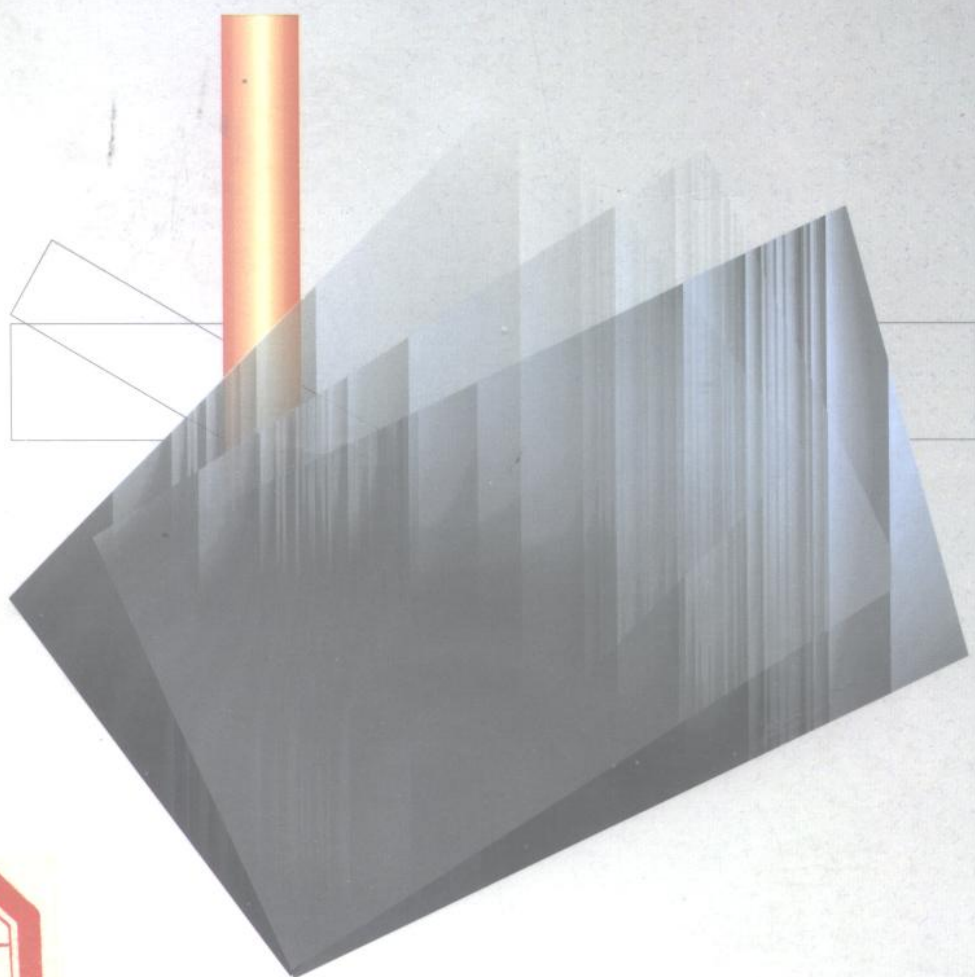


聚酰亚胺新型材料

丁孟贤 何天白 编著



科学出版社

TB220
D58

427704

聚酰亚胺新型材料

丁孟贤 何天白 编著

科学出版社

1998

内 容 摘 要

聚酰亚胺是耐热性最高的一类高分子材料,由于具有优越的综合性能,合成上的多途径及可以用各种方法加工成型,所以在航空、航天、电气、机械、化工、微电子等方面都具有非常广泛的应用。本书就有关聚酰亚胺新型材料进行比较全面的介绍,全书共分十章,包括聚酰亚胺化学概论、先进复合材料、气体分离膜、液晶显示取向排列剂、光敏聚酰亚胺、非线性光学材料、聚酰亚胺薄膜激光精细功能化、聚酰亚胺薄膜的各向异性和相补偿作用、聚酰亚胺杂化材料和聚酰亚胺薄膜、塑料及纤维。本书的编写者大多具有从事有关方面工作的实际经验,所以在各章的内容中不但注意介绍国际上的最新进展,也反映了自己的成果。书末附有聚酰亚胺材料的英文缩写表。本书可供与聚酰亚胺有关的、从事合成、性能、加工及应用的研究人员、研究生阅读,也可以作为有关高新技术产业的工程技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

聚酰亚胺新型材料 / 丁孟贤, 何天白编著. —北京: 科学出版社, 1998
ISBN 7-03-006688-X

I. 聚… II. ①丁… ②何… III. 聚酰亚胺-工程材料 IV. TB324
中国版本图书馆 CIP 数据核字 (98) 第 09093 号

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号
邮政编码:100717

科 地 亚 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1998年7月第 一 版 开本: 787×1092 1/16
1998年7月第 一 次印刷 印张: 20
印数: 1—1500 字数: 447 000

