

热塑性聚酰亚胺研究进展

王 凯¹, 高生强², 詹茂盛¹, 范 琳², 杨士勇^{*2}

(1 北京航空航天大学材料学院, 北京 100083;

2 中国科学院化学研究所高技术材料实验室, 北京 100080)

摘要: 综述了近年来国内外热塑性聚酰亚胺材料(TPI)的研究发展状况, 对 TPI 材料的化学合成方法及其聚合物结构与性能的关系进行了分析和总结; 对 TPI 材料今后的发展方向进行了预测。

关键词: 热塑性聚酰亚胺; 化学结构与性能; 熔融加工性能

前言

聚酰亚胺(Polyimide, PI)以其优异的耐高温、耐低温、耐溶剂、耐辐射性能, 突出的力学强度和介电性能等受到人们的高度重视, 已被广泛应用于航天、航空、空间、汽车、电子、电器等许多高新技术领域。但是, 加工成型困难和制造成本高一直是制约其快速发展的两个关键因素。

研制和开发可熔融加工的热塑性聚酰亚胺是改善聚酰亚胺材料加工性能、降低制造成本的主要方法之一。许多聚酰亚胺材料, 虽然其主链结构呈线性, 但却没有线性聚合物通常应有的热塑性, 这主要是由其主链的刚硬结构和强相互作用造成的。这些具有线性结构的聚酰亚胺材料, 即使加热到分解温度, 也不会表现出熔融流动行为, 甚至连软化现象都不会出现。本文论述的热塑性聚酰亚胺(Thermoplastic Polyimide, TPI)是指具有良好的熔融性能, 可采用模压、挤出、注射等常规的塑料成型工艺方法进行加工成型的线性聚酰亚胺。

20 世纪 70 至 80 年代, 美国航空航天局(NASA)首先开展了高性能耐高温胶粘剂的研究工作^[1], 旨在研制可在高温条件下(200~300℃)连续使用的有机胶粘剂, 用于航天航空飞行器的结构部件; 而 TPI 树脂就是其研究的重点之一。与热固性聚酰亚胺材料相比, TPI 树脂具有韧性好、损伤容限大、可修复等许多优点, 还可作为连续碳纤维增强树脂基复合材料的基体树脂, 所制备的预浸料不需低温保存, 可明显降低复合材料制造成本, 改善复合材料的冲击韧性等。在此基础上, 人们又进一步开发出可以直接熔融加工, 如模压、挤出、注射成型的 TPI 材料。

采用熔融成型工艺制造 TPI 制品不但可以大幅度降低成本, 提高生产效率, 稳定产品质量, 而且还可制造具有特殊性能和功能的高附加值产品。另外, TPI 在熔融成型过程中, 通常不需要溶剂, 无有机挥发份, 环境污染小。

实验发现, 通常的 TPI 树脂虽然可熔融加工, 但与传统的热塑性聚合物材料相比, 还存在一定的差别, 主要表现为: TPI 树脂的熔融流动行为只表现在初次或有限次数的受热过程中; 经过初次或有限次数的加热后, 其熔融流动行为就基本或完全丧失。主要原因可能为, TPI 树脂的软化或熔融温度通常较高($> 250^{\circ}\text{C}$), 而其加工温度(要求熔体在此温度下具有很低的粘度和优良的流动性)通常高达 300~425℃。在这样的高温条件下, 芳香族聚合物可能产生交联, 其最普遍的机理解释是高温下芳环脱氢形成游离基, 这种带游离基的芳环之间可能产生交联。因此, TPI 树脂通常只能进行有限次数(甚至只有一次)的熔融加工, 故有人将这类聚合物成为假热塑性聚合物^[2]。即便如此, TPI 树脂还是以其优异的综合性能得到了人们的认可, 在某些重要的技术领域占有不可取代的地位。另外, 许多研究表明, 结晶性 TPI 往往比非结晶性 TPI 具有更好的耐溶剂性, 在 T_g 温度以上表现出更高的力学性能保持率。因此, 研制、开发

作者简介: 王凯(1979—), 北京航空航天大学材料学院博士生, 主要从事热塑性聚酰亚胺及其复合材料的研究。

具有可多次重复熔融加工性能的 TPI 材料成为近年来的研究热点之一。

从聚合物的化学结构上分析,影响 TPI 熔融加工性能的因素主要包括:(1)聚合物的分子量及分子量分布;(2)聚合物主链结构的刚性和规整性;(3)聚合物的聚集态结构等。

