

• 综述 •

可溶性聚酰亚胺的溶液性质研究进展

刘巍¹, 刘桂华^{1,2*}, 洪梅¹, 潘艳雄¹, 姬相玲^{1*}

(1. 中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室, 长春 130022;

2. 常州工业及消费品检验有限公司, 常州 213000)

摘要:聚酰亚胺可制成薄膜、纤维、泡沫等多种形式,在航空航天、液晶显示、微电子等诸多高技术领域具有广泛的应用。其中,聚酰亚胺薄膜的应用尤为广泛。在溶液制备固态薄膜的过程中,调控聚酰亚胺分子链在溶液中的形态结构,对调节聚集态结构及其固态薄膜的性能尤为重要。因此,对聚酰亚胺溶液性质的研究是十分必要的。高分子溶液性质包括高分子在溶液中的链构象及其柔顺性、与高分子链构象有关的分子参数及其它它们之间的标度关系、影响高分子链构象的因素等。本文总结了近些年在可溶性聚酰亚胺溶液性质方面的研究进展,包括一些可溶性聚酰亚胺在不同溶剂中的链构象、基本分子参数及它们之间的标度关系、结构因素和外在条件(温度等)对分子链柔顺性的影响。最后,对可溶性聚酰亚胺溶液性质研究的未来发展趋势进行了展望。

关键词:可溶性聚酰亚胺; 溶液性质; 链构象; 柔顺性; 分子参数

Progress in Solution Properties of Soluble Polyimides

LIU Wei¹, LIU Gui-hua^{1,2*}, HONG Mei¹, PAN Yan-xiong¹, JI Xiang-ling^{1*}

(1. State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China;

2. Changzhou Industrial and Consumable Products Inspection Co., Ltd., Changzhou 213000, China)

Abstract: Polyimide (PI) can be made into films, fibers, foams and has been widely applied in many high-tech fields such as aerospace, liquid crystal display, microelectronics and so on. Among them, the application of PI films is particularly extensive. In the process of preparing PI films from solution, it is very important to control the chain structure of polyimide in the solution which further influences the condensed structure and the properties of the films. Therefore, it is necessary to study the properties of polyimide solutions. The properties of polymer solution include the conformation and flexibility of polymer chain in solution, the molecular parameters related to the chain conformation and their scaling relationships, and the factors affecting the chain conformation. In this paper, recent progress on the solution properties of soluble polyimide was summarized including the chain conformation, basic molecular parameters and their scaling relationships, the effects of structural factors and external conditions (temperature, etc.) on the chain flexibility of some soluble polyimides in different solvents. The future development of the research on the solution properties of soluble polyimide is also proposed.

Keywords: Soluble polyimides; Solution properties; Chain conformation; Flexibility; Molecular parameters

聚酰亚胺专辑; 收稿: 2023-01-05; 修回: 2023-03-03

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(22003064)

作者简介: 刘巍, 女, 博士, 主要从事高聚物溶液性质的研究。E-mail: wliu@ciac.ac.cn

* 通讯联系人: 刘桂华, 女, 博士, 主要从事高聚物溶液性质的研究。E-mail: liugh@dpctc.org; 姬相玲, 女, 研究员, 主要从事高聚物溶液性质的研究。E-mail: xlji@ciac.ac.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.08.012

聚酰亚胺是分子结构含有酰亚胺链节的杂环高分子化合物,英文名 polyimide,简称 PI。它是一类综合性能优异的特种工程塑料,具有优异的耐高低温性能、力学性能、尺寸稳定性;具有良好的热稳定性和耐候性;化学性质稳定,耐油、稀酸和有机溶剂,但在碱性环境下容易发生降解;耐辐射性好;低介电常数,低介损耗;抗蠕变能力强,有良好的耐摩擦、磨损性能;具有良好的透波性、自润滑性;具有自熄性,发烟率低,因此表现出一定的阻燃性。同时聚酰亚胺合成方法和加工方法具有多样性,因此,广泛应用在航空航天、电气电子、微电子、纳米、液晶、分离膜、激光、机车、汽车、精密机械和自动办公机械等诸多高新技术领域^[1~3]。

通常使用的聚酰亚胺材料,以固体(如塑料、纤维、薄膜、纳米复合材料等)形式为主,人们对这些固态材料的热稳定性、机械力学性能、介电性能、气体透过性、耐辐射性等方面有深入的研究。但是,聚酰亚胺的良好耐热性能和耐溶剂性令其在通常加热条件下不熔融,在常见的有机溶剂中不溶解。最早由均苯二酐和二苯醚二胺合成的聚酰亚胺只能溶解于发烟硝酸、浓硫酸^[4,5]、三氯化锑(或混有三氯化砷)。初期合成的脂肪族聚酰亚胺也只能溶于甲酸、三氟乙醇、间甲酚、浓硫酸等溶剂^[6]。聚酰亚胺在常见有机溶剂中溶解性很差,不仅给材料的成型加工带来很大困难,而且给溶液性质研究带来很大的障碍。因此,有关聚酰亚胺溶液性质研究的文献报道很少。

对于聚酰亚胺溶液性质的研究,最早是通过研究聚酰亚胺的前体——聚酰胺酸、聚酰胺酸酯的溶液性质来预测相应的聚酰亚胺溶液性质^[7,8]。Cotts 和 Kim 等^[9~12]利用体积排除色谱(size exclusion chromatography, SEC)与多角光散射仪(multi-angle laser light scattering, MALLS)联用、光散射、稀溶液黏度法对几种不同结构的聚酰胺酸酯在 *N*-甲基吡咯烷酮(*N*-methylpyrrolidone, NMP)、二甲基亚砷(dimethyl sulfoxide, DMSO)中的溶液性质开展了一些研究工作。研究结果表明,聚酰亚胺在良溶剂中采取无规线团构象,进一步分别以 Kratky-Porod 蠕虫状链和自由旋转链两种分子模型为依据考察其分子链的柔顺性,发现所研究的几种聚酰胺酸分子链比棒状分子的柔顺性好得多。Wallach^[4,5]的研究结果表明,均苯二酐与 4,4'-二苯醚二胺合成的聚酰胺酸

在含有 0.1 mol/L 溴化锂(LiBr)的 *N,N*-二甲基甲酰胺(*N,N*-dimethylformamide, DMF)中同样采取溶胀的无规线团构象。对于主链上具有柔性连接键的聚酰胺酸,在某种程度上可用自由旋转链模型来描述,其分子链表现出良好的柔顺性,与全反式聚丁二烯在十氢萘中的柔性参数十分接近。他们假定酰亚胺化前后分子量不变,用前体聚酰胺酸或者聚酰胺酸酯的分子量来表示相应的聚酰亚胺的分子量,实验测得聚酰亚胺在某些溶剂中的特性黏数、沉降系数等物理性质,得到这些参数与分子量之间的标度关系,来判断聚酰亚胺在该溶剂中的构象。

由于二酐和二胺生成聚酰胺酸的反应是可逆的,即使在室温下也会发生逆反应^[11~13],因此,聚酰胺酸溶液本身在受热情况下很不稳定。此外,Cotts^[7,10,14]、Walker^[8]等发现聚酰胺酸溶解于一些有机溶剂,如 NMP、DMF、四氢呋喃(THF),由于溶剂中极少量的碱性杂质,使聚酰胺酸发生电离,在稀溶液中表现出一定的聚电解质特征,不仅在色谱柱中的淋洗过程不能完全按照体积排除原理进行分离,在静态光散射、稀溶液黏度等研究方法的实验测试过程中均出现异常现象。这使聚酰胺酸溶液性质的研究工作很难开展。聚酰胺酸的溶液性质不能完全代表最终的聚酰亚胺在溶液中的分子链构象和柔顺性等性质。

可溶性聚酰亚胺诞生后,大大促进了聚酰亚胺的溶液性质的研究,聚酰亚胺在常见的有机溶剂中的分子参数陆续有所报道。本文就近些年国内外关于可溶性聚酰亚胺溶液性质的相关研究进展进行较为详细的介绍。

1 高分子溶液性质

在高分子溶液中,分子链分散在大量的溶剂分子之间,分子链的分子量及其分布、分子尺寸、分子链的柔顺性以及溶剂分子间相互作用等参数决定了高分子链在溶液中的形态结构。研究高分子的溶液性质,即探讨高分子链在溶液中的构象及影响其分子链构象的因素,并利用简单的分子模型模拟高分子链在溶液中的行为。

1.1 高分子链构象

高分子链构象是分子中的原子或基团依单键旋转而产生的不同空间排布(或形态)^[15]。由于分子不停的热运动,高分子链所采取的构象是时刻

改变的,且不能分离出具有单一构象的高分子链。一条高分子链所能采取的构象数目数不胜数,只能用统计规律来描述。高分子链通常呈蜷曲构象即无规线团构象。除了无规线团外,高分子链还可能采取的构象有伸直链、折叠链、锯齿链和螺旋链。

