

有机硅-聚酰亚胺类耐高温材料合成方法及应用述评

张保坦¹ 李茹^{1,2} 陈修宁¹ 张帆¹ 刘白玲^{1,2} 王公应^{1,2}

(1.常州化学研究所常州新光源重点实验室,常州 213164; 2.中科院成都有机化学研究所,成都 610041)

摘要 以有机硅-聚酰亚胺(PI)材料为基础,根据有机硅的结构特点及其具有的优越性能,结合已有工作,阐述了将有机硅引入PI以制备高性能的复合材料的缘由,并对一些主要合成方法的原理、优缺点及应用进行了比较详细的述评。

关键词 有机硅 聚酰亚胺 复合材料 合成 耐高温

聚酰亚胺(PI)是一种半梯形高分子,主链含有十分稳定的芳杂环结构单元,分子链间的极性作用力很强,使其具有其它高分子材料所无法比拟的耐高温性能、优良的力学性能和电性能,受到人们的高度重视,并被广泛应用于航天、航空、汽车、电子、电器等许多高新技术领域^[1-2]。但是,由于PI分子主链上的苯环和酰亚胺环结构存在电子极化和络合作用,使得分子链间具有较强的相互作用,导致其不能熔融或熔融温度极高,不溶于大多数有机溶剂,从而造成加工成型困难、制造成本高等问题,限制了此类材料更广泛的应用^[3]。因此,克服这些缺点并协调好加工与应用性能之间的关系就成为热塑性耐高温PI材料合成的关键。

有机硅是由一Si(Me)₂-O-重复单元通过化学键键链而成,分子链非常柔顺。其具有优良的加工性能、耐高低温性能、耐气候老化性、电气绝缘性、憎水性等^[4-5]性能,恰好能够弥补PI溶解性差、吸水性强、不易加工的缺陷。1966年,V. H. Kuckertz^[6]首先使用均苯四酸二酐与1,3-双(氯丙基)-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷反应制得有机硅-PI材料,但是这种PI是一种结晶性材料,不能从溶剂中流延制成柔性薄膜。随后,美国通用电气公司利用苯酮四羧酸二酐(BTDA)和 α - ω -二氨基有机聚硅氧烷制得一系列有机硅-PI材料,改善了材料的柔韧性和粘结性能。K. Igarashi等^[7]采用相同方法制得抗潮湿性能优良的有机硅-PI,其对硅晶片和玻璃具有很好的粘结性能,并且保留了PI的耐热性、化学稳定性、力学性能以及电绝缘性等优良特性。使其可应用于半导体材料的防护涂层、电子线路中的绝缘体和电介质、电线电缆挤出涂层、 α 粒子阻挡层、光敏材料、航空航天的抗原子氧耐辐射层等^[8-9],因此,对有机硅-PI材料的研究开发具有十分重要的意义。有机硅-PI材料的制备方法通常分为物理共混和化学改性,其中物理共混包括与有机硅聚合物的简单机械共混和与无机SiO₂纳米粒子的杂化;化学改性因涉及到共聚硅单体/中间体的选择与合成,从共聚后的结构又可分为有机硅末端修饰法、接枝共聚和嵌段共聚。笔者针对有机硅-PI材料的制备方法进行了评述。

1 有机硅-PI材料的制备

1.1 物理共混

(1) 机械共混

不同的高聚物物理共混以后,可以使材料具有单一高聚物所不具备的性能。通常通过机械搅拌^[10]或超声波^[11]的方法将有机硅组分加入PI溶液中,然后加热处理后即可得到有机硅-PI复合材料。这种最简单的方法适合于各种形态的无机粒子。相对于化学改性而言,有机硅和PI两种聚合物之间并没有发生化学反应和变化,只是物理缠结在一起,因而这种方法简单易行比较经济,组分浓度容易控制。但由于PI与有机硅的相容性存在明显差异,导致相分离现象严重,不利于膜材料的均匀化。且PI难溶难熔,该法一般只适用于极少数有机硅-PI材料的制备。

