

可溶性含氟聚酰亚胺薄膜的合成及性能研究

马银萍, 吴 限*, 马 诚, 宁文超, 伊广大

(辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁 抚顺 113005)

摘要:为改善聚酰亚胺的溶解性并保持其热机械性能和力学性能,研究通过三元共聚对分子链结构进行调控。以二胺 2,2-双[4-(4-氨基苯氧基苯)]六氟丙烷(HFBAPP)为基础,系统改变刚性二酐 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)与含大体积三氟甲基的二酐 4,4'-(六氟异丙基)二酐酐(6FDA)的摩尔比(10:0~0:10),采用热亚胺化法制备了6种聚酰亚胺薄膜(PI-1至PI-6)。结果表明,6FDA的引入使分子链间距从5.46 Å增大至5.89 Å,显著提升溶解性,使部分薄膜在N-甲基吡咯烷酮(NMP)等溶剂中室温可溶;材料热稳定性良好,玻璃化转变温度从247℃升至262℃,5%失重温度从432℃提高至521℃;PI-4样品力学性能最优,拉伸强度达100.65 MPa,模量为4316.33 MPa。结果表明,BTDA与6FDA的协同共聚可有效调控链堆砌结构,在保障热机械性能和力学性能的同时显著改善聚酰亚胺薄膜的溶解性。

关键词:聚酰亚胺;三氟甲基;热亚胺化;可溶性;三元共聚

中图分类号:TQ323.7

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)10-0132-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.10.023

Synthesis and properties of soluble fluorinated polyimide films

MA Yin-ping, WU Xian*, MA Cheng, NING Wen-chao, YI Guang-da

(School of Petroleum and Chemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113005, China)

Abstract: This study aimed to enhance the solubility of polyimide (PI) while preserving its thermomechanical and mechanical properties through molecular chain structure regulation via ternary copolymerization. Using the diamine monomer 2,2-bis[4-(4-aminophenoxyphenyl)] hexafluoropropane (HFBAPP) as the base, a series of six polyimide films (designated PI-1 to PI-6) were prepared by thermal imidization, systematically varying the molar ratio of the rigid dianhydride 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride (BTDA) to the bulky trifluoromethyl-containing dianhydride 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA) from 10:0 to 0:10. Results indicated that the incorporation of 6FDA systematically increased the interchain spacing from 5.46 Å to 5.89 Å, significantly improving solubility. Consequently, the films transitioned from being insoluble to becoming soluble at room temperature in solvents such as N-methyl-2-pyrrolidone (NMP). All materials maintained excellent thermal stability, with the glass transition temperature (T_g) increasing from 247℃ to 262℃ and the temperature for 5% weight loss ($T_{5\%}$) rising from 432℃ to 521℃. The PI-4 sample exhibited optimal mechanical performance, achieving a tensile strength of 100.65 MPa and a modulus of 4316.33 MPa. The findings demonstrate that synergistic copolymerization of BTDA and 6FDA effectively tunes the chain packing structure, significantly enhancing the solubility of the polyimide films while ensuring robust thermomechanical and mechanical properties.

Key words: polyimide; trifluoromethyl; thermal imidization; solubility; ternary copolymerization

聚酰亚胺(PI)作为一类高性能聚合物材料,因其卓越的热稳定性、优异的机械性能及突出的化学稳定性,在航空航天、微电子、柔性显示等尖端技术领域发挥着不可替代的作用^[1-3]。然而,其主链的刚性结构和强烈的分子间相互作用,导致传统聚酰亚胺熔融温度高、溶解性差,难以采用旋涂、喷墨打印等低成本溶液加工技术,这极大地限制了其在更广阔领域的应用潜力^[4-6]。因此,如何在保持聚酰

亚胺固有优异性能的前提下,显著改善其溶解性与加工性,已成为高分子材料科学领域的一个重要研究课题。

分子结构设计被认为是解决上述难题的关键策略之一^[7]。通过在主链中引入具有空间位阻效应或能降低分子间作用的基团,以破坏链段的紧密堆砌,是增强聚合物溶解性的有效途径^[8-9]。其中,六氟异丙基 $[-C(CF_3)_2-]$,因其庞大的体积和极低

收稿日期:2025-12-19;修回日期:2026-07-22

基金项目:辽宁省教育厅基础科研项目(LJ212410148038);辽宁省科技厅博士启动项目(2025-BS-0419)