1.2 与高分子链构象有关的参数及其测定

线性高分子链在稀溶液中采取不同的构象时,其均方根回转半径、流体力学半径、均方末端矩、特性黏数等分子参数会有所不同,因此,可以通过这些分子参数来判断高分子链在溶液中所采取的构象。常用到的参数有如下几种:

$$[\eta] = K_{\eta} M^{\alpha} \quad (\text{MHKS 方程}) \quad (1)$$

$$\langle R_g^2 \rangle_z^{1/2} = K_g M^{\nu} \quad (2)$$

$$\rho = \langle R_g^2 \rangle_z^{1/2} / R_{h,z} \quad (3)$$

Mark-Houwink-Kuhn-Sakurada 方程:简称 MHKS 方程,用来描述特性黏数与分子量之间的标度关系,其中 K_{η} 和 α 都是实测参数,取决于高分子-溶剂体系和温度。在实验中,测定一系列不同分子量的窄分布样品的特性黏数和分子量,以 $\lg[\eta]$ 对 $\lg M_w$ 作图,从截距和斜率分别得到 K_{η} 和 α 值。其中,指数 α 与高分子链在溶液中的形态和构象有关。以线性高分子链为例, α 接近 0.5 时,高分子链在溶液中采取无扰线团的构象; α 值在 0.5~0.8 之间时,高分子链采取良溶剂中的无规线团构象,而且数值越大,线团构象越伸展;若 α 值大于 0.8,甚至大于 1,高分子链则在溶液中采取棒状结构^[16]。

均方根回转半径与分子量间的标度关系:在实验中,测定一系列不同分子量的窄分布样品的均方根回转半径和分子量,以 $\lg \langle R_g^2 \rangle_z^{1/2}$ 对 $\lg M_w$ 作图,从截距和斜率分别得到 K_g 和 ν 值。其中,指数 ν 与 MHKS 方程的指数 α 一样,也与高分子链在溶液中的形态和构象密切相关。对于线性高分子而言,球形构象的分子链的 ν 值多在 0.33 左右,无规线团构象的高分子链的 ν 值通常在 0.5~0.6 之间,且线团越伸展对应的 ν 值越大,刚性棒状分子链的 ν 值一般在 1 左右。同时, ν 与 MHKS 方程指数 α 是相互关联的,理论计算表明, ν 与 α 的关系式为^[17]: $\nu = (1 + \alpha) / 3$ 。

$\rho = \langle R_g^2 \rangle_z^{1/2} / R_{h,z}$:在稀溶液中利用静态、动态光散射分别测定高分子链的均方根回转半径和流体力学半径,二者的比值 ρ 与高分子链的构象有

关^[18]。单分散的线形柔性链在良溶剂中的 ρ 值在 1.5~1.7 之间,分子链构象越伸展,对应的 ρ 值越大;分子量分布越宽,对应的 ρ 值可增加到 2 以上。

1.3 高分子链柔顺性及其影响因素

研究高分子链在稀溶液中的构象,首先要考虑分子链本身的性质。高分子构象的内部决定因素是由单键内旋转决定的分子链的柔顺性。这是高聚物与低分子物质在性能上存在差异的主要原因,也是影响高分子稀溶液性质的关键因素。高分子链的柔顺性分为静态和动态两个方面^[19]。

静态柔顺性,又称为平衡态柔顺性,指热力学平衡状态时的柔性。静态柔顺性取决于构象之间的能量差,即构象能 $\Delta\epsilon$ 。可以把高分子链看作是由许多刚性的“链段”连接起来的长链,“链段”的长度 l_p (称为持续长度)与 $\Delta\epsilon$ 有关。

$$l_p = l \exp\left(\frac{\Delta\epsilon}{kT}\right) \quad (4)$$

其中 l 为单键的长度。如果 $\Delta\epsilon \ll kT$,“链段”长度 l_p 与单键的键长 l 在同一个数量级上,分子链的柔性较好,随着 $\Delta\epsilon$ 的增大, l_p 也会相应地增大,同时静态柔顺性降低。因而 l_p 是高分子链刚性的量度, l_p 值越大,链的刚性越大。

动态柔顺性,是指在外界条件作用下,分子链从一种平衡态构象向另一种平衡态构象转变的难易程度,取决于两种构象间的位垒,即活化能 ΔE 。两种构象之间的转变需要的时间称为持续时间 τ_p 。

$$\tau_p = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (5)$$

位垒 ΔE 越小, τ_p 越小,也就是两种构象间转变所需时间越短,分子链的动态柔顺性越好。

高分子链的静态柔顺性和动态柔顺性是从不同角度来描述高分子链构象转变的能力,所以并不完全一致。例如带有大体积取代基团的单键,其反式与旁式构象间的能量差可能并不大,但是需要较高的活化能才能实现反式构象与旁式构象间的转变,相当于反式构象被冻结。因此,这种分子链虽然具有一定程度的静态柔顺性,但因动态柔顺性差而无法实现构象转变。

研究高分子链在稀溶液中的构象不仅要考虑分子链的化学结构,包括主链上是否含有杂原子、芳环或杂环等,以及侧基的柔性、极性、体积及取代位置的对称性等,还要考虑外界因素对分子链

构象的影响,包括温度、外加力场、溶液中高分子-溶剂分子间的相互作用等。温度越高,分子链的活动能力越强,克服位垒实现构象转变的能力越强,表现出的柔顺性越大;当高分子链受外力作用时,可以通过转变到能量更高的构象状态来适应,但构象的转变与外力的作用速度有关;溶剂对高分子链柔顺性的影响,源于链段与溶剂间的相互作用 F_{sp} 与链段间的相互作用 F_{pp} 的相对大小。在良溶剂中 $F_{sp} > F_{pp}$, 高分子链在溶剂中扩张,柔顺性降低;当 $F_{sp} = F_{pp}$, 高分子链处于无扰状态;在不良溶剂中 $F_{sp} < F_{pp}$, 高分子链优先采取紧缩的构象,聚集甚至发生相分离。高分子链柔顺性越好,分子链蜷曲的倾向越大,很多线性高分子在溶液中都采取这种蜷曲的无规线团构象。

1.4 研究高分子溶液性质的主要方法

目前研究高分子的分子量、分子尺寸和构象的主要方法有静态光散射、动态光散射、中子散射、尺寸排除色谱、稀溶液黏度法、场流分离色谱、膜渗透压等。

静态光散射法 (static light scattering, SLS)^[20~22] 是测定高分子重均分子量的绝对方法,且适用的分子量范围很宽。利用 Rayleigh 因子 $R(\theta)$ 来描述散射光强,得到静态光散射方程:

$$\frac{Kc}{R(\theta)} = \frac{1}{M_w P(\theta)} + 2A_2 c \quad (6)$$

其中,光学常数 $K = 4\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2 / N_A \lambda^4$, n_0 为溶剂的折光指数, c 是高分子溶液的浓度, dn/dc 是溶质在一定溶剂和温度下的折光指数增量, N_A 是 Avogadro 常数, λ 是入射光在真空中的波长, $P(\theta)$ 是散射因子,反映了散射光强的角度依赖性,可近似为:

$$\frac{1}{P(\theta)} = 1 + \frac{1}{3} q^2 \langle R_g^2 \rangle \quad (7)$$

根据式(6)和(7),分别测定不同浓度的高分子稀溶液在不同角度的散射光强,构筑 Zimm 图,对角度和浓度进行外推,可以得到重均分子量 M_w 、第二维利系数 A_2 、均方回转半径 $\langle R_g^2 \rangle$ 。

动态光散射法 (dynamic light scattering, DLS)^[20~22] 是通过快速光子相干仪监测散射光强随时间的涨落,得到光强自相关函数 $G^{(2)}(\tau)$,它用粒子的扩散系数 D 描述。根据 Stokes-Einstein 关系可获得流体力学半径 R_h :

$$R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_t} \quad (8)$$

其中, k_B 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度, η 为溶剂黏度。

稀溶液黏度法是指在高分子稀溶液中测定特性黏数的方法。在稀溶液中,高分子链相互独立,高分子-高分子链间的相互作用 F_{pp} 可以忽略不计,高分子链的流体力学体积主要由高分子链-溶剂间的相互作用 F_{sp} 以及高分子链本身的柔性共同决定。单位质量的高分子的流体力学体积即特性黏数 $[\eta]$ 。由不同浓度的高分子溶液的相对黏度 η_r 和增比黏度 η_{sp} 根据不同的经验公式^[23,24] 外推到零浓度,则可以得到高分子在该溶剂中的特性黏数:

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k[\eta]^2 c \quad \text{Huggins} \quad (9)$$

$$\ln \eta_r / c = [\eta] - \beta [\eta]^2 c \quad \text{Kraemer} \quad (10)$$

也可以采用一个浓度测得的黏度数据 (η_r 和 η_{sp}) 按程镗时一点法^[25] 求得其特性黏数:

$$[\eta] = \sqrt{2} (\eta_{sp} - \ln \eta_r)^{1/2} / c \quad \text{程镗时一点法公式} \quad (11)$$

对于合成高聚物, SEC 与多检测器联用^[26~28] 是更快速、更准确的测试方法,最大的优势就是将色谱柱的分离功能与分子量表征方法相结合,所需样品量少,无需对宽分布样品进行分级,就可以获得更为丰富的重要信息。通过色谱柱将试样按流体力学体积分离成近单分散的窄分布级分,依次通过各种检测器(浓度、光散射、黏度检测器等)实时检测各个窄分布级分的分子量、分子尺寸、黏度等信息,还可以得到这些参数的分布情况,由测得的各种参数间的标度关系还可以了解分子链的形状以及得到高分子链柔顺性的特征参数如持续长度 l_p 等,获得大量与分子链构象和柔顺性有关的信息。最近,本课题组系统总结了 SEC 与多检测器联用技术在高分子表征中的应用,包括各种检测器的工作原理、样品制备、实验条件优化及一些应用实例^[29]。

