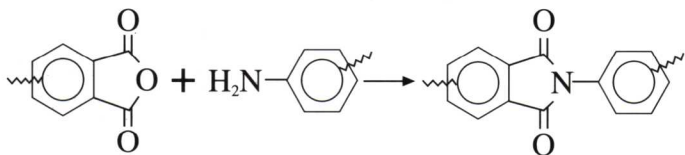


聚酰亚胺

——化学、结构与性能的关系及材料

丁孟贤 编著



科学出版社



国家自然科学基金委员会资助出版

21 世纪科学版化学专著系列

聚酰亚胺

——化学、结构与性能的关系及材料

丁孟贤 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

聚酰亚胺是近半个世纪发展起来的芳香杂环聚合物中最主要的品种,也是使用温度最高的一类高分子材料。由于具有十分优异的综合性能,并可用多途径合成,还可用多种方法加工,所以以多种多样的材料形式在航空、航天、电气、机械、微电子、化工等方面得到广泛的应用。本书就有关聚酰亚胺的化学、结构和性能的关系及材料作了比较全面的介绍。内容除了包括作者所在集体40多年来在聚酰亚胺研究工作中的积累,还尽可能地反映国内外的先进技术和最新进展。为了阅读的方便,书末还附有英文缩写与结构对照表及相类数据表。

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工作相关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. —北京:科学出版社,2006

(21世纪科学版化学专著系列)

ISBN 7-03-016532-2

I. 聚… II. 丁… III. 聚酰亚胺 IV. TQ323.7

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第140425号

责任编辑:杨震袁琦 / 责任校对:朱光光

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:陈敬

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:B5(720×1000)

2006年9月第一次印刷 印张:57 1/4

印数:1—2 500 字数:1 134 000

定价:98.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈科印〉)

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,我与我的同仁们在较为仓促的时间里编写了一本《聚酰亚胺新型材料》。承蒙读者厚爱,该书首印很快就售完,此后不少读者要求再版。由于考虑到在《聚酰亚胺新型材料》中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写成了本书,希望本书能够把聚酰亚胺的面貌表达得更为清晰、完整。

本书分为绪论、化学编、结构与性能的关系编及材料编,共31章。化学编中包括“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”共7章。结构与性能的关系编中包括“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”和“共聚酰亚胺和聚酰亚胺共混物”共10章。材料编中包括“薄膜”、“高性能工程塑料”、“泡沫材料”、“聚酰亚胺纤维”、“以聚酰亚胺为基体树脂的先进复合材料”、“黏合剂”、“聚酰亚胺分离膜”、“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”共13章。另外,由于聚酰亚胺品种繁多,文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,与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本书尽量择要介绍外,对于数万条的专利文献只选择在聚酰亚胺发展过程中意义较大的给以引用。

本书除了包括作者所在集体40多年来在聚酰亚胺研究工作中的积累,还尽可能地反映国内外先进技术和最新进展,同时也加入了作者个人的体会。由于作者水平所限,书中采用材料的取舍可能不尽得当,错误也恐难免,恳切欢迎读者指正。

此外,黄文溪、侯豪情、李悦生、秦宗益和童跃进参加了本书第3章、第25章、第26章、第27章和第28章的编写,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研究成果出版基金的支持,我们的研究工作也曾得到国家自然科学基金委员会多次资助,编著者在此表示最诚挚的感谢。