定价: 40.00 元

序

聚酰亚胺作为一类材料来发展已有40多年的历史，随着科学技术日新月异的进步，聚酰亚胺由于其性能和合成方面的突出的特点，不论是作为结构材料或是功能材料其巨大的应用前景已经得到充分的认识，被称为是“解决问题的能手(problem solver)”，并认为“没有聚酰亚胺就不会有今天的微电子技术”。我国自60年代初开始研究以来也已有30多年的积累，近年来有关聚酰亚胺的研究和应用显得十分活跃，取得了许多可喜的成果，在国民经济和国防事业中发挥了一定的作用。考虑到聚酰亚胺在21世纪肯定会受到越来越普遍的重视，而国内至今还没有一本比较全面地介绍聚酰亚胺最新进展的书籍，所以决定开始试做这件事。

有关聚酰亚胺的文献数量是十分巨大的，其中大量为专利说明书及会议论文，鉴于条件的限制，这部分文献我们未能全部掌握，因此要想写成一包罗万象的专著显然不是我们力所能及。在本书中我们只是结合目前聚酰亚胺材料发展的前沿并结合我们自己的工作，选定几个应用面比较广，研究工作比较活跃的方面进行介绍。其它材料，如粘合剂、涂料、LB膜、压电材料等等都只好暂时割爱。本书希望对于有关专业研究人员、研究生及工程技术人员能有所帮助。

本书的绪论和第一章由丁孟贤编写，分别介绍聚酰亚胺的发展概况、各种合成方法及基本的聚酰亚胺化学；由周江、丁孟贤和何天白编写的第二章介绍以聚酰亚胺为基体的先进复合材料；第三、四章由李悦生编写，分别介绍聚酰亚胺气体分离膜和液晶显示取向排列剂；第五章是关于光敏聚酰亚胺，由侯豪情编写；秦宗益和金昌泰编写的第六章介绍聚酰亚胺非线性光学材料；第七章介绍聚酰亚胺薄膜的激光精细加工，由秦宗益、何天白编写；第八章介绍聚酰亚胺薄膜的光学各向异性及其在液晶显示上作为负性相补偿膜的应用，由李宝忠、何天白编写；第九章是关于聚酰亚胺杂化材料，由童跃进编写；第十章概括地介绍了聚酰亚胺薄膜、塑料及纤维，由丁孟贤编写。参加本书编写的同志除曾经广泛涉猎国内外文献之外，在负责编写的某个领域都或多或少地有实际工作经验，因此在编写时较多地反映了自己的工作和观点，由此固然给本书增加特色，也不可避免会有偏颇之处，同时由于所牵涉的技术领域过于广泛，限于我们的能力和水平，本书在编写中的疏漏、缺点和错误在所难免，希望广大读者不吝批评指正。

本书涉及的编著者们的研究工作得到了中国科学院和中国国家自然科学基金委员会等的支持。本书的出版得到中国科学院长春分院、中国科学院长春应用化学研究所、中国科学院中国石化总公司高分子化学联合开放实验室(PCLCC)、中国科学院高分子物理联合开放实验室(PPLAS)的大力支持。宋宇宏助理工程师对全书的排版、改错付出了艰苦的劳动，本书的责任编辑杨淑兰先生对本书的出版进行了耐心细致的指导，我们在此一并表示衷心的感谢。

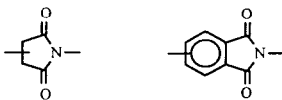
编 著 者

中国科学院长春应用化学研究所

1998年3月

前 言

聚酰亚胺是指主链上含有酰亚胺环的一类聚合物,其中以含有酞酰亚胺结构的聚合物尤为重要。



这类聚合物虽然早在1908年就已有报道^[1],但那时聚合物的本质还未被认识,所以没有受到重视。直至40年代中期才有一些专利出现^[2],但真正作为一种高分子材料来发展则始于50年代。当时杜邦公司申请了一系列专利^[3],并于60年代初,首先将聚酰亚胺薄膜(Kapton)及清漆(Pyre ML)商品化,就此开始了一个聚酰亚胺蓬勃发展的时代。

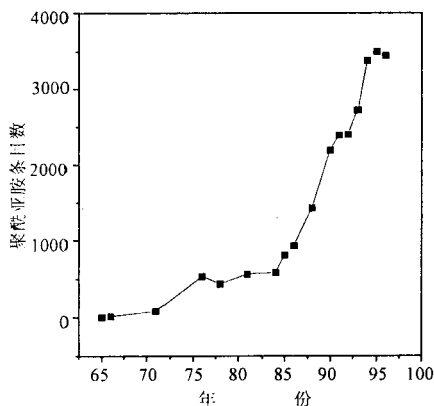
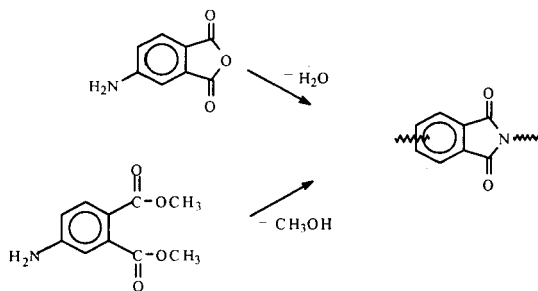


图1 美国化学文摘中有关聚酰亚胺条目数统计

聚酰亚胺就是其中之一。由上述情况可见,这类材料在技术和商业上的重要意义。

聚酰亚胺受到重视是因为:

