

• 专 论 •

苯并咪唑型聚酰亚胺的结构与性能研究进展

秦熠填[†], 尹倩[†], 王旭, 刘向阳^{*}

(四川大学高分子科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065)

摘要: 随着航空航天、微电子和柔性显示等领域的快速发展, 其对高性能聚酰亚胺(polyimide, PI)的性能要求不断提高。而在众多改性 PI 中, 含苯并咪唑杂环的 PI 因苯并咪唑环不对称的电荷分布、催化活性、可形成氢键, 以及可进一步衍生反应性的特点, 展现出优异的结构可设计性、力学性能、耐热性、热尺寸稳定性以及功能性, 因此受到越来越广泛的关注。本文综述了近年来国内外关于含苯并咪唑结构单元的 PI 结构与性能研究进展, 重点介绍了苯并咪唑环对聚酰胺酸(poly(amide acid), PAA)缩聚反应、酰亚胺化反应、分子间相互作用、聚集态结构, 以及 PI 复合材料表/界面性能等的影响, 并对含苯并咪唑型 PI 未来的发展进行了展望。

关键词: 聚酰亚胺; 苯并咪唑; 结构与性能; 酰亚胺化反应; 聚集态; 表/界面

Advances in Structure and Properties of Polyimide Containing Benzimidazole Moieties

QIN Yi-tian[†], YIN Qian[†], WANG Xu, LIU Xiang-yang^{*}

(State Key Laboratory of Polymer Material and Engineering, College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: With the rapid development of aerospace, microelectronics and flexible display, polyimide (PI) with better general properties were in urgently needed. Thus, PI containing benzimidazole moieties with asymmetric charge distribution, catalytic capacity, ability of forming hydrogen bonds, and derivative reactivity, exhibited excellent structural designability, mechanical properties, heat resistance, thermal dimensional stability, and functionality, which arose more and more attention on PI containing benzimidazole moieties. In this review, advance in structure and properties of PI containing benzimidazole moieties was reviewed, the effects of benzimidazole moieties on polycondensation of poly(amide acid), imidization, intermolecular interaction, aggregated structure, and the surface/interface structure of PI were especially highlighted. Finally, the future development of polyimide containing benzimidazole was prospected.

Keywords: Polyimide; Benzimidazole; Structure and Properties; Imidization; Aggregated structure; Surface/Interface structure

聚酰亚胺(PI)作为耐热等级最高的高性能聚合物之一, 因其优异的耐热性、热尺寸稳定性、力学性能和绝缘性能, 被广泛应用于航空航天、微电子、柔性显示和高频通讯等领域^[1~4]。然而, 随着

微电子等领域的快速发展, 其对 PI 薄膜的性能要求不断提高, 例如柔性电路板要求 PI 薄膜的热膨胀系数(coefficient of thermal expansion, CTE)与铜箔匹配(18 ppm/K), 柔性显示基板则要求 PI

聚酰亚胺专辑; 收稿: 2022-11-30; 修回: 2023-02-11

基金项目: 国家自然科学基金(52173008, 52273012)项目资助

[†] 共同第一作者

^{*} 通讯联系人: 刘向阳(1969-), 男, 教授, 主要从事高性能耐热性高分子材料(芳纶和聚酰亚胺薄膜及纤维等)、材料表面改性新技术和先进复合材料结构与性能研究。E-mail: lxy@scu.edu.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.08.003

薄膜的 CTE<10 ppm/K。传统的 PI 薄膜如 PMDA-ODA(Kapton), 已不能满足未来的应用需求^[5,6]。因此, 需要对 PI 进行链结构设计和改性; 而在大量的改性 PI 中, 含苯并咪唑型 PI 因其独特的结构和性能, 受到越来越广泛的关注。

如图 1 所示, 苯并咪唑具有如下一些结构和衍生反应的特点: (1) 不对称的化学结构和电荷分布^[7,8]; (2) 含有氢键受体 C=N 和给体—NH, 可在分子间或分子内形成氢键^[9~11]; (3) 苯并咪唑—NH 具有亲核性, 可与亲电试剂发生取代反应^[12,13]; (4) 苯并咪唑 C=N 有孤对电子, 可以与过渡金属配位^[14,15]; (5) C=N 呈现 Lewis 碱性, 具有催化活性等^[16~18]。因此, 将苯并咪唑结构引入到 PI 中, 可以借助苯并咪唑的特殊化学结构和可反应性, 调控相应 PI 的缩聚、酰亚胺化、分子间相互作用和聚集态结构, 实现对 PI 性能的调控, 进而拓展 PI 在高新技术领域的功能化应用。因此, 本文总结分析了近年来国内外关于含苯并咪唑的 PI 结构与性能的主要研究进展, 具体将围绕苯并咪唑的单体结构、苯并咪唑结构对相应 PI 体

系的聚酰胺酸缩聚反应、热酰亚胺化反应、分子间相互作用、聚集态结构, 以及 PI 复合材料表/界面性能的影响等几个方面展开, 并基于现有研究对含苯并咪唑型 PI 未来的发展进行了展望。

1 含苯并咪唑环的单体结构

在 PI 主链引入含苯并咪唑结构的二胺是最为常见的制备含苯并咪唑结构 PI 的方法。而典型的含苯并咪唑结构二胺(PABZ)具有如图 2 所示的不对称结构, 通常由原料 2-氨基-4-硝基苯胺与对硝基苯甲酰氯反应, 然后经过高温闭环和硝基还原制备得到, 且存在图 2 所示的两种极性非常相近的构型, 即 5-氨基-2-(4-氨基-苯)-苯并咪唑和 6-氨基-2-(4-氨基-苯)-苯并咪唑^[19]。

除了常见的 PABZ, 表 1 中还列举了一些目前已被报道用于在 PI 中引入苯并咪唑结构的其他含苯并咪唑二胺单体结构^[20~28]。

2 苯并咪唑型 PI 的聚合反应

由图 2 中含苯并咪唑二胺的结构可以看出,

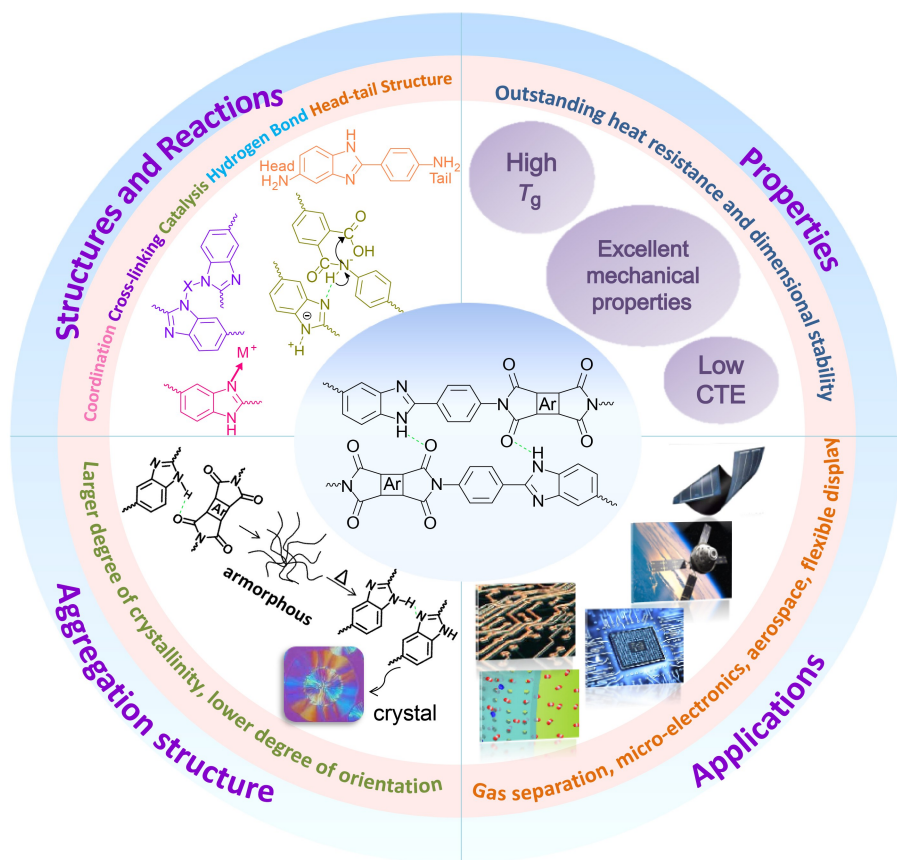


图 1 含苯并咪唑 PI 的结构与性能

Figure 1 Structures and properties of polyimides containing benzimidazole moieties

