

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.01.026

含氟聚酰亚胺工程塑料的研究进展及挑战

齐悦新¹, 韩淑军¹, 王振中¹, 任茜¹, 何志斌², 李端怡¹, 刘金刚¹

[1. 中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 地质碳储与资源低碳利用教育部工程研究中心, 北京 100083;

2. 北京大学材料科学与工程学院, 教育部高分子化学与物理重点实验室, 北京 100871]

摘要: 综述了含氟型聚酰亚胺(FPI)工程塑料的研究进展。从FPI单体结构出发, 分析了热固性FPI与热塑性FPI工程塑料的研究成果, 并探讨了全氟和多氟烷基物质(PFAS)限制令对FPI工程塑料未来发展的影响。重点介绍了基于含氟二酐[如4,4'-(六氟异亚丙基)双邻苯二甲酸二酐]和含氟二胺[如2,2'-(三氟甲基)联苯胺]的FPI材料的研究现状, 分析了这些材料潜在的工程化应用领域。同时, 阐述了FPI在高温、光学、电学及加工性能方面的优势及挑战。

关键词: 工程塑料; 含氟聚酰亚胺; 全氟和多氟烷基物质; 热塑性; 热固性

中图分类号: TM323.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)01-0179-06

Research progress and challenges of fluoro-containing polyimide engineering plastics

QI Yuexin¹, HAN Shujun¹, WANG Zhenzhong¹, REN Xi¹, HE Zhibin², LI Duanyi¹, LIU Jingang¹

[1. Engineering Research Center of Ministry of Education for Geological Carbon Storage and Low Carbon Utilization of Resources, School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. School of Material Science and Engineering, Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of Ministry of Education, Peking University, Beijing 100871, China]

Abstract : The research progress of fluorinated polyimide (FPI) engineering plastics was reviewed. Starting from the monomer structure of FPI, the research advancements of thermosetting and thermoplastic FPI engineering plastics were analyzed, and the potential effects of the perfluoro-and polyfluoroalkyl substances (PFAS) control acts on the future development of FPI engineering plastics were discussed. The current research status of FPI materials based on fluorinated dianhydrides [such as 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) bisphthalic dianhydride] and fluorinated diamines [such as 2,2'-Bis(trifluoromethyl) benzidine] was emphasized, along with an analysis of their potential engineering applications. Additionally, the advantages and challenges of FPI in terms of high temperature, optical, electrical, and processing performance were outlined.

Keywords : engineering plastics ; fluoro-containing polyimide ; per-and polyfluoroalkyl substance ; thermoplasticity ; thermoset

聚酰亚胺(PI)工程塑料因优异的耐高低温特性、耐环境稳定性及力学与电学性能等在现代工业领域中得到了广泛的应用^[1-3]。PI工程塑料按照加工特性可分为热塑性与热固性两类;按结晶特性结构可分为无定型与(半)结晶型两类;按合成工艺可分为“单体反应物原位聚合(PMR)”型等^[4];按反应原理可分为缩聚型与加成型;按成型工艺可分为模压型、注射型、挤出型、增材制造(3D打印)型、树脂传递模塑(RTM)型等^[5];按化学组成可分为均苯四甲酸二酐(PMDA)型(简称“均酐型”)、3,3',4,4'-联苯四酸二酐(sBPDA)型(简称“联苯酐型”)、2,3,3',4'-联苯四酸二酐(aBPDA)型(简称“异

构联苯酐型”)、3,3',4,4'-二苯甲酮四酸二酐(BTDA)型(简称“酮酐型”)、3,3',4,4'-二苯醚四酸二酐(ODPA)型(简称“醚酐型”)、4,4'-(六氟异亚丙基)双邻苯二甲酸二酐(6FDA)型(简称“含氟型”)等^[6];按端基不同可分为纳迪克酸酐型(简称“NA型”)、苯乙炔基苯酐封端型(简称“PETI”)等^[7]。

在各种类型的PI工程塑料中,含氟型PI因其独有的耐高温及高温氧化稳定性成为该系列材料家族中的佼佼者,在航空、航天等特种领域以及光电子等民用高技术领域中均得到广泛的关注^[8-10]。表1给出了常见含氟型PI工程塑料的种类及典型化学结构^[11-16]。氟化使PI材料在光学性能、介电性

基金项目: 深圳市科技计划项目(技术攻关重点项目)(JSGG20210629144539012)

通信作者: 刘金刚, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事微电子与光电子器件用聚酰亚胺功能材料的研究

收稿日期: 2024-10-28

引用格式: 齐悦新, 韩淑军, 王振中, 等. 含氟聚酰亚胺工程塑料的研究进展及挑战[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(1): 179-184.