1. 具有突出的综合性能;
2. 在合成上具有多种途径;
3. 具有最广泛的应用领域。

图1是美国化学文摘有关聚酰亚胺条目数量的逐年统计。由图可以看出,30多年来,聚酰亚胺的发展是持续上升的,尤其是近10年来更有了飞速的发展。最近几年,每年文献数量已超过3000条,其中约有半数为专利文献,剩余中的一半则是各专业会议的报告。从80年代初以来,美国每2~3年都要开一次以聚酰亚胺为主题的国际会议,交流研究情况。后来,欧洲,日本也多次召开了类似的会议。美国化学文摘的主题汇选集(CA Selects)中,对于众多的聚合物,只有6种被单独列题,聚酰亚

1. 聚酰亚胺的性能

(1) 对于全芳香聚酰亚胺，按热重分析，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) 聚酰亚胺能耐极低温，如在-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都在100MPa以上，均苯型聚酰亚胺的薄膜(Kapton)为170MPa，而联苯型聚酰亚胺(Uplex S)达到400MPa。作为工程塑料，弹性模量通常为3~4GPa，纤维可达到200GPa，据理论计算，由均苯二酐和对苯二胺合成的纤维可达500GPa，仅次于碳纤维。

(4) 一些聚酰亚胺品种不溶于有机溶剂，对稀酸稳定，一般的品种不大耐水解，这个看似缺点的性能却给予聚酰亚胺以有别于其它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80%~90%。改变结构也可以得到相当耐水解的品种，如经得起120℃，500h水煮。

(5) 聚酰亚胺的热膨胀系数在 $2 \times 10^{-5} \sim 3 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ ，联苯型可达 $10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ，个别品种可达 $10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 。

(6) 聚酰亚胺具有很高的耐辐照性能，其薄膜在 5×10^9 rad剂量辐照后，强度仍保持86%，一种聚酰亚胺纤维经 1×10^{10} rad快电子辐照后其强度保持率为90%。

(7) 聚酰亚胺具有很好的介电性能，介电常数为3.4左右，引入氟，或将空气以纳米尺寸分散在聚酰亚胺中，介电常数可降到2.5左右。介电损耗为 10^{-3} ，介电强度为100~300kV/mm，体积电阻为 $10^{17} \Omega \cdot \text{cm}$ 。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。

(8) 聚酰亚胺为自熄性聚合物，发烟率低。

(9) 聚酰亚胺在极高的真空下放气量很少。

(10) 聚酰亚胺无毒，可用米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。

2. 合成上的多途径

聚酰亚胺品种繁多、形式多样，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也是其它高分子所难以具备的。

(1) 聚酰亚胺主要由二元酐和二元胺合成，这2种单体与众多其它杂环聚合物，如聚苯并咪唑、聚苯并噁唑、聚苯并噻唑、聚喹啉恶啉及聚喹啉等的单体比较，原料来源广，合成也较容易。二酐、二胺品种繁多，不同的组合就可以获得不同性能的聚酰亚胺。

(2) 聚酰亚胺可以由二酐和二胺在极性溶剂，如DMF，DMAC，NMP或THF/甲醇混合溶剂中先进行低温缩聚，获得可溶的聚酰胺酸，成膜或纺丝后加热至300℃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酐和叔胺类催化剂，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PMR方法,可以获得低粘度、高固含量的溶液,在加工时有一个具有低熔体粘度的窗口,特别适用于复合材料的制造;后者则增加了溶解性,在转化的过程中不放出低分子化合物。

(3) 只要二酐(或四酸)和二胺的纯度合格,不论采用何种缩聚方法,都很容易获得足够高的分子量,加入单元酐或单元胺还可以很容易地对分子量进行调控。

(4) 以二酐(或四酸)和二胺缩聚,只要达到等摩尔比,在真空中热处理,可以将固态的低分子量预聚物的分子量大幅度提高,从而给加工和成粉带来方便。

(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,可得到光刻胶或用于LB膜的制备。

(7) 一般的合成聚酰亚胺的过程都不产生无机盐,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下容易升华,因此容易利用气相沉积法在工作,特别是表面凹凸不平的器件上形成聚酰亚胺薄膜。

3. 聚酰亚胺的应用

由于上述聚酰亚胺在性能和合成化学上的特点,在众多的聚合物中,很难找到如聚酰亚胺这样具有如此广泛的应用方面 而且在每一个应用方面都显示了极为突出的性能。

(1) 薄膜:是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。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、航空器及火箭零部件。是最耐高温的结构材料之一。例如美国的超音速客机计划所设计的速度为2.4M,飞行时表面温度为177℃,要求使用寿命为60 000h,据报道已确定50%的结构材料为以热塑性聚酰亚胺为基体树脂的碳纤维增强复合材料,每架飞机的用量约为30t。

(4) 纤维:弹性模量仅次于碳纤维,作为高温介质及放射性物质的过滤材料和防弹、防火织物。

(5) 泡沫塑料:用作耐高温隔热材料。

(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) 胶粘剂:用作高温结构胶。

(8) 分离膜:用于各种气体对,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。也可作为渗透蒸发膜及超滤膜。由于聚酰亚胺耐热和耐有机溶剂性能,在对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,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 α -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及未来的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讯波长范围内为透明；以聚酰亚胺作为发色团的基体可提高材料的稳定性。

