http://pmse.scu.edu.cn

聚酰亚胺薄膜热氧老化稳定性研究进展

王 静，杨 爽，肖存勇，于政印，张 俊
（沈阳航空航天大学 材料科学与工程学院 辽宁省先进聚合物基复合材料制备技术重点实验室，辽宁 沈阳 110136）

摘要：近年来，聚酰亚胺广泛应用于高温器件，因此对材料的耐温性提出了更高要求。聚酰亚胺（PI）在300 ℃以上的高温环境中会发生热氧老化导致材料性能下降。文中介绍了聚酰亚胺薄膜的热氧老化机理以及改性方法。首先介绍了聚酰亚胺的分子结构改性，总结了在链段中引入苯并咪唑和苯并噁唑等刚性结构以提高聚酰亚胺薄膜热稳定性的方法。其次介绍了填料共混改性，总结了通过引入层状硅酸盐、碳化物或金属氧化物以及高导热填料杂化的方法进一步改善耐高温PI薄膜的热稳定性能。简要介绍了表面改性、涂层改性PI薄膜热氧化稳定性的国内外研究进展与发展现状。最后对耐高温、高导热PI膜未来发展的方向进行了总结与展望。

关键词：聚酰亚胺；热氧老化；耐热性；高导热；改性
中图分类号：TQ323.7 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）08-0155-10

聚酰亚胺（PI）薄膜具有优异的耐热性能、耐化学性、绝缘性能等广泛应用于航空航天、军事装备、新能源等领域[1,2]。随着电子器件朝着微型化、集成化以及高频高功率化发展，器件产生的热量急剧增加导致材料在高温环境中发生热氧老化[3]。PI膜的应力在高温下会因热膨胀系数（CTE）不匹配而增加[4]，从而导致材料中的无效结合，使力学性能下降，甚至发生降解。因此，开发具有高热稳定性的PI薄膜引起了人们的关注。

聚酰亚胺耐温等级高，已应用于高温电缆、耐高温光纤涂层、新型光电领域、柔性电子基板等高新技术领域[5]。目前，热固性聚酰亚胺复合材料已经发展到了第4代，使用温度范围在280~450 ℃[6, 7]。其中，第1代PI膜的长期使用温度达到288 ℃并且具有低成本、易加工的特点已经广泛应用于航空航天领域。第2代聚酰亚胺提升了材料的刚性、耐热性、加工性能，其长期使用温度达到371 ℃。第3代聚酰亚胺在解决毒性问题的同时材料的热氧化稳定性得到提高，其使用温度在370~426 ℃。第4代聚酰亚胺为继续提升其耐热性，开始采用有机无机杂化PI膜[6]，长期使用温度达到425 ℃。

热老化过程使PI结构破坏，其酰亚胺键、醚键以及封端部分会发生断裂，部分基团与氧气作用形成CO_2等气体，导致材料表面形成孔洞及气隙[8]。目前改善热氧老化的方法主要有2类：一是通过分子结构设计引入高刚性结构；二是引入纳米填料共混提高其耐热性[9]。

1 热氧老化

热氧老化是指材料在热和氧的共同作用下，性能随时间发生变化。有学者对PI薄膜在高温下的热(惰性气氛 氮气)降解和热氧化(氧化气氛)降解进行研究。在360 ℃热老化800 h后，氮气中老化的薄膜特性几乎不发生变化，表现出良好的热稳定性，然而在空气中老化的薄膜，其厚度呈线性变化，降解速率约为7 nm/h[10]。这表明膜的降解与热、氧有关。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0148
收稿日期：2023-08-07
基金项目：辽宁省属本科高校基本科研业务费专项资金资助（LJ212410143006）；沈阳市中青年科技创新人才支持计划（RC210006）；大学生创新创业训练项目（S202310143031）
通讯联系人：王静，主要从事航空复合材料研究，E-mail: jingwang_1217@126.com

虽然聚酰亚胺具有优异的热稳定性，但由于科技领域需求的不断增加，聚酰亚胺的热性能的提高也成为重要的研究方向。了解聚合物的热解机理是非常重要的，这样可以通过改善易裂解键来提高聚酰亚胺的热稳定性。TG-FTIR-MS和Py-GC-MS是研究热解机理的有效方法。Butnaru等[11]使用TGA-FTIR和Py-GC-MS研究了含有氧化膦单元的聚酰亚胺的热解产物和热解机理。聚酰亚胺初始分解温度范围为473~483℃，炭残量范围为48.58%~58.38%。热分解机理首先是弱C—P键的裂解，其次是主链上的C—O键或C—F键的断裂，然后是亚胺环上的C—N键、C—O键和C—C键的裂解。Chen等[12]使用TG-FTIR-MS技术连续跟踪热解过程中含腺嘌呤的聚酰亚胺（API）的质量损失和挥发性组分官能团的演变。此外，Py-GC-MS技术用于API的快速热解和复杂热解产物的进一步分析。表明API的T_{d5}为553 ℃，1000 ℃时的焦炭率为58%，有效提高了PI的热稳定性。挥发产物包括CO，CO_2，HCN，H_2O、苯胺和苯甲腈类化合物等。API热解大致分为3个阶段：（1）主链中C—N键的裂解；（2）亚胺环C—C，C=O和C—N的断裂；（3）API的异构化以及腺嘌呤环和苯环的裂解。裂解机理如Fig.1。

1.1 热氧老化对性能的影响

热氧老化对PI的介电性能、力学性能、使用寿命有较大影响。徐诗琴等[13]制备了BPDA/ODA，BPDA/PDA和PMDA/ODA不同体系的PI膜在350 ℃下进行1~24 h的热氧老化处理。经过24 h的处理BPDA/PDA体系的力学性能降幅最小，薄膜亚

