

# 聚酰亚胺合成及改性的研究进展

赵丽萍,寇开昌,吴广磊,卓龙海

(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710129)

**摘要:**主要介绍了聚酰亚胺(PI)的合成方法,包括通过在聚合过程中或在大分子反应中形成酰亚胺环,或通过已含有酰亚胺环的单体聚合成PI。阐述了改性PI的几种方法,包括结构改进、共混改性、共聚改性和填充改性。针对PI合成工艺和改性中存在的问题,提出了发展前景。

**关键词:**聚酰亚胺;合成;改性

**中图分类号:** TQ323.7

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1001-3539(2012)12-0108-04

## Research Progress of Synthesis and Modification of Polyimide

Zhao Liping, Kou Kaichang, Wu Guanglei, Zhuo Longhai

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

**Abstract:** The synthesis method of polyimide (PI) were introduced mainly, including using the reaction in the polymerization process, or in a macromolecular reaction to form the imide ring, or using the monomer containing imide ring to polymerize the PI. The main methods of modification of PI were reviewed, including structure improvement, blending modification, copolymer modification and filling modification. The future development trends were forecasted according to the existent problems in the synthesis technology and modification of PI.

**Keywords:** polyimide; synthesis; modification

21世纪是一个信息化、智能化的时代,各个领域对材料性能的要求更加苛刻。如今人们已致力于研究多功能化、高性能化、轻量化、低成本化、多应用化的材料。聚酰亚胺(PI)以其优异的耐温性和优良的力学性能<sup>[1-2]</sup>,在高分子材料应用领域发挥着越来越重要的作用,是目前树脂基复合材料中耐温性最好的材料之一。PI作为一种性能优良的特种工程塑料,且有耐腐蚀、耐溶剂性,良好的热稳定性、突出的介电性能与抗辐射等性能<sup>[3]</sup>,已广泛应用于航空、航天、微电子、纳米、液晶、分离膜、激光等各个领域<sup>[4-5]</sup>。近年来,为了降低生产成本,人们致力于对单体合成和聚合方法不断进行研究和改进。目前PI的合成方法主要有2大类:通过在聚合过程中或大分子反应中形成酰亚胺环,或通过已含有酰亚胺环的单体缩聚合成PI。尽管PI具有一系列优异的性能,但大多数的PI存在不溶不熔(少数的PI溶解必须要用高沸点溶剂)、成型压力大、反应温度高、工艺苛刻等缺点<sup>[6]</sup>,使其应用在很多方面受到限制。为此,PI的改性成为人们研究的焦点。PI改性的主要方法<sup>[7-8]</sup>包括结构改进、共混改性、共聚改性、填充改性。

### 1 PI的合成

PI是主链上含有酰亚胺基团(酰亚胺环)的一类高分子聚合物,其由有机芳香二酸酐和有机芳香二胺经过熔融

缩聚或溶液缩聚法反应生成聚酰胺酸,再经过热或化学酰亚胺化而得到<sup>[9]</sup>,其中以含有酰亚胺结构的聚合物最为重要。PI分为热固性和热塑性,其中热固性主要有双马来酰亚胺(BMIs)、降冰片烯封端的PI(PMR-15)、乙炔基封端的PI(CTP)三大类,热塑性聚酰亚胺<sup>[10]</sup>有聚醚酰亚胺(PEI)及美国国家航空航天局(NASA)研发的LARC-TPI和LARC-CPI等。

#### 1.1 在聚合过程中或在大分子反应中聚合成PI

采用二酐与二胺反应聚合成PI是最普遍的方法,它可以采用一步法和两步法合成。一步法是单体不经由聚酰胺酸而直接聚合成PI。但大部分PI采用两步法来合成<sup>[11]</sup>,其合成方法是二酐和二胺在相对较低的温度下逐步聚合形成可溶性的聚酰胺酸,聚酰胺酸再通过加热脱水环化(亚胺化反应)形成PI,或加入催化剂脱水环化得到PI。PI的溶解性在很大程度上取决于不同的亚胺化反应。通常,通过催化剂环化所制备的PI的溶解性要比加热环化得到的溶解性好。但是,加热环化得到的PI的热性能却优于加催化剂环化得到的PI。因此,相同单体采用不同的方法得到的PI的热性

