

# 热塑性聚酰亚胺的研究及应用进展

刘存生<sup>1</sup>, 陈钰玮<sup>1</sup>, 曹景茹<sup>1</sup>, 刘佳<sup>1</sup>, 马小华<sup>1</sup>, 刘屹东<sup>1,2</sup>, 闵永刚<sup>1,2</sup>

(1. 广东工业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510006;

2. 东莞华南设计创新院, 广东 东莞 523808)

**摘要:**聚酰亚胺(PI)作为一种特种工程塑料而被广泛应用,但由于PI的熔融性能较差,产业化发展受到了限制。通过对热固性PI进行改性开发出的热塑性聚酰亚胺(TPI),其熔融性能和加工性能相对热固性PI有了质的提升,能够应用于柔性覆铜板、3D打印等领域。本文概述了TPI的合成方法及热学、力学、加工性能,总结了TPI在柔性线路板及其他重要工业领域的应用,提出了TPI未来的研究方向。

**关键词:**热塑性聚酰亚胺;合成方法;性能;研究进展;应用现状

中图分类号:TM215;TQ323.7 文献标志码:A 文章编号:1009-9239(2021)04-0001-07

DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2021.04.001

## Research and Application Progress of Thermoplastic Polyimide

LIU Cunsheng<sup>1</sup>, CHEN Yuwei<sup>1</sup>, CAO Jingru<sup>1</sup>, LIU Jia<sup>1</sup>, MA Xiaohua<sup>1</sup>, LIU Yidong<sup>1,2</sup>, MIN Yonggang<sup>1,2</sup>

(1. School of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;

2. Dongguan South China Design Innovation Institute, Dongguan 523808, China)

**Abstract:** Polyimide (PI) has been widely used as a kind of special engineering plastic. However, the further industrialization development of PI is limited due to its poor melting property. Thermoplastic polyimide (TPI) is developed by modifying the thermosetting PI, and its melting property and processability are improved qualitatively compared to thermosetting PI, so that it can be applied to flexible copper clad laminate, 3D printing and other fields. In this paper, the synthetic method, thermal, mechanical, and processing properties of TPI were summarized, and the application of TPI in flexible printed circuit and other important industrial fields were concluded. The future research directions of TPI were proposed.

**Key words:** thermoplastic polyimide; synthetic method; performance; research progress; application status

## 0 引言

聚酰亚胺(polyimide, PI)是指主链上含有酰亚胺环的一类聚合物<sup>[1-2]</sup>,结构如图1所示,其中含有酰

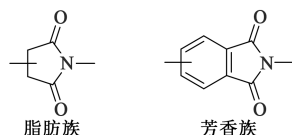


图1 脂肪族和芳香族聚酰亚胺结构

Fig.1 Structures of aliphatic and aromatic polyimide

亚胺环结构的聚合物尤为重要。这类聚合物具有优异的综合性能,是一种具有高耐热性的材料<sup>[3]</sup>。

PI按结构可以分为热固性PI和热塑性PI。其中热固性PI是已完成亚胺化的主链或侧链上带有活性基团的小分子、低聚物或预聚体,在热作用下反应形成交联的PI<sup>[4]</sup>,其属于化学交联的产物,如果发生固化,将不具备再成型的能力;热塑性PI是主链上含有亚胺环和芳香环,具有链形结构的聚合物,在其加工过程中不会发生化学交联,因此可以在熔融加工过程中再次成型。

热塑性聚酰亚胺(TPI)是在传统热固性PI的基础上开发的<sup>[5]</sup>,与热固性PI相比,TPI具有许多潜在的优势。首先,TPI具有出色的热稳定性、耐腐蚀性、韧性和耐损伤性,以及生产周期短、操作简单、制造成本低等优势<sup>[4]</sup>。其次,TPI可熔化和重新加

收稿日期:2020-05-17 修回日期:2020-06-20

基金项目:广东省“珠江人才计划”引进创新创业团队(2016ZT060412);广东工业大学百人计划(220418095)

作者简介:刘存生(1998-),男(汉族),山东临沂人,硕士生,主要从事高性能高分子材料方面的研究;通信作者:刘屹东(1974-),男(汉族),吉林人,教授,主要从事高性能材料与器件的研究。

工,因此可以通过加热和加压来修复受损结构<sup>[5]</sup>。最后,TPI在环境友好方面具有优势<sup>[6-7]</sup>,它是完全酰亚胺化的聚合物,不包含任何反应性化学物质,因此毒性非常低。由于加热熔融特性和在溶剂中的再溶解性,TPI可以被回收或与市场上的其他回收材料结合制成新产品<sup>[8]</sup>。

