

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.03.026

# 含氟聚酰亚胺材料的应用及研究进展

公聪聪, 贾杰, 李铭新, 杜孟成

(波米科技有限公司, 山东聊城 252300)

**摘要:** 含氟聚酰亚胺(FPI)作为一类备受瞩目的高性能材料,在众多领域发挥着重要作用。基于光学器件制造、微电子封装技术、气体分离技术以及航空航天材料等领域,回顾了FPI在实现高透明、低吸水率、低介电常数以及高气体渗透等关键性能方面的最新研究进展,分析了氟元素改性聚酰亚胺的机理。最后,基于当前的研究成果与应用现状,展望了FPI材料的未来发展趋势。

**关键词:** 含氟聚酰亚胺;透明;吸水率;介电常数;气体渗透

**中图分类号:** TQ323.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)03-0186-05

## Applications and research progress of fluorinated polyimide materials

GONG Congcong, JIA Jie, LI Mingxin, DU Mengcheng

(POME Technology Co., Ltd., Liaocheng 252300, China)

**Abstract :** As a category of high-performance materials, fluorinated polyimides (FPI) play a significant role in numerous fields. Based on the fields such as optical-device fabrication, microelectronics packaging technology, gas separation techniques, and aerospace materials, the latest research progress of FPI in achieving key properties such as high transparency, low water absorption, low dielectric constant, and high gas permeability was reviewed., and the mechanism of modifying polyimide with fluorine elements was analyzed. Ultimately, based on the current research results and application status, the future development trends of FPI materials were forecasted.

**Keywords :** fluorinated polyimide ; transparency ; water absorption ; dielectric constant ; gas permeability

聚酰亚胺(PI)是一类分子链上含有酰亚胺环结构的高性能有机高分子材料,以其优异的热稳定性、力学性能、化学和光学特性,在众多尖端技术领域,如航空航天、微电子制造、光学通信等,展现了不可替代的应用价值<sup>[1-2]</sup>。

随着应用设备向小型化、集成化和高性能化的方向不断迈进,对PI材料的性能要求也日益攀升。然而,传统芳香族PI由于存在颜色深、透明度低、介电常数偏高、吸水率偏高、气体渗透性能差以及强度难以满足使用要求等缺陷,致使其在一些特殊领域的应用受到限制。针对这些问题,人们早在20世纪就开始了芳香族PI的改性研究工作,其中在PI分子链上引入含氟取代基是最有效的措施之一<sup>[3-4]</sup>。

近年来,含氟PI(FPI)的研究重点主要聚焦于如何更进一步优化材料性能,从而更好地适应愈发苛刻的应用环境。国内外众多科研团队和企业纷纷投入大量资源,深入探究FPI的合成方法、分子结构与性能之间的关系,以及在不同领

域的应用潜力。研究发现,通过不同的改性方法可使FPI具备优异的高透明、低介电常数、低吸水率、高气体渗透等性能,可应用于5G通信、半导体封装、气体分离、光学通信、航空航天等特殊领域<sup>[5-6]</sup>。例如,在5G通信领域,高速的数据传输要求材料具备低介电常数,以减少信号在传输过程中的损耗;在半导体封装领域,芯片的高密度集成促使封装材料必须具备高透明度和低吸水率,以确保封装质量和光学检测的准确性;在气体分离领域,高效的气体分离过程依赖于材料的高气体渗透性能和选择性;在光学通信领域,光信号传输对材料的光学透明度和折射率稳定性要求极高。这些特种领域的高性能应用需求,是研究人员关注FPI性能改性进展的根本原因,只有持续优化性能,才能满足这些领域日益增长的需求,推动相关产业的发展<sup>[7-9]</sup>。笔者简述了近年来国内外研究学者在高透明FPI、低吸水FPI、低介电FPI和高气体渗透FPI的最新研究进展,期望能够促进FPI的进一步

**基金项目:** 山东省重大科技创新工程项目(2023CXGC010315)

**通信作者:** 李铭新, 硕士, 高级工程师, 主要从事聚酰亚胺材料的研究

**收稿日期:** 2025-01-24

**引用格式:** 公聪聪, 贾杰, 李铭新, 等. 含氟聚酰亚胺材料的应用及研究进展[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(3): 186-190.

GONG Congcong, JIA Jie, LI Mingxin, et al. Applications and research progress of fluorinated polyimide materials[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(3): 186-190.