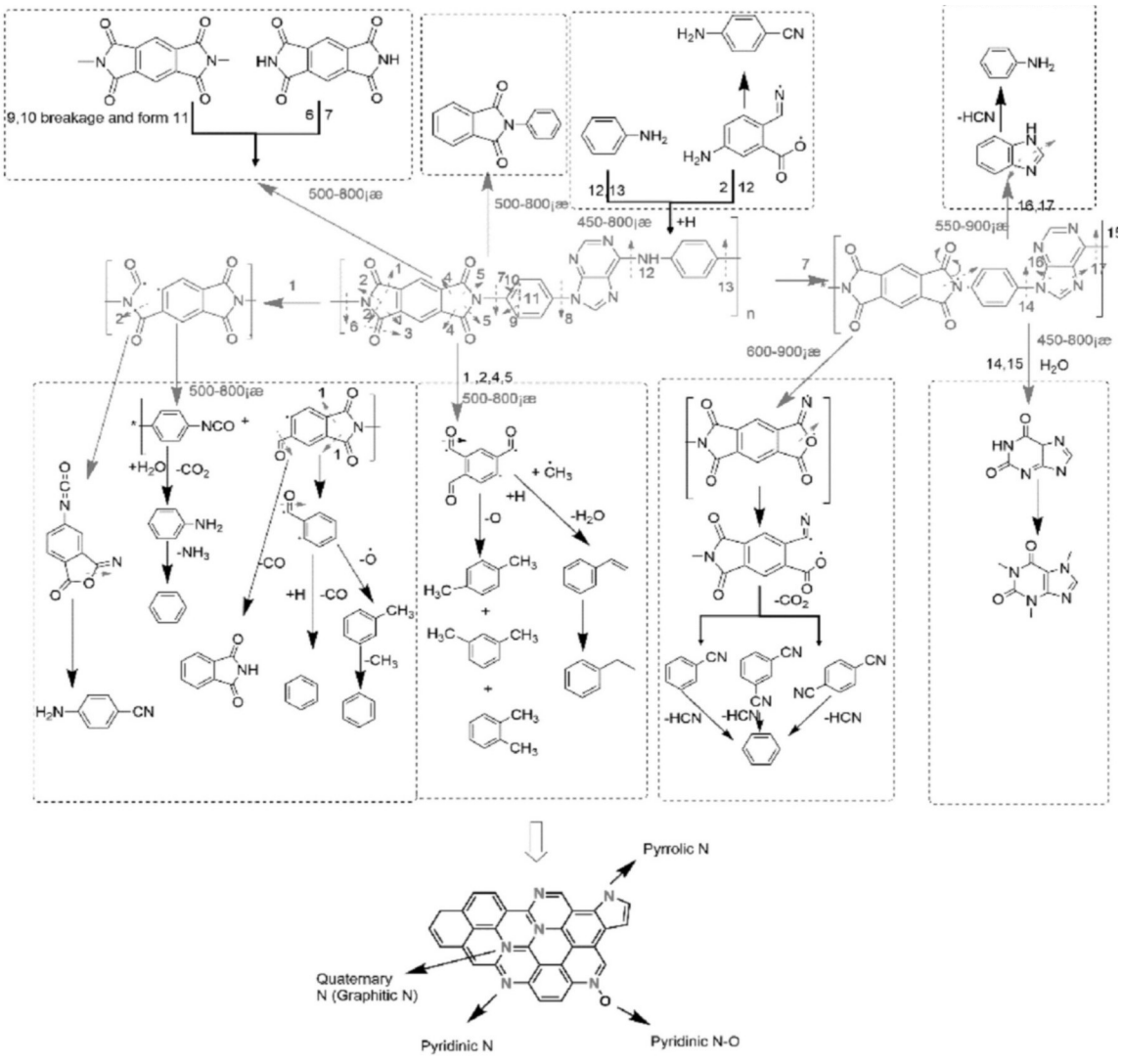


Fig. 1 Pyrolysis mechanism of API[12]

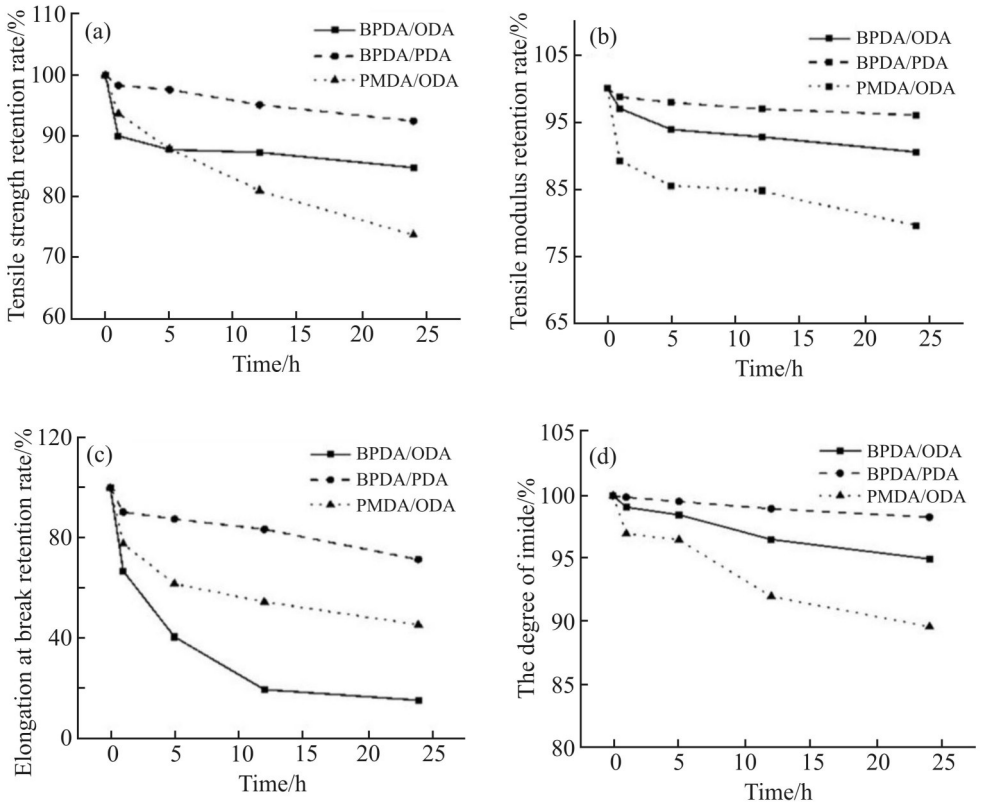


Fig. 2 (a) Retention rate of tensile strength; (b) tensile modulus retention rate; (c) elongation at break retention rate; (d) degree of imide curve[13]