TPI 树脂的分子量及分子量分布对其熔体加工性能有着直接的影响。分子量过低影响机械性能和耐热性,而分子量过高又影响其熔体加工性能。一般而言,分子量分布越宽越有利于熔体加工。研究结构表明,TPI 树脂的数均分子量在 10000 ~ 50000 g/mol 的范围内,可兼顾熔融加工性能和材料的力学及耐热性能。

系统研究聚酰亚胺的主链化学结构与其性能的相互依存关系是研制开发 TPI 的基础。掌握高性能 TPI 材料的制备方法不但具有巨大的经济利益,同时具有重要的科学意义。本文将对近年来 TPI 树脂的化学结构与其熔融成型工艺性能的关系研究进行综述,希望为 TPI 材料的发展提供一定的参考。

1 TPI 树脂的化学制备方法

TPI 树脂通常采用两步法或一步法制备。树脂的分子量,通常通过反应单体的摩尔配比来调节。另外,还可在制备过程中加入分子量调节剂(封端剂),常用的分子量调节剂包括单胺或单酐,如苯胺或邻苯二甲酸酐等。

1.1 两步法

两步法制备 TPI 树脂的过程为:首先将有机二酐和有机二胺单体在 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)等极性非质子溶剂中,室温进行缩聚反应生成聚酰胺酸树脂(Polyamic acid, PAA);然后通过热亚胺化或化学亚胺化方法使 PAA 脱水环化生成聚酰亚胺树脂。

热亚胺化方法是将 PAA 树脂逐步加热至 300 ~ 400 °C 的高温,使其发生热环化脱水生成聚酰亚胺,该方法适合于制备 TPI 薄膜、高温胶粘剂等。化学亚胺化方法是将 PAA 树脂在化学脱水剂(如乙酸酐)和催化剂(一般为叔胺,如吡啶、三乙胺等)的作用下反应生成聚酰亚胺,该方法适合于制备 TPI 粉体。TPI 粉体可模压、挤出或注射成板、片、条以及各种形状复杂的块体材料。

1.2 一步法

一步法制备 TPI 树脂的过程为:将有机二酐和有机二胺单体溶于高沸点(180 ~ 220 °C)有机溶剂中,在高温作用下直接生成聚酰亚胺树脂。聚合过程中生成的水由共沸溶剂带出反应体系,以促使聚合反应向形成聚合物的方向进行,得到高分子量的聚酰亚胺树脂。一般使用的高沸点有机溶剂包括硝基苯、间甲酚、极性非质子溶剂等。该亚胺化过程的中间体还是聚酰胺酸树脂,反应过程中聚酰胺酸的浓度较低,可快速地转化成聚酰亚胺或再分解成有机二胺或有机二酐。同时,该制备过程中还通常加入催化剂如喹啉、叔胺、碱金属以及羧酸的锌盐,以利于反应的正常进行。这种方法特别适用于反应活性较差的有机二酐和有机二胺单体。一个有趣的现象是,采用该方法可以得到结晶度更高的材料,这可能是由于在高温条件下,大分子的活动性更高,更有利于大分子的有序堆砌造成的^[3]。需要指出,这种方法只适用于在聚合温度下可完全溶解于反应体系中的聚酰亚胺。如果聚合过程中聚合物从反应体系中不断析出,则会影响后续的反应过程。一般来讲,TPI 树脂的分子量不高,在高温下大都可溶于溶剂中,因此,一步法其制备 TPI 树脂具有很宽的适应性。

2 TPI 树脂的分子结构与熔融加工性能

TPI 树脂的熔融加工性能与其聚合物的化学结构密切相关。由于影响 TPI 树脂熔融加工性能的因素很多,故 TPI 树脂的化学结构与其熔融加工性能的关系也比较复杂。最主要的影响因素包括:(1)聚合物主链的化学结构;(2)聚合物侧链的化学结构;(3)聚合物主链之间的相互作用;(4)聚合物的结晶性能等。聚合物的主链和侧链化学结构主要是受聚合物单体的化学结构及其所带取代基的影响,而聚合物主链之间的相互作用和结晶性能主要是受主链结构中所含桥键,如—O—, —CO—等和侧链结构中取代基性能的影响,包括柔性基团的位置异构,侧基的大小等。