2 可溶性聚酰亚胺

聚酰亚胺是一类分子结构中含有酰亚胺基团的高分子,可分为脂肪族、半芳香族和芳香族聚酰亚胺^[30]。聚酰亚胺的良好耐热性能和耐溶剂性^[1,31,32] 使其在通常加热条件下不熔融,在常见的有机溶剂中不溶解。为了得到可以溶解在常见有机溶剂中的聚酰亚胺,人们从分子结构设计入手,通过减弱分子间相互作用力和提高分子链与溶剂

间的亲合性两个途径实现聚酰亚胺在常见有机溶剂中的溶解性。主要方法^[33]包括:(1)在主链中引入脂肪链结构破坏其共轭结构;(2)引入电负性较强的杂原子,提高与溶剂分子的相互作用;(3)引入大体积侧基提高聚酰亚胺链的空间位阻;(4)提高聚酰亚胺主链柔性。例如,在主链引入—O—、—CH₂—、—SO₂—和六氟异丙基,可以降低链的刚性并抑制链的堆积,从而增加其溶解性。可溶性聚酰亚胺的诞生,不仅满足了工程塑料、薄膜等材料在成型加工过程中的需要,极大地丰富了聚酰亚胺商品的种类,也给溶液性质研究带来便利。图 1 是一些可溶性聚酰亚胺的化学结构。

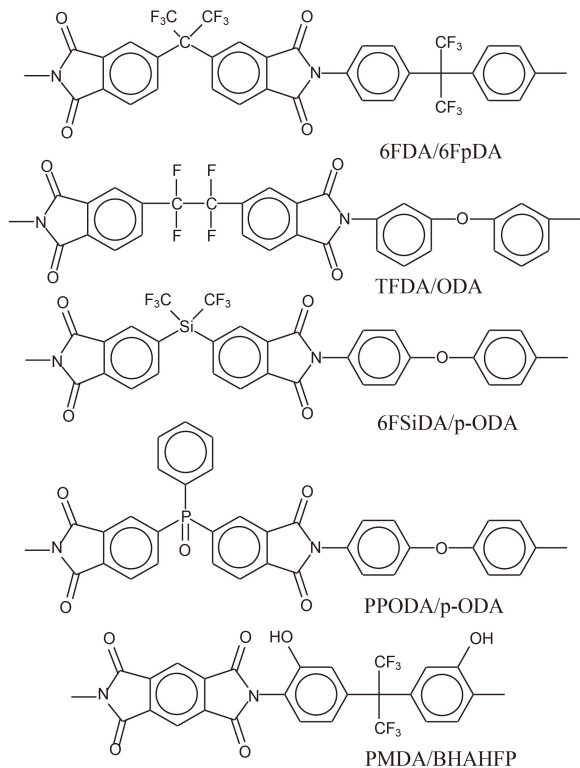


图 1 一些可溶性聚酰亚胺的化学结构

Figure 1 Chemical structures of some soluble polyimides

3 可溶性聚酰亚胺的溶液性质

在工业生产过程中,如合成纤维生产中的溶液纺丝、薄膜制备中的溶液铸膜、塑料的增塑、黏合剂、油漆、涂料等的生产都是在溶液状态下进行。因此,各种结构的聚酰亚胺材料的成型加工性能、产品的最终使用性能都与其分子参数及分子链在溶液中的性质密切相关。研究聚酰亚胺的溶液性质,不仅对工业生产的各个环节有实际的指导意义,更是研究聚酰亚胺分子结构与性能之间的关系中非常重要的环节。

本文归纳了可溶性聚酰亚胺溶液性质的研究进展,包括优化尺寸排除色谱测试的流动相组成,测定一些可溶性聚酰亚胺的基本分子参数和它们之间的标度关系,研究外在条件(温度等)对分子链的构象和柔顺性的影响,探讨聚酰亚胺分子链的刚柔性本质。

3.1 SEC 流动相的组成

McGrath 等^[34,35]采用 SEC 与示差(RI)、黏度(VIS)两检测器联用方法研究了四种 PI 样品(6FDA/FDA、6FDA/MDA、BTDA/DDS、ODPA/DDS)分别在纯 NMP、NMP+0.06 mol/L LiBr、THF、CHCl₃ 流动相中的淋洗行为,在纯 NMP 流动相中淋洗曲线出现多峰现象,说明存在非尺寸排除效应,认为是溶剂 NMP 与色谱柱填料之间存在电荷转移络合作用引起的。另外,作者认为在 THF、CHCl₃ 流动相中的淋洗曲线是正常的单峰分布,但仔细观察会发现峰形的对称性不佳。

我们采用 SEC 与多检测器(RI、LS、VIS)联用的方法研究了两种异构化的可溶性聚酰亚胺 ISO33 (6FDA/3,3'-dimethylbenzidine) 和 ISO22 (6FDA/2,2'-dimethylbenzidine) 的溶液性质,这两种 PI 分子结构见表 1。首先确定测试可溶性聚酰亚胺的 SEC 的流动相组成。在纯 DMF 或 THF 流动相中,两种 PI 样品在淋洗过程中均存在非尺寸排除效应。如图 2 所示,两个样品在纯 DMF 中的淋洗曲线均为多峰分布,主要有两组峰,第一组峰对应保留时间 10~14 min,示差、光散射、黏度信号都比较强,根据单分散的标样聚苯乙烯(polystyrene, PS)建立的校准曲线计算,在 10 min 左右开始淋洗出的级分相对分子量已经接近或超出了色谱柱的分离上限(10^7 g/mol),可能是分子尺寸在分离上限以上的全部级分一起洗脱出来了。第二组峰保留时间在 14~18 min,检测器信号都比较弱,从保留时间估算,相对分子量约为 $1.0 \times 10^4 \sim 4.0 \times 10^5$ g/mol,是通常缩聚反应产物能够达到的分子量区间,因此,这个淋洗峰可能是 PI 样品的单分子峰。这两个 PI 样品的异常多峰淋洗现象,及其 $\lg[\eta]M$ 与淋洗时间 t 关系的无规性,说明这两个 PI 样品在 SEC 色谱柱中的淋洗过程中除了按尺寸排除机理即熵效应进行分离以外,还可能有焓效应,由于样品中的氮原子可能会与填料间发生相互作用(排斥或吸附),还有一种可能是样品在亚胺化过程中,亚胺化程度很

表 1 两种异构化聚酰亚胺的化学结构

Table 1 Chemical structures for repeat units of two isomerized polyimides		
Sample	Dianhydride/diamine	Chemical structure of repeat unit
ISO33	6FDA/3,3'-dimethylbenzidine (6FDA/3,3'DMB)	
ISO22	6FDA/2,2'-dimethylbenzidine (6FDA/2,2'DMB)	

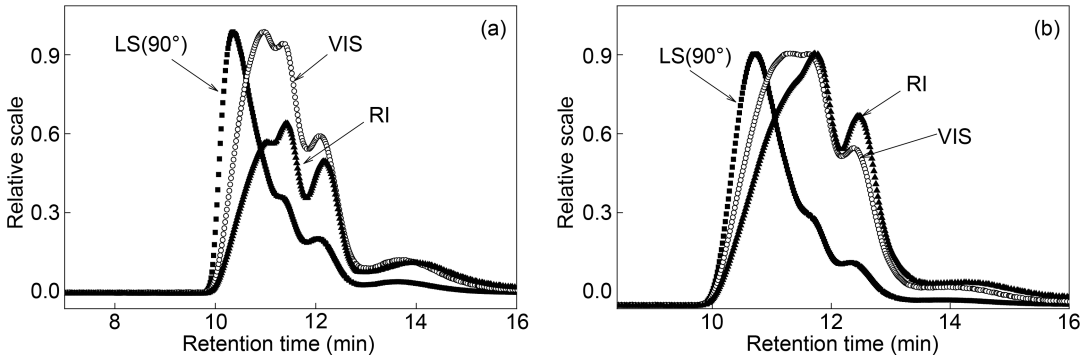


图 2 两个 PI 样品 ISO33 (a)和 ISO22 (b)在 DMF 中 35 ℃下的 SEC 淋洗曲线;90°光散射检测器信号(实心方块)、黏度检测器信号(空心圆圈)、示差检测器信号(实心三角)

Figure 2 SEC profiles in DMF at 35 ℃; LS (at 90°) (full square), intrinsic viscosity (open circle) and refractive index signals (full triangle) for ISO33 (a), ISO22 (b)

难达到 100%，最终得到的 PI 分子链上可能残存少量未反应的羧基、氨基，这些基团的存在使其淋洗行为与聚电解质类似，可能存在离子排斥效应，所以在纯 DMF 或 THF 中表现出异常的淋洗行为。