联系人:赵丽萍,在读硕士,主要从事工程塑料性能及应用的研究

收稿日期:2012-09-28

能各有差异。除了二酐与二胺反应外还有其它的制备方法,如由二酐和二异氰酸酯反应获得 PI,邻位二碘代芳香化合物和一氧化碳在钨催化下与二胺反应转化为 PI,以 *N*-三甲基硅化二胺和二酐反应合成 PI,由二酐和二脲反应合成 PI,由萘二酐和肼及其它二酐得到 PI,由二硫酐与二胺合成 PI,邻位二碘代芳香化合物和一氧化碳在钨催化下与二胺反应转化为 PI。

虞鑫海等<sup>[12-14]</sup>分别用不同单体 1,4-双(4-氨基苯氧基)-2,5-二特丁基苯(14BAPODTB),4,4'-二氨基二苯醚(44ODA),4,4'-双(4-氨基苯氧基)-3,3',5,5'-四甲基联苯(BATMBP)以及 4,4'-双(4-氨基苯氧基)二苯硫醚(DADPSE)与均苯四甲酸二酐(PMDA)进行了聚合反应,得到了粘稠的聚酰胺酸树脂溶液,经涂膜、热亚胺化后,制得了不同的 PI 薄膜。测定 14BAPODTB 所得 PI 薄膜与去离子水的接触角为 70.2°、与甘油的为 65.0°、与乙二醇的为 48°、与 1-溴化萘的为 7.7°。BATMBP/PMDA-PI 薄膜与去离子水、甘油、乙二醇、1-溴化萘的接触角依次为 97.5°, 81.0°, 69.2°, 44.5°。DADPSE/PMDA-PI 薄膜的玻璃化转变温度( $T_g$ )为 287.0℃,其与去离子水、甘油、乙二醇、1-溴化萘的接触角依次为 69.6°, 64.3°, 54.4°, 13.8°。孔翠丽等<sup>[15]</sup>以二苯醚四甲酸二酐(OPDA)为二酐单体,2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)为二胺单体制备了一种新型的 PI,通过傅立叶变换红外光谱(FT-IR)和差示扫描量热(DSC)分析表明, $T_g$ 为 226℃,其断裂伸长率为 29%。

M. Ghaemy 等<sup>[16]</sup>以 2-(4-氨基苯基)咪唑合成的 *N*-[4-(9-氢-咪唑-9-基)苯基]-3,5-二氨基苯甲酰胺为二元胺和四羧酸二酐反应来合成芳香族 PI。通过分析研究得出 PI 固定的黏度 0.38~0.46 dL/g,其在 *N*-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、*N,N*-二甲基乙酰胺、吡啶、二氧己烷等溶剂中有良好的溶解性。DSC 测试了其  $T_g$  在 277~288℃。热重(TG)分析得出聚合物是稳定的,当温度超过 524℃时,聚合物失重 10%。初步测试 PI 薄膜韧性不好。R.Kreiter 等<sup>[17]</sup>制备的 P84 陶瓷基 PI 膜具有良好的性能,可以在不同的固化温度(70~300℃)中使用。它的透水率为 1~6 kg/(m<sup>2</sup>·h),与较低的温度相比,300℃就可以观察到 P84 膜的流动性(不稳定性)。膜在正丁醇/水的混合物中,150℃的使用寿命为 80~140 d;而在脱水的丁醇中的稳定性较好,150℃的使用寿命高达 250 d。

## 1.2 已带有酰亚胺环的单体缩聚成 PI

几乎所有的缩聚反应都可以用来由带聚酰亚胺环的单体来合成聚酰亚胺环聚合物,如聚酰胺酰亚胺,聚碳酸酯酰亚胺,聚酯酰亚胺,聚脲酰亚胺等。主要反应有<sup>[18]</sup>:双卤代酰亚胺或双硝基酰亚胺合成 PI;由带有酰亚胺环的二