## 1 TPI的研究进展

20世纪50年代,TPI开始进入人们的视野并逐渐发展。到60年代,TPI开始走向商品化和工业化。80年代初期,美国通用电气公司(GE)研发出一种聚酰亚胺(PEI),缩合型PI类产品逐渐被国际市场上接受<sup>[9]</sup>。1997年,日本三井公司报道了一种可以注射和挤出成型的新型TPI(Aurum<sup>®</sup>)塑料颗粒<sup>[10]</sup>。2006年底,美国通用电气公司制备了一款全新的PEI,使该材料的耐热温度从220℃提高到了300℃。

TPI的结构如图2所示<sup>[5]</sup>。为了提升TPI的熔融加工性,人们以它的化学结构与性能(如玻璃化转变温度 $T_g$ 、熔融能力等)之间的关系为基础进行了探索,提出了以下几种方法:①在主链中引入柔性基团(醚键、酮键、六氟异丙基等)<sup>[11-12]</sup>,柔性基团可以提升分子链的柔顺性,增大分子间的自由体积,改善TPI的熔融性,但是会降低TPI的耐热性<sup>[13]</sup>;②在主链上引入大的侧基<sup>[14]</sup>,降低主链的规整度,提高TPI的溶解性,但是此种方法合成成本较高、工艺复杂,不能大规模生产;③采用共聚的方法,使用不同的二胺和二酐单体进行无规共聚合成,由于单体结构的不同,会降低分子链的规整性和柔顺性,进而降低分子链的相互作用力和刚性,增强熔融性;④引入扭曲的非共平面结构,破坏分子链的对称性,增大分子链旋转阻力,提高 $T_g$ ;⑤引入含氟基团<sup>[15]</sup>,例如三氟甲基,它的大体积会使分子链的规整度降低,分子链之间的空隙变大,从而有效提高TPI的熔融性。另外含氟基团对多种溶剂都有亲和作用,因此合成的TPI溶解性能优良,但是含氟单体的成本太高,因此无法进行量产<sup>[16]</sup>。

根据上述方法,现已开发出多种性能优良的TPI产品,依据不同单体芳香族的结构,将TPI分为6类,如表1所示。

## 2 TPI的合成方法

TPI通常采用一步法或者两步法制备。

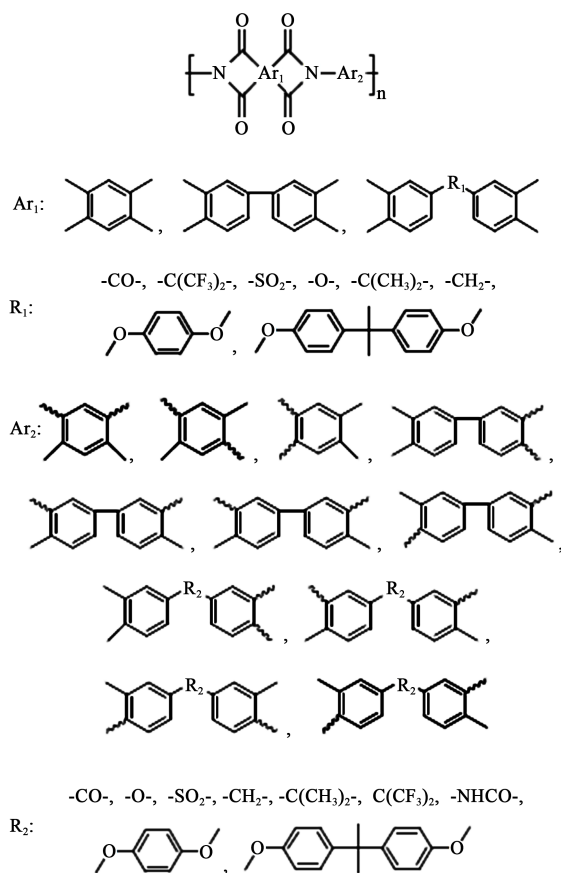


图2 TPI的化学结构

Fig.2 Chemical structure of TPI

一步法:在高沸点有机溶剂中溶入二酐和二胺单体,并在加热条件下促进其发生聚合与亚胺化反应。为了防止TPI分子量降低,加入共沸物去除反应过程中产生的水,使得反应正向进行<sup>[17]</sup>。在反应过程中,一般使用极性非质子溶剂如甲酚、邻二氯苯等作为高沸点有机溶剂,使用硝基苯或者氯苯作为共沸物。此种方法合成的TPI具有很高的结晶度,分子链堆积较为有序<sup>[18]</sup>,但由于反应在温度较高的环境中进行,这就要求TPI能够在高沸点有机溶剂中有一定的溶解度,并且此种方法仅适用于柔性聚合单体,因此应用范围受到了很大的限制。