(2) 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是制备PI/SiO₂杂化材料的一种重要的方法,即在PI基体中引入纳米SiO₂颗粒制备PI/SiO₂杂化材料。其制备过程是:合成聚酰胺酸(PAA)的N,N-二甲基乙酰胺或N-甲基吡咯烷酮等极性溶剂,然后加入正硅酸乙酯、水和催化剂的混合溶液制得PAA杂化混合溶液,最后再亚胺化得到PI/SiO₂杂化材料。Y. Kim等^[12]采用此法制备了不同SiO₂用量的PI/SiO₂杂化膜,并研究了SiO₂用量对材料电学性能的影响。结果表明,随着SiO₂用量的增加,有利于提高杂化材料的介电性能和体积电阻率,并能降低PI的热膨胀系数。张明艳等^[13]得到类似结果,但发现SiO₂用量超过一定范围、颗粒尺寸变大时,材料的电性能下降。在溶胶-凝胶化过程中加入少量偶联剂也可有效增加两相的相容性^[14-15]。

该方法的主要优势在于反应条件温和,前驱体以溶液的形式混合,易于成型和掺杂,有利于改善有机相与无机相之间的相容性,从而获得分散性好、性能优异的杂化材料。实施该法的关键是如何有效控制相分离使得无机相在有机相中形成最佳的分散形态。

(3) 原位聚合法

原位聚合法是将无机粒子分散到PAA中,然后在原位使其亚胺化获得杂化材料。M. G. Goswami等^[16]通过原位聚合,将二苯基硅二醇(DPSD)加入PAA中,制得分子杂化材料或纳米杂化材料。结果表明,随着DPSD用量的增加PAA

酚胺化程度逐渐降低。其原因可能是,在 PAA 酸性环境中,高单体含量对聚合反应起着催化作用,使得所得到的聚合物与 PAA/PI 电子云产生较强的相互作用,从而抑制了聚合物链段的环化;另一方面,可能是苯基硅二醇半柔顺链段与 PI 链段缠结在一起,从而阻止了环化过程中分子链的运动。它的光学性能则变化不大,与纯 PI 相近,不同 DPSD 用量其吸水率都比纯 PI 低。S. M. M. Alam 等^[17] 利用改性蒙脱土与有机硅和 PI 进行原位聚合制备一系列的有机-无机杂化材料。结果表明,当加入 2% 蒙脱土和小于 5% 的有机硅时,杂化材料不仅具有良好的光学性能,还具有比纯 PI 高的弹性模量、较强的拉伸强度、大的断裂伸长率及好的热稳定性。

该法适合于各种形态的无机粒子,且分散比较均匀。这是由于 SiO_2 为无定型白色粉末,呈絮状或网状的准颗粒结构。其表面存在不饱和的双键以及不同键合状态的羟基,颗粒尺寸小,比表面积大,表面能高,表面严重配位不足,使其易与材料中的氧原子起键合作用,同时又易于分布到高分子链的空隙中。在处理过程中,无机粒子容易团聚,因此防止团聚是制备 PI/无机粒子杂化材料的关键。

1.2 化学改性

化学改性是通过化学键将有机硅链段引入到聚合物结构中,制备有机硅-PI 复合材料。其优点在于有机硅柔性链段的引入能够增加聚合物链的柔顺性,破坏其结晶性,减少分子链之间的极性作用力,实现热塑性 PI 材料的制备。根据反应类型及聚合物结构的不同,可分为硅烷偶联剂末端修饰^[18-19]、接枝共聚^[20-22]、嵌段共聚^[23-34]等。

1.2.1 硅烷偶联剂末端修饰

硅烷偶联剂末端修饰法,即使用硅烷偶联剂对 PI 封端,是有机硅改性 PI 研究中常用的一种方法。M. H. Tsai 等^[18-19] 使用对氨基苯基三甲氧基硅烷作为封端制备末端含硅的 PAA,然后通过脱水环化和水解缩合反应形成有机硅-PI 杂化膜。结果发现,此法通过烷氧基的水解,可以增加聚合物的交联程度,增加膜的刚性,从而使其储能模量、弯曲弹性模量及玻璃化转变温度 (T_g) 增加,松弛阻尼峰的强度降低。同时,有机硅的引入亦可使膜的介电性和憎水性提高。该法可以降低预聚物的分子量,增加其反应活性,比较适用于涂料及复合材料基体树脂的合成。因为烷氧基水解成硅醇后,其中的羟基与无机物表面的羟基可形成氢键,因而具有一定的反应活性,能够提高对金属、陶瓷、玻璃等无机材料的粘接性。然而,在制备过程中存在 PAA 及水,其呈酸性易促使烷氧基发生水解,而出现提前交联导致有机硅与 PI 间存在明显的相分离情况。只有有效地控制烷氧基的水解,才能实现目标产物的合成。

