

功能材料

含酚酞结构可溶性共聚型聚酰亚胺的合成与性能

蔡华娟, 耿凯, 汪称意*, 李坚, 任强

(常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要: 以邻甲酚酞与 2-氯-5-硝基三氟甲苯为起始原料, 通过芳香亲核取代和氧化还原反应得到芳香二胺单体 4,4'-(2,2'-三氟甲基)-二氨基苯氧基-3,3'-二甲基酚酞(II)。然后, 将 II 和 2,6-二氨基甲苯与 3,3',4,4'-二苯醚四甲酸二酐通过不同投料比以一步法高温缩聚得到同时含酚酞、三氟甲基和甲基结构的系列共聚型聚酰亚胺, 并对其结构和性能进行了测试。结果表明, 该系列共聚型聚酰亚胺具有优异的溶解性, 在室温下不仅可溶于常见的高沸点溶剂 *N*-甲基吡咯烷酮, *N,N*-二甲基乙酰胺、*N,N*-二甲基甲酰胺和二甲基亚砷, 还可以溶解在低沸点溶剂氯仿、二氯甲烷和四氢呋喃中, 可便利地通过其溶液浇铸制备得到系列高性能聚酰亚胺膜材料。该类膜材料玻璃化转变温度在 275~314 °C 之间, 其在 N₂ 和 O₂ 氛围中热失重 10% 时的温度分别为 477~507 和 470~490 °C。该类膜材料具有低的介电常数和良好的力学性能: 其在 1 MHz 下相对介电常数在 2.69~2.92 之间; 拉伸强度、弹性模量和断裂伸长率分别在 80~92 MPa、1.2~1.8 GPa 和 9.2%~13.5% 之间。

关键词: 聚酰亚胺; 酚酞; 三氟甲基; 溶解性; 介电性能; 功能材料

中图分类号: TQ323.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 03-0607-06

Synthesis and properties of soluble polyimides
containing phenolphthalein structures

CAI Huajuan, GENG Kai, WANG Chenyi*, LI Jian, REN Qiang

(School of Materials Science & Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China)

Abstract: Aromatic diamine monomer 4,4'-(2,2'-trifluoromethyl)-diaminophenoxy-3,3'-dimethylphenolphthalein (II) was prepared by aromatic nucleophilic substitution and oxidation-reduction reaction between *o*-cresolphthalein and 2-chloro-5-nitrotrifluorotoluene. Then, a series of copolymerized polyimides containing phenolphthalein trifluoromethyl and methyl structures were prepared from one-step polycondensation of II and 2,6-diaminotoluene with 3,3',4,4'-diphenyl ether tetracarboxylic acid dianhydride with different feeding ratios, and further evaluated for structure and performance. The results showed that this series of copolymerized polyimides had excellent solubility, dissolving in high boiling point solvents, such as *N*-methylpyrrolidone, *N,N*-dimethylacetamide, *N,N*-dimethylformamide and dimethyl sulfoxide, as well as low boiling point solvents, such as chloroform, dichloromethane and tetrahydrofuran at room temperature. A series of high performance polyimide membrane materials could be conveniently prepared from solution casting of these copolymerized polyimides, with glass transition temperatures between 275~314 °C, and temperatures at 10% mass loss in the range of 477~507 and 470~490 °C in N₂ and O₂, respectively. Meanwhile, these polyimide membrane materials exhibited low dielectric constants and good thermal properties, with relative dielectric constants ranging from 2.69 to 2.92 at 1 MHz, and the tensile strength, elastic modulus as well as elongation at break of copolyimides ranging from 80 MPa to 92 MPa, 1.2 GPa to 1.8 GPa, and 9.2% to 13.5%, respectively.

Key words: polyimides; phenolphthalein; trifluoromethyl; solubility; dielectric property; functional materials

收稿日期: 2023-05-11; 定用日期: 2023-07-19; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230385

基金项目: 江苏省重点研发计划项目 (BE2022102); 江苏省高校基础科学研究重大项目 (22KJA430002)

作者简介: 蔡华娟 (1994—), 女, 硕士生, E-mail: 1174491583@qq.com. 联系人: 汪称意 (1981—), 男, 教授, E-mail: wangcy@cczu.edu.

聚酰亚胺 (PI) 是重复结构单元中含有苯并酰亚胺芳杂环结构的一类特种有机高分子聚合物材料的统称。因其优异的综合性能而得到广泛的应用, 包括航空航天、微电子、电气绝缘、气体分离、医疗器械、光伏材料等领域^[1-5]。由于聚酰亚胺分子主链的刚性和分子链的规整度, 使其溶解性较差, 难以直接通过其聚合物溶液流延成膜或熔融成膜, 增加了加工难度^[6-8]。另外, 随着微电子设备的快速发展, 其加工尺寸越来越小, 伴随着其中集成电路越来越密集, 导致设备内部的电容和电阻增加, 易造成传输失真、信号延迟^[9-12]。微电子器件的高集成度和微型化发展要求所用到的聚酰亚胺介电材料具有更低的介电常数, 以提高高频下的信号传输性能, 降低信号延迟、干扰等不利因素。而目前市面上常见聚酰亚胺的相对介电常数一般高于 3.0, 例如: Kapton 薄膜在 1 MHz 下的相对介电常数高达 3.49。故为满足高科技材料快速发展之需, 开发具有优异溶解成膜性和低介电常数的聚酰亚胺膜具有重要意义^[13-15]。