创新研究及广泛应用,推动相关产业的技术进步。

## 1 高透明 FPI

随着柔性、可折叠、可穿戴电子设备技术的迅猛发展,柔性透明聚合物基底因其可弯曲性、轻薄、良好的加工性等特点,正逐步取代传统的刚性玻璃基板。PI 凭借在柔性基底领域的显著潜力,成为满足柔性光电应用中对光学透明度有严格要求的理想材料。传统芳香族 PI 由于分子间及分子内的电荷转移络合作用,通常呈现出黄色或棕色,限制了该类 PI 在透明度要求高的应用领域的使用<sup>[10-13]</sup>。

FPI 具有较高的光学透明度,主要原因是:氟原子的高电负性可以有效切断 PI 分子中电子云的共轭;另外,三氟甲基、三氟甲氧基等含氟基团的存在使分子链的弯曲和扭曲程度提高,阻碍了电子转移络合物沿分子链的流动。这两者均可减弱分子间电荷转移络合物的作用<sup>[14-15]</sup>,从而使薄膜具有较高的透明度和较浅的颜色。

陈晓玲等<sup>[16]</sup>以 2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷(HFBAPP)为二胺单体,4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸酐(6FDA)和双酚 A 型二醚二酐(BPADA)为二酐单体制备多种含氟苯醚型 PI 薄膜。通过调节二酐单体比例,研究了醚键和三氟甲基的含量对 PI 薄膜综合性能的影响。结果显示,提高三氟甲基含量,同时降低醚键含量,含氟苯醚型 PI 薄膜的光学性能得以提升,可见光范围内的透光率最高可达 88.2%。

Mustafa 等<sup>[17]</sup>采用 4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI)与 6FDA 制备出高有机溶解性 PI,再经过不同的热处理进行流延成膜。制备得到的 MDI-6FDA 薄膜展现出良好的光学透明度,在 500 nm 处透光率达 69%。

Xu 等<sup>[18]</sup>研究了基于 3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(BPDA),9,9-二(4-氨基-3-氟苯基)芴(FFDA),2,2'-(三氟甲基)二氨基联苯(TFMB),4,4'-二氨基苯酰替苯胺(DABA)来制备无色 PI (CPIs)的方法,以解决 PI 熔体加工性差且光学透明度低的问题。研究发现,BPDA 残基和含氟取代基导致分子间和分子内相互作用减弱、含氟二胺残基的给电子能力减弱以及 BPDA 残基的吸电子能力降低等多种原因促使 CPIs 表现出优异的光学透明度,波长 450 nm 处的透光率为 79.6%~89.2%,黄色指数为 1.4~13.4,同时 CPIs 在常见有机溶剂中具有高度溶解性,具有良好的溶剂加工性能。CPI-1 (BPDA/TFMB)由于具有最高的氟含量和最大的链间距离而显示出最佳的光学性能。CPI-7 (BPDA/TFMB/FFDA)由于芴基独特的螺环结构也显示出高光学透明度和低黄色指数。相比之下,BPDA/TFMB/DABA 由于其氟含量较低以及在聚合过程中 DABA 可能变色而具有最差的光学性能。

有机场效应晶体管(OFET)被认为是传统电子设备向柔性电子设备转变的一个重要突破方向。OFET 的理想有机绝缘栅材料应具有出色的电容和绝缘性能、无色透明的光学性能,以及在沉积后处理过程中的出色稳定性。Min 等<sup>[19]</sup>利用 6FDA、含氟二胺 2,2-双(4-氨基苯基)六氟丙烷(6FDAM)和 TFMB 采用一步聚合法制备出两种可溶液加工的氟化 PI