1.2.2 接枝共聚

接枝共聚是共聚物合成中使用较多和研究较深入的一种方法。有机硅-PI 接枝共聚物是指通过接枝共聚反应而获得以硬性的 PI 链段为主链,柔性的有机硅链段为侧链的

梳型聚合物。根据反应类型的不同,此类聚合物可以通过含有双官能团的单体共缩聚制得,亦可以由含双键的有机硅不饱和单体通过自由基接枝到 PI 分子主链上来制备。

(1) 酸酐与胺等共缩聚反应

共缩聚法制备接枝型有机硅-PI 共聚物是采用一端不含活性基团,另一端含二个氨基官能团的有机硅低聚物与二酐和二胺共聚,然后通过亚胺化得到以 PI 为主链、聚硅氧烷为侧链的接枝共聚物。该法通过共聚反应,在主链上引入不同链段长度和接枝率的硅氧烷柔性侧链,可以破坏 PI 的分子结构对称性和重复规整度,从而降低 PI 的刚性、链间作用力和结晶度。同时,可以利用硅氧烷链段易向表面富集而制得耐氧化侵蚀、耐原子侵蚀的表面防护层和高温富氧膜等。于善普等^[20] 在甲撑二苯胺的亚甲基上接上聚二甲基硅氧烷短链,并与均苯四甲酸酐反应制取了侧链含聚二甲基硅氧烷短链的 PI。结果表明,氧的透过系数随支链长度的增加而增加,当二甲基硅氧烷短链的硅原子数由 1 增加到 4 时,透氧系数由 3.65 Barrer 增加到 12.0 Barrer,而 O_2/N_2 分离系数则由 6.4 降到 3.5。美国 NASA 研究中心认为,当侧链 Si 原子数增加到 3 个时,薄膜变为半透明, T_g 从 250℃ 下降到 167℃,材料的拉伸强度和弹性模量均随硅氧链长度的增加而下降^[21]。

(2) 自由基接枝反应

自由基聚合法制备接枝型有机硅-PI 共聚物是在离子辐射或自由基引发剂作用下通过热产生自由基使得有机硅不饱和单体或预聚物接枝到 PI 分子主链上。该法通过自由基反应,可以方便地将有机硅链段接枝到 PI 链段上,但由于单体的活性存在较大差异,接枝位点、接枝率和链段分布不易控制。王晓峰等^[22] 通过热引发甲基丙烯酸环戊基-立方低聚倍半硅氧烷与臭氧预处理的含氟 PI 的自由基接枝共聚,制得了共价接枝包含立方低聚倍半硅氧烷的聚甲基丙烯酸酯支链的纳米复合材料。发现接枝的纳米复合材料薄膜与未接枝的 PI 薄膜相比,具有更低的介电常数。

1.2.3 嵌段共聚

嵌段共聚是有机硅改性 PI 中研究最多、最有效的一种方法。通过选择两端含有反应活性基团的有机硅化合物或低聚物与二胺或二酐反应,制备嵌段的有机硅-PI 聚合物。该方法可以使有机硅链段均匀地分布在共聚物的主链上,并且可以通过调节有机硅链段的长度和结构来有效地破坏 PI 的立构规整性及结晶性,从而改善链段的柔顺性、聚合物的溶解性和加工性。根据反应类型的不同,可以分为酸酐与胺缩合反应、二异氰酸酯与酸酐加成反应、硅氢加成反应等。

(1) 酸酐与胺缩合反应

该反应类型通常是使用含硅或硅氧烷的二胺或二酐,与有机二酐或有机二胺一起进行共聚反应,制备嵌段的有机硅-PI 材料。其中报道最多的是由两端为胺基的有机硅单体双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷和 α, ω -双(氨基丙基)聚二甲基硅氧烷合成的 PI。最早是由 V. H. Kuckertz^[6] 首先使用