研究发现, 引入刚性酚酞结构和大取代侧基可以有效增加聚合物分子的自由体积, 降低分子链之间的相互作用和紧密堆积, 可以较好地改善聚酰亚胺的溶解性和介电性能。三氟甲基是一种特殊的大取代侧基, 不仅具有大的自由体积, 同时氟原子独特的物理化学效应还能进一步降低分子结构的极化率^[16]。邻甲基酚酞是一种易得的化工原料, 已广泛应用在酸碱指示剂、环氧树脂等高性能聚合物的制备中, 其分子结构中的酚酞联苯刚性非共平面结构可赋予材料较好的耐热性和机械性能, 双甲基的引入还能进一步改善材料的溶解性。

本研究基于分子协同设计改性, 通过两步反应合成了一种同时含有酚酞结构、取代烷基和三氟甲基结构的芳香二胺单体, 并利用不同二胺单体与二酐单体之间的共聚改性制备了系列共聚型聚酰亚胺。将自制基于酚酞结构含三氟甲基和烷基的二胺单体与 2,6-二氨基甲苯 (TDA) 以不同物质的量比与 3,3',4,4'-二苯醚四甲酸二酐 (ODPA) 进行缩聚得到共聚型聚酰亚胺 (PI- x , 其中 x 为二胺单体物质的

量占总氨基单体物质的量的百分数, 取值为 20%、40%、60%、80%, 下同), 在共聚型聚酰亚胺分子结构中同时引入刚性酚酞非共平面结构、三氟甲基和甲基结构, 酚酞非共平面结构和三氟甲基的协同作用有效改善了聚酰亚胺的溶解成膜性和介电性能, 同时对所制单体和聚合物的结构、改性单体含量与性能之间的关系进行了系统研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

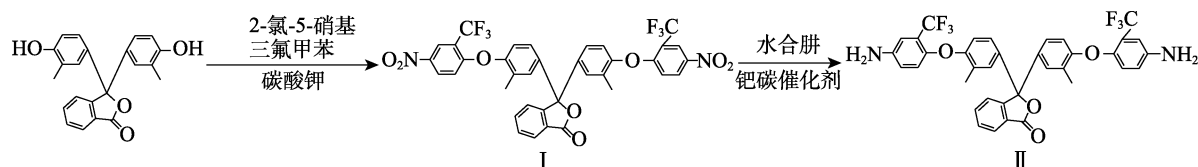
邻甲酚酞 (质量分数 99%)、2-氯-5-硝基三氟甲苯 (质量分数 99%)、*N*-甲基吡咯烷酮 (NMP)、TDA (质量分数 99%)、间甲酚 (GC, 质量分数 99%)、异喹啉 (LR, 质量分数 97%)、AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; *N,N*-二甲基乙酰胺 (DMAc, 质量分数 99%)、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF, 质量分数 99%)、二氯甲烷 (CH_2Cl_2 , 质量分数 99%)、四氢呋喃 (THF, 质量分数 99%)、 K_2CO_3 (质量分数 99%)、二甲基亚砜 (DMSO, 质量分数 99%), AR, 上海凌峰化学试剂有限公司; 水合肼 (质量分数 50%)、三氯甲烷 (CHCl_3 , 质量分数 99%)、无水乙醇 (质量分数 99%), AR, 国药集团化学试剂有限公司; 钯碳催化剂 (Pd/C, Pd 的质量分数为 10%), 陕西开达化工有限责任公司; ODPA (质量分数 99%), AR, 常州市阳光药业有限公司。

DMX-400 型核磁共振波谱仪, 德国布鲁克公司; Nicolet iS 50 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国赛默飞世尔科技公司; Waters 1515 型凝胶渗透色谱仪, 美国沃特世公司; 1834 型乌氏黏度计, 上海颀高仪器有限公司; AGS-500ND 型万能试验机, 日本岛津公司; TH2826 型 LCR 数字电桥, 中国常州同惠电子股份有限公司; TGA7 型热重差示扫描量热分析仪、Pyris8500 型差示扫描热分析仪, 美国珀金埃尔默公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 单体的合成

二胺单体 4,4'-(2,2'-三氟甲基)-二氨基苯氧基-3,3'-二甲基酚酞的合成路线如下所示:



将邻甲酚酞 34.60 g (0.1 mol)、2-氯-5-硝基三氟甲苯 45.10 g (0.2 mol)、无水 K_2CO_3 27.64 g (0.2 mol) 和 150 mL DMAc 分别加入配有搅拌器

和冷凝管的 250 mL 三口圆底烧瓶中混合均匀, 在 N_2 保护下升温至 100 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 2 h 后升温至 120 $^{\circ}\text{C}$ 继续加热反应 6~8 h 后, 将反应混合溶液倒入

