

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.01.026

新型功能性聚酰亚胺的研究与应用进展

张檬,马晓燕,张杰

(西北工业大学空间应用物理与化学教育部重点实验室,陕西省高分子科学与技术重点实验室,西安 710129)

摘要:对聚酰亚胺(PI)功能性的开发是近年来PI领域的研究热点,如具有高溶解性、高透明性、低介电常数或高折射率的PI的研究,使PI越来越多地应用于航空航天、微电子等高新技术领域。总结了近年来功能性PI的研究进展,重点归纳了新型含氟、硫、大侧基等二酐和二胺单体的分子设计及其构效关系,并介绍了相应功能PI的应用前景。

关键词:功能性聚酰亚胺;溶解性;介电常数;气体分离;折射率

中图分类号: TQ323.7

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2013)01-0109-05

Research and Application Advances of Novel Functional Polyimide

Zhang Meng, Ma Xiaoyan, Zhang Jie

(The Key Laboratory of Space Applied Physics and Chemistry, Ministry of Education, the Key Laboratory of Polymer Science and Technology, Shaanxi Province, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

Abstract : The development of functional polyimide(PI) is the hotspot in PI field, such as the study of high solvency PI, high transparency PI, and low dielectric constant PI. More and more PI materials are applied in high-tech fields such as aerospace engineering, microelectronics industry etc. The developments of functional PI in recent years are reviewed. The molecular design and structure-activity relationship of new diamines and dianhydrides, which contain fluorine, sulfur or big side group, are mainly summarized. As well as the application prospect of corresponding functional PI is introduced.

Keywords : functional polyimide ; solubility ; dielectric constant ; gas separation ; refractive index

聚酰亚胺(PI)是近几十年发展起来的一种性能优异的功能性材料。其特有的酰亚胺环使PI分子具有优良的热稳定性、耐溶剂性及力学性能,已被广泛应用在航空、航天、机械、电子等诸多领域^[1]。特别是近二三十年随着微电子工业、液晶显示工业、气体分离膜产业等高新技术领域的发展,新型功能性PI的应用越来越受到重视^[2-5]。如制备高介电性能的含氟PI以及通过结构设计调整含氟PI的溶解性;设计、合成具有光学性能的含硫PI单体;通过结构设计制备具有高溶解性能的耐温PI等。

笔者归纳总结了近年来功能性PI的研究进展,重点对新型含氟、硫、大侧基等二酐和二胺单体的分子设计及其构效关系进行了归纳,并介绍了相应功能的新型PI的应用前景。

1 含氟PI

早在20世纪60年代,C. Stroog等^[6]就提出了含氟PI的概念。近年来有很多有关含氟PI的报道,特别是在微电子、光波通讯、气体分离等领域^[7]。引入氟原子有3种方法:用氟取代氢,用三氟甲基取代甲基,在苯环上用三氟甲基取代氢^[8];氟原子的引入会使PI的许多性质如介电常数、溶解性、吸湿性、适光性等得到改善^[9-11]。

