

聚酯酰亚胺的研究与应用进展

韩淑军¹, 何志斌², 袁舜奇³, 职欣心¹, 任 茜¹, 杨昶旭¹, 于海峰², 刘金刚¹

(1. 中国地质大学(北京) 材料科学与工程学院 地质碳储与资源低碳利用教育部工程研究中心, 北京 100083; 2. 北京大学 材料科学与工程学院 教育部高分子化学与物理重点实验室, 北京 100871; 3. 深圳瑞华泰薄膜科技股份有限公司, 广东 深圳 518105)

摘要: 本文综述了聚酯酰亚胺(PESI)材料的发展历史、合成用关键单体、树脂合成技术及其在电工绝缘、微电子封装、柔性印制电路板、液晶显示器、柔性显示器以及无线信息通讯等领域中的应用, 重点综述了无色透明型PESI薄膜与低介电PESI薄膜的发展情况, 最后对PESI材料未来的发展趋势进行了展望。

关键词: 聚酯酰亚胺; 聚酰亚胺; 单体; 光学性能; 介电性能

中图分类号: TM215 **DOI:** 10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2024.01.003

Research and application progress of polyesterimides

HAN Shujun¹, HE Zhibin², YUAN Shunqi³, ZHI Xinxin¹, REN Xi¹,
YANG Changxu¹, YU Haifeng², LIU Jingang¹

(1. Engineering Research Center of Ministry of Education for Geological Carbon Storage and Low Carbon Utilization of Resources, School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 2. Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of Ministry of Education, School of Material Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China; 3. RAYITEK Hi-Tech Film Company, Co., Ltd., Shenzhen 518105, China)

Abstract: In this paper, the developing history of polyesterimide (PESI) materials, key monomers for synthesis, synthesis techniques of PESI resins and their applications in electrical insulation, microelectronic packaging, flexible printing circuit board, liquid crystal display, flexible display, and wireless telecommunication fields were introduced. The development status of colorless and transparent PESI film and low dielectric PESI film were mainly reviewed. At last, the future developing trends of PESI materials were prospected.

Key words: polyesterimide; polyimide; monomers; optical properties; dielectric properties

0 引言

作为一类典型的高性能高分子材料, 聚酰亚胺(PI)近年来在现代工业中得到了越来越广泛的应用^[1-3]。PI材料之所以能够获得众多高技术领域的青睐, 除了与其固有的刚性酰亚胺环结构特征密不可分外, 还与其灵活的分子结构可设计性息息相关。通常将分子结构中只含有刚性芳环的PI归于“标准型”PI材料, 而通过在其分子结构中引入某些特征基团可开发出各种类型的改性PI材料, 如聚酰胺酰亚胺(PAI)^[4]、聚醚酰亚胺(PEI)^[5]、聚酯酰亚胺(PESI)^[6]、聚硅氧烷酰亚胺(PSI)^[7]等。这些材料极大地丰富了整个PI材料家族, 并以其各自独特的功能而被应用于相应的高技术领域。

在各种类型的改性PI材料中, PESI材料近年来得到了较为广泛的关注^[8]。PESI材料是指分子结构中含有酯基的PI材料, 其中酯基既可存在于二酐单元中, 也可存在于二胺单元中; 既可存在于PI主链结构中, 也可存在于PI侧链结构中^[9]。与含有其他常见化学键(如醚键、酰胺键等)的PI相比, 含有酯键(-CO-O-)的PESI通常具有5个方面的特性^[10]: ①热稳定性优良; ②极性适中、疏水性好, 酯基的引入可降低PESI材料的吸水率, 赋予PESI材料及其前驱体溶液良好的贮存稳定性; ③分子链具有较好的平面取向特性; ④介电特性优良, PESI材料具有较高的体积电阻率和较低的介电常数; ⑤对可见光吸收少, PESI材料也保持了传统聚酯材料如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的光学性能, 在可见光区具有良好的光学透明性。此外, 酯基与柔性链节结合可降

基金项目: 深圳市科技计划项目(JSGG20210629144539012)。

低PI分子链的刚性,增大其在有机溶剂中的溶解性,进而获得可溶性PEsI树脂,从而显著降低PEsI的固化温度等。上述优良特性使得PEsI材料在电工、电子绝缘、能源、环境等领域中得到了广泛的关注。

回顾PEsI材料的发展历史可知,PEsI最早是为了满足电工领域对特种耐高温绝缘材料的应用需求而研制开发的。PEsI在20世纪50年代末/60年代初就开始应用于电工绝缘领域,早于其他酰亚胺类材料,如PAI、PEI以及PI等。此时PEsI主要作为铜导线的漆包线绝缘漆以及电机浸渍树脂使用。按照相关国家标准^[11-12],不饱和PEsI属于155级(F)耐热电工绝缘材料,而改性后的PEsI绝缘材料,如赛克改性PEsI等的耐热等级可达到180级(H)^[13-14],甚至200级(N)^[15]。1999年,K W LIENERT^[16]综述了PEsI材料在工业领域中的应用。系统介绍了各种类型PEsI材料,包括不饱和热固性PEsI以及饱和热塑性PEsI材料在电工绝缘用漆包线绝缘、半导体芯片封装、柔性印制线路板、毛细管色谱柱用耐高温涂层、耐高温胶黏剂以及复合材料等领域中的应用。进入21世纪以后,PEsI清漆在电工绝缘领域中的应用继续扩大,商业化产品不断涌现。2008年Elantas公司的G BIONDI^[17]综述了PEsI电磁线漆的研究与发展概况。从PEsI电磁线漆的合成与制备、结构-性能关系以及应用过程中的关键技术特性等方面进行了阐述。近年来,随着高铁、新能源汽车的不断发展,PEsI绝缘漆的应用得到了快速发展^[18-20]。而随着光电领域快速发展对于新材料应用需求的不断增加,PEsI材料在先进显示、信息通讯、柔性太阳能电池等领域中也开始逐步得到关注,无色透明型、低介电常数与介质损耗型以及低热膨胀系数(CTE)型PEsI薄膜等功能性PEsI薄膜应运而生。2017年,M HASEGAWA^[21]综述了包括PEsI薄膜在内的溶液可加工、光学透明、超低CTE型PI薄膜的发展概况,对含氟型全芳香族PEsI薄膜、半脂环型PEsI薄膜的分子结构设计、合成化学以及结构与性能的关系等方面进行了深入系统的介绍。同时,对无色透明型PEsI薄膜在柔性显示领域中的应用进行了展望。2022年,WU Z等^[22]综述了包括PEsI薄膜在内的PI薄膜在电子领域中的应用。可以预见,随着电工、电子、信息通讯、先进显示、新能源等技术的快速发展,PEsI材料势必会获得更为广泛的应用。