胺化程度保持最好，仅下降了1.70%。力学性能以及亚胺化曲线如Fig.2。老化后薄膜中检测到自由基信号。并且随着老化时间的延长信号增强，说明产生的氧自由基增加、力学性能下降。

1.2　分子动力学模拟

近年来，分子模拟技术趋于成熟，模拟研究分子体系的结构与性质探究小分子产物生成机理[14]，对未来新材料的开发具有指导意义。分子模拟软件主要有 Material Studio（MS）[15]，LAMMPS[16]，AMBER[17]，ADF[18]等。

Wang等[19]将高极性的氰化物基团（—C≡N）引入不同类型的PI分子中，基于ReaxFF获得了4种高腈PI模型。在微观水平上研究了高温和电场强度下高丁腈PIs的老化降解过程。随着系统输入能量的增加，首先观察到酰亚胺环中C—N键的裂解，如Fig.3(a)和Fig.3(b)所示。然后，一些H原子从主链上的芳环和酰亚胺环上脱落，并以•H自由基的形式自由分布在体系中，如Fig.3(a)和Fig.3(c)所示。当系统能量进一步增加时，主链上的部分苯环发生严重变形，环结构断裂成链状结构或变为五元环结构。关键节点发生键断裂将进一步导致主链断裂。

徐世泽等[15]采用MS软件构建了硅氧化聚酰亚胺模型，探究了不同含量（5%，10%）的1,3-双（3-氨基丙基）-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷（GAPD）对PI的热力学性能的影响。为使模型与实际材料的情况更加吻合，首先选择Forcite/COMPASS力场对分子模型进行弛豫处理达到结构优化以及分子动力学优化，再进行退火模拟进而得到稳定模型，动力学平衡包括NVT和NPT系综下的模拟。通过对热力学参数的计算与分析可知GAPD含量分别为5%和10%的样品玻璃化转变温度分别提高30.11 K和22.42 K、剪切模量分别提高0.14 GPa和0.8 GPa，这表明GPDA可以提高PI的力学性能以及耐热性。

2　聚酰亚胺耐高温改性

2.1　PI分子结构改性

聚酰亚胺薄膜具有良好的综合性能，其一大优点是性质可以通过分子或结构修饰灵活调整[20]，因此可通过调整其化学结构和制备条件，对PI分子结构进行设计，以满足特定的使用要求。特别是具有

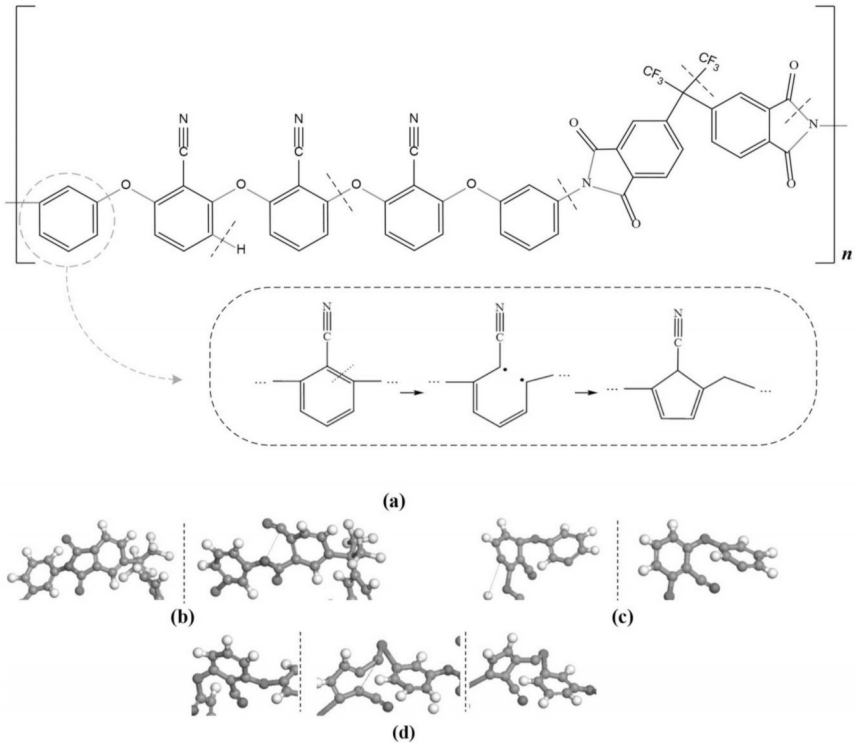


Fig. 3 Local damage of key structure of PI molecular chain: (a) local damage of key structure of molecular chain of m,m-3BCN /6FDA system; (b) C-N bond breaking in imine ring; (c) ·H radical formation process; (d) benzene ring breaking into five-membered ring[19]

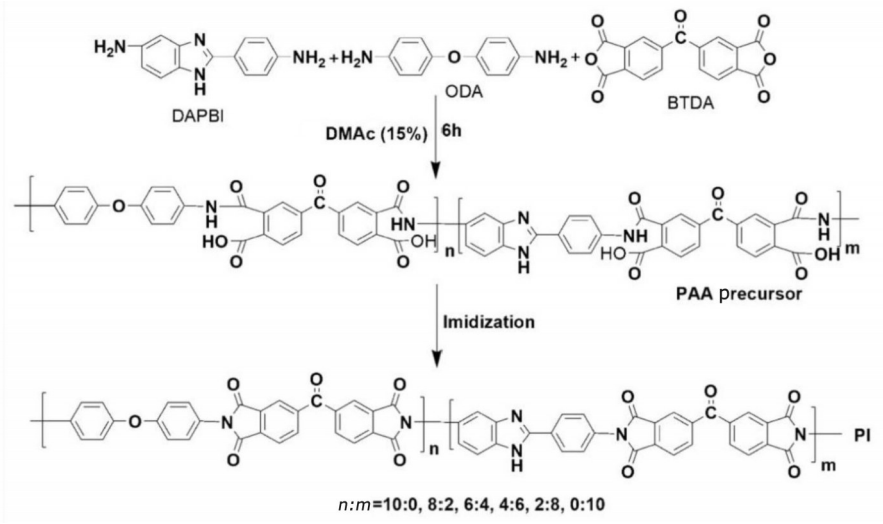


Fig. 4 PI synthesis of BTDA, ODA and DAPBI[23]