两步法:首先将有机二胺单体溶解于极性非质子溶剂中,然后在溶液中加入有机二酐,根据不同的原料单体加入不同种类且稍微过量的封端剂(封端剂的主要作用是增强产物耐热性、控制分子量分布等),通过缩聚反应得到较高分子量的聚酰胺酸(PAA)<sup>[1,17]</sup>,然后对PAA进行加工处理(纺丝或涂膜等)并去除溶剂后,进行热亚胺化或者化学亚胺化脱水形成TPI。热亚胺化是通过加热使PAA脱水后

表1 TPI种类  
Tab.1 Types of TPI

种类	原料	优点	缺点	典型品牌及生产厂商
双酚A型TPI	双酚A型二酐(BPADA)与芳二胺	加工性能优异,价格较低	$T_g$ 很低,耐热性较差	Ultem®(GE)
均酐型TPI	均苯四甲酸二酐(PMDA)与芳二胺	耐热性能优异	芳二胺单体成本较高	Aurum®(日本三井东亚公司)
联苯酐型TPI	3,3',4,4'-联苯四酸二酐( <i>s</i> -BPDA)与芳二胺	结晶能力较强, $T_g$ 较高	结晶速度缓慢	UPIMOL(日本宇部公司)
醚酐型TPI	二苯醚四酸二酐(ODPA)或三苯二醚四甲酸二酐与芳二胺	反应活性高,溶解性好,加工性能好,成本低,原料来源广	$T_g$ 和结晶能力相对较低	LaRC™-IA(NASA);YS20(上海合成树脂所);YHPI(中国科学院长春应用化学研究所)
酮酐型TPI	二苯甲酮四酸二酐(BTDA)与二胺	熔融加工性好,粘结性能优良	单体价格较高,成本昂贵	LaRC™-TPI(NASA)
氟酐型TPI	六氟二酐(6FDA)与芳二胺	耐热性和氧化稳定性好	含氟二酐的制备成本昂贵	NR-150系列材料(美国杜邦公司)

闭环形成TPI;化学亚胺化是PAA在催化剂(三乙胺或异喹啉等)和脱水剂(乙酸酐等)的作用下发生酰亚胺化形成TPI。两步法容易获得均匀拉伸且性能优异的TPI薄膜<sup>[19]</sup>。但是合成过程中也有不足:①PAA前驱体易水解,一直处于不稳定的状态;②在加工成型过程中会挥发大量溶剂,造成环境污染;③亚胺化反应会产生水,这可能导致体积变化引起分层,同时可能引起聚酰胺酸中间体发生水解。

### 3 TPI的性能研究

#### 3.1 热稳定性

一般来讲,TPI的耐热性相较于PI是降低的,因此对于 $T_g$ 相对较低的TPI,热稳定性对于确保其在高温下的可加工性和功能性至关重要<sup>[20]</sup>。研究发现,使用结构不对称的二酐和柔性良好的二胺合成的TPI具有良好的热稳定性,并且在反应过程中,可以通过调节二胺或二酐的添加量来控制TPI链的刚性。LIU X等<sup>[21]</sup>使用双组分异构二酐、2,3',3,4'-联苯四甲酸二酐( $\alpha$ -BPDA)和*s*-BPDA通过两步法合成了一系列具有良好耐热性的季铵共聚TPI薄膜,并与双组分二胺、4,4'-二氨基二苯醚(ODA)和1,3-双(4'-氨基苯氧基)苯(TPE-R)反应制备了具有良好耐热性的PI薄膜。随后以二胺与二酐的摩尔比作为变量进行研究,结果表明,这些四元共聚PI薄膜具有优异的热塑性和热稳定性。NI H J等<sup>[22]</sup>以2,3,3',4'-二苯醚四酸二酐( $\alpha$ -ODPA)、双组分二胺ODA和对苯二胺(PDA)为原料,合成了一系列具有较高玻璃化转变温度的可热封共聚酰亚胺(CPIs)。结果表

明,通过调节二胺比例可以调控PI链的刚性,同时由于 $\alpha$ -ODPA不对称性和PDA刚性的协同作用,制备的薄膜具有良好的热封性和耐热性。马馨雨等<sup>[23]</sup>以2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯(*m*-TB)为二胺单体,均苯四甲酸二酐(PMDA)和3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA)为二酐单体,N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)为溶剂,通过两步法制备了一系列具有不同二酐比例的TPI。结果表明,热塑性共聚物PI的初始分解温度高于500℃,并且在800℃时质量残留率大于50%,具有良好的热稳定性。但是以上方法合成的TPI大都具有坚固的主链,使得TPI的 $T_g$ 很难调控。为了克服此缺点,A R NICHOLLS等<sup>[24]</sup>将芳香族二胺单体与作为亚甲基连接剂的4,4'-亚甲基双(2,6-二甲基苯胺)(MBDMA)掺入合成PI,然后使其与脂肪族聚醚二胺主链一起形成坚固的主链,进而增强刚性,该方法可以通过控制MBDMA与脂肪族聚醚胺的化学计量比以及聚醚胺本身的分子量来调控 $T_g$ 。