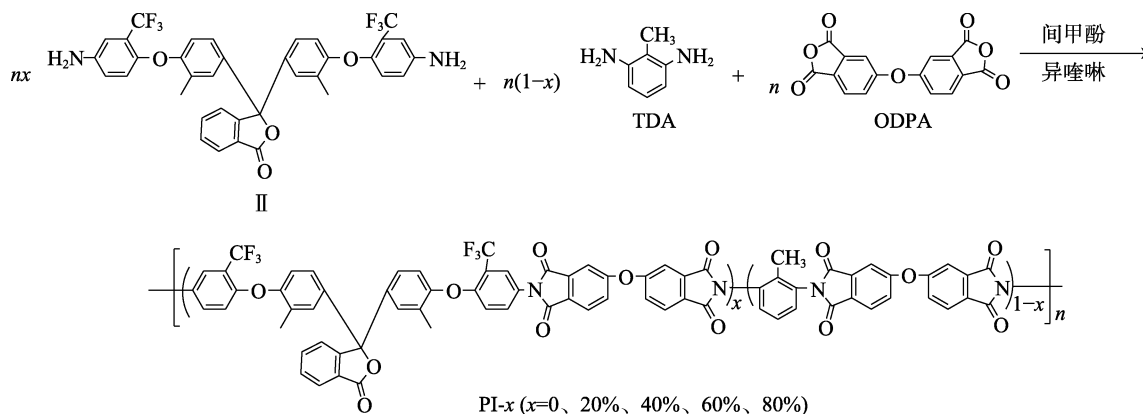
500 mL 去离子水中沉降并静置 12 h 后过滤出黄色固体粗产品,并用无水乙醇加热浸泡后置于 60 °C 鼓风干燥箱中干燥 10 h 后,用体积比为 4:1 的 DMAc 和无水乙醇混合溶剂对其重结晶,得到中间体 4,4'-(2,2'-三氟甲基)-二硝基苯氧基-3,3'-二甲基酚酞 (I),产率 70%,熔点 95 °C。

将中间体 I 10.00 g (0.014 mol)、0.5 g Pd/C、120 mL 无水乙醇加入到配有搅拌器和冷凝管的 250 mL

三口圆底烧瓶中,再加入 5~7 mL 水合肼(分 3 次,每次间隔 0.5 h),在 N₂ 保护下升温至 90 °C,回流反应 8 h。反应结束后,过滤除去 Pd/C,得到二胺单体溶液后,将其在去离子水中进行沉降过滤,得到白色粉末状二胺单体 4,4'-(2,2'-三氟甲基)-二氨基苯氧基-3,3'-二甲基酚酞 (II),产率为 98%,熔点 96 °C。

1.2.2 聚酰亚胺的合成

该系列共聚型聚酰亚胺的合成路线如下所示:



4 种含酚酞结构共聚型聚酰亚胺 (PI-x, x=20%、40%、60%、80%) 和不含酚酞结构的聚酰亚胺 (PI-TDA) 均采用类似的方法制备,具体步骤以 PI-20% 的制备为例。在 N₂ 保护的 100 mL 三口烧瓶中依次加入二胺单体 II 0.50 g (0.75 mmol)、TDA 0.37 g (3.00 mmol)、ODPA 1.17 g (3.75 mmol)、间甲酚 24 mL,搅拌下升温至 100 °C,待固体原料溶于溶剂呈均相溶液后,加入 6~8 滴异喹啉,再升温至 185 °C 继续反应 4~6 h 直至溶液呈黏稠状。反应结束后,搅拌下将反应液加入无水乙醇中,得到纤维状聚合物,进一步用无水乙醇浸泡两次(第 1 次室温浸泡 0.5 h,第 2 次用 80 °C 热乙醇浸泡 1 h),再用开水浸泡 1 h 后抽滤出固体放入 80 °C 烘箱中干燥 24 h,得到聚合物 PI-20%,产率为 98%。采用类似的制备方法,通过调整二胺单体 II 物质的量占总氨基单体物质的量的百分比可分别制备得到 PI-40%、60%、80% 的共聚型聚酰亚胺样品和 PI-TDA 样品(不加入二胺单体 II)。

通过溶液浇铸的方法得到含酚酞结构共聚型聚酰亚胺薄膜,具体步骤为:取 0.6 g 样品溶于 15 mL DMAc 中,80 °C 加热完全溶解后用砂芯漏斗过滤出不溶杂质或交联部分后倒入 6 cm×6 cm 的玻璃模具中,于 80 °C 真空干燥箱中干燥 12 h 得到厚度约为 0.07 mm 的聚酰亚胺薄膜用于机械性能和介电性能的测试。同样地,另取 0.06 g 样品溶于 15 mL DMAc 中制得厚度约为 0.02 mm 的薄膜用于 UV-Vis 和 FTIR 的测试。

1.3 结构表征与性能测试

¹HNMR 测试:利用核磁共振波谱仪,取适量样品(5~12 mg)溶于氘代二甲亚砜或氘代氯仿进行测试。

FTIR 测试:用 FTIR 对厚度为 0.02 mm 的薄膜进行全反射测试,扫描 16 次。

相对分子质量(简称分子量)测定:取适量样品溶于 DMF 中配成质量浓度为 5 g/L 的溶液,用针式过滤器以每 2~5 s 挤 1 滴的速率过滤 3~5 次,直至彻底纯净为止,静置 12 h 后取上层清液 1~2 mL,通过凝胶渗透色谱仪进行测定。

聚合物黏度的测定:取适量样品溶于 NMP 中,配成质量浓度为 0.5 g/dL 的溶液,在 30 °C 恒温水槽中用乌氏黏度计测定。

力学性能测试:将薄膜制成规格为 5 cm×1 cm 的样品,采用万能试验机对其进行拉伸测试,测试条件设置为:拉力为 5 kN,拉伸速率为 5 mm/min,在误差范围内测 3 次,取平均值。