McGrath 等^[34,35]在 NMP 中加入 LiBr 或加入 P₂O₅ 搅拌过夜，采用这样的流动相都可以得到正常的淋洗曲线，见图 3。

在 NMP、DMF 或 THF 中加入少量小分子电解质，如 LiBr 或四正丁基溴化铵 (tetrabutylammonium bromide, TBAB)来抑制 PI 样品与色谱柱填料之间的相互作用^[25~27]，可以解决聚酰亚胺样品在纯溶剂中的异常淋洗行为。通过调节盐的加入量，最终确定了合适的流动相体系，即 0.1 mol/L LiBr/DMF、3.1 mmol/L TBAB/DMF 和 3.1 mmol/L TBAB/THF。在这些溶剂体系中，ISO33 和 ISO22 两个样品均得到了正常的淋洗谱图。图 4 为两个 PI 样品在 0.1 mol/L LiBr/DMF 中的淋洗曲线，不同检测器获得的淋洗峰都是对称的单峰，分子量与保留时间的关系图在很宽的保留时间范围内有很好的线性关系，说明两个样

品在 0.1 mol/L LiBr/DMF 流动相中是按照尺寸排除效应分离的。测得两个 PI 样品在 0.1 mol/L

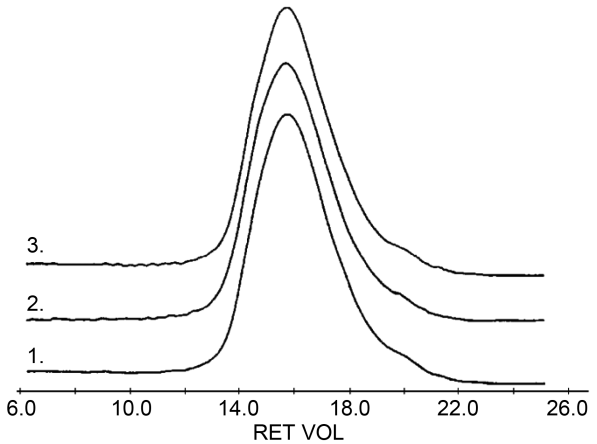


图 3 BTDA/DDS 聚酰亚胺在 NMP+0.06 mol/L LiBr 中的色谱图：(1) 未处理 NMP，(2) 蒸馏 1 次的 NMP，(3) 蒸馏 3 次的 NMP^[34] (2003 John Wiley and Sons 版权许可)

Figure 3 Chromatograms of BTDA/DDS polyimide, NMP+0.06 mol/L LiBr, (1) NMP as received, (2) 1×distilled NMP, (3) 3×distilled NMP (Reprinted with permission from Ref. [34]; Copyright 2003 John Wiley and Sons)

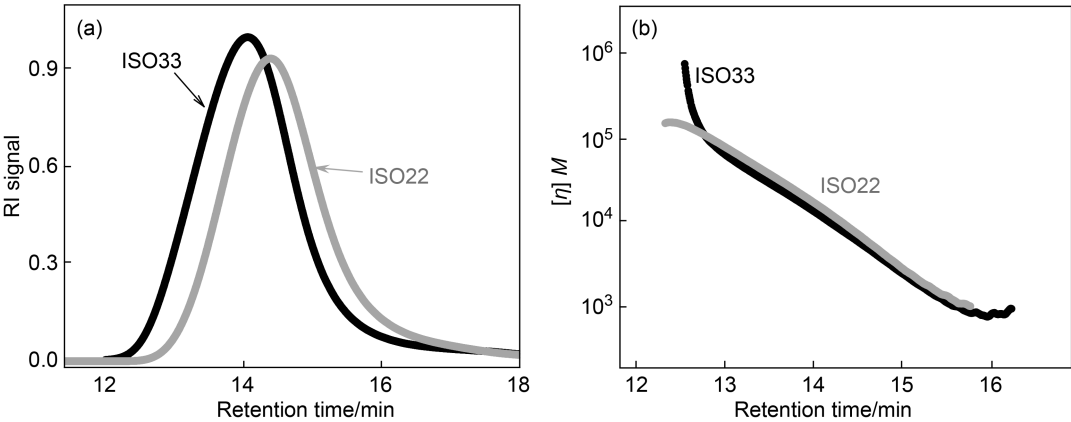


图 4 两个 PI 样品 ISO33 和 ISO22 在 0.1 mol/L LiBr/DMF 中的示差检测器信号(a)和普适校准曲线(b)
Figure 4 LS (at 90°) signals (a) and experimental universal calibration curves (b) for ISO33 and ISO22 in DMF with 0.1 mol/L LiBr

LiBr/DMF 流动相中的相关分子参数^[36]列于表 2,在我们所确定的 3 种合适的流动相体系中,分子量测试结果是一致的。此外,稀溶液黏度法测得的特性黏数和 SEC 与黏度检测器联用测得的结果基本一致,这也证明了 SEC 与三检测器联用系统测试结果可靠。

表 2 异构化 PI 样品在 0.1 mol/L LiBr/DMF 中 35 ℃ 下的分子参数^[36]

Table 2 Molecular characteristics of isomerized PIs in DMF with 0.1 mol/L LiBr at 35 ℃^[36]

Sample	M_w (kg/mol)	PDI	$R_{g,z}$ (nm)	$R_{h,z}$ (nm)	$[\eta]$ (mL/g)	$[\eta]^a$ (mL/g)
ISO33	163.4	1.46	27.0	18.2	148.5	149.8
ISO22	101.5	1.38	20.5	13.5	102.9	101.3

^aResults from dilute solution viscometer.

3.2 可溶性 PI 在 NMP 中的链构象及柔顺性

McGrath 等^[35]采用 SEC-RI-VIS 联用方法重点研究了 60 ℃ 时 6FDA/p-PDA 样品在 NMP+0.06 mol/L LiBr 中的特性黏数与重均分子量的关系,从图 5 可得到 $K=0.037$, $\alpha=0.66$, 说明分子链处于较为伸展的无规线团构象,显示出一定程度的刚性。

3.3 可溶性 PI 在 DMF 中的链构象及柔顺性

ISO33、ISO22 样品在 0.1 mol/L LiBr/DMF 和 3.1 mmol/L TBAB/DMF 中测得的三个参数 ρ 、 α 和 ν 值列于表 3。在这两种流动相中,ISO33、ISO22 样品的 ρ 值在 1.42~1.48 之间,接近无扰线团的理论值 1.50。标度关系指数 α 的平均值位

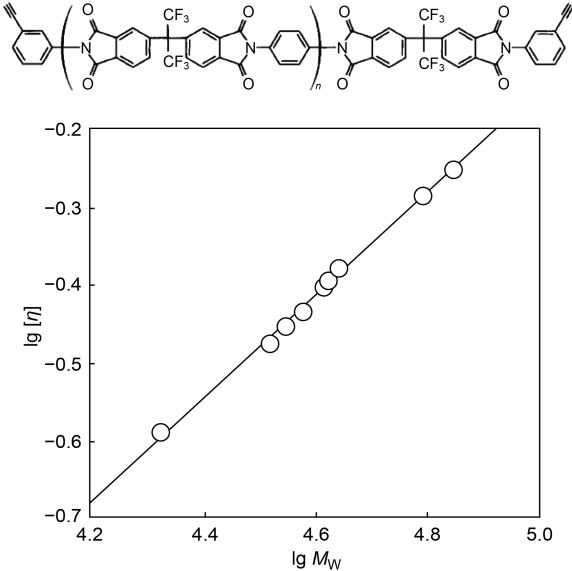


图 5 6FDA/p-PDA 样品在含有 0.06 mol/L LiBr 的 NMP 中 60 ℃ 下的 Mark-Houwink-Sakurada 曲线^[35]
(2003 John Wiley and Sons 版权许可)

Figure 5 Mark-Houwink-Sakurada plot for 6FDA/p-PDA sample in NMP with 0.06 mol/L LiBr at 60 ℃. (Reprinted with permission from Ref. [35]; Copyright 2003 John Wiley and Sons)

于 0.65~0.69 之间, ν 值位于 0.54~0.55 之间, α 和 ν 值都在良溶剂中的无规线团构象的范围内,说明 0.1 mol/L LiBr/DMF 和 3.1 mmol/L TBAB/DMF 是两个 PI 样品的良溶剂,PI 分子链在这两种溶液体系均采用无规线团构象,整个分子链表现出线形柔性链的特征,其中 ISO33 的 α 值略高于 ISO22,构象更伸展。

表 3 ISO33 和 ISO22 样品在 0.1 mol/L LiBr 或 3.1 mmol/L TBAB 的 DMF 中 35 ℃测得的构象参数^[36]

Table 3 Parameters related to conformation for ISO33 and ISO22 in DMF with 0.1 mol/L LiBr or 3.1 mmol/L TBAB at 35 ℃^[36]

Sample	Salt added	α	ν	l_p (nm)
ISO33	LiBr	0.67±0.02	0.54±0.01	3.50
	TBAB	0.69±0.01	0.54±0.01	3.50
ISO22	LiBr	0.65±0.02	0.55±0.01	2.81
	TBAB	0.65±0.02	0.55±0.01	2.62