刚性骨架的PI引起了广泛的关注[21]，因为聚合物链的高度刚性会赋予合成的PI高拉伸模量和低热膨胀系数（CTE），提升耐热性和热稳定性，同时刚性结构可以减少声子散射提升材料的导热性能。

为避免PI发生热氧老化，可以通过对PI分子结构设计提高其耐热性或散热性达到对温度的控制。常见的分子结构改性方法有引入苯并噁唑[22]、苯并咪唑[23]、喹喔啉[24]、芴基[25]等芳杂环结构或刚性结构。Song等[22]采用两步法的聚合方式制备了含苯并噁唑结构的聚酰亚胺薄膜。通过测试其拉伸模量高达7.3 GPa，表现出优异的力学性能。热分析结果表明，薄膜的玻璃化转变温度高达412 ℃，说明该薄膜具有良好的热稳定性。热分析和X射线衍射分析表明，PI是半结晶的。这些PI的优良性能归因于主链

中的苯并噁唑基团，以及聚合物的刚性结构和聚合物骨架的高水平线性。另外，聚合物主链上引入苯并噁唑基团可以提高聚合物刚性、在分子链间形成氢键，进一步提升材料的耐热性。Yu等[23]使用5-氨基-2-(4-氨基苯基)-苯并咪唑（DAPBI）、4,4'-二氨基二苯醚（ODA）和3,3',4,4'-二苯酮四酸二酐（BTDA）制备了一系列PI其合成过程如Fig.4。结果表明，通过增加DAPBI含量使聚合物的热稳定性、尺寸稳定性和力学性能得到改善。当DAPBI摩尔含量为80%的PI表现出优异的综合性能，玻璃化转变温度从280 ℃高到370 ℃，拉伸强度为210 MPa。

2.2　填料共混PI

常见的无机粒子有二氧化钛[26]、碳化硼[27]、氮化硼[28]、石墨烯[29]等。制备PI纳米复合材料的方法主要有溶胶-凝胶法[30]、原位聚合法[27]和插层法[31]，其中，原位聚合最为广泛使用的方法。Li等[27]采用原位聚合的方法，将BPDA/ODA与表面改性的B_4C粒子进行原位聚合，成功制备了不同B_4C含量的聚酰亚胺复合膜。改性后的B_4C颗粒形貌尺寸更均匀，分散性更好，与聚合物基体的界面相互作用增强，此外，B_4C粒子不仅显著提高薄膜的热性能而且具有中子屏蔽性能。当B_4C质量分数为30%，其中子透过率为0.24(厚度为800 μm)，热分解温度为622 ℃(T_{d10})，抗拉强度为406 MPa。

Xia等[32]使用水溶性PAS制备了ZrO_2-PI纳米杂化膜制备过程如Fig.5所示。与传统方法相比，水溶性方法有效地提高了ZrO_2纳米棒在PI基体中的分散均匀性，显著减少了ZrO_2纳米棒的缺陷和团聚。TGA分析表明，ZrO_2-PI纳米杂化膜在500 ℃以下具有优异的热稳定性。

PI膜也可通过层状硅酸盐（如黏土、锂蒙脱石和蒙脱石）来改善耐热性能。此外，PI薄膜的性能可以随着聚合物/黏土纳米复合材料中分层程度的增加而得到改善。根据PI基体和层状硅酸盐之间界面相互作用的强度，有3种不同类型的PI/层状硅酸盐纳米复合材料：插层纳米复合材料、絮凝纳米复合材料和剥离纳米复合材料。Lee等[33]分别在石墨烯片(GS)和蒙脱土(MMT)上取代十六烷基胺(C16)制备了C16-GS和C16-MMT，作为纳米填料杂化CPI膜。将这2种纳米填料以0.25%~1.00%的不同负载进行混合，并对混合膜的热性能进行了研究和比较。杂化膜的玻璃化转变温度随着纳米填料含量的增加逐渐升高后再降低。T_g的升高有2个原因；首先分散在聚合物基体中的纳米填充层显著降低了聚合物链的自由体积，从而增加了杂化物的T_g；第2个因素是插入在填充腔内的聚合物链，约束了聚合物链的节段运动。结果表明，添加少量纳米填料可以改善CPI杂化膜的热性能，含有纵横比相对

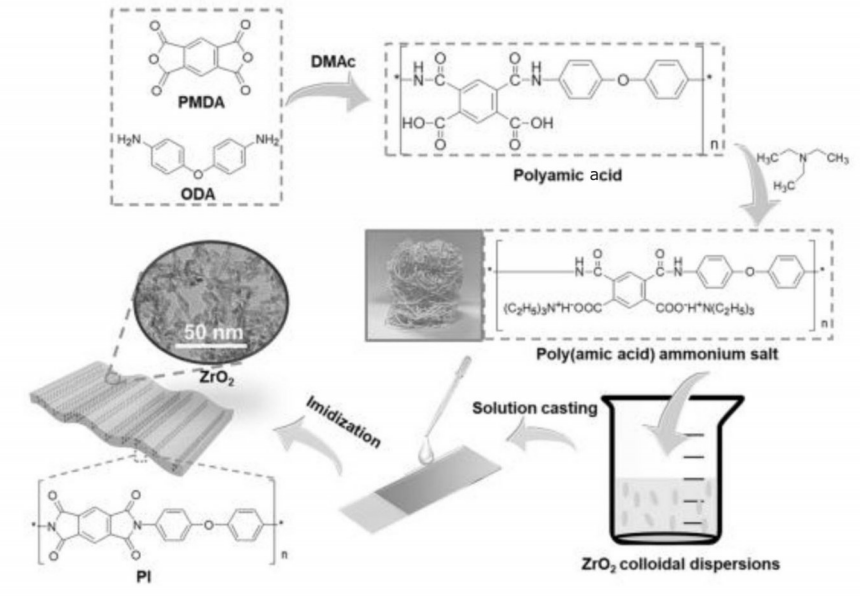


Fig. 5　Preparation of ZrO_2-PI nanohybrid membrane[32]