本文对近年来国内外在PEsI材料基础与应用研究领域的进展情况进行综述,并对PEsI材料用特

种单体、树脂与清漆以及薄膜的制造与应用等方面进行简要的介绍。

1 PEsI树脂与薄膜合成研究进展

PEsI树脂的合成路线与常规PI类似,同时也有其特殊性,如图1所示^[23]。常规路线方面,采用含有酯键的二酐或二胺单体直接通过路线I可制得各种功能型PEsI树脂与薄膜材料。其他路线方面,T VALD-BUBULAC等^[24-25]采用含磷二酐10-(2,5-二羟基苯基)-10-氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物(DOPO-HQ)与一系列预先构筑了酰亚胺环的二酐氯单体在邻二氯苯溶剂中,于180℃下高温聚合制得了一系列含磷型PEsI树脂。该系列树脂在常温下可溶解于*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、四氢呋喃、氯仿、二氯甲烷等溶剂中。经涂覆并高温固化后制备的PEsI薄膜具有因庞大含磷侧基而显示出良好的耐热性能。他们还采用4,4'-六氟异丙基双邻苯二甲酸酐(6FDA)与对氨基苯甲酸反应首先制备得到含酰亚胺环结构的二酐化合物,然后进行酰氯化制得了二酐氯化物。之后采用路线II与含磷二酐DOPO-NQ聚合制备得到含磷型PEsI树脂。六氟异丙基以及萘结构的引入赋予了含磷型PEsI树脂在NMP以及氯仿溶剂中良好的溶解性。由PEsI溶液涂覆固化后制备的PEsI薄膜具有良好的热稳定性。S MALLAKPOUR等^[26]采用路线II制备了一系列具有光学活性的PEsI薄膜。首先采用均苯四甲酸二酐(PMDA)与*L*-苯丙氨酸反应制得分子结构中含有酰亚胺环的二酐化合物,然后与氯化亚砷(SO₂Cl₂)反应制得二酐氯化物,最后与二酐单体在微波辅助下制得了PEsI树脂。该系列树脂可溶解于NMP、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC)等有机溶剂中。由该PEsI溶液制备的薄膜显示出了光学活性以及良好的热稳定性。

S MEHDIPOUR-ATAEI等^[27]采用路线III制备了一系列含有萘结构单元的PEsI薄膜,即采用一系列芳香族二酐单体,包括PMDA、3,3',4,4'-二苯甲酮四酸二酐(BTDA)、6FDA等分别与5-氨基-1-萘酚反应制得分子结构中含有酰亚胺环的二酐化合物,然后与一系列二酐氯单体,包括芳香族与脂肪族二酐氯化物通过高温(180℃)溶液缩聚法制备得到PEsI树脂。该系列树脂可溶解于NMP、DMAC等有机溶剂中。制备的PEsI薄膜由于萘结构的引入而表现出优良的热稳定性。M BEUMA等^[28]采用路线III制备了一系列含氟PEsI薄膜。首先采用含氟二酐、6FDA分别与对氨基苯酚、间氨基苯酚以及2-氨

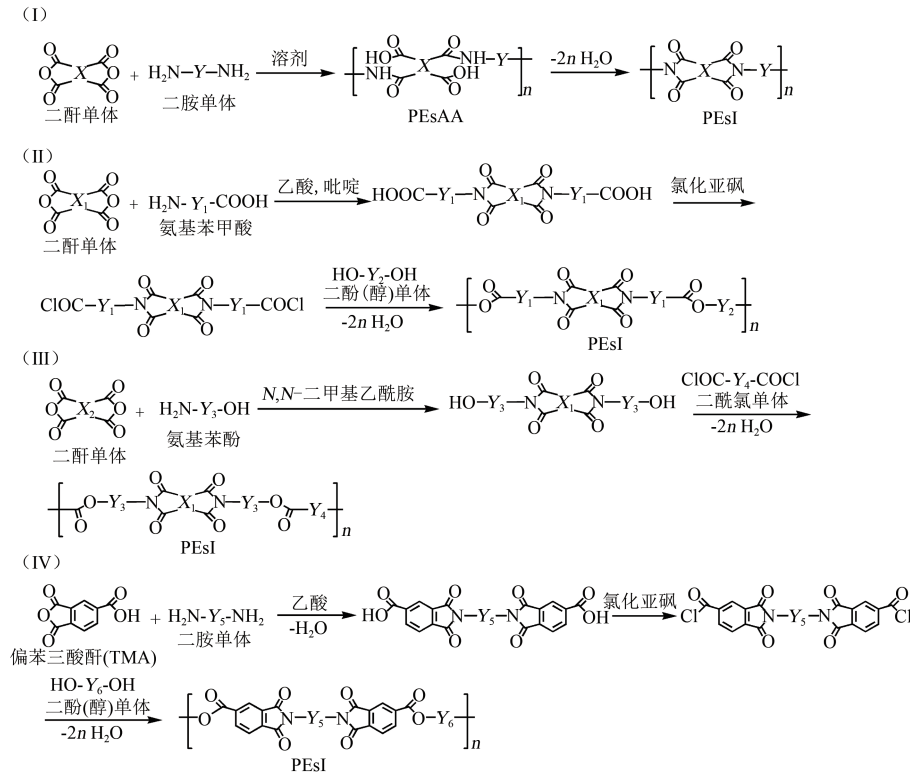


图1 PEsi树脂与薄膜的常见合成路线

Fig.1 Common synthesis pathways for PEsi resins and films

基乙醇等反应制备含有酰亚胺环的二酚(醇)化合物,然后与二酐氯单体聚合制得了一系列含氟PEsi薄膜。结果表明,制得的含氟型PEsi树脂在室温下可溶解于极性非质子性溶剂中,固含量达到40%~50%。采用所得PEsi树脂均可制备柔韧性良好的PEsi薄膜。薄膜的起始热分解温度高于400℃, T_g 为170~272℃。此外在相对湿度为0时,PEsi薄膜的介电常数为2.80~3.21,而在相对湿度为60%时,其介电常数仅升高到3.23~3.61。PEsi薄膜的介电常数随着相对湿度升高而上升的幅度显著低于含氟PI与含氟PAI等薄膜,这表明含氟基团以及酯键的存在对于降低薄膜的吸湿率,进而保持其固有的介电性能是十分有效的。

D J LIAW等^[29]采用合成路线IV制备了一系列含有非共平面联苯单元的可溶性PEsi树脂及薄膜。首先采用2,2'-二甲基-4,4'-二氨基联苯与偏苯三酐酐(TMA)反应制得分子结构中含有酰亚胺环的二酐化合物,然后酰氯化得到二酐氯化物,最后将其与一系列分子结构中含有烷基或脂环取代基的二酚单体在硝基苯/吡啶溶剂体系中,于170℃下聚合反应制得了PEsi树脂。该树脂可在室温下溶解于NMP、DMAC以及氯仿等溶剂中,制得的PEsi薄膜具有良好的热稳定性。

除了上述制备工艺外,Q GUAN等^[30]采用N-

(3'-羟基苯基)偏苯三甲酰亚胺(IM)与4-羟基苯甲酸(HBA)以及苯乙炔基封端剂进行聚合制备了苯乙炔基封端型PEsi薄膜。引入苯乙炔基封端剂主要是为了诱发PEsi薄膜在高温下的交联反应,进而提高其耐热性和尺寸稳定性。

