

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.06.027

热塑性聚酰亚胺工程塑料及其透明化研究进展

潘震¹,任茜^{1,2},何志斌²,王振中²,高艳爽¹,职欣心¹,陈淑静¹,刘金刚¹

[1. 中国地质大学(北京)材料科学与工程学院,北京 100083; 2. 深圳瑞华泰薄膜科技股份有限公司,广东深圳 518105]

摘要:介绍了透明工程塑料的研究与发展现状。通过揭示影响工程塑料透明性的主要因素,包括结晶与成型工艺等,归纳出研制开发透明工程塑料的设计思路。在此基础上,简述了热塑性聚酰亚胺(TPI)工程塑料及其透明化研究的进展状况。从 TPI 材料的分子设计与合成,以及透明 TPI 工程塑料的研究与发展等角度进行了阐述。重点综述了含氟型与半脂环族两类透明 TPI 工程塑料的研发现状、潜在的工程化应用领域以及未来的发展趋势。分析表明将含氟与脂环结构加以结合是未来研发高性能透明 TPI 工程塑料的有效途径。

关键词:工程塑料;透明聚酰亚胺;热塑性;脂环

中图分类号:TM323.7 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2022)06-0159-07

Research Progress on Thermoplastic Polyimide Engineering Plastics and Their Transparentization

Pan Zhen¹, Ren Xi^{1,2}, He Zhibin², Wang Zhenzhong², Gao Yanshuang¹, Zhi Xinxin¹, Chen Shujing¹, Liu Jingang¹

(1. School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;

2. RAYITEK Hi-Tech Film Company, Ltd., Shenzhen 518105, China)

Abstract: Research and development (R&D) status of transparent polymer engineering plastics were introduced. The structural design ideas for the transparent polymer engineering plastics were summarized by revealing the main factors affecting the transparency of polymer engineering plastics, including crystallinity and processing conditions. Then, the progress on the research and applications of thermoplastic polyimide (TPI) engineering plastics and the transparentization were reviewed. The molecular design and synthesis of TPI engineering plastics, and the R&D of transparent TPI engineering plastics were mainly introduced. Emphatically, the R&D status, potential engineering applications, and future developing trends of the fluoro-containing and semi-alicyclic transparent TPI engineering plastics were presented. It can be concluded that the combination of fluoro-containing and alicyclic ring structures might be the efficient procedure for developing high-performance transparent TPI engineering plastics.

Keywords: engineering plastics; transparent polyimide; thermoplasticity; alicyclic ring

工程塑料在现代工业中广泛用作结构或功能部件,是国民经济与国防建设不可或缺的基础材料之一^[1-3]。工程塑料的分类方法很多,例如按照耐温等级可分为:常规工程塑料、特种工程塑料以及超级工程塑料等^[4],按照透明性可分为常规工程塑料与光学工程塑料等。

图 1 给出了常见塑料按照耐热等级的分类方法及典型品种。其中,兼具热塑性、耐高温以及高透明性的“特种光学工程塑料”从上世纪 90 年代以来,特别是近年来在先进光电器件制造领域的强大需求牵引下得到了国内外学术界与工程界的广泛重视^[5]。

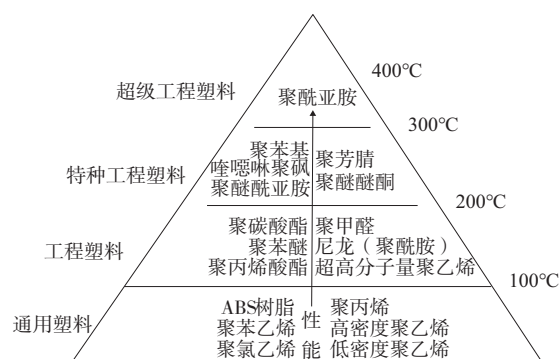


图 1 塑料的分类

基金项目:深圳市科技计划项目(技术攻关重点项目)(JSGG20210629144539012),山东省重点研发计划项目(2019 JZZY020235)

通信作者:刘金刚,博士,教授,主要研究方向为微电子与光电子器件用聚酰亚胺功能材料

收稿日期:2022-04-02

引用格式:潘震,任茜,何志斌,等.热塑性聚酰亚胺工程塑料及其透明化研究进展[J].工程塑料应用,2022,50(6):159-165.

Pan Zhen, Ren Xi, He Zhibin, et al. Research progress on thermoplastic polyimide engineering plastics and their transparentization [J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(6): 159-165.

常见光学高分子材料的玻璃化转变温度 (T_g) 及其分类见表 1。由表 1 可以看出,聚酰亚胺 (PI) 家族中的透明聚酰亚胺 (CPI) 是目前耐热等级最高的光学工程塑料品种,其基础与应用基础研究一直是国内外高性能光学塑料研究领域的热点课题之一^[6]。

表 1 常见光学高分子材料的玻璃化转变温度 (T_g) 及分类

种类	高分子材料	$T_g/^\circ\text{C}$
常规光学工程塑料	聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)	78
	聚碳酸酯 (PC)	145
耐热光学工程塑料	聚萘二甲酸乙二酯 (PEN)	123
	环状聚烯烃 (COC)	78 ~ 178
	耐高温聚碳酸酯 (HTPC)	215
	聚芳酯 (PAR)	239
	聚醚酰亚胺 (PEI)	218
特种光学工程塑料	含氟型 CPI	335
	半脂环型 CPI	328
	聚醚砜 (PES)	225