进一步利用 Kratky-Porod^[37] 提出的蠕虫状链模型计算两个异构化 PI 样品在两种溶剂体系中的持续长度 l_p 。Bohdanecky^[38] 对 Yamakawa-Fujii-Yoshizaki (YFY) 提出的利用分子量和特性黏数关系估算持续长度的半经验公式^[39~41] 进行近似处理,得到更加简化的表达式:

$$(M^2/[\eta])^{1/3} = A_\eta + B_\eta M^{1/2} \tag{12}$$

$$A_\eta = A_0 M_L \phi_{0,\infty}^{-\frac{1}{3}} \tag{13}$$

$$B_\eta = B_0 \phi_{0,\infty}^{-\frac{1}{3}} \left(\frac{2l_p}{M_L} \right)^{-\frac{1}{2}} \tag{14}$$

其中常数 $\phi_{0,\infty} = 2.87 \times 10^{23}$; $M_L (=M/L)$ 为单位轮廓长度的分子量;常数 $B_0 = 1.05$;在给定条件下,两个 PI 样品的 A_0 均为 0.80。通过实验测定一系列分级试样的分子量和黏度数据,以 $(M^2/[\eta])^{1/3}$ 对 $M^{1/2}$ 作图,由线性部分外推得到截距 A_η 和斜率 B_η ,进一步求得 M_L 和 l_p 。

两个异构化 PI 样品在两种溶剂体系中 $(M^2/[\eta])^{1/3}$ 对 $M^{1/2}$ 的关系曲线见图 6,在不同的流动相中,两个样品几乎在全分子量范围内都保持了非常好的线性关系,只是不同样品的斜率略有差别。对两个样品的线性区间进行拟合,得到其斜率和截距值,进而计算得到两个 PI 样品的 l_p 值在 2.62~3.50 nm(见表 3),比 PS 在环己烷中的 l_p (0.9~1.0 nm)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)在苯中的 l_p (1.4 nm)^[42] 略高,与聚邻苯二甲酰反-2,5-二甲基哌嗪在氯仿中的 l_p (3.6 nm)相近,比三硝基纤维素在丙酮中的值(14.5 nm)^[43,44] 小很多,说明这种聚酰亚胺分子链表现出局部刚性的特征,因为其重复单元中含有刚性的环状结构苯环和酰亚胺环。ISO33 的 l_p 值比 ISO22 略高,ISO33 分子链的刚性比 ISO22 略强。从重复单元结构来看,ISO33 中二胺单体的苯环上,连接苯环和酰亚胺环的 C—N 单键的邻位有一个甲基存在,这对 C—N 单键的内旋转有一定的空间阻碍效应,使两个环状结构之间采取非共平面结构^[45],可实现的构象数目减少,而使分子链的柔性有所降低。ISO22 中联苯二胺上甲基的位置在 C—N 单键的间位,因此对 C—N 单键内旋转位阻较小,对分子链柔性的削弱较小。此外,ISO22 在 0.1 mol/L LiBr/DMF 中的 l_p 值比 3.1 mmol/L TBAB/DMF 体系中要稍微偏高一点,可能是 ISO22 对外界环境变化较敏感,在 TBAB 体系中分子链柔性较在 LiBr 体系中的略高。

3.4 可溶性 PI 在 THF 中的链构象及柔顺性

吴奇课题组^[46,47] 利用静态光散射、动态光散

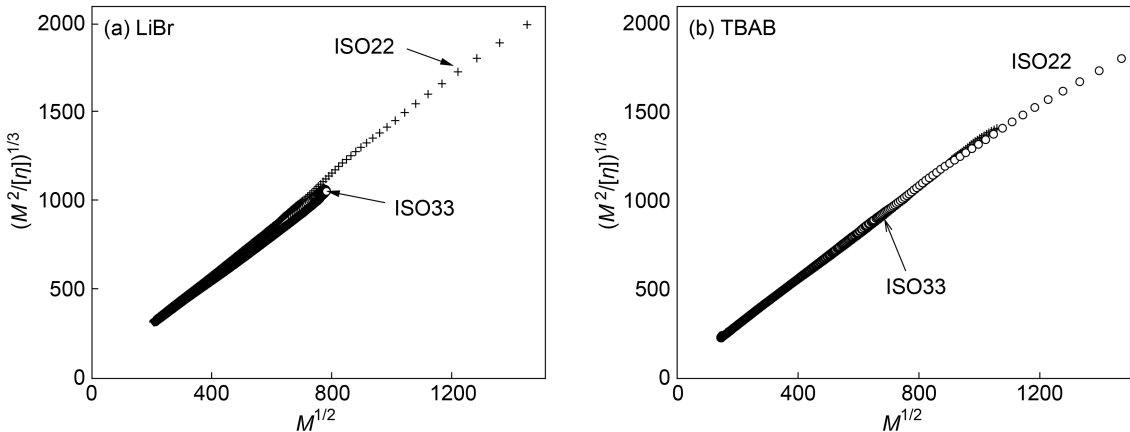


图 6 ISO33 和 ISO22 在含有 0.1 mol/L LiBr (a) 和 3.1 mmol/L TBAB (b) 的 DMF 中 35 ℃下的 $(M^2/[\eta])^{1/3}$ 对 $M^{1/2}$ 关系曲线^[36] (2011 Springer Nature 版权许可)

Figure 6 $(M^2/[\eta])^{1/3}$ versus $M^{1/2}$ plots for ISO33 and ISO22 in DMF with 0.1 mol/L LiBr (a) and with 3.1 mmol/L TBAB (b) at 35 ℃ (Reprinted with permission from Ref. [36]; Copyright 2011 Springer Nature)

表 4 Poly(6FDA/PFMB)和 poly(HFBPDA/PFMB)在 THF 中 30 ℃下的分子参数^[46,47]

Sample	α	ν	ρ	l_p from $R_{g,z}$	l_p from $[\eta]$
Poly(6FDA/PFMB)	0.65	0.57	1.83~1.89	3.3	2.0
Poly(HFBPDA/PFMB)	0.97	0.62	1.66~1.85	4.5	6.6

射、稀溶液黏度法详细研究了两种含氟的聚酰亚胺, poly(6FDA/PFMB)和 poly(HFBPDA/PFMB), 在 THF 中的溶液性质, 也利用蠕虫状链模型计算了样品的持续长度 l_p , 并报道了相关的分子参数, 整理后列于表 4。

从表 4 可以看出, poly(6FDA/PFMB)的 α 、 ν 和 ρ 值均在良溶剂中的无规线团构象所特有的数值范围之内, 说明这种结构的聚酰亚胺在 THF 中采取无规线团的构象, 整个分子链表现出了线性柔性链的特征, 采用不同的公式计算出的持续长度在 2.0~3.3 nm 之间, 比 PS、PMMA 在良溶剂中的 l_p (~1 nm)略高, 说明分子链有一定的柔顺性。Poly(HFBPDA/PFMB)的 α 和 ν 值都比无规线团的理论上限高, 说明这种聚酰亚胺在 THF 中的构象更为伸展, 但也没有伸展成棒状, 因为从持续长度的数值来看, 比刚性棒状分子链的 l_p 要低约一个数量级^[48], 与 Cotts 报道的聚酰亚胺前体 poly(*p*-PMDA-Et₂/ODA) (l_p = 4.5 nm)^[11]、poly(*m*-PMDA-Et₂/ODA) (l_p = 1.8 nm)^[11]、poly(*p*-PMDA/*p*-PDA-Et₂) (l_p = 2.2 nm)^[11]、poly(BPDA/PDA) (l_p = 3.0 nm)^[7]的 l_p 在同一数量级, 比另外两种含醚键柔性连接基的聚酰亚胺 poly(BCPOBDA/DMMDA) (l_p = 1.4~1.7 nm)和 poly(ODPA/DMMDA) (l_p = 2.2~2.5 nm)在 CHCl₃ 中的 l_p 高, 表明在分子主链中引入醚键柔性连接基可以有效地提高分子链的柔性, 且结构单元中的醚键数目越多, l_p 越小, 分子链的柔性越强, 构象越蜷曲。

ISO33 和 ISO22 两个样品的特性黏数与分子量间的关系^[49]见图 7, 除了两端浓度特别低造成的偏离外, 两个 PI 样品的 $(M^2/[\eta])^{1/3}$ 都随着 $M^{1/2}$ 的增加而线性增加。经计算得到在 3.1 mmol/L TBAB/THF 体系中与高分子链构象有关的参数 α 、 ν 、 ρ (见表 5)。两个样品的 ρ 值与单分散的无扰线团的理论 ρ 值(1.50)非常接近, 分子链均采用良溶剂中的无规线团构象。标度关系指数 α 和 ν 值都在无规线团构象的理论值范围内,

PI 分子链在加入 TBAB 的 THF 流动相中也表现出了线性柔性链的特征, 而且两个 PI 分子链的伸展程度相当。经计算, ISO33 和 ISO22 在 3.1 mmol/L TBAB/THF 中的 l_p 值分别为 3.10 和 3.11 nm, 说明两个整体柔性的 PI 分子链也具有一定的局部刚性。将两种 PI 样品在 3.1 mmol/L TBAB/DMF 和 3.1 mmol/L TBAB/THF 流动相体系中的构象参数相比可知, ISO33 在 DMF 流动相中的 α 和 l_p 值略高于 THF 流动相中的值, 表明 ISO33 在 DMF 流动相中分子链局部刚性略增强, 无规线团构象更伸展; ISO22 在两种溶剂体系