Tamai 等^[4] 较为系统地研究了聚酰亚胺结构与可熔融加工性之间的关系, 合成了一系列具有不同苯环数量、不同氨基取代位置以及带有不同柔性基团的芳香族二胺。利用这些合成的芳香族二胺和市售的四羧酸二酐, 合成了大量的分子量基本相同的聚酰亚胺。着重研究了这些 PI 重复单元的化学结构与玻璃化转变温度(T_g)和热塑性之间的关系。结果表明这类 PI 的 T_g 和熔体可加工性依赖于芳香族二胺的链长、柔性基团在苯环间位链接的含量, 以及二胺中氨基取代位置。芳香族二胺链的增长, 柔性基团间位取代增多以及氨基在间位取代都有利于 PI 分子链柔性的增加, 但是这些因素往往导致 T_g 的降低。

考虑到开发 TPI 的成本问题, 目前的研究主要都是使用市售的芳香族二酐, 通过二胺的结构来调整 TPI 的性能。因此, 作者依据不同二酐为分类体系, 对近年来人们对 TPI 的研究情况进行了分析和总结。常用市售二酐和本文中提到的二酐的结构和缩写参见图 1 和表 1。

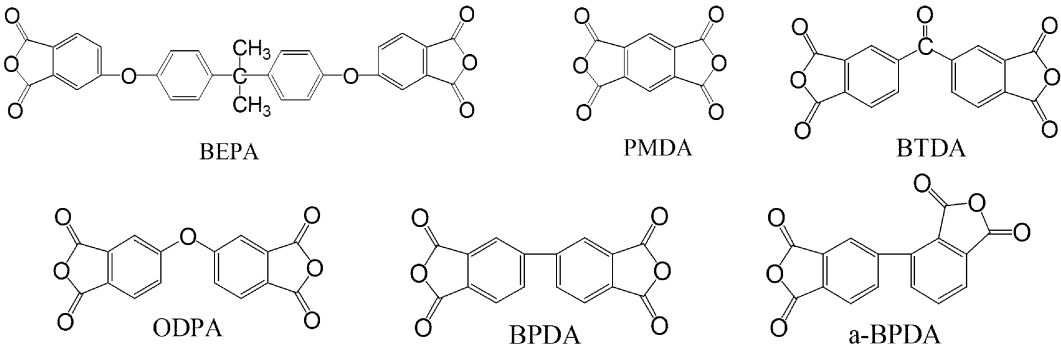


图1 常见芳香族二酐的结构与缩写

Figure 1 Structure and abbreviation of common aromatic dianhydride

表 1 本文提到的芳香族二胺的结构与缩写

Table 1 Structure and abbreviation of aromatic dianines which mentioned below			
二胺缩写	结构	二胺缩写	结构
<i>m</i> -PDA		PTPEQ	
3,3'-DABP			
3,3'-ODA		BAPB	
3,4'-ODA		<i>m</i> -BAPS	
4,4'-ODA		BAPP	
TPER		<i>m</i> -BAPP	
TPEQ		<i>m</i> -HF BAPP	

2.1 双酚 A 型 TPI

双酚 A 型 TPI 这里是指基于双酚 A 型二酐(BEPA)的 TPI。GE 公司的 Utem[®] 是典型的双酚 A 型 TPI, 从其结构上来看, 它应该是由 BEPA 和 *m*-PDA 合成的, 但多数人认为该 TPI 是由双酚 A 和含有亚胺环的二硝基化合物直接合成的(见图 2)。

由于 Utem[®] 中含有双酚 A 残基, 其耐溶剂性较差, T_g 仅为 217℃, 使用温度仅为 150~180℃, 是作为工程塑料使用的 PI 中最低的品种。但是与传统 PI 相比, 突出的加工性能和低廉的价格使其具有较大的市场竞争能力^[5]。

Shi 等^[6] 用 BEPA 与几种二胺合成了具有双酚 A 结构的 PI, 其中具有熔体流动性的几种见表 2。由表 2 可见, 基于 BEPA 的这几种 TPI 都为无定形结构, 玻璃化转变温度较低, 热分解温度也不高。由此可见, 虽然双酚 A 型 TPI 具有较低的熔融加工温度, 但其耐热性的不足较大地限制了其应用范围。另外, 据中国塑助网报道, 美国生物学家发现双酚 A 是一种激素干扰素, 对人而言, 即使是接触很少量的双酚 A, 也可能导致流产或像唐氏综合症那样的智力障碍, 发育中的胎儿和儿童特别容易受到这些物质的影响。因此, 他们呼吁化学工厂不要生产含有双酚 A 的塑料产品。