2 PEsi重要单体研究与开发进展

单体在高性能高分子材料的研制与开发中起着至关重要的作用。对于功能性PEsi材料也同样如此,其功能在很大程度上是由单体的结构特性赋予的。如前所述,虽然PEsi材料的制备途径多种多样,但采用含酯键二酐与二胺单体直接聚合是最为常用的路线。因此本节仅对含酯键二酐或二胺单体进行介绍。表1与表2分别给出了文献报道中常见含酯键二酐与二胺单体的化学结构。通过将某些特殊基团,如芳香环(苯基、联苯基、萘基等)、脂肪环、含磷基团、含氟基团等引入上述单体分子结构中可在保持PEsi材料固有耐热性的同时赋予其独特的功能,如有机可溶性、溶液可加工性、光学透明性、液晶分子取向特性、阻燃性、低介电常数与介质损耗等。

日本东邦大学的M HASEGAWA等^[31-36]近年来针对先进柔性覆铜板(FCCL)对高耐热、低吸湿、低介电、低热膨胀系数薄膜基材的应用需求,研制开

表1 PEsI合成常用含酯键二酐单体的化学结构

Tab.1 Chemical structures of common ester bond-containing dianhydride monomers for PEsI synthesis

序号	二酐单体	化学结构	文献
1 [#]	对苯二酐二苯甲酸酯-3,3',4,4'-四酸二酐(TAHQ)		[31-32]
2 [#]	4,4'-联苯二酐二苯甲酸酯-3,3',4,4'-四酸二酐(TABP)		[33]
3 [#]	对苯二酐双环己基甲酸酯-3,3',4,4'-四酸二酐(HTA-HQ)		[34]
4 [#]	4,4'-联苯二酐双环己基甲酸酯-3,3',4,4'-四酸二酐(HTA-BP)		[34]
5 [#]	环己烷二醇双环己基甲酸酯-3,3',4,4'-四酸二酐(HTA-14CH)		[34]
6 [#]	4,4'-双环己烷二醇双环己基甲酸酯-3,3',4,4'-四酸二酐(HTA-44BCH)		[34]
7 [#]	2,2'-双三氟甲基-4,4'-联苯二酐二苯甲酸酯-3,3',4,4'-四酸二酐(TATFBP)		[35]
8 [#]	2,3,5-三甲基对苯二酐二苯甲酸酯-3,3',4,4'-四酸二酐(TATMHQ)		[36]
9 [#]	双酚芴二苯甲酸酯-3,3',4,4'-四酸二酐(TABPFL)		[37]
10 [#]	含磷萘二酐二苯甲酸酯-3,3',4,4'-四酸二酐		[38]
11 [#]	2-氧环己烷-1,3-双(4,4'-双偏苯三甲酸苯乙酯)二酐		[39]
12 [#]	双酚A二苯甲酸酯-3,3',4,4'-四酸二酐(TABPA或ESDA)		[40]
13 [#]	乙二醇二苯甲酸酯-3,3',4,4'-四酸二酐(TMEG)		[41]

发了一系列新型PEsI薄膜。其中,对高性能PEsI材料用新单体的研制与开发方面开展了卓有成效的工作。图2~4分别给出了含酯键半芳香族二酐单体、含酯键全芳香族二酐单体以及含酯键芳香族二胺单体常见的合成路线。图2中采用氢化偏苯三酸酐酰氯(HTAC)与二酐或者二醇单体直接反应制备了含酯键半芳香族或全脂环族二酐单体;图3中采

用偏苯三酸酐酰氯(TABC)与二酐单体直接反应制备了含酯键全芳香族二酐单体;图4中采用4-硝基苯甲酰氯(4-NBC)与芳香族二酐反应,然后将硝基化合物进行还原氢化制备了芳香族含酯二胺单体。

2012年,M HASEGAWA等^[34]针对光电功能材料,如柔性显示基板、液晶取向膜、彩色滤光片、光

表2 PEsI合成常用含酯键二胺单体的化学结构

序号	二胺单体	化学结构	文献
1 [#]	4-氨基苯基-4'-氨基苯甲酸酯(APAB)		[42]
2 [#]	双(4-氨基苯基)对苯二甲酸酯(BPTP)		[43]
3 [#]	双(2-甲基-4-氨基苯基)对苯二甲酸酯(MBPTP)		[43]
4 [#]	双(2-甲氧基-4-氨基苯基)对苯二甲酸酯(MeOBPTP)		[43]
5 [#]	1,4-双(4-氨基苯基)-2-甲基对苯二甲酸酯(ABMHQ)		[44]
6 [#]	1,4-双(4-氨基苯基)-2-甲氧基对苯二甲酸酯(ABMeOHQ)		[44]
7 [#]	双(2-三氟甲基-4-氨基苯基)对苯二甲酸酯(CF ₃ -BPTP)		[45]
8 [#]	2,7-双(4-氨基苯甲酰基氧基)萘		[46]
9 [#]	1,5-双(4-氨基苯甲酰基氧基)萘		[47]
10 [#]	1,5-双(3-氨基苯甲酰基氧基)萘		[47]
11 [#]	1,4-双(4-氨基苯甲酰基氧基)三蝶烯		[48]
12 [#]	1,4-双(3-氨基苯甲酰基氧基)三蝶烯		[48]

学补偿膜、抗反射膜以及光波导材料等的应用需求,设计并合成了一系列半芳香(半脂环)与全脂环型酯二酐单体,其结构如表1中3[#]~6[#]所示。结果表明,上述含脂环结构单体的引入赋予了PEsI树脂良好的溶液可加工性,采用PEsI溶液制备的薄膜具有良好的光学透明性。同时,PEsI薄膜保持了良好的热性能,但热机械分析(TMA)测试结果表明,脂环结构的引入使得PEsI薄膜的高温尺寸稳定性降低。2013年,鉴于半芳香与全脂环型PEsI薄膜相对较差的高温尺寸稳定性,他们设计开发了一种含氟型全芳香族酯二酐单体——2,2'-双三氟甲基-4,4'-联苯二酐二苯甲酸酯-3,3',4,4'-四酸二酐(TATFBP,如表

1中7[#])^[35]。结果表明该刚性含氟联苯二酐的使用可在降低PEsI薄膜CTE的同时较大程度地提升其光学透明性。基于TATFBP酯二酐与含氟二胺(2,2'-双三氟甲基-4,4'-联苯二胺,TFMB)的PEsI(TATFBP-TFMB)树脂具有良好的溶液可加工性,其薄膜表现出良好的光学透明性、耐热性以及高温尺寸稳定性。2015年,他们为了研制开发综合性能更为优异的光电领域用PEsI薄膜,又开发了一系列分子结构中含有烷基取代苯环的酯二酐单体^[36],结构如图4所示。其中基于2,3,5-三甲基对苯二酐二苯甲酸酯-3,3',4,4'-四酸二酐(TATMHQ,表1中8[#])与TFMB二胺的PEsI薄膜显示出了优良的光学透明