作者简介:马银萍(2001-),女,硕士生,mypp663537@163.com;吴限(1985-),男,博士,讲师,研究方向为纳米材料合成与表征,通讯联系人, Wuxianlnpu@163.com。

性的 C—F 键,能够有效增大分子链间距、降低内聚能密度,从而备受关注^[10-11]。例如,以 4,4'-(六氟异丙烯)二酞酸酐(6FDA)作为二酐单体合成的聚酰亚胺,通常表现出良好的溶解性,同时其刚性结构有助于维持材料的热稳定性。近期,研究者们通过共聚、引入非共平面结构单元等多种方法对聚酰亚胺进行改性,在平衡溶解性与性能方面取得了显著进展^[12-14]。尽管如此,如何在系统调控分子链结构以改善溶解性的同时,确保材料具备足够的热稳定性和机械强度,仍是一个具有挑战性的研究方向。

基于此,本研究旨在通过三元共聚策略,实现对聚酰亚胺聚集态结构的调控与性能优化。实验以 2,2-双[4-(4-氨基苯氧基苯)]六氟丙烷(HFBAPP)为二胺单体,系统改变刚性平面结构单体 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)与含氟单体 6FDA 的摩尔配比,采用热亚胺化法制备了一系列聚酰亚胺薄膜。研究工作重点在于阐明 BTDA 的刚性平面与 6FDA 的大体积侧基之间的协同作用,并详细考察了不同单体配比对薄膜的链堆砌结构、热稳定性、力学性能及溶解性的影响规律。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA,99%)购自上海麦克林生化试剂有限公司;4,4'-(六氟异丙烯)二酞酸酐(6FDA,99%)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;2,2-双[4-(4-氨基苯氧基苯)]六氟丙烷(HFBAPP,97%)购自山东科源生化有限公司;*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)购自天津市大茂化学试剂合伙企业(分析纯)。

1.2 测试与表征

采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,TP-FTIR 型,美国 Perkin-Elmer 公司)对聚酰亚胺薄膜进行测试;采用 X 射线多晶粉末衍射仪(XRD,D8Advance 型,德国布鲁克公司)对聚酰亚胺薄膜进行表征,以 Cu 靶 K α 为射线源($\lambda=0.154\text{ nm}$),扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$,扫描范围 $5\sim90^\circ$;采用热重分析仪(TGA,SDTQ600 型,美国 TA 仪器公司)对聚酰亚胺热稳定性进行测试, N_2 环境下,升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,温度范围为室温至 800°C ;采用差示扫描量热仪(DSC,DSC GA20 型,美国 TA 仪器公司)对膜的热性质进行表征,在 N_2 保护条件下,设定保持 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率,从 40°C 升温至 400°C ,再

降至 40°C ,最后再升温至 400°C 进行测试;数显千分尺(温州韦度电子有限公司,中国)刻度值为 0.001 mm 。

1.3 PI 薄膜的制备

1.3.1 聚酰亚胺薄膜 PI(BTDA/HFBAPP/6FDA)合成

实验中设计了 6 种 BTDA 和 6FDA 单体物质的量配比不同的聚酰亚胺,具体药品比例如表 1 所示。首先对原料 BTDA、6FDA、HFBAPP 进行真空干燥 3~5 h。称取二胺单体 HFBAPP,加入部分 NMP,让 HFBAPP 充分溶解,将所需二酐 BTDA 和 6FDA 按比例称量后加入锥形瓶,加入 NMP 总量使质量分数达到 12%,经过 12 h 的反应得到黏稠状均相透明的黄色 BTDA/HFBAPP/6FDA 聚酰胺酸(PAA)溶液。

将得到的 BTDA/HFBAPP/6FDA 聚酰胺酸溶液均匀缓慢地涂在干净的玻璃板上,并放入烘箱中缓慢升温至 250°C 进行热亚胺化,待烘箱温度降到室温后将其取出,并浸泡于水中脱膜,所得薄膜擦干后于 100°C 下真空烘干至恒重,即可得黄色 PI(BTDA/HFBAPP/6FDA)固体薄膜。所得薄膜编号为 PI-1~PI-6 见表 1,主要合成过程及产品结构见图 1。

表 1 BTDA/HFBAPP/6FDA 型聚酰亚胺单体物质的量配比

聚酰亚胺薄膜编号	BTDA/mol	6FDA/mol	HFBAPP/mol
PI-1	10	0	10
PI-2	8	2	10
PI-3	6	4	10
PI-4	4	6	10
PI-5	2	8	10
PI-6	0	10	10