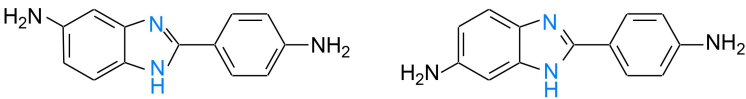
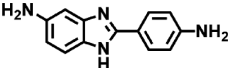
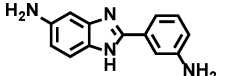
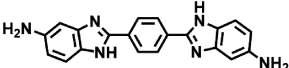
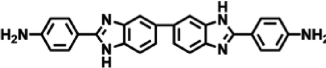
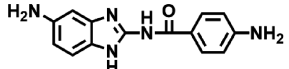
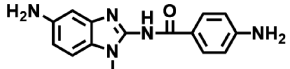
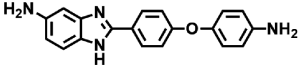
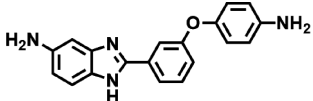
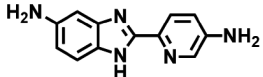
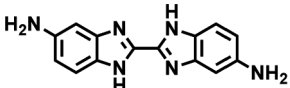
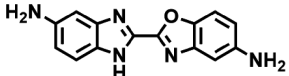
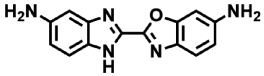
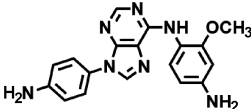


图 2 PABZ 的两种构型

Figure 2 Two configurations of PABZ

表 1 含苯并咪唑二胺单体

Table 1 Diamines containing benzimidazole moieties					
简称	结构式	Ref.	简称	结构式	Ref.
PABZ		[20]	i-PABZ		[21]
DP		[21]	BB		[22]
6a		[23]	6b		[23]
3p		[24]	3m		[24]
PyPABZ		[25]	DPABZ		[26]
3a		[27]	3b		[27]
b-H-MeO-APA		[28]			

PABZ 具有明显的几何不对称结构,即靠近苯并咪唑环的氨基(头部氨基)受到咪唑共轭效应影响,具有相比靠近苯环的尾部氨基更高的电荷密度,这使得 PABZ 的两个氨基在与酸酐或酰氯等亲电试剂的反应时活性不同。如图 3 所示,Luo 等^[7]模拟了 PABZ 的电荷密度,发现 PABZ 头部氨基的电荷密度为 -0.186 eV ,而尾部氨基的电荷密度为 -0.174 eV ,即头部氨基在苯并咪唑的共轭效应下具有明显更高的电荷密度和更高的反应活性。基于此,Luo 等^[8]利用 PABZ 的头尾氨基反应活性差异,选择 PABZ 和二酐 BPDA (3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐)分别在良溶剂 DMSO 和劣溶剂 NMP 中缩聚,核磁共振氢谱的结果显示,在 DMSO 中,PABZ 可以快速完全溶解,头部氨基优先于尾部氨基与 BPDA 反应,形成大量头-头(HH)序列,导致最终 PAA 中头尾-头尾(HT-HT)序列结构含量仅为 37%。而当溶剂为 NMP,PABZ 随着反应的进行发生缓慢的反应溶解,溶剂

中溶解的 PABZ 的浓度始终较低,降低了 BPDA 对头部和尾部氨基的选择性,从而使头部氨基和尾部氨基都可与 BPDA 反应,产物 PAA 中 HT-HT 序列含量提高到 54%,酰亚胺化后 PI 的结晶度和取向度也因预聚物 PAA 链结构有序度的提高而显著提高。

此外,苯并咪唑环的 $\text{C}=\text{N}$ 键上 N 具有孤对电子,这使得苯并咪唑环呈现 Lewis 碱性($\text{p}K_{\text{a}}=5.6$),而叔胺或吡啶等有机碱被认为可以高效催化酰胺

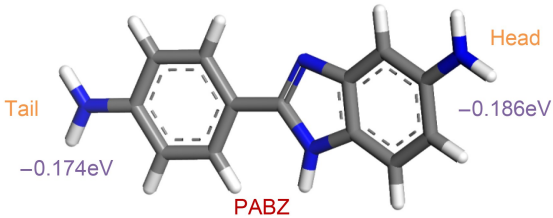


图 3 PABZ 的结构示意图及电荷密度

Figure 3 Chemical structure of PABZ and calculated charge density of amino groups

酸的酰亚胺环闭环反应^[29~31]。例如, Mikitayev 等^[16]将咪唑或苯并咪唑加入到 PAA 中, 发现咪唑和苯并咪唑均对 PAA 酰亚胺化反应有催化作用, 可以明显加速 PAA 闭环反应。Nelson 等^[32]发现将聚苯并咪唑(PBI)与 PAA 共混后, 酰亚胺化速率会比没有加入 PBI 的快。Wang 等^[17]也报道了苯并咪唑环对含苯并咪唑聚酰胺酸(PAA)热酰亚胺化反应的原位催化具有加速效应, 其研究进一步发现, 由于苯并咪唑环的 Lewis 碱性效应强于 NMP, 当热酰亚胺化温度 $<170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 其可替代溶剂 NMP 分子与 PAA 中的 $-\text{CONH}$ 和 $-\text{COOH}$ 形成氢键, 使得 PAA 中的 NMP 可以更

快地从 PAA 薄膜中解离挥发。此外, 苯并咪唑还可以通过如图 4 所示的历程, 利用 $-\text{NH}$ 的半电离化提高 $\text{C}=\text{N}$ 电荷密度, 进一步通过氢键与酰胺酸 $-\text{CONH}$ 形成活化络合物, 从而可以加速酰胺酸的闭环反应。然而当酰亚胺化温度超过 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$, 苯并咪唑的催化效应逐渐消失; DMA 和红外的结果表明催化效应的消失一方面是因为酰亚胺化程度提高后, 薄膜玻璃化转变温度提高, 链运动能力下降, 闭环反应变慢; 另一方面则是在 $200\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内同时伴随的断链反应, 断链产生的酸酐或 $-\text{COOH}$ 与苯并咪唑形成氢键, 阻碍了高温下的酰亚胺化反应。