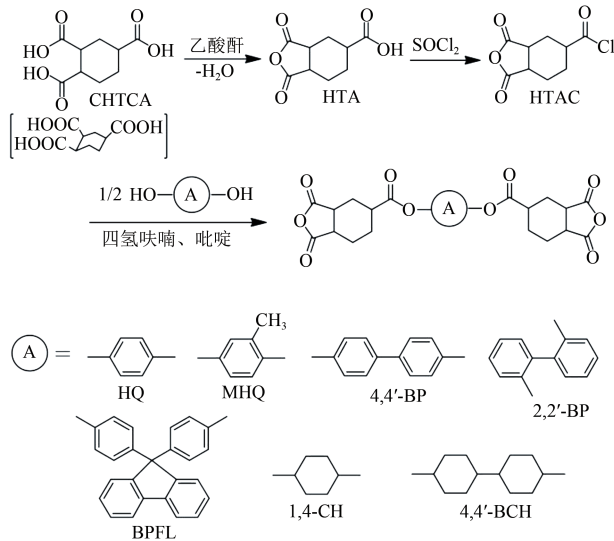


图2 含酯键半芳香族或全脂环二酐单体的常见合成路线
Fig.2 Common synthesis routes for ester-containing semi-aromatic or alicyclic dianhydride monomers

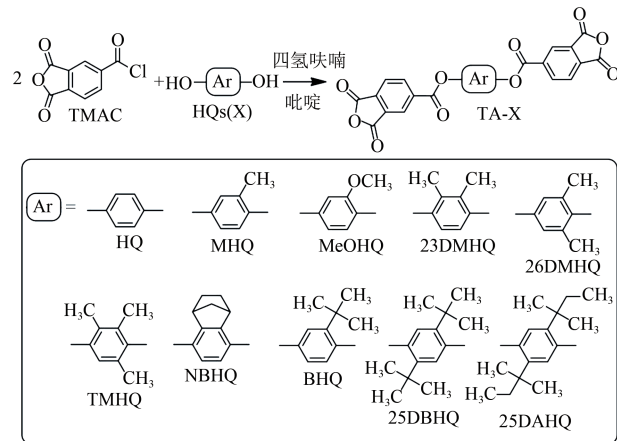


图3 含酯键全芳香族二酐单体的常见合成路线
Fig.3 Common synthesis routes for ester-containing aromatic dianhydride monomers

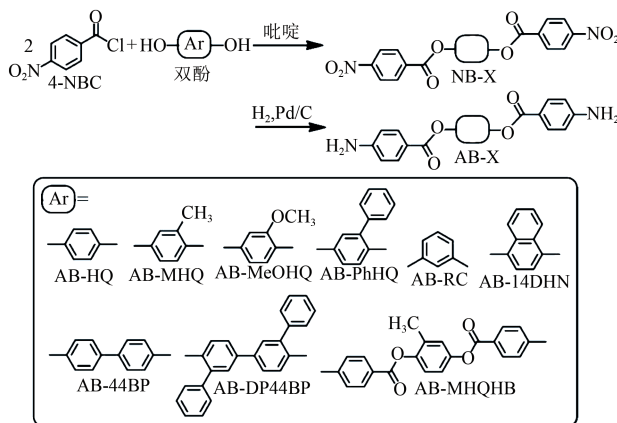


图4 含酯键二胺单体的常见合成路线
Fig.4 Common synthesis routes for ester-containing diamine monomers

性、耐热性,良好的力学性能,低吸水率以及优异的高温尺寸稳定性。

其他酯二酐单体方面, M HASEGAWA 等^[37]报道了一种含苄取代基的芳香族酯二酐单体——双酚苄二苯甲酸酯-3,3',4,4'-四酸二酐(TABPFL,表1中9[#])。同时还进一步研制开发了含有对称以及不对称螺环单元的酯二酐单体。通过与含氟二胺,如TFMB聚合制备了溶液可加工型PEsI树脂,并由该树脂溶液经高温固化后得到了PEsI薄膜。结果表明,苄基或螺环结构的引入赋予了PEsI薄膜优良的热稳定性。C HAMCIUC 等^[38]报道了一种由2-(6-氧代-6H-二苯并[c,e][1,2]氧磷杂己环-6-基)-1,4-萘二酚(DOPO-NQ)与偏苯三酸酐酰氯(TMAC)制备的含磷型酯二酐单体,其结构如表1中10[#]所示。采用该二酐单体与含硅二胺以及1,3-双(4-氨基苯氧基)苯共聚制备了一系列PEsI树脂。该系列树脂的数均分子量(M_n)超过了 10^4 g/mol,而且可溶解于N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、DMAC以及NMP等溶剂中。由该系列PEsI溶液经涂覆与高温亚胺化后制得的PEsI薄膜具有良好的热稳定性。D SERBEZEANU 等^[39]报道了一种分子结构中含有环己酮单元的酯二酐单体,其结构如表1中11[#]所示。采用该二酐单体与芳香族二胺单体通过两步热亚胺化工艺制备了一系列PEsI薄膜。脂环单元的引入赋予了这类PEsI薄膜良好的光学透明性和热性能。除了脂环结构单元外,脂肪链如异丙基、乙基等也常被引入酯二酐分子结构中用于改善全芳香型PEsI树脂的溶解性,如表1中12[#]与13[#]所示的双酚A二苯甲酸酯-3,3',4,4'-四酸二酐(TABPA或ESDA)^[40]和乙二醇二苯甲酸酯-3,3',4,4'-四酸二酐(TMEG)^[41]等。

芳香族酯二胺单体方面,表2中1[#]所示的4-氨基苯基-4-氨基苯甲酸酯(APAB)是结构最为简单的酯二胺单体,因其较为刚性的分子链结构,常被用于降低PI薄膜的CTE^[42]。但由于APAB分子链结构过于刚硬,制备的PEsI树脂通常难以溶解于常见的有机溶剂中。2010年, M HASEGAWA 等^[43]报道了双(4-氨基苯基)对苯二甲酸酯(BPTP,表2中2[#])及其甲基取代物(MBPTP,表2中3[#])和甲氧基取代物(MeOBPTP,表2中4[#])。结果表明,甲基与甲氧基取代基的引入未对BPTP的反应活性产生不利影响。基于BPTP二胺的PEsI薄膜较基于APAB二胺的薄膜表现出更低的吸水率。此外,基于BPTP的PEsI薄膜均具有更低的CTE值。2020年, M HASEGAWA 等^[44]报道了一系列含酯基芳香族二胺单体,分别在BPTP酯二胺单体的桥联苯环单元引入甲基或甲氧基制备了1,4-双(4-氨基苯基)-2-甲

基对苯二甲酸酯(ABMHQ,表2中5[#])和1,4-双(4-氨基苯基)-2-甲氧基对苯二甲酸酯(ABMeOHQ,表2中6[#])。结果表明,基于ABMHQ与ABMeOHQ的PEsI薄膜表现出优异的综合性能,包括优良的耐热性($T_g=424^\circ\text{C}$)、优异的高温尺寸稳定性($\text{CTE}=5.6\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$)、低吸水性(0.41%)、低湿膨胀系数($\text{CHE}=3.1\times 10^{-6}/\text{RH}\%$)。同时,该薄膜在10 GHz高频下的介电常数为3.18,介质损耗因数为0.003 14,使其在5G高频通讯用柔性覆铜板(FCCL)中具有良好的应用前景。