介电性能测试:在 2.5 cm×2.5 cm 薄膜样品的两面贴上直径大小不同的同心圆铝膜,利用数字电桥在常温下进行测试,相对介电常数(K)的计算如下所示:

$$K = (C_p \times d) / (K_0 \times A) \quad (1)$$

式中: C_p 为两面贴铝膜的薄膜电容器的电容 (nF); d 为薄膜厚度 (mm); A 为薄膜有效面积 (mm²); K₀ 为真空下的介电常数, 8.85×10⁻¹² (F/m)。

聚合物的热分解温度测定:取适量样品(3~

5 mg), 利用热重差示扫描量热分析仪在 N_2 或空气中, 在 40~800 $^{\circ}C$ 区间内以 20 $^{\circ}C/min$ 的速率测试得到热分解曲线。

玻璃化转变温度 (T_g) 测定: 取 8~16 mg 粉末样品, 通过差示扫描热分析仪测定, 设置升温速率为 20 $^{\circ}C/min$, 测试温度在 40~350 $^{\circ}C$ 内, 循环两次升温程序后, 取第 2 次升温曲线。

2 结果与讨论

2.1 二胺单体的表征

分别对硝基化合物 I 和二胺单体 II 的结构进行表征 (1H NMR 和 FTIR), 结果见图 1。

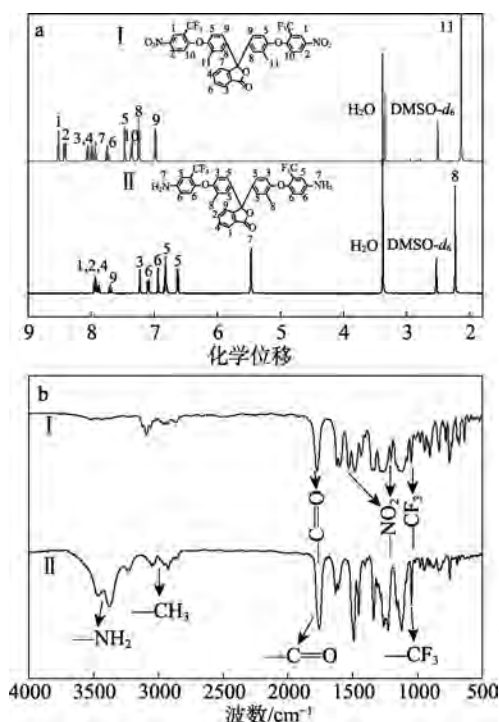


图 1 硝基化合物 I 和二胺单体 II 的 1H NMR (a) 和 FTIR 谱图 (b)

Fig. 1 1H NMR (a) and FTIR (b) spectra of nitro compound (I) and diamine monomer (II)

从图 1a 中可看到, δ 2.13 处为硝基化合物 I 上甲基 H 的化学位移, δ 8.42、8.52 处为硝基苯环上 1、2 号质子峰, δ 7.75~8.06 处为与酚酞上内酯环相连的苯环上的质子峰。对比二胺单体 II 的 1H NMR 谱图, δ 5.46 处新出现的峰为氨基的质子峰^[17], 由于受低电负性氨基的影响, 氨基苯环上的质子从原来硝基上的低场高位移 1 和 2 号质子 (δ 8.42 和 8.52) 转变成氨基上高场低位移的 5 和 6 号质子 (δ 6.63 和 7.10)。

从图 1b 中可以看到, 3230~3687 cm^{-1} 处新峰为 N—H 键的伸缩振动吸收峰, 2800~3139 cm^{-1} 处对应

单体中烷基 C—H 键的伸缩振动吸收峰, 1773 cm^{-1} 处为位于酚酞结构内酯环上的羰基 C=O 键的伸缩振动吸收峰, 1046 cm^{-1} 处为三氟甲基的 C—F 键的伸缩振动吸收峰, 而 1201 和 1564 cm^{-1} 处对应于硝基的特征峰消失, 以上结果印证了单体 II 的成功合成^[17]。

2.2 聚酰亚胺的表征

对 PI-X、PI-TDA 的相对分子质量和特性黏度进行了测试, 结果如表 1 所示。

表 1 PI-X、PI-TDA 的相对分子质量及其特性黏度
Table 1 Relative molecular mass and intrinsic viscosity of PI-X and PI-TDA

样品	$\eta_{inh}/(dL/g)$	$M_n/10^4$	$M_w/10^4$	PDI
PI-20%	0.70	7.8	12.5	1.6
PI-40%	0.73	8.5	14.5	1.7
PI-60%	0.62	4.3	6.5	1.5
PI-80%	0.59	3.3	5.6	1.7
PI-TDA	0.88	9.7	18.4	1.9

由表 1 可见, 本系列共聚型聚酰亚胺的特性黏度在 0.59~0.73 dL/g 之间, 数均分子量 (M_n) 在 $3.3 \times 10^4 \sim 8.5 \times 10^4$ 之间, 重均分子量 (M_w) 在 $5.6 \times 10^4 \sim 1.45 \times 10^5$ 范围内, 分散系数 (PDI) 在 1.5~1.7 之间。系列共聚型聚酰亚胺的特性黏度随酚酞二胺单体用量的增加整体呈下降趋势, 主要是由于含酚酞结构二胺单体具有更大的体积, 使其活性相比 TDA 有一定的降低。

