

# 聚酰亚胺材料国内外产品与市场分析



周逸<sup>1</sup>, 李新乐<sup>1</sup>, 胡泓梵<sup>1</sup>, 孙鑫<sup>1</sup>, 张雪芹<sup>1</sup>, 辛世煊<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup> 中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院, 北京 102206

<sup>2</sup> 东北石油大学化学化工学院黑龙江省聚烯烃新材料重点实验室, 黑龙江大庆 163318

**摘要:** 聚酰亚胺是综合性能优异的工程塑料之一, 它的制备与应用技术和目前的大量尖端技术及产品息息相关, 因此被我国“十三五”规划列入重点发展的工程塑料范围内。目前高端聚酰亚胺的生产技术主要掌握在国外少数企业手中且封锁严密, 而我国相关产业起步晚、规模小, 缺乏核心技术掌握。因此高端聚酰亚胺的生产与应用技术成为了我国亟待突破的“卡脖子”技术。在此对聚酰亚胺的分类与制备方法以及国内外聚酰亚胺生产企业的发展状况和主要产品种类进行总结。对比可见国外企业的聚酰亚胺产品线丰富、产品覆盖面广, 我国聚酰亚胺产业低端产能较强而高端产品缺失。其本质原因是虽然我国在聚酰亚胺合成机理的层面做到了清晰认知, 但工业生产技术上却落后且存在认知空白。如今在国家政策的引导与支持下, 我国聚酰亚胺产业正处在一个良好的发展环境中, 即将进入快速成长阶段。

**关键词:** 聚酰亚胺; 合成工艺; 薄膜; 纤维; 市场

**DOI:** [10.57237/j.mater.2022.02.001](https://doi.org/10.57237/j.mater.2022.02.001)

## Domestic and Foreign Product and Market Analysis of Polyimide Materials

Zhou Yi<sup>1</sup>, Li Xinle<sup>1</sup>, Hu Hongfan<sup>1</sup>, Sun Xin<sup>1</sup>, Zhang Xueqin<sup>1</sup>, Xin Shixuan<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>PetroChina Company Limited, Petrochemical Research Institute, Beijing 102206, China

<sup>2</sup>Provincial Key Laboratory of Polyolefin New Materials, College of Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China

**Abstract:** Polyimide (PI) is one of the engineering plastics with excellent comprehensive properties. Currently, its preparation and application technology are closely related to a large number of cutting-edge technologies and products. Therefore, PI is listed in the category of key development materials in the '13th five-year plan' of China. In the meantime, the production technology of high-performance PI is tightly controlled by a few international enterprises. On the other hand, PI related industries in China are established late and small in production scale, lacking the mastery of core technology, which make the production and application of PIs the "neck-clamping" technology, which needs to be developed urgently in China. In this paper, the classification and preparation methods of PI, as well as the development status and main product categories of PI manufacturers at home and abroad are summarized. It is explicit that foreign enterprises have rich PI product lines and wide product coverage, while China's PI industry has rich commodity products with overcapacity, but in shortage of high-end products. Essentially, although our industry has clear understanding of the PI synthetic fundamentals, the key-technical know-hows are lag behind and a large gap in

基金项目: 国家自然科学基金委项目 (No. 22172024)

\*通信作者: 辛世煊, [xinshixuan@petrochina.com.cn](mailto:xinshixuan@petrochina.com.cn)

收稿日期: 2022-10-03; 接受日期: 2022-11-15; 在线出版日期: 2022-12-01

<http://www.materialsrd.com>

production processes exists compared with the mature foreign producers. However, under the advantageous national policies guidance and supports, China's PI industry is now in a favorable developing environment and should be enjoying a rapid growth period.