其他酯二胺单体方面,CHEN W等^[45]报道了三氟甲基(-CF₃)取代BPTP型酯二胺单体——双(2-三氟甲基-4-氨基苯基)对苯二甲酸酯(CF₃-BPTP,表2中7[#])并考察了含氟基团的引入对PEsI薄膜性能的影响。他们采用BPDA、对苯二胺与CF₃-BPTP进行共聚,通过两步热亚胺化工艺制备了一系列共聚型PEsI薄膜。结果表明,随着PEsI薄膜分子结构中-CF₃含量的增加,薄膜的吸水率显著下降,同时CTE保持在相对较低的水平。GUO W等^[46]合成了分子结构中含有2,7-萘环的芳香族二胺单体——2,7-双(4-氨基苯甲酰氧基)萘(表2中8[#]),然后与均苯四甲酸二酐(PMDA)聚合制备了PEsI薄膜。结果表明,PEsI薄膜在温度为350~450℃时开始分解,主要释放出2,7-萘二酚物质,这表明酯键开始断裂。随着温度进一步升高,PEsI薄膜在520℃时表现出最快的热分解速度,对应着酰亚胺环的断裂。W T LEU等^[47]报道了分子结构中含有萘环的芳香族二胺单体——1,5-双(4-氨基苯甲酰氧基)萘(*p*-1)(表2中9[#])与1,5-双(3-氨基苯甲酰氧基)萘(*m*-1)(表2中10[#]),然后分别与6种商业化二酐单体聚合制备了PEsI树脂和薄膜。结果表明,基于上述含酯键二胺与柔性二酐以及6FDA以及3,3',4,4'-二苯砜四酸二酐(DSDA)制备的PEsI树脂可溶解于极性非质子性溶剂中。热性能测试结果显示,萘结构的引入赋予了PEsI薄膜良好的耐热性,玻璃化转变温度(T_g)高于230℃,5%热失重温度($T_{5\%}$)超过450℃。而且,基于对位取代*p*-1二胺的PEsI较基于间位取代*m*-1二胺的PEsI薄膜表现出更好的热稳定性。S H HSIAO等^[48]报道了一类分子结构中含有三蝶烯单元的酯二胺单体——1,4-双(4-氨基苯甲酰基氧基)三蝶烯(表2中11[#])与1,4-双(3-氨基苯甲酰基氧基)三蝶烯(表2中12[#]),并采用这两种酯二胺单体与一系列芳香族二酐单体聚合制备了PEsI薄膜。三蝶烯单元的引入赋予了PEsI树脂良好的溶解性,其中与3,3',4,4'-二苯醚四酸二酐(ODPA)和6FDA

聚合制备的树脂可溶解于NMP、DMF与DMAC等溶剂中。同时,三蝶烯结构赋予了PEsI薄膜良好的耐热性和光学透明性。

3 PEsI薄膜应用发展概况

3.1 电介质材料

PEsI材料优良的绝缘特性使其在电工绝缘材料、电子绝缘材料以及低介电材料等电介质材料中得到了广泛应用。

电工绝缘材料方面,随着高铁、新能源汽车的逐渐普及,具有节能、高效、易于维护等特性的变频电机得到了越来越广泛的应用,但变频电机特有的工作特性使得绝缘材料面临着高温、电晕、电涌、化学侵蚀等苛刻环境的考验^[49],这对电机系统的绝缘体系及其相关材料的要求越来越高^[50],主要要求其具有耐高温、高局部放电起始电压(partial discharge inception voltage, PDIV)以及高耐电涌等特性。目前EV/HEV以及其他特种电工装置的电机绝缘系统多采用180级(H)以上耐高温绝缘材料,其中PEsI薄膜及PEsI耐高温改性浸渍漆是目前特种电机绝缘材料的重要组成部分^[51]。2017年,日本钟渊化学(Kaneka)公司的H FURUTANI等^[40]报道了基于双酚A二苯甲酸酯-3,3',4,4'-四酸二酐(ESDA)与4,4'-双(3-氨基苯氧基苯基)二苯砜(mBAPS)的PIXEO BP-S绝缘薄膜胶带。该材料被成功应用于欧洲核子研究中心(CERN)的大型强子对撞机(LHC)的超导电磁线绝缘,对希格斯玻色子的成功发现(2013年度诺贝尔物理奖)做出了贡献。PIXEO BP-S树脂可溶解于二氧六环中,所制得绝缘薄膜胶带的吸水率为0.4%、介电常数为2.9(1 MHz)、断裂伸长率为62%、体积电阻率大于 $5\times 10^{15}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 、阻燃级别为UL94 VTM-0级。

电子绝缘材料方面,M HASEGAWA等^[52]制备了含苄取代基的PEsI树脂,并考察了其在微电子领域用正性光敏耐热绝缘材料中的应用特性。他们首先合成了基于双酚苄以及甲基取代双酚苄的含酯键二酐单体(TABPFL,表1中9[#])与甲基取代TABPFL二酐(TABCFL),然后利用上述二酐单体与二胺单体聚合制备了一系列聚酯酰胺酸(PEsAA)前驱体溶液。再采用该溶液制得了一系列PEsI薄膜。结果表明,苄基的引入赋予了PEsI薄膜优良的耐热稳定性。在10 MHz下薄膜的介电常数与介质损耗因数分别为2.75~3.02和0.04~0.12。采用上述芳香族含酯键二酐TABPFL与脂环二酐单体1,2,3,4-环丁烷四酸二酐(CBDA)以及含氟二胺

TFMB进行共聚制备了PEsAA溶液,然后与邻叠氮萘醌(DNQ)光敏剂进行复合制备了光敏溶液。采用标准的光刻工艺(曝光波长为365 nm、曝光剂量为1 500 mJ/cm²、显影液为浓度2.38%的四甲基氢氧化铵(TMAH)水溶液、后固化条件为330℃/1 h)成功制得了分辨率为20 μm的电路图形。

低介电材料方面,KUO C C等^[53]系统地研究了PI材料的分子结构与其在10 GHz下 D_k 与 D_f 值的内在关系。研究工作基于 Clausius-Mossotti 方程,对比了各种基团,包括砜基、醚键、硫醚键、酰胺、酮、烷基、含氟基团以及酯键的摩尔极化率/摩尔体积值对PI材料介电性能的影响,并对36种相关PI的结构与介电性能关系进行了理论模拟。认为在PI结构中引入含氟基团可同时获得低 D_k (2.4~2.8)与低 D_f (0.004~0.009),而引入酯键则可获得超低 D_f 值(≤ 0.004)。这与酯键的分子构造以及低吸水性密切相关。该项研究结果为5G、6G高频无线通讯用低 D_k 材料的开发提供了重要的理论依据。ZHANG W等^[54]报道了可溶性液晶PEsI薄膜的制备,并考察了其结构与热性能和介电性能的关系。他们首先采用邻位甲基取代的芳香族二胺单体3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷(TPMM)与TMA反应,制