(6FDA-6FDAM-PI 和 6FDA-TFMB-PI),它们在有机溶剂中溶解性良好,且具有透明无色的光学性质和优异的热稳定性。这两种 PI 制成的薄膜表面光滑、表面能低、电学性能优异,作为栅极绝缘体应用于 OFET 中表现出良好的性能,为实现未来柔性电子设备的研发提供了重要的材料和方法。

为了将透明摩擦纳米发电机(TENG)应用于触摸屏,需要 TENG 材料具有强电负性、高透明度、低黏附性和低摩擦等特性。Wu 等<sup>[20]</sup>利用 6FDA,2,2'-(三氟甲基)二氨基联苯(TFDB)合成了一种透光率达 90%的透明 FPI,其接触带电性能比原始 Kapton PI 材料提高了 60%,摩擦带电性能提高了 70%,且黏附力和摩擦系数降低。将基于 6FDA-TFDB 的透明单模 TENG (TSM-TENG)应用于手机屏幕,可点亮 32 个 LED 并为电容器充电,每点击屏幕一次,电压增量为 0.18 V。该透明 FPI 综合性能优异,有望成为应用于触摸屏表面的 TENG 的候选材料。

除此之外,拥有自修复能力的透明 PI 膜同样是未来发展的关键材料之一, Kim 等<sup>[21]</sup>研究了含亚麻籽油微胶囊的 PI 双层膜(PBF)的自愈合动力学。PBF 由无色 PI 底层和负载亚麻籽油微胶囊(LOMC)的聚二甲基硅氧烷(PDMS)上层组成,在空气、湿气、温度和紫外光等多种刺激因素下具有自愈合能力。其中,紫外光照射能显著促进 PBF 自愈合,短时间紫外光照条件下,含质量分数 5%的 LOMC 的 PBF 水蒸气渗透率低,愈合能力强。该 PBF 膜在透明显示器和柔性电子等领域有应用前景。

综上,FPI 因氟原子的高电负性能够有效阻断电子云的共轭,抑制电荷转移络合物的形成,这一特性可使 FPI 呈现浅色甚至无色,而且还能保持优异的热稳定性,在柔性显示器、柔性印刷电路板、柔性薄膜太阳能电池和人造皮肤等领域展现出了巨大的应用潜力和广阔的发展前景。

## 2 低吸水性 FPI

吸水率是 PI 材料应用的关键指标之一。在电子领域,低吸水性为电子设备的小型化和高性能化提供了有力支撑,低吸水性能够有效避免因水分侵入而引发的电路短路和性能下降,进而确保电子设备稳定运行;在航空航天领域,高空极端的温度和压力变化对材料的吸水率、强度和耐高温特性要求更为严苛,低吸水率的 PI 能够在恶劣环境下保持较好的稳定性,减少因水分吸收而引起的电性能、力学性能下降幅度并消除潜在的安全隐患。

虽然 PI 材料具有较低的吸水率,但是其吸水率仍旧会受到分子结构、合成工艺以及环境条件等诸多因素的影响,而无法满足苛刻环境的需求。近年来,国内外研究者针对如何进一步降低 PI 材料的吸水率作了大量研究,其中,FPI 因氟原子具有强电负性以及较小的原子半径,能够有效地降低分子的极性,进而减少与水分子的相互作用,成为降低 PI 吸水率的有效方法之一<sup>[22-24]</sup>。

Wang 等<sup>[25]</sup>合成了氟化的 Cardo 型二胺 1,1-双[4-(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯基]环戊烷(BATFPCP)和非氟化的 Cardo 型二胺 1,1-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]环戊烷(BAPCP),

然后分别与4种芳香二酐缩聚,制备了两个系列的Cardo型PI。通过接触角和吸水率测量,氟化的Cardo型PI显示出更高的疏水性,其吸水率可低至0.18%~0.93%,说明含氟基团以及特定的结构设计可明显降低PI的表面张力和吸水率,此外通过动态介电测量显示出氟化的Cardo型PI具有更低的介电常数,可在要求低吸水率的微电子领域得到广泛应用。

