

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.01.009

两步法制备热塑性聚酰亚胺

叶淑娴^{1,2}, 杨硕^{1,2,3}, 曹民^{1,2}, 陈小铃^{1,2}, 文联磊^{1,2}, 龙健宇^{1,2}, 王丰^{1,2,3}, 姜苏俊^{1,2,3}, 杨汇鑫³

(1. 金发科技股份有限公司, 广州 510663; 2. 广东省特种工程塑料企业重点实验室, 广州 510663;

3. 珠海万通特种工程塑料有限公司, 广东珠海 519050)

摘要: 为了更好地研究热塑性聚酰亚胺(TPI)的反应过程及过程中发生的副反应, 采用传统的两步法制备 Ultem® 结构 TPI 树脂。第一步反应为合成聚酰胺酸(PAA), 研究了不同反应温度、反应时间、反应浓度、封端剂含量对 PAA 合成的影响, 发现反应温度越低, 制备的 PAA 相对黏度(η_r)越大, 其中 20 °C 是比较适宜的制备温度和储存温度; 比较了 PAA 储存 24 h 后 η_r 的变化, 发现 η_r 越小的 PAA 溶液储存后的 η_r 变化越小。第二步为热亚胺化合成 TPI, 比较了直接高温、两步升温 and 程序升温热亚胺化制备 TPI 的方法, 发现只有程序升温热亚胺化法才能制备出颜色较浅且无交联结构的 TPI 树脂。通过合成不同 η_r 的 PAA 溶液并进行程序升温热亚胺化, 发现 PAA 与亚胺化后的 TPI 树脂的 η_r 基本一致。对 TPI 树脂结构和性能进行表征, 发现其核磁结构和红外结构完全与 Ultem® 结构树脂一致; TPI 的玻璃化转变温度为 220 °C, 与 Ultem® 相差 1 °C; 热稳定性基本与 Ultem® 结构一致, 失重 5% 时的温度($T_{d5\%}$)为 523 °C, 比存在交联结构的 TPI 树脂($T_{d5\%}=473$ °C)的热稳定性高。

关键词: 聚酰胺酸; 热塑性聚酰亚胺; 热亚胺化; 相对黏度; 储存

中图分类号: O633.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)01-0057-08

Thermoplastic polyimide prepared by two-stepped method

YE Shuxian^{1,2}, YANG Shuo^{1,2,3}, CAO Min^{1,2}, CHEN Xiaoling^{1,2}, WEN Lianlei^{1,2}, LONG Jianyu^{1,2}, WANG Feng^{1,2,3},

JIANG Sujun^{1,2,3}, YANG Huixin³

(1. Kingfa Science & Technology Co., Ltd., Guangzhou 510663, China; 2. Guangdong Province Special Engineering Plastics Enterprise Key Laboratory, Guangzhou 510663, China; 3. Zhuhai Vanteque Specialty Engineering Plastics Co., Ltd., Zhuhai 519050, China)

Abstract : In order to study the reaction process of thermoplastic polyimide (TPI) and the side reactions, the same TPI structure as Ultem® resin was prepared by traditional two-step method. In the synthesis of polyamide acid (PAA) in the first step, the different conditions of temperature, time, concentration and end agent content were studied, as well as the relative viscosity (η_r) change of PAA after being stored for 24 h. The results show that the lower the reaction temperature, the greater the η_r of the prepared PAA, and 20 °C is the appropriate preparation temperature and storage temperature. In the second step of TPI synthesis by thermal imidization, three methods of thermal imidization were compared, such as direct high temperature method, two-stepped heating, and programmed temperature. The TPI resin prepared by thermal imidization via programmed temperature was light-colored and not cross-linked. The PAA with different η_r were synthesized and their η_r changed little before and after imidization. The structures and properties of TPI resin were characterized, and it is found that the nuclear magnetic resonance structure and infrared structure of TPI resin are completely consistent with Ultem® structure. The glass transition temperature of TPI is 220 °C, which is 1 °C different from that of Ultem®. The thermal stability is basically the same as that of Ultem® structure, with the temperature at 5% weight loss ($T_{d5\%}$) of 523 °C, which is higher than that of TPI resin with cross-linked structure ($T_{d5\%}=473$ °C).

Keywords : polyamide acid ; thermoplastic polyimide ; thermal imidization ; relative viscosity ; storage

基金项目: 广东省科技计划专项(2023B1212070027)

通信作者: 杨硕, 博士, 高级工程师, 研究方向为高温尼龙及聚酰亚胺的聚合和改性

收稿日期: 2024-11-10

引用格式: 叶淑娴, 杨硕, 曹民, 等. 两步法制备热塑性聚酰亚胺[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(1): 57-64.

YE Shuxian, YANG Shuo, CAO Min, et al. Thermoplastic polyimide prepared by two-stepped method[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(1): 57-64.