丁孟贤

2005年6月

目 录

序

第 0 章 绪论	1
0.1 聚酰亚胺的性能	2
0.2 合成上的多途径	3
0.3 聚酰亚胺的加工	4
0.4 聚酰亚胺的应用	5
0.5 展望	6

第一编 化 学 编

第 1 章 聚酰亚胺的合成方法	11
1.1 聚合过程中或在在大分子反应中形成酰亚胺环的合成方法	11
1.1.1 由二酐和二胺反应形成聚酰亚胺	11
1.1.2 由四元酸和二元胺反应形成聚酰亚胺	12
1.1.3 由四酸的二元酯和二胺反应获得聚酰亚胺	12
1.1.4 由二酐和二异氰酸酯反应获得聚酰亚胺	13
1.1.5 邻位二碘代芳香化合物和一氧化碳在钨催化下与二胺反应转化为聚酰亚胺	13
1.1.6 由酯基或酰胺基的邻位碘代物在钨催化下与一氧化碳反应得到聚酰亚胺	14
1.1.7 用界面聚合成聚酰亚胺	14
1.1.8 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	15
1.1.9 由聚异酰亚胺转化为聚酰亚胺	16
1.1.10 以 <i>N</i> -三甲基硅化二胺和二酐反应合成聚酰亚胺	16
1.1.11 由二酐和二脲反应合成聚酰亚胺	18
1.1.12 由聚氰基酰胺合成聚亚胺酰亚胺	18
1.1.13 由萘二酐和胍及其他二酐得到聚酰亚胺	19
1.1.14 由二硫酐与二胺合成聚酰亚胺	20
1.2 以带酰亚胺环的单体缩聚获得聚酰亚胺	21
1.2.1 以双卤代酐酰亚胺或双硝基酐酰亚胺合成聚酰亚胺	21
1.2.2 用酰亚胺交换反应获得聚酰亚胺	22
1.2.3 由带酰亚胺环的二卤化物与二硼酸化合物在钨催化剂作用下缩聚得到聚酰亚胺	23

1.2.4	由四酞二亚胺的碱金属化合物与二卤代物反应获得聚酰亚胺	24
1.2.5	用 Diels-Alder 反应合成线型聚酰亚胺	24
1.3	含非环状酰亚胺结构的聚合物的合成	29
	参考文献	32
第 2 章	由聚酰胺酸合成聚酰亚胺	34
2.1	聚酰胺酸的合成	34
2.1.1	概述	34
2.1.2	二酞和二胺的活性	36
2.1.3	聚酰胺酸与溶剂的复合物	39
2.1.4	形成聚酰胺酸的反应动力学	39
2.1.5	聚酰胺酸的异构化	40
2.1.6	聚酰胺酸的降解过程	42
2.1.7	在其他溶剂中合成聚酰胺酸	45
2.1.8	聚酰胺酸盐	48
2.2	聚酰胺酸的酰亚胺化	49
2.2.1	聚酰胺酸的热酰亚胺化	49
2.2.2	聚酰胺酸的化学环化, 异酰亚胺的生成	58
2.2.3	聚异酰亚胺异构化为聚酰亚胺	66
2.2.4	酰亚胺化条件对聚酰亚胺性能的影响	69
2.3	由二酞或四酸和二胺一步合成聚酰亚胺	73
2.4	合成聚酰亚胺过程中各个种的测定	75
2.4.1	红外光谱	75
2.4.2	^1H NMR	76
2.4.3	^{13}C NMR	77
2.4.4	^{15}N NMR	78
2.4.5	^{19}F NMR	79
	参考文献	80
第 3 章	由聚酰胺酯合成聚酰亚胺	87
3.1	二酸二酯的合成及其异构体	87
3.1.1	二酸二酯的合成	87
3.1.2	异构的二酸二酯和聚酰胺酸	88
3.1.3	醇中水分对于二酞酯化的影响	92
3.2	二酸二酯与二胺的反应	94
3.3	聚酰胺酯(酰胺)的合成	95
3.4	聚酰胺酯的热酰亚胺化	99
	参考文献	105