图 2a 为共聚型聚酰亚胺的 1H NMR 谱图。可以看到, δ 8.07 处为醚酞上的 1 号位质子, 而 δ 1.97 处为 TDA 上甲基的 11 号质子峰, δ 2.19 处为二胺单体上的 10 号甲基峰。另外可明显看到, 随着二胺单体 II 含量的减少, TDA 含量的增加, 其 TDA 上的 10 号甲基峰逐渐增大。而 TDA 单体苯环上的 7、8、9 号质子峰出现在 δ 7.01~7.27 处; 除此之外, δ 5.00 处氨基峰的消失进一步表明了共聚型聚酰亚胺的合成。

图 2b 为共聚型聚酰亚胺的 FTIR 图。可以看到, 3300~3500 cm^{-1} 处对应于氨基 N—H 键的伸缩振动吸收峰完全消失, 2830~3118 cm^{-1} 处为两种二胺单体上甲基的特征峰。1361 cm^{-1} 处为聚酰亚胺中 C—N 键的特征峰, 1716~1776 cm^{-1} 处为二酞单体上 C=O 键的对称及不对称振动吸收峰^[17]。另外, PI-TDA 中 1052 cm^{-1} 处并未出现 C—F 键的吸收峰。综上所述, 该聚合物的结构符合预期设计的共聚型聚酰亚胺的结构

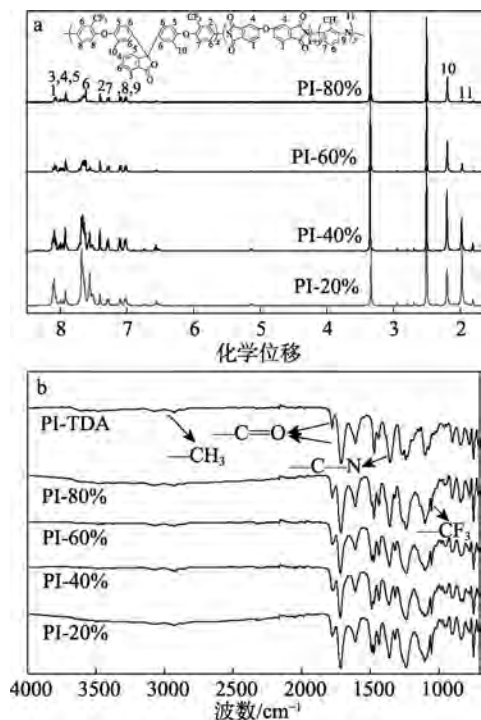


图2 PI-X、PI-TDA的¹H NMR (a)及FTIR谱图(b)
Fig. 2 ¹H NMR (a) and FTIR (b) spectra of PI-X and PI-TDA

2.3 聚酰亚胺的溶解性能

对所制得聚酰亚胺的溶解性进行测试,结果见表2。

表2 PI-X、PI-TDA的溶解性
Table 2 Solubility of PI-X and PI-TDA

样品	DMSO	DMAc	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	NMP	DMF	THF
PI-20%	++	+++	+++	++	+++	+++	++
PI-40%	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
PI-60%	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
PI-80%	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
PI-TDA	++	+++	++	++	++	++	++

注:“+++”代表100 mg聚合物完全溶于1 mL溶剂(质量浓度 ≥ 100 g/L);“++”代表部分溶解(质量浓度 ≥ 50 g/L);“+/-”代表少量溶解/溶胀(质量浓度 ≤ 10 g/L)。

所合成的系列共聚型聚酰亚胺均展现出优异的溶解性能,不仅可溶于高沸点溶剂DMAc、DMF、NMP、DMSO中,在低沸点溶剂CHCl₃、CH₂Cl₂和THF中也表现出优异的溶解性。由表2可明显看出,随着酚酞结构含量的递增,其溶解性明显提高,且均高于均聚型聚酰亚胺PI-TDA。进一步观察可以发现,当酚酞结构含量为40%时,PI-40%溶解性已呈现明显的改善效果。优异的溶解性主要归功于非共平面扭曲大体积酚酞结构和大取代侧基的引入,阻碍了分子链的相互缠绕堆积,破坏了分子链的规整性,进而扩大了分子链间距和自由体积,减弱了分子间作用力,从而使得溶剂分子更容易在松散分子链间扩散并加速溶解行为^[18-19]。

2.4 聚酰亚胺的介电性能

对本系列共聚型聚酰亚胺的介电性能进行测试,得到其相对介电常数随频率的变化图(图3),相关数据见表3。本系列含酚酞结构共聚型聚酰亚胺薄膜的相对介电常数在1 MHz下为2.69~2.92区间内,不仅较明显低于商品化Kapton薄膜的相对介电常数(1 MHz下3.49),还低于不含酚酞结构的PI-TDA(1 MHz下3.04),且随着酚酞二胺单体含量的增加逐渐减小。相对介电常数的降低主要是非共平面扭曲,大体积酚酞结构的引入有效提高了聚酰亚胺的自由体积,减少了单体体积极化率的同时扩大了分子链间距,减少了分子链间的相互极化,且协同含酚酞结构二胺单体上的大体积低极化性三氟甲基进一步降低了此系列聚酰亚胺的单位体积极化率,故引入的酚酞结构和三氟甲基有效降低了共聚型聚酰亚胺的相对介电常数^[20-21]。

