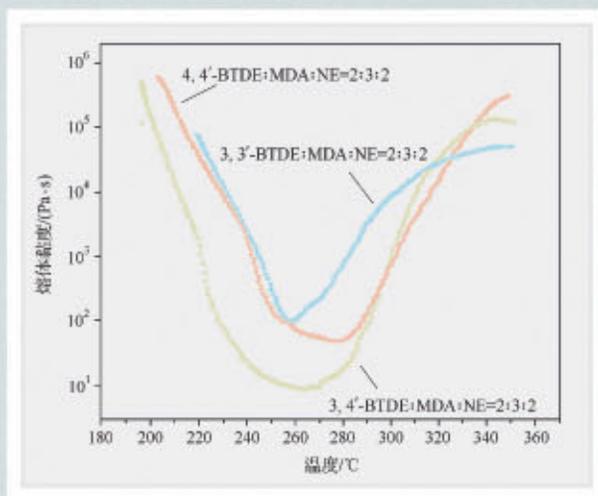


# 聚酰亚胺

——化学、结构与性能的关系及材料  
(第二版)

丁孟贤 编著



科学出版社

# 聚 酰 亚 胺

——化学、结构与性能的关系及材料

(第二版)

丁孟贤 编著

科 学 出 版 社

北 京

## 内 容 简 介

本书较为全面地介绍了聚酰亚胺的“化学”、“结构与性能的关系”及“材料”。第1章为绪论,其他内容分成三编。第I编化学包括“由二酐(或四酸)与二胺合成聚酰亚胺”、“由二酸二酯与二胺合成聚酰亚胺”、“以硝基酞酰亚胺或卤代苯酐为原料合成二酐及聚酰亚胺”、“聚酰亚胺的交联”、“由双马来酰亚胺及其衍生物得到的聚酰亚胺”及“聚酰亚胺的分解”6章;第II编结构与性能的关系包括“聚酰亚胺的结构与性能关系概论”、“异构的聚酰亚胺”、“含氟聚酰亚胺”、“含硅聚酰亚胺”、“含磷聚酰亚胺”、“含脂肪单元的聚酰亚胺”、“含六元酰亚胺环的聚合物”、“液晶聚酰亚胺”、“树枝状及超枝化聚酰亚胺”及“共聚酰亚胺和聚酰亚胺共混物”10章;第III编材料包括“薄膜”、“高性能工程塑料”、“泡沫”、“纤维”、“以聚酰亚胺为基体树脂的先进复合材料”、“黏合剂”、“分离膜”、“光敏聚酰亚胺”、“液晶取向排列剂”、“非线性光学材料”、“聚酰亚胺(纳米)杂化材料”、“质子传输膜”、“生物相容材料”及“其他材料”14章。全书共计31章。本书除了尽可能地反映国内外的先进技术和最新进展外,还包括编著者所在集体近五十年来在聚酰亚胺研究工作中的积累。为了便于读者查阅,书末还附有英文缩写与化合物结构对照表。

本书可供从事高分子合成、性能、加工及应用的研究人员和研究生阅读,也可作为从事与高分子材料相关工作的工程技术人员的参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

聚酰亚胺:化学、结构与性能的关系及材料 / 丁孟贤编著. —2版. —北京:科学出版社,2012

ISBN 978-7-03-035381-8

I. ①聚… II. ①丁… III. ①聚酰亚胺 IV. ①TQ323.7

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第196277号

责任编辑:杨震 刘冉 / 责任校对:钟洋 宋玲玲

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王浩

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2006年9月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2012年9月第 二 版 印张:58 1/2

2012年9月第二次印刷 字数:1 380 000

定价:198.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

本书由

**深圳惠程电气股份有限公司**

**董事长吕晓义先生和总经理何平女士**

资助出版

## 再版说明

《聚酰亚胺——化学、结构与性能的关系及材料》一书在 2006 年出版后,得到了读者的厚爱,目前存书已经售罄。随着聚酰亚胺材料在我国研发进程的加速,希望了解聚酰亚胺的读者群也不断扩大。不少读者要求更多地了解单体和聚合物的合成及材料的制备方法。本书的姊妹篇《聚酰亚胺——单体合成、聚合方法及材料制备》已于 2011 年 6 月由科学出版社正式出版发行。考虑到聚酰亚胺材料仍在迅速发展,对本书初版进行内容上的调整和补充,并对其中的一些错误予以更正是有必要的,所以决定出版本书第二版。

第二版基本延续了初版的章节结构,但删除了初版的第 1 章“聚酰亚胺的合成方法”,因为该内容已经在《聚酰亚胺——单体合成、聚合方法及材料制备》一书中有更好的体现,另将初版的“生物相容材料”部分内容提取出来单设一章。此外,对各章内容都或多或少地进行了补充和调整。

初版中黄文溪、侯豪情、李悦生、秦宗益和童跃进等参加编写的部分在第二版中仍然保留。第二版第 30 章生物相容材料由马晓野撰写,在此一并表示诚挚感谢!

本书的出版得到深圳惠程电气股份有限公司董事长吕晓义先生和总经理何平女士的资助,本人谨向他们致以由衷的谢意!

本书对初版中的一些错误进行了更正,但错误、疏漏之处仍难免,恳切希望读者诸君不吝指正。

丁孟贤

2012 年 5 月

## 初 版 序

1998年,为配合中国科学院长春应用化学研究所建所50周年的活动,我与我的同事们在仓促间编写了《聚酰亚胺新型材料》一书,承蒙读者厚爱,1500册很快就售完,此后不少读者要求再版,考虑到《聚酰亚胺新型材料》还有许多内容未能包括进去,更主要的是这几年来,聚酰亚胺又有一些重要的进展需要补充,所以在原来资料积累的基础上重新进行补充和调整,希望这本书能够把聚酰亚胺的面貌表达得更为清晰、完整。

本书内容分为化学、结构与性能关系及材料三编,共30章。化学编包括“聚酰亚胺的合成方法”、“由聚酰胺酸合成聚酰亚胺”、“由聚酰胺酯合成聚酰亚胺”、“以硝基苯酞或卤代苯酞为原料合成二酞及聚酰亚胺”、“聚酰亚胺的交联”、“由双马来酰亚胺及其衍生物得到的聚酰亚胺”和“聚酰亚胺的分解”7章。结构与性能关系编包括“结构与性能概论”、“异构聚酰亚胺”、“含氟聚酰亚胺”、“含硅聚酰亚胺”、“含磷聚酰亚胺”、“含脂肪单元的聚酰亚胺”、“含六元酰亚胺环的聚合物”、“树枝状及高枝化聚酰亚胺”、“液晶聚酰亚胺”和“共聚酰亚胺和聚酰亚胺共混物”10章。材料编包括“薄膜”、“高性能工程塑料”、“泡沫”、“纤维”、“以聚酰亚胺为基体树脂的先进复合材料”、“黏合剂”、“分离膜”、“光敏聚酰亚胺”、“液晶取向排列剂”、“非线性光学材料”、“聚酰亚胺(纳米)杂化材料”、“质子传输膜”及“其他材料”13章。另外,由于聚酰亚胺品种繁多,书中不可能对每个单体都使用全称,所以按照习惯,在更多场合都采用缩写,书后附有英文缩写与结构的对照表,以方便读者查阅。

众所周知,聚酰亚胺相关的文献量非常庞大,据不完全统计,已经达到10万篇以上,除了公开发表在期刊上的文章当尽量择要介绍外,数万条专利文献只选择在聚酰亚胺发展过程中意义较大的加以引用。

本书除了尽可能地反映国内外先进技术和最新进展外,还包括了作者所在的集体四十多年来在聚酰亚胺研究工作中的积累,同时也加入了编著者个人的体会。由于水平有限,材料的取舍可能不尽得当,错误也在所难免,恳切欢迎读者指正。