Ultem®结构树脂^[1]是全球使用量最高的热塑性聚酰亚胺(TPI)树脂之一,具有良好的加工成型性,被广泛用于电子电气、汽车等领域^[2-4]。学术界通过不断改变单体的结构和比例,制备了不同结构的TPI树脂,以满足性能和加工的要求^[5-8]。Sabic是全球唯一供应Ultem®结构TPI的生产商,年产能大于2.5万t。目前报道的TPI树脂制备方法有两步法^[9-11]、一步法^[12-17]和亲核取代法^[18]等。两步法是合成聚酰亚胺领域最通用的办法,理论上所有的聚酰亚胺材料(包括热固性和热塑性)都能用该方法合成,而且可以直接得到薄膜^[19-20]、纤维^[21]等制品。两步法根据反应的过程分为第一步反应[二胺和二酐反应得到聚酰胺酸(PAA)]和第二步反应(PAA亚胺化脱水成环得到TPI)。两步法把合成TPI的过程详细划分,所以研究两步法有助于了解合成TPI所涉及反应,加深对反应机理、副反应的理解,以便后续调控TPI的结构和性能。

笔者采用两步法合成Ultem®结构的TPI树脂,研究了PAA的制备、储存以及热亚胺化过程,并对性能进行研究。由于PAA溶液在储存过程中容易水解从而导致相对黏度(η_r)下降,因此需要低温储存(5~10℃)。基于此,笔者研究了PAA储存时 η_r 的变化跟初始PAA η_r 的关系,以及 η_r 较低的PAA储存时的情况等。目前文献报道的两步法基本都是采用程序升温^[9-11],笔者首次对比了直接高温、两步升温 and 程序升温方法对TPI树脂颜色、结构的影响,证明不合适的热亚胺化程序(甚至是程序升温)容易导致TPI树脂变黄并发生交联,同时阐明了变黄及交联的机理。

1 实验部分

1.1 主要原材料

双酚 A 型二醚二酐(BPADA)、间苯二胺(m-PDA):纯度>99.5%,天津众泰新材料有限公司;

邻苯二甲酸酐(PA)、异喹啉:纯度99%,北京百灵威科技有限公司;

N,N-二甲基乙酰胺(DMAc):纯度99.8%,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

Ultem® 1000:沙特基础工业公司。

1.2 主要仪器及设备

乌氏黏度计:NWC-4,上海思尔达科学仪器有限公司;

热重(TG)分析仪:NETZSCH-TG 209 F3,德国

Netzsch公司;

差示扫描量热(DSC)仪:PE-DSC7,美国PE公司;

衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR FTIR)仪:Tensor 27,德国Bruker公司;

核磁共振波谱(NMR)仪:AVANCE III 600,德国Bruker公司。

1.3 TPI 的制备

以二胺:二酐:PA投料物质的量比为100:99.5:1,反应物固含量15%为例:将1.500 g m-PDA, 7.184 g BPADA, 205 mg PA 和 8 mg 异喹啉加入到100 mL的三颈烧瓶中,通入氮气进行保护,在氮气保护下加入49.323 g DMAc,然后进行机械搅拌,将三颈瓶置于20℃的水浴中反应4 h得到PAA溶液,然后将PAA溶液涂在玻璃板上,最后通过程序热亚胺化脱水成环得到最终产物TPI(热亚胺化程序为100℃-120℃-140℃-180℃-220℃-260℃各1 h)。TPI合成过程如图1所示。

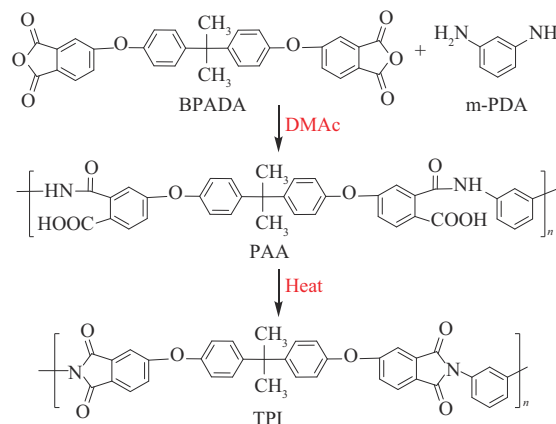


图1 两步法合成TPI示意图

Fig. 1 Schematic diagram of TPI synthesis by two-step

1.4 性能测试

NMR测试:采用NMR仪进行核磁共振氢谱(¹H NMR)、核磁共振碳谱(¹³C NMR)和异核单量子关系(HSQC)测试,溶剂为氘代氯仿。¹H NMR测试样品质量为10 mg, ¹³C NMR和HSQC测试样品质量为30 mg。

η_r 测试:取0.125 g TPI样品溶于间甲酚中,定容至25 mL,即样品质量浓度为0.5 g/dL,然后在(25±0.01)℃条件下测试 η_r 。PAA的测试方法与上述方法基本一致,不同之处在于所用溶剂为DMAc,对于固含量不同的PAA溶液,定容后保持样品质量浓度为0.5 g/dL。

DSC测试:按照ISO 11357-1:2016/ISO 11357-2:

2013称量8~12 mg样品进行测试,测试温度范围为50~250 °C,升温/降温速率均为20 °C/min,保温2 min。玻璃化转变温度(T_g)取第二次升温测试结果。