综上所述，不难看出聚酰亚胺之所以可以从60年代、70年代出现的众多的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。

4. 展望

聚酰亚胺作为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。在功能材料方面正崭露头角，其潜力仍在发掘中。但是在发展了40年之后仍未成为一个更大的品种，其主要原因是，与其它聚合物比较，成本还是太高。因此，今后聚酰亚胺研究的主要方向之一仍应是在单体合成及聚合方法上寻找降低成本的途径。

(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都是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。其它重要的二酐，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上万元。中国科学院长春应用化学研究所开发的由邻二甲苯氯代、氧化再经异构体分离可以得到高纯度的4-氯代苯酐和3-氯代苯酐，以这二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^[4]。

(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，直接和二胺、双酚、硫化钠或单质硫聚合得到聚酰亚胺则是最经济的合成路线。

(3) 加工：聚酰亚胺的应用面是如此之广，对于加工也是有多种多样的要求，例如高均匀度的成膜、纺丝、气相沉积、亚微米级光刻、深度直墙刻蚀、大面积、大体积成型、离子注入、激光精细加工、纳米级杂化技术等等都为聚酰亚胺的应用打开广阔的天地。

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显示其更为突出的作用。

参 考 文 献

[1] M. T. Bogert, R. R. Renshaw, J. Am. Chem. Soc., 30, 1140 (1908)

- [2] Brit. Pat., 570 858 (1946); 762 152 (1956)
[3] W. M. Edwards, I. M. Robinson, US Pat., 2 710 853 (1955); US Pat., 2 712 543 (1955)
[4] M. X. Ding (丁孟贤), H. Y. Li (李海英), Z. H. Yang (杨正华), Y. S. Li (李悦生), J. Zhang (张劲), X. Q. Wang (王绪强), J. Appl. Polym. Sci., 59, 923 (1996)

有关聚酰亚胺的专著

- [1] N. A. Androva, M. I. Bessonov, L. A. Laius, A. P. Radakov: Polyimides, A New Class of Heat-Resistant Polymers, Nauka, Leningrad (1968)
[2] M. I. Bessonov, M. M. Koton, V. V. Kudryavtsev, L. A. Laius: Polyimides, Thermally Stable Polymers, Plenum, New York (1987)
[3] K. L. Mittal: Polyimides: Synthesis, Characterization and Applications, Plenum, New York (1986)
[4] C. Feger, M. M. Khojasteh, J. E. McGrath: Polyimides Materials, Chemistry and Characterization, Elsevier, New York (1988)
[5] D. Wilson, H. D. Stenzenberger, P. M. Hergenrother: Polyimides, Blackie, New York (1990)
[6] C. Feger, M. M. Khojasteh, M. S. Htoo: Advances in Polyimide Science and Technology, Technomic Publishing Co. Inc. (1993)
[7] M. I. Bessonov, V. A. Zubkov: Polyamic Acids and Polyimides, Synthesis, Transformations and Structures, CRC Press (1993)
[8] K. Horie, T. Yamashita: Photosensitive Polyimides—Fundamentals and Applications, Technomic Publishing Co. Inc. (1995)
[9] M. K. Ghosh, K. L. Mittal: Polyimides: Fundamentals and Applications, Marcel Dekker, Inc. New York (1996)
[10] 梁国正、顾媛娟, 双马来酰亚胺, 化学工业出版社(1996)
[11] C. Feger, M. M. Khojasteh, S. E. Molis: Polyimides: Trends in Materials and Applications, SPE, Mid Hudson Sec. (1996)

目 录

序	
前言	丁孟贤 ix
参考文献	xi
有关聚酰亚胺的专著	xii
第一章 聚酰亚胺化学概论	丁孟贤 1
1.1 聚酰亚胺的合成方法	1
1.1.1 聚合过程中或在大分子反应中形成酰亚胺的合成方法	1
1.1.2 以带酰亚胺环的单体缩聚获得聚酰亚胺	3
1.2 聚酰胺酸的合成和酰亚胺化	6
1.2.1 聚酰胺酸的合成	6
1.2.2 聚酰胺酸的热环化	12
1.2.3 聚酰胺酸的化学环化	18
1.3 聚酰胺酯的合成和酰亚胺化	丁孟贤 黄文溪 21
1.3.1 二酸二酯的合成及其异构体	21
1.3.2 二酸二酯与二胺的反应	26
1.3.3 聚酰胺酯(酰胺)的合成	27
1.3.4 聚酰胺酯的热酰亚胺化	28
1.4 交联型聚酰亚胺	32
1.4.1 双马来酰亚胺(BMI)	32
1.4.2 PMR型聚酰亚胺	40
1.4.3 带炔基的聚酰亚胺	45
1.4.4 由苯并环丁烯作为活性端基	48
1.4.5 其他热固性聚酰亚胺	48
1.5 聚酰亚胺的分解	49
1.5.1 聚酰亚胺的热和热氧化分解	49
1.5.2 聚酰亚胺的水解	51
1.5.3 聚酰亚胺的辐射分解	52
参考文献	53
第二章 以聚酰亚胺为基体树脂的先进复合材料	周江 丁孟贤 何天白 60
2.1 双马来酰亚胺 (BMI)	60
2.1.1 化学	61
2.1.2 BMI的预浸	61
2.1.3 BMI复合材料的加工	61
2.1.4 BMI复合材料的性能	62
2.1.5 BMI复合材料的应用	62
2.1.6 BMI复合材料的缺点	62
2.1.7 BMI复合材料的展望	63