1.3.2 聚酰亚胺薄膜亚胺化条件探究

本研究采用红外光谱半定量分析法对不同温度下制备的 BTDA/HFBAPP/6FDA 型聚酰亚胺薄膜的亚胺化程度进行了评估^[15]。通过内标法定量,排除膜厚差异等因素的干扰,能够准确反映不同温度条件下合成的聚酰亚胺的环化程度^[16]。将聚酰胺酸溶液涂覆于玻璃板后,分别在 60°C 、 90°C 、 120°C 、 150°C 、 180°C 和 200°C 下进行缓慢升温至目标温度后恒温干燥,得到编号为 PI-60、PI-90、PI-120、PI-150、PI-180、PI-200 的 6 种黄色薄膜。为分析其亚胺化程度,选取 $1\,500\text{ cm}^{-1}$ 处的芳环骨架振动作为内标

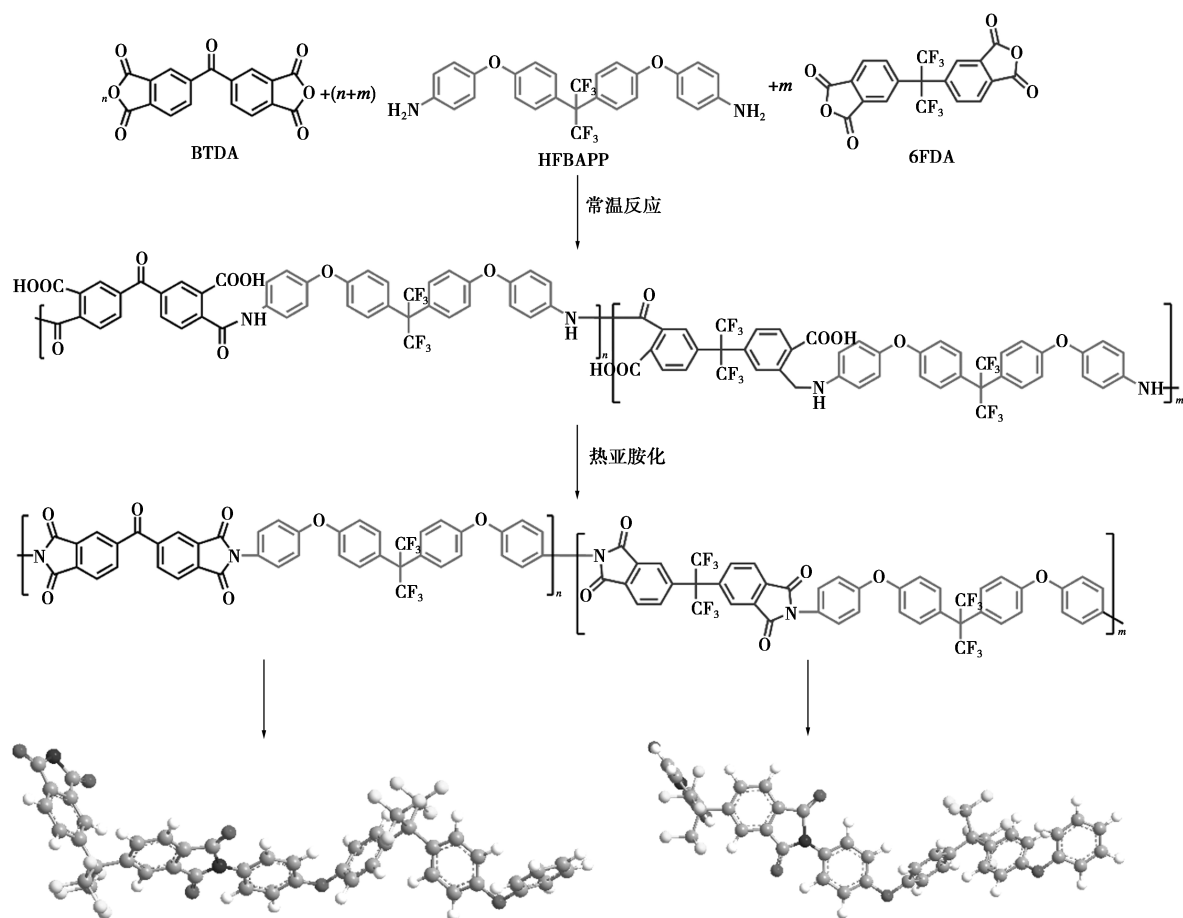


图 1 BTDA/HFBAPP/6FDA 型聚酰亚胺薄膜合成路线图

峰,因其在亚胺化过程中结构稳定;同时以 $1\,380\text{ cm}^{-1}$ 处酰亚胺环的 C—N—C 伸缩振动为特征吸收峰,该峰位置特征性强,不易与其他谱峰重叠^[17-18]。亚胺化程度通过公式(1)计算。