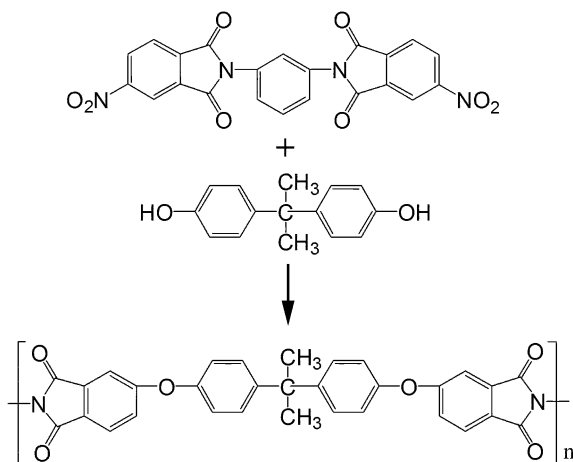


图 2 Utem[®] 的合成路线
Figure 2 Synthesis route of Utem[®]

2.2 均酐型 TPI

均酐型 TPI 是指基于均苯四酸二酐(PMDA)的 TPI。PMDA 是目前产量最大, 成本最低, 使用最广的芳香族二酐。因此, 开发基于 PMDA 的 TPI 可有效地降低成本。但是, 目前发现的基于 PMDA 的可熔聚酰亚胺很少, 这主要是由于 PMDA 在分子链中刚性过大导致的。

日本三井东压公司于 80 年代末开发出一种 TPI, 商品名为 Aurum[®], 这种 TPI 就是基于 PMDA 的。Aurum[®] 的耐热性能比 Utem[®] 好得多, 加工性能优良, 但是其使用的二胺(BAPB)成本很高, 限制了其产量和使用范围。基于 PMDA 的几种 TPI 的结构与性能见表 3^[4]。三井东压的研究人员用 4,4'-ODA 代替部分 BAPB, 制备了一系列共聚酰亚胺, 其性能见表 4^[7]。

均酐型 TPI 虽然具有很好的耐热性能, 但受 PMDA 刚性过大的影响, 适合的二胺种类很少, 成本和产量都不高, 限制了开发新型高性能 TPI 的可能。

由于基于 BEPA 的 PI 耐热性太差, 而基于 PMDA 的 PI 又不易熔融, 所以近年来的研究主要集中在 BTDA、ODPA 和 BPDA 等柔性适中, 价格合理的二酐上。

2.4 醚酐型 TPI

醚酐型 TPI 是指由二苯醚四酸二酐(ODPA)与各种芳香族二胺合成的热塑性 PI。NASA 的 LaReTM-IA 和上海合成树脂所的 YS20 都基于 ODPA。由 ODPA 和 4,4'-ODA 制备的 TPI 在 270℃软化, 在 300~400℃范围内成为粘流态, 可以热模压成型。在 390℃于模中保持 1h, 并不失去其工艺性, 可以模塑多次。薄膜材料在 250℃空气中保持 500h, 其拉伸强度和伸长率的损失都不大于 10%^[8]。

ODPA 反应活性高, 来源比较广泛, 合成的 TPI 性质适中, 加工性能好, 因此, 人们进行了比较系统的

表 2 基于 BEPA 的几种 TPI

Table 2 Properties of TPIs based on BEPA			
二胺	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_d^5/^\circ\text{C}(\text{空气})$
<i>m</i> -PDA	215	无	475
3,4'-ODA	198	无	508
TPER	189	无	484
PTPEQ	195	无	504
<i>m</i> -BAPS	194	无	478

表 3 基于 PMDA 的几种 TPI

Table 3 Properties of TPIs based on PMDA			
二胺结构	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	流动起始温度/℃
BAPB	250	388	385
<i>m</i> -BAPS	254	无	330
<i>m</i> -BAPP	218	无	345
<i>m</i> -HFBAPP	218	无	380