TG测试:称取10 mg样品在氮气氛围下,以10 °C/min的升温速率从50 °C升至800 °C。

FTIR测试:采用ATR FTIR的反射模式进行测试。

2 结果与讨论

2.1 PAA的合成

合成PAA的反应式如图2所示,并对PAA的合成过程进行研究,研究 η_r 随反应时间、反应温度、封端剂含量和反应物固含量的变化规律,结果如图3所示。以15%的投料固含量优化反应时间和反应温度,如图3a所示,当在未加入PA作封端剂、二胺和二酸酐等物质的量比、30 °C下进行反应时,体系的 η_r 在反应前两个小时内快速增大,然后增速变缓,直至4~6 h趋近于平衡。而将PA占二胺的物质的量分数(后文均简称为PA物质的量分数)从0%提高为1%时,在30 °C下进行反应,反应4 h就到达了反应终点(图3b)。

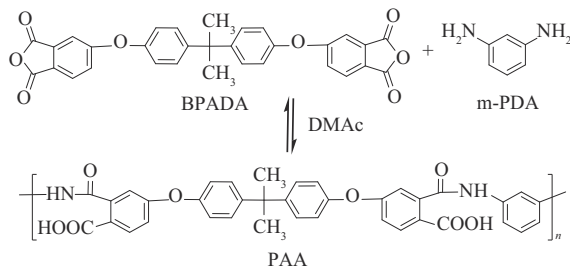


图2 合成PAA的反应式

Fig. 2 Reaction equation of PAA synthesis

η_r 随反应温度变化的结果如图3b所示,比较不同温度下到达反应终点时PAA的 η_r ,可以得到以下规律:合成PAA时,反应温度越低,到达反应平衡(反应终点)所需的时间越长,且反应终点PAA的 η_r 越大。原因可解释如下:根据公式 $\bar{X}_n = \sqrt{K} + 1(\bar{X}_n$ 为平均聚合度, K 为平衡常数),缩聚反应在与外界完全无传质过程的所谓“密闭反应器”中进行时,对于放热反应,反应温度越高,平衡常数 K 越小,则平均聚合度 $\bar{X}_n$ 越低;在同一温度下反应时 K 不变,单体起始浓度越高, $\bar{X}_n$ 越高。 $\bar{X}_n$ 越高,代表PAA的分子量越高,即表现为 η_r 越大。所以为了保证反应速率和PAA的分子量适中,选择在20 °C下合成PAA比较合适。

η_r 随封端剂PA含量的变化结果如图3c所示,由图3c可见,随着PA的含量增加,所得PAA的 η_r 不断降低。

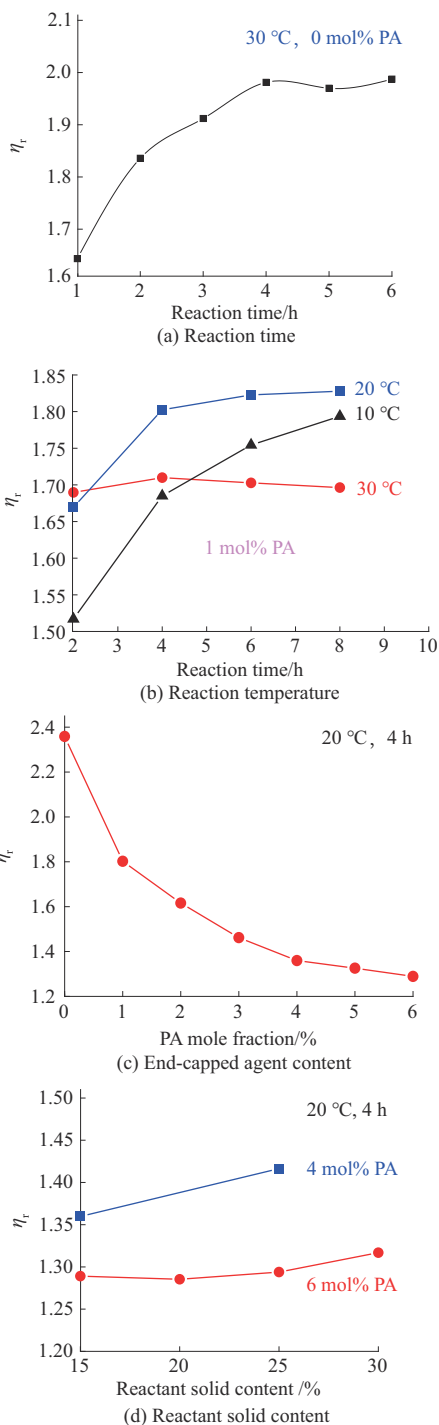


图3 η_r 随反应时间、反应温度、封端剂含量和反应物固含量的变化

Fig. 3 Changes of η_r with reaction time, reaction temperature, end-capped agent content, and reactant solid content

而增加反应物的固含量,能稍微提高PAA的 η_r (图3d)。

制备不同封端类型PAA的 η_r 测试结果见表1。比较反应1和2的测试结果可知,维持二酐和二胺的物质的量比不变(97:100),不加封端剂PA(反应2)合成的PAA的 η_r 比加入物质的量分数6%PA(反