均苯四酸二酐与1,3-双(氨丙基)-4,1,3,3-四甲基二硅氧烷反应合成有机硅-PI材料,但是这种PI是一种结晶性材料,不能从溶剂中流延制成柔性薄膜。胡铁喆等^[23]则改用二苯甲酮四羧酸二酐和4,4'-二氨基二苯醚与含硅二胺双氨丙基四甲基二硅氧烷进行共聚,使其成膜性能得到改善,并且随着有机硅链段的增加,其聚合物的 T_g 逐渐降低,且测试结果符合Kwei方程,为材料的设计及进一步的改性提供了依据。E. Hamciue等^[24-25]则利用不同链段长度的 α - ω -二氨基有机聚硅氧烷与ODPA和APB进行共聚,制备了一系列无定形的有机硅-PI材料。结果表明,聚合物的组成和聚硅氧烷的分子量对聚合物的表面张力、形貌、耐热性及粘合性等具有重要影响。C. K. Ku等^[26]也得到类似结果,柔性有机硅链段的引入使PI的耐热性能下降。R. Tamaki等^[27]则选用含有氨苯基的聚倍半硅氧烷与均苯四甲酸二酐反应,获得耐热性达到500℃以上的有机硅-PI材料。X射线衍射(XRD)分析结果表明,所得到的含有刚性笼状结构链段的聚合物材料为完全无定形态,并表现出非常好的力学性能及低的热膨胀系数。

(2) 酸酐与异氰酸酯缩合反应

异氰酸酯具有很高的反应活性,早在1854年Wurt等已经发现其可以与酸酐反应生成亚胺环,并产生二氧化碳气体。1970年J. F. J. William等^[28]根据此反应原理,使用二异氰酸酯小分子与二酸酐反应制备出一种发泡的PI材料。N. D. Ghatge等^[29]首先利用有机硅二异氰酸酯与均苯四酸二酐和二苯酮二酐的共聚反应,制得含有有机硅的PI。结果表明,R为 $-C_6H_5$ 所得PI的热稳定性更好,但不溶于有机溶剂N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)。R为 $-CH_3$ 的PI比R为 $-C_6H_5$ 的PI在空气中的热稳定性好;在氮气中,前者的起始热失重温度较高,但最大热失重温度稍低。

(3) 硅氢加成反应

氢硅化反应是采用含活泼氢的硅氧烷单体或聚合物与带不饱和键的化合物,在催化剂的作用下进行加成反应,从而将有机硅链段引入到PI分子链中。此反应条件比较温和、产率高且无副产物,被广泛应用于有机硅聚合物的合成中。L. Ya. Moshinskii等^[30]于1969年使用端基含氢的硅油与降冰片烯二酸酐进行硅氢加成反应,再与二酐和二胺反应,制备有机硅改性的PI。S. Andre等^[31]用比聚有机硅氧烷的耐溶剂性和热稳定性更好的聚杂硅氧烷,合成出热稳定性更好的PI-聚杂硅氧烷,同时还具有较低的表面张力。随后又引入氟官能团,即选用含氟的聚杂硅氧烷与含氟的PI进行硅氢加成反应,制备交替嵌段的有机硅-PI共聚物,并通过调整原料中软硬成分的配比,对此类复合材料的力学性能、表面性能及耐热性能进行了研究^[32]。

(4) Diels-Alder加成反应

Diels-Alder反应是由共轭双烯与烯烃或炔烃发生1,4-加成生成六元环的反应,是有机化学合成反应中非常重要的碳碳键形成的手段之一。根据此反应机理,可以选择含有

双马来酰亚胺的单体及预聚物与含有亲二烯体改性的有机硅进行Diels-Alder反应,获得有机硅-PI嵌段聚合物。G. C. Tesore等^[33-34]使用含有双呋喃封端的有机硅单体与双马来酰亚胺单体及其衍生物反应,制备可溶性PI并用作耐高温涂层材料。Hao Jianjun等^[35]也做了类似的合成,并对产物的溶解性和耐热性进行了研究,结果发现,其在低极性低沸点的溶剂中也具有良好的溶解性,而且耐320℃的高温。另外,当Si-Ph基取代部分的Si-CH₃后,材料的耐热性能得到提高,苯基含量越多耐热性越好。

2 有机硅-PI材料的应用

有机硅-PI材料不仅保持了PI优良的耐热性能、耐化学药品性和耐辐照性能、介电性能、力学性能、尺寸和氧化稳定性等,还具有有机硅的一些优良特性,如抗氧化性、溶解性、耐候性、抗吸湿性等。有机硅的引入还能提高材料的韧性,降低 T_g ,加宽材料的使用温度范围,改善材料的粘接性能。这些使得有机硅-PI材料被越来越多地应用于航空航天、微电子、汽车、半导体防护、印刷线路板、气体分离的膜材料等领域。