研究。表 5 列出了一些基于 ODPA 的 TPI。

表 4 基于 PMDA 的几种共聚 TPI

Table 4 Properties of thermoplastic co-polyimides based on PMDA

(BAPB; 4, 4'-ODA) / (mol %; mol %)	[η] PI/dL $^{\circ}$ g $^{-1}$	T_g / $^{\circ}$ C	T_m / $^{\circ}$ C	熔体粘度 / (Pa $^{\circ}$ s), 420 $^{\circ}$ C,
100; 0	0. 48	250	388	430
98; 2	0. 50	248	无	460
95; 5	0. 51	248	无	470
90; 10	0. 50	252	无	470
87; 13	0. 51	253	无	510
70; 30	0. 50	249	无	2670

表 5 基于 ODPA 的 TPI

Table 5 Properties of TPIs based on ODPA

二胺	T_g / $^{\circ}$ C	T_m / $^{\circ}$ C	起始流动温度 / $^{\circ}$ C	参考文献
3, 3'-DA BP	225	无	不详	9
3, 3'-ODA	205	无	280	4, 9
3, 4'-ODA	217 ~ 231	290 ~ 325	不详	4, 10 11
4, 4'-ODA	242	374	360	4
TPEQ	225 ~ 238	428	430	4, 12
TPER	201	341	345	4, 6
m-BAPS	216	无	不详	6
PIPEQ	212	无	不详	6

由表 5 可见, 基于 ODPA 的 TPI 的玻璃化转变温度比基于 BEPA 的有所提高, 部分二胺可与 ODPA 合成半结晶性的 TPI。但是, 这些半结晶性 TPI 大多无法由熔体结晶, 其结晶主要是合成过程中在溶剂存在的条件下形成的。因此这种结晶性在熔融加工中无法体现, 其制品也都为无定形的。

2.3 酮酞型 TPI

酮酞型 TPI 是指基于 BTDA 的 TPI, 最早是由 NASA 的 Langley 研究中心开发的 LaReTM-TPI, 以 BTDA 和 3, 3'-DABP 为原料, 起始用作高温胶粘剂, 后来发现其韧性和与纤维的粘结性好, 开始用于复合材料基体。目前 NASA 已将专利转让给日本的三井东压和 Rogers 两家公司, 并实现了商品化。酮酞型 TPI 一般都具有较好的粘附性, 可用作高温胶粘剂^[8]。表 6 列出了几种酮酞型 TPI。

由表 6 可见, 酮酞型 TPI 的玻璃化转变温度比双酚 A 型 TPI 有很大提高, 比醚酞型 TPI 稍高。酮酞型 TPI 的结晶性要好于醚酞型 TPI, 其中 BTDA 与 TPER 合成的 TPI 具有从熔体结晶的能力^[13]。对这种 TPI 进行连续 DSC 扫描, 以 10 $^{\circ}$ C/min 的速度加热到 450 $^{\circ}$ C, 保持 1min 后骤冷到 100 $^{\circ}$ C, 再以 10 $^{\circ}$ C/min 扫描, 如此反复, 进行了四次扫描。结果表明, 该 TPI 的玻璃化转变温度为 230 $^{\circ}$ C, 在 T_g 以上约 20 $^{\circ}$ C 开始出现结晶放热峰; 在 347 $^{\circ}$ C 附近出现第一个熔融吸热峰, 紧随其后又出现一个更尖锐的结晶放热峰; 最后在 416 $^{\circ}$ C 附近出现熔融放热峰。这说明该 TPI 具有多重熔融行为, 且具有从熔体结晶的能力。

2.5 联苯酞型 TPI

随着人们对 TPI 性能要求的不断提高, 联苯酞逐渐受到人们的重视, 这是因为联苯酞型 TPI 一般具有更高的 T_g 和更好的结晶能力。而且具有非共面结构的 α -BPDA 显示出更优异的性能。目前, 基于 BPDA 的 TPI 的开发已经成为近年来研究的热点。几种基于 BPDA 的可熔 PI 见表 7。

表 6 基于 BTDA 的 TPI

Table 6 Properties of TPIs based on BTDA

二胺缩写	T_g / $^{\circ}$ C	T_m / $^{\circ}$ C	起始流动温度 / $^{\circ}$ C	参考文献
3, 3'-DABP	240	无	不详	9
3, 3'-ODA	221	359	355	4, 9
TPER	230	416	不详	4, 13
BAPP	239	288	不详	14