众所周知,工程塑料的光学性能,包括透光率、黄度指数等与其耐温等级之间存在着严重的制约关系。绝大多数提升高分子材料耐热等级的改性手段,包括在其分子结构中引入高度共轭基团、高极性结构或者刚性结构等都会或多或少地牺牲材料的光学性能;而改善材料光学性能的分子设计手段,如引入柔性链节、低共轭结构等反过来则是以牺牲材料的耐热等级为代价的。此外,材料耐热等级的提升也会在很大程度上牺牲材料的加工性能。因此,如何通过结构改性来获得兼具优良光学性能、耐热性能以及加工性能的光学工程塑料一直是国际高分子材料研究领域所面临的最具挑战性的研究课题之一^[7]。这其中,热塑性 CPI (TCPI) 工程塑料以其潜在的性能优势,得到了国内外最为广泛的重视。但是由于该项研究涉及到 PI 材料的合成化学、结构与性能的关系以及加工性能的选择和优化,因此技术难度极大。近年来该领域的研究进展较为缓慢,这也在很大程度上制约了下游光电器件领域的发展。

笔者综述了近年来国内外在热塑性 PI (TPI) 工程塑料及其光学透明化相关领域内的基础研究与应用进展情况。论述了 PI 这类“21 世纪最有希望的工程塑料”^[8]的研究与发展状况以及 PI 工程塑料家族中 TCPI 工程塑料的分子设计、制备与应用进展和未来发展趋势。

1 透明工程塑料的研究与发展现状

1.1 透明工程塑料简介

透明工程塑料一般指的是具有优良光学透明性、低黄度指数与雾度,可采用模压、注射、挤出、3D 打印等成型工艺进行加工,主要应用于光学部件制造的一类工程塑料^[9]。透明工程塑料主要包括聚烯烃,如环状烯烃聚合物 (COC 或 COP) 等;聚酯类,如聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、PET、聚

对苯二甲酸丁二酯 (PBT)、PEN、PC 等;聚砜类,如聚芳砜 (PSF)、PES 等;聚酰胺 (PA) 类,如透明尼龙等;透明氟塑料类,如聚 (偏氟乙烯-六氟丙烯) (PVDF-HFP) 共聚物等,以及透明 PI 等。实际应用中,透明工程塑料既可以单独作为工程塑料应用于光学部件的制造,也可作为透明复合材料的基体应用于光学工程中^[10-11]。传统应用领域中,透明工程塑料可作为镜片应用于眼镜、透镜等光学部件制造领域^[12],作为透明组件 (车灯、舷窗、内饰等) 应用于汽车、飞机制造等领域^[13-14],作为透明绝热材料 (TIM) 应用于建筑领域^[15-16],以及作为透明耗材应用于增材制造 (3D 打印) 等领域^[17]。而新兴领域中,透明工程塑料可应用于发光二极管 (LED) 照明^[18]、光催化降解废水器件的透明基底^[19],以及柔性电子、柔性太阳能电池、柔性传感器等器件的光学部件等^[20]。因此,透明工程塑料的研制与开发近年来得到了广泛的关注。

1.2 影响工程塑料透明性的主要因素

“透明”对于绝大多数工程塑料,尤其是光学工程塑料终端产品来说都是具有很高价值的特性。非晶型工程塑料往往具有良好的光学透明性,而对于高度结晶型材料,尤其是厚度较高的产品,如注塑件,结晶往往会导致光线的折射,从而使制品的透明性发生劣化。为了使结晶型工程塑料变得透明,一般采用的方法是将晶胞尺寸变得更小。较小的晶体可避免引起光线的折射。另外,通过添加剂技术也可提高一些半结晶型工程塑料的透光率。对于 PET 而言,除非加入特殊的添加剂促进结晶,PET 本身也是一种结晶缓慢的材料。非晶型 PET 透明而坚硬,在 T_g 下会软化 ($\sim 80^\circ\text{C}$)。然而,如果该材料被加热到 $120 \sim 130^\circ\text{C}$ 时,其往往由于结晶的形成而开始变得浑浊。再如,对于聚酰胺 (尼龙) 材料而言,非晶态尼龙是真正透明的,在正常的成型条件下不会结晶,但半结晶尼龙 6 工程塑料要实现透明性,往往需要快速的冷却速度和薄壁设计。如果制品厚度超过 $1 \sim 1.5 \text{ mm}$ 或者冷却时模具温度较高,这些材料将开始出现与晶体形成相关的浑浊。综合而言,对于纯工程塑料而言,影响其光学透明性的主要因素是高分子本体的结晶特性。对于高分子/高分子共混材料而言,由于组分间极性不匹配而造成的相分离以及折射率差异是影响其光学透明性的主要原因,而对于高分子/无机复合工程塑料而言,由于高分子基体与无机增强材料间折射率的不匹配而造成的光散射是影响其光学透明性的主要因素。简言之,工程塑料的透明性与高分子材料本体的性质以及成型加工条件均有着密切的关系^[21]。

本体性质方面,如前所述,对于高分子材料而言,其结晶性虽然与其光学透明性之间不存在绝对的对对应关系,但一般而言,透明高分子材料在分子聚集态特征方面多是无定形

的。高分子材料的结晶特性本质上是非均质的,其结构内部的结晶区域本身由相对完善的晶胞单元组成,但同时也存在着由于支化、无规立构以及其它缺陷而引起的无定形区域。这种晶态的各向异性组成结构特征就造成了在结晶性高分子材料内部通常存在着三种情况的折射率波动,即高分子本体/空气界面、结晶/非晶界面,以及结晶/结晶界面。上述折射率波动往往会在结晶高分子材料表面造成显著的光散射现象,进而影响结晶型高分子材料的透明性。此外,对于存在芳香族共轭单元的高分子材料而言,其内部结构中如果存在较为强烈的分子内或分子间电荷转移(CT)相互作用,则易在电子给体与电子受体之间形成“电荷转移络合物(CTC)”^[22]。该作用过程中会由于电荷的跃迁与转移而对可见光产生显著的吸收,因此使得高分子材料的颜色与透光率发生劣化。