卤化物与二硼化合物在钨催化剂作用下缩聚得到 PI;由四酐二胺的碱金属化合物与二卤代物反应获得 PI;用 Diels-Alder 反应合成线型 PI。

党晓东等<sup>[19]</sup>以 *N,N*-己二撑-1,6-双苯偏三酸酰亚胺二胺(IA6)、对羟基苯甲酸(PHB)和对苯二酐二对羟基苯甲酰胺(PHQ)为主要原料合成了一种新型的三元共聚液晶聚酯酰亚胺(IA6PP)。FTIR、偏光显微镜(POM)和广角 X 射线衍射(WAXD)表明,IA6PP 具有典型的向列型液晶的优异特征,液晶区间温度为 252~365℃。DSC 和 TG 分析结果表明,熔点随液晶单元比例的增加而增加,热稳定和耐热性均有所提高,高于由 4,4'-二羟二苯甲酮(DHBP),IA6 和 PHB 合成的 PI(IA6PD)。陈群等<sup>[20]</sup>以丙二胺和对苯二胺作为共缩聚二胺单体,与双酚 A 型二酐酐在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中通过一步法,缩聚制得了 9 种系列的新型 PEI 高分子聚合物。通过性能测试表明,由共缩聚二胺单体制成的 PEI 高分子聚合物及其薄膜的热性能及光学性能与二胺单体的配比密切相关。因此可根据实际需求来制备符合要求的 PEI 高分子材料。

## 2 PI 的改性

PI 主链含有苯环和酰亚胺环结构,使 PI 成为刚性聚合物,分子链的刚性和分子间的相互作用以及电子化作用使 PI 紧密堆积<sup>[21-22]</sup>,从而导致 PI 有以下缺点:PI 不溶不熔,难以加工;固化温度高,合成工艺要求高;透明性差等。为了弥补 PI 的上述不足并开发出新型的性能优良的 PI,人们对 PI 的改性已做了深入研究,PI 的改性主要包括结构改进、共混改性、共聚改性及填充改性。

### 2.1 结构改进

PI 的结构改进主要包括主链引入柔顺性基团,引入功能侧基、扭曲和非共平面结构。在 PI 的分子链上可引入含氟、硅、醚和酮等特征基团得到新型的高性能材料。

陈建升等<sup>[23]</sup>用含氟苯乙炔苯胺封端 PI 制备了新型含氟 PI 树脂 3FPA-PI-50,计算其分子量为 5000,实验结果表明,3FPA-PI-50 树脂的溶液具有良好的室温储存稳定性,成型的树脂具有优异的热氧化稳定性和热性能,低的介电常数(2.92)和介电损耗(0.004),低吸水率(0.81%)。固化后树脂的  $T_g$  为 404℃,5%的热失重温度大于 530℃。杨海霞等<sup>[24]</sup>用吡啶环及三氟甲基取代苯侧基引入到 PI 分子结构中,制备的 PI 膜具有优良的耐热性能和透光性能。利用 FTIR、核磁共振(NMR)、质谱及元素分析结果表明薄膜的  $T_g$  为 280℃,起始分解温度为 580℃,700℃的质量保持率为 64.5%,450 nm 处的透光率超过了 85%。这种改性的 PI 薄膜比没改性之前的薄膜具有优良的综合性能,使其广泛应用于电子、液晶显示器等领域。

Shao Lu 等<sup>[25]</sup>研究了乙二胺(EDA)改性PI的反应及性能。在交联反应过程中PI的热性能变化很大,延长交联时间可以降低聚合物链间的三维空间。用EDA改性过的PI降低了其渗透性,增加其气体分离性,提高了塑化特性。由于CO<sub>2</sub>和仲胺之间的作用力,使EDA交联的PI对CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>混合气体的分离性比纯的PI对CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>气体的分离性高。在实际分离过程中改性的PI具有更好的性能。