2.1 航空航天领域的应用^[36-37]

有机硅的硅原子具有特殊的电子结构(空的d轨道),能与氧原子上的孤对电子形成共轭,使得Si-O键具有比C-C键和C-O键更大的键能,进而赋予材料耐高温、耐候性及抗原子氧性能。此外,硅原子与氧原子的电负性相差比较大, Si-O键呈现一定的离子性,当有机硅材料受到原子氧辐照和高能粒子轰击时,会与原子氧形成新的致密SiO₂交联层,牢固地附着在涂层表面,从而阻止原子氧对材料的侵蚀。因此,通过选择不同的有机硅反应单体、调整投料比,确定聚合物的结构和有机硅链段长度,可以实现对材料力学性能、电气性能及表面特性的调节,可望在外太空飞行器 and 人造卫星等航天器件上使用。

2.2 微电子绝缘防护材料^[38-40]

PI是芳杂环结构的高分子,具有突出的耐高温性、介电性和优良的抗辐射性能,因此作为功能材料,在微电子工业中,尤其在大规模和超大规模集成电路中得到了广泛应用。其可用作介电层进行层间绝缘;作为缓冲层可以减少应力;作为保护层可以减少环境尤其是射线对器件的影响等。随着微电子领域的不断发展,对PI材料的感光度、吸湿性、粘接性、介电性、热膨胀系数等都提出了新的要求。有机硅具有更优良的介电性能、耐湿性能、粘结性能和光学性能等,因此有机硅-PI复合材料作为感光 and 耐热双重功能的高分子材料,有望拓展PI在微电子领域中的应用范围,比如半导体芯片的保护、发光二极管的封装粘结、集成电路和多层印刷线路基板的层间绝缘等。

2.3 耐高温涂料及胶粘剂^[9,25,34]

由于硅氧键的键能为422.5 kJ/mol,远远大于C-C的键能(344.4 kJ/mol)和C-O的键能(351 kJ/mol),使有机硅具有良好的热稳定性,能耐200~250℃的高温;Si-O的

键长为 0.193 nm,比 C—C(0.154 nm)的长,对侧基转动的位阻小,且 Si—O—Si 的键角为 145°,比 C—C—H 及^[3-4] H—C—H(109°)的大,使得 Si—O 之间容易转动,链段非常柔顺,这使得有机硅具有较宽的使用温度范围。但是有机硅自身的强度比较差,在高温可能会引起其粘结性能的下降,限制其进一步的应用。尤其近年来,随着热风机、微波炉、多层化印刷线路板等加热部件材料的发展,对耐高温的涂层材料和耐高温结构胶的要求不断提高。与其相比,PI 是由芳香类杂环组成,具有较强的极性,呈现出良好的高温力学强度和粘结性能,然而固化条件、后处理以及小分子的脱出等问题限制了其应用范围。因此,将两种材料结合起来,恰能弥补不足,开发出的有机硅—PI 材料的高温结构胶,可望在航空航天工业和原子能工业中,用于高低温环境下铝合金、钛合金、不锈钢、陶瓷的耐高温、耐辐照等方面的粘结。

2.4 气体渗透分离膜材料^[20,41]

聚合物分离膜材料一般要求具有高的透气性能和良好的透气选择性,以及高强度、耐化学药品等特性。PI 及其衍生物因具备优良的力学性能、耐有机溶剂性、耐热性能及大的气体分离系数,被广泛地应用于各种气体(如氢/氮、氮/氧、二氧化碳/氮或甲烷等)的分离,从空气、烃类原料气及醇类中脱除水分,也可作为渗透蒸发膜及超滤膜。但是,PI 分离膜存在气体透过系数小的缺点,而聚硅氧烷具有优良的耐湿性、化学热稳定性且气体透过系数大,但缺点是气体分离系数小。因此,将有机硅与 PI 结合起来,可使双方取长补短,实现透过系数和分离系数的均衡,为开发出高性能气体分离膜奠定基础。

2.5 其它领域的应用^[42-44]