**Keywords:** Polyimide; Synthetic Process; Film; Fiber; Market

## 1 引言

聚酰亚胺 (Polyimide, PI) 是目前能够实际应用的耐高温性能最佳的有机高分子材料, 综合性能居于众多工程塑料材料之首。PI 材料具有优异的耐高温、耐低温、高强度、高模量、抗蠕变、尺寸稳定、低热膨胀系数、高电绝缘、低介电常数与低损耗、耐辐射、耐腐蚀等综合优点。其具有真空挥发份低、挥发可凝物少等空间材料的特点, 可加工成多种材料制品形式。PI 产品以薄膜、涂料、纤维、工程塑料、复合材料、胶粘剂、泡沫塑料、分离膜、液晶取向剂、光刻胶等为主, 可应用到航空航天、电气绝缘、液晶显示、汽车、医疗、原子能、卫星、核潜艇、微电子、精密机械包装等诸多领域[1-6]。

PI 是主链上含有酰亚胺环 ( $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$ ) 的一类高分子聚合物, 主要包括脂肪族 PI 和芳香族 PI, 目前应用比较广泛的是芳香族 PI。PI 的合成是典型的小分子之间的缩合反应, 因此, 精准控制聚合工艺过程是控制聚合物材料结构和材料性能的关键。

中国国家科技部制定的《“十三五”材料领域科技创新专向规划》报告中明确指出, 特种工程塑料是重点发展的先进结构材料之一, 且制定了将特种工程塑料高端产品的自给率 5 年内从 30% 提高到 50% 的目标。其中高性能聚醚酮、PI、耐辐照型 PI 纤维等被列为重点发展材料[7]。

## 2 PI 合成工艺概述

PI 品种繁多、形式多样并在合成上具有多条途径, 因此可以根据各种应用目的进行选择, 具有极强的易变通性。最主要的 PI 由二元酐和二元胺合成, 这两种单体原料来源广、合成工艺相对简单、品种繁多, 使用不同的聚合单体组合可以制备出不同性能的 PI 产品。目前已有合成 PI 的大量研究论文发表, 基本可将 PI 的合成方法分为在聚合过程中或在大分子反应中形成酰亚胺环, 以及使用含有酰亚胺环的单体合成 PI 两种基本合成路线[8]。

### 2.1 在聚合过程中或在大分子反应中形成酰亚胺环

这一合成路线若细分, 可分为二酐和二胺反应、四元酸和二元胺反应、四元酸的二元酯和二元胺反应、二酐和二异氰酸酯反应、二硫酐与二胺反应、二酐和二脲反应等多种方法, 在此不做一一赘述[9-19]。代表性的二酐和二胺反应路线如图 1 所示。这一反应路线因原料价廉易得 (如均苯四甲酸酐、对苯二胺、1, 6-己二胺、1, 4-丁二胺等), 是 PI 的主要工业产品生产途径。

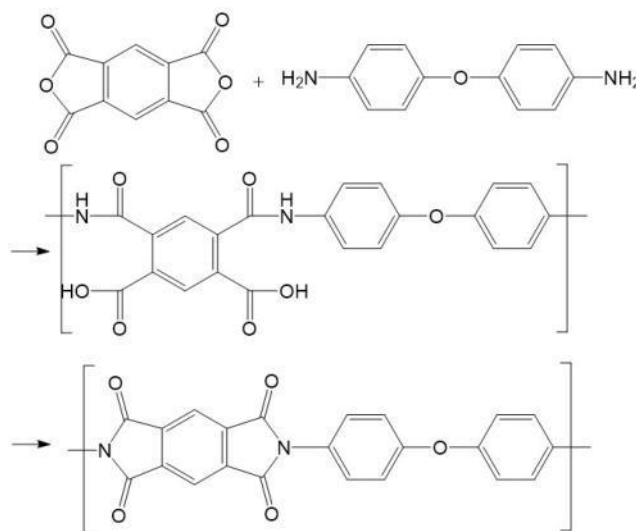


图 1 在聚合过程中形成酰亚胺环 (二酐和二胺反应)

Figure 1. Formation of imide ring during polymerization (reaction of dianhydride and diamine)

### 2.2 以含有酰亚胺环的单体合成 PI

将带有酰亚胺环的单体合成为主链含酰亚胺环的聚合物是几乎所有通用的缩聚反应都可以做到的, 以此可制成的 PI 产品有聚酯酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚碳酸酯酰亚胺、聚氨基甲酸酯酰亚胺、聚脲酰亚胺等。方法可进一步细分为使用双卤代酞酰亚胺或双硝基酞