1.1 含氟低介电常数PI

氟原子拥有较低的摩尔极化度,在PI主链上引入含氟官能团能有效降低介电常数,制备含氟PI是近年来低介电材料研究的一个热点问题^[12-14]。

Tao L M等^[15]用自制的两种芳香族含氟二胺12FDA, 15FDA与不同二酐反应,合成了不同含氟系列PI(图1)。研

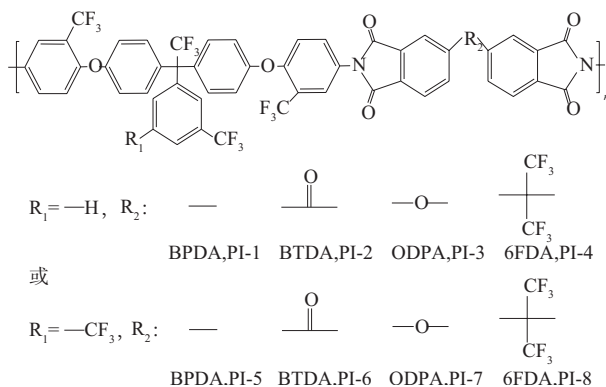


图1 含氟系列PI

联系人:马晓燕,教授,博导,主要研究方向为新型高分子材料的分子设计与合成、高分子材料的共混改性、聚合物电解质材料的结构与性能等

收稿日期:2012-11-03

究发现所制备的 PI 介电常数不仅远低于传统的无氟 PI PMDA-ODA (3.16), 且介电常数随含氟量的增加呈现近乎线性的减少, 最低可达 2.49。Tao L M 等认为是氟原子的强电负性导致了 C—F 的极低极化率, 以及 CF₃ 在高自由体积的苯环侧基的取代, 赋予了 PI 低介电常数与高的电绝缘特性; 苯醚的诱导作用也对介电常数的降低起到了一定效果。

S. Choi 等^[16]用含氟二胺 2,2'-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷(AHHFP)与酮酐(BTDA)及六氟二酐(6FDA)进行溶液缩聚反应, 通过调整两种双酐的摩尔比来控制分子中氟的含量。用电容法和光学法测得含氟 PI 的介电常数, 发现两种测试方法均可示出分子主链含氟基团的增加能起到降低 PI 介电常数的效果。

在 PI 中引入氟可以降低其介电常数, 如对称性氟取代能通过降低电子极化度、增大自由体积来降低介电常数。但若是不加选择的氟取代可能会产生负面的影响, 研究发现氟非对称性地取代氢反而造成相反的结果, 每个取代的环平均可使介电常数增加约 0.05。

1.2 含氟高溶解性 PI

从结构设计的角度看, 近年来报道的可溶性 PI 多为含氟 PI, 尤其是含有三氟甲基取代结构的 PI, 通常是由含氟二胺单体和常见的二酐单体缩聚得到。

汪称意等^[17]合成了一种三氟甲基不对称取代的芳香二胺单体 [4'-(4"-胺基-2"-三氟甲基苯氧基)-3',5'-二甲基苯)-(4-胺基苯)甲酮], 见图 2, 将之与二苯醚四酸二酐通过一步法缩聚合成了新型含氟 PI。

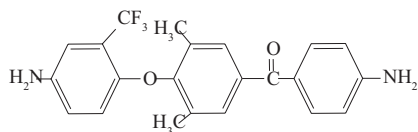


图 2 含氟二胺单体

此 PI 具有优异的溶解性, 室温下不仅可溶于 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc), *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP), *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)等强极性溶剂, 还能溶于四氢呋喃、氯仿、二氯甲烷等溶剂中。这是由于 CF₃ 在苯环上的不对称取代破坏了分子链的规整性; 同时 CF₃ 进一步增大了 PI 分子的自由体积, 降低了分子链的致密度, 使小分子溶剂易于扩散和溶解。

D. J. Liaw 等^[18]设计合成了一种新型含氟二胺 2,2'-二甲基-4,4'-双(2-三氟甲基-4-氨基苯氧基)联苯(DBTFAPB), 与四种不同双酐单体反应制备了含氟 PI 系列(图 3)。四种 PI 均表现出良好的溶解性, 常温下均能溶于 NMP, DMAc, 二甲基亚砷(DMSO), 常温或 70℃下还能溶于四氢呋喃、吡啶、 γ -丁内酯、环己酮。这一现象表明氟以 CF₃

的形式引入可改进 PI 在有机溶剂中的溶解性。PI-1 在常温下能完全溶解于上述所有有机溶剂, 这是由于分子中高比例的 CF₃ 增加了 PI 分子链间的距离, 减小了分子链堆砌密度, 有利于溶剂分子的渗入。