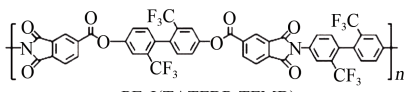
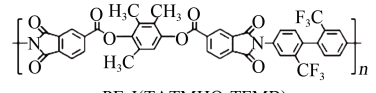
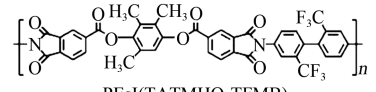
得分子结构中含有酰亚胺环与多甲基取代基的二酐化合物(IA),然后与间苯二甲酸(IPA)、对羟基苯甲酸(HBA)、4,4'-联苯二酚(BP)、4,4'-二羟基二苯醚(ODP)等进行共聚制得了一系列不同IA含量的PEsI共聚物树脂。该系列树脂的 M_n 值大于 2.5×10^4 g/mol,而且在室温下可溶解于三氟乙酸溶剂中,加热条件下可溶解于NMP中。将PEsI树脂在140℃下溶解于NMP中配制成PEsI溶液,然后采用涂覆法经高温固化后制得了具有良好柔韧性的PEsI薄膜,其模量为3.8~4.2 GPa, T_g 为196~220℃, $T_{5\%}$ 高于447℃,CTE为 $58.1 \times 10^{-6} \sim 68.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,在高温下表现出良好的液晶特性,且具有较低的吸水率(0.29%~0.55%),在10 GHz频率下的 D_k 与 D_f 分别为2.91~3.07以及0.006~0.008。

3.2 柔性显示器件材料

M HASEGAWA等^[35-36]针对柔性AMOLED器件的应用需求,从分子设计角度出发,在几个相互约束的性能需求之间努力寻求最佳的平衡点,制备了一系列基于酯二酐与含氟二胺TFMB的PEsI薄膜。表3给出了该课题组在多年的研究工作中筛选出来的综合性能较为优异的3种PEsI薄膜的化学结构及其典型性能。

表3 基于酯二酐与含氟二胺TFMB的无色透明PEsI薄膜及其典型性能

Tab.3 Colorless and transparent PEsI films based on ester-containing dianhydrides and fluoro-containing TFMB diamine and the typical properties

化学结构	$T_{400}/\%$	Haze/%	YI	CTE/ $(\times 10^{-6} \text{ K}^{-1})$	$T_g/^\circ\text{C}$
 PEsI(TATFBP-TFMB)	75.3	2.58	2.6	32.5	261
 PEsI(TATMHQ-TFMB)	65.0	—	—	13.4	276
 PEsI(TATMHQ-TFMB)	71.5	1.15	3.2	21.7	294

从表3可以看出,3种PEsI薄膜的二酐单元主要采用了芳香族酯二酐结构,虽然脂环结构可以赋予PEsI薄膜优良的光学透明性,但是其相对较高的CTE是一个需要克服的难点。芳香分子链结构的使用不可避免地会增大PEsI薄膜分子链内部的电荷转移(CT)相互作用,从而对其光学透明性产生不利影响。作为对光学透明性的补偿,二胺单元采用了含有 $-\text{CF}_3$ 取代联苯结构的TFMB单体, $-\text{CF}_3$ 较强

的电负性抑制了电荷从二胺单元向二酐单元转移,从而较大程度地削弱了CT相互作用。因此,PEsI薄膜表现出较高的 T_g 与 T_{400} ,同时具有较低的CTE。CIE Lab光学参数方面,所有PEsI薄膜均显示出了较低的黄度指数(YI)与雾度(Haze)值。

3.3 液晶取向膜材料

如前文所述,酯键由于具有较强的刚性以及良好的平面取向特性,所得PEsI薄膜在摩擦或者线性

偏振光源辐照等条件下可发生分子链的有序排列,这使得其可对液晶分子产生良好的取向特性。而且PEsI薄膜,尤其是半芳香型PEsI薄膜对背光源的吸收程度较小,因此在液晶显示器(LCD)用取向膜材料领域得到了较为广泛的关注。

ZHI X X等^[55-56]针对酯键在诱发液晶分子取向方面独特的功能,分别设计开发了一系列可溶性PEsI或PEsAA型液晶分子取向膜材料。首先根据液晶取向膜的性能需求分别合成了4,4'-联苯二酚双环己基甲酸酯-3,3',4,4'-四酸二酐(HTA-BP,表1中4[#])^[55]和乙二醇二苯甲酸酯-3,3',4,4'-四酸二酐(TMEG,表1中13[#])两种酯二酐单体,然后分别与一系列芳香族二胺通过两步化学亚胺化工艺制备了可溶性PEsI树脂。脂环单元或乙基的存在赋予了PEsI树脂在NMP等极性溶剂中良好的溶解性。将PEsI树脂按照一定的固含量溶解于NMP和乙二醇丁醚(BC)的复合溶剂中配制了液晶取向剂。分别采用上述取向剂装配了液晶盒。结果表明,PEsI取向膜经摩擦处理后可对液晶分子产生良好的定向排列效果,预倾角约为2°。这种良好的取向特性主要归因于PEsI取向膜中酯键的高度平面取向特性。同时,采用上述可溶性PEsI取向剂装配的液晶盒电压保持率大于98%。此外,他们还采用脂环二酐单体1,2,3,4-环丁烷四酸二酐(CBDA)以及1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四酸二酐(DMCBDA)分别与APAB(表2中1[#])以及BPTP(表2中2[#])聚合制备了一系列PEsAA型液晶取向剂,并装配了液晶盒。同时,将PEsAA经高温固化制备了PEsI取向膜。结果表明,该系列PEsI取向膜在波长为254 nm的线性偏振紫外光(LPUV)辐照下可发生分子链的有序断裂,进而在取向膜表面实现各向异性。液晶分子沿着未断裂而有序排列的PEsI分子链发生取向,形成0.09°~0.15°的预倾角。光电性能测试结果显示,含有PEsI取向膜的液晶盒显示出了高电压保持率(>97%)以及低残余直流电压(<1.0 V)的特性,这是由于酯键相对较低的极性以及对杂质离子相对较低的吸附性所致。

其他应用方面,DING Z等^[57]针对航天可展开机构、高温传感器与执行器等高技术领域对形状记忆聚合物(SMP)材料的应用需求,设计并开发了一类无溶剂型、可低温固化型液晶PEsI/环氧复合材料。PEsI与环氧均含有乙炔封端基,在200~250℃内具有3 h左右的加工窗口,分别在93℃与218℃显示出了两个明显的 T_g 。该复合材料可通过乙炔端基的交联反应构筑交联网络,进而实现100%的形状恢复

效果。T IJIMA等^[58]采用可溶性PEsI树脂作为增韧剂改善双马来酰亚胺树脂的脆性问题。WANG B等^[59]基于PEsI良好的液晶相特性以及在电场作用下独特的流变特性,采用PEsI/苯酚/二氯甲烷混合溶液作为原料,通过喷气/电纺工艺制备了PEsI超细纤维膜。并通过优化电纺工艺制得了力学性能良好的PEsI超细纤维,纤维平均直径约为293 nm。