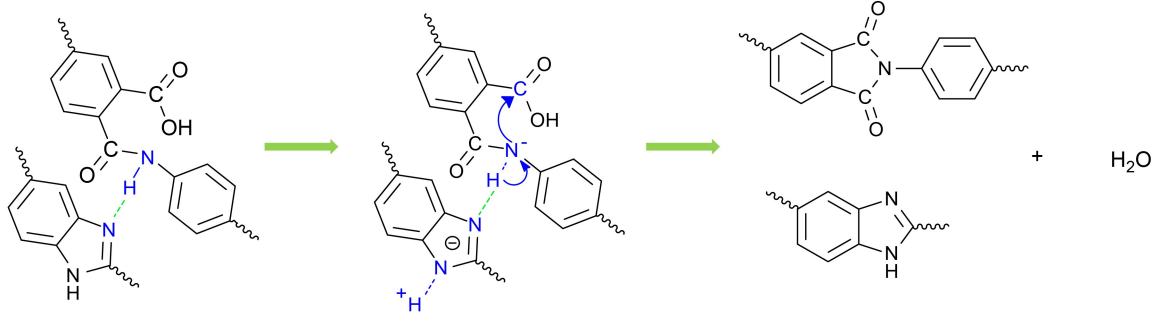


图 4 苯并咪唑催化酰亚胺化反应历程示意图

Figure 4 Schematic diagram of imidization process catalyzed by benzimidazole

3 苯并咪唑型 PI 的分子间相互作用

3.1 构建氢键相互作用

由于缺乏氢键给体结构, 传统的 PI 体系中缺少氢键这类相互作用形式。然而, 苯并咪唑环结构中同时存在氢键给体($-\text{NH}$)和受体($\text{C}=\text{N}$), 因此在 PI 中引入苯并咪唑环可以在 PI 中有效地构建氢键相互作用形式。

Liu 等^[9,33]将含苯并咪唑的二胺 PABZ 引入 PI 主链中, 将苯并咪唑的 $-\text{NH}$ 作为氢键给体, 在国内首次报道了基于苯并咪唑的氢键对 PMDA-ODA 型 PI 纤维性能的影响。研究发现, 苯并咪唑的 $-\text{NH}$ 、酰亚胺环的 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}=\text{N}$ 的红外光谱特征谱带均出现了明显的红移, 表明 $-\text{NH}$ 与酰亚胺环上的 $\text{C}=\text{O}$ 基团形成了氢键。相比于不含氢键的 PMDA-ODA 均聚型 PI 纤维, 氢键的引入使 PMDA-ODA-PABZ 型 PI 纤维的拉伸强度和初始模量分别提高了 2.5 倍和 26 倍。同时, PMDA-ODA-PABZ 型 PI 纤维的玻璃化转变温度(glass transition temperature, T_g)也提高到

$410\sim 440\text{ }^{\circ}\text{C}$, 表明分子间氢键相互作用的构建有效提高了 PMDA-ODA-PABZ 型 PI 纤维的力学性能和耐热性。

Zhuang 等^[34]制备了 PABZ、BPDA 和 5-氨基-2-(4-氨基苯)苯并噁唑(BOA)共聚酰亚胺, 利用苯并咪唑在酰亚胺 $\text{C}=\text{O}$ 和咪唑 $-\text{NH}$ 间构建氢键, 同时利用苯并噁唑提高 PI 的链刚性, 实现协同提高 PI 薄膜的力学性能。研究表明, 该共聚酰亚胺薄膜不仅表现出高堆积系数和低吸水率, 而且在未经拉伸的情况下具有极高的拉伸强度($233.64\sim 325.79\text{ MPa}$)和模量($5.18\sim 5.75\text{ GPa}$)。

Yi 等^[35]通过调整 BPDA/PABZ PAA 溶液的分子量和固含量来调节 PI 膜中的缠结密度, 研究了加热过程中氢键的演化以及大分子链缠结密度对苯并咪唑氢键的影响。研究结果表明, 在具有较高缠结密度的 PI 膜中, 氢键相互作用更稳定。另外, 随着缠结密度的增加, 分子链缠结的物理约束效应抑制了分子链的迁移并削弱了分子链的弛豫, 导致 PI 膜的 T_g 从 $394.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 提高到了 $441.4\text{ }^{\circ}\text{C}$, CTE($40\sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$)从 65.7 ppm/K 降低到了

3.9 ppm/K。并且,PI薄膜的断裂伸长率从7%显著提高到18%。

Lian等^[21]合成了含有双苯并咪唑的2,2'-*p*-亚苯基双(5-氨基苯并咪唑)(DP),并将其引入PI主链中。研究发现,双苯并咪唑的DP相比单苯并咪唑二胺(PABZ)显著增强了PI的分子间氢键相互作用,赋予含双苯并咪唑的PI薄膜极高的玻璃化转变温度($T_g > 450\text{ }^\circ\text{C}$)和极低的热膨胀系数($\text{CTE} < 10\text{ ppm/K}$)。Lian等还合成了6,6'-双[2-(4-氨基苯)苯并咪唑](BB)型的双苯并咪唑二胺并将其引入PI^[22]。结果表明,6,6'-双[2-(4-氨基苯)苯并咪唑]同样提高了PI的 $T_g (> 457\text{ }^\circ\text{C})$,同时将PI薄膜在50~400℃内的CTE降低到10 ppm/K以下,有望应用于柔性显示基板。

除了分子间氢键,苯并咪唑环还在PI分子链内构建氢键相互作用。Qian等^[25]合成了一种在苯并咪唑邻位含有吡啶N的新型二胺单体5(6)-氨基-2-(5-氨基吡啶)苯并咪唑(PyPABZ),红外光谱的结果表明将PyPABZ引入PI中后,咪唑—NH不与酰亚胺环C=O形成分子间氢键,而是与相邻的吡啶N形成分子内氢键。分子内氢键的形成提高了含Py-PABZ PI的链刚性和链堆积密度,赋予PI薄膜优异的耐热性和力学强度,将薄膜CTE降低到13.4 ppm/K,拉伸强度和模量则分别提高到215 MPa和8.1 GPa。此外,分子内氢键“锁定”了咪唑环上的—NH的质子氢,使其无法与水分子形成氢键,含Py-PABZ PI还表现出较低的吸水率(1.6%),克服了含苯并咪唑PI高吸水率的问题。

值得注意的是,苯并咪唑环的引入,在PI中有效地构建了高密度氢键网络,然而在氢键提高PI薄膜耐热性和力学性能的同时,氢键给体-受体造成的吸水率提高、聚酰胺酸可加工性劣化以及氢键在高温下的解离也给苯并咪唑型PI带来了新的问题。

3.2 构建共价交联网络

除了作为氢键给体,苯并咪唑的咪唑—NH的氮原子含有孤对电子,也可以被亲电试剂进攻发生取代反应,这赋予了含苯并咪唑PI较强的可反应性和结构可设计性。如图5所示,Tian等^[12]针对高温下含苯并咪唑PI分子间氢键解离导致的剧烈膨胀,提出交联限域提高氢键在高温下稳定性的策略,即利用苯并咪唑—NH的反应活性,

采用对二氯苄将相邻聚合物链上的苯并咪唑—NH反应交联,制备了分子间共价交联的苯并咪唑基PI。研究发现,交联度为18%的PI在400℃时的强氢键含量较未交联提高了55%,即显著提高了氢键在高温下的稳定性,从而将交联PI薄膜的CTE从11.2 ppm/K降低至1.9 ppm/K。

Yue等^[13]用g-(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷(KH560)作为交联剂,利用苯并咪唑—NH与KH560环氧基的反应,在PI上接枝KH560,然后将相邻PI侧链上的Si—(OCH₃)₃基团水解缩合,制备了硅烷交联聚苯并咪唑-酰亚胺薄膜。硅烷交联的PI膜表现出了优异的化学稳定性和机械强度以及氧化稳定性,在强氧化性的芬顿试剂中的溶解时间由未交联PI的510 min延长到了1450 min,有望应用于高温质子交换膜。