参加本书第3章、第25章、第26章、第27章和第28章编写的还有黄文溪、侯豪情、李悦生、秦宗益和童跃进,编著者在此表示深切的感谢。

本书的出版得到国家自然科学基金委员会出版基金的支持,我们的研究工作也曾得到基金委的多次资助,编著者在此表示最诚挚的感谢。

编著者

2005年6月

# 目 录

再版说明

初版序

第 1 章 绪论	1
1.1 聚酰亚胺的性能	1
1.2 合成上的多途径	2
1.3 聚酰亚胺的加工	3
1.4 聚酰亚胺的应用	3
1.5 展望	4

## 第 I 编 化 学

第 2 章 由二酐(或四酸)与二胺合成聚酰亚胺	9
2.1 聚酰胺酸的合成	9
2.1.1 概述	9
2.1.2 二酐和二胺的活性	11
2.1.3 聚酰胺酸与溶剂的复合物	16
2.1.4 形成聚酰胺酸的反应动力学	16
2.1.5 聚酰胺酸的异构化	17
2.1.6 聚酰胺酸的降解过程	19
2.1.7 在其他溶剂中合成聚酰胺酸	22
2.1.8 聚酰胺酸盐	25
2.1.9 “尼龙盐”	26
2.2 聚酰胺酸的酰亚胺化	26
2.2.1 聚酰胺酸的热酰亚胺化	26
2.2.2 聚酰胺酸的化学环化, 异酰亚胺的生成	36
2.2.3 聚异酰亚胺异构化为聚酰亚胺	43
2.2.4 酰亚胺化条件对聚酰亚胺性能的影响	47
2.3 由二酐或四酸和二胺或酰化的二胺一步合成聚酰亚胺	51
2.3.1 在有机溶剂中一步合成聚酰亚胺	51
2.3.2 在水中一步合成聚酰亚胺	52
2.3.3 二酐与酰化二胺的反应	53
2.4 二酐与双(邻位羟基胺)的反应	53
2.5 合成聚酰亚胺过程中各物种的测定	55
2.5.1 红外光谱	55

2.5.2	$^1\text{H}$ NMR	56
2.5.3	$^{13}\text{C}$ NMR	57
2.5.4	$^{15}\text{N}$ NMR	58
2.5.5	$^{19}\text{F}$ NMR	59
	参考文献	60
<b>第3章</b>	<b>由二酸二酯与二胺合成聚酰亚胺</b>	<b>67</b>
3.1	二酸二酯的合成及其异构体	67
3.1.1	二酸二酯的合成	67
3.1.2	异构的二酸二酯	68
3.1.3	醇中水分对二酐酯化的影响	73
3.2	二酸二酯与二胺的反应	73
3.3	聚酰胺酯(聚酰胺)的合成	75
3.4	聚酰胺酯的热酰亚胺化	79
	参考文献	85
<b>第4章</b>	<b>以硝基酞酰亚胺或卤代苯酐为原料合成二酐及聚酰亚胺</b>	<b>87</b>
4.1	由硝基酞酰亚胺合成二酐和聚酰亚胺	87
4.1.1	硝基苯酐和硝基酞酰亚胺的合成	87
4.1.2	由硝基酞酰亚胺合成二酐	88
4.1.3	由双(硝基酞酰亚胺)合成聚酞酰亚胺	90
4.2	氯代苯酐合成路线评述	92
4.3	由邻二甲苯合成氯代苯酐	98
4.3.1	邻二甲苯的氯代和单氯代物的分离	98
4.3.2	氯代邻二甲苯的氧化及氧化产物的捕集	99
4.3.3	粗氯代苯酐的前处理和异构体的分离	100
4.3.4	3-氯代苯酐的合成	101
4.4	由氯代苯酐合成各种二酐	102
4.4.1	联苯二酐	102
4.4.2	二苯醚二酐	103
4.4.3	二醚二酐	104
4.4.4	硫醚类二酐	104
4.5	由氯代苯酐直接合成聚酰亚胺	105
4.5.1	双(氯代酞酰亚胺)的合成	105
4.5.2	由双(氯代酞酰亚胺)合成聚酞酰亚胺	106
4.5.3	由双(氯酞酰亚胺)合成聚硫醚酞酰亚胺	107
4.5.4	双(氯代酞酰亚胺)与二氯二苯砜或二氯二苯酮在 $\text{Na}_2\text{S}$ 作用下得到聚酰亚胺	107
4.5.5	由镍催化偶合制备联苯型聚酰亚胺	108
4.6	硝基酞酰亚胺路线和氯代苯酐路线的比较	110

参考文献	110
<b>第 5 章 聚酰亚胺的交联</b>	<b>113</b>
5.1 双马来酰亚胺	115
5.2 PMR 型聚酰亚胺	115
5.2.1 概论	115
5.2.2 四酸的三元酯和四元酯与胺的反应	116
5.2.3 PMR 体系的固化	118
5.3 带炔基的酰亚胺低聚物	126
5.3.1 以乙炔基封端的酰亚胺低聚物	126
5.3.2 以苯炔基封端的酰亚胺低聚物	128
5.3.3 二苯乙炔与二苯撑的反应	133
5.3.4 其他芳炔基封端的酰亚胺低聚物	133
5.4 以苯并环丁烯作为活性端基	133
5.5 其他热固性聚酰亚胺	134
5.5.1 由烯丙基降冰片烯封端的聚酰亚胺	134
5.5.2 以 2,2-对环芳烃封端的聚酰亚胺	135
5.5.3 以二苯撑封端的聚酰亚胺	135
5.5.4 基于三聚成环概念的活性基团	136
5.5.5 以苯基三氮烯封端的聚酰亚胺	137
参考文献	137
<b>第 6 章 由双马来酰亚胺及其衍生物得到的聚酰亚胺</b>	<b>140</b>
6.1 双马来酰亚胺	140
6.1.1 BMI 的合成	140
6.1.2 BMI 的均聚	146
6.1.3 BMI 与二胺的共聚——Michael 加成反应之一	146
6.1.4 BMI 与硫化氢或二巯基化合物的共聚——Micheal 加成反应之二	151
6.1.5 BMI 与二元酚的共聚——Micheal 加成反应之三	153
6.1.6 BMI 与双脲化合物的共聚——Micheal 加成反应之四	154
6.1.7 BMI 和烯丙基化合物的共聚物	155
6.1.8 BMI 的 Diels-Alder 共聚物	155
6.1.9 BMI 和环氧树脂的共聚物	155
6.1.10 BMI 与苯并环丁烯的共聚物	156
6.1.11 BMI 与乙烯化合物的共聚	157
6.1.12 BMI 的其他共聚物	159
6.2 双衣康酰亚胺和双柠康酰亚胺	160
参考文献	166
<b>第 7 章 聚酰亚胺的分解</b>	<b>169</b>
7.1 聚酰亚胺的热和热氧化分解	169

7.1.1 聚酰亚胺的热分解和热氧化分解	170
7.1.2 聚酰亚胺炭化产物	185
7.2 聚酰亚胺的水解	188
7.3 聚酰亚胺的辐射分解	192
7.3.1 光分解	192
7.3.2 高能辐射分解	194
7.4 原子氧对聚酰亚胺的作用	199
7.5 聚酰亚胺的其他分解反应	200
参考文献	201

## 第Ⅱ编 结构与性能的关系

<b>第8章 聚酰亚胺的结构与性能关系概论</b>	207
8.1 聚酰亚胺的分子结构	207
8.1.1 典型的酰亚胺单元的结构参数	207
8.1.2 各种连接基团的平均键长和键角	208
8.1.3 分子间和分子内的作用力	209
8.2 耐热性	210
8.3 热稳定性	215
8.4 溶解性	219
8.4.1 引入含氟、硅、磷的基团或羟基	220
8.4.2 引入“圈”型结构	221
8.4.3 引入侧基	223
8.4.4 使大分子链弯曲	225
8.4.5 引入脂肪结构	227
8.5 力学性能	227
8.6 光学性能	227
8.7 电学性能	232
参考文献	235
<b>第9章 异构的聚酰亚胺</b>	238
9.1 由异构的二酐得到的聚酰亚胺	239
9.1.1 异构二酐的合成和结构	240
9.1.2 MPDA 与二胺的反应	251
9.1.3 环状聚酰亚胺的生成	252
9.1.4 由异构二酐得到的聚酰亚胺的溶解性能	256
9.1.5 由异构二酐得到的聚酰亚胺的热性能	260
9.1.6 由异构二酐得到的聚酰亚胺的机械性能	267
9.1.7 由异构二酐得到的聚酰亚胺的流变性能	268
9.1.8 由异构二酐得到的聚酰亚胺的气体透过性能	270