除了改变合成TPI的原料单体能够提升热稳定性外,研究TPI的热降解动力学和热降解过程对于提升TPI的热稳定性也具有一定的借鉴意义。SU X等<sup>[25]</sup>以2,2-二[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷(BAPP)、4,4'-二氨基二苯醚(ODA)和3,3',4,4'-二苯四甲酸二酐(BTDA)为原料,采用两步法合成了PI-BTDA-BAPP和PI-BTDA-ODA-BAPP两种TPI。研究这两种TPI在不同升温速率下的热降解时发现,PI-BTDA-BAPP的热降解过程是一个简单的单级降解过程,而PI-BTDA-ODA-BAPP的降解过程是两级降解过程。通过比较活化能热和热失重温度,证

明 PI-BTDA-ODA-BAPP 的热稳定性优于 PI-BTDA-BAP。

### 3.2 力学性能

TPI 不仅具有比其他耐高温塑料更好的热稳定性,并且在力学、介电性能以及拉伸韧性<sup>[26]</sup>和尺寸稳定性<sup>[27]</sup>等方面也有较好的表现,一般通过添加一些共混物来诱导和促进其力学性能的提升。1994年,EM WOO 等<sup>[28]</sup>建立了双酚 E 型二氰酸酯(BEDCy)与热塑性材料(聚砜或聚醚酰亚胺)二元共混物的模型,研究表明,随着热塑性材料含量的增加,共混物开始形成连续的热塑性相,而多氰酸酯连续相迅速下降,并且共混物的半互穿网络聚合物韧性显著提高。在此基础之上,LIU J 等<sup>[29]</sup>以 2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐(BPDA)、二氨基二苯醚(ODA)和 2,2'-(三氟甲基)联苯胺(TFMB)为单体,采用一步法合成了具有较高  $T_g$ (360℃)的 TPI。将合成的 TPI 溶解在双酚 A 型二氰酸酯(BADCy)中,经高温固化,制备出一系列具有半互穿的网络聚合物(semi-IPNs)。测试结果表明,共混物中的 TPI 促进了 BADCy 的固化反应,与纯聚氰尿酸盐相比,这些半互穿网络聚合物具有更好的力学和介电性能。TPI/BADCy 良好的加工性能和材料性能使其有望用于高性能复合材料和胶黏剂。除此之外,对 TPI 共混材料进行二次加工(改性或添加相容剂)也是改善材料力学性能的另一种有效方法。YU L 等<sup>[30]</sup>研究了聚对苯撑苯并双噁唑(PBO)纤维的稀土(RE)溶液表面改性对 PBO 纤维增强的热塑性聚酰亚胺(PBO/PI)复合材料拉伸性能的影响,结果表明,RE 处理的 PBO/PI 复合材料的拉伸强度和拉伸模量随 RE 浓度的变化而变化,在 RE 浓度为 0.6% 时可获得最佳值。RE 处理后,PBO 纤维表面的氧碳比明显增大,表明其表面的极性基团含量有所增加。极性

基团数量的增加增强了 PBO 纤维与 PI 基体之间的界面粘合力,从而增强了拉伸性能。GAO C 等<sup>[31]</sup>制备了不同嵌段长度的新型聚醚醚酮-嵌段聚酰亚胺共聚物(PEEK-*b*-PI)。在聚醚醚酮/热塑性聚酰亚胺(PEEK/TPI)共混物中加入 PEEK-*b*-PI 作为相容剂,采用熔融挤出法制备了 PEEK/TPI/PEEK-*b*-PI 共混物,如图 3 所示。通过形态观察表明 PEEK-*b*-PI 的加入降低了界面张力,增强了界面粘附性,显著提高了 PEEK/TPI 共混物的力学性能。当 PEEK-*b*-PI 用量为 5% 时,共混物的断裂伸长率可提高 200% 左右。

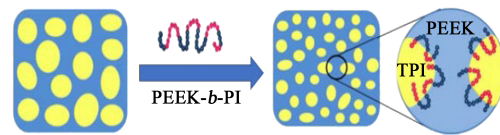


图3 PEEK/TPI/PEEK-*b*-PI 共混物的结构图

Fig.3 Structure diagram of PEEK/TPI/PEEK-*b*-PI blends

### 3.3 加工性能

TPI 最大的优点是具有良好的熔融加工性,能够与其他材料进行复合,得到性能良好的产品。因此在 TPI 基体熔化的加工过程中,保证 TPI 拥有良好的结晶度和结晶速率对于其加工性能至关重要。V E YUDIN 等<sup>[32]</sup>研究发现碳纳米管(CNT)可以诱导 TPI 成核,并且需要低浓度的 CNTs 即可诱导结晶。此后,他们研究了 CNT、气相生长碳纤维(VGCF)、普通炭黑和石墨化炭黑 4 种填料对 R-BAPB 型 PI(R 表示 1,4-双(3,4-二羧基苯氧基)苯,BAPB 为 4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯,它们合成后的产物简称为 R-BAPB,如图 4 所示)的成核作用,结果发现,石墨化炭黑的成核效应最为明显,诱导 R-BAPB 型 PI 的结晶能力最强,可以有效提升 TPI 的熔融加工性<sup>[33]</sup>。