$$D_I = (A_{1380}/A_{1500})_T / (A_{1380}/A_{1500})_{T=250} \quad (1)$$

式中, D_I 为亚胺化程度,%; A 为吸收峰的吸光度, A 下标数字为波数; $1\,380\text{ cm}^{-1}$ 为 C—N—C 吸收峰, $1\,500\text{ cm}^{-1}$ 为苯环吸收峰; $(A_{1380}/A_{1500})_T$ 为 C—N—C 吸收峰的强度与苯环吸收峰强度的比值; $(A_{1380}/A_{1500})_{T=250}$ 为完全亚胺化时上述两吸收峰的比值,认为热亚胺化 250°C 时酰亚胺化完全,即酰亚胺化程度为 100%。

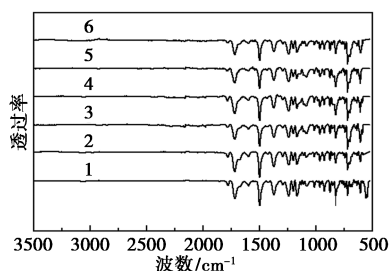
2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 2(a) 为程序化升温至 250°C 所得 6 种聚酰亚胺薄膜的红外光谱图。在 $1\,780\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,720\text{ cm}^{-1}$ 处观察到属于酰亚胺环中 C=O 的不对称与对称伸缩振动形成的耦合双峰;同时在 $1\,380\text{ cm}^{-1}$ 处观察到酰亚胺环中 C—N 键的伸缩振动峰, 720 cm^{-1} 处观

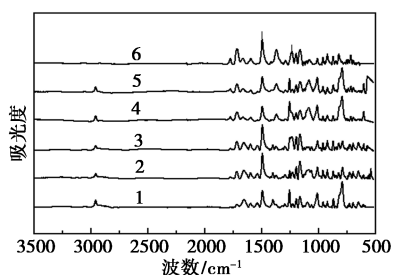
察到酰亚胺环的面内弯曲振动峰,表明聚酰亚胺结构形成^[19-20]。此外,在 $1\,200$ 、 $1\,240\text{ cm}^{-1}$, 分别对应于 $-\text{CF}_3$ 基团的不对称伸缩振动和对称伸缩振动^[21]。另一方面,谱图中未观察到位于约 $1\,710$ 、 $1\,650\text{ cm}^{-1}$ 以及 $3\,000 \sim 3\,500\text{ cm}^{-1}$ 宽峰等聚酰胺酸前驱体的特征吸收信号^[22]。说明经过热亚胺化处理后, PAA 已完全转化为 PI, 且产物中无显著未反应前驱体残留。

图 2(b) 为 PI-1 聚酰胺酸在不同温度下亚胺化得到的薄膜红外光谱图,实验数据显示,在 60°C 条件下未观察到酰亚胺特征吸收峰,说明此时尚未发生明显亚胺化反应;随着温度升高,亚胺化程度逐渐增加, 90 、 120 、 150°C 和 180°C 时对应的亚胺化程度分别为 21.39%、29.01%、92.52%、和 94.75%; 200°C 时,图 2(b) 中未观察到聚酰胺酸前驱体的特征吸收信号,说明经过热亚胺化处理后,酰亚胺特征峰强度趋于稳定,表明聚酰胺酸已完全亚胺化。该结果清晰反映出热亚胺化过程具有显著的温度依赖性,亚胺化反应主要发生在 150°C 以上,并在 200°C 左右趋于完全。