应 1) 的大,说明 PA 的存在会降低 PAA 的 η_r 。反应 3 的二酐和二胺的物质的量之比为 100:97 (与反应 2 相反),所得 PAA 的 η_r 与反应 2 接近。总体来说,反应 1 的 η_r 最低,这可能是因为虽然控制二胺和二酐的物质的量比能调控 PAA 的 η_r ,但加入 PA 作为封端剂后能更有效降低 PAA 的 η_r 。反应 1~3 所得不同封端类型的 PAA 如图 4 所示,分别为 PA 非活性末端、氨基末端和酸酐末端。

表 1 不同封端剂类型 PAA 的 η_r 测试结果

Tab. 1 η_r test results of PAA with different end-capped types

Entry	PA mole fraction/%	$n_{\text{Diamine}}:n_{\text{Dianhydride}}:n_{\text{PA}}$	Concentration	η_r
1(PA-capped)	6	100:97:6	15	1.284
2(m-PDA-capped)	0	100:97:0	15	1.354
3(BPADA-capped)	0	97:100:0	15	1.336

Note: n means amount of substance.

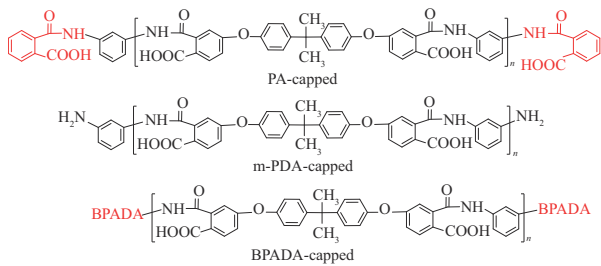


图 4 不同封端类型的 PAA

Fig. 4 PAA with different end-capped types

2.2 PAA 溶液的储存

对于两步法制备 TPI,确保 PAA 溶液在储存过程中 η_r 不发生大幅度变化是非常重要的。为了让 PAA 溶液能保持稳定,需要达到反应平衡和水解平衡,如图 5 所示。 K_1 为二酐和二胺反应生成 PAA 的反应平衡常数, K_2 为 PAA 与水反应生成羧酸和胺的水解平衡常数,在温度一定的情况下, K_1 和 K_2 为定值。PAA 在储存过程中 η_r 降低主要是由于受到水解的影响,可见二酐和二胺的反应速率 k_1 比 PAA 的

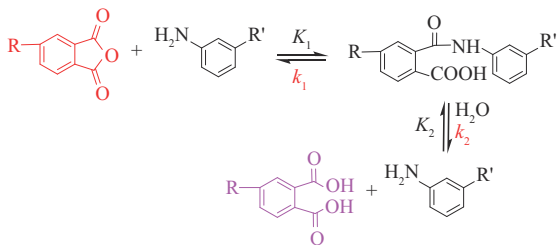


图 5 合成 PAA 时的反应平衡和水解平衡

Fig. 5 Reaction equilibrium and hydrolysis equilibrium in synthesis of PAA

水解速率 k_2 大,说明达到反应平衡的时间比达到水解平衡的时间更短。

反应终点的时候,PAA 达到了反应平衡,为了避免 PAA 在不同温度下需要建立新的反应平衡,直接在反应温度下进行 PAA 溶液储存。通过分别加入物质的量分数分别为 1%,3% 和 5% 的 PA 作封端剂,得到初始 η_r 不同的 PAA 溶液,然后直接进行储存,PAA 溶液的 η_r 均呈现先降低然后达到平衡的趋势(图 6)。不同 η_r 的 PAA 溶液随储存时间增加的 η_r 变化对比值见表 2, η_r 的降幅分别为 2%,1% 和 0.3%,说明 η_r 越小的 PAA 溶液样品进行储存时, η_r 随储存时间的变化越小。

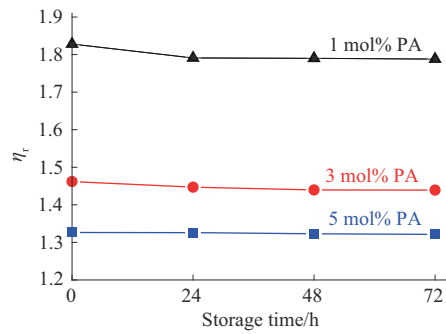


图 6 不同 PAA 溶液的 η_r 随储存时间的变化(固含量 15%,20 °C)

Fig. 6 Change of η_r of different PAA solutions with storage time (solid content 15%,20 °C)

表 2 不同初始 η_r 的 PAA 溶液随储存时间变化的 η_r 对比(20 °C 储存)

Tab. 2 Comparison of η_r of PAA solutions with different initial η_r over storage time (stored at 20 °C)

Mole fraction of PA in PAA	η_r (0 h)	η_r (24 h)	η_r (48 h)	η_r (72 h)	$\Delta\eta_r$ after 24 h/%
1%	1.828	1.791	1.790	1.788	-2
3%	1.462	1.447	1.440	1.439	-1
5%	1.326	1.325	1.323	1.321	-0.3