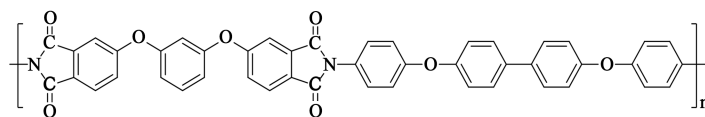


图4 R-BAPB 型聚酰亚胺的化学结构

Fig.4 Chemical structure of R-BAPB polyimide

此外,TPI 具有易加工和易成形的特点。TPI 的加工方法包括传统的模压、注塑和基于现代技术的 3D 打印。YANG H 等<sup>[34]</sup>在封端剂存在下将芳族二酐与芳族二胺进行热缩聚反应,合成了具有可设计

聚合物主链和可控分子量的新型 TPI 树脂。该 TPI 树脂可以通过添加填料如石墨、聚四氟乙烯(PTFE)<sup>[35]</sup>或二硫化钼(MoS<sub>2</sub>)<sup>[36]</sup>进行改性,制成 TPI 模制颗粒,可以在高温下注塑成型得到 TPI 模压复合

材料。

TPI具有高黏度、高黏性流动温度( $T_f$ )以及较窄的加工温度范围,因此会产生热应力、分层等问题,进而导致3D打印成型较为困难。为了解决此类问题,WU W等<sup>[37]</sup>研究了打印温度对层间粘合性能的影响以及在不同打印温度下TPI 3D打印部件的SEM图像,结果表明,在320~340℃下,随着温度的升高,层间粘结力先增大后减小。YE W等<sup>[38-39]</sup>使用具有适当拉伸和弯曲强度的含3%碳纳米管的TPI(CNTs-TPI)复合材料来打印特征结构,如图5所示,通过优化3D打印参数,可以打印出具有特殊性能

如导电、力学、耐热和电磁屏蔽性能的复杂零件。此后,他们又分别使用纯净的TPI、原始连续碳纤维增强TPI(OCC)和分离连续碳纤维增强TPI(SCC)为原料,研究了3D打印速度、层厚度和填充率对3D打印零件拉伸强度的影响。结果表明,SCC复合材料可以实现碳纤维在TPI基底中的均匀铺设,其拉伸强度比纯TPI样品高214%,比OCC样品高158%,弯曲强度比纯TPI样品高167%。SCC可以实现复杂零件的3D打印,具有优异的界面结合性能、力学性能和耐高温性能,可应用于航空航天等领域。

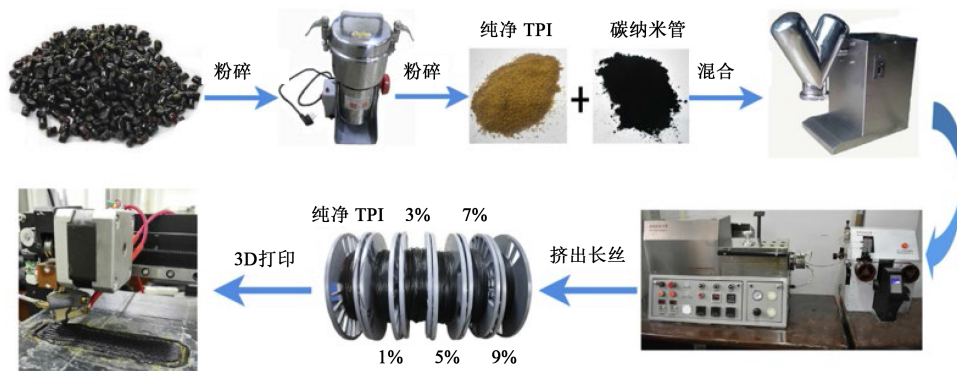


图5 CNTs-TPI 3D打印长丝的制备工艺

Fig.5 Preparation process of CNTs-TPI 3D printing filament

## 4 TPI的产业化应用

### 4.1 TPI在柔性覆铜板(FCCL)领域的应用

FCCL是生产柔性印制电路板(FPCB)的基本材料,由柔性绝缘底膜和金属箔组成,因此,FCCL的生产过程对电子产品的性能和外观有很大影响。TPI在FCCL领域的应用主要涉及两个方面<sup>[40]</sup>。