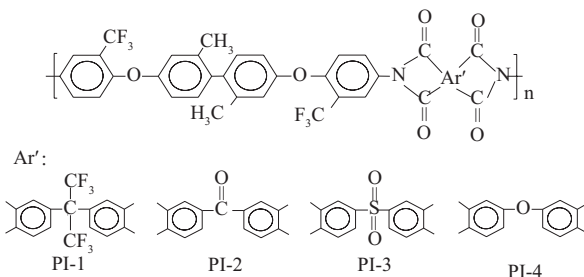


图 3 DBTFAPB 基 PI 的结构

1.3 含氟气体分离功能 PI

根据高分子膜分离理论, 玻璃态聚合物所具有的刚性骨架和低堆砌密度有利于气体的通过, 但从膜加工角度来说, 材料必须具有良好的溶解性。但对于通常的高分子材料来说, 刚性结构和溶解性是相互矛盾的, 而含氟 PI 解决了这个难题, 它同时具备刚性结构和优异的溶解性, 同时 PI 自身所具有的高耐热性、耐化学药品腐蚀性及良好的力学性能, 使含氟 PI 成为理想的高分子分离膜材料^[19-20]。

Ye H 等^[21]用 6FDA 分别和 2,2'-双[4-(氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷(BDAF)及 2,2'-双[4-(氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)反应, 制备了两种含氟 PI(图 4), 用以分离芳香/脂肪族烃类的混合气体。实验表明, 6FDA-BDAF 显示出比 6FDA-BAPP 更好的分离渗透性能, 当用于分离甲苯/正庚烷混合物时, 6FDA-BDAF 薄膜的总通量几乎是后者的两倍; 且在 80℃, 混合物质量比为 20/80 时, 分离系数达到 6.49。

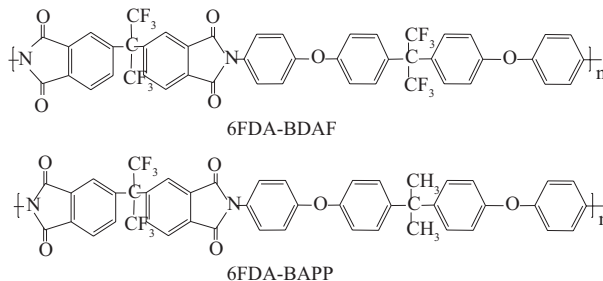


图 4 两种含氟 PI 的结构

S. Kanehashi 等^[22]用 6FDA 和四甲基对苯二胺(TeMPD)合成含氟聚酰亚胺 6FDA-TeMPD 用于空气分离, 通过对薄膜采用不同溶剂处理, 并改变干燥条件, 测试其对 O₂ 和 N₂ 的渗透率。发现薄膜对 O₂, N₂ 的渗透率为 3.1~3.7, 经 250℃下热处理的薄膜渗透率最高达 3.7。

2 含硫 PI

高折射率聚合物材料在光电子器件, 如高性能显示器

的基材、发光二极管(LED)、光学传感器等中得到了越来越广泛的应用。传统聚合物材料的折射率通常在1.3~1.7,难以满足先进光学领域的发展要求。根据Lorentz-Lorenz方程,在材料分子结构中引入具有高摩尔折射率的基团有利于提高材料的折射率。且若将材料应用于光学领域,还必须考虑到材料的透明性以及加工性能。因此,引入硫元素以及芳杂环是提高折射率最为理想的途径。在PI分子结构中引入柔性含硫链节,如线型硫醚、环状噻吩及噻蒽等基团,可显著降低分子链的刚性,在提高折射率的同时降低其双折射^[23-26]。

You N H等^[27]采用四步法合成了一种新的含硫二胺BTTA,并与三种不同含硫量的双酐单体反应(图5),制得不同含硫结构的PI材料。所得PI具有较好的热性能、力学性能及光学性能。玻璃化转变温度在213℃以上,在氮气氛围中10%热失重分解温度范围为390~443℃;在500 nm波长,10 μm厚度时PI的视觉透明度大于80%。BTTA与3SDEA合成的PI具有最高的折光率,在633 nm测得的平均折射率为1.769,对应的双折射为0.0093。说明所制得的含硫PI材料具有较高的折射率和较低的双折射。