9.1.9 由异构二酐得到的聚酰亚胺的透光性能 .....	271
9.1.10 一些由异构二酐得到的聚酰亚胺的特性 .....	272
9.2 由异构的二胺得到的聚酰亚胺 .....	277
9.2.1 由异构二胺得到的聚酰亚胺的溶解性能 .....	278
9.2.2 由异构二胺得到的聚酰亚胺的热性能 .....	280
9.2.3 由异构二胺得到的聚酰亚胺的机械性能 .....	286
9.2.4 由异构二胺得到的聚酰亚胺的介电常数 .....	288
9.2.5 由异构二胺得到的聚酰亚胺的气体分离特性 .....	288
9.3 手性聚酰亚胺 .....	291
9.4 结论 .....	300
参考文献 .....	300
<b>第 10 章 含氟聚酰亚胺</b> .....	304
10.1 含氟聚酰亚胺的性能特点 .....	304
10.2 主链上含有全氟脂肪链的聚酰亚胺 .....	306
10.3 含三氟甲基及六氟丙基的聚酰亚胺 .....	308
10.4 芳核上的氢被氟所取代的聚酰亚胺 .....	312
10.5 含氟代脂肪侧链的聚酰亚胺 .....	315
10.6 全氟聚酰亚胺 .....	317
10.7 含氟聚酰亚胺的应用 .....	317
参考文献 .....	318
<b>第 11 章 含硅聚酰亚胺</b> .....	320
11.1 主链上含硅的聚酰亚胺 .....	320
11.1.1 由含硅的二胺合成的聚酰亚胺 .....	320
11.1.2 由含硅的二酐合成的聚酰亚胺 .....	331
11.2 侧链上含硅的聚酰亚胺 .....	336
11.3 含 POSS 的聚酰亚胺 .....	339
参考文献 .....	344
<b>第 12 章 含磷聚酰亚胺</b> .....	346
12.1 含磷单体 .....	346
12.1.1 磷的氧化物类单体 .....	346
12.1.2 膦腈类单体 .....	347
12.2 含磷聚酰亚胺的性能 .....	349
参考文献 .....	361
<b>第 13 章 含脂肪单元的聚酰亚胺</b> .....	362
13.1 由脂肪二胺和芳香二酐合成的聚酰亚胺 .....	362
13.1.1 由含脂肪链的二胺和芳香二酐合成的聚酰亚胺 .....	362
13.1.2 由含脂环二胺与芳香二酐得到的聚酰亚胺 .....	366
13.1.3 由带螺环二胺合成的聚酰亚胺 .....	371

13.1.4	由含圈型结构的二胺合成的聚酰亚胺	372
13.2	由脂肪二酐和芳香二胺合成的聚酰亚胺	377
13.2.1	由含脂肪链的二酐和芳香二胺合成的聚酰亚胺	377
13.2.2	由含脂环的二酐和芳香二胺合成的聚酰亚胺	379
13.2.3	由含螺环的二酐合成的聚酰亚胺	389
13.2.4	由带圈型结构的二酐合成的聚酰亚胺	393
13.3	由脂肪二酐和脂肪二胺合成的全脂肪聚酰亚胺	395
	参考文献	404
<b>第 14 章</b>	<b>含六元酰亚胺环的聚合物</b>	407
14.1	萘的六元环酐与伯胺反应形成酰亚胺的过程	407
14.2	含六元酰亚胺环的聚合物	413
	参考文献	420
<b>第 15 章</b>	<b>液晶聚酰亚胺</b>	422
15.1	“纯粹”的液晶聚酰亚胺	422
15.2	液晶聚酯酰亚胺	422
15.3	液晶聚碳酸酯酰亚胺	430
15.4	液晶聚酰胺酰亚胺	432
15.5	含醚链的液晶聚酰亚胺	434
15.6	侧链液晶聚酰亚胺	435
15.7	液晶聚酰胺酯	435
	参考文献	436
<b>第 16 章</b>	<b>树枝状及超枝化聚酰亚胺</b>	438
16.1	枝化度的测定	438
16.2	树枝状聚酰亚胺	439
16.3	超枝化聚酰亚胺	443
16.4	结束语	462
	参考文献	462
<b>第 17 章</b>	<b>共聚酰亚胺和聚酰亚胺共混物</b>	464
17.1	共聚酰亚胺	464
17.1.1	交替共聚酰亚胺	464
17.1.2	嵌段共聚酰亚胺	472
17.2	聚酰亚胺共混物	475
17.2.1	聚酰亚胺与聚酰亚胺的共混物	476
17.2.2	聚醚酰亚胺与聚醚酮的共混物	481
17.2.3	聚酰亚胺与聚醚砜的共混物	486
17.2.4	互穿网络聚酰亚胺	488
17.2.5	聚酰亚胺与液晶聚合物(LCP)的共混物	496
17.2.6	聚酰亚胺与聚苯并咪唑的共混物	499

17.2.7 聚酰亚胺与聚苯胺的共混物 .....	502
参考文献 .....	503

### 第Ⅲ编 材 料

<b>第 18 章 薄膜</b> .....	509
18.1 影响薄膜性能的诸因素 .....	509
18.1.1 化学结构 .....	509
18.1.2 溶剂 .....	512
18.1.3 干燥条件 .....	513
18.1.4 牵伸 .....	514
18.1.5 酰亚胺化条件 .....	516
18.1.6 聚酰亚胺与基底的黏结性 .....	522
18.2 聚酰亚胺薄膜和柔性覆铜板的制造 .....	523
18.3 有关薄膜及覆铜板的性能指标 .....	524
18.4 商品聚酰亚胺薄膜 .....	525
18.4.1 Kapton 薄膜 .....	526
18.4.2 Apical 薄膜 .....	528
18.4.3 Upilex 薄膜 .....	529
18.4.4 热塑性聚酰亚胺薄膜 .....	530
18.5 气相沉积成膜方法 .....	531
参考文献 .....	533
<b>第 19 章 高性能工程塑料</b> .....	535
19.1 对作为工程塑料的聚酰亚胺的基本要求 .....	535
19.1.1 耐热性 .....	535
19.1.2 可加工性 .....	535
19.1.3 结晶性 .....	536
19.2 热塑性聚酰亚胺工程塑料 .....	536
19.2.1 Vespel 聚酰亚胺 .....	536
19.2.2 Ultem 聚酰亚胺 .....	538
19.2.3 Torlon 聚酰胺酰亚胺 .....	541
19.2.4 UPIMOL 聚酰亚胺 .....	543
19.2.5 Aurum 聚酰亚胺 .....	544
19.2.6 Ratem(雷泰)聚酰亚胺 .....	547
19.2.7 HI 系列聚酰亚胺 .....	549
19.2.8 YZPI 聚酰亚胺 .....	551
19.2.9 由 3,4'-BPDA 得到的聚酰亚胺 .....	553
19.2.10 其他热塑性聚酰亚胺 .....	554
19.3 热固性聚酰亚胺工程塑料 .....	557

19.3.1	PMR-15 和 PMR-II	557
19.3.2	Kinel	558
19.3.3	HI-C-01	558
	参考文献	559
<b>第 20 章</b>	<b>泡沫</b>	560
20.1	主链酰亚胺泡沫	560
20.1.1	Solimide 聚酰亚胺泡沫	560
20.1.2	TEEK 聚酰亚胺泡沫	562
20.1.3	由二酐与二异氰酸酯得到的聚酰亚胺泡沫	563
20.2	侧链酰亚胺泡沫——聚甲基丙酰亚胺	564
20.3	纳米泡沫	565
20.4	气凝胶	567
	参考文献	569
<b>第 21 章</b>	<b>纤维</b>	571
21.1	由聚酰胺酸溶液纺得的纤维	573
21.2	由聚酰亚胺溶液纺得的纤维	581
21.3	由熔融法纺得的纤维	588
21.4	由电纺丝得到的纳米纤维	589
	参考文献	591
<b>第 22 章</b>	<b>以聚酰亚胺为基体树脂的先进复合材料</b>	593
22.1	引言	593
22.1.1	先进复合材料发展的推动力	593
22.1.2	适合于超音速客机使用的先进复合材料	595
22.2	以双马来酰亚胺为基体树脂的复合材料	596
22.3	PMR-15 复合材料	601
22.3.1	PMR-15 预浸料的制备	601
22.3.2	PMR-15 复合材料的制备	602
22.3.3	PMR-15 复合材料的性能	603
22.3.4	以异丙酯代替甲酯制备 PMR 树脂	607
22.3.5	PMR-15 复合材料存在的问题	607
22.4	其他 PMR 复合材料	608
22.4.1	PMR-15 的变种	608
22.4.2	LaRC-160	610
22.4.3	由 ODPA 和 BPDA 代替 BTDA 的 PMR 聚酰亚胺树脂及复合材料	610
22.4.4	PMR-II	611
22.4.5	LaRC-RP46	612
22.4.6	AFR-700B	613
22.4.7	V-CAP	613