Kim等<sup>[26]</sup>以BPDA,4,4'-二氨基二苯醚(ODA)为基础,引入3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐(BTDA)、均苯四甲酸二酐(PMDA)和6FDA得到不同组分的共聚型的聚酰胺酸,随后进行热亚胺化,用于制造湿度传感器。研究表明,不同共聚结构的薄膜在吸水性能方面存在较为显著的差异,其中由BPDA与更疏水的6FDA组合制备的PI,在低湿度和高湿度多循环测试中展现了出色的湿度传感性能以及稳定的电容滞后性。

Han等<sup>[27]</sup>以PMDA和6FDA为二酐单体,ODA和TFMB为二胺单体,以1,3,5-三(4-氨基苯氧基)苯(TAPOB)为交联剂,缩聚制备了不同体系聚合物。通过力学性能、玻璃化转变温度和介电性能的特征,以及凝聚态结构的分子动力学模拟,系统地讨论了刚性和柔性分子链及含氟单体对微支链交联结构的影响。结果显示,随着氟含量增加,薄膜的接触角逐渐增大,薄膜疏水性增强,可有效减轻因吸水而引起的介电常数增加,由该膜制备的衬底可在高温高湿条件下保持长期稳定性。

Li等<sup>[28]</sup>从分子结构设计角度通过叠加庞大的三苯基吡啶和三氟甲基( $-\text{CF}_3$ )结构合成出新型的氟化二胺,并与长链酸酐进行缩合反应得到不同氟含量的新型PI。结果表明,PI的介电和吸湿性能随着氟含量的增加而改善,其中带两个 $-\text{CF}_3$ 侧基的PI表现出最低吸湿性(吸水率为0.246%,接触角为 $111^\circ$ )。主要是因为,PI主链中高密度的疏水性芳香环与叠加 $-\text{CF}_3$ 的三苯基吡啶结构形成的共轭体系降低了分子中电子云的密度,削弱了PI分子与水分子的相互作用。其次,引入长链酸酐降低了分子中单位体积内偶极子的密度,减少了偶极子对水分子的亲和力。

综上,FPI具有低吸水性,主要原因是氟原子具有强的疏水性,在分子结构中,含氟基团倾向于分布在材料表面或分子链外层,像屏障一样阻止水分子接触和渗透,另外C—F键稳定且不与水反应,降低了水分子的吸附与扩散。除此之外,FPI的结晶区域也发挥了作用,其规则紧密的分子链排列形成物理屏障,提高了水分子扩散的能量障碍,从而降低了材料的吸水率,可满足航空航天及微电子领域的应用。

### 3 低介电FPI

随着第五代(5G)移动通信技术的迅速发展,大规模集成电路(VLSI)的演进对层间介质材料的性能提出了更高的要求,扇出型晶圆级封装(FOWLP)等先进电子封装技术及材料也面临越来越大的挑战。目前,阻容时延、线间串扰噪声和器件功耗已成为制约集成电路性能提升的关键因素。降低PI材料在高频应用中的介电损耗,对于提高信号传输效率和

降低能耗具有重要意义。

传统芳香族PI的介电常数通常介于3.0至3.6之间,这一范围难以满足下一代层间介质材料的性能要求。大量研究表明,通过引入大体积刚性基团、氟化基团和非共面结构,可以有效增加分子链间的自由体积分数,并/或降低分子的极化率,从而降低材料的介电常数,为开发下一代高性能层间介质材料提供了新的方向<sup>[29-32]</sup>。