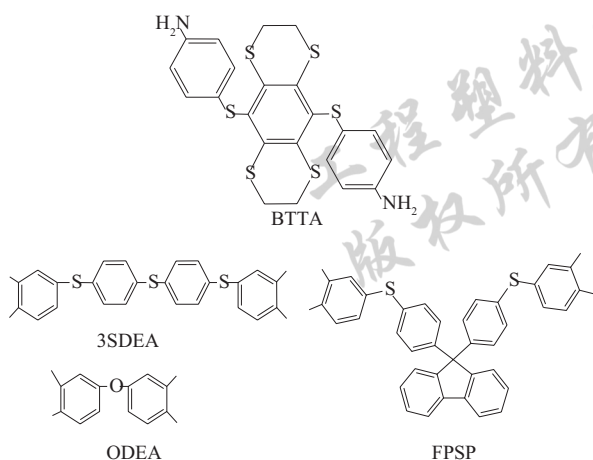


图5 分子设计

N. Fukuzaki等^[28]用含噻吩的芳香族二元胺APST, APSTT与含硫双酐3SDEA及不含硫的双酐ODPA通过传统的二步法合成了一系列含硫PI材料。该含硫PI薄膜在大于500 nm波长范围呈现出优异的光学透明性,与用密度泛函理论计算出的理论值非常符合。在633 nm测得的平均折射率为1.7228~1.7677,对应的双折射0.0067~0.0074。另外,3SDEA和APSTT合成的PI材料达到最高折射率1.7677(633 nm),可以看出,高折射率源自含硫量高、分子致密且没有庞大基团的结构;而相对较小的双折射率源于二元胺即灵活又弯曲的硫醚链接结构。

3 含大侧基PI

在PI分子骨架中选择性的引入大的侧基,可以在一定

程度上降低分子间的相互作用力而不有损分子链间的刚性;同时,大侧基的引入增加了聚合物分子链之间的距离,从而降低分子链的堆积密度,这些都使得小分子溶剂易于扩散和溶解,提升PI的溶解性能。在引入的大侧基中,以苯基、烷基(如异丙基、叔丁基)、三氟甲基、苄基等较为常见^[29-31]。

Wang Chenyi等^[32]合成了以4-叔丁基苯为侧链的二胺单体(图6),将之分别与不同双酐进行一步高温缩聚反应。研究发现,所制备的PI均表现出优异的溶解性能,特别是此种二胺单体与均苯酐(PMDA)、联苯二酐(BPDA)缩聚得到的PI,能在常温下不仅能完全溶解于NMP, DMAc, DMF, 在m-甲苯酚、三氯甲烷以及二氯甲烷中也能完全溶解。这是因为侧链上的4-叔丁基苯有较大的空间体积,在形成的PI分子中,自由体积也相对较大,从而增加了聚合物分子链之间的距离,降低了分子链的堆积密度和相互作用,这些因素使这类PI具有良好的溶解性。

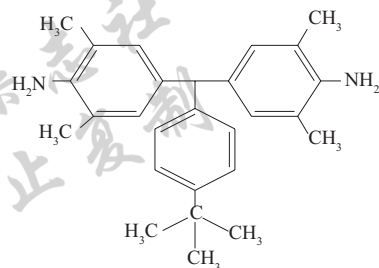


图6 以4-叔丁基苯为侧链的二胺单体

4 含非共平面扭曲结构的PI

脂肪族PI分子一般具有刚性且对称的分子结构,对称的分子结构往往伴随着规整的重复单元,使得PI分子链堆砌紧密,自由体积小,分子具有较大的结晶倾向,导致PI分子在有机溶剂中表现出较差的溶解性;同时,PI分子结构中存在刚性的苯环及与苯环相连的五元酰亚胺环,使PI链段易形成大 π 键,而大 π 键的存在增加了高分子链之间的相互作用,为高分子链段紧密堆积创造了条件,最终进一步加强了PI的难溶性,限制了PI在很多领域的应用。