QI Yuexin, HAN Shujun, WANG Zhenzhong, et al. Research progress and challenges of fluoro-containing polyimide engineering plastics[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(1): 179-184.

能以及加工性能等方面得到提升,得到了众多研究人员的青睐。一般而言,氟化会实现如下几个方面的功能^[17-20]。(1)表面特性与吸湿率的改变。氟化可降低PI工程塑料的表面自由能,提高其疏水性,降低吸湿率。(2)电性能的改变。氟化可降低PI工程塑料的介电常数,尤其是在高频环境下。(3)光学性能的改变。氟化可降低PI工程塑料在可见光区以及红外波段的吸收,从而提高其光学透明性,并降低雾度。此外,PI材料分子结构中的C—H键被C—F键取代后,红外通讯波段(1.3 μm 与1.55 μm)的吸收会显著降低。氟化还可降低PI工程塑料材料的折射率。(4)加工性能的改变。一般而言,氟化可改善PI树脂在有机溶剂中的溶解性,进而赋予其工程塑料良好的加工性能。图1对比了含氟PI(FPI)工程塑

料 Avimid®(FPI-1,见表1)与常规PI工程塑料的特性。可以看出,氟化可赋予FPI工程塑料良好的溶解性能。优良的综合性能使得FPI工程塑料材料近年来得到了快速的发展,已经成为特种工程塑料家族中最为重要的成员之一。

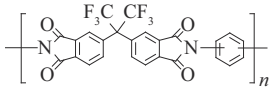
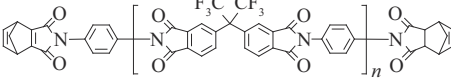
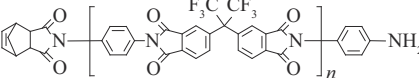
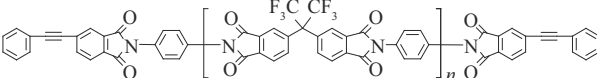
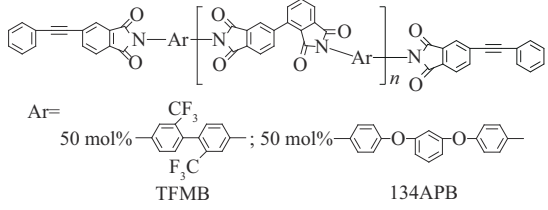
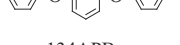
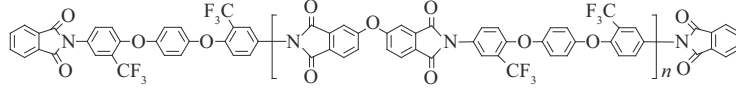
LARC-TPI™ (NASA)	AURUM® (Mitsui Chemical)	Ultem® (Sabic)
	Insoluble Melttable	Soluble Melttable
	Insoluble Unmelted	Soluble Unmelted
VespeI® (DuPont)		Avimid® (DuPont)

图1 FPI工程塑料的加工特性

Fig. 1 Processing characters of FPI engineering plastics

表1 典型FPI工程塑料及其化学结构

Tab. 1 Typical FPI engineering plastics and their chemical structures

Index	Trade name	Typical chemical structure and applications	References
FPI-1	Avimid® N		[11]
FPI-2	PMR-II		[12]
FPI-3	AFR700B		[13]
FPI-4	AFR-PEPA-N		[14]
FPI-5	PETI-375	 Ar= 50 mol%  ; 50 mol% 	[15]
FPI-6	KHTPI-2500		[16]