由表 7 可见, 部分联苯酞型 TPI 的玻璃化转变温度已达到 250℃, 且结晶性能更高。Tamai 等^[16] 用 BPDA 和 3, 4'-ODA 合成的 TPI 具有很高的玻璃化转变温度(251℃), 结晶度达 28%, 且具有很快的结晶速率, 等温 DSC 扫描表明, 该 TPI 在 300℃下, 可在 1min 内完成结晶。该 TPI 还显示出非常优异的热氧化稳定性, 空气中 5%(wt)热失重温度 T_d^5 达 580℃, 在 425℃恒温 60min, 熔体粘度仅增大为初始熔融粘度的 1.3 倍, 熔融前后的特性粘度分别为 0.62 和 0.63dL/g。

2.6 共聚 TPI

虽然上述的部分 TPI 表现出非常优异的性能, 但是大多数还无法满足人们的要求, 出于对成本以及多功能化等方面的考虑, 人们为了得到具有更好综合性能的 TPI, 又进行了共聚酰亚胺的研究, 希望能够综合各种二酞和二胺的特点, 得到具有优良综合性能的 TPI。

实践表明, 多种单体共聚是一种非常有效的制备高性能 TPI 的方法, 得到了越来越多人的重视, 已成为开发新型 TPI 的重要手段。表 8 和表 9 列出了几种最新开发的共聚酰亚胺。

表 8 一些共聚 TPI 的结构与性能

Table 8 Structures and properties of thermoplastic co-polyimides							
配方	比例	[η]/dL·g ⁻¹	T_g /℃	T_m /℃	T_d^5 /℃	熔体粘度/Pa·s(400℃)	参考文献
ODPA//4, 4'-ODA/TPTEQ	100//50/50	0.49	224	无	530	470	6
ODPA/BEPA//TPER/ <i>m</i> -PDA	80/20//50/50	0.51	220	无	524	2100	6
α -BPDA//3, 4'-ODA/TPER	100//50/50	0.42	241	无	535	1000	19
α -BPDA/ODPA//3, 4'-ODA/TPER	80/20//50/50	0.53	249	无	560	820	19

表 9 一些基于 BPDA 的共聚 TPI^[20]

Table 9 Structures and properties of thermoplastic co-polyimides based on BPDA						
配方	比例	T_m /℃	T_c /℃	T_m' /℃	T_g /℃	
BPDA//3, 4'-ODA/TPER//PA	95//70/30//10	345	296	346	不详	
	95//75/25//10	354	298	354	不详	
	95//80/20//10	362	295	362	不详	
BPDA//3, 4'-ODA/TPEQ//PA	95//70/30//10	359	320	358	不详	
	95//75/25//10	360	318	354	不详	
	95//80/20//10	363	306	363	不详	
BPDA//3, 4'-ODA/4, 4'-ODA//PA	95//80/20//10	382	302	382	不详	
BPDA//3, 4'-ODA/4, 4'-ODA/ <i>m</i> -PDA//PA	95//80/10/10//10	350	不详	不详	255	
BPDA//TPER/TPEQ//PA	95//80/20//10	390	344	390	不详	

综上所述, 基于各种芳香族二酞的 TPI 各有特点。一般来说, 相同的二胺与这些二酞合成 PI 时, 其 T_g 高低顺序为: PMDA>BTDA≈BPDA>ODPA>BEPA。还有人^[21, 22] 对基于这些二酞的 PI 的吸水率进行了研究, 结果表明, 吸水率由低到高的顺序一般为: BPDA<ODPA<BTDA<PMDA。通常, 基于 PMDA、BPDA 和 BTDA 的 TPI 具有结晶能力的可能性更大。

Tamai 等^[9] 还研究了分子结构对 TPI 热稳定性的影响。他们合成了一系列结构中含有醚键(—O—)和/或羰基(—CO—)的芳香族二胺。用这些二胺和市售的二酞合成了多种含有醚键和/或羰基的聚酰亚胺, 用等温热失重的方法表征了 TPI 的热稳定性与其重复单元的化学结构之间的关系。结果表明, 重复