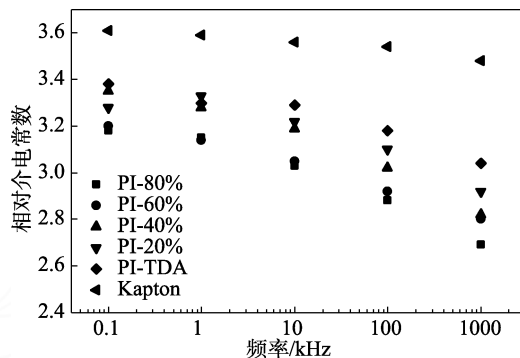


图3 不同电场频率下共聚型聚酰亚胺的相对介电常数
Fig. 3 Relative dielectric constants at different frequency of PI-X and PI-TDA

表3 PI-X、PI-TDA的介电性能
Table 3 Dielectric properties of PI-X and PI-TDA

样品	相对介电常数(1 kHz)	相对介电常数(1 MHz)
PI-20%	3.33	2.92
PI-40%	3.28	2.82
PI-60%	3.14	2.80
PI-80%	3.15	2.69
PI-TDA	3.33	3.04
Kapton	3.58	3.49

2.5 聚酰亚胺的热学及力学性能

对共聚型聚酰亚胺的玻璃化转变温度和热分解温度进行了测试(图4),相关数据见表4。可以看出,所合成共聚型聚酰亚胺在N₂和O₂下具有较高的耐热稳定性,其热失重10%时的温度($T_{10\%}$)均超过470℃,分别在477~507和470~490℃;N₂氛围800℃下的残炭率(R_w)在58%~61%。进一步可以发现,共聚型聚酰亚胺中随着酚酞二胺单体含量的增加, $T_{10\%}$ 略微下降。所制系列共聚型聚酰亚

胺具有较高的玻璃化转变温度,在 275~314 °C 区间内,其中酚酞二胺单体含量为 20% 和 40% 的共聚型聚酰亚胺相比不含酚酞结构聚酰亚胺 PI-TDA 有明显的下降,主要是由于引入的含大取代侧基酚酞结构具有较大的自由体积,提高了聚合物分子链热运动空间。

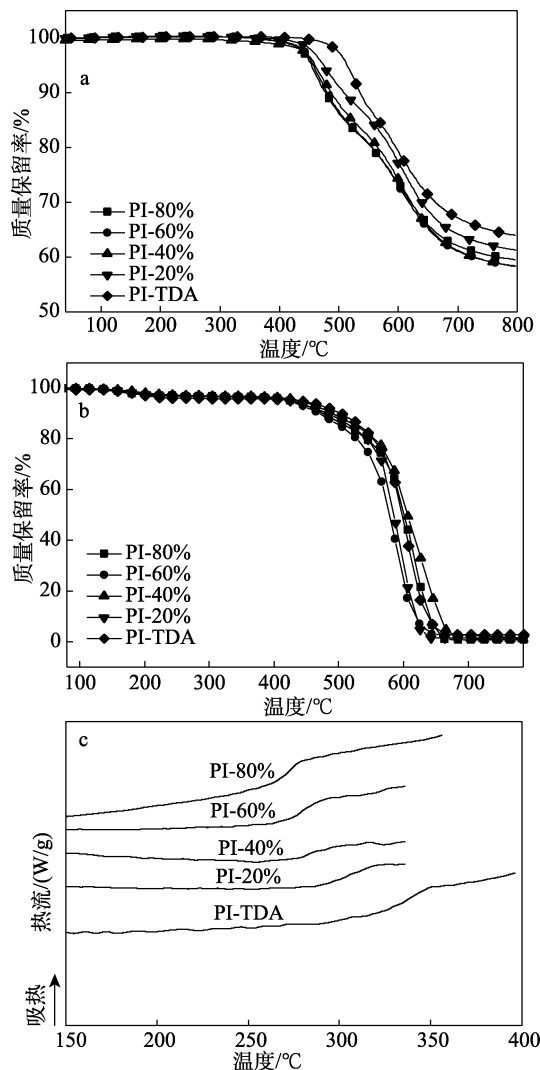


图 4 PI-X、PI-TDA 在 N_2 (a) 和 O_2 (b) 氛围下的 TGA 及 DSC 曲线 (c)

Fig. 4 TGA curves of PI-X and PI-TDA in N_2 (a) and O_2 (b) and their DSC curves (c)

表 4 PI-X、PI-TDA 的热性能
Table 4 Thermal properties of PI-X and PI-TDA

样品	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{10\%}/^\circ\text{C}$		$R_w/\%$
		N_2	O_2	
PI-20%	314	507	481	61
PI-40%	288	486	490	58
PI-60%	283	479	470	58
PI-80%	275	477	477	59
PI-TDA	343	535	505	64

系列共聚型聚酰亚胺薄膜力学性能测试结果如表 5 所示。由表 5 可见,在误差范围内,本系列聚合物膜材料的拉伸强度在 80~92 MPa 区间内,弹性模量在 1.2~1.8 GPa 区间内,断裂伸长率在 9.2%~13.5% 之间。