22.4.8 以含氟二胺来提高 PMR 的加工性 .....	614
22.5 以热塑性聚酰亚胺为基体树脂的复合材料 .....	614
22.5.1 Skybond/Pyralin .....	614
22.5.2 Avimid K III .....	615
22.5.3 Avimid N .....	615
22.5.4 LaRC-TPI .....	616
22.5.5 Matrimid 5218 .....	617
22.5.6 LaRC-8515 .....	617
22.5.7 LaRC-IA .....	619
22.5.8 LaRC-CPI .....	621
22.5.9 LaRC-SCI .....	622
22.5.10 LaRC-SI .....	623
22.5.11 LaRC-ITPI .....	625
22.5.12 聚醚酰亚胺 .....	626
22.5.13 聚酰胺酰亚胺 .....	626
22.6 由乙炔封端的聚酰亚胺为基体树脂的复合材料 .....	627
22.7 以苯炔基封端的聚酰亚胺为基体树脂的复合材料 .....	628
22.7.1 PETI .....	628
22.7.2 PPEI .....	629
22.7.3 PTPEI .....	630
22.7.4 PETI-1 .....	632
22.7.5 Triple-A .....	632
22.7.6 以氟代 PEPA 为封端剂 .....	635
22.7.7 以 PMDA 为二酐与非平面结构二胺 <i>p</i> -ODA 得到的树脂 .....	636
22.7.8 以 PERA-1 作为 PETI-5 的活性添加剂的树脂 .....	637
22.7.9 LaRC MPEI-1 .....	639
22.7.10 可以进行 RTM 加工的 PETI 类树脂 .....	641
22.7.11 以 2,3,3',4'-联苯二酐为基础的基体树脂 .....	644
参考文献 .....	647
<b>第 23 章 黏合剂</b> .....	649
23.1 聚酰亚胺对聚合物的黏合 .....	649
23.2 聚酰亚胺对无机基底的黏合 .....	652
23.3 聚酰亚胺对金属的黏合 .....	653
23.3.1 印刷线路板用的黏合剂 .....	654
23.3.2 高温结构胶黏剂 .....	659
23.4 黏合促进剂 .....	670
参考文献 .....	671

<b>第 24 章 分离膜</b> .....	673
24.1 气体分离膜 .....	673
24.1.1 均质膜的气体分离原理 .....	673
24.1.2 对聚合物的气体透过性能的预测 .....	674
24.1.3 聚酰亚胺结构与气体分离性能的关系 .....	675
24.1.4 由聚酰胺酸盐得到的分离膜 .....	688
24.1.5 交联对聚酰亚胺膜的气体透过性能的影响 .....	688
24.1.6 含硅氧烷的聚酰亚胺分离膜 .....	695
24.1.7 对不饱和及饱和低级烃类的分离 .....	698
24.1.8 聚酰亚胺膜在使用过程中的变化 .....	699
24.2 用于气体分离的聚酰亚胺炭分子筛膜 .....	702
24.3 渗透汽化膜 .....	713
24.4 超滤膜 .....	725
24.5 纳滤膜 .....	728
24.6 聚酰亚胺反渗透膜 .....	729
参考文献 .....	731
<b>第 25 章 光敏聚酰亚胺</b> .....	734
25.1 负性光敏聚酰亚胺 .....	735
25.1.1 酯型光敏聚酰亚胺 .....	735
25.1.2 离子型负性光敏聚酰亚胺 .....	740
25.1.3 酰亚胺型负性光敏聚酰亚胺 .....	742
25.1.4 使用水系显影液的负性光敏聚酰亚胺 .....	743
25.2 正性光敏聚酰亚胺 .....	746
25.2.1 自感光型正性光敏聚酰亚胺 .....	747
25.2.2 混合型正性光敏聚酰亚胺 .....	750
25.2.3 异构型正性光敏聚酰亚胺 .....	752
25.3 化学增幅型光敏聚酰亚胺 .....	754
25.4 结束语 .....	759
参考文献 .....	760
<b>第 26 章 液晶取向排列剂</b> .....	763
26.1 引言 .....	763
26.2 液晶在高分子膜表面的取向排列机制 .....	764
26.3 聚酰亚胺的结构与预倾角的关系 .....	766
26.3.1 引入短小的取代基 .....	766
26.3.2 引入长、大的取代基 .....	766
26.3.3 引入含氟单元 .....	772
26.3.4 引入脂肪单元 .....	774
26.4 影响液晶分子取向排列预倾角的因素 .....	774

26.5	非摩擦液晶取向剂	778
26.5.1	聚酰亚胺 LB 膜作液晶取向层	778
26.5.2	聚酰亚胺光控液晶取向材料	780
26.6	铁电液晶显示器用取向排列剂	785
26.6.1	表面双稳态铁电液晶显示器用取向排列剂	785
26.6.2	反铁电液晶显示器用取向排列剂	786
	参考文献	788
<b>第 27 章</b>	<b>非线性光学材料</b>	<b>791</b>
27.1	引言	791
27.2	主-客体型 NLO 聚酰亚胺	793
27.3	侧链型 NLO 聚酰亚胺	797
27.4	主链型 NLO 聚酰亚胺	812
27.5	交联型 NLO 聚酰亚胺	813
27.6	无机/聚酰亚胺 NLO 体系	814
27.7	多功能 NLO 聚酰亚胺	815
	参考文献	816
<b>第 28 章</b>	<b>聚酰亚胺(纳米)杂化材料</b>	<b>818</b>
28.1	聚酰亚胺在(纳米)杂化材料制备中的特点	818
28.2	聚酰亚胺-无机物杂化材料	818
28.2.1	无机物及其前体	818
28.2.2	聚酰亚胺-无机物杂化材料的合成方法	819
28.2.3	聚酰亚胺-无机物杂化材料的形态结构	822
28.2.4	聚酰亚胺-无机物杂化材料的性能	823
28.3	聚酰亚胺-金属杂化材料	831
28.3.1	金属掺杂剂	831
28.3.2	掺杂方法	832
28.3.3	聚酰亚胺-金属杂化材料的形态结构	833
28.3.4	聚酰亚胺-金属杂化材料的性能	834
	参考文献	843
<b>第 29 章</b>	<b>质子传输膜</b>	<b>846</b>
29.1	由 1,4,5,8-萘四酸二酐(NTDA)与磺化二胺得到的聚酰亚胺	847
29.2	磺化聚酰亚胺对水的稳定性	861
	参考文献	867
<b>第 30 章</b>	<b>生物相容材料</b>	<b>869</b>
30.1	聚酰亚胺的生物适应性	869
30.2	聚酰亚胺封装	873
30.3	聚酰亚胺多孔膜	878
30.4	聚酰亚胺复合材料生物应用	880

---

30.4.1 牙根管修复用聚酰亚胺基复合材料 .....	880
30.4.2 羟基磷灰石在聚酰胺酸薄膜表面的生长 .....	881
参考文献 .....	882
<b>第 31 章 其他材料</b> .....	<b>883</b>
31.1 透明材料 .....	883
31.2 发光材料 .....	887
31.3 压电材料 .....	890
31.4 LB 膜 .....	893
参考文献 .....	895
<b>附录 A 英文缩写与化合物结构对照表</b> .....	<b>897</b>
<b>附录 B 二酐单元及二胺单元对气体透过系数和扩散系数的增量</b> .....	<b>910</b>