酰亚胺进行合成、使用酰亚胺进行交换反应、使用带酰亚胺环的二卤化物与二硼酸化合物在钼催化剂作用下缩聚、使用四酰亚胺的碱金属化合物与二卤代物反应、利用 Diels-Alder 反应合成等方法[20-28]。其中具有代表性的含酰亚胺环二羧酸单体与二胺的缩合反应制备聚酰胺酰亚胺的反应历程如图 2 所示。

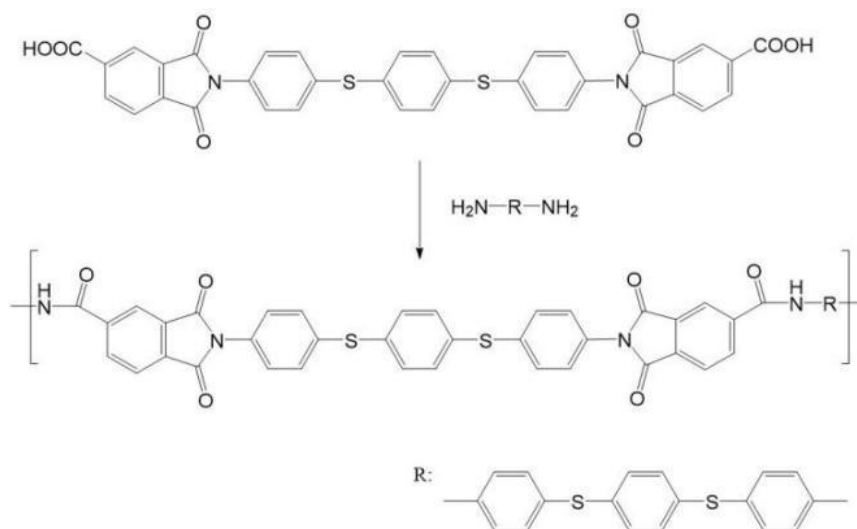


图 2 使用含有酰亚胺环的单体合成（聚酰胺酰亚胺）

Figure 2 Synthesis of (polyamide imide) from monomers containing imide rings

### 3 PI 树脂的分类

按加工方法，可将 PI 大致分类为热塑性和热固性两大类。

#### 3.1 热塑性 PI 材料

热塑性 PI 材料[29]一般采用两步合成法制备，首先在极性溶剂中使用有机芳香四元酸二酐和有机芳香二胺反应制成聚酰胺酸溶液（图 1），后经高温热处理使聚酰胺酸环化脱水生成不溶且不熔的 PI 树脂材料。由于它热成形后不溶且不熔，材料的加工成型都需要在聚酰胺酸阶段完成，这在一定程度上限制了这类材料的应用范围。

热塑性 PI 材料的分子主链上含有亚胺环和芳香环，具有阶梯型的结构。根据所用有机芳香族四元酸二酐单体结构的不同，PI 材料可以分为均苯酐型、醚酐型、酮酐型和氟酐型 PI 等。

均苯酐型 PI 是最早实现商业化的类型，美国杜邦公司上世纪 60 年代就将薄膜（Kapton<sup>®</sup>）和绝缘漆产

品推向市场。现在国内也有工业化生产，这类 PI 是由均苯四甲酸二酐与有机芳香族二胺反应，然后经亚胺化处理制成。其具有优异的耐热性，属 H 级以上的绝缘材料。该材料在 500℃ 以上才开始分解，在 400℃ 条件下恒温处理 15 小时后重量损失为 1.5%、450℃ 时为 3%、500℃ 时为 7% [30]。该型 PI 对于有机溶剂和油类都具有良好的耐受性，不受稀酸影响但能溶于发烟硝酸和浓硫酸。在强碱作用下会使亚胺环断裂而发生降解反应。此外，这种类型 PI 的抗高能辐射性、电绝缘性、介电性能以及耐磨性能都很优良[31]。