第 4 章 以硝基苯酞或卤代苯酞为原料合成二酞及聚酰亚胺	107
4.1 由硝基酞酰亚胺合成二酞和聚酰亚胺	107
4.1.1 硝基苯酞和硝基酞酰亚胺的合成	107
4.1.2 由硝基酞酰亚胺合成二酞	108
4.1.3 由双(硝基酞酰亚胺)合成聚酞酰亚胺	110
4.2 氯代苯酞合成路线的评述	113
4.3 由邻二甲苯合成氯代苯酞	117
4.3.1 邻二甲苯的氯代和单氯代物的分离	117
4.3.2 氯代邻二甲苯的氧化及氧化产物的捕集	118
4.3.3 粗氯代苯酞异构体的分离	119
4.3.4 3-氯代苯酞合成	120
4.4 由氯代苯酞合成各种二酞	120
4.4.1 联苯二酞	120
4.4.2 二苯醚二酞	121
4.4.3 二醚二酞	122
4.4.4 硫醚类二酞	122
4.5 由氯代苯酞直接合成聚酰亚胺	124
4.5.1 双(氯代酞酰亚胺)的合成	124
4.5.2 由双(氯代酞酰亚胺)合成聚酞酰亚胺	124
4.5.3 由双(氯酞酰亚胺)合成聚硫酞酰亚胺	126
4.5.4 由双(氯代酞酰亚胺)与二氯二苯砜或二氯二苯酮与 Na_2S 作用得到的共聚 酰亚胺	126
4.5.5 由镍催化耦合制备联苯型聚酰亚胺	127
4.6 硝基酞酰亚胺路线和氯代苯酞路线的比较	129
参考文献	130
第 5 章 聚酰亚胺的交联	132
5.1 双马来酰亚胺(BMI)	134
5.2 PMR 型聚酰亚胺	134
5.2.1 概论	134
5.2.2 四酸的三元酯和四元酯与胺的反应	135
5.2.3 PMR 体系的固化	138
5.3 带炔基的酰亚胺齐聚物	146
5.3.1 以乙炔基封端的酰亚胺齐聚物	146
5.3.2 以苯炔基封端的酰亚胺齐聚物	148
5.3.3 其他芳炔基封端的酰亚胺齐聚物	152
5.4 由苯并环丁烯作为活性端基	153

5.5 其他热固性聚酰亚胺	154
5.5.1 由烯丙基降冰片烯封端的聚酰亚胺	154
5.5.2 以2,2-对环芳烃(2,2-paracyclophane)封端的聚酰亚胺	154
5.5.3 以二苯撑封端的聚酰亚胺	154
5.5.4 基于三聚成环概念的活性基团	154
5.5.5 苯基三氮烯	155
参考文献	156
第6章 由双马来酰亚胺及其衍生物得到的聚酰亚胺	158
6.1 双马来酰亚胺(BMI)	158
6.1.1 双马来酰亚胺的合成	158
6.1.2 BMI的均聚	164
6.1.3 BMI与二胺的共聚-Michael加成反应之一	165
6.1.4 BMI与硫化氢或二巯基化合物的共聚-Michael加成反应之二	168
6.1.5 BMI与双酚的共聚-Michael加成反应之三	170
6.1.6 BMI与双脲化合物的共聚-Michael加成反应之四	171
6.1.7 BMI和烯丙基化合物的共聚物	172
6.1.8 BMI的Diels-Alder共聚物	173
6.1.9 BMI和环氧树脂的共聚物	173
6.1.10 BMI-苯并环丁烯的共聚物	174
6.1.11 BMI与乙烯化合物的共聚	175
6.1.12 BMI的其他共聚物	177
6.2 双(衣康酰亚胺)和双(柠康酰亚胺)	178
参考文献	184
第7章 聚酰亚胺的分解	187
7.1 聚酰亚胺的热和热氧化分解	187
7.1.1 聚酰亚胺的热分解和热氧化分解	188
7.1.2 聚酰亚胺炭化产物	201
7.2 聚酰亚胺的水解	205
7.3 聚酰亚胺的辐射分解	207
7.3.1 光分解	208
7.3.2 高能辐照分解	210
7.4 聚酰亚胺的其他分解反应	215
参考文献	215
第二编 结构与性能的关系	
第8章 聚酰亚胺的结构与性能关系概论	221
8.1 聚酰亚胺的分子结构	221