2.2	以PMR型聚酰亚胺为基体的先进复合材料	63
2.2.1	PMR方法	63
2.2.2	PMR-15聚酰亚胺复合材料	64
2.2.3	PMR-II	66
2.2.4	LaRC TM -RP46和LaRC TM -160	67
2.2.5	V-CAP和AFR-700	68
2.2.6	其他PMR型聚酰亚胺复合材料	69
2.3	热塑性聚酰亚胺复合材料	71
2.3.1	概述	71
2.3.2	Avimid KIII	72
2.3.3	Avimid N	74
2.3.4	LaRC-TPI	74
2.3.5	聚醚酰亚胺	75
2.3.6	其他缩聚型聚酰亚胺复合材料	75
2.4	乙炔封端和苯乙炔封端的聚酰亚胺复合材料	77
2.4.1	乙炔封端的聚酰亚胺复合材料	77
2.4.2	苯乙炔封端的聚酰亚胺复合材料	80
2.4.3	半互穿网络聚酰亚胺复合材料	81
2.5	湿热环境对聚酰亚胺复合材料性能的影响	83
	参考文献	84
第三章	聚酰亚胺分离膜	李悦生 86
3.1	气体膜分离的基本原理	86
3.1.1	多孔膜的分离原理	86
3.1.2	均质膜的分离原理	87
3.1.3	复合膜和不对称膜的分离原理	89
3.2	聚酰亚胺的结构与透气性能之间的关系	90
3.2.1	二酐结构对聚酰亚胺气体分离性能的影响	90
3.2.2	二胺结构对聚酰亚胺气体分离性能的影响	93
3.2.3	6FDA型聚酰亚胺的气体分离性能	100
3.2.4	双醚二酐型聚醚酰亚胺的气体分离性能	105
3.2.5	异构化聚酰亚胺的气体分离性能	109
3.2.6	共聚结构对聚酰亚胺气体分离性能的影响	112
3.2.7	交联改性 with 透气性	118
3.2.8	成膜历史对聚酰亚胺气体分离性能的影响	122
3.3	聚酰亚胺气体分离膜的制备	125
3.3.1	不对称平膜和复合膜的制备	125
3.3.2	不对称中空纤维膜的制备	128
3.4	聚酰亚胺气体分离膜的应用	131
3.4.1	H ₂ 与He的分离与回收	131
3.4.2	CO ₂ 的分离与回收	132
3.4.3	O ₂ /N ₂ 分离	133

3.4.4	气体除湿	134
3.4.5	有机物气相脱水	134
3.4.6	从工业废气中回收有机物	135
3.4.7	烯烃/烷烃分离	136
3.5	结束语	137
	参考文献	137
第四章	液晶显示用聚酰亚胺取向排列剂	李悦生 142
4.1	液晶在分子膜表面的取向排列机制	142
4.2	TN-LCD用液晶取向排列剂	144
4.2.1	TN-LCD对取向排列剂的要求	144
4.2.2	TN-LCD用取向排列剂的化学结构与性能	145
4.2.3	提高TN-LCD用取向排列剂性能的方法	145
4.3	STN-LCD用液晶取向排列剂	146
4.3.1	STN-LCD对取向排列剂的要求	147
4.3.2	影响液晶分子取向排列预倾角的因素	147
4.3.3	取向排列剂的化学结构与性能	149
4.4	TFT-LCD用取向排列剂	155
4.4.1	TFT-LCD对取向排列剂的要求	155
4.4.2	聚酰亚胺LB膜作液晶取向层	156
4.4.3	聚酰亚胺光控液晶取向材料	158
4.5	铁电液晶显示器用取向排列剂	161
4.5.1	表面双稳态铁电液晶显示器用取向排列剂	161
4.5.2	反铁电液晶显示器用取向排列剂	163
	参考文献	164
第五章	光敏聚酰亚胺	侯豪情 167
5.1	引言	167
5.2	PSPI 负性胶系列	168
5.2.1	酯型PSPI胶	168
5.2.2	离子型负性PSPI光刻胶	171
5.2.3	亚胺型PSPI光刻胶	172
5.2.4	用水系显影的负性PSPI光刻胶	174
5.3	正性PSPI光刻胶系列	175
5.3.1	自感光型正性PSPI光刻胶	175
5.3.2	混合型正性PSPI光刻胶	178
5.3.3	异构型正性PSPI光刻胶	180
5.4	化学增幅型PSPI光刻胶系列	181
5.5	光敏聚酰亚胺的应用	186
5.5.1	商业上可供应的PSPI光刻胶	186
5.5.2	光敏聚酰亚胺在微电子技术中的应用	187
5.6	结束语	191
	参考文献	192