## 2.2 共混改性

共混改性是利用聚合物之间的互补性和协同性对材料进行的改性,以期改善PI材料的物理力学性能,加工性能或赋予PI材料某些特殊性能的改性方法。

Y.K.Kim 等<sup>[26]</sup>使用芳香PI膜和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)聚合物的混合物来制备碳分子筛膜(CMS)。由于不同尺寸的PVP相存在于PI基体中,使得由PI/PVP制得的CMS比纯PI制得的CMS膜具有高的渗透性和低的分离性。纯PI制得的CMS膜O<sub>2</sub>渗透率为 $3\,750.25 \times 10^{-18} \text{ m}^2 / (\text{s} \cdot \text{Pa})$ ,由PI/PVP制得CMS膜随PVP分子量的增加其O<sub>2</sub>渗透率从 $4\,200.28 \times 10^{-18} \text{ m}^2 / (\text{s} \cdot \text{Pa})$ 增到 $6\,075.405 \times 10^{-18} \text{ m}^2 / (\text{s} \cdot \text{Pa})$ 。PI/PVP制得的CMS膜随PVP分子量的增加其O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>的分离性从10减少到7。

S.J.Park 等<sup>[27]</sup>研究了双酚A缩水甘油醚(DGEBA)与PMR-15 PI混合材料的热性能和力学性能。用热重分析研究其热稳定性,动态力学分析来研究其力学性能。结果表明,热稳定性依赖于最初的分解温度,而 $T_g$ 随PMR-15含量的增加而增加。DGEBA与PMR-15混合增加了聚合物分子链间的作用力或氢键,使聚合物的临界应力强度因子和临界应变能的释放率与活化能和交联密度相比具有类似的测试结果。S.Niyogi 等<sup>[28]</sup>研究尼龙(PA)6改性PI的性能,其混合改性PI的热稳定性比未改性的PI好。空气中400℃等温研究结果表明2种聚合物失重均超过90%,而在惰性气体中,改性过的PI则表现出良好的热稳定性。X射线衍射(XRD)表明改性的PI比未改性的PI具有高的结晶度和密度。王大明等<sup>[29]</sup>对热固性/热塑性PI共混物的相分离体系和相容性进行研究。结果表明,相分离结构使体系的力学性能得到改善,同时也保持了原有优异的热性能。

## 2.3 共聚改性

在二胺与二酐缩聚反应中,通常改变合成单体的种类以及软硬段的比例来改善PI的性能。

E.Hamciuc 等<sup>[30]</sup>缩聚了含腈基团的PI-聚二甲基硅氧烷共聚物。这种共聚物易溶于极性有机溶剂,如N-甲基吡咯烷酮, N, N-二甲基甲酰胺,微溶于极性溶剂氯仿,特性黏度0.43~0.55 dL/g。该共聚物有好的热稳定性,聚合物质量保持率为90%的温度为450~537℃,  $T_g$ 为149~219℃。

T.A.Vaganova 等<sup>[31]</sup>通过无水氨对四氟邻苯二甲酸进行氨基脱氟作用,有选择性地得到4-氨基-3,5,6-三氟邻苯二甲酸,在二环己基碳二亚胺的作用下,该邻苯二甲酸被定量转化成4-氨基-3,5,6-三氟邻苯二甲酐,这是最简单的AB型单体。在苯甲酸融化下高温缩聚得到全氟AB型PI。使用NMR、紫外可见、TG/DSC方法测试其有优异的性能。FTIR表征PI的近红外光谱没有C—H和O—H键的谐波振动,这使它在光学通讯系统方面有着潜在的应用价值。

颜善银等<sup>[32]</sup>合成的共聚PI溶解性较好,溶于常见有机溶剂。由此制得的PI膜热稳定性良好,在氮气中,起始降解温度超过500℃,质量保持率为90%的温度为547.1~601.5℃,800℃质量保持率为64.8%~67.2%。PI膜的拉伸强度、拉伸弹性模量和断裂伸长率分别为105.8~112.6 MPa, 2.24~2.32 GPa和9.5%~10.2%。膜的吸水率为0.96%~0.98%。杨金田等<sup>[33]</sup>经高温溶液缩聚合成了一系列可溶性共聚PI,紫外可见光测试其透光率在70%~90%。凝胶渗透色谱测定分子量在 $4.00 \times 10^4 \sim 9.10 \times 10^4$ ,分子分布系数在1.5左右。TG分析PI在500℃左右开始发生热降解。沈杰等<sup>[34]</sup>用3,3',5,5'-二苯酮四酸二酐(BTDA)、2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)和4-苯基-2,6-双(4-氨基苯基)吡啶(PBAP)合成BAPP-PBAP-BTDA共聚PI,测试结果表明所得PI的结晶度低,溶解性好,有良好的热稳定性。