8.1.1 几种典型的酰亚胺单元的结构参数	221
8.1.2 各种连接基团的平均键长(\AA)和键角	221
8.1.3 分子间和分子内的作用力	223
8.2 耐热性	224
8.3 热稳定性	229
8.4 溶解性	232
8.4.1 引入含氟、硅、磷的基团或羟基	233
8.4.2 引入“圈”形结构	234
8.4.3 引入侧基	236
8.4.4 使大分子链弯曲	237
8.4.5 引入脂肪结构	238
8.5 力学性能	239
8.6 光学性能	239
8.7 电学性能	244
参考文献	247
第9章 异构的聚酰亚胺	249
9.1 由异构的二酐得到的聚酰亚胺	250
9.1.1 异构二酐的合成	251
9.1.2 MPDA 与二胺的反应	263
9.1.3 环状聚酰亚胺的生成	265
9.1.4 由异构二酐得到的聚酰亚胺的溶解性能	265
9.1.5 由异构二酐得到的聚酰亚胺的热性能	272
9.1.6 由异构二酐得到的聚酰亚胺的机械性能	277
9.1.7 由异构二酐得到的聚酰亚胺的流变性能	279
9.1.8 由异构二酐得到的聚酰亚胺的气体透过性能	281
9.1.9 由异构二酐得到的聚酰亚胺的透光性能	282
9.2 由异构的二胺得到的聚酰亚胺	283
9.2.1 由异构二胺得到的聚酰亚胺的溶解性能	284
9.2.2 由异构二胺得到的聚酰亚胺的热性能	286
9.2.3 由异构二胺得到的聚酰亚胺的机械性能	289
9.2.4 由异构二胺得到的聚酰亚胺的相对介电常数	290
9.2.5 由异构二胺得到的聚酰亚胺的气体分离特性	290
9.3 手性聚酰亚胺	292
9.4 结论	298
参考文献	299

第 10 章 含氟聚酰亚胺	302
10.1 含氟聚酰亚胺的性能特点	302
10.2 主链上含有全氟脂肪链的聚酰亚胺	304
10.3 含三氟甲基及六氟丙基的聚酰亚胺	306
10.4 芳核上的氢被氟所取代的聚酰亚胺	311
10.5 含氟代脂肪侧链的聚酰亚胺	314
10.6 全氟聚酰亚胺	316
10.7 含氟聚酰亚胺的应用	317
参考文献	318
第 11 章 含硅聚酰亚胺	319
11.1 主链上含硅的聚酰亚胺	319
11.1.1 由含硅的二胺合成的聚酰亚胺	319
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	335
11.3 含 POSS 的聚酰亚胺	338
参考文献	343
第 12 章 含磷聚酰亚胺	344
12.1 含磷单体的合成	344
12.1.1 磷的氧化物类单体	344
12.1.2 磷腈类单体	347
12.2 含磷聚酰亚胺的性能	349
12.3 含磷聚酰亚胺的应用	360
参考文献	361
第 13 章 含脂肪单元的聚酰亚胺	363
13.1 由脂肪二胺和芳香二酐合成的聚酰亚胺	363
13.1.1 由含脂肪链的二胺和芳香二酐合成的聚酰亚胺	363
13.1.2 由含脂环二胺与芳香二酐得到的聚酰亚胺	368
13.1.3 由带螺环二胺合成的聚酰亚胺	372
13.1.4 由含圈形结构的二胺合成的聚酰亚胺	374
13.2 由脂肪二酐和芳香二胺合成的聚酰亚胺	378
13.2.1 由含脂肪链的二酐和芳香二胺合成的聚酰亚胺	378
13.2.2 由含脂环的二酐和芳香二胺合成的聚酰亚胺	380
13.2.3 由含螺环的二酐合成的聚酰亚胺	391
13.2.4 由带圈形结构的二酐合成的聚酰亚胺	395
13.3 由脂肪二酐和脂肪二胺合成的全脂肪聚酰亚胺	398
参考文献	405