第六章 聚酰亚胺非线性光学材料	秦宗益 金昌泰	195
6.1 聚合物材料的非线性光学效应		195
6.1.1 非线性光学效应		195
6.1.2 聚合物的材料特性		197
6.2 聚酰亚胺非线性光学材料		203
6.2.1 主客体型聚酰亚胺体系		203
6.2.2 侧链型聚酰亚胺体系		207
6.2.3 交联型聚酰亚胺体系		212
6.2.4 无机/聚酰亚胺体系		212
6.2.5 多功能聚酰亚胺材料体系		213
6.3 基于聚酰亚胺材料的集成光学器件		214
6.3.1 光电互连与光互连		215
6.3.2 聚酰亚胺电光调制器		216
6.3.3 聚酰亚胺倍频器		217
6.3.4 聚酰亚胺光电开关		218
6.3.5 聚酰亚胺光栅调制器		219
参考文献		220
第七章 聚酰亚胺薄膜的激光精细功能化	秦宗益 何天白	222
7.1 激光诱导聚酰亚胺薄膜的物理化学变化		222
7.1.1 紫外激光消融技术		222
7.1.2 聚酰亚胺薄膜的激光吸收和能量传递		224
7.1.3 聚酰亚胺薄膜的低能量激光离解过程		226
7.1.4 聚酰亚胺薄膜的高能量激光消融过程		230
7.2 聚酰亚胺薄膜的激光诱导表面电导		233
7.2.1 微米微结构与聚酰亚胺薄膜表面电导		233
7.2.2 聚酰亚胺薄膜导电机理模型与逾渗理论描述		235
7.2.3 精细导电图案制作与微型传感器		237
7.3 聚酰亚胺薄膜波导器件的激光制作		239
7.3.1 波导原理与波导器件		239
7.3.2 聚酰亚胺薄膜波导材料		240
7.3.3 聚酰亚胺薄膜波导的紫外激光制作		241
参考文献		243
第八章 聚酰亚胺薄膜的光学各向异性及相补偿作用	李宝忠 丁孟贤 何天白	246
8.1 聚酰亚胺薄膜的各向异性		246
8.1.1 聚酰亚胺薄膜的结构各向异性		246
8.1.2 聚酰亚胺薄膜的光学各向异性		248
8.2 聚酰亚胺光学各向异性的调控		250
8.2.1 化学结构的影响		250
8.2.2 酰亚胺化条件的影响		250
8.2.3 分子链线团尺寸的影响		251
8.2.4 凝聚态结构的影响		252

8.2.5	薄膜厚度的影响	254
8.2.6	残留应力的影响	256
8.3	光学各向异性的聚酰亚胺薄膜对扭曲向列型液晶显示器的相补偿	257
8.3.1	扭曲向列型液晶显示器及相补偿原理	257
8.3.2	负性双折射的聚酰亚胺液晶显示器的相补偿实例	259
	参考文献	261
第九章	聚酰亚胺(纳米)杂化材料	董跃进 263
9.1	引言	263
9.1.1	杂化体系的类型	263
9.2	聚酰亚胺在(纳米)杂化材料制备中的特点	263
9.3	聚酰亚胺-无机物杂化材料	264
9.3.1	无机物及其前体	265
9.3.2	合成方法	265
9.3.3	结构与性能	267
9.4	聚酰亚胺-金属杂化材料	270
9.4.1	金属掺杂剂	270
9.4.2	掺杂方法	271
9.4.3	结构与性能	272
9.5	聚酰亚胺纳米泡沫材料	275
9.5.1	热不稳定齐聚物	276
9.5.2	纳米泡沫材料的合成	277
9.5.3	结构与性能	278
9.6	结束语	279
	参考文献	280
第十章	聚酰亚胺薄膜、塑料和纤维	丁孟贤 283
10.1	薄膜	283
10.1.1	Kapton薄膜	283
10.1.2	Upilex薄膜	285
10.2	高性能工程塑料	286
10.2.1	Vespel聚酰亚胺塑料	287
10.2.2	Ultem聚醚酰亚胺	288
10.2.3	Torlon聚酰胺酰亚胺	289
10.2.4	UPIMOL聚酰亚胺	290
10.2.5	Aurum热塑性聚酰亚胺聚酰亚胺	291
10.2.6	YS聚醚酰亚胺	292
10.2.7	YHPI聚醚酰亚胺	292
10.3	聚酰亚胺纤维	293
	参考文献	297
附录:	化合物的英文缩写及其结构或名称	299