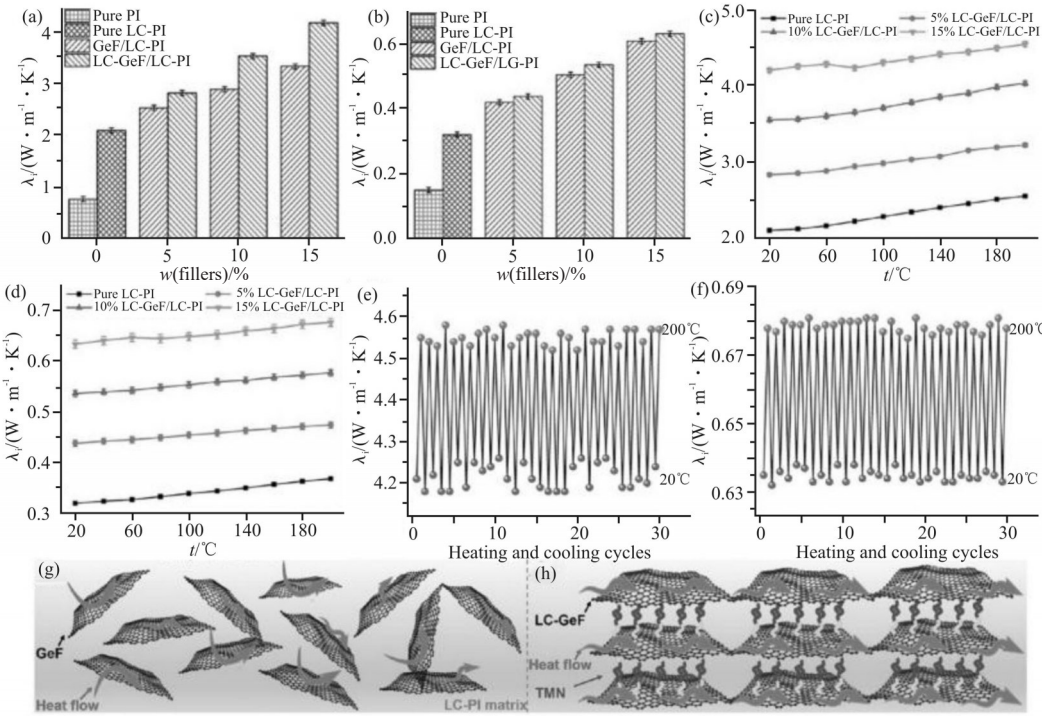


Fig. 6 (a) $\lambda_{\parallel}$ and (b) $\lambda_{\perp}$ for GeF/LC-PI and LC-GeF/LC-PI composite membranes at room temperature; (c) $\lambda_{\parallel}$ and (d) $\lambda_{\perp}$ for LC-GeF/LC-PI composite membranes at different temperatures; (e) $\lambda_{\parallel}$ and (f) $\lambda_{\perp}$ for LC-GeF/LC-PI composite membranes in heating and cooling cycles; (g) GeF/LC- PI and (h) schematic of the heat conduction mechanism of LC-GeF/LC-PI composite membranes[39]

较小的C16-MMT杂化CPI膜的T_g高于含有C16-GS的薄膜。

大量的热积累会加快材料老化，提高PI的导热性也是避免热氧老化的一种有效方法。导热填料主要有金属及其氧化物、碳材料、陶瓷材料。Liu等[34]对聚酰亚胺薄膜导热性进行研究，纯PI薄膜、PI / AlN和PI / AlN / BN复合薄膜的红外光谱图的峰值一致，因此，加入填料粒子后并不会破坏聚酰亚胺的结构。复合膜的热导率与所加入填料的含量并不成线性关系，当AlN含量较少时，材料的热导率提升很小无法形成有效的导热网络，当AlN含量的增加时，导热率显著增加，当AlN体积分数为9%时，复合薄膜的热导率达到了PI膜的3倍。这是因为在绝缘电介质材料中没有自由电子，分子很难运动，因此热传导主要是由晶格振动实现，那么声子的自由程便决定了材料的热导率[35,36]。因此，当填料的含量增加时，填料间相互接触便缩短了声子的传导路径，从而使得热量得以快速传递。另外，单一填料虽然能够形成三维导热网络，但是由于填料自身的缺陷及界面的存在会导致声子散射，难以实现高的导热率。二元填料AlN / BN能够使PI复合薄膜表现出更好的热力学性能和热稳定性[37]。

二维填料随机分散很难形成有效的导热通路，这就导致通常要加入大量的导热填料。液晶改性可以改善这种现象，将离子、表面活性剂、或其他物质引入二维填料的分散体中，填料与所加入物质之间的作用力使二维填料有序排列，并表现出溶致液晶特性[38]。Kunpeng等[39]以氟化石墨GiF为原料，采用“溶剂插层-超声剥离”技术制备了导热GeF填料。然后，利用表面活性剂聚乙二醇三甲基壬基醚(TMN)，与GeF之间的氢键作用对GeF进行液晶改性(LC-GeF)，实现微观有序排列。最后，利用固有的导热LC-PI矩阵，制备了导热LC-GeF/LC-PI复合薄膜，其不同温度下的导热系数(λ)和导热机理如Fig.6。当LC-GeF的质量分数为15%时，室温下复合膜的导热系数显著增加，$\lambda_{//}$和$\lambda_{\perp}$分别提高446.8%和320.0%，T_g提升到345.8 ℃。

2.3 PI膜表面改性

微电子和电气行业的发展，对产品质量提出了更高的要求。将PI与金属氧化物结合而制备聚酰亚

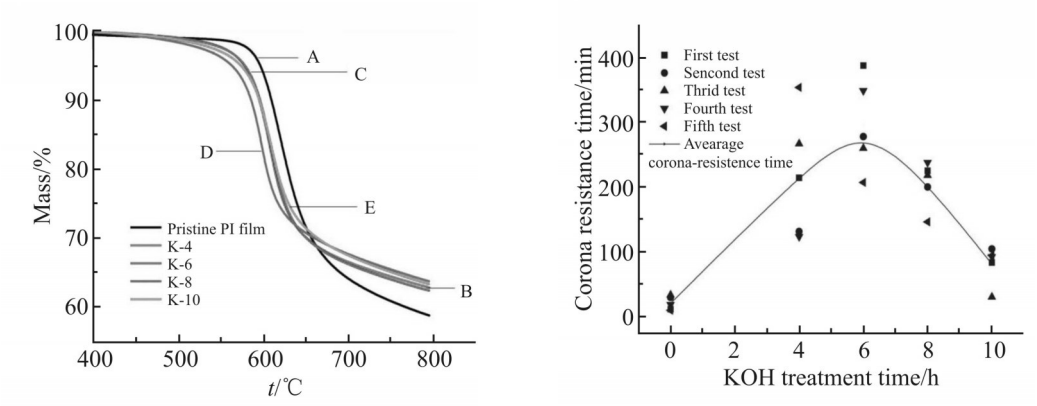


Fig. 7 TGA curves and corona resistance time of pure PI and PI/Al_2O_3 composite films[41]