3.3 构建配位键

苯并咪唑作为典型的杂环化合物,除了咪唑—NH的亲电取代反应,咪唑C=N也可提供孤对电子,与含有空轨道的过渡金属原子或离子形成配合物,将金属络合物的功能性赋予含苯并咪唑PI。Yin等^[15]通过将Cu²⁺引入含PABZ的PI中,利用苯并咪唑环的富电子特性在PI分子链间构建了如图6所示的Cu²⁺-苯并咪唑点对面型多配位结构。与常见的点对点型配位结构相比,点对面型的多配位结构具有明显更大的结合面积,赋予了点对面型多配位PI在应力下更快的破坏和重构速度。与纯PI薄膜相比,含20 mol% Cu²⁺的PI薄膜在循环拉伸20次后的累积应变和40~400℃的CTE分别降低了65%和94%。此外,点对面多配位PI薄膜的断裂伸长率和断裂能相比纯PI薄膜也分别增加了45%和174%。

Qian等^[36]合成了5-氨基-2-(5-氨基吡啶-2-基)-1-甲基-苕杂咪唑(PyMePABZ)新型二胺,其中苯并咪唑—NH被甲基取代,且在咪唑C=N相邻的苯环引入了吡啶N,保证改性后的2-(2'-吡啶基)苯并咪唑基团不能在PI分子间形成氢键,而只能与Cu²⁺形成点对点式的分子间多配位结构。得益于配位键的强极性,当Cu²⁺添加量由0增大到50%时,配位PI薄膜在1000 Hz下介电常数由4.5增大到5.3,介电损耗也由0.38增大到0.80,呈现出优异的高介电特性。

Gan等^[37]将Zn²⁺引入含PABZ PI低聚物中,制备了点对点式的PI-Zn(II)络合物凝胶,如图7

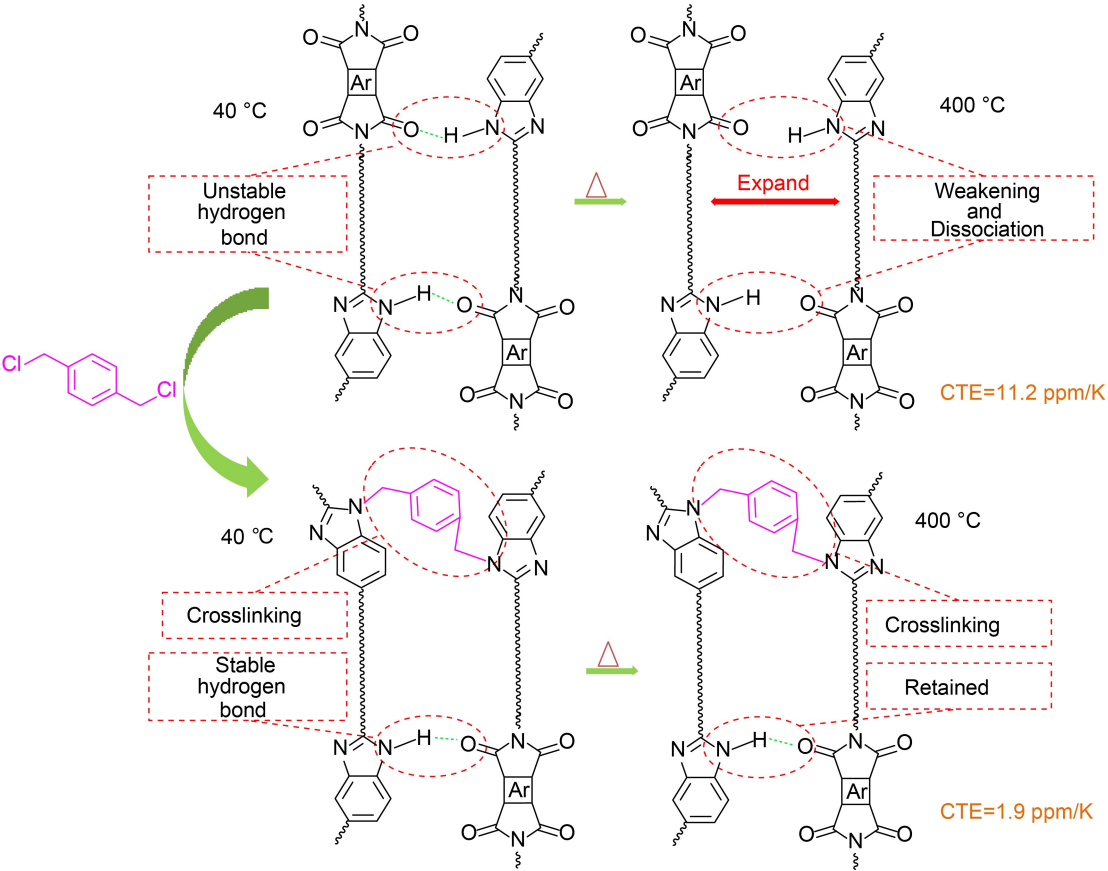


图 5 化学交联和氢键相互作用对 PI 尺寸稳定性影响的示意图

Figure 5 Schematic diagram of effect of chemical crosslinking and hydrogen bonding interactions on dimensional stability

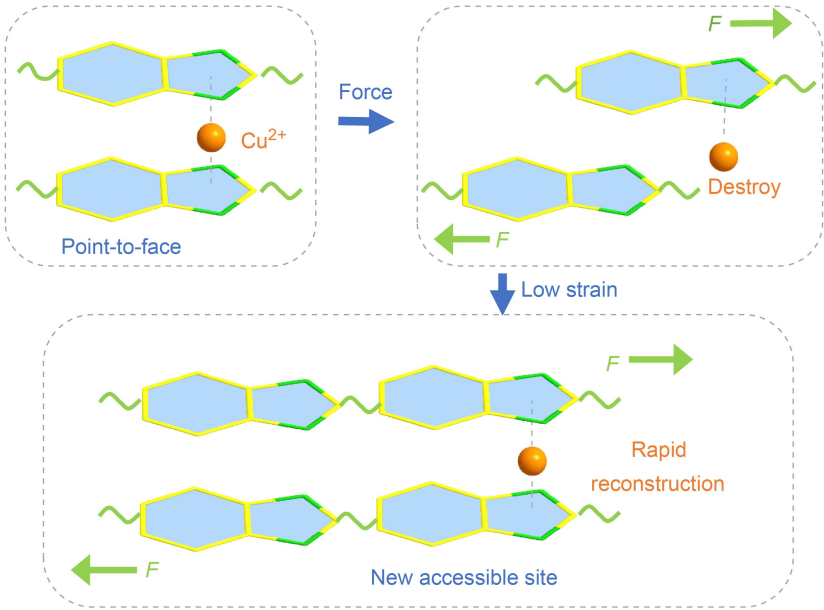


图 6 点对点多配位结构增韧 PI 示意图

Figure 6 Toughening mechanism of point-to-face multi-coordination structure

所示。该络合物凝胶中的配位键在 10~40 ℃ 循环升降温时可发生可逆的解络合-络合过程,赋予 PI-Zn(II) 凝胶温度响应的可逆溶胶-凝胶转变特性。

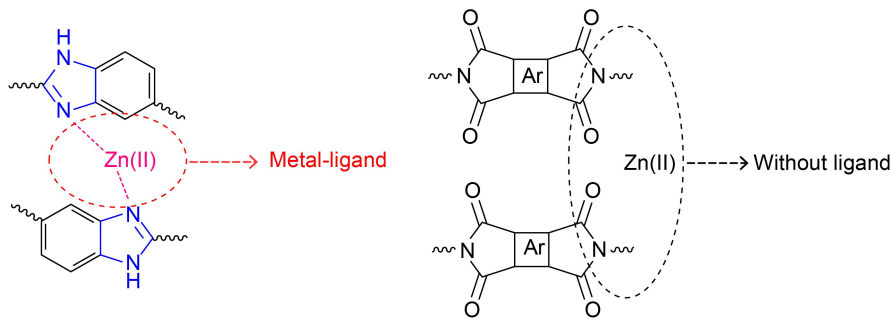


图 7 两种具有 6FDA-BIA 和 6FDA-TFMB 结构的 PI 及其配合物结构

Figure 7 The two polyimides with the 6FDA-BIA and 6FDA-TFMB structures and their proposed complex structures