表 5 PI-X、PI-TDA 的力学性能

Table 5 Mechanical properties of PI-X and PI-TDA

样品	拉伸强度/MPa	弹性模量/GPa	断裂伸长率/%
PI-20%	92	1.8	13.5
PI-40%	87	1.5	9.5
PI-60%	85	1.3	11.2
PI-80%	80	1.2	9.2
PI-TDA	94	1.8	15.2

3 结论

基于分子结构设计和共缩聚改性,在共聚型聚酰亚胺分子结构中同时引入了刚性的酚酞非共平面结构、大取代三氟甲基和甲基,有效提高了聚合物分子链的自由体积,降低了分子链之间的相互作用和紧密堆积,从而赋予了所制聚酰亚胺高的溶解性和较低的相对介电常数,在 1 MHz 下相对介电常数在 2.69~2.92 之间。与此同时,刚性的酚酞结构还保持了聚酰亚胺较高的热稳定性、玻璃化转变温度和力学性能。结合相对廉价的原料成本和便利的合成途径,使得所制共聚型聚酰亚胺在低介电膜材料、绝缘涂料等领域具有潜在应用价值。

参考文献:

- [1] ZHU C Y, XUE T T, MA Z C, *et al.* Mechanically strong and thermally insulating polyimide aerogel fibers reinforced by prefabricated long polyimide fibers[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(9): 12443-12452.
- [2] WAN B Q, DONG X D, YANG X, *et al.* High strength, stable and self-healing copolyimide for defects induced by mechanical and electrical damages[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2022, 10(31): 11307-11315.
- [3] JHENG L, PARK J, YOON H W, *et al.* Mixed matrix membranes comprising 6FDA-based polyimide blends and UiO-66 with co-continuous structures for gas separations[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 310(1): 123126.
- [4] MOSANENZADEH S G, SAADATNIA Z, KARAMIKAMKAR S, *et al.* Polyimide aerogels with novel bimodal micro and nano porous structure assembly for airborne nano filtering applications[J]. RSC Advances, 2020, 10(39): 22909-22920.
- [5] SHI Y K, YUAN B, HE Y Z, *et al.* Preparation of porous fluorinated polyimide separator for lithium-ion batteries by non-solvent induced phase separation process[J]. High Performance Polymers, 2021, 33(7): 774-784.
- [6] JIA M, LI Y, HE C, *et al.* Soluble perfluorocyclobutyl aryl ether-based polyimide for high-performance dielectric material[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(39): 26352-26358.

(下转第 622 页)

- [17] FERNÁNDEZ-D'ARLAS B, RUEDA L, CABA K D L, *et al.* Microdomain composition and properties differences of biodegradable polyurethanes based on MDI and HDI[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2008, 48: 519-529.
- [18] LAITY P R, TAYLOR J E, WONG S S, *et al.* A review of small-angle scattering models for random segmented poly(ether-urethane) copolymers[J]. *Polymer*, 2004, 45(21): 7273-7291.
- [19] ZHANG L S (张立生), JIANG Y H (蒋艳华), ZHU X (朱雄), *et al.* Highly recoverable rosin-based shape memory polyurethanes[J]. *Journal of Materials Chemistry A (材料化学学报 A)*, 2013, 1(10): 3263-3267.
- [20] ZANDER Z K, WANG F, BECKER M L, *et al.* Ionomers for tunable softening of thermoplastic polyurethane[J]. *Macromolecules*, 2016, 49: 926.
- [21] GE C B (葛成标), REN Q (任倩), WANG S P (王世平), *et al.* Steam-chest molding of expanded thermoplastic polyurethane bead foams and their mechanical properties[J]. *Chemical Engineering Science (化学工程科学)*, 2017, 174: 337-346.
- [22] PIERCE B F, BROWN A H, SHEARES V V. Thermoplastic poly(ester urethane)s with novel soft segments[J]. *Macromolecules*, 2008, 41(11): 3866-3873.
- [23] KANNAN M, BHAGAWAN S, THOMAS S, *et al.* Comparison of theory with experimental data for nanoclay-filled TPU/PP blend[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(41): 13379-13392.
- [24] WANG X C (王鑫超), XIN J (辛静), PENG Y Y (彭一燕), *et al.* The effect of nanoclay on the crystallization behavior, microcellular structure, and mechanical properties of thermoplastic polyurethane nanocomposite foams[J]. *Polymer Engineering & Science (聚合物工程与科学)*, 2016, 56(3): 319.
- [25] YE S K (叶树凯), LIU Y C (刘玉澈), ZHU J J (朱建嘉), *et al.* Mechanical properties of microcellular and nanocellular thermoplastic polyurethane nanocomposite foams created using supercritical carbon dioxide[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research (工业与工程化学研究)*, 2017, 56: 8499.
- [26] SUN X F, KHARBAS H, TURNG L S, *et al.* Fabrication of highly expanded thermoplastic polyurethane foams using microcellular injection molding and gas-laden pellets[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2015, 55(11): 2643-2652.
- [27] NEMAT J H, BARZEGARI M R, NOFAR M, *et al.* Crystallization of hard segment domains with the presence of butane for microcellular thermoplastic polyurethane foams[J]. *Polymer*, 2014, 55: 651.
- [28] HUANG A (黄安), PENG X F (彭向芳), JING L S (荆立生). *In-situ* fibrillated polytetrafluoroethylene (PTFE) in thermoplastic polyurethane (TPU) via melt blending: Effect on rheological behavior, mechanical properties, and microcellular foamability[J]. *Polymer: The International Journal for the Science and Technology of Polymers (聚合物: 聚合物科学技术国际杂志)*, 2018, 134: 263.
- [29] GE C B (葛成标), ZHAI W T (翟文涛). Cellular thermoplastic polyurethane (TPU) thin film: Preparation, elasticity, and thermal insulation performance[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research (工业与工程化学研究)*, 2018, 57(13): 4688-4696.
- [30] ZHU J J (朱建嘉), YE S K (叶树凯), PENG S P (彭胜平), *et al.* Preparation of microporous thermoplastic polyurethane by low-temperature supercritical CO₂ foaming[J]. *Journal of Cellular Plastics (细胞塑科学报)*, 2017, 53(2): 135-150.
- [31] WANG Z J (王振军), MA C Y (马晨阳), ZHANG C Y (张春雨), *et al.* Study on all water foaming of rigid polyurethane foam and design of high-performance formula[C]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. IOP Publishing (IOP 会议系列: 地球与环境科学), 2020, 446.
- [32] THIRUMAL M, KHASTGIR D, SINGHA N K, *et al.* Effect of foam density on the properties of water blown rigid polyurethane foam[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 108(3): 1810-1817.
- [33] MURAYAMA S, FUKUDA K, KIMURA T, *et al.* Water-blown polyurethane rigid foam modified with maleate[J]. *Journal of Cellular Plastics*, 2005, 41(4): 373-387.
- [34] XIONG J (熊军), SUN F (孙芳), DU H G (杜洪光). Determination of isocyanate group in polyurethane by acetone-din-butylamtitration[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory (分析实验室)*, 2007(8): 73-76.