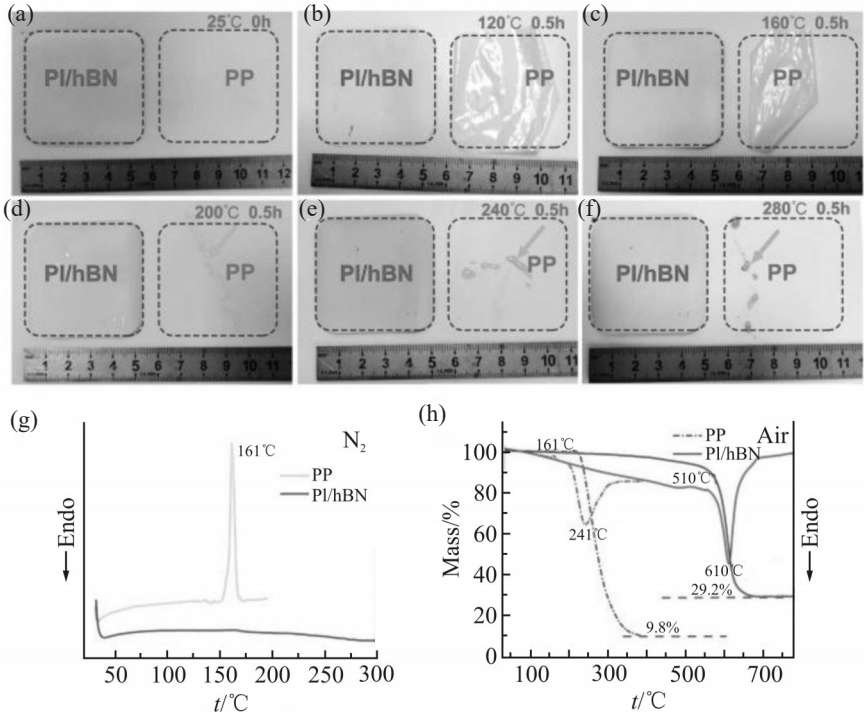


Fig. 8 Photographs of PP and PI/hBN separators before and after thermal treatment at (a) 25 ℃, (b) 120 ℃, (c) 160 ℃, (d) 200 ℃, (e) 240 ℃ and (f) 280 ℃ for 0.5 h; (g) DSC curves in N_2; (h) TG-DSC curves in air[44]

胺复合材料成为近几年的研究热点，因为该类复合材料同时具有PI和金属氧化物的优点，能够显著改进材料的力学性能、热稳定性、击穿强度等[40]。Zhang等[41]采用表面改性及离子交换法制备了PI/Al_2O_3复合膜，这种制备方法的主要优点是复合材料的微观结构、金属层的厚度和颗粒间间距可以通过初始碱处理和随后的离子交换条件（浓度、时间和温度）以及通过最终的热处理程序进行系统控制。此制备方法过程是先将PI膜在KOH中水解双表面层，并通过离子交换法将Al^{3+}嵌入水解层，再用氨水处理PI膜，最终制得PI/Al_2O_3复合膜。Fig.7为纯PI和PI/Al_2O_3复合薄膜的TGA曲线及耐电晕次数。根据Fig.7可知PI/Al_2O_3复合膜的10%，20%失重温度比原始PI低，30%的失重温度在KOH处理8 h后达到原始PI膜的失重温度，在KOH处理10 h后甚至超过5 ℃。虽然PI/Al_2O_3复合膜的热性能低于原始PI，但它们仍然保持优异的热稳定性并且比纯PI膜具有更好的耐电晕性。

2.4 PI膜涂层改性

目前，PI作为锂离子电池（LIB）隔膜已经有了大

量的研究[42]，但主要方向是通过分子结构设计和薄膜空隙调控两方面进行研究，PI可以提高隔膜的耐热性同时提高电解液的润湿性，在锂电池隔膜领域有着巨大前景。王畅等[43]制备了有机聚合物PVDF涂层改性PI及无机陶瓷涂层改性PI，其中，陶瓷改性PI膜具有更好的耐高温性，经250 ℃保温4 h隔膜尺寸并未发生变化。

Jiande等[44]通过离子轨迹刻蚀和刮刀涂层成功制备了具有优异热稳定性和增强热导率的聚酰亚胺/六方氮化硼（PI/hBN）隔膜，该PI/hBN隔膜具有良好的电解液浸润性、优异的热稳定性和增强的面内热导率，在高达500 ℃的温度下保持稳定。此外，hBN纳米涂层提高了隔膜的面内热导率，减少了电池中的局部热量积累，同时还促进了界面相容性，有利于锂离子的传导。Fig.8为PP与PI/hBN分离器在不同温度下0.5 h的变化情况，PP在120 ℃出现明显变形，160 ℃和200 ℃发生收缩，240℃完全融化，而PI/hBN在280 ℃内表现出良好的热稳定性。根据热重曲线可知，PI/hBN的T_{d5}为490 ℃。

3 结语

本文针对热氧老化对PI性能的影响进行研究，阐述了热氧老化机理以及分子动力学模拟方法在预测PI热氧老化行为及高温裂解过程的应用。通过分子结构设计、填料改性、表面改性、涂层改性可提高PI膜的热稳定性，避免其在高温环境中劣化降低使用寿命。在未来的发展中可在以下方面深入研究：（1）PI的分子结构设计、PI结构的有序化[45]；（2）有机无机杂化、分子链与填料的协同作用、导热填料的取向调控、填料与基体的界面相互作用、新型填料的开发；（3）杂环PI膜共聚反应。

参考文献：

[1] 熊兵, 徐敏, 朱泽昊, 等. 含氟及苯环侧基的聚酰亚胺材料的制备及表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(1): 19-26.
Xong B, Xu M, Zhu Z H, *et al*. Preparation and characterization of polyimide materials containing fluorine and benzene ring side groups[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38 (1): 19-26.