# 第 1 章 绪 论

20 世纪中叶,随着航空、航天技术的发展,对耐热、高强、轻质的结构材料的需求十分迫切,这时,一类主链以芳环和杂环为主要结构单元的聚合物应运而生,这类聚合物的出现将当时的高分子结构材料的使用温度提高了 100℃以上,因此成为这个时期除 Ziegler-Natta 催化剂外高分子科学上的又一大成就。当时发表的已经合成的芳杂环聚合物有数十种之多,但真正为工业界接受的却仅有少数几种,其中以聚苯硫醚、聚醚砜、聚醚酮、液晶聚合物及聚酰亚胺在性能-价格比上最为引人注目。

聚酰亚胺是指主链上含有酰亚胺环的一类聚合物(图 1-1),其中以含有酞酰亚胺结构的聚合物尤为重要。线形酰亚胺结构不易合成,更主要的是其热稳定性很低,所以没有实用意义。

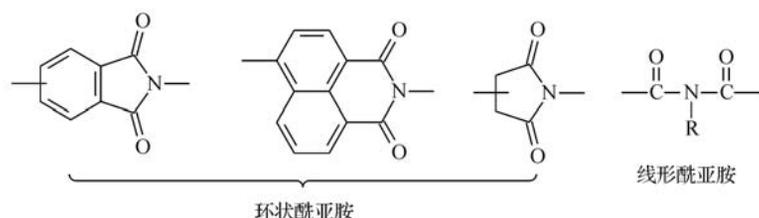


图 1-1 酰亚胺结构示意图

这类聚合物虽然早在 1908 年就已有报道,但那时聚合物的本质还未被充分认识,所以没有受到重视。直至 20 世纪 40 年代中期才有一些专利出现,但真正作为一种高分子材料的发展则开始于 20 世纪 50 年代。当时杜邦公司申请了一系列专利,并于 60 年代中期,首先将聚酰亚胺薄膜(Kapton)及清漆(Pyre ML)商品化,由此开始了一个聚酰亚胺蓬勃发展的时代。

与其他芳香杂环聚合物比较,聚酰亚胺之所以格外受到重视,是因为:①具有突出的综合性能;②在合成上具有多条途径;③可以用多种方法加工;④具有极广泛的应用领域。

## 1.1 聚酰亚胺的性能

(1) 对于全芳香聚酰亚胺,根据热重分析,其开始分解温度一般都在 500℃左右。由联苯二酐和对苯二胺合成的聚酰亚胺,热分解温度达到 600℃,是迄今聚合物中热稳定性最高的品种之一。

(2) 聚酰亚胺可耐极低温度,如在 4 K(-269℃)的液态氮中仍不会脆裂。

(3) 聚酰亚胺还具有很好的机械性能。未填充的塑料的抗张强度大多在 100 MPa 以上,均苯型聚酰亚胺薄膜(Kapton)的抗张强度为 250 MPa,而联苯型聚酰亚胺薄膜(Upilex S)的抗张强度达到 530 MPa。作为工程塑料,弹性模量通常为 3~4 GPa。俄罗

斯学者报道由共聚聚酰亚胺纺得的纤维其强度可达 5.1~7.2 GPa,模量可达到 220~280 GPa。据理论计算,由均苯二酐和对苯二胺合成的聚酰亚胺纤维其模量可达 500 GPa,仅次于碳纤维。

(4) 聚酰亚胺对稀酸较稳定,但一般的品种不大耐水解,尤其是碱性水解。这个看似缺点的性能却给予聚酰亚胺有别于其他高性能聚合物的一个很大的特点,即可以利用碱性水解回收原料二酐和二胺,例如对于 Kapton 薄膜,其回收率可达 90%。改变结构也可以得到相当耐水解的品种,如经得起 120 °C,500 h 水煮。但聚酰亚胺与其他芳香聚合物一样,不耐浓硫酸、浓硝酸及卤素。

(5) 聚酰亚胺有一个很宽的溶解度谱,根据结构的不同,一些品种几乎不溶于所有有机溶剂,另一些则能够溶于普通溶剂,如四氢呋喃、丙酮、氯仿甚至甲苯和甲醇。

(6) 聚酰亚胺的热膨胀系数在  $2 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ,联苯型聚酰亚胺可达  $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,与金属在同一个水平上,还有个别品种甚至可以达到  $10^{-7} \text{ K}^{-1}$ 。

(7) 聚酰亚胺具有很高的耐辐照性能,其薄膜在吸收剂量达到  $5 \times 10^7 \text{ Gy}$  时,强度仍可保留 86%,一种聚酰亚胺纤维经  $1 \times 10^8 \text{ Gy}$  快电子辐照后,其强度保持率仍为 90%。

(8) 聚酰亚胺具有很好的介电性能,普通芳香聚酰亚胺的介电常数在 3.4 左右,引入氟后,大的侧基可将空气以纳米尺寸分散在聚酰亚胺中,从而使其介电常数降到 2.5 左右。介电损耗为  $10^{-3}$ ,介电强度为 100~300 kV/mm,体积电阻为  $10^{17} \text{ W} \cdot \text{cm}$ 。这些性能在宽广的温度范围和频率范围内仍能保持在较高的水平。

(9) 聚酰亚胺为自熄性聚合物,发烟率低。

(10) 聚酰亚胺在极高的真空下放气量很少。

(11) 聚酰亚胺无毒,可用来制造餐具和医用器具,并经得起数千次消毒。一些聚酰亚胺还具有很好的生物相容性,例如,在血液相容性试验中为非溶血性,体外细胞毒性试验为无毒。

## 1.2 合成上的多途径

聚酰亚胺品种繁多、形式多样,据不完全统计,已被用来合成聚酰亚胺的二酐有 400 多种,二胺则达到了上千种,因此被合成并进行研究的聚酰亚胺至少已达数千种。同时聚酰亚胺在合成上具有多条途径,因此可以根据各种应用目的进行选择,这种合成上的易变通性比其他高分子所难以媲美的。

(1) 聚酰亚胺主要由二元酐和二元胺合成,这两种单体与众多其他杂环聚合物,如聚苯并咪唑、聚苯并噁唑、聚苯并噻唑、聚喹啉及聚喹啉等的单体比较,原料来源广,合成也较容易。

(2) 聚酰亚胺可以由二酐和二胺在极性溶剂,如 DMF、DMAc、NMP 或 THF/甲醇等混合溶剂中先进行低温缩聚,获得可溶的聚酰胺酸,由聚酰胺酸溶液成膜或纺丝后加热至 300 °C 左右脱水成环转变为聚酰亚胺;也可以向聚酰胺酸中加入乙醇和叔胺类催化剂,进行化学脱水环化,得到聚酰亚胺溶液或粉末。二酐和二胺还可以在高沸点溶剂,如酚类溶剂中加热缩聚,一步获得聚酰亚胺。此外,还可以由四元酸的二元酯和二胺反应获得聚酰

亚胺;也可以由聚酰胺酸先转变为聚异酰亚胺,然后再热转化为聚酰亚胺。这些方法都为加工带来方便,前者称为单体反应物的聚合(polymerization of monomeric reactants, PMR)方法,可以获得低黏度、高固含量的溶液,在加工时有一个具有低熔体黏度的窗口,特别适用于复合材料的制造;后者则增加了聚合物的溶解性,在转化的过程中不放出低分子化合物。

(3) 只要二酐(或四酸)和二胺达到合格的纯度,则不论采用何种缩聚方法,都很容易获得足够高的相对分子质量,加入单元酐或单元胺还可以方便地对相对分子质量进行调控。

(4) 含有酐(或邻位二酸)端基和氨端基的低相对分子质量聚酰亚胺在真空下加热时可以彼此发生反应,使相对分子质量继续增长。

(5) 很容易在链端或链上引入反应基团形成活性低聚物,从而得到热固性聚酰亚胺。

(6) 利用聚酰胺酸中的羧基进行酯化或成盐,引入光敏基团或长链烷基,获得双亲聚合物,可得到光刻胶、杂化材料或用于LB膜的制备。

(7) 一般的合成聚酰亚胺过程都不产生无机盐,其预聚物或聚酰亚胺的溶液可以直接用于涂膜或纺丝,无须进行繁杂的洗涤以去除会降低性能的无机盐副产物,这对于绝缘材料的制备特别有利。