总之,PAA 溶液要维持稳定就需要达到反应平衡和水解平衡,所以储存温度可以适当比合成温度低一点,来保证刚合成的 PAA 与储存后的 PAA 的 η_r 基本一致。并且 η_r 越小的 PAA,储存前后的 η_r 变化越小。

2.3 热亚胺化制备 TPI

PAA 经过热亚胺化脱水就能制得 TPI 树脂,如图 7 所示,研究了直接高温热亚胺化、两步升温热亚胺化和程序升温热亚胺化对 TPI 性能的影响,结果见表 3。由表 3 可见,直接高温热亚胺化会导致 TPI 交联严重且树脂变黄;两步升温热亚胺化同样会导致 TPI 交联,但交联程度比较低;而程序升温热亚胺化制备的 TPI 溶解后只有少量甚至没有絮状物。以

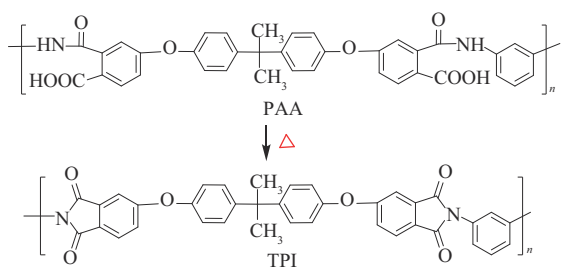


图7 热亚胺化PAA合成TPI的过程

Fig. 7 Synthesis of TPI by thermal imidization of PAA

上结果表明程序升温才是热亚胺化最好的方法,但需根据PAA溶液的固含量、涂布的厚度等,调整程序升温程序。

为探究直接高温热亚胺化和两步升温热亚胺化容易导致TPI树脂发生交联的原因。图8采用不同热亚胺化方法的反应路径,解释了程序升温热亚胺化不容易产生交联结构、而另外两种方法容易导致TPI发生交联副反应的原因。程序升温热亚胺化,在前期将大量溶剂除去以减少PAA逆反应,在逐渐升温过程中,亚胺化程度变高,接着升温至发生交联的温度临界点,此时体系内的羧基很少,基本不会发生交联;直接高温热亚胺化由于溶剂多,PAA发生可逆副反应生成的胺在高温下氧化变黄,同时生成的酐与PAA反应以及PAA之间的反应,导致交联严重;两步升温热亚胺化由于第一步在较低温度下将溶剂除去,所以第二步高温反应时PAA之间的交联反应与热亚胺化反应同时发生,导致不溶物的生成。

通过加入不同物质的量分数的PA合成PAA,然后经过程序升温热亚胺化后的TPI的 η_r 对比结果如图9所示。由图9可见,程序升温热亚胺化前后样品的 η_r 变化不大。同时研究了酸酐和氨基比例不同对TPI产物颜色的影响(图10),发现二胺封端(即氨基过量)的样品热亚胺化后的颜色比较黄;而酸酐过量或者酸酐和氨基等量的样品,热亚胺化后的颜色均较浅,再次说明氨基在高温下容易氧化变黄。

表3 不同热亚胺化方法制备TPI的结果(PAA的 $\eta_r=1.434$)Tab. 3 Results of TPI preparation by different thermal imidization methods (η_r of PAA is 1.434 of PAA)

Entry	Method	Program	Comment
1	Direct high temperature method	200 °C 2 h	Block crosslinking, yellow
2	Direct high temperature method	240 °C 2 h	Block crosslinking, yellow
3	Two-stepped heating	100 °C 3 h-200 °C 2 h	Cotton-like crosslinking, light yellow
4	Two-stepped heating	120 °C 3 h-200 °C 2 h	Cotton-like crosslinking, light yellow
5	Programmed temperature	100 °C-140 °C-180 °C-220 °C-260 °C, each 1 h	Cotton-like crosslinking, light yellow
6	Programmed temperature	100 °C-140 °C-180 °C-220 °C-260 °C, each 1 h	No crosslinking, light yellow
7	Programmed temperature	120 °C-160 °C-200 °C-240 °C, each 1 h	No crosslinking, light yellow