典型的非共平面扭曲二胺及二酐单体如图7所示。在PI分子中引入非共平面扭曲结构,可在一定程度上改变分子

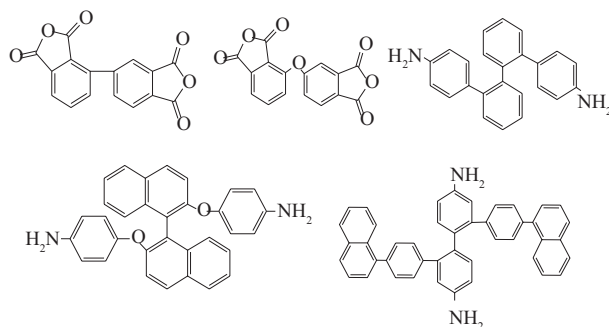


图7 非共平面扭曲二胺及二酐单体

的对称性,增加分子链的扭曲度,破坏PI链段的大 π 键结构,降低分子链段间的紧密堆积,增加分子链间的距离和自由体积,从而达到增强PI溶解性的目的^[33]。

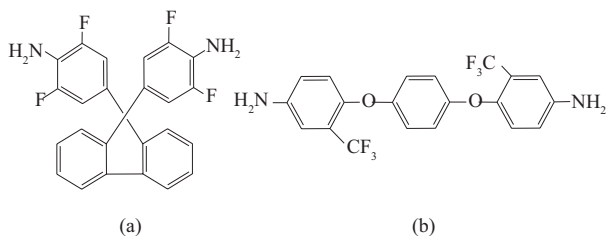
另外,扭曲的非共平面结构互相缠绕,使大分子链难以伸直舒展成线形构型,从而降低链段运动自由度,使链段自由运动所需活化能升高,使聚合物能够在较高的温度下使用而不发生变形,保持了PI本身优秀的耐热等级^[34-35]。

5 多功能PI

制备多功能PI,仅仅在分子结构上通过对单一因素的改变和设计往往很难得到理想的效果。因此,将影响PI功能性的多种因素综合起来考虑,合理利用各种因素协同效应才是制备功能性PI的最有效途径。

汪称意等^[36]自制了一种含氟及大侧基的芳香二胺单体(见图8a),与含氟二酐4,4'-(六氟异丙基)双邻苯二甲酸酐经一步法高温缩聚制备了一种新型功能性PI。该类PI表现出高的溶解性:室温下在DMF, DMAc, NMP, 氯仿, 二氯甲烷, 四氢呋喃等常规溶剂中的溶解度可达10%以上;同时具有良好的透光率、力学性能和热性能,这种PI可望作为薄膜和涂层应用在现代光电耐高温领域中。

Fang C等^[37]合成了一种含氟及含非共平面扭曲结构的二胺(见图8b),采用传统的二步法与多种二酐反应,制备了一系列三元共聚PI。研究表明,该类PI具有良好的溶解性,不仅易溶于强极性的DMF, DMAc, NMP,还能溶于一些普通有机溶剂如乙酸酯、三氯甲烷、丙酮等;玻璃化转变温度为201~234℃,氮气环境下10%的热失重温度为507~541℃;并具有良好的力学性能和低的吸水率。这些优异的性能使此类PI成为光电和微电子应用领域的潜在材料。



a—含氟及大侧基的芳香二胺;b—含氟及非共平面扭曲结构的二胺

图8 含有多功能性基团的二胺单体

6 结语

PI优异的综合性能使其在微电子、光电子等高新技术领域发挥着越来越重要的作用,综合考虑多种因素对结构进行设计,使其在不降低PI原有的良好热性能和力学性能的前提下,提升其介电性能、改善溶解性和光学性能、增强气体分离功能等,将是今后的发展方向。

参考文献

[1] Liaw D J, et al. Progress in Polymer Science, 2012, 37(7):907-974.

[2] Hwang S J, et al. Applied Physics B—Lasers and Optics, 2012, 107(1):151-155.

[3] Zhang C Z, et al. Chemistry of Materials, 2008, 20(14):4 628-4 641.

[4] Bernardo P, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(10):4 638-4 663.

[5] Ding M. Progress in Polymer Science, 2007, 32 (6):623-668.

[6] Sroog C, et al. Journal of Polymer Science, Part A:General Papers, 2003, 3(4):1 373-1 390.

[7] Shundrina I K, et al. Journal of Fluorine Chemistry, 2011, 132(3):207-215.

[8] Sato S, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 121(5):2 794-2 803.

[9] Treichel H. Journal of Electronic Materials, 2001, 30(4):290-298.

[10] Chisca S, et al. European Polymer Journal, 2011, 47(5):1 186-1 197.

[11] Im J S, et al. Materials Research Bulletin, 2010, 45(11):1 641-1 647.