1—PI-1; 2—PI-2; 3—PI-3; 4—PI-4; 5—PI-5; 6—PI-6

(a) 6 种聚酰亚胺薄膜红外光谱图



1—60℃; 2—90℃; 3—120℃; 4—150℃; 5—180℃; 6—200℃

(b) PI-1 在不同温度下亚胺化的红外光谱图

图 2 BTDA/HFBAPP/6FDA 型聚酰亚胺薄膜
红外光谱图

2.2 XRD 分析

图 3 为 6 种 PI 薄膜的 XRD 图。由图 3 可知,所有样品的 XRD 图谱在 $15 \sim 17^\circ$ 的衍射角 (2θ) 范围内均显示出一个宽的弥散衍射峰,这表明,这一系列聚酰亚胺薄膜为无定形聚合物^[23]。然而,在 PI-1、PI-2 和 PI-3 的曲线上可以观察到相对尖锐的衍射峰叠加在宽峰之上,暗示其内部存在一定程度的有序链堆砌,但这种有序性随着 6FDA 含量的增加 (PI-4 至 PI-6) 而完全消失,曲线变得更加平坦,说明含氟单体的引入在增大链间距的同时,进一步破坏了分子链间的规整性,从而增强了材料的无定形特性。

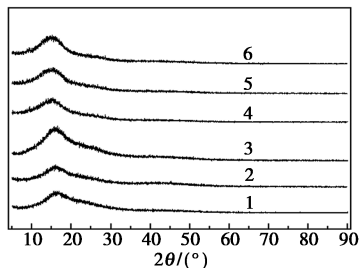
1—PI-1, $d=5.46 \text{ \AA}$; 2—PI-2, $d=5.51 \text{ \AA}$; 3—PI-3, $d=5.59 \text{ \AA}$;
4—PI-4, $d=5.72 \text{ \AA}$; 5—PI-5, $d=5.83 \text{ \AA}$; 6—PI-6, $d=5.89 \text{ \AA}$ 图 3 BTDA/HFBAPP/6FDA 型聚酰亚胺
薄膜 XRD 图

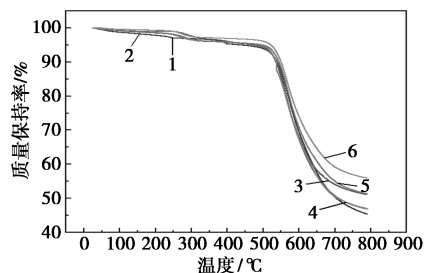
图 3 中聚酰亚胺分子链间距 (d) 数据表明,随着刚性单体 BTDA 逐渐被含氟大体积侧链的单体 6FDA 替代, d 逐渐增大,由 PI-1 的 $5.46 \text{ \AA}$ 增加到

PI-6 的 $5.89 \text{ \AA}$,这主要由于 6FDA 中的六氟异丙基 $[-C(CF_3)_2-]$ 产生的强空间位阻效应,有效增大了聚合物的分子链间距,阻碍其紧密堆砌,导致聚合物的 d 随其含量增加而系统性扩大^[24-25]。

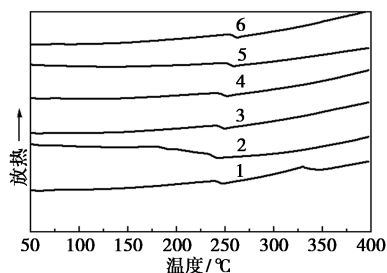
2.3 热稳定性分析

图 4 为 6 种 PI 薄膜的 TG、DSC 曲线,具体的热力学数据如表 2 所示。表 2 数据表明,最大分解速率时温度 ($T_{\max}$) 随 6FDA 含量的增加而线性降低,从 PI-1 的 571°C 逐渐降至 PI-6 的 561°C 。这是由于 6FDA 分子中 $-C(CF_3)_2-$ 基团的增多,其 C—C 键能相对较低,在极高温下成为热分解的弱点,从而导致最大分解速率对应的温度向低温区轻微偏移;在热稳定性方面,代表材料显著分解阈值的质量损失 5% 时的温度 ($T_{5\%}$) 随着 6FDA 的引入, $T_{5\%}$ 从 432°C 显著升高至 521°C ,这表明引入 6FDA 能有效提高材料抵抗初始热分解的能力。

DSC 曲线测得的玻璃化转变温度 (T_g) 见图 4 (b) 和表 2。数据表明,随着刚性平面结构更强的 BTDA 含量减少,PI-1 到 PI-2 的 T_g 略有下降,从 247°C 下降到 242°C ,此时影响 T_g 的主要因素是分子链间距,链的堆积紧密程度减小 (XRD 数据显示 PI-1 至 PI-6 的 d 逐渐增大) 降低了聚合物链段开始运动的温度。但从 PI-3 到 PI-6, T_g 从 249°C 增加到 262°C 。这是由于 BTDA 单体含有两个刚性的苯环,理论上非常刚硬,但 BTDA 分子高度对称,导致聚合物链容易发生协同旋转,降低了运动能垒,尽