4 结束语

PEsI材料在众多高技术领域中均得到了广泛关注与实际应用,不仅包括传统的电工绝缘领域,还包括柔性显示、信息通讯以及新能源汽车等众多新兴高技术领域,这为PEsI薄膜的未来发展提供了良好的契机。未来PEsI材料在耐热性能、力学性能、光学透明性以及介电性能等方面的进一步提升是该材料基础与应用研究领域中的重要发展方向。例如,如何根据具体的应用场景,在上述各种关键性能中寻求到最佳的平衡将对进一步拓展PEsI材料在高技术领域中的应用起到至关重要的作用。此外,纳米复合技术的应用也是进一步拓展PEsI材料应用领域的关键因素。最后,随着环境保护呼声的日益提高,环境友好型PEsI材料势必会在未来的应用中得到越来越广泛的关注。希望国内相关研究机构与制造厂商不断加强PEsI材料的技术交流与沟通,为我国相关高技术产业的发展提供支撑与保障。

参考文献:

- [1] 董玥,董霄,朱德兆,等. 聚酰亚胺发展概况与应用展望[J]. 中国塑料,2022,36(9):85-95.
- [2] 查俊伟,王帆. 高导热聚酰亚胺电介质薄膜研究进展[J]. 物理学报,2022,71(23):155-172.
- [3] 张希,彭忠泉,张文祥,等. 高频柔性覆铜板用聚酰亚胺与液晶高分子改性研究进展[J]. 塑料工业,2022,50(7):26-31.
- [4] KIM S D, LEE B, BYUN T, et al. Poly(amide-imide) materials for transparent and flexible displays[J]. Science Advances,2018,4(10):eaau1956.
- [5] MIAO W, CHEN H, PAN Z, et al. Enhancement thermal stability of polyetherimide-based nanocomposites for applications in energy storage[J]. Composites Science and Technology, 2021, 201: 108501.
- [6] ZHOU J, LI M, WU J, et al. One-pot synthesis of hydroxyl terminated hyperbranched semi-aromatic poly(ester-imide)s[J]. Polymer,2022,253:124970.
- [7] HSU L, LIN Y, CHEN C, et al. Mechanically tough and durable poly(siloxane imide) network elastomer for stretchable electronic applications[J]. ACS Applied Polymer Materials,2022,4(5):3498-3510.
- [8] 刘昱祺,潘鹤林,李盛玉,等. 不对称聚酰亚胺的合成与性能研

- 究[J]. 绝缘材料,2016,49(4):29-34.
- [9] MEHDIPOUR-ATAEI S, BAHRI-LALEH N, AMIRSHAGH-AGHI A. Comparison of one-step and two-step methods of polyimidization and substitution effect in the synthesis of new poly(ester-imide)s with bulky pendent group[J]. Polymer Degradation and Stability,2006,91:2622-2631.
- [10] HASEGAWA M, SAITO T, TSUJIMURA Y. Poly(ester imide)s possessing low coefficients of thermal expansion and low water absorption (IV): Effects of ester-linked tetracarboxylic dianhydrides with longitudinally extended structures[J]. Polymer for Advanced Technology,2020,31:389-406.
- [11] 全国电气绝缘材料与绝缘系统评定标准化技术委员会. 电气绝缘 耐热性和表示方法:GB/T 11021—2014[S]. 北京:中国标准出版社,2014.
- [12] 全国绝缘材料标准化技术委员会. 电气绝缘用漆 第4部分:聚酯酰亚胺浸渍漆:GB/T 1981.4—2009[S]. 北京:中国标准出版社,2009.
- [13] 祝晚华,陈求索,孙瑛,等. 耐热绝缘浸渍漆的研究进展及发展趋势[J]. 绝缘材料,2011,44(4):24-27,31.
- [14] 李强军,姜其斌.H级不饱和聚酯酰亚胺无溶剂浸渍漆的研究[J]. 绝缘材料,2005,38(3):11-13,16.
- [15] 张桂林,韩世冬. 220级H9161改性耐高温不饱和聚酯酰亚胺无溶剂浸渍漆的研制[J]. 黑龙江科技信息,2007,6:29.
- [16] LIENERT K W. Poly(ester-imide)s for industrial use[M]. Berlin: Springer-Verlag,1999:45-83.
- [17] BIONDI G. Poly(esterimide) wire enamels: Coatings with the right combination of thermal and mechanical properties for many applications[J]. Macromolecular Materials and Engineering,2008,293(5):361-372.
- [18] 王有川,李强军,赵安然,等. 牵引电机聚酯酰亚胺绝缘系统研究[J]. 绝缘材料,2022,55(6):35-39.
- [19] 魏雄强,刘全胜,曹元. 新能源汽车驱动电机用浸渍树脂综合评价探索[J]. 绝缘材料,2022,55(7):50-55.
- [20] 邹家桂,王君,刘宗旺,等. 聚酯酰亚胺无挥发浸渍树脂的性能及其在新能源汽车电机上的应用研究[J]. 绝缘材料,2018,51(11):48-51.
- [21] HASEGAWA M. Development of solution-processable, optically transparent polyimides with ultra-low linear coefficients of thermal expansion[J]. Polymers,2017,9(10):520.
- [22] WU Z, HE J, YANG H, et al. Progress in aromatic polyimide films for electronic applications: Preparation, structure and properties[J]. Polymers,2022,14(6):1269.
- [23] LEE S L, YAN Y Z, PARK S S, et al. A novel diamine containing ester and diphenylethane groups for colorless polyimide with a low dielectric constant and low water absorption[J]. Polymers,2022,14(2):4504.
- [24] VLAD-BUBULAC T, HAMCIUC C, PETREUS O, et al. Synthesis and properties of new phosphorus-containing poly(ester-imide)s[J]. Polymer for Advanced Technology,2006,17:647-652.
- [25] HAMCIUC C, VLAD-BUBULAC T, PETREUS O, et al. Synthesis and characterization of new aromatic polyesters and poly(ester-imide)s containing phosphorus cyclic bulky groups[J]. Polymer Bulletin,2008,60:657-664.
- [26] MALLAKPOUR S, HAJIPOUR A, HABIBI S. Microwave-assisted synthesis of new optically active poly(ester-imide)s containing *N,N'*-(pyromellitoyl)-bis-*L*-phenylalanine moieties[J]. Journal of Applied Polymer Science,2002,86:2211-2216.
- [27] MEHDIPOUR-ATAEI S, KESHAVARZ S. Use of new diimide-dinaphthols in preparation of novel thermally stable poly(ester-imide)s[J]. Journal of Applied Polymer Science,2002,88:2168-2172.
- [28] BRUMA M, SAVA I, MERCER F, et al. Synthesis and properties of fluorinated poly(ester-imide)s[J]. High Performance Polymers,1995,7:411-420.
- [29] LIAW D J, FAN C L, LIN C C, et al. Synthesis and characterization of new soluble poly(ester-imide)s containing noncoplanar 2,2'-dimethyl-4,4'-biphenylene unit[J]. Journal of Applied Polymer Science,2004,92:2486-2493.
- [30] GUAN Q, NORDER B, DINGEMANS T J. Flexible all-aromatic polyesterimide films with high glass transition temperature[J]. Journal of Applied Polymer Science,2017,133:44774.
- [31] HASEGAWA M, TSUJIMURA Y, KOSEKI K, et al. Poly(ester imide)s possessing low CTE and low water absorption(II): Effect of substituents[J]. Polymer Journal,2008,40(1):56-67.
- [32] HASEGAWA M, KOSEKI K. Poly(ester imide)s possessing low coefficient of thermal expansion and low water absorption[J]. High Performance Polymers,2006,18:697-717.
- [33] HASEGAWA M, HIRAI T, ISHIGAMI T, et al. Optically transparent aromatic poly(ester imide)s with low coefficients of thermal expansion. 2: Effect of the introduction of alkyl-substituted *p*-biphenylene units[J]. Polymer International,2018,67(4):431-444.
- [34] HASEGAWA M, KASAMATSU K, KOSEKI K. Colorless poly(ester imide)s derived from hydrogenated trimellitic anhydride [J]. European Polymer Journal,2012,48:483-498.
- [35] HASEGAWA M, ISHIGAMI T, ISHII J, et al. Solution-processable transparent polyimides with low coefficients of thermal expansion and self-orientation behavior induced by solution casting [J]. European Polymer Journal,2013,49:3657-3672.
- [36] HASEGAWA M, ISHIGAMI T, ISHII J. Optically transparent aromatic poly(ester imide)s with low coefficients of thermal expansion(1). Self-orientation behavior during solution casting process and substituent effect[J]. Polymer,2015,74:1-15.
- [37] HASEGAWA M, TAKAHASHI S, TSUKUDA S, et al. Symmetric and asymmetric spiro-type colorless poly(ester imide)s with low coefficients of thermal expansion, high glass transition temperatures, and excellent solution-processability[J]. Polymer,2019,169:167-184.
- [38] HAMCIUC C, HAMCIUC E, SERBEZEANU D, et al. Phosphorus-containing poly(ester-imide) - polydimethylsiloxane copolymers[J]. Polymer International,2011,60:312-321.
- [39] SERBEZEANU D, HOMOCIANU M, MACSIM A, et al. Flexible thin films based on poly(ester imide) materials for optoelectronic applications[J]. Polymer International,2022,71(1):98-106.
- [40] FURUTANI H, TSUJI H, SOGABE K. Synthesis and properties of polyester imides based on 2,2'-bis(4-hydroxyphenyl)propanedibenzoate-3,3',4,4'-tetracarboxylic acid dianhydride[J].