(上接第 612 页)

- [7] OISHI Y, OGASAWARA K, HIRAHARA H, *et al.* Synthesis of alicyclic polyimides by the silylation method[J]. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2001, 14(1): 37-40.
- [8] WEN P, HE R, LI X D, *et al.* Soluble polyimide as liquid crystal perpendicular alignment layer[J]. *Journal of Materials Science*, 2022, 57(1): 755-765.
- [9] QIU G, MA W, WU L, *et al.* Low dielectric constant polyimide mixtures fabricated by polyimide matrix and polyimide microsphere fillers[J]. *Polymer International*, 2020, 69(5): 485-491.
- [10] ZHANG P, ZHANG L, ZHANG K, *et al.* Preparation of polyimide films with ultra-low dielectric constant by phase inversion[J]. *Crystals*, 2021, 11(11): 1383.
- [11] CAI X, DONG X, LV W, *et al.* Synergistic enhancement of thermal conductivity for low dielectric constant boron nitride-polytetrafluoroethylene composites by adding small content of graphene nanosheets[J]. *Composites Communications*, 2020, 17: 163-169.
- [12] TSAI M H, WHANG W T. Low dielectric polyimide/poly(silsesquioxane)-like nanocomposite material[J]. *Polymer*, 2001, 42(9): 4197-4207.
- [13] HUANG C, LI J, XIE G, *et al.* Low-dielectric constant and low-temperature curable polyimide/poss nanocomposites[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2019, 304(12): 1900505.
- [14] PENG W F, LEI H Y, QIU L H, *et al.* Perfluorocyclobutyl-containing transparent polyimides with low dielectric constant and low dielectric loss[J]. *Polymer Chemistry*, 2022, 13(26): 3949-3955.
- [15] SU C, LIU P, YUE J, *et al.* High-transparency and colorless polyimide film prepared by inhibiting the formation of chromophores[J]. *Polymers*, 2022, 14(19): 4242.
- [16] XUE C (薛超), XIAO G M (肖国民), GAO L J (高李璟), *et al.* Synthesis and properties of polyimides based on pyridine-containing fluorinated diamine[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(7): 1464-1469.
- [17] TAN J, XIE F, HUANG J, *et al.* Rational design of high-performance soluble intrinsic black polyimide with full absorption of visible light[J]. *European Polymer Journal*, 2023, 192(23): 112062.
- [18] ZHANG S, LI Y, MA T, *et al.* Organosolubility and optical transparency of novel polyimides derived from 2,7-bis(4-aminophenoxy)-spiro(fluorene-9,9'-xanthene)[J]. *Polymer Chemistry*, 2010, 1(4): 485-493.
- [19] ZHANG S J, BU Q Q, LI Y F, *et al.* High organosolubility and optical transparency of novel polyimides derived from 2,7-bis(4-amino-2-trifluoromethylphenoxy)-spiro(fluorene-9,9'-xanthene)[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 128(3): 392-399.
- [20] ZUO H T, GAN F, DONG J, *et al.* Highly transparent and colorless polyimide film with low dielectric constant by introducing meta-substituted structure and trifluoromethyl groups[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2021, 39(4): 455-464.
- [21] LI H J, KONG X Y, WANG S X, *et al.* Sustainable dielectric films with ultralow permittivity from soluble fluorinated polyimide[J]. *Molecules*, 2023, 28(7): 3095.