(8) 作为单体的二酐和二胺在高真空和适当温度下容易升华,因此可以利用气相沉积法在工件,特别是表面凹凸不平或具有尖锐边缘的器件上形成聚酰亚胺薄膜。

### 1.3 聚酰亚胺的加工

经过几十年的发展,传统上认为的聚酰亚胺难以加工的观念应当有所修正。事实上,聚酰亚胺已经可以用适用于大多数聚合物的方法进行加工,例如利用溶液进行流延成膜、旋涂和丝网印刷,可以用熔融加工方法进行热压、挤塑、注射成型,甚至也可以得到熔体黏度很低的预聚物进行传递模塑(RTM法),可以用高固含量、低黏度的预聚物溶液进行预浸料的制备(PMR法),可以进行溶液纺丝(湿法、干法及干喷湿纺)及熔融纺丝,以四元酸的二元酯为单体,还可以以独特的方法得到聚酰亚胺泡沫材料,此外还可以利用单体二酐和二胺的易升华而进行气相沉积法成膜。至于亚微米级光刻、深度直墙刻蚀、离子注入、激光精细加工、纳米级杂化技术等都为聚酰亚胺的应用打开了广阔的天地。因此,聚酰亚胺非但不是难以加工的聚合物,相反,与其他聚合物相比,它还有更多的加工手段可以选择。

### 1.4 聚酰亚胺的应用

聚酰亚胺由于上述在性能、合成化学上的特点以及可以用多种方法加工的特性而得以广泛应用。在众多的聚合物中,很难再找到一种材料像聚酰亚胺这样应用范围如此广泛,而且其每一个应用都显示了极为突出的性能。

(1) 薄膜:聚酰亚胺最早的商品之一,用于电机的槽绝缘及电缆绕包材料。近年来,聚酰亚胺薄膜在柔性印刷线路板上的应用已经形成了巨大的产业。主要产品有杜邦的Kapton、宇部兴产的Upilex系列和钟渊的Apical。透明的聚酰亚胺薄膜可作为柔软的太

阳能电池和 OLED 底板。

(2) 涂料：作为绝缘漆用于电磁线，或作为耐高温涂料使用。

(3) 先进复合材料：用于航天、航空器及火箭的结构部件及发动机零部件。在 380℃ 或更高温度下可以使用数百小时，短时间内可以经受 400~500℃ 的高温，是最耐高温的树脂基复合材料。

(4) 纤维：普通耐热纤维可以作为高温介质及放射性物质的过滤材料，亦可作为阻燃织物。高强度纤维是先进复合材料的增强剂，也可用作防护、防割织物。由电纺丝得到的纳米纤维非制造布可以用作锂电池的隔膜，提高电池的安全性和充电速度。此外，还可以在精细过滤材料方面得到应用。

(5) 泡沫塑料：用作耐高温及超低温的隔热和隔音材料。

(6) 工程塑料：有热固性也有热塑性，可以模压成型也可用注射成型或传递模塑。主要用于自润滑、密封、绝缘及结构材料。

(7) 胶黏剂：用作高温结构胶。

(8) 分离膜：用于各种气体对诸如氢/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。也可用于渗透汽化膜及超滤膜。由于聚酰亚胺耐热和耐有机溶剂的性能，在有机液体和气体的分离上具有特别重要的意义。

(9) 光刻胶：有负性胶和正性胶，可以使用水性显影液，分辨率可达亚微米级。与颜料或染料配合可用于彩色滤光膜，可大大简化加工工序。

(10) 在微电子器件中的应用：用作介电层进行层间绝缘，作为缓冲层可以减少应力，提高成品率。作为保护层可以减少环境对器件的影响，还可以对  $\alpha$  粒子起屏蔽作用，减少或消除器件的软误差 (soft error)。

(11) 液晶显示用的取向排列剂：聚酰亚胺在 TN-LCD、STN-LCD、TFT-LCD 及铁电液晶显示器的取向剂材料方面都占有十分重要的地位。

(12) 电-光材料：用作无源或有源波导材料、光学开关材料等，含氟的聚酰亚胺在通信波长范围内透明；以聚酰亚胺作为发色团的基体可提高材料的稳定性。

(13) 质子传输膜：用作燃料电池尤其是甲醇燃料电池的隔膜，其甲醇透过率大大低于传统的全氟磺酸膜 (Nafion)。

(14) 医用材料：聚酰亚胺低毒，可以用作多方面的医用材料。某些聚酰亚胺对血液和组织有较高的相容性，使其在生物相容材料方面的应用引起了人们的兴趣。

综上所述，不难看出聚酰亚胺之所以可以从 20 世纪六七十年代出现的众多芳杂环聚合物中脱颖而出，最终成为一类重要的高分子材料的原因。

## 1.5 展 望

聚酰亚胺作为一种很有发展前途的高分子材料已经得到充分的认识，在绝缘材料和结构材料方面的应用正不断扩大。在功能材料方面虽然已经有多种材料获得应用，但其潜力仍在发掘中。聚酰亚胺在发展了半个世纪之后仍未成为一个更大的品种的主要原因是其成本较高。但从化学的角度来看，聚酰亚胺的成本是可以降低的。降低成本的途径

主要有两条:一是在单体合成及聚合方法上寻找途径;二是以聚酰亚胺的高性能来改进其他聚合物以发展一类新的性能比芳香聚酰亚胺稍低,但却高于被改性的聚合物的新品种。

(1) 单体的合成:聚酰亚胺的单体是二酐(四酸)和二胺。二胺的合成方法比较成熟,许多二胺也已有商品供应。二酐则比较特殊的单体,除了用作环氧树脂的固化剂外,主要用于聚酰亚胺的合成。均苯二酐和偏苯三酸酐可由石油炼制或煤化学产品重芳烃油中提出的均四甲苯和偏三甲苯用气相和液相氧化一步得到。其他重要的二酐,如二苯酮二酐、联苯二酐、二苯醚二酐、六氟二酐等已由各种方法合成,但成本十分昂贵,例如六氟二酐每千克达数千元。中国科学院长春应用化学研究所开发出由邻二甲苯氯代、氧化再经异构体分离可以得到高纯度的3-氯代苯酐和4-氯代苯酐,以这两种化合物为原料可以合成一系列二酐,其降低成本的潜力很大,是一条有价值的合成路线。

(2) 聚合工艺:目前所用的二步法、一步法缩聚工艺都使用高沸点的溶剂,非质子极性溶剂价格较高,还难以除尽,最后都需要高温处理。PMR法使用的是廉价的醇类溶剂。热塑性聚酰亚胺还可以用二酐和二胺直接在挤出机中聚合并造粒,不再需要溶剂,可以大大提高效率。用氯代苯酐不经过二酐,先与二胺合成双(氯代酞酰亚胺),然后再以多种方法直接聚合得到聚酰亚胺,是一条很经济的合成路线(详见本书第4章)。

(3) 用聚酰亚胺使其他聚合物高性能化:采用共聚、共混使聚酰亚胺与尼龙、聚酯、聚碳酸酯、环氧树脂等结合的工作已经有大量的文章发表。这种改性的聚合物虽然已有一些品种获得了应用,但还远远没有达到应有的程度,从其潜力来说,前景是很光明的。

除了上述与成本相关的问题之外,近年来对于异构聚酰亚胺的研究越来越引起人们的关注,有人称这类聚合物为“第二代聚酰亚胺”。因为由二酐和二胺的位置异构体获得的聚酰亚胺与传统的聚酰亚胺相比,具有更高的玻璃化温度和较低的熔体黏度,同时又保持了高热氧化稳定性、优异的机械性能和电绝缘性能。某些异构体还具有形成大环的倾向。这方面的研究工作还仅仅处于开始阶段,相信不论在合成或性能研究上,都将会取得更大的进展,尤其在功能材料方面的潜在可能性还远未认识。可以期望,由异构聚酰亚胺将会发展出更多的新型高分子材料。