第 14 章 含六元酰亚胺环的聚合物	408
14.1 萘的六元环酐与伯胺反应形成酰亚胺的过程	408
14.2 含六元酰亚胺环的聚合物	413
参考文献	420
第 15 章 液晶聚酰亚胺	421
15.1 “纯粹”的液晶聚酰亚胺	421
15.2 液晶聚酯酰亚胺	421
15.3 液晶聚碳酸酯酰亚胺	429
15.4 液晶聚酰胺酰亚胺	431
15.5 含醚链的液晶聚酰亚胺	433
15.6 侧链液晶聚酰亚胺	434
15.7 液晶聚酰胺酯	435
参考文献	436
第 16 章 树枝状及超枝化聚酰亚胺	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	444
16.4 结束语	463
参考文献	464
第 17 章 共聚酰亚胺和聚酰亚胺共混物	465
17.1 共聚酰亚胺	465
17.1.1 交替共聚酰亚胺	465
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	482
17.2.3 聚酰亚胺与聚醚砜的共混物	488
17.2.4 互穿网络聚酰亚胺	489
17.2.5 聚酰亚胺与液晶聚合物(LCP)的共混物	497
17.2.6 聚酰亚胺与聚苯并咪唑的共混物	501
17.2.7 聚酰亚胺与聚苯胺的共混物	503
参考文献	504

第三编 材 料 编

第 18 章 薄膜	509
18.1 影响薄膜性能的诸因素	509

18.1.1	化学结构的影响	510
18.1.2	溶剂的影响	512
18.1.3	干燥条件的影响	514
18.1.4	牵伸的影响	515
18.1.5	酰亚胺化条件的影响	517
18.1.6	聚酰亚胺与基底的黏结性	523
18.2	聚酰亚胺薄膜和柔性覆铜板的制造	524
18.3	有关薄膜及覆铜板的性能指标	526
18.4	商品聚酰亚胺薄膜	527
18.4.1	Kapton 薄膜	528
18.4.2	Apical 薄膜	531
18.4.3	Upilex 薄膜	531
18.4.4	热塑性聚酰亚胺薄膜	533
18.5	气相沉积成膜方法	533
	参考文献	535
第 19 章	高性能工程塑料	537
19.1	对作为工程塑料的聚酰亚胺的基本要求	537
19.1.1	耐热性	537
19.1.2	可加工性	538
19.1.3	结晶性	538
19.2	热塑性聚酰亚胺工程塑料	538
19.2.1	Vespel 聚酰亚胺	538
19.2.2	Ultem 聚酰亚胺	541
19.2.3	Torlon 聚酰亚胺	542
19.2.4	UPIMOL 聚酰亚胺	545
19.2.5	Aurum 聚酰亚胺	546
19.2.6	Ratem(雷泰)聚酰亚胺	549
19.2.7	YHPI 聚酰亚胺	551
19.2.8	GCPI 聚酰亚胺	552
19.2.9	由 3,4'-BPDA 得到的聚酰亚胺	554
19.2.10	其他热塑性聚酰亚胺	556
19.3	热固性聚酰亚胺工程塑料	559
19.3.1	PMR-15 和 PMR-II	559
19.3.2	Kinel	560
19.3.3	YHPI-C-01	560
	参考文献	561

第 20 章 泡沫材料	562
20.1 主链酰亚胺泡沫材料	562
20.2 侧链酰亚胺泡沫材料——聚甲基丙酰亚胺 (PMI)	565
20.3 纳米泡沫材料	566
参考文献	570
第 21 章 聚酰亚胺纤维	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	577
21.3 由熔融法纺得的聚酰亚胺纤维	585
21.4 聚酰亚胺纤维的最近进展	586
参考文献	589
第 22 章 以聚酰亚胺为基体树脂的先进复合材料	590
22.1 概论	590
22.1.1 先进复合材料发展的推动力	590
22.1.2 适合于超音速客机使用的先进复合材料	592
22.2 以双马来酰亚胺为基体树脂的复合材料	593
22.3 PMR-15 复合材料	599
22.3.1 PMR-15 预浸料的制备	599
22.3.2 PMR-15 复合材料的制备	600
22.3.3 PMR-15 复合材料的性能	601
22.3.4 PMR-15 复合材料的缺点	605
22.4 其他 PMR 复合材料	607
22.4.1 PMR-15 的变种	607
22.4.2 LaRC-160	608
22.4.3 由 ODA 和 BPDA 代替 BTDA 的 PMR 聚酰亚胺垂直及复合材料	610
22.4.4 PMR-II	610
22.4.5 LaRC-RP46	611
22.4.6 AFR-700B	612
22.4.7 V-CAP	612
22.5 以热塑性聚酰亚胺为基体树脂的复合材料	613
22.5.1 Skybond/Pyralin	613
22.5.2 Avimid KIII	614
22.5.3 Avimid N	614
22.5.4 LaRC-TPI	615
22.5.5 Matrimid 5218	616
22.5.6 LaRC - 8515	616