## 2.4 填充改性

目前,填充改性常用的填料主要有<sup>[35]</sup>无机填料、金属及金属氧化物、纳米填料、杂化填料。无机填料主要包括碳纤维(CF)、玻璃纤维(GF)、石墨、二硫化钼(MoS<sub>2</sub>)、二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)、陶瓷颗粒等。杂化填料如蒙脱土(MMT)/TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>/Ag等常用于制备PI杂化薄膜,经杂化填料改性后的PI材料,具有良好的气体分离性、光学性和介电性,目前已广泛用于气体分离膜、微电子器件及光电材料等领域。

F.Dorosti 等<sup>[36]</sup>用ZSM-5沸石填充聚砜(PSF)/PI气体混合膜,研究了沸石在聚合物中的比重及气体分离性。在混合物中ZSM-5质量分数为0~20%,扫描电子显微镜(SEM)表明,膜具有均质结构,不加沸石时O<sub>2</sub>的渗透率为 $5.175 \times 10^{-18} \text{ m}^2 / (\text{s} \cdot \text{Pa})$ 。而加入10%和20%沸石则增加到 $6.675 \times 10^{-18} \text{ m}^2 / (\text{s} \cdot \text{Pa})$ 。结果表明,达到最小渗透率及具有均质基体结构的最佳配比为2种聚合物各占50%。Zhang Chunhong 等<sup>[37]</sup>用同分异构PI树脂溶液和改性纳米SiO<sub>2</sub>前体后热处理工艺来合成异构PI/SiO<sub>2</sub>杂化材料。SEM表明SiO<sub>2</sub>纳米粒子均匀分散在异构PI基体上。用TG仪,动态机械分析仪和XP纳米硬度系统来检测材料的性能,结果表明异构PI/SiO<sub>2</sub>杂化材料比异构的PI具有更好的热

性能,硬度和模量。Chuang Miaojun<sup>[38]</sup>研究四氟化碳(CF<sub>4</sub>)等离子体改性PI可以在PI膜表面形成疏水和亲水区域。在特定的改性条件下,疏水性和亲水性表面的接触角分别达到(108.3±0.6)°和低于5°。XPS分析表明CF<sub>2</sub>—CF<sub>2</sub>多的区域降低了表面的润湿性能,而亲水区域含有如羰基或羧基基团增加了表面的湿润性。N.D.Luong等<sup>[39]</sup>研究了石墨烯改性PI,其结果表明改性后的复合材料的拉伸弹性模量、拉伸强度均提高,导电率增加了8个数量级达到1.7×10<sup>-5</sup> S/m。

王铎<sup>[40]</sup>用化学合成法及溶胶凝胶工艺制备了PI/纳米Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合材料,FTIR,透射电子显微镜分析可以看出,纳米Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子存在于薄膜试样中且分散均匀,与PI基体发生键合,提高了薄膜试样的热性能与力学性能。吸水性能测试表明,由于Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>分子与PI分子相互作用,使得PI与水分子的键合机会及结合牢固程度减弱,吸水率随之降低。

### 3 结语

现有的PI树脂体系无论从成型工艺还是加工方法都无法满足日益增加的高新技术的要求。基于航空航天对材料的比模量和比强度的要求高,PI在这些方面已有所突破,并研发出了一些满足性能要求的航天材料。PI在绝缘材料和结构材料方面的应用正在不断扩大,在功能材料方面正崭露头角,其潜力仍在发掘中。今后PI研究的方向是:(1)在合成工艺和改性上寻求新的方法来降低其生产成本。如通过开发热塑性PI和采用共混改性的方法,进一步改进PI的加工性能。比如,PI与BMIs, BMIs与EP等进行共混改性,可提高材料的加工性及其它性能。(2)开发新型的复合材料,提高其综合性能,扩大其应用领域。(3)制备易加工,韧性好,溶解性好,耐高温等综合性能均衡的PI。