- Polymer Journal,2017,49:587-591.
- [41] 职欣心,张燕,宋勇志,等. 有机可溶性聚酯酰亚胺的合成及其液晶分子取向特性研究[J]. 功能材料,2022,53(5):5048-5058.
- [42] HASEGAWA M, ICHIKAWA K, TAKAHASHI S, et al. Solution-processable colorless polyimides derived from hydrogenated pyromellitic dianhydride: Strategies to reduce the coefficients of thermal expansion by maximizing the spontaneous chain orientation behavior during solution casting[J]. *Polymers*, 2022, 14(6):1131.
- [43] HASEGAWA M, SAKAMOTO Y, TANAKA Y, et al. Poly(ester imide)s possessing low coefficients of thermal expansion(CTE) and low water absorption(III). Use of bis(4-aminophenyl)terephthalate and effect of substituents[J]. *European Polymer Journal*, 2010, 46:1510-1524.
- [44] HASEGAWA M, HISHIKI T. Poly(ester imide)s possessing low coefficients of thermal expansion and low water absorption (V). Effects of ester-linked diamines with different lengths and substituents[J]. *Polymers*, 2020, 12(4):859.
- [45] CHEN W, LIU F, JI M, et al. Synthesis and characterization of low-CTE polyimide films containing trifluoromethyl groups with water-repellent characteristics[J]. *High Performance Polymer*, 2017, 29(5):501-512.
- [46] GUO W, CHUANG T, HUANG S, et al. Thermal degradation behaviour of aromatic poly(ester-imide) investigated by pyrolysis-GC/MS[J]. *Journal of Polymer Research*, 2007, 14:401-409.
- [47] LEU W T, HSIAO S H. Synthesis and properties of novel aromatic poly(ester-imide)s bearing 1, 5-bis(benzoyloxy)naphthalene units[J]. *European Polymer Journal*, 2006, 42:328-335.
- [48] HSIAO S H, LIAO Y C. Synthesis and properties of novel organosoluble and light-colored poly(ester-amide)s and poly(ester-imide)s with triptycene moiety[J]. *Journal of Polymer Research*, 2018, 25:1-14.
- [49] BIONDI G. Corona resistant enamels developed in Elantas Europe: an opportunity for sustainability[C]//IEEE 4th International Conference on Dielectrics. Palermo, Italy:IEEE,2022:489-493.
- [50] HEMMATI R, WU F, EL-REFAIE A. Survey of insulation systems in electrical machines[C]//IEEE International Electric Machines & Drives Conference. San Diego, USA:IEEE,2019:2069-2076.
- [51] 刘金刚,张秀敏,田付强,等. 耐高温聚合物电介质材料的研究与应用进展[J]. *电工技术学报*, 2017, 32(16):14-24.
- [52] HASEGAWA M, TOMINAGA A. Fluorene-containing poly(ester imide)s and their application to positive-type photosensitive heat-resistant materials [J]. *Macromolecular Material Engineering*, 2011, 296:1002-1017.
- [53] KUO C C, LIN Y C, CHEN Y C, et al. Correlating the molecular structure of polyimides with the dielectric constant and dissipation factor at a high frequency of 10 GHz[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2021, 3(1):362-371.
- [54] ZHANG W, PENG Z, ZHANG X, et al. Soluble liquid crystalline poly(ester imide)s with high glass transition temperatures and improved dielectric properties[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2022, 4(6):4234-4243.
- [55] ZHI X X, BI H S, LIU J G, et al. Synthesis and characterization of soluble ester-containing polyimide alignment layers with high voltage holding ratio features and potential applications in TFT-LCDs[J]. *eXPRESS Polymer Letters*, 2019, 13(10):923-936.
- [56] ZHI X X, WANG H S, JIA J, et al. Preparation and characterization of photo-decomposable ester-containing semi-alicyclic polyimide alignment layers for potential applications in in-plane switching thin-film transistor liquid crystal display devices[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2023, 34(1):386-397.
- [57] DING Z, YUAN L, HUANG T, et al. High-temperature triple-shape memory polymer with full recovery through cross-linking all-aromatic liquid crystalline poly(ester imide) under reduced molding temperature[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58:8734-8742.
- [58] IJIMA T, HAYASHI N, OYAMA T, et al. Modification of bismaleimide resin by soluble poly(ester imide) containing trimellitimide moieties[J]. *Polymer International*, 2004, 53:1417-1425.
- [59] WANG B, YAO Y, PENG J, et al. Preparation of poly(ester imide) ultrafine fibers by gas-jet/electrospinning[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 114:883-891.

收稿日期:2023-01-28;修回日期:2023-02-23。

作者简介:韩淑军(2000-),女(汉族),山东聊城人,硕士生,主要从事高性能聚酯酰亚胺薄膜的研究;通信作者:职欣心(1996-),女(汉族),新疆喀什人,博士生,主要从事电工与电子绝缘用聚合物材料的基础与应用研究。