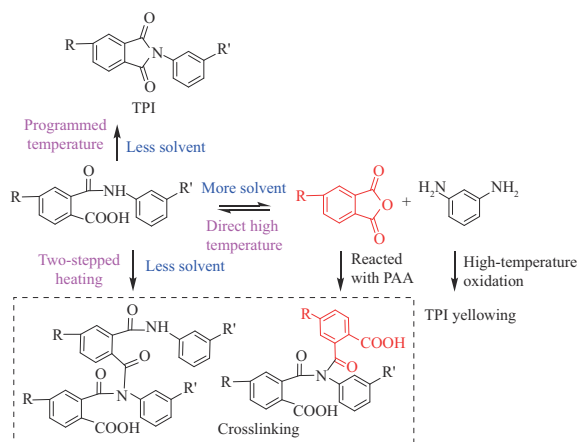


图8 不同热亚胺化方法的反应路径

Fig. 8 Reaction paths of different thermal imidization methods

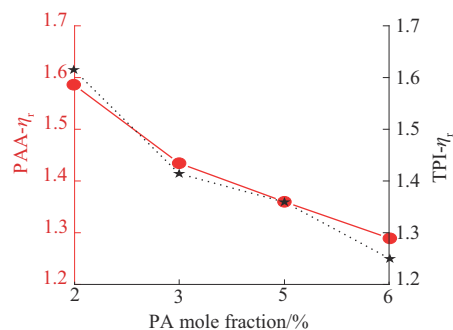
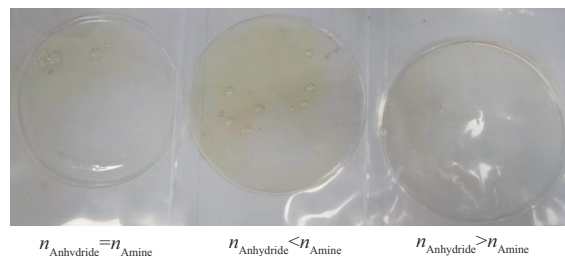
图9 PAA与程序升温热亚胺化后的TPI的 η_r 对比Fig. 9 Comparison of η_r between PAA and TPI after temperature programmed thermal imidization

图10 酸酐和氨基比例不同对TPI产物颜色的影响

Fig. 10 Effect of different ratio of anhydride and amino on color of TPI

2.4 TPI的结构与性能

制备的TPI树脂结构对标的牌号为Ultem® 1000。

对TPI进行 ^1H NMR, ^{13}C NMR和HSQC测试,测试谱

图分别见图 11、图 12 和图 13;同时对比了 TPI 和 Ultem® 的 ^1H NMR 谱图(图 14),发现两者基本相同。以上 NMR 结果证明成功制备出 TPI 样品。

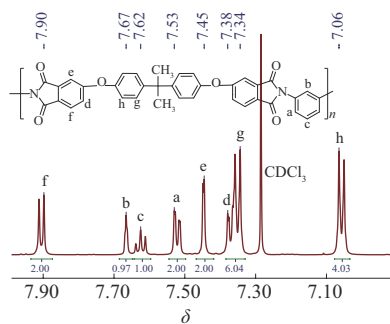


图 11 TPI 的 ^1H NMR 谱图

Fig. 11 ^1H NMR spectrum of TPI

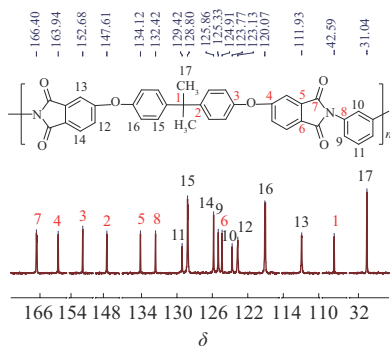


图 12 TPI 的 ^{13}C NMR 谱图

Fig. 12 ^{13}C NMR spectrum of TPI

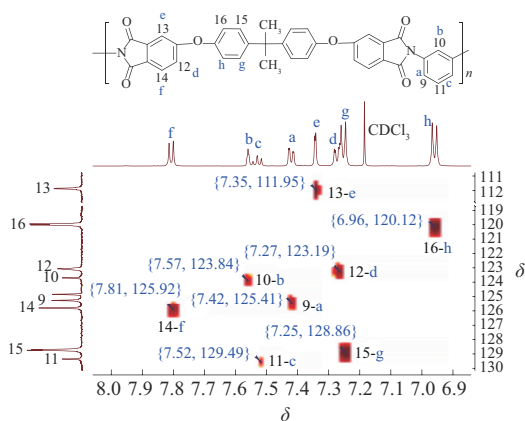


图 13 TPI 的 HSQC 谱图

Fig. 13 HSQC spectrum of TPI

由于不合适的热亚胺化方法会导致交联物的产生,于是对比了程序升温热亚胺化制备的无絮状物 TPI ($\eta_r=1.284$)、两步升温热亚胺化制备的有絮状物 TPI (可溶部分 $\eta_r=1.152$) 和 Ultem® ($\eta_r=1.274$) 的性能,如图 15 所示。由图 15 可见,三者的 FTIR 谱图基本没有区别,DSC 结果也比较接近(图 16), T_g 值在 220 °C 附近。唯一明显的差别在于三者的热稳定性