有机硅—PI 聚合物结构中既包含 PI 的刚性链段又具有有机硅的柔性链段,不仅具有塑料的加工特性,还具有橡胶的弹性、强度和形变特性等物理、力学性能。作为一种新型的高性能功能材料,用于大型电机、核电站、纺织机械、高速包装设备、气体压缩机、轿车刹车片、齿轮轴承、复印机等的高温、自润滑、密封以及耐磨零部件等。另外,在聚合物结构中引入一些特殊的光敏性基团、氟和液晶化合物等,可作为光刻胶、无源或有源波导材料、光学开关材料、透镜材料、液晶取向剂等,用于光传感器、柔性有机电致发光显示器、太阳能电池、液晶显示器等领域。

3 结语

对于材料今后的发展,需从功能性单体的选择、聚合物的结构设计、合成与控制方面入手,深入研究聚合物组分、聚集态结构与性能之间的关系,制备出耐高温、力学强度高、绝缘性能好、对环境敏感的高性能新型有机硅—PI 复合材料,以满足航空航天、微电子、电气、化工、能源技术等高新技术发展的要求。此外,还要在合成方法上进行创新,简化生产工艺,降低生产成本,实现绿色生产,减少对环境的污染。

参考文献

[1] Mathews A S, et al. *Macromol Res*, 2007, 15(2): 114—28.

[2] Ritter N, et al. *Macromolecules*, 2009, 42(21): 8017—8020.

[3] Hamciuc E, et al. *European Polymer Journal*, 2009, 45: 182—190.

[4] Tumer J S, et al. *Macromolecules*, 2000, 33: 3714—3718.

[5] Lim K T, et al. *Macromolecules*, 1999, 32: 2811—2815.

[6] Kuckertz V H. *Macromol Chem*, 1966, 98: 101—108.

[7] Igarashi K, et al. *Siloxane-modified polyimide precursor and polyimide*: US, 4520075[P]. 1985-05-28.

[8] Andre S, et al. *J Polym Sci: A: Polym Chem*, 2001, 39: 2414—2425.

[9] Mahoney C M, et al. *Macromolecules*, 2002, 35: 5256—5266.

[10] Matienzo L J, et al. *J Mater Sci*, 2007, 42: 239—251.

[11] 张营堂. *陕西理工学院学报*, 2006, 22(4): 27—32.

[12] Kim Y, et al. *Synthetic Metals*, 1997, 85(3): 1399—1400.

[13] 张明艳,等. *绝缘材料*, 2004, 5: 1—4.

[14] Zhang C H, et al. *Composites Science and Technology*, 2007, 67: 380—389.

[15] Qiu F X, et al. *Dyes and Pigments*, 2008, 77: 564—569.

[16] Goswami M G, et al. *Polymer Engineering And Science*, 2005, 45(1): 142—152.

[17] Alam S M M, et al. *Reactive & Functional Polymers*, 2007, 67: 1218—1224.

[18] Tsai M H, et al. *J Appl Polym Sci*, 2001, 81: 2500—2516.

[19] Tsai M H, et al. *Polymer*, 2001, 42: 4197—4207.

[20] 于善普,等. *功能高分子学报*, 1995, 8(3): 299—307.

[21] Cannell J W, et al. *Polyimide Containing Pendent Siloxane Group*: US, 5304627[P]. 1994-04-19.

[22] 王晓峰,等. *应用化学*, 2006, 23(5): 484—488.

[23] 胡铁喆,等. *热固性树脂*, 2006, 21(6): 21—24.

[24] Hamciuc E, et al. *European Polymer Journal*, 2009, 45: 182—190.

[25] Nova k I, et al. *European Polymer Journal*, 2009, 45: 57—69.

[26] Ku C K. *Polymer* 2007, 48: 3565—3573.

[27] Tamaki R, et al. *Chem Mater*, 2003, 15(3): 793—797.

[28] William J F J, et al. *J Appl Polym Sci*, 1970, 14: 1093—1101.

[29] Ghatge N D, et al. *J Polym Sci: Polym Chem Ed*, 1983, 21: 3055—3061.

[30] Moshinskii L Ya, et al. U.S.S.R. No. 244616, 1969.

[31] Andre S, et al. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2001, 39(14): 2414—2425.

[32] Andre S, et al. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2004, 42(1): 200—207.

[33] Tesoro G C, et al. *Ind Eng Chem Prod Res Dev*, 1986, 25(3): 444—448.

[34] Sastri G C, et al. *Siloxane-containing polyimide coatings for electronic devices*: US, 4656235[P]. 1987-04-07.

[35] Hao J J, et al. *Polymer International Polym Int*, 1999, 48: 235—243.