22. 5. 7	LaRC-IA	618
22. 5. 8	LaRC-CPI	620
22. 5. 9	LaRC-SCI	621
22. 5. 10	LaRC-SI	622
22. 5. 11	IM7/LaRC-ITPI	624
22. 5. 12	聚醚酰亚胺	625
22. 5. 13	聚酰胺酰亚胺	626
22. 6	用以乙炔封端的聚酰亚胺为基体树脂基的复合材料	626
22. 7	以苯炔基封端的聚酰亚胺为基体树脂的复合材料	627
22. 7. 1	PETI	628
22. 7. 2	PPEI	628
22. 7. 3	PTPEI	630
22. 7. 4	以 PERA-1 作为 PETI-5 的活性添加剂的树脂	631
22. 7. 5	LaRC MPEI-1	634
22. 7. 6	可以进行 RTM 加工的 PETI 类树脂	636
22. 7. 7	以 2,3,3',4'-联苯二酐为基础的基体树脂	639
22. 8	聚酰亚胺复合材料的湿热效应 (hygrothermal effects)	642
	参考文献	645
第 23 章	黏合剂	647
23. 1	聚酰亚胺对聚合物的黏合	647
23. 2	聚酰亚胺对无机基底的黏合	651
23. 3	聚酰亚胺对金属的黏合	652
23. 3. 1	印刷线路板用的黏合剂	652
23. 3. 2	高温结构胶黏剂	657
23. 4	黏合促进剂	668
	参考文献	669
第 24 章	聚酰亚胺分离膜	671
24. 1	聚酰亚胺气体分离膜	671
24. 1. 1	均质膜的气体分离原理	672
24. 1. 2	对聚合物的气体透过性能的预测	672
24. 1. 3	聚酰亚胺结构与气体分离性能的关系	673
24. 1. 4	由聚酰胺酸盐得到的分离膜	685
24. 1. 5	交联对聚酰亚胺膜的气体透过性能的影响	686
24. 1. 6	含硅氧烷的聚酰亚胺分离膜	693
24. 1. 7	聚酰亚胺膜在使用过程中的变化	697
24. 2	用于气体分离的聚酰亚胺炭分子筛膜	701