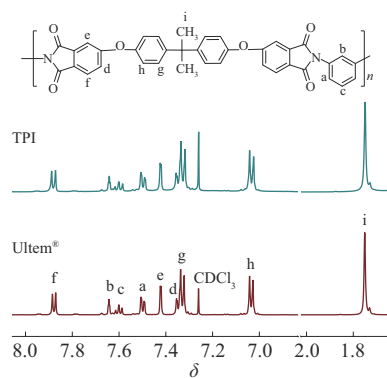


图 14 TPI 和 Ultem® 的 ^1H NMR 谱图

Fig. 14 ^1H NMR spectra of TPI and Ultem®

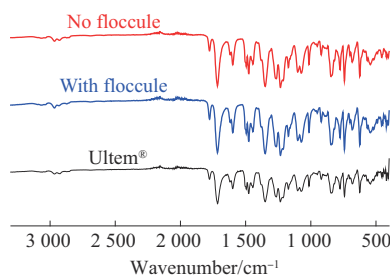


图 15 TPI 和 Ultem® 的 FTIR 谱图

Fig. 15 FTIR spectra of TPI and Ultem®

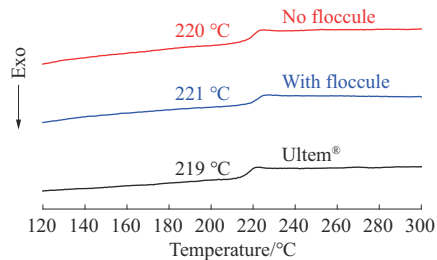


图 16 TPI 和 Ultem® 的 DSC 曲线

Fig. 16 DSC curves of TPI and Ultem®

(图 17),无絮状物 TPI 和 Ultem® 失重 5% 时的温度 ($T_{d5\%}$) 为 523 °C,有絮状物 TPI 的热稳定性比较差 ($T_{d5\%}=473$ °C),原因在于交联副反应的发生导致亚胺化程度无法达到 100%,游离的羧基会导致 TPI 的分解。结果表明,无法通过 FTIR 测试证明亚胺化程

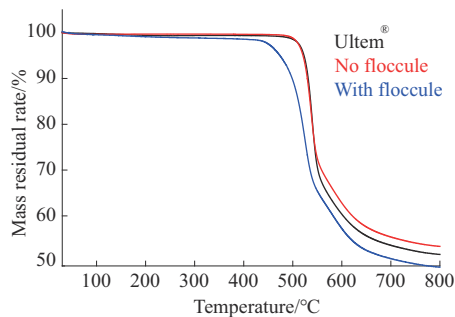


图 17 TPI 和 Ultem® 的 TG 曲线

Fig. 17 TG curves of TPI and Ultem®

度达100%,需要通过TG测试进一步验证亚胺化程度是否达到100%。

3 结论

(1)通过两步法成功制备了结构与Ultem®结构对标的TPI树脂。在10,20 °C和30 °C下合成PAA,由于此反应为放热反应,所以反应温度越低,反应平衡时PAA的 η_r 越高,同时到达反应平衡的时间越长。为了兼顾反应时间和最终PAA的 η_r ,选择20 °C为最适宜的反应温度。

(2)比较了不同 η_r 的PAA样品在20 °C下储存的情况,发现 η_r 越小的PAA溶液样品进行储存时, η_r 随储存时间的变化越小。

(3)通过对热亚胺化方法进行研究,发现直接高温和两步升温法均容易造成TPI交联,且直接高温法制备的样品偏黄,而合适的程序升温过程能制备出亚胺化程度100%且无交联物的TPI树脂。

(4)通过改变封端剂的含量制备出不同 η_r 的PAA,然后通过程序升温热亚胺化的方式制备TPI树脂,发现热亚胺化前后样品的 η_r 差别不大。

(5)通过对制备的TPI树脂进行表征,发现其NMR结构、FTIR结构与Ultem®结构的基本一致,而其 $T_g=220$ °C, $T_{d5\%}=523$ °C,基本与Ultem®结构一致。同时发现,有絮状物(交联结构)的TPI树脂的 $T_g=221$ °C,比无絮状物TPI的高1 °C,且其 $T_{d5\%}$ 为473 °C,比无絮状物TPI的低50 °C,说明有絮状物(交联结构)的TPI树脂热稳定性差。