成型加工方面,如前所述,对于具有低结晶度或者结晶速率较慢的工程塑料而言,快速冷却(类似于金属材料加工过程中的“淬火”)可以在材料内部产生更多的、更细的缺陷,较多的结晶聚集体,这有利于保持材料良好的透明性。但该成型工艺条件受限于材料的结晶特性和 T_g 的高低。例如,对于具有快速结晶速率和低 T_g 的高结晶型高分子材料,冷却速率受限于热传递速率以及结晶热的释放等因素,因此对最终材料的结晶特性影响较小。另外,快速冷却还可能会在工程塑料制品中产生不良应力。除此之外,模压、挤出、注塑过程中在工程塑料表面或内部造成的孔洞等缺陷也会影响材料的光学透明性。高分子材料内部的孔洞缺陷可能成为光散射中心。虽然这些孔洞缺陷的尺寸较小,在通常状态下对高分子材料的透明性的影响较小,但在结晶型高分子材料受到外力拉伸取向情况下,这些孔洞往往是引起材料“变白”以及透明性急剧降低的关键因素。

综上所述,影响工程塑料透明性的因素来自本体材料和加工参数的双重影响,要设计开发高性能透明工程塑料就要发挥有利因素,同时尽可能降低不利因素的影响。

1.3 透明工程塑料的结构与工艺设计

基于对影响工程塑料透明性因素的分析,可归纳出如下透明型工程塑料的结构设计思路。要制备具有优良光学透明性的工程塑料,材料本体首先应具有无定形或低结晶度特征。众所周知,工程塑料分子结构内部结晶区域比例的增加可赋予其良好的熔体加工性(熔体黏度较低)以及优良的耐溶剂与耐磨擦性能。但从提高工程塑料制品透明性和降低收缩以及翘曲等方面考虑,无定型高分子材料具有较为显著的优势。以结晶型聚醚醚酮(PEEK)、半结晶聚偏氟乙烯(PVDF)以及无定形 PES 这三种特种工程塑料的光学透明性为例^[23],结晶特征使得 PEEK 与 PVDF 分别呈现出完全不

透明和半透明的特征,而非晶特征赋予了 PES 优良的光学透明性。这种透光率的差异主要与高分子材料的结晶特性密切相关,对于半结晶型高分子材料,入射光会因结晶的存在而发生散射与折射,从而使得工程塑料的透光率发生劣化。

此外,对于无定形或低结晶度型工程塑料,为了赋予其高透明性,应尽可能抑制其分子结构中 CTC 的形成。比如在高分子材料结构中引入高电负性基团、非共轭基团、庞大取代基或者异构化基团等,均可以通过电子效应或者空间位阻效应来抑制或者防止 CTC 的形成,从而赋予工程塑料良好的光学透明性。

Shen 等^[24]将脂环单元—环己基引入传统聚酯工程塑料中,制备了高度透明的聚(1,4-丁二烯-1,4-环己烷二亚甲基-2,5-呋喃二羧酸酯)(PBCF)共聚酯。研究表明,脂环结构的引入赋予了聚酯塑料优良的光学透明性,同时其耐热稳定性也得到了较大幅度的改善,熔点高达 211.7℃。优良的综合性能使得这类工程塑料在先进光学领域具有良好的应用前景。Park 等^[25]报道了基于生物可再生单体,1,4:3,6-二脱水-D-山梨醇(ISB)的可循环应用的超级热塑性工程塑料—“Superbio[®]”。该材料是一种半脂环 PES 材料,其分子量大于 100 kg/mol,可实现公斤级批量化制备,可采用溶液或熔融工艺进行加工。制品具有高耐热(T_g : 212℃)、柔韧性良好(拉伸强度: 78 MPa)、尺寸稳定性优良[线膨胀系数(CTE): $23.8 \times 10^{-6}/K$]等特点。此外,该课题组还研制开发了基于 ISB 的生物物质超级工程塑料—聚芳醚酮^[26],半脂环结构同样赋予了该材料优良的光学透明性。

综上所述,通过增加工程塑料分子结构中无定形区域的比例,以及引入可降低分子结构内部 CT 相互作用的特定基团均可有效提升常规工程塑料的透明性。这些分子设计思路为 TCPI 的设计与开发提供了有益的参考。但 TPI 作为一类分子结构中含有高度共轭以及极性酰亚胺环结构的芳杂环高分子材料,其透明化又有着常规工程塑料所不具备的特征。为此,深入系统了解 TPI 工程塑料结构与性能的关系对于研制开发高性能透明 PI 光学工程塑料具有重要的意义。

2 TPI 工程塑料研究进展

TPI 作为一类耐温等级最高的工程塑料在众多高技术领域中得到了广泛关注^[27]。TPI 既有标准型 PI 材料所共有的特征,如刚性的酰亚胺环共轭结构,也具备热塑性高分子材料的结构特征,如含有醚键、亚甲基等柔性链节。图 2 归纳总结了常见 TPI 的分类及典型化学结构。按照与透明性相关的分类标准, TPI 可分为常规全芳香族、含氟全芳香族、半脂环族等几类。可以看出,为了赋予 PI 材料良好的熔体加工特性,这些 TPI 材料分子结构中均含有可降低分子间作用力及共轭作用的结构单元或者柔性链节,如间位取代结