### 参考文献

- [1] Zheng Peichao, et al. Applied Surface Science, 2012, 259 : 494-500.
- [2] Tang Qingyuan, et al. Sensor and Actuators B, 2011, 152 : 99-106.
- [3] Rosu L L, et al. Applied Surface Science, 2011, 257 : 6996-7002.
- [4] Tsai Mei-hui, et al. Thin Solid Films, 2009, 517 : 5333-5337.
- [5] Zhao Jiujiang, et al. Chinese Chemical Letters, 2010, 21 : 277-278.
- [6] Le Ngoclieu, et al. Journal of Membrane Science, 2012, 415 : 109-121.
- [7] 朱小兰,等. 科技传播, 2010 (21) : 87-88.
- [8] 赵祎程,等. 中国胶粘剂, 2011, 20 (8) : 52-55.
- [9] 周其凤,范星河. 耐高温聚合物及其复合材料的合成、应用与进展[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004 : 206.
- [10] 邓杰. 纤维复合材料, 2005, 61 (3) : 61-63.
- [11] Liaw D J, Wang Kung-li, Huang Ying-chi, et al. Advanced polyimide materials : Synthesis, physical properties and applications [J]. Progress in Polymer Science, 2012 : 27-28.
- [12] 虞鑫海,等. 化学与黏合, 2008, 30 (6) : 21-25.
- [13] 虞鑫海,等. 绝缘材料, 2008, 41 (4) : 16-21.
- [14] 虞鑫海,等. 绝缘材料, 2008, 41 (5) : 10-13.
- [15] 孔翠丽,等. 高分子材料科学与工程, 2006, 22 (5) : 105-107.
- [16] Ghaemy M, et al. European Polymer Journal, 2009, 45 : 3108-3115.
- [17] Kreiter R, et al. Journal of Membrane Science, 2008, 319 : 126-132.
- [18] 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 : 21-28.
- [19] 党晓东,等. 塑料科技, 2012, 40 (1) : 40-43.
- [20] 陈群,等. 化工新型材料, 2011, 39 (1) : 67-69.
- [21] 孙自淑,等. 化工科技, 2005, 13 (5) : 54-58.
- [22] 赵华鹏,等. 化学工程师, 2010 (6) : 43-45.
- [23] 陈建升,等. 高分子学报, 2007 (3) : 235-238.
- [24] 杨海霞,等. 高分子学报, 2006 (3) : 489-494.
- [25] Shao Lu, et al. Journal of Membrane Science, 2005, 256 : 46-56.
- [26] Kim Y K, et al. Journal of Membrane Science, 2005, 251 : 159-167.
- [27] Park S J, et al. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 270 : 288-294.
- [28] Niyogi S, et al. European Polymer Journal, 2001, 37 : 2079-2089.
- [29] 王大明,等. 高等学校化学学报, 2010, 31 (5) : 1051-1055.
- [30] Hamciuc E, et al. European Polymer Journal, 2009, 45 : 182-190.
- [31] Vaganova T A, et al. Journal of Fluorine Chemistry, 2012, 135 : 129-136.
- [32] 颜善银,等. 化工科技, 2010, 18 (5) : 5-9.
- [33] 杨金田,等. 高分子学报, 2006 (4) : 609-613.
- [34] 沈杰,等. 湖北大学学报, 2012, 34 (1) : 69-72.
- [35] 徐锦洪,等. 化工新型材料, 2010, 38 (5) : 17-19.
- [36] Dorosti F, et al. Chemical Engineering Journal, 2011, 171 : 1469-1476.
- [37] Zhang Chunhong, et al. Composites Science and Technology, 2007, 67 : 380-389.
- [38] Chuang Miaoju. Surface & Coatings Technology, 2009, 203 : 3527-3532.
- [39] Luong N D, et al. Polymer, 2011, 52 : 5237-5242.
- [40] 王铎. 工程塑料应用, 2008, 36 (8) : 20-22.