(a) TG 曲线



(b) DSC 曲线

1—PI-1; 2—PI-2; 3—PI-3; 4—PI-4; 5—PI-5; 6—PI-6

图 4 BTDA/HFBAPP/6FDA 型聚酰亚胺薄膜的
TG 曲线和 DSC 曲线

表 2 BTDA/HFBAPP/6FDA 型聚酰亚胺薄膜热力学数据

PI 编号	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{dmax}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{g}}/^{\circ}\text{C}$
PI-1	432	571	247
PI-2	468	569	242
PI-3	481	569	249
PI-4	488	567	251
PI-5	495	563	259
PI-6	521	561	262

管堆积紧密,但没有侧链之间的强相互作用来固定主链。而 6FDA 结构中含六氟异丙基— $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ —侧链,具有强空间位阻,随着 6FDA 比例的增大,— $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ —基团增多,— $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ —基团像“楔子”一样锁住主链,增加了链段运动的阻力。因此,即使链间距增大,但由于侧链阻碍, T_{g} 表现出升高的趋势。

2.4 溶解性能分析

表 3 为 6 种 PI 薄膜在不同溶剂中的溶解性数据。从表 3 可以观察到,所有样品在二甲苯、环己烷和乙醇中均不溶,这是由于溶剂极性不匹配、极性差和氢键作用力不足,无法破坏聚酰亚胺分子间作用力^[26]。

表 3 BTDA/HFBAPP/6FDA 型聚酰亚胺薄膜在不同溶剂中的溶解性能数据表

聚酰亚胺	NMP	THF	DMAc	DMF	DMSO	二甲苯	环己烷	乙醇
PI-1	-	-	-	-	-	-	-	-
PI-2	++	-	-	-	-	-	-	-
PI-3	++	++	+	+	-	-	-	-
PI-4	++	++	++	++	+	-	-	-
PI-5	++	++	++	++	+	-	-	-
PI-6	++	++	++	++	+	-	-	-

注:“++”在室温下可以溶解;“+”升温至 50℃ 可以溶解;“-”升温至 50℃ 不溶解。

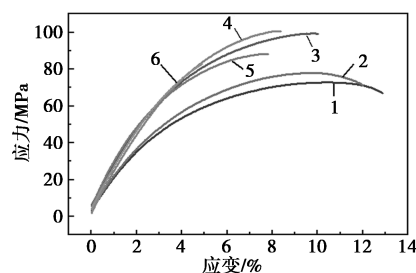
PI-1 在所有测试溶剂中均不溶(-),表现出极差的溶解性,这是由于 PI-1 由刚性平面性较好的 BTDA 与 HFBAPP 合成,这种刚性和相对规整的结构使得分子链间堆砌紧密,溶剂分子难以渗透到聚合物链间,从而导致溶解困难^[27]。

PI-2 溶解性开始出现转折,在强极性非质子溶剂 NMP 中常温可溶(++). PI-3 至 PI-6,随着 6FDA 比例进一步增加,材料的溶解性显著性增大,它们不仅能在 NMP 中溶解,在四氢呋喃(THF)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砷(DMSO)等溶剂中的溶解性也逐渐增强,特别是从 PI-4 开始,可在 4 种溶剂中均

达到室温可溶(++)的状态。主要原因是 6FDA 单体中的— $\text{C}(\text{CF}_3)_2$ —基团是一个庞大、刚性的非共平面结构单元。它的引入如同在笔直的分子链中插入了一个“间隔柱”,有效破坏了分子链的刚性和平面性,使链段不能紧密、规整地堆砌(XRD 数据显示, d 随 6FDA 含量增加而增大),增大聚合物分子链间距,为溶剂分子的侵入创造了空间,使得溶剂能够更容易地溶胀聚合物,从而提升溶解性。