由此可见,利用苯并咪唑环可与多种过渡金属及其离子络合的能力,将配位键引入含苯并咪唑的 PI,一方面可以协同提高 PI 薄膜的力学性能和耐热性,另一方面还可以赋予 PI 金属络合物的独特介电及刺激响应特性,拓展含苯并咪唑 PI 的功能化应用。

4 苯并咪唑型 PI 的聚集态结构

苯并咪唑还可以通过氢键相互作用和不对称的结构实现对 PI 大分子聚集态结构的调控。Luo 等^[38]研究了苯并咪唑杂环单元的不对称性对 BPDA/PDA 刚性链复合材料微观结构、力学性能和压缩性能的影响。研究表明,由于苯并咪唑杂环二胺的高度不对称性,头-尾、头-头和尾-尾异构体将随机共存于 PI 的主链中。因此,将苯并咪唑环共聚入 BPDA/PDA PI 主链后将降低 PI 的晶体取向,破坏 BPDA/PDA-PI 的晶体结构。然而,引入不对称苯并咪唑环可以提高聚合物的溶解度和加工性,降低微纤维中的侧向堆积和微孔的顺序,从而减小微纤维中微孔的尺寸,综合 PI 分子链中的强氢键相互作用,PI 纤维的力学性能显著提高。

Luo 等^[39]还通过分析红外光谱发现,对于含苯并咪唑的 PAA 和 PI,苯并咪唑—NH 主要与酰

胺键、羧基和酰亚胺环的 C=O 形成多重氢键,其氢键相互作用作为苯并咪唑型 PI 间链中的物理交联点,阻碍了酰亚胺环的相互排列,导致苯并咪唑与羧基和酰胺键对齐形成混合层堆砌,呈现无定形态。而在 400 ℃或更高温度处理后,NH…C=O 型氢键减弱,苯并咪唑—NH 转而与咪唑 C=N 形成氢键,偶极相互作用变强,大分子堆积得更加紧密,形成苯并咪唑对齐苯并咪唑的优势层堆砌,导致苯并咪唑型 PI 发生如图 8 所示的突然结晶。在聚集态结构转变之后,PI 结晶度和力学强度大幅提高,结晶度从 1.8%显著增加到了 24.5%,原纤取向度从 73.3%增加到了 78.2%,PI 纤维的拉伸强度也从 9.1 cN/dt 增强到了 11.7 cN/dt。

Huang 等^[40]用溶胶-凝胶法制备了含苯并咪唑结构的 PI/silica 粉末。研究发现,由于 PI 中苯并咪唑环和二氧化硅(SiO₂)的强氢键相互作用,PI 分子链的有序排列受到限制,PI 结晶被抑制,分子间的自由体积增大,得到了更多的无定形结构。此外,苯并咪唑和 Si—OH 之间的强相互作用也抑制了 SiO₂ 缩合反应,制备的 PI/silica 粉末中保留了更多的 Si—OH 结构。制备的 PI/silica 粉末中大量的苯并咪唑结构、无定形区和 Si—OH 为 PI/silica 粉末高效络合吸附污水中的重金属离子,为重金属污水处理提供了可能。研究结果表

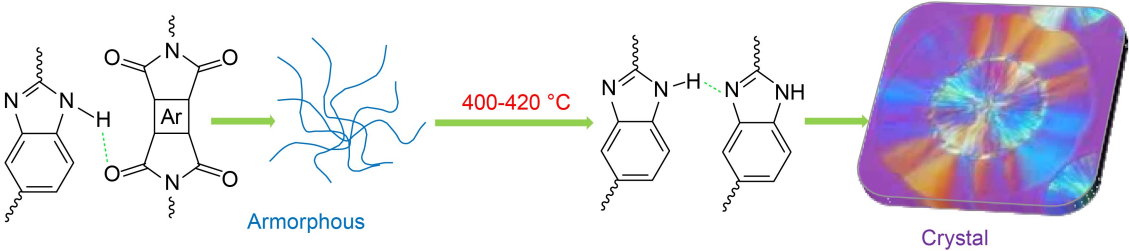


图 8 PABZ 型 PI 中氢键转变及“突然结晶”示意图

Figure 8 Schematic diagram of the evolution of hydrogen bonds and “sudden crystallization” in PABZ-type PI

明,PI/silica 粉末中的无定形区增大了重金属离子进入 PI/silica 粉末的接触面积,Si—OH 提供了亲水位点,苯并咪唑环则作为配体提供了重金属离子的吸附位点;三者协同,将 PI/silica 粉末对 Cu^{2+} 平衡吸附量提高到 33.12 mg/g,为纯 PI 粉末平衡吸附量的 77 倍,有望应用于含重金属污水的净化处理。

5 苯并咪唑对 PI 表/界面性能的影响

基于苯并咪唑易于形成氢键和反应的特点,苯并咪唑也被报道用于对 PI 进行表/界面结构设计和改性。受到 Fe^{3+} 催化苯环卤化反应的启发,Jiang 等^[41]利用苯并咪唑 $\text{C}=\text{N}$ 与 Fe^{3+} 的配位反应,将 Fe^{3+} 配位到 PI 薄膜上,在 Fe^{3+} 的催化下,对 PI 薄膜表面进行催化氟化。制备流程如图 9 所示。研究表明,催化氟化产生的芳香 $\text{C}-\text{F}$ 键是直接氟化的 3 倍。在此基础上,作者借助催化氟

化得到的芳香 $\text{C}-\text{F}$ 键与氨基化硅烷偶联剂反应,在 PI 表面高密度接枝硅氧烷,并在硅氧烷缩合后形成致密 SiO_2 层。催化氟化改性后 PI 薄膜与 SiO_2 层的剥离强度从 3 cN/cm 提高到 210 cN/cm,提升了 70 倍。此外,上述 SiO_2 /PI 复合膜在 1000 次弯曲和 50 次热循环($-100\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$)后没有发生剥落或开裂,呈现出优异的耐环境应力性能,有望应用于航天领域中耐原子氧等苛刻环境。

Wang 等^[42]在 PI 中引入苯并咪唑环,并利用苯并咪唑形成的氢键网络,克服了冰晶生长和升华过程中的膨胀力和毛细管力,减小收缩率,制备了孔径为 $3\sim 12\text{ }\mu\text{m}$ 的 PI 气凝胶。较小的孔结构导致气凝胶表面粗糙度增加,赋予该气凝胶优异的疏水性和油水分离性能,分离效率和最大油流量分别可达 99.9%和 $14320\text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$,在石油和工业废水处理领域显示出巨大的应用潜力。