有关单体和聚酰亚胺合成及材料的制备可以参考本书的姐妹篇《聚酰亚胺——单体合成、聚合方法及材料制备》。

诚然,聚酰亚胺仍然还有许多问题需要解决,例如开发能够低温(如室温至200℃)固化、高温(300℃以上)使用的结构和固化方法,零双折射薄膜材料,具有高导热率的材料及其他功能材料等。

我们始终相信,随着合成技术和加工技术的进一步提高和成本的大幅度降低,具有优越综合性能的聚酰亚胺必将在未来的材料领域中占据更为突出的地位。

### 有关聚酰亚胺的一些专著及综述

- 1 Androva N A, Bessonov M I, Laius L A, Rudakov A P. Polyimides: A New Class of Heat-Resistant Polymers. Leningrad: Nauka, 1968.
- 2 Volksen W, Cotts P M. Polyimides: Synthesis, Characterization and Applications. New York: Plenum, 1984.
- 3 Mittal K L. Polyimides: Synthesis, Characterization and Applications. New York: Plenum, 1986.
- 4 Bessonov M I, Koton M M, Kudryavtsev V V, Laius L A. Polyimides: Thermally Stable Polymers. New York: Ple-

- num,1987.
- 5 Weber W D, Gupta M R. Recent Advances in Polyimide Technology .New York ;Mid-Hudson Section of the Soc .of Plast .Eng .,Poughkeepsie ,1987 .
  - 6 Feger C , Khojasteh M M , McGrath J E. Polyimides Materials , Chemistry and Characterization. New York : Elsevier ,1988.
  - 7 Wilson D , Stenzenberger H D , Hergenrother P M. Polyimides. New York ,Blackie ,1990.
  - 8 Abadie M J M , Sillion B. Polyimides and Other High Temperature Polymers . Amsterdam ;Elsevier ,1991.
  - 9 Feger C , Khojasteh M M , Htoo M S. Advances in Polyimide Science and Technology. Lancaster ,Pa ; Technomic Publishing Co. Inc. ,1993.
  - 10 Bessonov M I , Zubkov V A. Polyamic Acids and Polyimides ; Synthesis , Transformations and Structures. Boca Raton ;CRC Press ,1993.
  - 11 Yokota ,R. Recent Advances in Polyimides. Raytech Co. ,1993.
  - 12 Horie K , Yamashita T. Photosensitive Polyimides ; Fundamentals and Applications. Lancaster ,Pa ; Technomic Publishing Co. Inc. ,1995.
  - 13 Ghosh M K , Mittal K L. Polyimides : Fundamentals and Applications. New York ;Marcel Dekker ,Inc ,1996.
  - 14 梁国正 , 顾媛娟 . 双马来酰亚胺 . 北京 : 化学工业出版社 ,1996.
  - 15 Feger C , Khojasteh M M , Molis S E. Polyimides ; Trends in Materials and Applications. SPE ; Mid Hudson Sec ,1996.
  - 16 Ohya H , Kudryavtsev V V , Semenova S I. Polyimide Membrane : Applications , Fabrications and Properties . Tokyo : Kodansha ,1996 .
  - 17 丁孟贤 , 何天白 . 聚酰亚胺新型材料 . 北京 : 科学出版社 ,1998.
  - 18 Kricheldorf H R. Progress in Polyimide Chemistry I . Adv. Polym. Sci. ,1999 ,140.
  - 19 Kricheldorf H R. Progress in Polyimide Chemistry II . Adv. Polym. Sci. ,1999 ,141.
  - 20 今井淑夫 , 横田力男 , 最新ポリイミド , 日本ポリイミド研究会編 , エヌ・テイ・エス , 2002 ; 聚酰亚胺的基础和应用 . 贺飞峰 , 吴忠文 , 译 . NTS Inc. ,2003.
  - 21 詹茂盛 , 王凯 . 聚酰亚胺泡沫 . 北京 : 国防工业出版社 ,2010.
  - 22 丁孟贤 . 聚酰亚胺——单体合成、聚合方法及材料制备 . 北京 : 科学出版社 ,2011.

# 第 I 编 化 学



## 第 2 章 由二酐(或四酸)与二胺合成聚酰亚胺

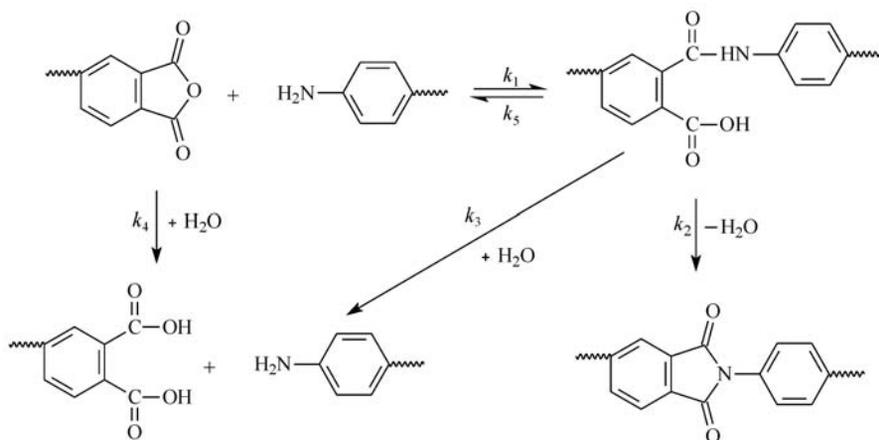
### 2.1 聚酰胺酸的合成

#### 2.1.1 概述

由聚酰胺酸合成聚酰亚胺,是获得聚酰亚胺最主要的合成方法,其优点是:

- (1) 所有含五元酰亚胺环的聚酰亚胺都可以通过聚酰胺酸来合成;
- (2) 所有聚酰胺酸都可以由二酐与二胺在非质子极性溶剂,如 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基亚砜(DMSO)中低温下得到高相对分子质量的聚酰胺酸;
- (3) 由聚酰胺酸转化为聚酰亚胺只放出水分,而不像其他一些缩聚物,如聚苯硫醚、聚砜及聚芳醚等在缩聚过程中产生需要繁复的洗涤才能去除的无机盐。

在由二酐和二胺合成聚酰胺酸的过程中,其主要反应如式 2-1 所示。



式 2-1 由二酐和二胺合成聚酰亚胺过程中的主要反应

聚酰胺酸通常由二酐和二胺在非质子极性溶剂中于低温(如 $-10^{\circ}\text{C}$ 至室温)下反应得到。通常认为,由于二酐容易被空气或溶剂中的水分水解,得到的邻位二酸在低温下不能与胺反应生成酰胺,从而影响到聚酰胺酸的相对分子质量。为了保证获得高相对分子质量的聚酰胺酸,在使用前应将反应器和溶剂小心干燥,二酐应妥善保存以避免被空气中的水分水解。对于对水解特别敏感的二酐,如均苯二酐,最好使用刚脱过水(如升华)的新鲜二酐。反应时应将二酐以粉末状态加入二胺的溶液中,同时开始搅拌,必要时还要外加冷却。然而在实际应用时,相对分子质量太高的聚酰胺酸由于溶液的表观黏度太高而不易加工,例如难以得到薄而均匀的薄膜。此外还经常发生在二酐溶解完之前体系就变得十

分黏稠的现象,使反应难以顺利进行,或者在溶液中形成聚合物的团块,影响随后的加工,所以可以根据需要,将聚酰胺酸的相对分子质量控制在一定的范围内。为了达到这个目的,常用的方法是将黏度过高的聚酰胺酸溶液在适当的温度(如 40~60 °C)下搅拌,利用酰胺酸的自降解过程使其黏度降低到适合加工的程度。上述的操作主要根据二酐的性质而定,如容易水解的均苯二酐,就要采用比较严格的干燥操作,而对于一些比较稳定的二酐,干燥的条件就不必太严格。我们曾经采用含有一定水分的溶剂,也就是让二酐水解掉一部分来控制所生产的聚酰胺酸的相对分子质量,或者更适合实际使用的是先以低于等物质的量比的二酐(如 95%~98%)与二胺反应,待溶解后,再以小份量的方式添加二酐直至黏度提高至所需数值,剩余的二酐量改用四酸加入,这样既能够保持二酐与二胺的等当量,又不至于使溶液的表观黏度太高。目前在生产过程中采用多加或少加二酐来调节相对分子质量的办法是不可取的,因为这样会破坏二酐和二胺的等物质的量比,造成最终产物聚酰亚胺相对分子质量的降低,从而影响产品的性能。表 2-1 是均苯二酐(PMDA)或二苯醚二胺(ODA)过量对所制得的薄膜机械性能的影响。由酐水解生成的邻位二酸端基或加入的四酸在聚酰胺酸加热环化时仍然可以脱水成酐并重新与氨基反应,只要单体保持等物质的量比,仍然可以得到高相对分子质量的聚酰亚胺。表 2-2 是将各种二酐和二胺在含水量很高的溶剂中缩聚,所得到的聚酰胺酸热环化后获得的聚酰亚胺的机械性能。由表 2-2 可见,由于水分的存在,聚酰胺酸相对分子质量在一定程度内的降低并不会明显影响聚酰亚胺的机械性能<sup>[1]</sup>。