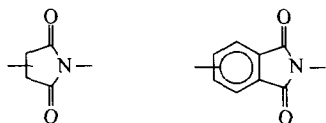
24.3	聚酰亚胺渗透汽化膜	710
24.4	聚酰亚胺超滤膜	722
24.5	聚酰亚胺反渗透膜	725
	参考文献	726
第 25 章	光敏聚酰亚胺	729
25.1	负性光敏聚酰亚胺	730
25.1.1	酯型光敏聚酰亚胺	730
25.1.2	离子型负性光敏聚酰亚胺	735
25.1.3	酰亚胺型负性光敏聚酰亚胺	738
25.1.4	使用水系显影液的负性光敏聚酰亚胺	739
25.2	正性光敏聚酰亚胺	742
25.2.1	自感光型正性光敏聚酰亚胺	743
25.2.2	混合型正性光敏聚酰亚胺	746
25.2.3	异构型正性光敏聚酰亚胺	748
25.3	化学增幅型光敏聚酰亚胺	750
25.4	结束语	755
	参考文献	756
第 26 章	液晶取向排列剂	759
26.1	概论	759
26.2	液晶在高分子膜表面的取向排列机制	760
26.3	聚酰亚胺的结构与预倾角的关系	762
26.3.1	引入短小的取代基	762
26.3.2	引入长、大的取代基	762
26.3.3	引入含氟单元	768
26.3.4	引入脂肪单元	770
26.4	影响液晶分子取向排列预倾角的因素	771
26.5	非摩擦液晶取向剂	774
26.5.1	以聚酰亚胺 LB 膜作液晶取向层	774
26.5.2	聚酰亚胺光控液晶取向材料	776
26.6	铁电液晶显示器用取向排列剂	781
26.6.1	表面双稳态铁电液晶显示器用取向排列剂	781
26.6.2	反铁电液晶显示器用取向排列剂	783
	参考文献	784
第 27 章	非线性光学材料(NLO)	787
27.1	前言	787
27.2	主、客体型 NLO 聚酰亚胺	789

27.3	侧链型 NLO 聚酰亚胺	794
27.4	主链型 NLO 聚酰亚胺	807
27.5	交联型 NLO 聚酰亚胺	808
27.6	无机/聚酰亚胺 NLO 体系	809
27.7	多功能 NLO 聚酰亚胺	810
	参考文献	812
第 28 章	聚酰亚胺(纳米)杂化材料	813
28.1	聚酰亚胺在(纳米)杂化材料制备中的特点	813
28.2	聚酰亚胺-无机物杂化材料	813
28.2.1	无机物及其前体	813
28.2.2	聚酰亚胺-无机物杂化材料的合成方法	815
28.2.3	聚酰亚胺-无机物杂化材料的形态结构	818
28.2.4	聚酰亚胺-无机物杂化材料的性能	819
28.3	聚酰亚胺-金属杂化材料	827
28.3.1	金属掺杂剂	827
28.3.2	掺杂方法	829
28.3.3	聚酰亚胺-金属杂化材料的形态结构	830
28.3.4	聚酰亚胺-金属杂化材料的性能	830
	参考文献	841
第 29 章	质子传输膜	845
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	846
29.2	磺化聚酰亚胺对水的稳定性	861
	参考文献	865
第 30 章	其他材料	867
30.1	透明材料	867
30.2	发光材料	871
30.3	压电材料	873
30.4	生物相容材料	877
30.5	LB 膜	880
30.5.1	聚酰亚胺 LB 膜的制备	881
30.5.2	聚酰亚胺 LB 膜的性能和应用	882
	参考文献	883
附录 1	英文缩写与结构对照表	885
附录 2	二酐单元及二胺单元对气体透过参数的增量和气体性能常数 C_m 值	897

第 0 章 绪 论

20 世纪中叶,随着航空、航天技术的发展,各行业对耐热、高强、轻质的结构材料需求十分迫切,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。当时发表的芳杂环聚合物有数十种之多,但真正被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,其中以含有酞酰亚胺结构的聚合物最为重要。



这类聚合物虽然早在 1908 年就已报道,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而发展则开始于 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。

图 0-1 列出了最近美国专利、世界专利和日本专利中聚酰亚胺、聚苯硫醚、聚醚砜类及聚醚酮类所占的比例。由此比例可以看出,在已经产业化的芳杂环聚合物中^①,聚酰亚胺占有绝对的主导地位。图 0-2 为聚酰亚胺在美国专利中历年数目的统计。除了在冷战结束后几年中有滞后的降低和减慢外,总的趋势都是增长的。

聚酰亚胺之所以受到重视是因为它

- (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 已经产业化的芳杂环聚合物还有聚芳香酰胺、聚苯并咪唑、聚苯并噻唑及熔致性液晶聚芳酯(LCP)等,前三种主要用于纤维。LCP 中有一些品种含有脂肪链段,从使用温度来看已经不属于高性能聚合物了。