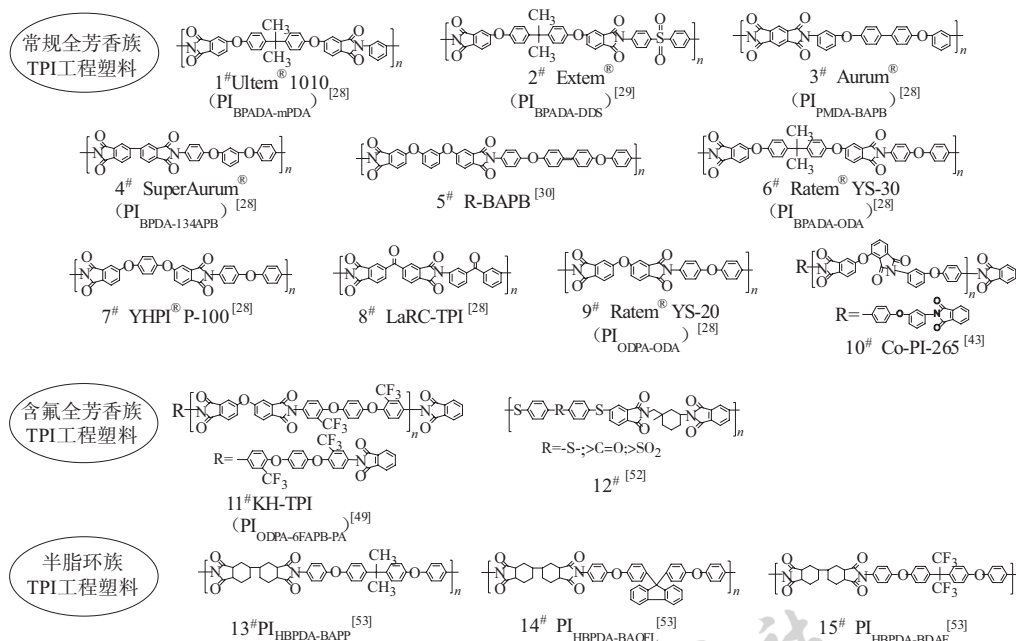


图2 典型 TPI 工程塑料的分类与化学结构

构、醚键、异丙基、六氟异丙基、砜基、羰基等。

上述基团或者结构单元可在较大程度上降低 TPI 分子结构的结晶特性。而从最终制品的耐溶剂与耐摩擦等特性方面考虑,某些 TPI 通过在二酐单元引入刚性结构,如均苯或者联苯等而保持了半结晶性的结构特性,如 Aurum[®] 与 SuperAurum[®] 等。常规全芳香族 TPI 材料的成型工艺及特点见表 2^[28-30]。

表2 常规全芳香族 TPI 材料的成型工艺及特点

商品名	典型结构	成型工艺	性能优势	缺陷
Ultem [®] 1010	1 [#] ,图2	注射、挤出、模压	耐热与耐溶剂性较差、连续使用温度为 170℃	耐热与耐溶剂性较差、连续使用温度为 170℃
Aurum [®] 成本高	3 [#] ,图2	注射、挤出	T_g 高	颜色较深、结晶速率慢、
SuperAurum [®]	4 [#] ,图2	注射	耐高温、力学性能优良	颜色较深、对控温系统和模具要求较高、成本高
Ratem [®] YS20	9 [#] ,图2	模压	力学性能优良	颜色较深、长期工作温度不高于 220℃
Ratem [®] YS30	6 [#] ,图2	模压、注射	易成型、成本低	颜色较深、长期工作温度不高于 180℃
YHPI [®] P-100	7 [#] ,图2	模压、注射	韧性较高	颜色较深、长期工作温度不高于 180℃

由表 2 可以看出,通过特定的分子结构设计,可实现 TPI 材料良好的熔体加工特性。采用常规热塑性工程塑料的成型工艺,如模压、注射或者挤出等均可实现 TPI 材料的加工成型。关于常规 TPI 材料的国内外研究与发展状况,文献中已多有综述^[31-41],笔者不再进行赘述。但从 TPI 材料的

光学性能来看,常规全芳香族 TPI 制品均表现出了相对较差的光学透明性^[42-44],具有无定形结构的 Ultem[®] 与 Extrem[®] 制品表现出了较好的光学透明性,而具有半结晶特性的 TPI 制品则呈现出半透明或者完全不透明的外观,这在很大程度上限制了其在先进光学器件领域中的应用。

造成常规 TPI 光学透明性较差的原因仍然无外乎结晶结构的存在或者材料分子结构内部较为强烈的 CT 作用。以日本三菱瓦斯株式会社的商业化 TPI 产品—Therplim[®]TO65 为例^[45],其 T_g 与熔点 (T_m) 分别为 185℃ 和 323℃,是一类典型的结晶型 TPI。当采用单螺杆挤出机制备薄膜(厚度:~0.05 mm)时,其显示出了优良的光学透明性,但当采用注射工艺成型时,由于材料厚度较大(~3 mm),冷却过程中易形成晶体结构,造成注塑件呈现出不透明的外观。相比之下,沙特沙伯基础(Sabir)的 Narayanan 等^[46]报了一系列可应用于先进光电领域的新型熔融可加工型无定形 TPI。Sabir 在收购了美国通用电气公司的 PEI(商品名:Ultem[®])业务后,拓展开发了一系列可满足光波导纤维、光电子以及红外信号传输等光电器件应用需求的新型无定形 TPI 材料,包括 Ultem[®] 系列的 1010 (1[#],图2)与 DT1801EV 产品以及 Extrem[®] 系列(2[#],图2)的 VH1003, XH1015, UH1006, UH1019 以及 UP 产品等。该系列产品的典型性能,包括力学与热性能见表 3。由表 3 可以看出,该系列 TPI 具有优良的韧性,可保证其在制备透镜的薄壁件以及光学连接器的基板时可保持结构的完整性。此外,这类材料的 T_g 在 200~300℃ 范围内,而且室温(23℃)~150℃ 范围内具有相对较低的 CTE [(46~60)×10⁻⁶/K],在制造光学部件时可