(1)PI胶粘层材料<sup>[41-42]</sup>。制备多层柔性基底材料的传统方法是在热固性膜上涂抹基于环氧或丙烯酸的热固性粘合剂,然后与铜箔粘合固化。但是,FPCB的制备过程中需要焊接,并且焊接温度很高,环氧类粘合剂或丙烯酸的热稳定性较差,不能满足性能要求。因此,可以使用具有高耐热性的TPI代替丙烯酸或环氧树脂之类的热固化粘合剂来制备具有优异热稳定性的FPCB。

(2)直接复合基膜<sup>[43-45]</sup>。在制造FPCB的过程中,粘合剂经常导致成品的尺寸稳定性差,而使用TPI直接覆盖铜箔可以很好地解决这个问题,这种技术被称为无胶覆铜板工艺。柔性覆铜板是铜和PI膜的复合材料,因此要制成高密度电路板,铜与

PI膜的热膨胀系数 $\alpha$ 不能差别太大。PI薄膜的 $\alpha$ 一般为 $3.0 \times 10^{-5} \sim 6.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ ,而常见金属铜的 $\alpha$ 为 $1.6 \times 10^{-5} \sim 1.9 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 。因此,开发一种适合铜的热膨胀系数的TPI薄膜变得格外重要,这也是实现直接覆合的前提。

### 4.2 TPI在其他领域的应用

TPI具有热稳定性、耐摩擦性、抗腐蚀性和可加工等优点,因此可以将其加工成型或者与其他材料复合制造出性能优异的产品,应用于医疗、电子、化工等领域,表2列出了TPI在部分领域的产业化应用情况。

## 5 结束语

近年来,与TPI相关的产品应用在许多高科技和高端领域中,最主要原因是TPI不仅具有不弱于PI的综合性能,而且具有优良的热加工性,可以对其进行二次加工,在很大程度上拓展了TPI的应用领域。目前TPI的研究重点主要有:①通过探索不同种类的具有不对称结构的二酐与柔性基团的二

表2 TPI的产业应用

Tab.2 Industrial application of TPI

应用领域	用途
机械工业	TPI具有优异的力学性能与耐摩擦性,可替代钛合金用于制造各种零件 <sup>[46]</sup> ,例如发动机内盖、致密零件、离合器齿圈等。
航空航天	TPI具有良好的阻燃性能,用来生产飞机的零部件,可以减少飞机因火灾而导致的损害 <sup>[47]</sup> 。
电子通信	TPI在高温、高压和高湿度等恶劣的工作环境下可以保持良好的电气绝缘性,通常用于制造晶圆载体 <sup>[48]</sup> 、电子绝缘膜片和各种连接的设备。
医疗	由TPI树脂制成的人造骨具有质轻、无毒、抗腐蚀性强的优点 <sup>[49]</sup> 。
电力	TPI具有良好的热稳定性与介电性,可以用来生产电线电缆等各种电力装备 <sup>[50]</sup> 。
涂料	在金属表面覆盖TPI的细粉涂料可获得具有优异绝缘性、较强耐腐蚀性、耐热性和耐水性的TPI粉末金属涂料产品,广泛用于化学防腐、家用电器、电子产品、机械等领域 <sup>[47,51-52]</sup> 。

胺单体或者改性的方法,进一步开发出具有较高 $T_g$ 与优异热稳定性的TPI;②开发研究合适的碳类填料,用来诱导TPI在加工过程中的成核结晶,提高TPI基体在融化过程中的结晶度与结晶速率;③在3D打印领域,通过探索新型TPI复合材料或者控制打印温度来降低TPI的黏度和黏流温度( $T_f$ ),解决TPI在加工过程中出现的强度低、难以成型等问题;④在不降低TPI综合性能的基础上,开发出廉价的合成单体,降低TPI生产成本。

未来,随着诸多领域产业化的需求,TPI的开发将更为深入,但是在对TPI的一些性能,诸如抗摩擦性、抗辐射、阻燃性等方面的开发利用仍有所不足,因此借鉴其他热塑性材料的产业开发,进一步对TPI进行产业化研究将是TPI的一个发展方向。