醚酐型 PI [32]由二苯醚四羧酸二酐（ODPA）与有机芳香二胺反应制成。由二苯醚四羧酸二酐（ODPA）和二胺基二苯醚（ODA）制成的 PI 在 270℃ 条件下软化，在 300~400℃ 范围内呈粘流态，可以热模压成型。在 390℃ 于模具中保持一小时不会失去其工艺性，可多次模塑。对应此型 PI 的薄膜材料在 250℃ 空气中保持 500 小时，其拉伸强度和断裂伸长率的损失都不大于 10%。在 210℃ 的空气中恒温处理 300 小时后重量损失低于 0.05%。在沸水中煮 24 小时后吸水率仅为 0.5~0.8%。醚酐型 PI 具有优异的介电性能，室温下介电常数为 3.1~3.5，损耗因数为  $1\sim 3\times 10^{-3}$ ，体积电阻率

为  $10^{14} \sim 10^{15} \Omega \cdot m$ , 表面电阻为  $10^{15} \sim 10^{16} \Omega$ 。200℃ 条件下的体积电阻率为  $2 \times 10^{12} \Omega \cdot m$ , 电气强度 100~200MV/m [33]。

氟酞型 PI [34] 由六氟二酐 (6FDA, 2,2'-双(3,4-二羧酸)六氟丙烷二酐) 和有机芳香二胺反应制成。六氟二酐 (6FDA) 中含有全氟代异丙基团, 而无脂肪族氢原子, 因此具有较高的耐热性和抗氧化稳定性。这类 PI 是无定型且不交联的, 这有助于其改善可熔性和提高分子链的柔顺性。以杜邦 NR-150 系列材料为例, 其室温下机械强度和 300℃ 以上空气中长期老化后的机械强度仍然保持良好。室温条件下介电常数为 2.9, 损耗因数约为  $1 \sim 2 \times 10^{-3}$ , 即使在 218℃ 条件下, 这些数据也没有较大变化。此类材料的耐水解性好、易加工, 可用于制备层压制件、涂料和粘合剂等。这种类型 PI 材料的单体成本偏高, 在一定程度上阻碍了其大规模应用。

酞酞型 PI [35] 是由二苯甲酮四酸二酐 (BTDA) 和有机二胺反应制成的, 这类材料除了具备 PI 材料的共同特性外, 还具有良好的粘接性。由二苯甲酮四酸二酐 (BTDA) 和间苯二胺 (MPDA) 制成的 PI 是性能优良的耐高温粘结剂, 对多种金属、复合材料都有很好的粘接性能。由二苯甲酮四酸二酐 (BTDA) 和二苯甲酮二胺 (或二氨基二苯甲酮, DABP) 在 DMF、DMAc 或双二甘醇二甲醚等极性溶剂中形成的 PI 溶液是一种性能极佳的耐高温粘结材料 (LaRC-TPI)。它能以 PI 的形式加工制成大面积无气孔的粘结胶件, 特性粘度约为 0.7dL/g, 在 220℃ 的空气中亚胺化得到的固体材料  $T_g$  为 229℃ [33]。将含硅的官能团引入 PI 主链结构可显著改善材料的金属、玻璃、单晶硅及半导体表面的粘结性能。使用均酐 (或酞酐)、二氨基二苯醚 (ODA) 和少量含硅脂肪族二胺合成的 PI 在保持原优良性能的基础上还改善了材料的粘覆性能, 因此在微电子工业中得到广泛应用。

### 3.2 热固性 PI 材料 [36]

热固性 PI 材料是为克服热塑性 PI 不易加工成型而研发, 它不但具有热塑性 PI 所具有的各种优异性能, 还克服了热塑性 PI 不易加工成型的缺点。作为轻质、耐高温的结构材料和优良的绝缘介电材料, 在航空航天、电子电工等领域得到了广泛应用。

热固性 PI 材料按封端剂的不同主要分为 PMR (in situ Polymerization of Monomer Reactants) 型树脂和双马来酰亚胺树脂。双马来酰亚胺型树脂的最高使用温

度一般不超过 250℃, 而 PMR 型 PI 树脂的最高使用温度可达 371℃。PMR 树脂具有优良的成型加工性能和良好的力学性能, 可在 260~288℃ 的高温条件下使用数千小时, 甚至在 316℃ 高温下仍具有优良的机械性能 [37]。由 PMR 型 PI 制成的复合材料目前主要应用于航空航天飞行器的耐高温结构部件中。如果使用玻璃 (石英) 纤维或有机纤维作为增强材料, 可制成具有优良介电性能、耐高温性能和力学性能于一体的树脂复合材料, 可广泛应用于电子电力等工程技术领域。