Liu等<sup>[33]</sup>合成了一种新型多苯环大侧基的含氟二胺(FPTTDA),利用此新型二胺与6FDA成功合成了一种具有超低介电常数的聚合物薄膜。研究结果显示,含 $-\text{CF}_3$ 大体积侧基的PI薄膜在非晶区域内存在较大的自由体积(亚纳米级),进而表现出超低的介电常数、较高的热稳定性和力学性能,其中介电常数可低至1.52,玻璃化转变温度为 $280^\circ\text{C}$ ,5%失重温度为 $530^\circ\text{C}$ 。

Wang等<sup>[34]</sup>将TFMB引入到含BPDA和对苯二胺(p-PDA)的刚性聚合物主链中,采用两步湿法纺丝成功制备了具有低介电常数和优异综合性能的共聚PI(co-PI)纤维。测试结果显示,引入 $-\text{CF}_3$ 基团后,PI纤维的介电常数在10GHz频率下从3.0降低至2.48。同时采用实验和分子模拟方法讨论了含氟基团对PI纤维分子间结构和性能的影响,结果显示自由体积的增加是介电常数降低的关键因素。

Zuo等<sup>[35]</sup>通过两步法以3,3'-二氨基苯三氟化物(m-TFPDA)和6FDA为原料,合成出低介电、高透明PI薄膜。研究发现,m-TFPDA/6FDA合成的PI薄膜在10kHz时的介电常数和介电损耗值分别为2.27和0.0013。更为重要的是,这种较低的介电常数和介电损耗在高达 $280^\circ\text{C}$ 时仍然能够保持稳定,并且该薄膜呈现出低吸湿率(约0.519%),这有助于在不同湿度环境中保持低介电常数的稳定性,产生这种效果的主要原因是引入的间位取代的 $-\text{CF}_3$ 结构能够有效地抑制电荷转移复合物效应,增加薄膜的自由体积。

赵伟等<sup>[36]</sup>以2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基苯基醚(6FODA),ODA,PMDA为反应单体合成了嵌段共聚型FPI三层薄膜,对材料的耐电晕性能和介电性能进行研究。结果显示,不同含氟量FPI薄膜的耐电晕寿命均高于纯PI三层薄膜,且随着含氟量的增加,薄膜耐电晕寿命相应增大,ODA与6FODA物质的量比为1:1时三层薄膜的介电常数在1MHz时最低可降至2.26,介电损耗与电导率呈现先增后减趋势。

在引入含氟基团时,同时引入交联基团可进一步降低PI介电常数。He等<sup>[37]</sup>合成了一种新型苯并环丁烯(BCB)和 $-\text{CF}_3$ 官能化的二胺单体(BFDA),并用于制备一系列不同BCB含量的共聚PI(PI-BFs)。 $-\text{CF}_3$ 和BCB结构都有助于降低介电常数和损耗因子。对于固化的PI-BFs,介电性能测试表明,介电常数随着BCB含量的增加显著降低,添加质量分数40%的BCB的PI-BFs在1MHz时的介电常数可达到2.72。

在大规模集成电路开发中,对低介电绝缘层间膜用PI材料有着很大需求。然而,在保持优异的热稳定性和力学性能的同时,降低PI的介电常数依旧是一项巨大的挑战。

Zhang等<sup>[38]</sup>报道了一种新型的掺杂石墨烯的FPI纳米复合膜的制备方法,利用含氟单体6FDA、HFBAPP制备了PI基体材料,同时将氟化石墨烯纳米片(FG)添加到PI基体中,制备出低介电的FG/PI纳米复合薄膜。在1 MHz条件下,PI膜的介电常数和介电损耗可降低至2.64和0.001 76,随着FG添加量的增加,性能变越好,其中FG质量分数为0.5%的PI膜的5%热失重温度为514 °C、拉伸弹性模量为2.1 GPa、拉伸强度为93.23 MPa、断裂伸长率为11.60%,热稳定性和力学性能均成功得到改善,可用于微电子领域,特别是FOWLP型晶圆级封装领域。