近期,国际上含氟聚合物领域中出现了一个动向,即全氟和多氟烷基物质(PFAS)限制令^[21]。鉴于多年来对PFAS物质在危害人体健康和环境方面的研究,欧洲化学品管理局(ECHA),经济合作与发展组织(OECD)、美国环境保护局(EPA)等机构开始颁布关于限制使用PFAS的提案,预计2025年将开始实施^[22]。目前主流的ECHA/OECD对PFAS的定义是“任何含有至少一个—CF₃或—CF₂—碳原子的物质(该碳原子上无H与卤素原子)”。FPI工程塑料通常是采用含氟二酐,如6FDA(FPI-1~FPI-4,表1)或含氟二胺,如2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(TFMB)(FPI-5,表1)、1,4-双[4-氨基-2-三氟甲基]苯氧基]苯(6FAPB)(FPI-6,表1)等与其它类型单体聚合而制备的。按照目前PFAS的定义,FPI工程塑料应用

中最为常见的6FDA二酐以及TFMB等二胺单体会受到不同程度的限制。笔者简要综述了PFAS限制令背景下FPI工程塑料的研究与开发现状,并对其未来发展趋势进行了展望。

1 FPI工程塑料的研究与开发现状

FPI类工程塑料主要是针对常规PI工程塑料存在耐热及热氧化稳定性相对较差、吸湿率偏高、介电性能不稳定等性能缺陷而设计开发的,因此FPI工程塑料的应用领域主要集中在航空、航天、电子等特殊应用领域^[23]。按照结构组成不同,FPI工程塑料可粗略地分为基于含氟二酐以及含氟二胺的两类材料。

1.1 含氟二酐的FPI工程塑料

目前在FPI工程塑料中应用最为广泛的含氟二酐单体主要是6FDA。热固性FPI工程塑料方面,20世纪70年代,美国NASA的Garcia等^[24]成功开发了PMR型树脂,极大地拓展了热固性PI工程塑料的应用领域。其中的PMR-II(FPI-2,表1)型材料主要由6FDA的酯化物(6FDE)与对苯二胺(PDA)聚合,以纳迪克酸酐(NA)为封端剂制备而成,其长期耐热温度可达371℃,较第一代PMR-15(BTDA)的316℃有了大幅提升,其合成工艺如图2a所示。为了进一步改善PMR树脂的加工性能并提升其耐热氧化稳定性,通过调整NA封端剂的物质的量,美国空军的研究人员进一步开发出了AFR700B(FPI-3,表1)型工程塑料^[25],合成路线如图2b所示。AFR700B树脂固化物的玻璃化转变温度(T_g)超过了400℃,成功应用于F-117A隐形战斗机机身的机翼后缘结构中。但后期应用中显示,AFR700B的耐热氧化稳定性虽然较好,但其耐水解稳定性却相对较差。通过调整单体与封端剂的物质的量之比以及设计分子量,研究人员还成功开发了AFR700A,PMR-II-30等工程塑料,具体情况见表2。

针对AFR700B型FPI工程塑料的性能缺陷,美国空军研究实验室的研究人员开发了基于苯乙炔基苯酐(PEPA)封端的FPI型热固性工程塑料AFR-PEPA-N(AFR700C,FPI-4,表1)^[26-27],合成路线如图2c所示。与AFR700B相比,AFR-PEPA-N显示出了优良的耐水解特性,经湿热老化后,干态 T_g 仅下降3%~5%,而AFR700B体系的降幅超过20%。此外,AFR-PEPA-N树脂体系的 T_g 高达435~455℃,且表现出了良好的力学性能和低熔体黏度特性,可采用树脂传递模塑(RTM)工艺成型复杂部件。

除了上述热固性FPI工程塑料外,杜邦公司还开发了耐高温热塑性FPI工程塑料Avimid® N(FPI-1,表1)^[28],合成工艺如图3所示。该材料由6FDA的前驱体四酸化合物4,4'-(六氟异丙基)双邻苯二甲酸二酐(6FTA),95%的PDA以及5%的间苯二胺(m-PDA)共聚制得。该材料的 T_g 为352℃,在371℃氮气或空气环境中老化100h后仍能保持较高的初始性能。Avimid® N纯树脂具有良好的韧性和优异的抗高温氧化稳定性,其层压板的抗微裂纹能力显著优于热固性的PMR-15体系,优良的综合性能使其模压件在喷气式发动机结构中具有较好的应用前景。目前该材料在实际应用中存在的问题主要是挥发物含量高、溶剂难以去除完全以及熔体流动性欠佳。