### 参考文献:

- 丁孟贤. 聚酰亚胺:化学、结构与性能的关系及材料[M]. 北京:科学出版社,2006.
- 丁孟贤,何天白. 聚酰亚胺新型材料[M]. 北京:科学出版社,1998.
- 张鸿飞. 热塑性聚硫醚酰亚胺共聚改性研究[D]. 宁波:宁波大学,2014.
- 赵慧文. 由异构的三苯二醚二酐(3,3'-HQDPA/4,4'-HQDPA)合成的热塑性聚酰亚胺[D]. 宁波:宁波大学,2015.
- 邢天成. 双面柔性覆铜板用热塑性聚酰亚胺(TPI)的研究[D]. 广州:华南理工大学,2018.
- CHEN J L, CHEN C M, YEN S B, et al. Toxic potential indicator (TPI) for material assessment in automobile industry[C]//2005 4th International Symposium on Environmentally Conscious Design and Inverse Manufacturing. Tokyo, Japan: IEEE, 2005: 244-245.
- IORANIDIS A, GEORGAKOPOULOS A. Pliocene lignites from Apofysis mine, Amynteo basin, Northwestern Greece: Petrographical characteristics and depositional environment[J]. International Journal of Coal Geology,2003,54(1-2):57-68.
- OFFRINGA A R. Thermoplastic composites-rapid processing applications[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,1996,27(4):329-336.
- 王斌. 热塑性聚酰亚胺及其共混体系的结构与性能研究[D]. 长春:吉林大学,2009.
- 叶稳立. 高性能热塑性聚酰亚胺及其复合材料增材制造研究[D]. 长春:吉林大学,2019.
- RATTA V, AYAMBEM A, MCGRATH J E, et al. Crystallization and multiple melting behavior of a new semicrystalline polyimide based on 1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene (TPER) and 3,3',4,4'-biphenonetetracarboxylic dianhydride (BTDA)[J]. Polymer,2001,42(14):6173-6186.
- KRAUSE E, YANG G M, SESSLER G M. Charge dynamics and morphology of Ultem 1000 and Ultem 5000 PEI grade films [J]. Polymer International,1998,46(1):59-64.
- JOHNSON R O, BURLHIS H S. Polyetherimide: A new high-performance thermoplastic resin[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Symposia,1983,70(1):129-143.
- WANG W, ZHOU H W, JIN Z M, et al. Preparation of new phenylethynyl terminated imide oligomers from pyromellitic dianhydride[J]. High Performance Polymers,2012,24(3):180-187.
- SHIODA T, TAKAMATSU N, SUZUKI K, et al. Influence of water sorption on refractive index of fluorinated polyimide[J]. Polymer,2003,44(1):137-142.
- 陈志强. 热塑性双酮酐型聚酰亚胺的制备及其性能研究[D]. 南昌:南昌航空大学,2015.
- IMAI Y, YOKOTA R. Saishin polyimide, kiso to ouyou[M]. Tokyo:NTC Inc.,2003.
- RATTA V. Crystallization, morphology, thermal stability and adhesive properties of novel high performance semicrystalline polyimides[D]. Blacksburg: Virginia Polytechnic Institute and State University,1999.
- HUNSAKER M E, PRICE G E, BAI S J. Processing, structure and mechanics of fibres of heteroaromatic oxazole polymers[J]. Polymer,1992,33(10):2128-2135.
- SONG G L, WANG D M, ZHAO X G, et al. Synthesis and properties of polyimides-containing benzoxazole units in the main chain[J]. High performance polymers,2013,25(3):354-360.
- LIU X, CAO X W, HE G J, et al. Preparation and properties of a novel quaternary copolymerized thermoplastic polyimide[J]. Express Polymer Letters,2019,13(6):524-532.
- NI H J, LIU J G, YANG S Y. Preparation and characterization of inherently heat-sealable polyimides with high glass transition-