保持良好的尺寸稳定性。上述树脂的热变形温度 (HDT) 在 240~280℃ 之间,可耐受无铅高温回流焊的考核要求 (260℃, 10~60 s)。

表 3 Sabic 公司系列 PEI 型 TPI 的典型性能

性能	Ultem® 1010	Ultem® DT1801EV	Extem® VH1003	Extem® XH1015	Extem® UH1016	Extem® UH1019
拉伸强度 /MPa	110	103	96	103	120	119
拉伸弹性 模量 /GPa	3.60	3.21	3.50	3.42	3.80	3.98
屈服伸长率 /%	7	7	6	7	9	6
断裂伸长率 /%	60	80	25	10	20	6
弯曲强度 /MPa	165	145	155	168	175	193
弯曲弹性 模量 /MPa	3.50	3.32	3.17	3.13	3.52	3.66
T_g /℃	217	200	247	267	280	300
CTE/(10^{-6} K $^{-1}$) (23~150℃)	56	60	50	50	46	46
HDT/℃ (0.45 MPa, 3.2 mm)	206	173	237	250	263	278

光学性能方面,对于厚度为 1.6 mm 的 TPI 塑料而言,其紫外截止波长为 400 nm 左右,在可见光与近红外区域具有良好的光学透明性,而且在光通讯波段 (850, 1310, 1550 nm) 处均具有良好的光学透明性。Ultem®DT1801EV 产品在 850 nm 波长处的透光率达到了 87%。此外上述光学部件的雾度均低于 2%,在可见光区的折射率均大于 1.50。Extem®UH 级 TPI 之所以显示出了最差的透明性,主要是因为该系列材料为了提高耐热稳定性 (T_g),其分子结构中引入了共轭程度较高的结构单元,从而在一定程度上牺牲了材料的透明性。Sabic 公司 Extem® 系列材料家族中还有一类 UP 级 TPI,其显示出了几乎完全不透明的外观,这主要是由于该级别的 TPI 是由非晶型的 Extem®XH 或 UH 树脂与半结晶型的 PEEK 树脂复合而成。PEEK 成分的存在显著地降低了 UP 树脂的光学透明性。表 4 对比了上述 PEI 材料与常规光学工程塑料,包括 PMMA 与 PC 的典型性能。良好的综合性能为 PEI 在光纤通讯等部件领域中的应用奠定了良好的基础。

综上所述, TPI 的透明性与其分子结构结晶性以及共轭特性等密切相关。例如, Sabic 公司的 Ultem®1010(非晶型)系列 TPI 的透光率显著高于 Extem®UP 系列材料(半结晶型)。而 Extem®UH 系列材料 ($T_g \geq 280^\circ\text{C}$) 的光学透明性显著低于耐热稳定性稍差的 Extem®XH 系列材料 ($T_g \leq 267^\circ\text{C}$)。这表明,为了增加 TPI 的耐温等级而采用的在其分子结构中引入高度共轭基团、高极性结构或者刚性结构等改性手段一般都会以牺牲材料的光学性能为代价。因此,人们一直尝试如何通过结构改性来获得兼具优良光学性能、耐热性能及加工性能的 TPI 光学工程塑料。

表 4 PEI 与常规光学工程塑料典型性能对比

性能	PMMA	PC	PEI
折射率 (587 nm)	1.49	1.59	1.65~1.69
拉伸强度 /MPa	51	65	> 100
拉伸弹性模量 /GPa	2.7	2.4	> 3.4
T_g /℃	85	150	200~300
CTE / $\times 10^{-6}$ K $^{-1}$	76	68	45~60
红外透过率 /%	良	优	优
可见光区透光率 /%	优	优	中

3 TPI 透明化进展

3.1 含氟型透明 PI

多年的研究积累表明,氟化是改善 PI 材料透明性的有效手段,无论是对于薄膜还是工程塑料均是如此^[47-48]。高电负性的含氟基团可有效切断 TPI 分子结构中 CT 作用的通道,进而减少对可见光的吸收。Yang 等^[49]采用含氟二胺,1,4-双[(4-氨基-2-三氟甲基)苯氧基]苯(6FAPB)与芳香族二酐,3,3',4,4',-二苯醚四酸二酐(ODPA),通过苯酐控制分子量为 15 000 g/mol,制备了含氟 TPI 树脂。通过挤出、造粒等工序制得了含氟 TPI。流变等测试结果显示,该 TPI 材料具有良好熔体流动性,在 360℃ 时熔体黏度低至 2 300 Pa·s,熔体流动速率为 10.1 g/(10 min)。以该树脂为原料,采用注塑工艺成功制备了壁厚仅为 0.2 mm 的薄壁件,该注塑件显示出了良好的光学透明性和耐热性能 ($T_g=218^\circ\text{C}$)。

含氟 TPI 除了自身可作为工程塑料使用外,还可与常规高透明工程塑料,如 PMMA 进行共混。Im 等^[50]报道了基于含氟二酐,2,2-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐(6FDA)与含氟二胺 2,2-双(4-氨基苯基)六氟丙烷(6FpDA)的含氟 PI 与 PMMA 共混制备复合材料的研究工作。研究结果显示,通过选择适宜的良溶剂(二氯甲烷或者环己酮),可实现 PI/6FDA-6FpDA 与 PMMA 间优良的相容性,复合材料在差示扫描量热分析(DSC)测试中只显示了单一的 T_g 。复合材料中随着 PMMA 含量的增加,材料的 T_g 逐渐降低,但透光率逐渐增加。复合材料中 PMMA 的质量百分比低于 50% 时,复合材料的 T_g 可高于 PC 材料的 T_g 。复合材料 (PMMA:PI=2:1,质量比) 的透光率可达 85%,雾度小于 1.0%。复合材料在 260℃ 退火处理 20 min 后仍然可以保持良好的透明性,但在 270℃ 退火处理后变得不透明,表明发生了相分离。