单元中既含有醚键又含羰基的 PI 要比只含一种柔性基团的 PI 的热稳定性好。他们用化学结构中给电子基团(—O—)和吸电子基团(—CO—)的电子平衡条件,和苯-亚胺环结构的电子缺乏程度,解释了醚键-羰基结构提高 PI 热稳定性的原因。还提出了,可能由于形成了一个电荷转移络合物(Charge Transfer complex, CTC, 见图 3),使含醚键-羰基结构的 PI 的热稳定性提高,并认为基于 ODPA 和 BTDA 的 PI 热稳定性优于基于 PMDA 的 PI。

由此可见,基于 BPDA、ODPA 和 BTDA 的 TPI 最具有开发前景。

3 国内外 TPI 开发应用现状

自二十世纪六七十年代开始,经过几十年的发展,TPI 已经在航空航天、电子电器等方面得到了广泛的应用。

目前,全世界产量最大的是 GE 公司历经十年开发研究,于 1982 年投放市场的热塑性聚醚酰亚胺(Polyether-imide, PEI),商品牌号 Ultem[®]。其最大的特点是低熔体粘度(与聚碳酸酯相似)和相对低廉的价格(1996 年美国的售价为 11.0~12.6 美元/千克)。详细情况可参见文献^[9]。

日本三井东压公司的 Aurum[®]是目前已经商品化的, $T_g(=250\text{ }^{\circ}\text{C})$ 最高的可注射成型的 TPI。Aurum[®]加工性能优良,可以很方便地进行挤出、注射加工^[21]。目前已经被日本喷气发动机制造商 Ishikawajima-Harima(石川岛播磨)公司,NSK(世界最大的轴承制造商之一),福特汽车公司,多家高速打印机、高速复印机制造厂商等众多制造商采用,产品包括喷气发动机的外壳、静子叶片、轴承、轴承支撑器、密封件、止推垫圈、打印机、复印机上的多个部件、薄膜、无缝管膜等,每千克成本 75~95 美元^[24]。

中国化工报 2003 年 01 月 28 日报道三井化学公司在 Aurum[®]的基础上,又开发出性能更好的 SuperAurum,并已经投放市场。与 Aurum[®]相比,SuperAurum 具有很高的结晶速率,注射成型制品冷却后结晶度更高,其热变形温度高达 359[°]C,在结晶型工程塑料(PET、PPS、PEEK)中,熔点和玻璃化温度均最高,可用于耐高温要求达 250[°]C 以上甚至 300[°]C 以上的制品。

世界上许多厂家都以这两种 TPI 为原料,开发自己的产品。我国开发生产 TPI 的厂家很少,主要有中国科学院长春应用化学研究所和上海合成树脂所两家,产品分别为 YHPI 和 YS20 等,基本性能接近甚至部分超过了 GE 公司的 Ultem[®],但由于过去国内需求较小,相关原料工业化水平不高等原因,产量一直很小,更缺乏系列化产品的研究和生产。近年来,中国科学院化学研究所从新型单体的设计合成入手,对 TPI 进行研究,取得了较好的研究成果。最近有报道^[23]国内某大学已成功开发了新型 TPI 材料,并在此基础上研制出全新的聚酰亚胺泡沫材料。但没有关于该 TPI 熔体加工性能的介绍。

小结与展望

TPI 具有非常优异的综合性能,更易于加工,在加工过程中几乎没有溶剂挥发,生产效率更高,在经济效益和环保方面都优于传统的热固性聚酰亚胺,因此成为人们开发研制的热点。通过对近年来 TPI 发展的分析与总结,作者认为 TPI 的开发今后应该从以下几个方面进行:

- (1) 从热性能、吸湿性以及成本的角度考虑,应将研究力量集中在醚酐、酮酐和联苯酐型 TPI 的开发上;
- (2) 从加工的角度考虑,应平衡 TPI 耐热性和加工性能之间的关系,努力开发具有可多次、反复熔体加工性能的 TPI;
- (3) 从耐溶剂性能、高温机械性能等角度考虑,应努力开发具有熔体结晶能力和较高结晶度、高结晶速率的 TPI;