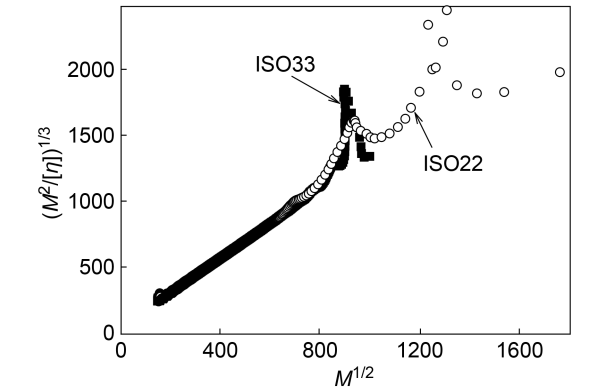


图 7 ISO33 (方块)和 ISO22 (圆圈)在 3.1 mmol/L TBAB 的 THF 中 35 ℃下的 $(M^2/[\eta])^{1/3}$ 对 $M^{1/2}$ 关系曲线^[49] (2012 Chemical Research in Chinese Universities 版权许可)

Figure 7 $(M^2/[\eta]_0)^{1/3}$ versus $M^{1/2}$ plots for ISO33 (solid square) and ISO22 (open circle) in THF with 3.1 mmol/L TBAB at 35 ℃ (Reprinted with permission from Ref. [49]; Copyright 2012 Chemical Research in Chinese Universities)

表 5 ISO33 和 ISO22 样品在 3.1 mmol/L TBAB 的 THF 中 35 ℃下测得的构象参数^[49]

Sample	ρ	α	ν	l_p (nm)
ISO33	1.45	0.66±0.01	0.55±0.02	3.10
ISO22	1.41	0.67±0.01	0.56±0.01	3.11

中的三个构象参数 α 、 ν 、 ρ 值都没有区别,说明它在两种流动相中的无规线团构象伸展程度相当,然而在 DMF 和 THF 流动相中的特性黏数分别为 109.1 和 98.0 mL/g,可能由于其与 DMF 的亲合作用增强而导致无规线团构象更伸展。

3.5 可溶性 PI 在氯仿中的链构象及柔顺性

吴奇课题组将合成的两种含有醚键柔性连接基的可溶性聚酰亚胺(图 8)通过沉淀分级分成 4~5 个级分^[50],用静态光散射、动态光散射方法研究了这些级分在氯仿中的溶液性质,获得标度关

系、比值、特征分子参数,如 l_p 、 C_∞ 等,标度关系为: $\langle R_g \rangle$ (nm) = $4.95 \times 10^{-2} M_w^{0.52}$ (poly(BCPOBDA/DMMDA)), $\langle R_g \rangle$ (nm) = $1.25 \times 10^{-2} M_w^{0.66}$ (poly(ODPA/DMMDA))(图 9),采用蠕虫状链模型计算得到它们的 Flory 特征比 C_∞ 分别约为 20 和 31。上述研究表明,这两种 PI 在溶液中均采取无规线团构象,分子链具有良好的柔性,且醚键数目越多,柔性越好,构象越蜷曲, poly(ODPA/DMMDA)链在氯仿中具有更伸展的构象。

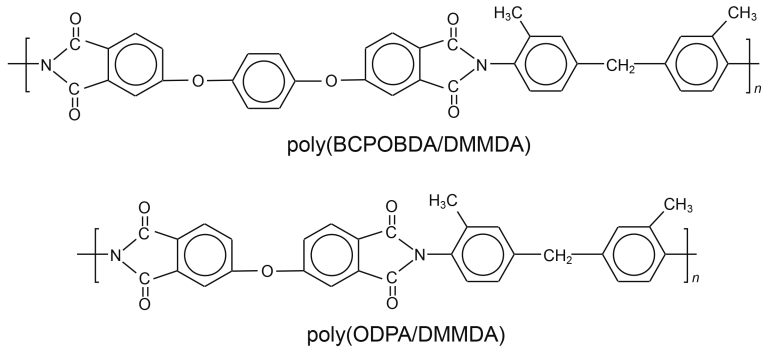


图 8 两种含醚键柔性连接基的可溶性聚酰亚胺 poly(BCPOBDA/DMMDA) 和 poly(ODPA/DMMDA)

Figure 8 Two soluble polyimides containing ether bonds poly(BCPOBDA/DMMDA) and poly(ODPA/DMMDA)

3.6 可溶性 PI 在混合溶剂中的链构象及柔顺性

Schmitz 和 Ballauff^[51] 在全芳香酰亚胺分子主链引入大体积侧基,即十二烷基取代基,试图构筑一种呈现刚性棒状构象的聚酰亚胺分子,如图 10 所示。这种聚酰亚胺的主链酰亚胺环具有一定的极性,而大量的烷基侧基是非极性的,因此,选用极性溶剂和非极性溶剂的混合体系,即等体积的氯仿和环己烷,来溶解这个样品以防止聚集现象出现。他们采用膜渗透、光散射、稀溶液黏度法及 SEC 与紫外检测器联用的方法,对混合溶剂体系中的溶液性质进行较为系统的研究,并用蠕虫状链模型估算其持续长度。得到的 MHKS 指数 $\alpha=1.11$,超出无规线团的理论上限 0.8,说明这个样品的分子链构象非常伸展,但并不是棒状的分子,因为从蠕虫状链模型计算出的持续长度 l_p (Kuhn 链长 l_k 的一半)约为 6~6.5 nm,分子链的直径也只有 1.2 nm,说明这个聚酰亚胺样品仍然保持了一定的局部柔性,可能是由于分子链中单键连接的环状结构间的二面角并不是唯一不变的,而是可以在一定的角度范围内振荡,给分子链带来一定的柔性。这说明即使是全芳香型的聚酰

亚胺而且带有大体积侧基,也不可能呈现完全刚性的棒状构象。

3.7 可溶性 PI 在 DMF 中链构象及刚柔性的温度依赖性

高分子链在溶液中的形态结构,不仅与其自身的化学结构有关,而且与溶剂、温度等外在环境因素有着非常密切的关系。研究温度对高分子链构象及其刚柔性的影响,对于了解高分子链内旋转异构体的能量关系有着重要意义。在 30~50 ℃ 的温度范围内,我们采用 SEC 与三检测器(RI、LS、VIS)联用系统研究两种加盐(0.1 mol/L LiBr, 3.1 mmol/L TBAB)的 DMF 流动相中两个异构化 PI 样品(ISO33、ISO22)分子链的构象及刚柔性的温度依赖性^[45]。如图 11 所示,在 30~50 ℃ 的温度范围内,三个检测器检测到的谱图都是对称分布的单峰,而且不同温度下的谱图相互交叠,普适校准曲线在很宽的保留时间范围内呈现很好的线性关系,说明在不同温度条件下两个 PI 样品完全按照尺寸排除机理得到分离。两个异构化 PI 样品在 0.1 mol/L LiBr 和 3.1 mmol/L TBAB 的 DMF 中的不同温度下的 α 、 ν 值列于表 6,可以看出,两个样品在不同温度下的 α 值和 ν 值均落在

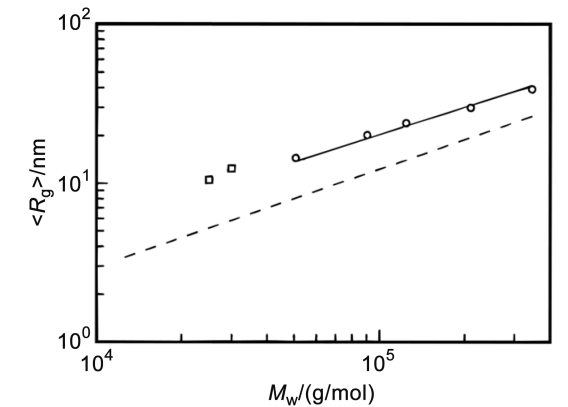


图 9 Poly(BCPOBDA/DMMDA) (○) 和 poly(ODPA/DMMDA) (□) 的 $\langle R_g \rangle_z$ 与 M_w 的双对数图, 其中的实线分别是 $\langle R_g \rangle_z$ (nm) = $4.95 \times 10^{-2} M_w^{0.52}$ 和 $\langle R_g \rangle_z$ (nm) = $1.25 \times 10^{-2} M_w^{0.66}$ 的最小二乘拟合曲线。为了进行比较, 还绘制了聚苯乙烯在甲苯中的 $\langle R_g \rangle$ 对 M_w 的依赖关系(虚线)^[50]。(1996 American Chemical Society 版权许可)

Figure 9 Double-logarithmic plot of $\langle R_g \rangle_z$ versus M_w for poly(BCPOBDA/DMMDA) (○) and poly(ODPA/DMMDA) (□), where the solid lines represent the least-squares fitting of $\langle R_g \rangle_z$ (nm) = $4.95 \times 10^{-2} M_w^{0.52}$ and $\langle R_g \rangle_z$ (nm) = $1.25 \times 10^{-2} M_w^{0.66}$, respectively. For comparison, the M_w dependence of $\langle R_g \rangle$ for polystyrene in toluene is also plotted (dashed line). (Reprinted with permission from Ref. [50]; Copyright 1996 American Chemical Society)