3.2 半脂环型透明 PI

众所周知,高分子材料结构中引入脂环单元可在较大程度上保持其固有热性能与力学性能的同时,赋予制品优良的光学透明性、低吸湿率与低介电等特性^[51]。因此,可以预见,在 TPI 材料分子结构中引入脂环单元可获得优良的光学性能。Wu 等^[52]采用脂环族异佛尔酮二胺与 4-氯代苯酐反

应制备了二氯化合物,然后与二巯基化合物通过亲核取代反应制备了 TPI 树脂,结构如图 2 中 12[#] 所示。流变性能测试结果显示,该系列 TPI 树脂在 300~330℃ 温度范围内的熔体黏度最低可达 225.6 Pa·s,具备了采用注射或者挤出工艺进行成型加工的条件。脂环结构的引入赋予了 TPI 制品优良的光学透明性和良好的耐热稳定性 ($T_g > 200^\circ\text{C}$)。

近期,中国地质大学(北京)的 Zhi 等^[53]报道了基于脂环二酐单体,氢化联苯四酸二酐(HBPDA)与一系列芳香族二胺单体,包括 2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷(BDAF)以及 9,9-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]芴的半脂环浅色透明 TPI。研究表明,通过高温溶液缩聚法可制得高分子量的 TPI 树脂。该系列树脂具有良好的熔融加工特性,采用模压工艺可制得力学性能优良的 TPI,结构如图 2 中 13[#]~15[#] 所示。该系列材料可采用切削、钻孔等工艺进行二次加工,未发生碎裂等不良现象。而且从外观可看出,制备的模压件,尤其是 PI_{HBPDA-BDAF} 体系显示出了明显优于传统 TPI 的透明性。从模压件的近乎无色透明的“飞边”以及钻孔产生的白色碎屑可判断出,该系列 TPI 熔体呈现出了较浅的颜色。如果制成厚度较小的薄膜,则显示出了无色或者浅黄色的外观。这表明,将脂环结构引入 TPI 中可赋予其良好的透明性。

3.3 TCPI 的未来发展趋势

常规光学工程塑料,如 PMMA, PC, COP 等由于 T_g 或者 T_m 相对较低,因此一般可采用注射或者挤出工艺在相对较低的工艺温度下制备。相对较低的工艺温度有利于保持制品的光学透明性和较浅的颜色。但对于 TCPI 材料而言,高 T_g 特征以及固有的高分子间作用力使得其加工温度往往超过 300℃,而且熔体流动性欠佳。因此,目前文献中 TCPI 的光学性能与 PMMA, PC 等光学级塑料无法比拟,颜色方面更是距离“无色”的应用需求相差甚远。实现“透明化”是研制开发“TCPI 光学塑料”这一终极目标的第一步。目前来看,未来 TCPI 的发展趋势主要体现在如下几个方面:

(1) 复合改性。与其它常规透明型工程塑料,特别是耐高温型透明工程塑料,如 PES^[54] 等进行共混,或者采用透明纳米粒子,如笼型聚倍半硅氧烷^[55] 进行增塑,有望改善 TCPI 相对苛刻的加工工艺条件,进而保证制品具有良好的光学性能。

(2) 无机纳米填料的高度填充改性技术。与其它工程塑料一样,TCPI 在应用过程中也需要加入无机纳米填料进行增强、增韧等改性。但是无机填料的加入会显著影响 TCPI 复合材料的光学透明性。Ehlert 等^[56] 近期提出了光学透明高分子纳米复合材料的高填充技术,这为 TCPI 的改性提供了良好的参考。

(3) 环境友好。与其它工程塑料类似,TCPI 环境相容性以及化石资源的低依赖性也是一个重要发展方向^[57]。近期,美国麻省理工学院的 Voigt^[58] 发表了“合成生物学:2020~2030”的综述文章,对六种正在改变世界的合成生物学相关的商业化产品进行了报道。其中,由美国 Zymergen 公司推出的商品名为“Hyaline[®]”的 CPI 材料得到了广泛的关注。采用生物资源制造高性能材料已经多有报道,但是采用基因编程来设计并制造新材料目前仍然在探索阶段。Hyaline[®] 系列 CPI 材料就是采用了基于生物工程批量制备,并通过人工智能技术不断优化的二胺单体而制备的。该材料不仅无色透明,且具有良好的力学性能,未来在柔性电子领域具有广泛的应用前景。这为 TCPI 的环境友好化提供了非常有益的参考。

4 结语

无色透明耐高温工程塑料的研制与开发由于涉及到在众多相互制约的性能影响因素间寻求最佳的结合点,因此具有非常高的技术难度。TCPI 塑料作为一类最具应用前景的耐高温透明工程塑料,其研究与开发受到了广泛的关注。与玻璃和传统的透明工程塑料相比,TCPI 所具有的特点包括:(1) 耐温等级高,最高连续工作温度可超过 250℃;(2) 折射率高 (> 1.60),可制造薄壁透镜;(3) 优异的力学柔韧性(拉伸强度:~100 MPa;玻璃材料:~50 MPa);(4) 灵活的结构可设计性,易于改性;(5) 良好的批量加工性和高生产效率,成本较低;(6) 可循环利用等。可以说,TCPI 在很大程度上可填补无机透明材料与常规光学工程塑料间的鸿沟。但发展到今天,现有技术在实现 TPI 的透明化方面仍然面临着很多技术挑战。半脂环与含氟型结构的复合是有望实现 TPI 透明化,甚至是无色化或者浅色化的有效手段。希望国内学术界与工业界加强合作,在 TCPI 的研制开发方面取得更大的进步。

参考文献

- [1] Peters E N. Engineering thermoplastics—materials, properties, trends[M]//Applied Plastics Engineering Handbook (2nd ed), William Andrew Publishing. Amsterdam:Elsevier, 2017:3–26.
- [2] 周朝礼. 塑料助剂, 2021(3):11–14.
Zhou Chaoli. Plastics Additives, 2021(3):11–14.
- [3] Xiong S L. Materials Transactions, 2020, 61(7):1 191–1 199.
- [4] 刘金刚,等. 合成树脂与塑料, 2005, 22(6):67–70.
Liu Jingang, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2005, 22(6):67–70.
- [5] Yang S Y, Yang H X, Hu A J. Super engineering plastics and forms[M]//Advanced Polyimide Materials:Synthesis, Characterization, and Applications. Amsterdam: Elsevier, 2018:137–193.