随着5G和6G通信技术的飞速发展,对快速传输和接收速度、大容量通信以及无延迟的多终端同时接入的需求变得极为关键。Kim等<sup>[39]</sup>通过精准控制氟含量与取向有序度,制备出了PI类的液晶聚合物(LCP)薄膜。结果发现添加了氟化物的LCP具有低介电特性和低吸湿性,受到了广泛关注,有望将28 GHz高频频段的信号损耗降至最低。

综上,FPI具有较低的介电常数,主要原因是氟原子电负性强,可吸引电子使分子链中的电荷分布不均,减少极化,降低介电常数,除此之外含氟基团有较大的空间位阻,可改变分子链的堆砌方式,增大链间距,减弱偶极相互作用,降低介电损耗,进而使FPI呈现出良好的介电性能,可满足未来5G通信领域对低介电常数材料的要求。

#### 4 高气体渗透FPI

自20世纪以来,随着工业化进程的加速和化石燃料广泛使用,二氧化碳(CO<sub>2</sub>)的过度排放因其温室效应而对生态安全构成了严重威胁。碳捕获与存储(CCS)技术被广泛认为是应对这一挑战的最有效解决方案之一,而CCS技术的核心则在于气体分离技术。与低温蒸馏和变压吸附等高能耗的传统气体分离技术相比,聚合物膜基气体分离技术因具有优异的气体选择性和渗透性能而备受关注,是一种新型的绿色分离技术,具有高效、低能耗和操作简单的特点,在氮气和氧气生产、氢气回收以及天然气的净化等多个领域发挥着关键作用。在众多的聚合物分离膜材料中,PI因具有出色的耐热性、化学稳定性和加工性能,成为最受青睐的聚合物膜材料之一<sup>[40]</sup>。

近十几年来,众多研究人员致力于探究PI膜的结构与分离性能的关系,以针对性地改善PI的气体渗透性能,进而使其在气体分离及其他新的工业领域中得到突破应用。改进的主要设计策略集中在如何提高扩散速率和扩散选择性方面。

例如,通过添加大体积含氟侧基或在PI主链上引入刚性结构,阻碍PI形成固态薄膜时形成大分子堆积结构,提高气体渗透性能和选择性。Wu等<sup>[41]</sup>设计合成一种新型二胺2,6-双(4-氨基苯基)-4-(3-(1,1,2,2-四氟乙氧基)苯基)吡啶(AFEPPI),与市售芳香二酐进行一步缩聚反应,合成4种具有大侧基的芳香FPI。气体渗透性能测试结果显示这些FPI膜具有较好的气体传输性能,其中基于6FDA的FPI的气体传输性能最佳,这主要是由于—CF<sub>3</sub>具有较大的自由体积分数

和晶格间距。

FPI展现出良好的气体传输性能和选择性,但仍存在复杂组分酸性气体的分离难题,Liu等<sup>[42]</sup>基于6FDA结构设计了一种FPI分离膜,优化了FPI膜对酸性天然气净化的分离性能。这种FPI膜的分离性能可调,适用于复杂组分酸性气体。在总压力为4.83 MPa的情况下,与工业乙酸纤维素膜相比,该FPI膜具有更高的混合气体渗透性能,并且选择性相当,而且可以通过调整膜的化学成分获得不同需求的分离膜,相对于其他商用体系的膜材料具有较高的优势。

FPI在气体分离性能方面表现出色,但是许多气体传输研究侧重于在PI主链上引入脂肪族氟基团(例如—CF<sub>3</sub>),而很少有将芳香族氟基团(Ph—F)引入PI的研究。Wu等<sup>[43]</sup>选取了基于含氟二酐6FDA与2,2-双(4-氨基苯基)六氟丙烷(6FpDA)、含氟二胺4,4'-二氨基八氟联苯(OFB)、2,2-双(4-氨基苯基)丙烷(6HpDA)和4,4'-二氨基联苯(OHB)等4种不同的二胺,制备得到4种含氟量不同的FPI,分别考察了脂肪族氟基团(—CF<sub>3</sub>),Ph—F对材料气体传输性能的影响,对比了4种FPI的气体渗透、扩散与吸附性能,并使用Brandt模型对激活扩散的传输理论、构象能量的建模进行了探讨。结果表明,两种含氟二胺的PI膜与未含氟二胺的PI膜相比都显示出更高的气体扩散率,芳香结构的FPI(6FDA/OFB)薄膜扩散选择性较低,这主要是因为与苯环相连的氟原子增大了空间位阻,从而对分子链的紧密堆积造成了更大程度的破坏,分子链迁移率增加,扩散率明显提高但扩散选择性却大大降低。上述结果为研究C—F键如何影响大分子堆积结构和气体分离性能建立了指导原则。