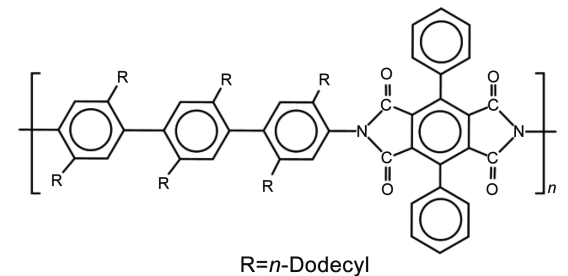


图 10 基于二氨基三联苯和 3,6-二苯基均苯四甲酸二酐的聚酰亚胺

Figure 10 Polyimides based on *p*-terphenylene diamine and 3,6-diphenylpyromellitic dianhydride units

无规线团构象的范围内, 两个 PI 分子链表现出线性柔性链的特征。在相同温度下, ISO33 的 α 值比 ISO22 的稍高, 说明前者的无规线团构象比后者更伸展。当温度由 35 °C 升高到 50 °C 时, ISO33 的 α 值和 ν 值没有规律性变化, 没有体现出明显的温度依赖性; 在 3.1 mmol/L TBAB/DMF 中,

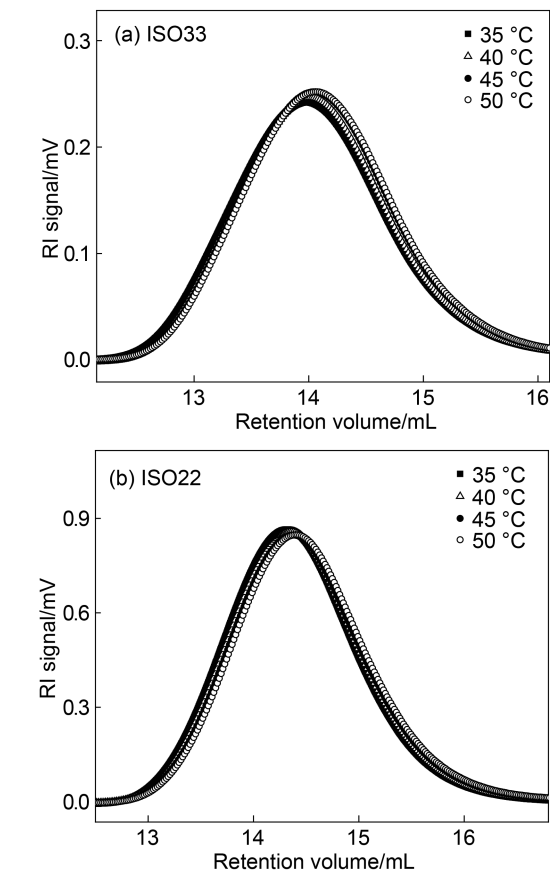


图 11 ISO33 (a) 和 ISO22 (b) 在含有 3.1 mmol/L TBAB 的 DMF 中 30~50 °C 下的 SEC 淋洗曲线^[45] (2013 Springer Nature 版权许可)

Figure 11 Elution profiles for ISO33 (a) and ISO22 (b) in DMF with 3.1 mmol/L TBAB at 30–50 °C (Reprinted with permission from Ref. [45]; Copyright 2013 Springer Nature)

随温度升高 ISO22 的 α 值从 0.65 ± 0.02 缓慢升高到 0.68 ± 0.02 , 但 ν 值没有变化, 说明 ISO22 的线团虽然随着温度升高而变得更为伸展, 但是伸展程度变化很小。

利用蠕虫状链模型描述两个 PI 样品在 0.1 mol/L LiBr 的 DMF 体系中 30~50 °C 温度范围内的行为, 得到它们的持续长度 l_p (见表 6)。ISO33 的 l_p 值在 3.58 ± 0.08 nm 之间, 在实验误差允许的范围波动, 说明在此流动相体系中 ISO33 的分子链的局部刚性不随温度的变化而改变。当温度从 30 °C 升高到 50 °C 时, ISO22 的持续长度 l_p 值由 2.90 nm 逐步缓慢降低到 2.70 nm, 说明分子链的局部刚性略有降低, 柔性略有升高。可能是温度逐渐升高的过程中, 分子链的活动能力增强, 非共平面结构间的扭转能力增强, 使一些

表 6 ISO33 和 ISO22 样品在 0.1 mol/L LiBr 或 3.1 mmol/L TBAB 的 DMF 中不同温度测得的构象参数^[45]

Table 6 Parameters related to conformation for ISO33 and ISO22 in DMF with 0.1 mol/L LiBr or 3.1 mmol/L TBAB at different temperatures^[45]

Sample	T (℃)	0.1 mol/L LiBr/DMF			3.1 mmol/L TBAB/DMF		
		α	ν	l_p (nm)	α	ν	l_p (nm)
ISO33	30	0.67±0.02	0.54±0.01	3.55	—	—	—
	35	0.67±0.02	0.54±0.01	3.50	0.69±0.01	0.55±0.01	3.5
	40	0.68±0.01	0.55±0.01	3.60	0.67±0.02	0.55±0.01	3.73
	45	0.68±0.01	0.54±0.01	3.57	0.66±0.02	0.55±0.02	3.61
	50	0.67±0.01	0.57±0.01	3.66	0.67±0.02	0.55±0.01	3.47
ISO22	30	0.63±0.02	0.55±0.01	2.90	—	—	—
	35	0.65±0.02	0.54±0.01	2.81	0.65±0.02	0.55±0.01	2.62
	40	0.64±0.02	0.56±0.01	2.80	0.66±0.02	0.56±0.01	2.91
	45	0.65±0.02	0.55±0.01	2.78	0.67±0.02	0.56±0.01	2.94
	50	0.66±0.02	0.53±0.01	2.70	0.68±0.02	0.55±0.01	3.17

较低温度无法实现的构象可以实现。在相同温度,ISO33 的 l_p 值比 ISO22 的高,说明前者的分子链的局部刚性比后者的强。表 6 也列出在 3.1 mmol/L TBAB 的 DMF 体系不同温度下两个样品的持续长度 l_p 数据,在研究的温度范围内,两个异构化 PI 的持续长度 l_p 值在 2.62~3.73 nm 之间,说明在这一流动相体系中,两个 PI 分子链也表现出整个分子链具有很好的柔性,局部具有一定的刚性这一特征。在 35~50 ℃ 之间, l_p 值无规律波动说明分子链的局部刚性在此温度区间内没有变化。在相同温度,ISO33 的 l_p 值比 ISO22 的大,说明在该流动相体系中 ISO33 的分子链的局部刚性仍然比 ISO22 的大,这与 0.1 mol/L LiBr 的 DMF 体系中的结果一致。

4 结论与展望

本文从高分子溶液性质出发,首先介绍高分子溶液中相关参数及其测定方法,然后归纳总结近些年前人和本课题组在可溶性聚酰亚胺溶液性质方面的研究进展,主要采用尺寸排除色谱与多检测器联用、静态/动态激光光散射、稀溶液黏度法等系统地研究了几种可溶性聚酰亚胺在不同溶剂中的链构象和刚柔性。利用 SEC 测试时,流动相中需要加盐,如 LiBr、TBAB 等,以消除吸附等引起的非尺寸排除效应,我们采用的流动相组成为 0.1 mol/L LiBr/DMF、3.1 mmol/L TBAB/DMF、3.1 mmol/L TBAB/THF。这些可溶性聚酰亚胺分子链在溶液中基本呈现无规线团的构

象,个别带长链侧基的聚酰亚胺呈现非常伸展的链构象,但还不是刚性棒状构象。通过研究温度(30~50 ℃)对两种异构化 PI(ISO33 和 ISO22)分子链在 DMF 中的链构象和刚柔性的影响,发现两种分子链均采用无规线团构象,表现出线形柔性链的特征,其中 ISO33 的构象比 ISO22 更伸展。根据蠕虫状链模型计算出的两个异构化 PI 样品的持续长度 l_p 值在 2.62~3.98 nm,表现出局部刚性的特征。分子链刚性稍弱的 ISO22 对温度等周围环境的变化比 ISO33 更敏感。根据本文介绍的一系列研究结果,可以对一些可溶性聚酰亚胺溶液性质有较为系统性的认识。聚酰亚胺制备的薄膜、纤维、泡沫等材料广泛应用于许多高新技术领域,但可溶性聚酰亚胺研究的绝大部分工作还停留在稀溶液方面,而聚酰亚胺涂膜、纺丝等加工过程都与浓溶液相关,因此,有必要对宽浓度区间的聚酰亚胺溶液进行较深入的研究。因而,未来开展对可溶性聚酰亚胺的溶液性质及其在溶液中的形态结构研究,一方面对这一重要的高性能材料在成型加工及工业应用中存在的一些问题具有重要的指导意义;另一方面,关于分子链刚柔性本质和对浓溶液性质的探索必将丰富和充实高分子溶液领域的基础研究,具有重要的科学价值。

参考文献:

[1] 丁孟贤. 聚酰亚胺: 化学、结构与性能的关系及材料. 北京: 科学出版社, 2006.