2.5 力学性能分析

图 5 为 6 种 PI 薄膜的应力-应变曲线,表 4 为 6 种 PI 薄膜的力学性能数据。图 5 及表 4 中数据均显示材料的拉伸强度与弹性模量随 6FDA 含量增加呈现先升高后降低的趋势,PI-4 表现出最优的力学性能,其拉伸强度达到 100.65 MPa,弹性模量高达 4316.33 MPa,与图 5 所示相符合。这表明, BTDA 的刚性平面结构与 6FDA 的庞大侧基产生协同增强效应,形成了有效的应力传递网络。当 6FDA 含量继续增加,PI-5 到 PI-6,拉伸强度由 88.20 MPa 降低至 82.88 MPa,说明过量 6FDA 的引入会导致分子链堆砌过于疏松而削弱了材料的承载能力;表 4 中数据还显示,PI-1 至 PI-4 的拉伸断裂应力低于拉伸强度,且图 5 中存在明显的屈服平台,表现为韧性断裂特征,而 PI-5 和 PI-6 的拉伸强度、断裂应力及屈服应力三者数值几乎重合,且断裂伸长率极



1—PI-1; 2—PI-2; 3—PI-3; 4—PI-4; 5—PI-5; 6—PI-6

图 5 BTDA/HFBAPP/6FDA 型聚酰亚胺薄膜应力-应变曲线

表 4 BTDA/HFBAPP/6FDA 型聚酰亚胺薄膜力学性能数据

PI 编号	拉伸强度/ MPa	拉伸断裂应力/ MPa	拉伸屈服应力/ MPa	弹性模量/ MPa	断裂伸长率/ %
PI-1	72.83	66.96	68.13	1707.54	12.88
PI-2	77.94	66.96	75.50	1794.45	12.00
PI-3	99.45	99.20	96.33	2213.78	10.03
PI-4	100.65	100.56	100.62	4316.33	8.36
PI-5	88.20	88.12	88.18	2405.21	7.80
PI-6	82.88	82.88	82.88	2324.34	4.88

小,表明材料断裂行为转变为脆性断裂,与图 5 中 PI-5 和 PI-6 的曲线在达到峰值应力后急剧下降的曲线相符。

表 4 还显示随着 6FDA 含量从 PI-1 增加至 PI-6,断裂伸长率系统性下降,从 PI-1 的 12.87% 显著降至 PI-6 的 4.88%。由于 6FDA 增多, —C(CF₃)₂—基团增多,增加了链段运动的阻力,限制链段运动能力,进而降低材料的延展性。

3 结论

本研究表明,通过三元共聚策略对聚酰亚胺分子链结构进行调控,成功实现了溶解性与热机械性能的协同优化。研究系统考察了刚性二酐 BTDA 与含大体积三氟甲基二酐 6FDA 不同配比对材料性能的影响规律,发现 6FDA 的引入能有效增大分子链间距,这一结构变化直接导致溶解性显著改善,材料从完全不溶转变为在多种强极性溶剂中可溶。热性能分析显示,材料保持了优异的热稳定性,5%失重温度及玻璃化转变温度均有所提升。力学性能测试表明存在最优配比,PI-4 样品 (BTDA:6FDA=4:6) 表现出最佳综合性能,拉伸强度达 100.65 MPa,模量为 4316.33 MPa。本研究验证了刚性 BTDA 单元与具有含氟侧基的 6FDA 单元的协同作用机制,在维持聚酰亚胺热机械性能和力学性能的同时,制备高性能可溶性聚酰亚胺材料。