[36] Volksen W, et al. *J Appl Polym Sci*, 1997, 66: 199—208.

[37] 王熹,等. *化学与黏合*, 2008, 30(3): 42—45.

[38] Asakuma S, et al. *Ion beam-radiated liquid crystal orientation*

- film: JP, H08-313912[P]. 1996-11-29.
- [39] Ishikawa S, et al. Electrically conductive paste compositions with excellent heat resistance: JP, H08-120200[P]. 1996-05-14.
- [40] Yaouno H, et al. Polyimide-siloxane compositions with good compatibility with epoxy resins and forming protective layers with excellent heat and curling resistance and adhesion: JP, H07-304950[P]. 1995-11-21.
- [41] Akiyama E, et al. Makromol Chem, 1992, 193: 1 509-1 519.
- [42] Shaw J P. Flame-retardant polyamide-polyphenylene ether compositions: EP, 714951[P]. 1996-10-23.
- [43] Harada T, et al. Alignment layer material for liquid crystal display devices: EP, 708149[P]. 1996-04-24.
- [44] 林保平. 含硅聚酰亚胺及其复合薄膜的制备与性能[D]. 南京: 东南大学, 2005.

A REVIEW ON SYNTHESIS METHODS AND APPLICATION OF ORGANIC SILOXANE-POLYIMIDE MATERIALS

Zhang Baotan¹, Li Ru^{1,2}, Chen Xiuning¹, Liu Bailing^{1,2}, Wang Gongying^{1,2}

(1. Changzhou Institute of Chemistry, Changzhou 213164, China;

2. Chengdu Institute of Organic Chemistry, the Graduate School of CAS, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China)

ABSTRACT The silicone-polyimide materials was studied based on the unique structural characteristics and excellent properties of silicone and the previous work. The reason why the silicone was introduced into the polyimides structure and how to obtained the high performance composites were expatiated, the primary preparation methods and application fields of silicone-polyimide composite materials were reviewed in detail.

KEYWORDS silicone, polyimide, composite materials, synthesis, high temperature resistance

英国帝国理工学院新型可降解塑料制备成功

英国帝国理工学院日前宣布,该院科研人员利用植物纤维素分解得到的糖类聚合物,制备出能够自然降解并在降解后可作为肥料使用的新型塑料。

该研究小组花费三年多时间研发成功这项低能耗、低水耗条件下大规模生产新型塑料的方法,并将继续改进生产工艺。预计未来几年内这种新型塑料即可推向市场。

(中化网)

日本东丽公司新设碳纤维增强塑料部门

日本东丽公司已经成立一个命名为“Torayca 增强塑料”的业务部门,将负责扩大公司旗下碳纤维增强型热塑性配混料业务。新部门隶属于东丽树脂部门,将接管先前由 Torayca 和先进复合材料和树脂部门负责销售的碳纤维增强型热塑性配混料业务。

东丽公司表示,将整合旗下碳纤维相关专利技术以及聚

合物合金和聚合物改性专利技术,开发理想的碳纤维增强型热塑性配混料。

(华)

广州宇田一期年产7万t聚醚项目投产

广州宇田一期7万t/年聚醚项目顺利投产。广州宇田是由宇田化工集团投资建设,计划形成15万t/年的聚醚产能,目前已完成一期项目。一期项目投产后将成为华南地区最具影响的聚醚供应商之一,能够提供硬泡聚醚、软泡聚醚、弹性体聚醚、特种聚醚及POP聚醚等多种聚醚产品。

(工塑)

河北启动保温用闭孔LDPE标准制定

日前河北省已把《保温用高压聚乙烯闭孔泡沫塑料》地方标准制定工作交由该协会承担,标准制定工作现已全面启动。该标准涉及建筑、化工、电力、冶金、船舶、冷藏、交通运输、国防等多个专业和领域。标准制定将邀请相关生产、科研、质检和应用单位企业参编。

(工塑)

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为作好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com)网站已开设“技术转让与合作”栏目,以方便买卖双方的有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等方面。另外,为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍,人物专访等。来稿字数控制在5000字以内,可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大。可确保您发布的信息有足够的浏览量。

欢迎各有关企事业单位踊跃投稿!投稿时请加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址:济南市108信箱杂志社 邮编:250031

电话:0531-85878057 85878278 传真:0531-85947355 85878057 E-mail:epa@epa1973.com