[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): 190-207.
Zha J W, Wang F. Research progress of high thermal conductivity polyimide dielectric films [J]. Acta Physica Sinica, 2022, 71(23): 190-207.

[3] 高梦岩, 王畅鸥, 贾妍, 等. 聚酰亚胺薄膜材料的各向异性导热行为研究与进展[J]. 高分子学报, 2021,52(10): 1283-1297.
Gao M Y, Wang C O, Jia Y, *et al*. Research and progress on anisotropic thermal conductivity of polyimide thin film [J]. Acta Polymerica Sinica, 2021, 52(10): 1283-1297.

[4] 汪卓颖, 何兆洋, 丁兴成, 等. 具有更佳尺寸稳定性的含噁唑基团的聚酰亚胺薄膜材料[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39 (1): 145-150.
Wang Z Y, He Z Y, Ding X C, *et al.* Oxazole-containing polyimide films with better dimensional stability [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(1):145-150.

[5] 薛书宇, 雷星锋, 连如贺, 等. 高性能热固性聚酰亚胺树脂研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(5): 149-162.
Xu S Y, Lei X F, Lian R H, *et al.* Research progress of high performance thermosetting polyimide resins[J]. Polymer Materials Science & Engineering,2021,37(5):149-162.

[6] 刘仪, 许晓洲, 莫松, 等. PMDA/ODA型聚酰亚胺薄膜的热氧化降解动力学研究[J]. 高分子学报, 2020, 51(10): 1169-1177.
Liu Y, Xu X S, Mo S, *et al.* Study on Thermal oxidation degradation kinetics of PMDA/ODA polyimide films[J]. Acta Polymerica Sinica, 2020, 51(10): 1169-1177.

[7] 王倩倩, 周燕萍, 郑会保, 等. 耐高温聚酰亚胺树脂及其复合材料的研究及应用[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(8): 144-147.
Wang Q Q, Zhou Y P, Zheng H B,*et al*. Research and application of high temperature resistant polyimide resin and its composites [J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(8):144-147.

[8] Daolei L, Runyue L, Yue L, *et al*. Clarifying the effect of moisture absorption and high- temperature thermal aging on structure and properties of polyimide film at molecular dynamic level[J]. Polymer, 2021, 214: 123251.

[9] 郝一帆. 含无机杂原子聚酰亚胺合成及性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2022.
Hao Y F. Synthesis and properties of polyimide containing inorganic heteroatoms[D]. Shanghai: Donghua University, 2022.

[10] Khazaka R, Diaham S, Locatelli M L, *et al.* Thermal and thermo-oxidative aging effects on the dielectric properties of thin polyimide films coated on metal substrate[C]. Cancun, Mexico: 2011 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena,IEEE, 2011.

[11] Butnaru I, Varganici C, Pinteala M, *et al*. Thermal decomposition of polyimides containing phosphine- oxide units[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2018, 134: 254-264.

[12] Chen M, Liang B, Guo Y, *et al.* Pyrolysis mechanism of polyimide containing bio- molecule adenine building block[J].

Polymer Degradation and Stability, 2020, 175: 109124.

[13] 徐诗琴, 蔺道雷, 李闰月, 等. 聚酰亚胺薄膜老化过程中的结构与性能演变机理研究[J]. 化工新型材料, 2023(9): 156-160.
Xu S Q, Lin D L, Li R Y, *et al*. Evolution mechanism of structure and properties of polyimide films during aging[J]. New Chemical Materials, 2023(9): 156-160.

[14] 刘盈孜. 聚酰亚胺热解机理的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2021.
Liu Y Z. Study on pyrolysis mechanism of polyimide[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology,2021.

[15] 徐世泽, 张玉文, 张韬, 等. 基于分子动力学模拟的硅氧功能化聚酰亚胺热力学性能研究[J]. 塑料科技, 2022, 50(10): 74-79.
Xu S Z, Zhang Y W, Zhang T, *et al.* Thermodynamic properties of functionalized polyimide based on Molecular dynamics simulation[J]. Plastic Science and Technology, 2022, 50(10): 74-79.

[16] Khanh D, Jie C, Brian R, *et al*. LAVA 1.0: A general-purpose python toolkit for calculation of material properties with LAMMPS and VASP[J]. Computer Physics Communications, 2023, 286: 108667.

[17] Salomon-Ferrer R, Case A D, Walker C R. An overview of the Amber biomolecular simulation package[J]. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 2013, 3: 198-210.

[18] 郁有祝, 郭玉华, 张海辉, 等. 聚酰亚胺高温热解反应的分子动力学模拟[J]. 四川师范大学学报(自然科学版), 2018, 41(1): 102-109.
Yu Y Z, Guo Y H, Zhang H H, *et al.* Molecular dynamics simulation of high temperature pyrolysis of polyimide[J]. Journal of Sichuan Normal University (Natural Science Edition), 2018, 41(1): 102-109.

[19] Wang X, Zhao T, Liu C, *et al*. Microscopic decomposition mechanism and property calculation of high-nitrile polyimide based on ReaxFF molecular dynamics simulation[J]. Materials Today Chemistry, 2023, 28: 101349.

[20] Zha J W, Tian Y Y, Zheng M S, *et al.* High-temperature energy storage polyimide dielectric materials: polymer multiple-structure design[J]. Materials Today Energy, 2023, 31: 101217.

[21] 代广富, 裴勇兵, 褚俊涵, 等. 有机硅树脂耐高温改性方法及机理研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(3): 174-182.
Dai G F, Pei Y B, Chu J H, *et al*. Research progress on methods and mechanisms of high temperature resistant modification of organosilicone resins[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(3): 174-182.

[22] Song G, Wang D, Zhao X, *et al.* Synthesis and properties of polyimides-containing benzoxazole units in the main chain[J]. High Performance Polymers, 2013, 25: 354-360.

[23] Yu X, Liang W, Cao J, *et al*. Mixed rigid and flexible component design for high-performance polyimide films[J]. Polymers, 2017, 9: 451.

[24] Liu T, Zheng F,Ma X, *et al.* High heat-resistant polyimide films containing quinoxaline moiety for flexible substrate applications [J]. Polymer, 2020, 209: 122963.

