构引入PI主链中还能提高PI薄膜材料的透明性、疏水性和气体选择透过性,并降低其介电常数。相比全脂肪/全脂环族PI,半脂肪/半脂环族PI含有部

分芳香结构,因此在具备良好溶解性、透明性、气体选择性、疏水性和较低介电常数的同时,还能保留良好的耐热性与机械性能。因此未来可深入研究引入半脂肪/半脂环族结构对PI材料的影响,拓宽PI材料在太阳能光伏材料、气体分离膜、柔性显示等领域的应用。

(3) HBPIs 作为一个全新的研究领域,普遍存在构造特征与功能化手段欠缺及应用不够成熟等问题,未来可开发制备新型的HBPIs材料,深入研究HBPIs的改性方法,通过官能团改性、交联改性、掺杂无机纳米颗粒以及与有机高分子复合等方式,以期获得溶解性良好且其他性能稳定的PI材料,促进PI薄膜在气体分离、光波导、介电以及载人航天等尖端科技领域的应用与发展。

参考文献

- [1] 于广,等.工程塑料应用,2020,48(5):147-152.
Yu Guang, et al. Engineering Plastics Application, 2020, 48(5): 147-152.
- [2] 吴狄峰,等.绝缘材料,2021,54(9):1-8.
Wu Difeng, et al. Insulating Materials, 2021, 54(9): 1-8.
- [3] 李仲平,等.中国工程科学,2020,22(5):28-36.
Li Zhongping, et al. Strategic Study of CAE, 2020, 22(5): 28-36.
- [4] 李亮荣,等.工程塑料应用,2022,50(1):43-48.
Li Liangrong, et al. Engineering Plastics Application, 2022, 50(1): 43-48.
- [5] 罗益锋.高科技纤维与应用,2020,45(6):1-16.
Luo Yifeng. Hi-Tech Fiber and Application, 2020, 45(6): 1-16.
- [6] 李亮荣,等.塑料科技,2022,50(1):117-121.
Li Liangrong, et al. Plastics Science and Technology, 2022, 50(1): 117-121.
- [7] Wang C Y, et al. Chinese Journal of Polymer Science, 2020, 38(7): 759-768.
- [8] Constantin C P, et al. Dyes and Pigments, 2019, 163: 126-137.
- [9] 熊磊,等.化工新型材料,2018,46(12):112-114.
Xiong Lei, et al. New Chemical Materials, 2018, 46(12): 112-114.
- [10] 赵晓燕,等.常州大学学报:自然科学版,2019,31(6):31-38.
Zhao Xiaoyan, et al. Journal of Changzhou University: Natural Science Edition, 2019, 31(6): 31-38.
- [11] Ye Q Q, et al. European Polymer Journal, 2020, 125. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2020.109473.
- [12] 谭文军.许昌学院学报,2021,40(2):57-61.
Tan Wenjun. Journal of Xuchang University, 2021, 40(2): 57-61.
- [13] Qin Z W, et al. High Performance Polymers, 2020, 32(8): 924-932.
- [14] Chen K, et al. Separation and Purification Technology, 2020, 251. DOI:10.1016/j.seppur.2020.117387.
- [15] Li Y, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(31): 14 096-14 105.
- [16] 何志富,等.膜科学与技术,2018,38(4):70-74.
He Zhifu, et al. Membrane Science and Technology, 2018, 38(4): 70-74.
- [17] Wu Y, et al. ACS Omega, 2022, 7(14): 11 939-11 945.
- [18] Wang C Y, et al. Polymer Bulletin, 2020, 77(12): 6 509-6 523.
- [19] 汪称意,等.常州大学学报:自然科学版,2018,30(4):7-12, 35.
Wang Chenyi, et al. Journal of Changzhou University: Natural Science Edition, 2018, 30(4): 7-12, 35.
- [20] 范佳敏.低功耗高性能LCD驱动电路设计[D].苏州:苏州大学, 2020.
Fan Jiamin. Design of low power consumption and high performance LCD driver circuit[D]. Suzhou: Soochow University, 2020.
- [21] Shen M J, et al. Environmental Science & Technology, 2022, 56(5): 3 106-3 116.
- [22] Gong Q, et al. Liquid Crystals, 2016, 43(1): 131-141.
- [23] Li S X, et al. Separation and Purification Technology, 2022, 286. DOI:10.1016/j.seppur.2022.120496.
- [24] Liu X, et al. Express Polymer Letters, 2019, 13(6): 524-532.
- [25] Song G L, et al. Polymer, 2019, 183. DOI: 10.1016/j.polymer.2019.121862.
- [26] 董沐辰,等.高分子材料科学与工程,2020,36(9):165-172.
Dong Mochen, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(9): 165-172.
- [27] 张兼华.基于Cardo结构的热重排聚合膜的制备及性能研究[D].鞍山:辽宁科技大学,2021.
Zhang Jianhua. Preparation and properties of thermal rearrangement polymer membranes based on Cardo structure[D]. Anshan: University of Science and Technology Liaoning, 2021.
- [28] Hu M J, et al. Journal of Polymer Science, 2021, 59(4): 329-339.
- [29] 曹世杰,等.高分子材料科学与工程,2018(5):41-46.
Cao Shijie, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2018(5): 41-46.
- [30] Nam K H, et al. Composites Part B: Engineering, 2019, 163: 290-296.
- [31] Li H M, et al. ACS Applied Nano Materials, 2021, 4(7): 7 134-7 144.
- [32] He Z, et al. Progress in Organic Coatings, 2021, 151. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2020.106030.
- [33] Liu Z Y, et al. Ionics, 2021, 27(4): 1 579-1 588.
- [34] Mi Z M, et al. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2017, 55(19): 3 253-3 265.
- [35] He X, et al. Macromolecular Research, 2021, 29(5): 365-375.
- [36] Loste J, et al. Progress in Polymer Science, 2019, 89: 133-158.
- [37] Zhang G C, et al. Npj Flexible Electronics, 2022, 6(1): 1-9.
- [38] Hu K T, et al. European Polymer Journal, 2021, 157. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110566.
- [39] Li M Y, et al. Journal of Polymer Research, 2022, 29(7): 1-9.
- [40] Cao X W, et al. Express Polymer Letters, 2020, 14(8): 757-767.
- [41] 罗勇波,等.合成树脂及塑料,2021,38(1):77-80.
Luo Yongbo, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2021, 38(1): 77-80.