[12] Zhao G, et al. Chemistry of Materials, 2008, 21(2):419-424.

[13] Chern Y T, et al. Macromolecules, 2008, 41(24):9 556-9 564.

[14] Othman M B H, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 121(6):3 192-3 200.

[15] Tao L M, et al. Polymer, 2009, 50 (25):6 009-6 018.

[16] Choi S, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 117(5):2 937-2 945.

[17] 汪称意, 等. 化学学报, 2008, 66(22):2 569-2 573.

Wang Chenyi, et al. Acta Chimica Sinica, 2008, 66(22):2 569-2 573.

[18] Liaw D J, et al. Polymer, 2006, 47 (7):2 337-2 348.

[19] Yampolskii Y. Macromolecules, 2012, 45(8):3 298-3 311.

[20] Im H, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(18):8 663-8 669.

[21] Ye H, et al. Journal of Macromolecular Science, Part A:Pure and Applied Chemistry, 2008, 45(2):172-178.

[22] Kanehashi S, et al. Polymer Engineering & Science, 2011, 51(12):2 360-2 369.

[23] Mrsevic M, et al. Beilstein J Org Chem, 2012, 8:776-786.

[24] Düsselberg D, et al. Journal of Materials Science, 2011, 46(14):4 872-4 879.

[25] Huang X H, et al. Journal of Polymer Research, 2012, 19(2):1-9.

[26] Suzuki Y, et al. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(39):15 727-15 731.

[27] You N H, et al. Macromolecules, 2008, 41(17):6 361-6 366.

[28] Fukuzaki N, et al. Macromolecules, 2010, 43(4):1 836-1 843.

[29] Liu Y W, et al. Chemistry of Materials, 2012, 24(6):1 212-1 222.

[30] Nakamura K, et al. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie300793t>, 2012-09-26.

[31] 黄明富, 等. 高分子学报, 2012(6):613-620.

Huang Mingfu, et al. Acta Polymerica Sinica, 2012(6):613-620.

[32] Wang Chenyi, et al. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(9):1 526-1 532.

- [33] Cho YJ, et al. *Macromol Rapid Commun*, 2011, 32(7):579–586.
- [34] Li Y, et al. *Polymer*, 2011, 53(1):229–240.
- [35] Abouzari-Lotf E, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2011, 96(5):1 022–1 028.

- [36] 汪称意,等. *化学学报*, 2010, 68(5):449–452.
- Wang Chenyi, et al. *Acta Chimica Sinica*, 2010, 68(5):449–452.
- [37] Fang C, et al. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.37740/full>, 2012–09–28.

青海大美煤业引进陶氏化学 UNIPOL™ 聚丙烯工艺技术

青海大美煤业股份有限公司与陶氏化学公司的全资子公司联合碳化物化学品及塑料技术有限公司,签署了 UNIPOL™ 聚丙烯工艺技术的许可协议。

这一位于中国青海省西宁经济技术开发区的煤基聚烯烃项目计划于 2015 年建成投产。其 40 万 t/a 聚丙烯装置将生产聚丙烯均聚物、无规共聚物和抗冲共聚物。

陶氏 UNIPOL™ 聚丙烯技术生产的树脂已占全球聚丙烯产量的 17%。当前陶氏的 UNIPOL™ 聚丙烯技术,以其极为简捷的聚丙烯工艺和低投资成本为优势,使得聚丙烯生产商可以满足并超越市场对高品质聚丙烯的增长需求。

青海大美煤业董事长白永强先生表示:“UNIPOL™ 聚丙烯全面的生产能力,使我们不仅能够生产出大批量的产品,而且可以成为在低操作成本下生产出特殊牌号聚丙烯产品的行业领先者。”

目前,全球已有 47 套转让自陶氏的 UNIPOL™ 聚丙烯装置投入生产运行。UNIPOL™ 聚丙烯工艺是一种可生产全范围聚丙烯产品的全气相工艺,其设计简单、产品质量稳定均一、能效高,不需溶剂处理、分离、回收设施。流化床反应器辅以高效的 CONSISTA™ 催化剂和 SHAC™ 催化剂系统,为均聚物、无规共聚物和抗冲共聚物的生产提供灵活性。