- [6] Ni H J, et al. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 28:16–27.
- [7] Bäumer S. *Handbook of plastic optics*[M]. New Jersey:John Wiley & Sons, 2011.
- [8] 王超宝. 化学工程与装备, 2012(7):128–130.
Wang Chaobao. *Chemical Engineering & Equipment*, 2012(7):128–130.
- [9] Lin Y Y, et al. *Polymer Engineering & Science*, 2020, 60(10):2351–2376.
- [10] Loste J, et al. *Progress in Polymer Science*, 2019, 89:133–158.
- [11] Wildner W, et al. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2019, 32(11):1547–1565.
- [12] 孟坤. 塑料工业, 2021, 49(4):1–10.
Meng Kun. *China Plastics Industry*, 2021, 49(4):1–10.
- [13] 陶永亮. 橡塑技术与装备, 2021, 47(8):23–28.
Tao Yongliang. *China Rubber/Plastics Technology and Equipment*, 2021, 47(8):23–28.
- [14] 季光明, 等. 塑料工业, 2016, 44(2):1–4.
Ji Guangming, et al. *China Plastics Industry*, 2016, 44(2):1–4.
- [15] Wong I L, et al. *Solar Energy*, 2007, 81(9):1058–1071.
- [16] Kaushika N D, et al. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2003, 7(4):317–351.
- [17] 许文慧, 等. 江西师范大学学报:自然科学版, 2018, 42(4):405–410.
Xu Wenhui, et al. *Journal of Jiangxi Normal University: Natural Science Edition*, 2018, 42(4):405–410.
- [18] Baltschelt J, et al. *InfoMat*, 2020, 2(2):424–433.
- [19] Utami F D, Rahman D Y, Sustini E, et al. Immobilization of TiO_2 on transparent plastic and its application in photocatalytic wastewater treatment[C]//*Journal of Physics:Conference Series*. Bristol:IOP Publishing, 2019, 1171(1):012030.
- [20] Fan F R, et al. *Nano Letters*, 2012, 12(6):3109–3114.
- [21] Pritchard R. *Polymer Engineering & Science*, 1964, 4(1):66–71.
- [22] Ke F Y, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127(1):797–803.
- [23] Maekawa M, et al. *Dental Materials Journal*, 2015, 34(1):114–119.
- [24] Shen A, et al. *European Polymer Journal*, 2021, 147. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2021.110317.
- [25] Park S A, et al. *Nature Communications*, 2019, 10(1). DOI:10.1038/s41467-019-10582-6.
- [26] Park S A, et al. *Molecules*, 2019, 24(13). DOI:10.3390/molecules24132492.
- [27] De Abajo J, De la Campa J G. Processable aromatic polyimides[M]//*Progress in polyimide chemistry I*. Berlin: Springer, 1999:23–59.
- [28] 孙小波, 等. 轴承, 2013(9):54–57.
Sun Xiaobo, et al. *Bearing*, 2013(9):54–57.
- [29] Xia J, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(23):12014–12021.
- [30] Kamalov A M, et al. *Polymer Science, Series A*, 2020, 62(2):107–115.
- [31] Feng X, Liu J. Thermoplastic Polyimide (TPI)[M]//*High performance polymers and their nanocomposites*. New Jersey:John Wiley & Sons, 2018:149–219.
- [32] Zaldivar R J, et al. *Additive Manufacturing*, 2017, 13:71–80.
- [33] 张燕, 等. 化工新型材料, 2019, 47(5):1–5.
Zhang Yan, et al. *New Chemical Materials*, 2019, 47(5):1–5.
- [34] 方省众, 等. 高分子通报, 2008(6):49–51.
Fang Xingzhong, et al. *Polymer Bulletin*, 2008(6):49–51.
- [35] 刘存生, 等. 绝缘材料, 2021, 54(4):1–7.
Liu Cunsheng, et al. *Insulating Materials*, 2021, 54(4):1–7.
- [36] 郝彩霞, 等. 高分子通报, 2017(1):35–46.
Hao Caixia, et al. *Polymer Bulletin*, 2017(1):35–46.
- [37] 孔德亮, 等. 绝缘材料, 2019, 52(8):6–10.
Kong Deliang, et al. *Insulating Materials*, 2019, 52(8):6–10.
- [38] 胡启彬, 等. 绝缘材料, 2017, 50(2):30–34.
Hu Qibin, et al. *Insulating Materials*, 2017, 50(2):30–34.
- [39] 赵慧文, 等. 工程塑料应用, 2015, 41(6):1–5.
Zhao Huiwen, et al. *Engineering Plastics Application*, 2015, 41(6):1–5.
- [40] 张鸿飞, 等. 绝缘材料, 2014, 47(5):36–40.
Zhang Hongfei, et al. *Insulating Materials*, 2014, 47(5):36–40.
- [41] 王凯, 等. 高分子通报, 2005(3):25–32.
Wang Kai, et al. *Polymer Bulletin*, 2005(3):25–32.
- [42] Ye W L, et al. *Composites Part A*, 2019, 121:457–464.
- [43] Hughes T W, Avakian R, Hu L, et al. Reactive extrusion of high temperature resins for additive manufacturing[C]//*International SAMPE Technical Conference*. Covina: SAMPE, 2014:1–17.
- [44] Wu W Z, et al. *Materials Letters*, 2018, 229:206–209.
- [45] Sato Y, Mitadera J. Method for producing polyimide resin powder, and thermoplastic polyimide resin powder:105377949A[P]. 2016-03-02.
- [46] Narayanan A, Haralur G. New melt-processable thermoplastic polyimides for opto-electronic applications[C]//*Polymer Optics and Molded Glass Optics:Design, Fabrication, and Materials II*. Bellingham:SPIE, 2012, 8489:84890E.
- [47] Vora R H. *Materials Science and Engineering:B*, 2010, 168(1-3):71–84.
- [48] Dhara M G, et al. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35(8):1022–1077.
- [49] Yang H X, Liu J G, Ji M, et al. Novel thermoplastic polyimide composite materials[M]//*Thermoplastic composite materials*. Croatia:Intech, 2012:1–10.