FPI由于具有较高的热稳定性和化学稳定性,在气体分离膜领域的应用日益广泛。然而,克服FPI在气体渗透性能和选择性之间的分离权衡仍然是一个关键障碍,这需要设计具有可调节自由体积和微观结构的新型FPI。Fan等<sup>[40]</sup>合成了一系列含C—F键的刚性咪唑基团的PI(FFDA),并将2,4,6-三甲基间苯二胺(DAM)链段与FFDA共聚来精细调节自由体积,以提高聚合物链堆积效率,增强膜的气体选择性,提高气体分离性能。该文献作者发现,基于氟化咪唑的共聚PI的CO<sub>2</sub>渗透率和CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>选择性分别为203.4 Barrer和43.4,超过2008年Robeson关于CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>分离的上限。这项工作中的设计原则为制造具有定制微观结构和性能、用于选择性CO<sub>2</sub>分离的理想PI膜奠定了基础。

#### 5 结语

通过含氟结构的设计,可使FPI在透明度、吸水率、介电性能以及气体渗透性能等多个关键指标展现出优异的性能。这些特性使FPI成为光学、微电子、气体分离膜以及航空航天等尖端科学领域的理想材料,满足了这些领域对PI材料的严苛要求。展望未来,国内外研究机构将持续深化对FPI的研究,特别关注高性能含氟单体的合成技术,这是目前限制FPI广泛应用和商业化进程的主要因素。通过持续的科研努力,有望克服这些技术挑战,推动FPI材料在高性能聚合物领域的广泛应用和商业化进程。

同时,欧盟委员会(EC)基于含氟物质无法降解且具有潜在的毒性,提议禁止所有全氟烷基和多氟烷基物质(PFAS),这可能是影响FPI未来发展的最大的不确定性因素,需要审慎关注<sup>[44-45]</sup>。一方面,当前FPI虽具优异热稳定性与较低的介电常数,但为顺应环保新规,亟待深入探究如何在确保甚至提升这些关键性能的前提下,降低氟含量或改变氟的键合方式,以削弱其环境持久性与生物累积性。另一方面,应积极探索高性能FPI的替代品,诸如半脂环型、全脂环型、茈萘型、砜基型等非PFAS型PI材料<sup>[46-49]</sup>。总之,未来需充分发挥FPI的优势并控制其潜在风险,以实现FPI的可持续发展。