参考文献

- [1] JOHNSON R O, BURLHIS H S. Polyetherimide: A new high-performance thermoplastic resin[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Symposium, 1983, 70(1):129–143.
- [2] 方省众,严庆.高性能聚酰亚胺热塑性树脂的工业化进展[J].高分子通报,2008(6):49–51.
FANG Xingzhou, YAN Qing. Development of high performance thermoplastic polyimide resins dustrialization[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2008(6):49–51.
- [3] 刘存生,陈钰玮,曹景茹,等.热塑性聚酰亚胺的研究及应用进展[J].绝缘材料,2021,54(4):1–6.
LIU Cunsheng, CHEN Yuwei, CAO Jingru, et al. Research and application progress of thermoplastic polyimide[J]. Insulating Materials, 2021, 54(4):1–6.
- [4] 杜新玉,刘仪,莫松,等.3D打印聚酰亚胺材料研究与进展[J].中国科学:化学,2024,54(6):856–870.
DU Xinyu, LIU Yi, MO Song, et al. Research progress in 3D printing of polyimide material[J]. Scientia Sinica Chimica, 2024, 54(6):856–870.
- [5] 曹贤武,韦创,何光建,等.四元共聚热塑性聚酰亚胺的合成与表征[J].华南理工大学学报(自然科学版),2020,48(4):73–79.
CAO Xianwu, WEI Chuang, HE Guangjian, et al. Synthesis and characterization of quaternary copolymerized thermoplastic polyimide[J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2020, 48(4):73–79.
- [6] 郝彩霞,高敬民,易勇,等.热塑性聚酰亚胺及其改性材料的制备与性能[J].高分子通报,2017(1):35–46.
HAO Caixia, GAO Jingmin, YI Yong, et al. Preparation and properties of thermoplastic polyimide and its modified material[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2017(1):35–46.
- [7] 魏志龙,岳红,陈国飞,等.新型易加工热塑性聚酰亚胺的合成及性能研究[J].绝缘材料,2015,48(5):10–14,20.
WEI Zhilong, YUE Hong, CHEN Guofei, et al. Synthesis and properties of novel thermoplastic polyimide[J]. Insulating Materials, 2015, 48(5):10–14, 20.
- [8] 李亮荣,周浩,陈越宇,等.含降冰片烯大体积脂环结构聚酰亚胺的制备及性能[J].工程塑料应用,2024,52(10):27–33.
LI Liangrong, ZHOU Hao, CHEN Yueyu, et al. Preparation and properties of polyimide with a large volume aliphatic ring structure containing norbornene[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(10):27–33.
- [9] KRAUSE E, YANG G M, SESSLER G M. Charge dynamics and morphology of Ultem 1000 and Ultem 5000 PEI grade films[J]. Polymer International, 1998, 46(1):59–64.
- [10] 李鹏,谢洪雪,毕艳飞,等.可溶性联苯型聚酰亚胺的合成及表征[J].高分子材料科学与工程,2023,39(3):40–47,56.
LI Peng, XIE Hongxue, BI Yanfei, et al. Synthesis and characterization of soluble biphenyl polyimide[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2023, 39(3):40–47, 56.
- [11] 姚逸伦,张朋,包建文,等.耐高温热塑性聚酰亚胺的结构与性能的关系[J].塑料工业,2023,51(4):40–45.
YAO Yilun, ZHANG Peng, BAO Jianwen, et al. Relationship between structure and properties of high temperature resistant thermoplastic polyimide[J]. China Plastics Industry, 2023, 51(4):40–45.
- [12] KUZNETSOV A A. One-pot polyimide synthesis in carboxylic acid medium[J]. High Performance Polymers, 2000, 12(3):445–460.
- [13] KUZNETSOV A A, TSEGELSKAYA A Y, BELOV M Y, et al. Acid-catalyzed reactions in polyimide synthesis[J]. Macromolecular Symposia, 1998, 128(1):203–219.
- [14] KUZNETSOV A A, YABLOKOVA M Y, BUZIN P V, et al. New alternating copolyimides by high temperature synthesis in benzoic acid medium[J]. High Performance Polymers, 2004, 16(1):89–100.
- [15] VYGODSKII Y S, LOZINSKAYA E I, SHAPLOV A S. Ionic

- liquids as novel reaction media for the synthesis of condensation polymers[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2002, 23(12):676–680.
- [16] JIN L, ZHANG Q, XU Y, et al. Homogenous one-pot synthesis of polyimides in polyphosphoric acid[J]. *European Polymer Journal*, 2009, 45(10):2 805–2 811.
- [17] 李端怡, 任茜, 韩淑军, 等. 绿色溶剂在聚酰亚胺合成与薄膜制备中的应用进展[J]. *绝缘材料*, 2024, 57(10):1–8.
- LI Duanyi, REN Qian, HAN Shujun, et al. Application progress on green solvents in synthesis of polyimide and preparation of polyimide films[J]. *Insulating Materials*, 2024, 57(10):1–8.
- [18] 李炳海. 由双(氯代酞酰亚胺)与双酚盐的亲核取代缩聚合成聚酰亚胺的研究[J]. *应用化学*, 1985, 2(2):94.
- LI Binghai. Study on the synthesis of polyimide via nucleophilic displacement polycondensation of bischlorophthalimide with dianion of bisphenol[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 1985, 2(2):94.
- [19] 杨雨箫, 李琇廷, 许青松, 等. 基于侧链氢键作用的高耐热无色透明聚酰亚胺薄膜的制备与性能研究[J]. *绝缘材料*, 2024, 57(10):16–25.
- YANG Yuxiao, LI Xiuting, XU Qingsong, et al. Preparation and properties of high-temperature resistant and colorless transparent polyimide films based on side chain hydrogen bonding interaction[J]. *Insulating Materials*, 2024, 57(10):16–25.
- [20] 贺娟, 牛翔, 陈文求, 等. 可溶解热塑性聚酰亚胺薄膜的制备和性能研究[J]. *绝缘材料*, 2024, 57(10):26–33.
- HE Juan, NIU Xiang, CHEN Wenqiu, et al. Preparation and properties of soluble thermoplastic polyimide films[J]. *Insulating Materials*, 2024, 57(10):26–33.
- [21] 张乐乐, 李佳柠, 龙映雪, 等. 静电纺丝法聚酰亚胺纤维膜研究进展[J]. *产业用纺织品*, 2024, 42(4):20–26.
- ZHANG Lele, LI Jianing, LONG Yingxue, et al. Research progress on polyimide nanofiber membranes with electrospinning[J]. *Technical Textiles*, 2024, 42(4):20–26.