- [7] 钱立军,王澜. 高分子材料[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2020:165-166.
Qian Lijun, Wang Lan. Polymer materials[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2020:165-166.
- [8] 褚喜英. 中外企业家, 2017(15):81.
Chu Xiyang. Chinese and Foreign Entrepreneurs, 2017(15):81.
- [9] Naumann S, et al. ACS Macro Lett, 2013, 2(7):609-612.
- [10] 李驰宇. 国外塑料, 2012, 30(5):64.
Li Chiyu. Overseas Plastics, 2012, 30(5):64.
- [11] 燕丰. 橡塑技术与装备, 2016, 42(10):140.
Yan Feng. Rubber & Plastic Technology & Equipment, 2016, 42(10):140.
- [12] Therias S, et al. Biomacromolecules, 2012, 13(10):3 283-3 291.
- [13] Gardette M, et al. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(4):616-623.
- [14] Bocchini S, et al. Biomacromolecules, 2010, 11(11):2 919-2 926.
- [15] 周卫东. 合成纤维工业, 2014, 37(1):60-65.
Zhou Weidong. Synthetic fiber industry, 2014, 37(1):60-65.
- [16] Madhavan Nampoothiri K, et al. Bioresource Technology, 2010, 101(22):8 493-8 501.
- [17] Carrasco F, et al. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(2):116-125.
- [18] 满长阵, 等. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(12):100-107.
Man Changzhen, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2012, 26(12):100-107.
- [19] Larraña A, et al. European Polymer Journal, 2019, 121:33-37.
- [20] Sednickova M, et al. Int J Biol Macromol, 2018, 113:434-442.
- [21] Elsayy M A, et al. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 79:1 346-1 352.
- [22] Driessens M, et al. J Polym Sci Polym Phys, 2010, 47:2 247-2 258.
- [23] Höglund A, et al. ACS Appl Mater Interfaces, 2012, 4(5):2 788-2 793.
- [24] Wang Y P, et al. Chinese Journal of Polymer Science, 2017, 35(3):386-399.
- [25] Blanco I, et al. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, 112(3):1 171-1 177.
- [26] Dhar P, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 104(2):827-836.
- [27] Damarizis T, et al. Bioresource Technology, 2011, 102(10):6 230-6 238.
- [28] 李丽霞, 等. 广州化工, 2017, 45(20):41-43.
Li Lixia, et al. Guangzhou Chemical Industry, 2017, 45(20):41-43.
- [29] 姜梓琰. 聚乳酸立构复合物的制备及其性质研究[D]. 上海: 东华大学, 2015.
Jiang Ziyang. Stereo complexed PLA-synthesis and characterization[D]. Shanghai: Donghua University, 2015.
- [30] Xie X L, et al. Journal of Polymer sand the Environment, 2015, 23:156-164.
- [31] 杨小玲, 等. 食品与生物技术学报, 2010, 29(2):197-200.
Yang Xiaoling, et al. Journal of Food Science and Biotechnology, 2010, 29(2):197-200.
- [32] 孙倩玉, 等. 一种壳聚糖接枝聚乳酸共聚物及其制备方法与应用; CN111019099B[P]. 2021-12-21.
Sun Qianyu, et al. The invention relates to a chitosan graft polylactic acid copolymer, preparation method and application: CN11109099B[P]. 2021-12-21.
- [33] Pitarresi G, et al. European Polymer Journal, 2008, 44(11):3 764-3 775.
- [34] Tyler B, et al. Advanced Drug Delivery Reviews, 2016, 107:163-175.
- [35] Luo Y B, et al. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(5):721-728.
- [36] Qu M, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(11):1-7.
- [37] Luo Weihua, et al. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 134:469-479.

(上接第 165 页)

- [50] Im H, et al. Materials Transactions, 2009, 50(7):1 730-1 736.
- [51] 刘金刚, 等. 高分子通报, 2001(3):1-8.
Liu Jingang, et al. Chinese Polymer Bulletin, 2001(3):1-8.
- [52] Wu Z F, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(17):6 992-7 000.
- [53] Zhi X X, et al. Express Polymer Letters, 2021, 15(11):1 051-1 062.
- [54] Shibata M, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83(6):1 366-1 374.
- [55] Iyer S, Abu-ali A, Detwiler A, et al. Transparent polymer-polyhedral oligomeric silsesquioxane composites[M]//Science and technology of silicones and silicone-modified materials. Washington:ACS Symposium Ser, American Chemistry Society, 2007: Chapter 20, 313-325.
- [56] Ehlert S, et al. Macromolecules, 2015, 48(15):5 323-5 327.
- [57] Chen G Q, et al. Chemical Reviews, 2012, 112(4):2 082-2 099.
- [58] Voigt C A. Nature Communications, 2020, 11(1). DOI:10.1038/s41467-020-20122-2.