(石化网)

盘锦打造千亿化工产业集群

有关数据显示,截至 2012 年 11 月底,辽宁省盘锦石化及精细化工产业集群实现销售收入 1 006 亿元人民币,同比增长 33.65%。

2012 年,盘锦正式成为国家级石油化工新型工业化产业示范基地,许多世界 500 强、行业 100 强和上市公司争相入驻,配套的中小企业也纷纷上马,更有辽河石化投资 15 亿元人民币的 60 万 t/a 连续重整项目等 35 个大项目竣工投产。目前,盘锦市已形成了盘锦精细化工(塑料)、盘锦经济开发区石油化工、辽东湾新区石化三大产业园区,园区内丁基橡胶和丁苯橡胶等合成橡胶、聚醚醚酮等特种工程塑料具有世界领先的先进技术。

据了解,当前盘锦市正在积极谋划建设世界级石化及精细化工产业基地。分别是以新加坡裕廊岛为模式,依托辽东湾石化及精细化工产业园,打造石化及精细化工产业核心区,全力建设的南部产业基地;以北方华锦集团、辽河石化等企业为牵动,以双台子精细化工(塑料)产业园为核心,以辽宁北方新材料产业园和盘锦经济开发区石化产业园为补充,着力提升的北部产业基地。

(慧聪塑料网)

大连橡塑成功改造大型进口挤出机核心装置

日前,大连橡胶塑料机械公司通过改造,使进口 30 万 t/a 大型挤压造粒机组减速箱实现平稳运行。这是国内企业首次承担进口大型挤压造粒机组老设备核心装置改造工作,标志着中国在大型挤压造粒机组生产及改造上全面实现国产化。

大型挤出造粒机组作为中国聚烯烃工业生产的关键设备,长期以来一直依赖进口。为了打破这种格局,在国家和企业的共同努力下,近年来大型挤压造粒机组的研发取得了突破性进展,大型聚丙烯混炼挤压造粒机组和聚乙烯大型混炼机组相继实现了国产化。其中,大连橡胶塑料机械股份有限公司研制的国内首台 25 万 t/a 高密度聚乙烯装置混炼挤压造粒机组顺利完成最后一次空负荷试车,开始拆装出厂。

与此同时,中国中小型挤出机技术水平也在快速进步。挤出机的重要指标,如扭矩、转速、产量等均直逼国际主流水平。

(慧聪塑料网)

中国石油自主研发聚丙烯催化剂正式投用

近日,中国石油化工研究院自主研发的聚丙烯催化剂 PSP-01 正式在大连石化年 20 万 t 聚丙烯装置上投用。这项成果填补了中国石油在聚丙烯催化剂领域的技术空白,是中国石油第一个具有完全自主知识产权的聚丙烯催化剂技术,为炼化企业开发高端高附加值聚丙烯产品提供有力的技术支持。

聚丙烯催化剂 PSP-01 采用新型给电子体技术的第四代高效载体型催化剂,具有氢调敏感性好、共聚性能优良、聚合产物颗粒均匀、细粉含量低等特性,整体达到国际先进水平。在此次工业化投用中,聚丙烯催化剂 PSP-01 在每小时 25 t 的生产负荷下生产运行平稳,产品物料性质及各项关键指标均达到产品质量标准。此次应用生产的目标牌号是大连石化在国内市场具有很高认可度的拳头产品 BOPP 专用料 T36F。

目前,国内聚丙烯产品生产已经进入高性能化阶段,产品差异性更强,要求更高性能的催化剂技术来定制产品。此前由于中国石油不具备聚丙烯催化剂自主技术,使炼化企业在开发新产品时受到制约。聚丙烯催化剂 PSP-01 正式投用后,石油化工研究院项目组人员将继续完善产品性能,丰富系列新产品,形成中国石油的特色技术,并逐步满足国内生产需求。

聚丙烯催化剂 PSP-01 的工业化应用与推广,可以进一步提高聚丙烯生产装置平稳运行水平,优化聚丙烯产品质量,有利于聚丙烯生产过程中的节能减排,提高产品的市场竞争力和企业效益。

(石化网)