### 参考文献

- [1] YANG C P, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 104(6):4 046-4 052.
- [2] DHARA M G, et al. *Progress in Polymer Science*, 2010, 35(8): 1 022-1 077.
- [3] 刘金刚,等. *高分子通报*, 2003(3):1-14.  
LIU Jin'gang, et al. *Polymer Bulletin*, 2003(3):1-14.
- [4] 刘金刚,等. *高分子通报*, 2003(4):10-24.  
LIU Jin'gang, et al. *Polymer Bulletin*, 2003(4):10-24.
- [5] LIAW D J, et al. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37(7): 907-974.
- [6] GE Z Y, et al. *European Polymer Journal*, 2008, 44(4):1 252-1 260.
- [7] NI H J, et al. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 28:16-27.
- [8] RICO-MARTINEZ S, et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2024, 63(8):3 672-3 683.
- [9] GOUZMAN I, et al. *Advanced Materials*, 2019, 31(18). DOI: 10.1002/adma.201807738.
- [10] LIU Y Q, et al. *Functional Materials Letters*, 2024, 17(1). DOI: 10.1142/S1793604724500024.
- [11] WU G J, et al. *European Polymer Journal*, 2023, 184. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111798.
- [12] OMOTE T, et al. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 1988, 1(1):120-121.
- [13] MUSHTAQ N, et al. *Polymer*, 2020, 190. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122218.
- [14] ABE A, et al. *ChemPhysChem*, 2011, 12(7):1 367-1 377.
- [15] WAKITA J, et al. *Macromolecules*, 2010, 43(8):3 594-3 605.
- [16] 陈晓玲,等. *绝缘材料*, 2024, 57(1):35-39.  
CHEN Xiaoling, et al. *Insulating Materials*, 2024, 57(1):35-39.
- [17] MUSTAFFA N, et al. *Sains Malaysiana*, 2023, 52(5):1 567-1 579.
- [18] XU Y Z, et al. *European Polymer Journal*, 2022, 179(5). DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2022.111528.
- [19] MIN H, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(16): 18 739-18 747.
- [20] WU J, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(10):6 583-6 590.
- [21] KIM Y, et al. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 203(15). DOI:10.1016/j.compositesb.2020.108451.
- [22] MA S Q, et al. *Polymer*, 2020, 210(5). DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122972.
- [23] LI C H, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(29): 35 459-35 468.
- [24] ZHAO W J, et al. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2022, 307(9). DOI:10.1002/mame.202200291.
- [25] WANG X M, et al. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2014, 164: 27-37.
- [26] KIM I J, et al. *Materials Letters*, 2020, 268. DOI: 10.1016/j.matlet.2020.127565.
- [27] HAN S H, et al. *European Polymer Journal*, 2021, 143. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2020.110206.
- [28] LI H, et al. *European Polymer Journal*, 2023, 197. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2023.112327.
- [29] TAO L M, et al. *Polymer*, 2009, 50(25):6 009-6 018.
- [30] ZHAO W J, et al. *Express Polymer Letters*, 2022, 16(2):142-151.
- [31] ZHANG J L, et al. *Polymer Composites*, 2023, 44(2):886-896.
- [32] WU X L, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(16). DOI:10.1002/app.51972.
- [33] LIU Y W, et al. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(19): 6 543 - 6 549.
- [34] WANG Z Q, et al. *Polymer*, 2020, 206(7). DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122884.
- [35] ZUO H T, et al. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2021, 39(4): 455-464.
- [36] 赵伟,等. *复合材料学报*, 2024, 41(5):2 425-2 435.  
ZHAO Wei, et al. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2024, 41(5): 2 425-2 435.
- [37] HE J H, et al. *European Polymer Journal*, 2023, 196(11). DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2023.112334.
- [38] ZHANG F, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(6). DOI:10.1002/app.49801.
- [39] KIM B, et al. *Chemistry of Materials*, 2023, 35(23): 10 129 - 10 138.
- [40] FAN F X, et al. *Separation and Purification Technology*, 2023, 324. DOI:10.1016/j.seppur.2023.124511.
- [41] WU W L, et al. *Journal of Polymer Research*, 2022, 29(10). DOI: 10.1007/s10965-022-03281-2.
- [42] LIU Z Y, et al. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(35):14 877-14 883.
- [43] WU A X, et al. *Macromolecules*, 2020, 53(13):5 085-5 095.
- [44] PHELPS D W, et al. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(13):5 670-5 684.
- [45] DALMIJIN J, et al. *Environmental Science: Processes Impacts*, 2024, 26:269-287.
- [46] 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.
- [47] REN X, et al. *Polymers*, 2023, 15(16). DOI: 10.3390/polym15163408.
- [48] HASEGAWA M, et al. *Polymers*, 2022, 14(6). DOI: 10.3390/polym14061131.
- [49] REN X, et al. *Polymers*, 2023, 15(17). DOI: 10.3390/polym15173549.