参考文献

- [1] 袁晓亮,余倩倩,张佳,等.专利视角下聚酰亚胺发展态势分析[J].现代化工,2025,45(11):5-10.
- [2] Joo J H, Kim S H, Yim Y J, *et al.* Interfacial interlocking of carbon fiber-reinforced polymer composites: A short review[J]. *Polymers*, 2025, 17(3): 267.
- [3] 秦熠填,尹倩,王旭,等.苯并咪唑型聚酰亚胺的结构与性能研究进展[J].高分子通报,2023,36(8):929-940.
- [4] 王晓旭,宗立率,张广胜,等.低介电高韧光敏聚酰亚胺树脂的合成固化及性能[J].高分子材料科学与工程,2025,41(3):1-9.
- [5] 杜新玉,刘仪,莫松,等.3D 打印聚酰亚胺材料研究与进展[J].中国科学:化学,2024,54(6):856-870.
- [6] Tian L, Zhang Y, Liu Y, *et al.* Polyimide nanofiber aerogel with hierarchical porosity: A novel platform in high-temperature oil absorption[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2025, 114(1):1-9.
- [7] Zheng B, Li J, Li N, *et al.* Soluble photosensitive polyimide precursor with bisphenol a framework: Synthesis and characterization[J]. *Polymers*, 2025, 17(11): 1428.
- [8] Meng H, Chen K, Li C, *et al.* Innocuous solvent-based, low-temperature curable, and highly transparent photosensitive polyimides developed using soluble polyimides containing bio-based magnolol moieties[J]. *Chemical Science*, 2025, 16(7): 3157-3167.
- [9] Liu X, Cao W X, He J G, *et al.* Preparation and properties of a novel quaternary copolymerized thermoplastic polyimide[J]. *eXPRESS Polymer Letters*, 2019, 13(6): 524-532.
- [10] 刘巍,刘桂华,洪梅,等.可溶性聚酰亚胺的溶液性质研究进展[J].高分子通报,2023,36(8):1076-1089.
- [11] Chun K Y, Park J H, Jang S H, *et al.* Alteration of the solubility of 4,4'-hexafluoroisopropylidene diphtalic anhydride-4,4'-oxydianiline polyimide by experimental and theoretical methods[J]. *Polymer Journal*, 2000, 32(5): 406-410.
- [12] Zhang Y, Miyauchi M, Nutt S. Structure and properties of a phenylethyl nyl-terminated PMDA-type asymmetric polyimide[J]. *High Performance Polymers*, 2019, 31(3): 261-272.
- [13] Li T, Liu J, Yu S, *et al.* Polyimide modified with different types and contents of polar/nonpolar groups: Synthesis, structure, and dielectric properties[J]. *Polymers*, 2025, 17(6): 753.
- [14] Jinghua T, Fengyun X, Jie H, *et al.* High-performance black polyimide with improved solubility for flexible printed circuit boards[J]. *Journal of Materials Science*, 2023, 58(43): 16855-16867.
- [15] Zhang Y M, Mushtaq N, Fang X Z, *et al.* In situ FT-IR analysis for the determination of imidization degree of polyimide precursors[J]. *Polymer*, 2022, 238: 124416.
- [16] 王昕熠,李玉轩,翟燕,等.前驱体聚酰胺酸的化学亚胺化调控及其对聚酰亚胺薄膜性能的影响[J].塑料科技,2025,53(4):9-14.
- [17] Fan S N, Yuan L L, Wang L Z, *et al.* Low-temperature curable negative-tone photosensitive polyimides: Structure and properties[J]. *Polymers*, 2023, 15(4): 973.
- [18] Li D D, Wang C Y, Yan X Y, *et al.* N-Phenyl-substituted poly(benzimidazole imide)s with high glass transition temperature and low coefficient of thermal expansion[J]. *RSC Advances*, 2022, 12(7): 4234-4239.
- [19] 段春俭,崔宇,王超,等.高温条件下热固性聚酰亚胺摩擦学性能研究[J].摩擦学学报,2017,37(6):717-724.
- [20] 郭伟,袁玮,范怀勇,等.磺化聚醚醚酮/聚酰亚胺复合气体分离膜研究[J].现代化工,2025,45(S2):308-313.
- [21] Nagella R S, Park S S, Chitumalla K R, *et al.* Intrinsic low-dielectric-constant polyimides based on a novel diamine having —CF₃ groups and kinkable 1,4-diisopropylbenzene units[J]. *Polymer International*, 2023, 73(3): 238-247.
- [22] Jung H Y, Heseong A, Ho J S, *et al.* A new dip-coating approach for plasticization-resistant polyimide hollow fiber membranes: In situ thermal imidization and cross-linking of polyamic acid[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 473: 145378.
- [23] 郝一帆,董杰,赵昕,等.含碳硼烷单元聚酰亚胺材料的制备及其耐热机制[J].复合材料学报,2023,40(1):131-140.
- [24] 王显智,鲁云华,肖国勇,等.含螺旋双茛蒪结构的热重排膜材料的制备及其气体分离性能[J].高分子学报,2025,56(2):350-360.
- [25] Madzarevic Z P, Seoane B, Gascon J, *et al.* Non-linear high T_g polyimide-based membranes for separating CO₂/CH₄ gas mixtures[J]. *Polymer*, 2022, 263: 125520.
- [26] Kwac K L, Kim J B, Chang H J. Comparison of the properties of polyimides derived from various dianhydride and diamine monomers[J]. *RSC Advances*, 2025, 15(35): 29013-29022.
- [27] Azran N S, Mustafa N, Mobarak N N. Effect of heating methods and immersion times on the physicochemical properties of polyimide based on 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic dianhydride and 4,4'-methylene diphenyl diisocyanate (BTDA-MDI) [J]. *Sains Malaysiana*, 2025, 54(10): 2467-2475. ■