表2 不同PMR型PI材料的配方

Tab. 2 Formulations of different PMR PI resins

Category	Molar ratio of monomers	Designed molecular weight/(g·mol ⁻¹)	Aliphatic component content/%
AFR700A	6FDE:PDA:NE (7:7:1)	3 800	2.42
AFR700B	6FDE:PDA:NE (8:9:1)	4 400	2.10
PMR-II-30	6FDE:PDA:NE (5:6:2)	3 000	6.13
PMR-15	BTDE:MDA:NE (2.1:3.1:2)	1 500	12.2

Note: BTDE is ester of BTDA and methanol.

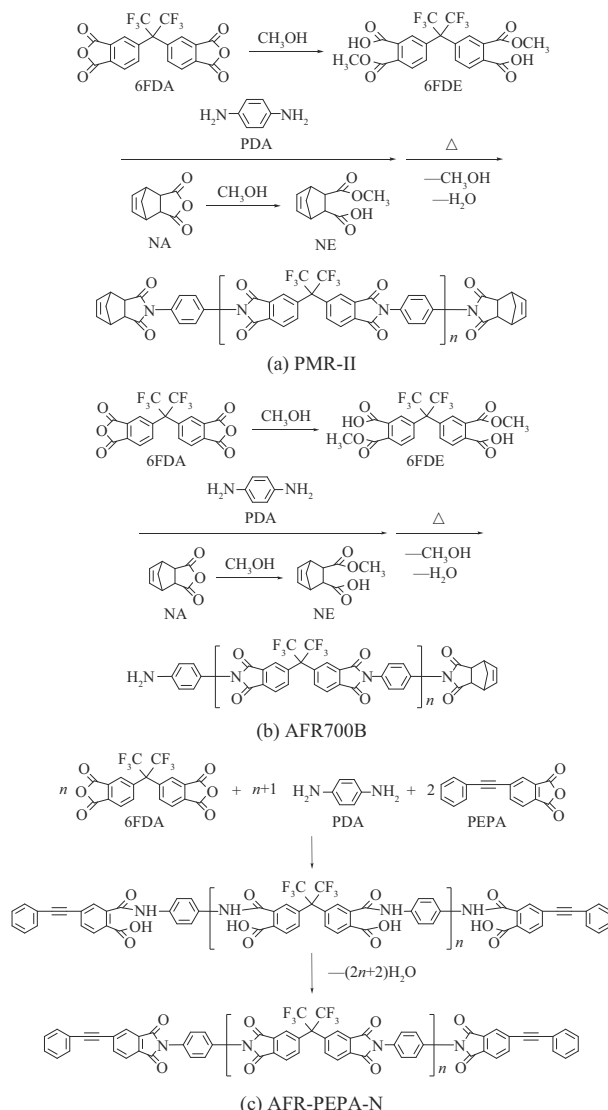


图2 基于6FDA的FPI热固性工程塑料的合成。

Fig. 2 Synthesis of thermosetting FPI engineering plastics based on 6FDA.

1.2 含氟二胺的FPI工程塑料

除了采用含氟芳香族二酐制备FPI工程塑料外,含氟芳香族二胺单体也被广泛地应用于FPI工程塑料的研制与开发。其中最为著名的是美国NASA朗利研究中心(LaRC)开发的PETI-375型材料(FPI-5,表1),其合成路线如图4所示^[29]。苯乙炔基封端PI(PEPI)是美国NASA的LaRC的科研人员于20世纪90年代末开发的一类针对RTM成型工艺的