## 4 PI 材料的重点应用领域与产业链

PI 材料的产品形式以薄膜、涂料、纤维、工程塑料、复合材料、胶粘剂、泡沫塑料、分离膜、液晶取向剂、光刻胶等为主, 可应用到航空航天、电气绝缘、液晶显示、汽车、医疗、原子能、卫星、潜艇、微电子、精密机械包装等多种应用领域 [38]。

PI 薄膜为 PI 系列产品中应用最早, 最为成熟的产品 [39]。中国国内电子级以下 PI 薄膜已经实现自给自足, 电子级及以上 PI 薄膜市场则仍由国外公司占有。随着中国国内化学亚胺法生产线的逐渐建成, 国内厂商将逐渐向高端市场渗透。目前挠性覆铜板 (FCCL) 和有机发光半导体 (OLED) 产业快速发展, 高端电子级 PI 薄膜市场也将随之扩张。

PI 纤维耐热性能、机械性能优异 [40], 是航空航天和军用飞机等重要领域的核心配件材料, PI 纤维在国防领域的应用中具备不可替代性。在商用领域, PI 纤维在环保滤材、防火材料等应用尚处于起步阶段。随着高性能 PI 纤维材料的生产技术不断成熟、产品系列化和规模化程度不断提升、原材料及生产成本不断下降, 未来市场有望快速增长。

PI 泡沫 [41, 42] 目前最为重要的应用为舰艇用隔热降噪材料, 目前我国海军仍处于舰艇制造高速增长阶段, 且所造舰艇趋向大型化, PI 泡沫作为新型作战舰艇中首选的隔热降噪材料, 无论种类和数量的需求都在快速提升。此外 PMI (聚甲基丙烯酸酞亚胺) 泡沫作为最为优异的结构泡沫芯材, 广泛用于风机叶片、直升机叶片以及航空航天等领域中。

纤维增强复合材料是镁铝合金之后的新一代轻量化材料, 以 PI 作为树脂基的复合材料耐高温和拉伸性能出色。PI/碳纤维作为最优异的复合材料组合之一, 在高附加值材料生产与市场占有方面将具有十分突出的优势 [43]。



光敏聚酰亚胺 (PSPI, Photosensitive PI) [44] 是一类在分子链上兼有亚胺环以及光敏基团, 集优异的热稳定性、良好的机械性能、化学和感光性能于一体的有机材料, 属于聚酰亚胺重点中高端产品。光敏聚酰亚胺主要有光刻胶和电子封装材料两大应用。PSPI 光刻胶相比于传统光刻胶, 无需涂覆光阻剂且能大幅缩减加工工序。同时 PSPI 也是重要的电子封装胶, PSPI 作为封装材料可用于缓冲涂层、钝化层、 $\alpha$  射线屏蔽材料、层间绝缘材料、晶片封装材料等。目前我国已充分认知了“缺芯”的危害, 因此加大了芯片领域的发展力度。就封装技术而言我国已有良好发展, 但这一部分对于芯片产业来说技术含量和难度是最低的。而光刻胶领域全球近九成市场被日本与美国所占有, 几乎为垄断态势, 我国在这一领域与国外差距极大。由于兼具市场需求与政策倾斜, 因此研发国产化的 PSPI 光刻胶正处于一个极好的窗口时期。

## 5 PI 材料全球市场与格局

PI 生产技术在世界范围内只集中在极少数公司手中, 技术封锁严密。PI 薄膜产业发展较好, 拥有技术的巨头企业较多, 但 PI 薄膜仍属于高技术壁垒行业。目前全球产能主要由国外少数企业把控, 包括美国杜邦、日本钟化、韩国 SKPI 以及日本宇部兴产株式会社等[45]。2019 年全球 PI 薄膜市场规模为 18.2 亿美元,

预计 2025 年将达到 25 亿美元。我国 PI 产业正处于产品种类快速替代、产品质量数量快速增长的阶段。在“中国制造 2025”政策的支持下, 我国机械、电子、国防等领域有可能实现对 PI 的基础研发和生产技术的快速突破和掌握, PI 产业在我国正面临一个快速发展的重要战略机遇期。