苯并咪唑环还可用于调控 PI 纳米复合材料

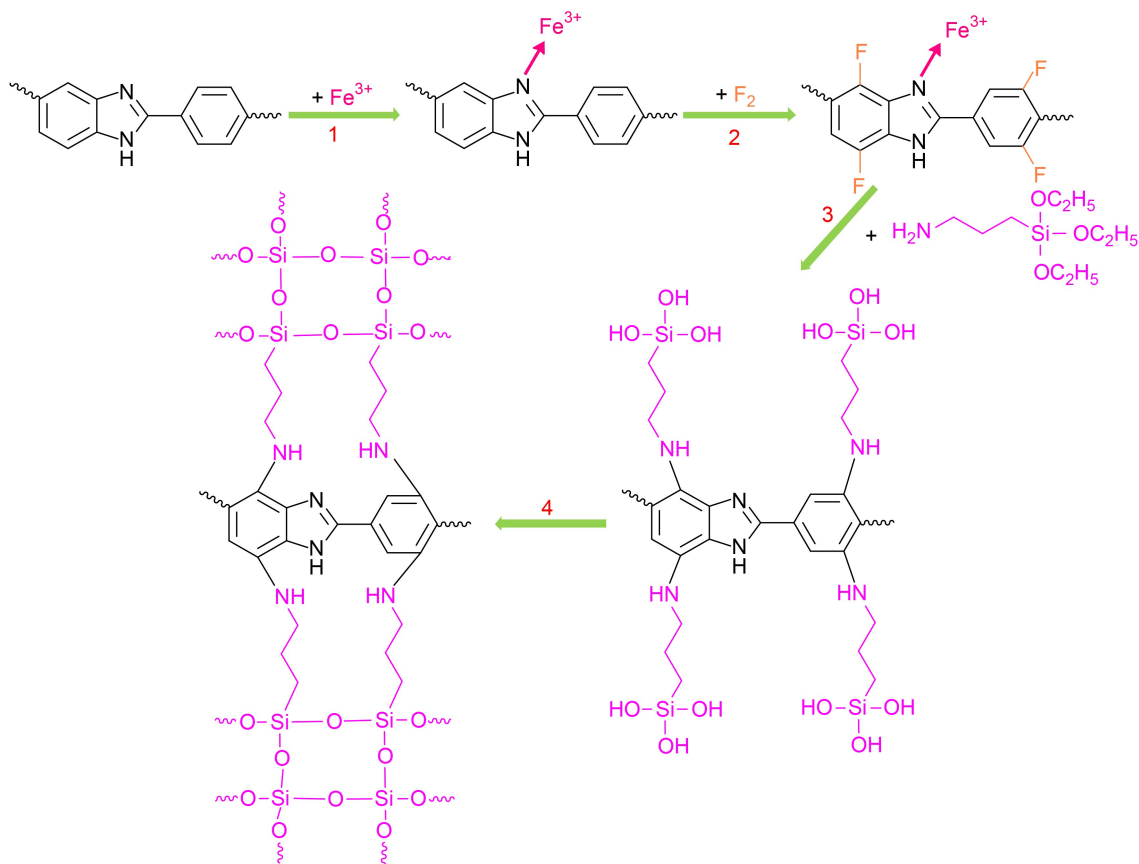


图 9 SiO_2 /PI 层状复合薄膜的制备 (1, 制备 Fe^{3+} 配位 PI 薄膜; 2, 含氟 PI 薄膜的制备; 3, 通过 $\text{C}-\text{F}$ 接枝反应制备表面含有一 OH 的 PI 薄膜; 4, 旋涂法制备 SiO_2 /PI 复合薄膜)

Figure 9 Preparation of SiO_2 /PI layered composite film (1, preparation of PI films coordinated with Fe^{3+} ; 2, preparation of fluorinated PI films; 3, preparation of PI Films containing —OH on the surface through $\text{C}-\text{F}$ graft reaction; 4, preparation of SiO_2 /PI composite film by spin coating)

的界面相互作用,实现 PI 纳米复合材料的高性能化。Zhang 等^[43]采用溶胶-凝胶法在无偶联剂的情况下制备了含苯并咪唑 PI/SiO₂ 杂化纳米复合材料。结果表明, SiO₂ 与苯并咪唑上的一NH 基团之间的强氢键相互作用,改善了 PI 和 SiO₂ 之间的相容性,显著提高了 PI/SiO₂ 复合薄膜的拉伸强度。其中,当 SiO₂ 含量从 0 增加到 20 wt% 时, PI/SiO₂ 复合薄膜的拉伸强度从 152 MPa 增加到了 165 MPa。同时,由于含苯并咪唑 PI 和 SiO₂ 相之间更好的相容性,溶胶-凝胶法制备的 SiO₂ 粒更小且均匀分布在 PI 中,即使 SiO₂ 含量达到 30 wt%, 较小的 SiO₂ 颗粒也使含 PABZ 的 PI/SiO₂ 膜具有高透明性。并且,由于 PI 聚合物和 SiO₂ 相之间的刚性链结构和强氢键相互作用,含有 PABZ 的混合 PI 膜具有较高的 T_g, 最高可达 443 ℃。PABZ 的一NH 基团与 Si—OH 基之间的强氢键相互作用也导致 PABZ 体系中残留的硅烷醇含量较高。

如图 10 所示, Qin 等^[44]在主链含苯并咪唑的 PI 中引入了氟化碳纳米管(F-MWCNT), 利用氟

化碳纳米管上 C—F 键与苯并咪唑—NH 键的接枝反应,有效交联并限制了大分子链的早期热松弛行为,将 PI/F-MWCNT 复合薄膜的 tanδ 曲线的半峰宽缩窄 34%~51%。与未引入纳米填料的苯并咪唑基 PI 相比,仅添加 2 wt% FMWCNT 的 PABZ-PI/F-MWCNT-2 的起始松弛温度提高 49%, CTE 降低了 64%。此外,在复合 F-MWCNT 后,薄膜的吸水率下降至 2%~3%,同时保持了薄膜的电绝缘性。

6 结语

随着微电子和柔性显示等领域的快速发展,人们对高性能 PI 的需求越来越迫切。含苯并咪唑杂环的 PI 因其独特的结构和性能,成为众多应用领域的理想选择。本文综述了近年来国内外关于苯并咪唑环对 PI 结构与性能的影响的研究进展,重点介绍了含苯并咪唑 PI 中的苯并咪唑环通过对 PAA 缩聚反应、催化热酰亚胺化、分子间相互作用,以及聚集态结构等的影响和调控,实现对 PI 高性能化、功能化及 PI 复合材料表/界面性能