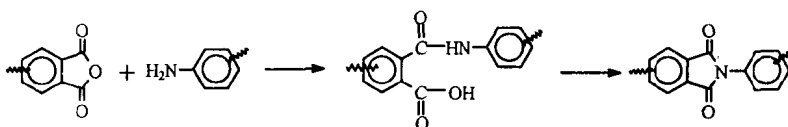
第一章 聚酰亚胺化学概论

1.1 聚酰亚胺的合成方法

聚酰亚胺的合成方法可以分为两大类，第一类是在聚合过程中，或在大分子反应中形成酰亚胺环；第二类是以含有酰亚胺环的单体聚合成聚酰亚胺。

1.1.1 聚合过程中或在大分子反应中形成酰亚胺的合成方法

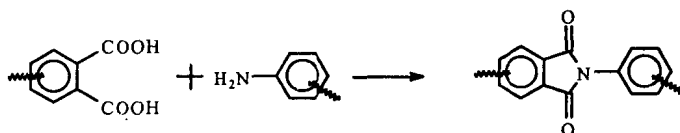
1. 由二酐和二胺反应形成聚酰亚胺



这是合成聚酰亚胺最普遍使用的方法，通常分为2步：第1步是将二酐和二胺在非质子极性溶剂，如二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMAC)或*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)，近来也有用四氢呋喃和甲醇混合溶剂中进行低温溶液缩聚，获得聚酰胺酸溶液，然后利用这种溶液进行加工，如涂膜或纺丝，去除溶剂后，再经高温处理形成聚酰亚胺。聚酰胺酸也可用化学脱水剂，一般用乙酐为脱水剂，叔胺类如吡啶、三乙胺等为催化剂，在室温下酰亚胺化而获得聚酰亚胺。该反应的详细情况见1.2节。

二酐和二胺也可用一步法形成聚酰亚胺，即将二种单体在高沸点溶剂中加热至150~250℃而获得聚酰亚胺，所用的溶剂通常是酚类，如甲酚、对氯苯酚等，也可使用多卤代苯，如邻二氯苯和1,2,4-三氯代苯等。酚类溶剂的优点是可以溶解多种所获得的聚酰亚胺，因此可以得到高分子量。其他溶剂往往会使聚合物在分子量增长到一定程度后就从溶液中沉淀出来。

2. 由四元酸和二元胺反应形成聚酰亚胺

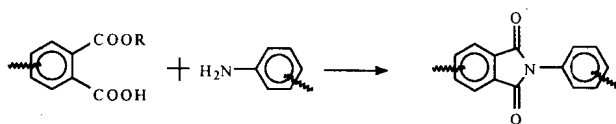


这种反应通常在高沸点溶剂中进行，先由四酸和二胺形成盐，然后在高温下脱水形成聚酰亚胺，也可能是四酸在高温下，如150℃以上脱水成酐，再与二胺反应。

芳香四酸通常在100℃以上就会脱水成酐，所以以四酸为原料时，应保证四酸中没有二酐，也没有未烘干的水分，否则会由于四酸和二胺达不到等摩尔比而得不到高分子量的聚合物。

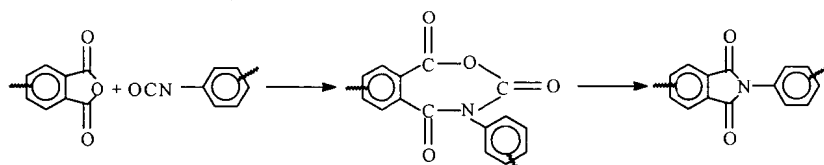
3. 由四酸的二元酯和二元胺反应获得聚酰亚胺

这个反应虽然出现得较早^[1]，但一直到70年代初美国宇航局发展了“单体反应物的聚合”(PMR)方法^[2]才受到重视，尤其在80年代中期后更进行了大量研究。



该方法是首先将二酐在醇中回流酯化，得到二酸二酯，冷却后加入二胺和第三组分，例如二元酸的单酯作为分子量调节剂或降冰片烯二酸单酯作为进一步交联反应的活性基团。然后将所获得的反应物溶液作为浸渍料，涂覆在碳纤维或玻璃纤维上，经过热处理后再热压成型，制成以热塑性或热固性聚酰亚胺为基体的复合材料。该反应的详情见1.3节。

4. 由二酐和二异氰酸酯反应获得聚酰亚胺

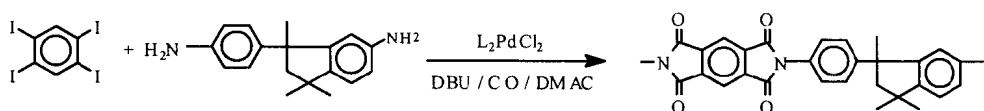


酐与异氰酸酯反应可以生成酰亚胺早在100多年前就已被发现^[3]。该反应在绝对无水条件下进行得很慢，如在水吡啶中回流143h，只能获得13%酰亚胺，加入1mol水，则在2h内转化率就可达到97%^[4]。关于这个反应曾有许多报道，例如认为在非极性溶剂中必须在高温才能反应，在极性溶剂中则可在较温和的条件下反应，水、醇、胺和醇或酚的碱金属化合物等都可以用作催化剂^[5]。

该反应的优点是不产生水分，只产生容易逸出的二氧化碳。但由于异氰酸酯十分活泼，可以发生许多副反应，如二聚、三聚成环，还可以通过C=N双键聚合形成尼龙-1^[6]。异氰酸酯和空气中的水分接触容易发生水解，使纯度降低，因此常使反应复杂化。