- temperatures[J]. *Journal of Applied Polymer Science*,2015,133(8):43058.
- [23] 马馨雨,刘立柱,张笑瑞,等.热塑性共聚聚酰亚胺薄膜的合成及性能研究[J].*材料科学与工艺*,2019,27(3):47-52.
- [24] NICHOLLS A R, KULL K, CERRATO C, et al. Thermomechanical characterization of thermoplastic polyimides containing 4,4'-methylenebis(2,6-dimethylaniline) and polyetherdiamines[J]. *Polymer Engineering and Science*,2019,59(2):221-232.
- [25] SU X, XU Y, LI L, et al. Characterization and thermal degradation kinetics of thermoplastic polyimide based on BAPP[J]. *High Performance Polymers*,2017,30(7):787-793.
- [26] NAKIB-UL-HASAN M, AFROZ F, ISLAM S M Z, et al. Comparative study of mechanical properties, TPI, hairiness and evenness of conventional ring and modern rotor spun yarn[J]. *European Scientific Journal*,2014,10:212-219.
- [27] HERATH C N, KANG B C. Dimensional stability of core spun cotton/spandex single jersey fabrics under relaxation[J]. *Textile Research Journal*,2008,78(3):209-216.
- [28] WOO E M, SU C C, KUO J, et al. Model with experimental evidences for the morphology of binary blends of a thermosetting polycyanate with thermoplastics[J]. *Macromolecules*,1994,27(19):5291-5296.
- [29] LIU J, FAN W, LU G, et al. Semi-interpenetrating polymer networks based on cyanate ester and highly soluble thermoplastic polyimide[J]. *Polymers*,2019,11(5):862.
- [30] YU L, CHENG X H. Tensile property of surfacetreated poly-*p*-phenylenebenzobisoxazole (PBO) fiberreinforced thermoplastic polyimide composite[J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*,2013,26(3):307-321.
- [31] GAO C, ZHANG S L, LI X J, et al. Synthesis of poly(ether ether ketone)-block-polyimide copolymer and its compatibilization for poly(ether ether ketone)/thermoplastic polyimide blends [J]. *Polymer*,2014,55(1):119-125.
- [32] YUDIN V E, SVETLICHNYI V M, SHUMAKOV A N, et al. The nucleating effect of carbon nanotubes on crystallinity in R-BAPB-type thermoplastic polyimide[J]. *Macromolecular Rapid Communications*,2005,26(11):885-888.
- [33] YUDIN V E, FELDMAN A Y, SVETLICHNYI V M, et al. Crystallization of R-BAPB type polyimide modified by carbon nanoparticles[J]. *Composites Science and Technology*,2007,67(5):789-794.
- [34] YANG H, LIU J, JI M, et al. Novel thermoplastic polyimide composite materials[M]//EI-SONBATI A. *Thermoplastic-Composite Materials*. London: IntechOpen,2012:1-11.
- [35] DONG H, YU H, WANG X, et al. A novel structure of scalable aircathode without Nafion and Pt by rolling activated carbon and PTFE as catalyst layer in microbial fuel cells[J]. *Water Research*,2012,46(17):5777-5787.
- [36] YAN Y, MENG Z, LIU H, et al. Nano-MOS<sub>2</sub> modified PBO fiber hybrid for improving the tribological behavior and thermal stability of TPI/PEEK blends[J]. *Tribology International*,2020,144:106117.
- [37] WU W, YE W, GENG P, et al. 3D printing of thermoplastic PI and interlayer bonding evaluation[J]. *Materials Letters*,2018,229:206-209.
- [38] YE W, WU W, HU X, et al. 3D printing of carbon nanotubes reinforced thermoplastic polyimide composites with controllable mechanical and electrical performance[J]. *Composites Science and Technology*,2019,182:107671.
- [39] YE W, LIN G, WU W, et al. Separated 3D printing of continuous carbon fiber reinforced thermoplastic polyimide[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*,2019,121:457-464.
- [40] 崔成丽.热塑性聚酰亚胺的制备及其在柔性覆铜板中的应用[D].南京:南京理工大学,2012.
- [41] DILLARD D A, HINKLEY J A, JOHNSON W S, et al. Spiral tunneling cracks induced by environmental stress cracking in LaRC™-TPI adhesives[J]. *Journal of Adhesion*,1994,44(1-2):51-67.
- [42] CHIN J W, WIGHTMAN J P. Adhesion to plasma-modified LaRC-TPI II. effect of plasma treatment on peel strength[J]. *Journal of Adhesion*,1993,41(1-4):23-34.
- [43] 祝大同.日本柔性印刷电路板用原材料技术的新发展(3)—FPC用聚酰亚胺薄膜基片的技术发展[J].*印刷电路资讯*,2003(5):78-82.
- [44] 刘习奎,顾宜.用于挠性印制电路板的低热膨胀系数聚酰亚胺研究进展[J].*材料导报*,2001,15(12):46-48.
- [45] SAZANOV Y N. Applied significance of polyimides[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*,2001,74(8):1253-1269.
- [46] RAU B H, SHOEMAKER S M, BUSCEMI P J. Thermoplastic polyimide balloon catheter construction: US6024722[P]. 2000-02-15.
- [47] LI X G, HUANG M R, BAI H, et al. Thermogravimetry of thermoplastic polyimide powders under four different atmospheres[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*,2001,286(7):421-428.
- [48] ANDRES T E. Wafer carrier wear indicator: US7008310[P]. 2006-03-07.
- [49] SPECTOR M, KWIATKOWSKI G T, SMAROOK W H, et al. Prosthetic devices having coatings of selected porous bioengineering thermoplastics: US4756862[P]. 1988-7-12.
- [50] MITSUI H, SHIONO T, USHIKI M, et al. Electrical and mechanical properties of thermoplastic polyimide insulated coaxial-cable for use under high-temperature and radioactive conditions [J]. *Electrical engineering in Japan*,1995,115(8):12-21.
- [51] HUANG X F, SHENG D R, CEN K F, et al. Low-cost relative-humidity sensor based on thermoplastic polyimide-coated fiber bragg grating[J]. *Sensors and Actuators B Chemical*,2007,127(2):518-524.
- [52] IROH J O, JORDAN K M S. Mechanical properties of carbon fibre/PMR-15 composites containing thermoplastic polyimide interphase coatings[J]. *Surface Engineering*,2000,16(4):303-308.