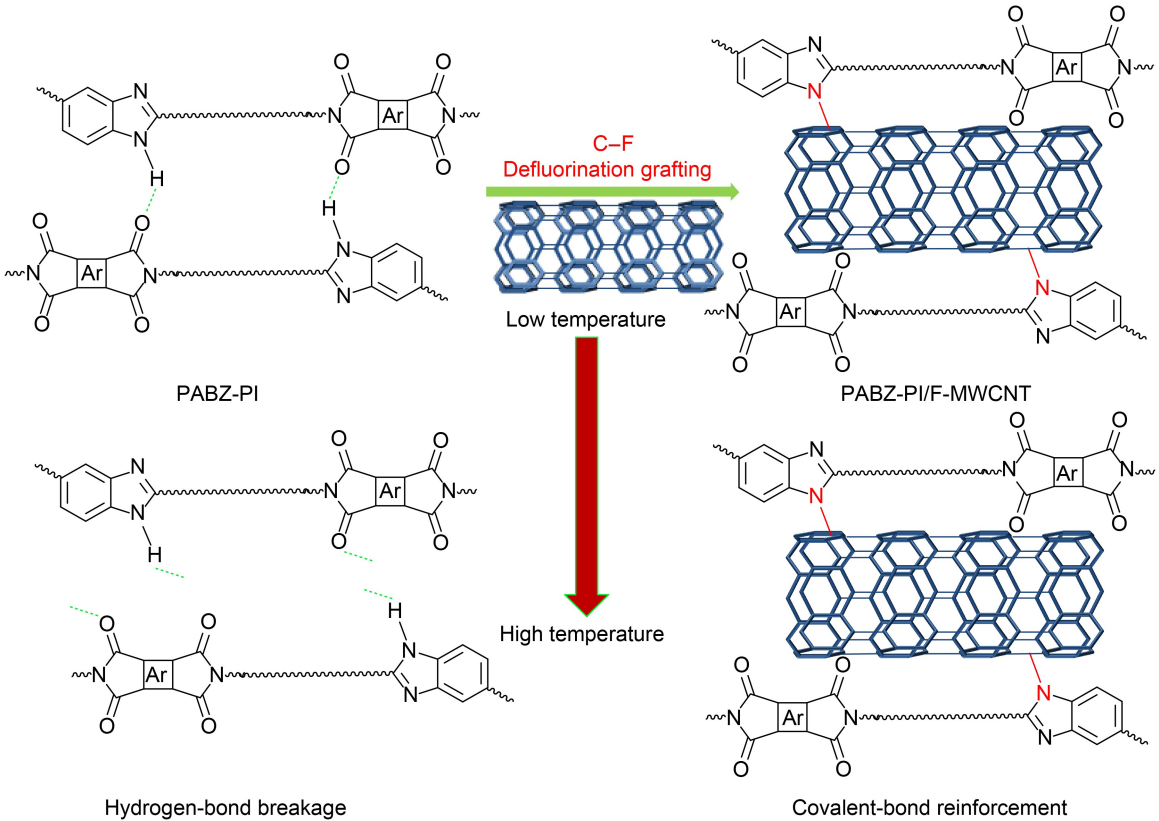


图 10 PABZ-PI 薄膜(左)及具有强界面相互作用的 PI 复合材料(右)的热膨胀行为示意图
Figure 10 The scheme illustration of thermal-expand behaviour of PABZ-PI films (left) and its composite (right) with stronger superfacial interaction

的提升,拓展了 PI 在微电子封装、柔性显示及航空航天等更多高新技术的应用。

然而,由于苯并咪唑环可与水分子形成氢键,含苯并咪唑环的 PI 在分子间构建氢键网络时,往往造成 PI 的吸水率提高,影响 PI 各项性能的长期稳定性。因此,在保持含苯并咪唑 PI 优异综合性能的同时,有效降低其吸水率成为了未来亟需解决的重要问题。此外,基于苯并咪唑环可在 PI 分子间通过氢键、配位及亲电取代反应构建多重相互作用的特点,含苯并咪唑 PI 在耐弯折基板膜、气体分离膜及光催化等领域均展现出应用潜力,因此通过多级结构调控,拓展含苯并咪唑 PI 的功能化设计,正在成为未来含苯并咪唑 PI 的另一重要发展方向。

参考文献:

- [1] 李梦嘉, 金欣, 王闻宇, 牛家嵘. 高性能聚酰亚胺纤维的分子结构设计与发展现状. *高分子通报*, **2022**, (12), 26-34.
- [2] Ma, P. C.; Dai, C. T.; Wang, H. Z.; Li, Z. K.; Liu, H. B.; Li, W. M.; Yang, C. L. A review on high temperature resistant polyimide films: heterocyclic structures and nanocomposites. *Compos. Commun.*, **2019**, 16, 84-93.
- [3] Wu, Z. Y.; He, J. J.; Yang, H. X.; Yang, S. Y. Progress in aromatic polyimide films for electronic applications. *Polymers*, **2022**, 14(6), 1269.
- [4] Liaw, D. J.; Wang, K. L.; Huang, Y. C.; Lee, K. R.; Lai, J. Y.; Ha, C. S. Advanced polyimide materials: syntheses, physical properties and applications. *Prog. Polym. Sci.*, **2012**, 37(7), 907-974.
- [5] 罗龙波, 叶信合, 易江, 李科, 刘向阳. 通过交联抑制高温下氢键的解离提高聚酰亚胺的耐热性和尺寸稳定性. *高分子学报*, **2021**, 52(4), 363-370.
- [6] 廉萌. 含苯并咪唑结构耐高温聚酰亚胺薄膜的制备与性能研究. 上海: 上海交通大学, **2020**.
- [7] Luo, L. B.; Zheng, Y. X.; Huang, J. Y.; Li, K.; Wang, H. N.; Feng, Y.; Wang, X.; Liu, X. Y. High-performance copoly(benzimidazole-benzoxazole-imide) fibers: fabrication, structure, and properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2015**, 132(22), 42001.
- [8] Luo, L. B.; Dai, Y.; Yuan, Y. H.; Wang, X.; Liu, X. Y. Control of head/tail isomeric structure in polyimide and isomerism-derived difference in molecular packing and properties. *Macromol. Rapid Commun.*, **2017**, 38(23), 201700404.
- [9] Liu, X. Y.; Gao, G. Q.; Dong, L.; Ye, G. D.; Gu, Y. Correlation between hydrogen-bonding interaction and mechanical properties of polyimide fibers. *Polym. Adv. Technol.*, **2009**, 20(4), 362-366.
- [10] Zhang, D. J.; Lv, J. W.; Dai, Y.; Li, Y. J.; He, T. J.; Luo, L. B.; Cai, X. F.; Liu, X. Y. Fabrication of high-temperature aromatic polyamides with ultra-high breakdown strength via complex-assisted chain arrangement. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 432, 134407.
- [11] Yang, C.; Xu, R. P.; Tang, S. Y.; Zhuang, Y. B.; Luo, L. B.; Liu, X. Y. Free H-bonding interaction sites in rigid-chain polymers and their filling approach: a molecular dynamics simulation study. *Adv. Theory Simul.*, **2021**, 4(6), 2100016.
- [12] Tian, Y. Y.; Luo, L. B.; Yang, Q. Q.; Zhang, L. J.; Wang, M.; Wu, D. F.; Wang, X.; Liu, X. Y. Construction of stable hydrogen bonds at high temperature for preparation of polyimide films with ultralow coefficient of thermal expansion and high T_g . *Polymer*, **2020**, 188, 122100.
- [13] Yue, Z. Y.; Cai, Y. B.; Xu, S. A. Phosphoric acid-doped organic-inorganic cross-linked sulfonated poly(imide-benzimidazole) for high temperature proton exchange membrane fuel cells. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2016**, 41(24), 10421-10429.
- [14] Cheng, Z.; Yin, Q.; Wu, H.; He, T. J.; Luo, L. B.; Liu, X. Y. Regulating Cu(II)-benzimidazole coordination structure in rigid-rod aramid fiber and its composites enhancement effects. *Compos. Sci. Technol.*, **2019**, 184, 107837.
- [15] Yin, Q.; Hu, Y. Y.; Qin, Y. T.; Cheng, Z.; Luo, L. B.; Liu, X. Y. Construction of polyimide films with excellent dimensional stability and toughness via incorporating point-to-face multi-coordination structure. *Compos. B Eng.*, **2021**, 208, 108566.
- [16] Mikitayev, A. K.; Oranova, T. I.; Keshtov, M. M. Deformation-strength properties of polyamic acid films during catalytic cyclization. *Polym. Sci. U S S R*, **1985**, 27(10), 2452-2459.
- [17] Wang, H. N.; Yang, M. X.; Luo, L. B.; Huang, J. Y.; Li, K.; Wang, X.; Feng, Y.; Liu, X. Y. Catalysis and inhibition of benzimidazole units on thermal imidization of poly(amic