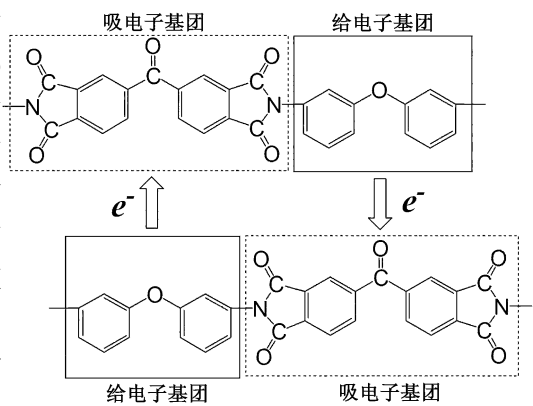


图 3 电荷转移络合物(CTC)模型
Figure 3 Charge transfer complex(CTC)model

随着经济和社会的发展,人们对材料的要求越来越高,具有优异性能的 TPI 已经成为航空航天、电子电器和国防军工必不可少的材料之一。我国还需要进一步加大研究 TPI 的投入和力度。

参考文献:

- [1] Clair T L St. Recent developments in polyimide adhesives at NASA-Langley Research Center. USA, NASA-TM-81936, 1981—1—1
- [2] 丁孟贤, 何天白. 聚酰亚胺新型材料. 北京: 科学出版社, 1998, 32.
- [3] Ratta V. Crystallization, Morphology, Thermal Stability and Adhesive Properties of Novel High Performance Semicrystalline Polyimides. USA: Virginia Polytechnic Institute and State University, 1999.
- [4] Tamai S, Yamaguchi A, Ohta M. Polym, 1996, 37(16):3683 ~ 3692.
- [5] 张露, 张雯, 张凯. 绝缘材料, 2001, 3:25 ~ 28.
- [6] Shi Z M, Hasegawa M, Shindo Y, et al. High Performance Polymers, 2000, 12: 377 ~ 393.
- [7] Tamai S, H Oikawa, Ohta M, et al. Polymer, 1998, 39(10): 1945 ~ 1949.
- [8] 高生强, 杨士勇. 绝缘材料通讯, 1999 1: 11 ~ 18.
- [9] Tamai S, Yamashita W, Yamaguchi A. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1998, 36: 1717 ~ 1723.
- [10] Chang A C, Clair T L St. USP 5464928, 1995—11—7.
- [11] Clair T L St, Progar D J. USP 5147966 1992—9—15.
- [12] Srinivas S, Graham M, Brink M H, et al. Polym Eng Sci, 1996 36(14): 1928 ~ 1940.
- [13] Rattaa V, Ayambemb A, McGrath J E, et al. Polym, 2001, 42: 6173 ~ 6186.
- [14] Chuang K C, Scheiman D A, Fu J, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1999, 37(14): 2559 ~ 2567.
- [15] Kanagawa S T, Fukuoka M O, Kanagawa A Y. USP 5268446, 1993—12—7.
- [16] Tamai S, Kuroki T, Shibuya A, et al. Polym, 2001, 42: 2373 ~ 2378.
- [17] Ratta V, Ayambemb A, Younga R, et al. Polym, 2000, 41: 8121 ~ 8138.
- [18] Ratta V, Stancik E J, Ayambem A, et al. Polym, 1999, 40: 1889 ~ 1902.
- [19] Hasegawa M, Shi Z, Yokata R, et al. High Perform Polym, 2001, 13: 355 ~ 364.
- [20] Auman B C, Summers J D, Corcoran W R. European Patent Application, EP 1219664 A2, 2002—7—3.
- [21] Seo J, Han H. Polym Degrad and Stabi, 2002, 77: 477 ~ 482.
- [22] Huang J, Cranford R J, Matsuura T, et al. J Appl Polym Sci, 2003 87:2306 ~ 2317.
- [23] 拾零. 航空工程与维修, 1995, 4: 37.
- [24] <http://www.aunumtpi.com> 2003-5-30
- [25] <http://www.china-padditive.net/news> 2003-1-14.

Development of Thermoplastic Polyimide

WANG Kai¹, GAO Sheng-qiang², ZHAN Mao-sheng¹, FAN Lin², YANG Shi-yong²

(1 School of Material Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing, 100083, China;

2 Laboratory of Advanced Polymer Materials, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: Development and the most recent researchel of melt-processable thermoplastic polyimides (TPIs) were presented. The typical synthesis methods of TPIs were introduced. The relationship between molecular structure and thermal properties of TPIs were also analyzed. Moreover the development direction of TPIs was pointed out.

Key words: Thermoplastic polyimide; Molecular structure and thermal properties; Melt-processable