[2] Miwa, T.; Numata, S. Polyimides: Materials,

- Chemistry and Characterization. Amsterdam: Elsevier, **1989**.
- [3] Landis, A.; Lau, K. 8-High-performance polyimides and related thermoset polymers: past and present development, and future research directions. In: Handbook of Thermoset Plastics. Second Edition. Westwood, NJ: William Andrew Publishing, **1999**, 302-467.
- [4] Wallach, M. L. Aromatic poly(amic acids): fundamental structural studies. *J. Polym. Sci., Part A-2*, **1967**, 5(4), 653-662.
- [5] Wallach, M. L. Polyimide solution properties. *J. Polym. Sci. A-2 Polym. Phys.*, **1969**, 7(12), 1995-2004.
- [6] Reimschuessel, H. K.; Roldan, L. G.; Sibilía, J. P. Structure of a novel polyimide. *J. Polym. Sci. Part A 2 Polym. Phys.*, **1968**, 6, 559-574.
- [7] Swanson, S. A.; Cotts, P. M.; Siemens, R.; Kim, S. H. Synthesis and solution properties of poly *N, N'*-(*p*-phenylene)-3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic acid diamide. *Macromolecules*, **1991**, 24(6), 1352-1357.
- [8] Walker, C. C. High performance size exclusion chromatography of polyamic acid. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **1988**, 26(6), 1649-1657.
- [9] Cotts, P. M. Polyelectrolyte effects in low-angle light-scattering from solutions of polyamic acid in organic-solvents. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **1986**, 24, 923-930.
- [10] Cotts, P.; Volksen, W. Solution characterization of polyamic acids and polyimides. *ACS Symp. Ser.*, **1984**, 242, 227-237.
- [11] Kim, S.; Cotts, P. M.; Volksen, W. Online measurement of the rms radius of gyration and molecular-weight of polyimide precursor fractions eluting from a size-exclusion chromatograph. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **1992**, 30, 177-183.
- [12] Cotts, P.; Volksen, W.; Ferline, S. Equilibration of mixtures of polyamic acids studied using size-exclusion chromatography and light scattering. *J. Polym. Sci. B*, **1992**, 30, 373-379.
- [13] Ardashnikov, A. Y.; Kardash, I. Y.; Pravednikov, A. N. The nature of the equilibrium in the reaction of aromatic anhydrides with aromatic amines and its role in synthesis of polyimides. *Polym. Sci. U.S.S.R.*, **1971**, 13(8), 2092-2100.
- [14] Kim, S. H.; Cotts, P. M. Light scattering and size exclusion chromatography of semi-flexible polyimide precursors. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **1991**, 29(1), 109-117.
- [15] 何平笙. 新编高聚物的结构与性能. 北京: 科学出版社, **2009**.
- [16] Bohdanecky, M.; Kovar, J. Viscosity of Polymer Solutions. Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, **1982**.
- [17] Elias, H. An Introduction to Polymer Science. Weinheim: Wiley-VCH, **1997**.
- [18] Burchard, W. Solution properties of branched macromolecules. *Adv. Polym. Sci.*, **1999**, 143, 113-194.
- [19] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理. 修订版. 上海: 复旦大学出版社, **1990**.
- [20] 吴奇, 高均. 现代激光光散射——一种研究高分子和胶体的有力工具. In: 何白天, 胡汉杰. 海外高分子科学的新进展. 北京: 化学工业出版社, **1997**, 100-120.
- [21] Morawetz, H. Macromolecules in Solution. New York: Interscience Publishers, **1965**.
- [22] Schärfl, W. Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, **2007**.
- [23] Huggins, M. L. The viscosity of dilute solutions of long-chain molecules. IV. Dependence on concentration. *J. Am. Chem. Soc.*, **1942**, 64(11), 2716-2718.
- [24] Kraemer, E. O. Molecular weights of celluloses and cellulose derivatives. *Ind. Eng. Chem.*, **1938**, 30(10), 1200-1203.
- [25] 程谔时. 黏度数据的外推和从一个浓度的溶液黏度计算特性黏数. 高分子通讯, **1960**, (3), 159-163.
- [26] 施良和. 凝胶色谱法. 北京: 科学出版社, **1980**.
- [27] Striegel, A. M.; Yau, W. W.; Kirkland, J. J.; Bly, D. D. Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography. Hoboken: Wiley, **2009**.
- [28] Podzimek, Š. Light Scattering, Size Exclusion Chromatography and Asymmetric Flow Field Flow Fractionation: Powerful Tools for the Characterization of Polymers, Proteins and Nanoparticles. Hoboken: Wiley, **2015**.
- [29] 刘巍, 刘勇刚, 姬相玲. 体积排除色谱技术在高分子表征中的应用. 高分子学报, **2021**, 52(9), 1221-1244.
- [30] 丁孟贤. 聚酰亚胺: 单体合成、聚合方法及材料制备. 北京: 科学出版社, **2011**.
- [31] 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.
- [32] Ding, Y. C. ; Hou, H. Q. ; Zhao, Y. ; Zhu, Z. T. ; Fong, H. Electrospun polyimide nanofibers and their applications. *Prog. Polym. Sci.*, **2016**, 61, 67-103.
- [33] Ding, M. X. Isomeric polyimides. *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, 32(6), 623-668.
- [34] Konáš, M. ; Moy, T. M. ; Rogers, M. E. ; Shultz, A. R. ; Ward, T. C. ; McGrath, J. E. Molecular weight characterization of soluble high performance polyimides. 1. Polymer-solvent-stationary phase interactions in size exclusion chromatography. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **1995**, 33(10), 1429-1439.
- [35] Konáš, M. ; Moy, T. M. ; Rogers, M. E. ; Shultz, A. R. ; Ward, T. C. ; McGrath, J. E. Molecular weight characterization of soluble high performance polyimides. 2. Validity of universal SEC calibration and absolute molecular weight calculation. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, **1995**, 33(10), 1441-1448.
- [36] Liu, G. H. ; Qiu, X. P. ; Bo, S. Q. ; Ji, X. L. Chain conformation and local rigidity of isomerized polyimides in dimethyl formamide by size exclusion chromatography coupled with multi-detectors. *Chromatographia*, **2012**, 75(1), 7-15.
- [37] Kratky, O. ; Porod, G. Röntgenuntersuchung gelöster fadenmoleküle. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1949**, 68(12), 1106-1122.
- [38] Bohdanecky, M. New method for estimating the parameters of the wormlike chain model from the intrinsic viscosity of stiff-chain polymers. *Macromolecules*, **1983**, 16(9), 1483-1492.
- [39] Yamakawa, H. ; Fujii, M. Translational friction coefficient of wormlike chains. *Macromolecules*, **1973**, 6(3), 407-415.
- [40] Yamakawa, H. ; Fujii, M. Intrinsic viscosity of wormlike chains. Determination of the shift factor. *Macromolecules*, **1974**, 7(1), 128-135.
- [41] Yamakawa, H. ; Yoshizaki, T. Transport coefficients of helical wormlike chains. 3. Intrinsic viscosity. *Macromolecules*, **1980**, 13(3), 633-643.
- [42] Kamide, K. ; Saito, M. Cellulose and cellulose derivatives: recent advances in physical chemistry. *Adv. Polym. Sci.*, **1987**, 83, 1-56.
- [43] 徐种德, Maysj, J. W. 高分子链的柔性及其与结构的关系. *功能高分子学报*, **1990**, 1, 13-21.
- [44] 徐种德, Maysj, J. W. 高分子链的柔性及其与结构的关系. *功能高分子学报*, **1990**, 2, 81-96.
- [45] Liu, G. H. ; Qiu, X. P. ; Siddiq, M. ; Bo, S. Q. ; Ji, X. L. Temperature dependence of chain conformation and local rigidity of isomerized polyimides in dimethyl formamide. *Chem. Res. Chinese U.*, **2013**, 29(5), 1022-1028.
- [46] Savitski, E. P. ; Li, F. M. ; Lin, S. H. ; McCreight, K. W. ; Wu, W. ; Hsieh, E. ; Rapold, R. F. ; Leland, M. E. ; McIntyre, D. M. ; Harris, F. W. ; Cheng, S. Z. D. ; Kwan, S. C. M. ; Wu, C. Investigation of the solution behavior of organosoluble aromatic polyimides. *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **1997**, 4(2), 153-172.
- [47] Kwan, S. C. M. ; Wu, C. ; Li, F. M. ; Harris, F. W. ; Cheng, S. Z. D. Laser light-scattering studies of soluble high performance fluorine-containing polyimides. *Polym. Eng. Sci.*, **1999**, 39(3), 586-593.
- [48] Ward, I. High performance polymers and composites: encyclopedia report series. *Polymer*, **1992**, 33, 3317.
- [49] Liu, G. H. ; Qiu, X. P. ; Bo, S. Q. ; Ji, X. L. Chain conformation and local rigidity of soluble polyimides (II): Isomerized polyimides in THF. *Chem. Res. Chinese U.*, **2012**, 28(2), 329-333.
- [50] Siddiq, M. ; Hu, H. Z. ; Ding, M. ; Li, B. Z. ; Wu, C. Laser light scattering studies of soluble high-performance polyimides: solution properties and molar mass distributions. *Macromolecules*, **1996**, 29(23), 7426-7431.
- [51] Schmitz, L. ; Ballauff, M. Characterization of a stiff-chain polyimide in solution. *Polymer*, **1995**, 36(4), 879-882.