表 2-1 在 PMDA 或 ODA 过量时所制得的薄膜的机械性能

过量百分数/%	PMDA		ODA	
	抗张强度/MPa	断裂伸长率/%	抗张强度/MPa	断裂伸长率/%
0	160	49	160	49
0.1	152	61	130	27
0.2	130	37	131	37
0.5	130	29	140	35
1.0	125	33	153	62
2.0	130	33	133	58
5.0	111	29	106	31

注:表中数据不太规整可以认为是成膜和强度测试时的实验误差所引起的。

表 2-2 含水溶剂对聚酰胺酸的黏度及聚酰亚胺性能的影响

二酐/二胺	聚酰胺酸薄膜性能			聚酰亚胺薄膜性能	
	DMAc 含水量/%	$\eta_{inh}$ /(dL/g)	$\eta_{inh}^i$ (dL/g)	抗张强度/MPa	断裂伸长率/%
PMDA/ODA	0.1	6.60	—	139	66
PMDA/ODA	1.0	3.30	—	—	—
PMDA/ODA	5	1.55	—	—	—
PMDA/ODA	10	1.12	—	131	66
PMDA/ODA	20	0.96	—	134	43
PMDA/ODA	30	0.46	—	不能成膜	—
BPDA/ODA	0.1	2.05	—	124	20

续表

二酐/二胺	聚酰胺酸薄膜性能		聚酰亚胺薄膜性能		
	DMAc含水量/%	$\eta_{\text{inh}}/(\text{dL/g})$	$\eta'_{\text{inh}}(\text{dL/g})$	抗张强度/MPa	断裂伸长率/%
BPDA/ODA	5	1.37	—	115	23
BPDA/ODA	10	0.93	—	114	17
BPDA/ODA	15	0.85	—	112	11
BPDA/ODA	25	0.73	—	81	8
BPDA/ODA	30	非均相			
ODPA/ODA	0.1	0.97	1.09	107	19
ODPA/ODA	10	0.40	1.03	121	15
ODPA/ODA	15	0.36	1.02	110	9
ODPA/ODA	20	0.25	1.05	101	11
ODPA/ODA	25	0.22	0.99	106	10
ODPA/ODA	30	非均相			
TDPA/ODA	0.1	1.12	1.09	121	15
TDPA/ODA	5	0.85	1.02	109	9
TDPA/ODA	15	0.58	1.03	112	12
TDPA/ODA	20	0.44	1.12	96	8
TDPA/ODA	25	非均相			
HQDPA/ODA	0.1	1.02	1.15	104	12
HQDPA/ODA	5	0.91	1.11	105	17
HQDPA/ODA	10	0.83	1.01	107	23
HQDPA/ODA	15	0.69	1.01	112	12
HQDPA/ODA	20	非均相			

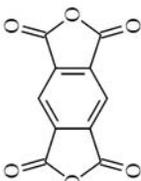
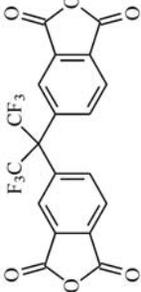
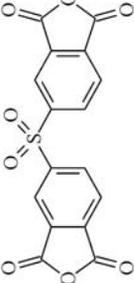
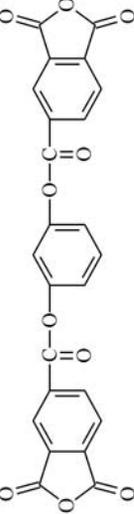
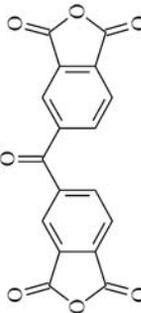
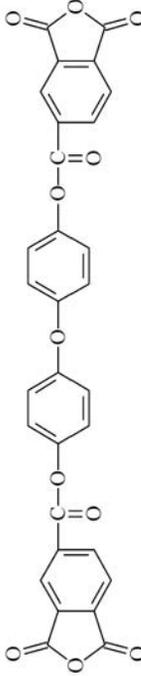
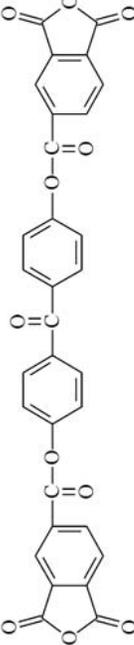
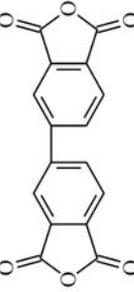
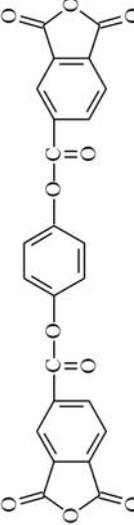
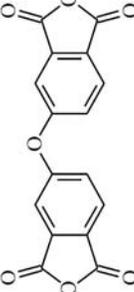
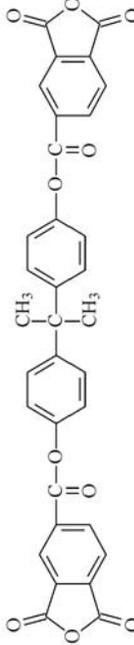
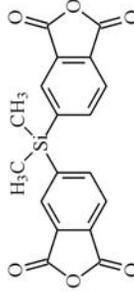
注： $\eta_{\text{inh}}$ ：聚酰胺酸的比浓对数黏度，0.5% DMAc，30℃； $\eta'_{\text{inh}}$ ：聚酰亚胺的比浓对数黏度，0.5% 甲酚，30℃。PMDA系列的数据是由用区熔提纯的单体聚合得到的。

### 2.1.2 二酐和二胺的活性

由二酐和二胺合成聚酰胺酸的反应是可逆的(式 2-1)<sup>[2-3]</sup>。正向反应被认为是在二酐和二胺之间形成了电荷转移络合物<sup>[4-6]</sup>。由于酐基中一个羰基碳原子受到亲核进攻，这种酰化反应在非质子极性溶剂中室温下的平衡常数达到  $10^5 \text{ L/mol}$ <sup>[2]</sup>，因此很容易获得高相对分子质量的聚酰胺酸。该反应的平衡常数取决于胺的碱性或给电性和二酐的亲电性。动力学研究表明，对于不同的二酐，其酰化能力可相差 100 倍，而对于不同的二胺，其反应能力则可相差  $10^5$  倍<sup>[7]</sup>。带有吸电子基团，如  $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、炔基及含氟基团的二胺，尤其当这些基团处于氨基的邻、对位时，在通常的低温溶液缩聚中难以获得高相对分子质量的聚酰胺酸。然而迄今为止，对于五元环酐，尚无二酐因为带有给电子基团而使活性降低到得不到足够高的相对分子质量的聚酰胺酸的报道。

对于二酐，其羰基的电子亲和性( $E_{\text{a}}$ )越大，即酐的电子接受能力越大，酰化速率也越高，它可以由极谱还原数据得到<sup>[6]</sup>，也可以由分子轨道法算得。各种二酐的  $E_{\text{a}}$  值见表 2-3<sup>[8]</sup>。

表 2-3 芳香族二酐的电子亲和性

二酐	$E_a / eV$	二酐	$E_a / eV$
	1.90		1.48 <sup>a</sup>
	1.57		1.47
	1.55		1.45
	1.51		1.38
	1.48		1.30
	1.48		1.26