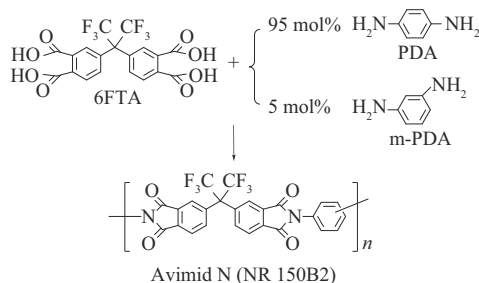


图3 基于6FTA的FPI热塑性工程塑料的合成

Fig. 3 Synthesis of thermoplastic FPI engineering plastics based on 6FTA

热固性PI工程塑料。这类材料较传统的NA酸酐、乙炔基苯酞等封端的热固性PI相比具有更宽的加工窗口,可满足纤维浸渍的应用需求。根据 T_g 的不同,PETI类树脂可分为PETI-5 (T_g : 270 °C), PETI-298 (T_g : 298 °C), PETI-330 (T_g : 330 °C)以及PETI-375 (T_g : 375 °C)等多种类型。其中,PETI-375由aBPDA与两种二胺单体[含氟二胺TFMB、常规芳香族二胺1,3-双(4-氨基苯氧基)苯],以及PEPA封端剂在N-甲基吡咯烷酮(NMP)中聚合制备而成。aBPDA的异构化结构赋予了PETI-375树脂体系良好的工艺性能和高 T_g 特征,而TFMB的引入赋予了该树脂优良的耐高温氧化稳定性。因此,PETI-375树脂在航空、航天、机械制造等领域具有良好的应用前景。近期,Hong等^[30]同时采用含氟单体6FDA与TFMB制备了一类FPI型PETI树脂, T_g 达到了438 °C。Wu等^[31]使用BPADA,TFMB与6FDA和CBDA进行共缩聚,该材料在维持优秀热稳定性(T_g : 217~242 °C)的同时,还具备可观的透光率(T_{450} : 66%~77%)。

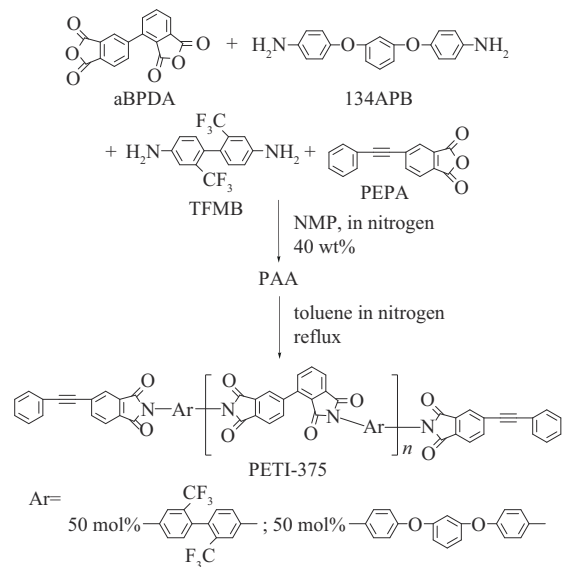


图4 基于TFMB的FPI热固性工程塑料的合成

Fig. 4 Synthesis of thermosetting FPI engineering plastics based on TFMB

除了热固性FPI工程塑料外,含氟二胺也广泛应用于热塑性FPI工程塑料的开发中。Yang等^[16]采用ODPA与1,4-双[(4-氨基-2-三氟甲基)苯氧基]苯(6FAPB)在NMP中高温聚合,以苯酞(PA)为封端剂,制备了KHTPI-2500型热塑性FPI工程塑料(FPI-6,表1),其制备路线如图5所示。该TPI材料具有良好的熔体流动性,在360 °C时的熔体黏度低至2 300 Pa·s,熔体流动速率为10.1 g/10 min (360 °C)。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的浅色薄壁件。