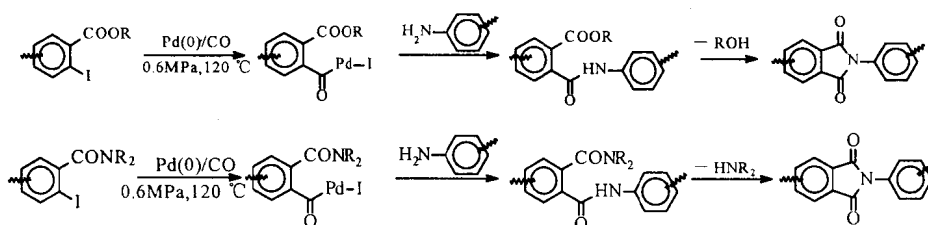
5. 邻位二碘代芳香化合物和一氧化碳在钯催化下与二胺反应转化为酰亚胺^[7]

这是基于Heck反应的合成方法，特点是收率高，副反应少。为了得到高分子量，应使产生的聚合物保持在溶液中以使分子量继续得到增长。



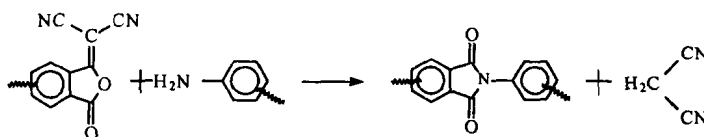
在0.67MPa的CO压力下，115℃反应收率可达到95%， $\eta_{inh}=0.56\text{dL/g}$ ， $M_w=281\ 000$ ， $M_n=17\ 000$ 。

6. 由酯基或酰胺基的邻位碘代物在钯催化下与一氧化碳反应得到聚酰亚胺^[8]



该方法还得不到高分子量的聚合物，可能的原因之一是脱出的醇或胺仍可以与钯配合物作用产生邻位二酯或二酰胺。

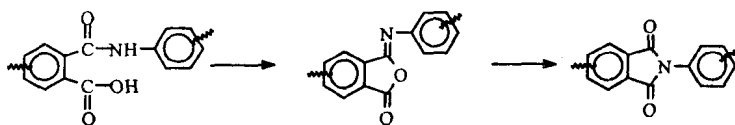
7. 由二酐的二氰基甲叉衍生物与二胺在低温下反应生成聚酰亚胺



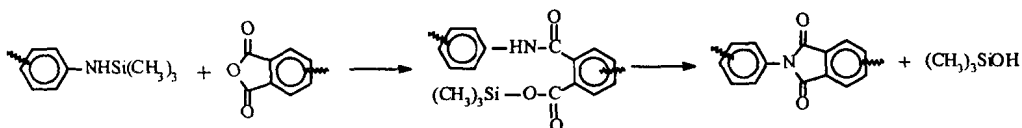
反应中放出丙二腈，以均苯二酐的衍生物与二苯醚二胺在NMP中反应，室温下24h，获得酰亚胺化达75%的均相溶液，继续放置则析出沉淀。固态下120℃经20h酰亚胺化可基本完成^[9]。

8. 由聚异酰亚胺转化为聚酰亚胺

聚酰胺酸在某些脱水剂作用下可以得到聚异酰亚胺，聚异酰亚胺在100~250℃可以完全转化为聚酰亚胺而不放出低分子挥发物^[10]。详见1.2.3节。



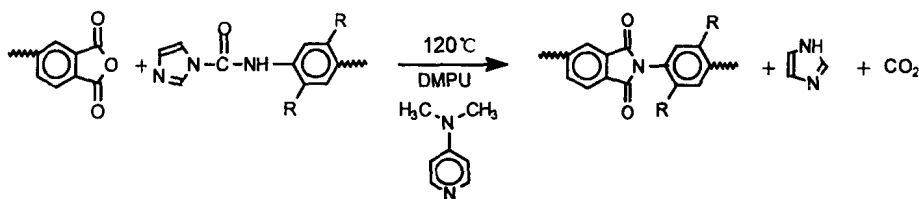
9. 以N-三甲基硅代二胺和二酐反应合成聚酰亚胺^[11]



缩聚反应可在室温下进行，所得到的聚酰胺硅酯比聚酰胺酸稳定，并有更好的溶解度，如可以溶于THF。聚酰胺硅酯在200℃以上处理脱去硅醇即可得聚酰亚胺。

10. 由二酐和二脲反应合成聚酰亚胺^[302~304]

根据脲的结构，反应可以在不同的温度下完成。如采用活性较高的咪唑脲，反应可在120℃完成，并得到高的收率。该反应的优点是不产生较难去除并且可能带来其他副作用的水分，而是产生容易去除的咪唑和二氧化碳。



1.1.2 以带酰亚胺环的单体缩聚获得聚酰亚胺

几乎所有通用的缩聚反应都已被用来由带酰亚胺环的单体合成各种带酰亚胺环的聚合物，如聚酯酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚碳酸酯酰亚胺、聚氨基甲酸酯酰亚胺、聚脲酰亚胺等，这些反应和合成不带酰亚胺环的聚合物相同，所以不再在这里叙述。双马来酰亚胺系列的聚合物的合成也属于此类，将在1.4.1中介绍。下面只举几个比较特殊的反应。