- acid) *via* hydrogen bonding interactions. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2015**, 33(4), 621-632.
- [18] Tang, S. Y.; Ye, X. H.; Gao, Y.; Xu, R. P.; Luo, L. B.; Liu, X. Y. Protic acid-induced LCST rigid-chain polymeric gel with enhanced blue emission *via* weakened conjugation effect. *Eur. Polym. J.*, **2021**, 147, 110333.
- [19] Xia, Q. M.; Liu, J. P.; Dong, J.; Yin, C. Q.; Du, Y. X.; Xu, Q.; Zhang, Q. H. Synthesis and characterization of high-performance polyimides based on 6, 4'-diamino-2-phenylbenzimidazole. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2013**, 129(1), 145-151.
- [20] Gao, G. Q.; Dong, L.; Liu, X. Y.; Ye, G. D.; Gu, Y. Structure and properties of novel PMDA/ODA/PABZ polyimide fibers. *Polym. Eng. Sci.*, **2008**, 48(5), 912-917.
- [21] Lian, M.; Lu, X. M.; Lu, Q. H. Synthesis of superheat-resistant polyimides with high T_g and low coefficient of thermal expansion by introduction of strong intermolecular interaction. *Macromolecules*, **2018**, 51(24), 10127-10135.
- [22] Lian, M.; Zheng, F.; Wu, Q.; Lu, X. M.; Lu, Q. H. Incorporating bis-benzimidazole into polyimide chains for effectively improving thermal resistance and dimensional stability. *Polym. Int.*, **2020**, 69(1), 93-99.
- [23] Qian, G. T.; Dai, F. N.; Chen, H. Q.; Wang, M. X.; Hu, M. J.; Chen, C. H.; Yu, Y. H. Polyimides with low coefficient of thermal expansion derived from diamines containing benzimidazole and amide: synthesis, properties, and the *N*-substitution effect. *J. Polym. Sci.*, **2021**, 59(6), 510-518.
- [24] Sidra, L. R.; Chen, G. F.; Li, C. Y.; Mushtaq, N.; Ma, K.; Fang, X. Z. Processable, high T_g polyimides from unsymmetrical diamines containing 4-phenoxy aniline and benzimidazole moieties. *Polymer*, **2018**, 148, 228-238.
- [25] Qian, G. T.; Chen, H. Q.; Song, G. L.; Yao, J. N.; Hu, M. J.; Chen, C. H. Synthesis of polyimides with lower H_2O -absorption and higher thermal properties by incorporation of intramolecular H-bonding. *J. Polym. Sci.*, **2020**, 58(7), 969-976.
- [26] Chen, H. Q.; Dai, F. N.; Hu, M. J.; Chen, C. H.; Qian, G. T.; Yu, Y. H. Heat-resistant polyimides with low CTE and water absorption through hydrogen bonding interactions. *J. Polym. Sci.*, **2021**, 59(17), 1942-1951.
- [27] Chen, H. Q.; Dai, F. N.; Wang, M. X.; Chen, C. H.; Qian, G. T.; Yu, Y. H. Homopolyimides containing both benzimidazole and benzoxazole with high T_g and low coefficient of thermal expansion. *J. Polym. Sci.*, **2021**, 59(10), 833-842.
- [28] Hu, J. H.; Chen, C.; Lu, Z.; Ma, J. Z.; Cheng, K.; Lv, J. B.; Zeng, K.; Yang, G. The role of intramolecular and intermolecular hydrogen bonding effect for adenine-containing polyimide films. *High Perform. Polym.*, **2022**, 34(5), 568-580.
- [29] Bruice, T. C.; Schmir, G. L. Imidazole catalysis. II. The reaction of substituted imidazoles with phenyl acetates in aqueous solution. *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80(1), 148-156.
- [30] 汪英, 青双桂, 冯婷婷, 黄孙息, 马纪翔. 催化剂对部分化学亚胺化法制备聚酰亚胺薄膜的影响. *绝缘材料*, **2020**, 53(1), 30-34.
- [31] Weng, M. M.; Jian, L. F.; Feng, X.; Luo, X. L.; Hu, J. Q.; Zhang, J. S.; Liu, Y. D.; Min, Y. G. High oriented graphite film with high thermal conductivity prepared by pure polyimide film formed with catalyst pyridine. *Ceram. Int.*, **2021**, 47(17), 24519-24526.
- [32] Nelson, A.; Guerra, G.; Williams, D. J.; Karasz, F. E.; MacKnight, W. J. Catalytic activity of benzimidazole in the imidization of polyamic acids. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1988**, 36(1), 243-248.
- [33] Gao, G. Q.; Dong, L.; Liu, X. Y.; Ye, G. D.; Gu, Y. Structure and properties of novel PMDA/ODA/PABZ polyimide fibers. *Polym. Eng. Sci.*, **2008**, 48(5), 912-917.
- [34] Zhuang, Y. B.; Liu, X. Y.; Gu, Y. Molecular packing and properties of poly(benzoxazole-benzimidazole-imide) copolymers. *Polym. Chem.*, **2012**, 3(6), 1517-1525.
- [35] Yi, J.; Liu, C. Y.; Tian, Y. Y.; Wang, K.; Liu, X. Y.; Luo, L. B. Improving dimensional stability at high temperature and toughness of polyimide films *via* adjustable entanglement density. *Polymer*, **2021**, 218, 123488.
- [36] Qian, G. T.; Hu, M. J.; Zhang, S. Y.; Wang, M. X.; Chen, C. H.; Yao, J. N. Synthesis of superheat-resistant polyimides with enhanced dielectric constant by introduction of Cu(II)-coordination. *Polymers*, **2020**, 12(2), 442.

- [37] Gan, F. ; Wang, J. K. ; Wen, J. X. ; Zhou, J. Q. ; Mo, J. P. ; Han, S. B. ; Wu, Y. C. ; Yi, N. B. Preparation of polyimide-metal complexes with tunable sol-gel transition by introduction of Zn(II)-coordination. *Polym. Test.*, **2022**, 111, 107615.
- [38] Luo, L. B. ; Wang, Y. Z. ; Zhang, J. ; Huang, J. Y. ; Feng, Y. ; Peng, C. R. ; Wang, X. ; Liu, X. Y. The effect of asymmetric heterocyclic units on the microstructure and the improvement of mechanical properties of three rigid-rod co-PI fibers. *Macromol. Mater. Eng.*, **2016**, 301(7), 853-863.
- [39] Luo, L. B. ; Yao, J. ; Wang, X. ; Li, K. ; Huang, J. Y. ; Li, B. Y. ; Wang, H. N. ; Feng, Y. ; Liu, X. Y. The evolution of macromolecular packing and sudden crystallization in rigid-rod polyimide *via* effect of multiple H-bonding on charge transfer (CT) interactions. *Polymer*, **2014**, 55 (16), 4258-4269.
- [40] Huang, J. Y. ; Zheng, Y. X. ; Luo, L. B. ; Feng, Y. ; Zhang, C. L. ; Wang, X. ; Liu, X. Y. Facile preparation of highly hydrophilic, recyclable high-performance polyimide adsorbents for the removal of heavy metal ions. *J. Hazard. Mater.*, **2016**, 306, 210-219.
- [41] Jiang, C. ; Cheng, Z. ; Li, X. ; Li, C. ; Liu, X. Y. Thermally robust bendable silicon dioxide/polyimide layered composite film through catalytic fluorination. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2019**, 1(4), 777-786.
- [42] Wang, Y. X. ; He, T. J. ; Liu, M. Y. ; Ji, J. Q. ; Dai, Y. ; Liu, Y. ; Luo, L. B. ; Liu, X. Y. ; Qin, J. Q. Fast and efficient oil-water separation under harsh conditions of the flexible polyimide aerogel containing benzimidazole structure. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Aspects*, **2019**, 581, 123809.
- [43] Zhang, P. ; Chen, Y. ; Li, G. Q. ; Luo, L. B. ; Pang, Y. W. ; Wang, X. ; Peng, C. R. ; Liu, X. Y. Enhancement of properties of polyimide/silica hybrid nanocomposites by benzimidazole formed hydrogen bond. *Polym. Adv. Technol.*, **2012**, 23 (10), 1362-1368.
- [44] Qin, R. ; Peng, L. S. ; Deng, H. ; Liu, Y. ; Liu, X. Y. Enhancing thermal dimensional stability of polyimide composite films through *in situ* constructing highly interfacial grafting degree to constrain early chain relaxation. *Compos. B Eng.*, **2021**, 216, 108829.