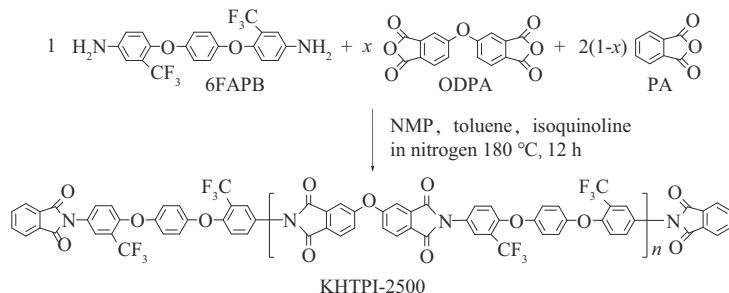


图5 基于6FAPB的FPI热塑性工程塑料的合成

Fig. 5 Synthesis of thermoplastic FPI engineering plastics based on 6FAPB

Zhi等^[32]报道了基于脂环二酐单体,氢化联苯四酸二酐(HBPDA)与含氟芳香族二胺单体2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷(BDAF)的半脂环浅色透明热塑性FPI工程塑料PI(HBPDA-BDAF),合成路线如图6所示。结果表明,该系列树脂具有良好的熔融加工特性。采用模压工艺制备的FPI板材具有较浅的外观以及良好的透明性。此外,该模压件具有良好的力学性能,可采用切削、钻孔等工艺进行二次加工。该材料还具有良好的耐热稳定性(T_g : 220 °C)、低介电常数(2.56, 1 MHz)和低介电损耗(0.008, 1 MHz)等特性。近期,Qi等^[33]采用BDAF与氢化均苯四甲酸二酐(HPMDA)

制备了FPI型热塑性工程塑料。与HBPDA-BDAF相比,制备的PI(HPMDA-BDAF)工程塑料表现出了更优的耐热稳定性(T_g : 273~274 °C)。

2 含氟聚酰亚胺工程塑料发展面临的挑战

如上所述,近年来国际上关于对PFAS物质限制使用的呼声此起彼伏。PFAS物质中除了全氟辛酸(PFOA)、全氟辛烷磺酸(PFOS)等小分子化合物外,也包括诸如聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVDF)、FPI等在内的高分子化合物^[34]。由于C—F键优良的综合特性(键能高、电负性高、摩尔极化率低、摩尔折射率低、疏水性好等),氟化往往可以为聚合物

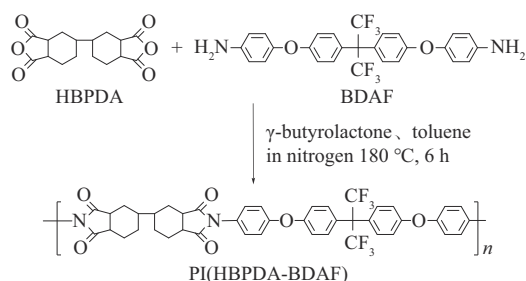


图6 基于BDAF的FPI热塑性工程塑料的合成

Fig. 6 Synthesis of thermoplastic FPI engineering plastics based on BDAF

材料带来很多独特的性质。但氟化后的含氟制品,尤其是含PFAS类化合物的制品具有较高的环境持久性,其中一些种类具有生物蓄积性和毒性,对水环境、土壤乃至人类健康会产生深远的影响。德国默克集团北美业务公司EMD Electronics公司的Dammel等^[35]综述了半导体光刻领域用PFAS的状况。常见的半导体光刻领域用含氟化学品,包括三氟甲磺酸、全氟丁烷磺酸、含氟光敏聚酰亚胺(PSPI)、含氟光敏聚苯并噁唑(PSPBO)等均被列为PFAS类物质。

FPI工程塑料在国防现代化建设以及民用高技术领域中均具有广泛的应用前景。目前来看,应用于国防领域的FPI工程塑料短期之内不会受到PFAS限制令的影响,但应用于民用高技术领域中的FPI工程塑料,如5G基站建设用低介电工程塑料、智能手机的低介电型天线组件以及各种红外传输的智能模块等的应用可能会受到PFAS限制令的波及。目前,含有PFAS的材料有许多用途都没有已知的替代品。而且,即使替代物质被开发出来,也要进行严苛的工艺验证,最后才能进入批量生产阶段,进而成为一种可行的替代物质。在某些情况下,经过多年的研究,可能会发现不含PFAS的替代品无法提供所需的化学功能。即便如此,民用领域中的FPI型工程塑料的替代材料开发工作也应得到学术界与工业界的密切关注。

3 结语

FPI工程塑料一般兼具PI材料与氟塑料的优良综合特性,因此经过多年的发展目前已经成为特种工程塑料家族中的重要的一员。不仅在航空、航天、武器制造等特殊领域对FPI工程塑料提出了越来越广泛的应用需求,众多民用高技术领域,如通讯、光电、能源等也越来越多地采用FPI工程塑料制造其关键部件。FPI工程塑料未来的发展趋势主要集中在如下几个方面。(1)结构、功能一体化。氟化一般可赋予PI工程塑料良好的耐热氧化稳定性、高绝缘、低介电、低吸湿率等功能特性,未来如何通过分子结构设计赋予FPI工程塑料更加独特的功能,以及如何通过组成设计来制备有机-无机复合型FPI工程塑料是一项重要的研究课题。(2)低成本化。制备FPI工程塑料的含氟类单体往往具有较高的价格,如何优化含氟单体的合成与纯化工艺,提高其产率和纯度是降低FPI工程塑料整体成本的重要研究课题。(3)环境友好。虽