[25] Mengjie H, Haiquan C ,Mengxia W, *et al*. Novel low-dielectric constant and soluble polyimides from diamines containing fluorene and pyridine unit[J]. Journal of Polymer Science, 2021, 59: 329-339.

[26] 刘瑞来, 陆畅,丁晓红, 等. 聚酰亚胺/TiO_2纳米杂化膜的制备及表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(4): 17-24.
Liu R L, Lu C, Ding X H, *et al.* Preparation and characterization of polyimide /TiO_2 nano- hybrid films[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(4): 17-24.

[27] Li X, Wu J, Tang C, *et al.* High temperature resistant polyimide/boron carbide composites for neutron radiation shielding[J]. Composites Part B: Engineering, 2018, 159: 355-361.

[28] Jin S W, Jin Y J, Choi Y J, *et al.* Eco-friendly preparation and characterization of highly thermally conductive polyimide/boron nitride composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2023, 166: 107396.

[29] Zhu Y Y, Soo S P, Ram H M, *et al*. Thermally robust zirconia nanorod/polyimide hybrid films as a highly flexible dielectric material[J]. ACS Applied Nano Materials, 2021, 4: 8217-8230.

[30] Huang J, Zheng Y, Luo L, *et al.* Facile preparation of highly hydrophilic, recyclable high-performance polyimide adsorbents for the removal of heavy metal ions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 306: 210-219.

[31] Young M C, Ju S L, Ran A L, *et al*. Comparison of the properties of polyimide nanocomposite films containing functionalized-graphene and organoclay as nanofillers[J]. Scientific Reports, 2022, 12: 20892.

[32] Xian W, Haoliang L, Kui C, *et al*. Modified graphene/polyimide composite films with strongly enhanced thermal conductivity[J]. Nanoscale, 2019, 11: 8218-8225.

[33] Lee S J, Choi M Y, Kwac L K, *et al.* Comparison of properties of colorless and transparent polyimide nanocomposites containing chemically modified nanofillers: functionalized-graphene and organoclay[J]. Polymers, 2022, 14: 2469 .

[34] Liu L Z, Cao C H, Ma X Y, *et al.* Thermal conductivity of polyimide/AlN and polyimide/(AlN + BN) composite films prepared by in-situ polymerization[J]. Journal of Macromolecular Science, Part A, 2020, 57: 398-407.

[35] Hu Y, Shen J, Li N, *et al*. Comparison of the thermal properties between composites reinforced by raw and amino-functionalized carbon materials[J]. Composites Science and Technology, 2010,

70: 2176-2182.

[36] Im H, Kim J. Effect of homogeneous $Al(OH)_3$ covered MWCNT addition on the thermal conductivity of Al_2O_3/epoxy-terminated poly(dimethylsiloxane) composites[J]. Journal of Materials Science, 2012, 47: 6025-6033.

[37] Zhang Y, Wang J, Chen Y. Polyhedral oligosilsesquioxane-modified boron nitride enhances the mechanical properties of polyimide nanocomposites[J]. RSC Advances, 2022, 12: 7276-7283.

[38] Tao K, Sun G, Feng C, *et al.* Structural design and research progress of thermally conductive polyimide film-a review[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2023, 44: 2300060.

[39] Ruan K, Gu J. Ordered alignment of liquid crystalline graphene fluoride for significantly enhancing thermal conductivities of liquid crystalline polyimide composite films[J]. Macromolecules, 2022, 55: 4134-4145.

[40] Irina A B, Diana A D, Constantin B C, *et al*. Assessment of optical and thermal properties of polyimide/metal oxide composites for photovoltaic uses[J]. Bulletin of Materials Science, 2023, 46: 18.

[41] Zhang M, Liu L, Weng L, *et al*. Fabrication and characterization of polyimide/Al_2O_3 composite films via surface modification and ion exchange technique[J]. Pigment & Resin Technology, 2016, 45: 30-37.

[42] 顾继萍. 含羧基基团聚酰亚胺隔膜的制备及其性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2022.
Gu J P. Preparation and properties of polyimide membranes containing carboxyl groups[D]. Shanghai: Donghua University, 2022.

[43] 王畅, 孟剑, 王庆杰, 等. 修饰涂层对聚酰亚胺隔膜性能的影响[J]. 电池, 2020, 50(2): 145-149.
Wang C, Meng J, Wang Q J, *et al*. Effect of modified coatings on properties of polyimide membranes[J]. Chinese Journal of Batteries, 2020, 50(2): 145-149.

[44] Jiande L, Dianliang C, Huijun Y, *et al.* Hexagonal boron nitride-coated polyimide ion track etched separator with enhanced thermal conductivity and high-temperature stability for lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Energy Materials ,2022, 5: 8639-8649.

[45] 温变英, 崔云超. 聚合物本征导热研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(7): 175-182.
Wen B Y, Cui Y C. Research progress of intrinsic thermal conductivity of polymers[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(7): 175-182.

Progress on Research of Thermal Oxidation Stability of Polyimide Films

Jing Wang, Shuang Yang, Cunyong Xiao, Zhengyin Yu, Jun Zhang

(*School of Materials Science and Engineering, Liaoning Key Laboratory of Advanced Polymer Matrix Composites, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China*)

ABSTRACT: In recent years, polyimide has been widely used in high temperature devices, so higher requirements are put forward for temperature resistance of materials. Polyimide in the high temperature environment above 300 ℃ will occur thermal oxygen aging, resulting in the deterioration of material properties. In this paper, the mechanism of thermo-oxygen aging of polyimide films and modification method were introduced. Firstly, the molecular structure modification of polyimide was introduced, and the methods of introducing rigid structures such as benzimidazole and benzooxazole into the chain segments to improve the thermal stability of polyimide films were summarized. Secondly, the modification of filler blend was introduced, and the thermal stability of PI films is further improved by introducing layered silicates, carbides or metal oxides and hybrid of high thermal conductivity filler. The research progress and development status of thermal oxidation stability of surface modified and coating modified PI films at home and abroad were briefly introduced. Finally, the future development directions of PI film with high temperature resistance and high thermal conductivity were summarized and prospected.

Keywords: polyimide; thermal oxygen aging; heat resistance; high thermal conductivity; modification