然目前PFAS限制令尚未对FPI工程塑料产生冲击,但未雨绸缪,尤其是对于民用领域的FPI工程塑料而言,寻求PFAS-free的解决方案宜早日提上日程。

参考文献

- [1] ZHANG S, et al. ACS Applied Material and Interfaces, 2023, 15 (31):37 893–37 902.
- [2] MA C, et al. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2024, 181. DOI:10.1016/j.jaap.2024.106575.
- [3] JI S, et al. Polymers, 2018, 10(2). DOI:10.3390/polym10020173.
- [4] CAKIR M, et al. Polymer Composites, 2022, 43(2):827–847.
- [5] JIANG S, et al. Chinese Journal of Aeronautics, 2023, 36(3): 393–405.
- [6] SCOLA D A, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1994, 52 (3):421–429.
- [7] YIM D, et al. Fibers and Polymers, 2020, 21:2 907–2 914.
- [8] PENG L, et al. Polymers and Polymer Composites, 2023, 31. DOI: 10.1177/09673911231213357.
- [9] 陈安华,等.工程塑料应用, 2023, 51(7):123–128.
CHEN Anhua, et al. Engineering Plastics Application. 2023, 51(7): 123–128.
- [10] JIA J, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2024, 141(27). DOI:10.1002/app.55588.
- [11] XU Z, et al. Journal of Polymer Science, 2021, 59(11):943–962.
- [12] ZHANG H Y, et al. Polymers, 2022, 14(5). DOI: 10.3390/polym14050965.
- [13] XIANG Y, et al. High Performance Polymers, 2023, 35(6): 627–635.
- [14] Li Y, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101(6): 4 446–4 453.
- [15] KEJIAN W, et al. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2026, 25(4):361–377.
- [16] YANG H, et al. Novel thermoplastic polyimide composite materials[M]. Intech:Croatia, 2012: 1–10.
- [17] TAPASWI P K, et al. Journal Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2015, 53:479–488.
- [18] HOUGHAM G, et al. Macromolecules, 1994, 27:3 642–3 649.
- [19] YEO H, et al. Polymer, 2015, 76:280–286.
- [20] WU X, et al. Journal Applied Polymer Science, 2022, 139(16). DOI:10.1002/app.51972.
- [21] DALMIJN J, et al. Environmental Science: Processes Impacts, 2024, 26:269–287.
- [22] GLUGE J, et al. Environmental Science:Processes Impacts, 2020, 22:2 345–2 373.
- [23] BRUMA M B, et al. JMS-Rev Macromol Chem Phys, 1996, 36(1): 119–159.

- [24] GARCIA D, et al. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 1987, 25(11):2 275–2 282.
- [25] TILEY J S, et al. AM&P Technical Articles, 2017, 175(2):24–27.
- [26] LI Y, et al. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2006, 85 (1):125–129.
- [27] LI Y, et al. Macromolecular Materials and Engineering, 2007, 292: 78–84.
- [28] SIMONE C D, et al. Journal of Fluorine Chemistry, 2019, 224: 100–112.
- [29] CHUANG K C. Low melt viscosity imide resins for resin transfer molding[M]. CRC Press:Boca Raton, 2011.
- [30] HONG W, et al. Polymers, 2021, 13. DOI: 10.3390/polym13060903.
- [31] WU G J, et al. European Polymer Journal, 2023, 184. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111798.
- [32] ZHI X X, et al. Express Polymer Letters, 2021, 15(11): 1 051–1 062.
- [33] QI Y, et al. Journal of Polymer Research, 2024, 31. DOI:10.1007/s10965-024-03934-4.
- [34] 李端怡, 等. 精细与专用化学品, 2024, 32(6):11–22, 30. LI Duanyi, et al. Fine and Specialty Chemicals, 2024, 32(6): 11–22, 30.
- [35] DAMMEL R R, et al. Proceedings of SPIE, 2024. DOI:10.1117/12.3010996.