## 6 国内外聚酰亚胺生产企业及产品

### 6.1 中国聚酰亚胺生产企业及产品

国内有 PI 相关业务的注册企业有近两千余家, 其中近半为规模大小不等的 PI 薄膜制造与经销商 (部分生产规模较大的国内企业信息见表 1), 根据在不同终端电子产品的应用, PI 薄膜厚度规格可分为 7.5 $\mu\text{m}$ , 12.5 $\mu\text{m}$ 、24.0 $\mu\text{m}$  及厚膜, 其中手机、相机等手持式电子产品使用 12.5 $\mu\text{m}$  或更薄的 PI 薄膜, 一般电子产品、汽车、笔记本电脑和覆盖膜使用 25.0 $\mu\text{m}$  厚度的 PI 薄膜, 补强板则使用较厚的 PI 薄膜。我国 PI 的应用目前已经拓展到航空、航天、微电子、环保、交通等多个领域。PI 产业遍布全国, 较强的企业集中在台湾、珠三角和东北地区。但受技术限制, 目前我国高端 PI 薄膜对外依赖度很高, 2020 年对外依赖度达到 82% 左右。目前基本处于“低端快速发展、高端急需技术突破”的状态。

表 1 中国部分 PI 企业及相关产品信息

Table 1 Some PI enterprises in China and related products information

企业名称	企业代表性聚酰亚胺产品信息
株洲时代新材料科技股份有限公司	采用化学亚胺法、双向拉伸制造技术, 主要生产 GTM 系列透明 PI 浆料、1GNR 系列高耐热 PI 浆料、1FZPI 系列芯片封装用 PI。
长春高崎聚酰亚胺材料有限公司	国内唯一一家具备从聚酰亚胺原料合成到最终制品的全路线规模化生产能力的企业。主要生产碳纤维 (PI 纤维)、PI 特种纸、PI 薄膜;
江苏奥神新材料股份有限公司	主要产品为甲纶 Suplon®、甲纶 Fitlon®、甲纶 Hyplon®PI 短纤、长丝。拥有干法纺 PI 纤维知识产权。
桂林电气科学研究院有限公司	在薄膜生产线研制及聚酰亚胺薄膜制造工艺领域拥有多项专利, 目前已量产链夹式双向拉伸聚酰亚胺薄膜生产线。现有幅宽 1200mm 和 1600mm 双向拉伸聚酰亚胺薄膜生产线各 1 条。主要生产 VM、VN 型 25 $\mu\text{m}$ 、12.5 $\mu\text{m}$ 、7.5 $\mu\text{m}$ ; VB 型 36 $\mu\text{m}$ 、25 $\mu\text{m}$ 、12.5 $\mu\text{m}$ 、7.5 $\mu\text{m}$ 的 PI 薄膜。
江阴天华科技有限公司	拥有采用国内最先进的流涎双轴拉伸工艺生产 PI 薄膜 (BOPI) 的专业工厂, 主要生产用于柔性印刷线路板的覆盖膜 FP 系列; 覆铜膜 FC 系列及部分特殊胶带膜 T 系列和电工膜 H 系列
无锡高拓新材料股份有限公司	开发了填补国内空白的 CR 型耐电晕 PI 薄膜。主要产品还有遮光性能的 BC 型黑色 PI 薄膜、主要用于 FPC 行业的 GT-1 和 GT-2 型 PI 薄膜、用于大功率音响的 VC 型 PI 薄膜、用于电器绝缘领域的 HN 型 PI 薄膜、用于生产电磁线及耐高温导线的 F 型 PI 薄膜
江苏亚宝绝缘材料股份有限公司	主要生产用于电磁线及耐高温导线的 F 型 PI 膜、用于绝缘复合材料等电子电器辅材的 H 型 PI 膜以及 HF 复合型 PI 膜。拥有 8 条流涎法聚酰亚胺薄膜生产线和 8 条 FEP 聚酰亚胺薄膜生产线
宁波今山电子材料有限公司	PI 产品包括: 普通 PI 薄膜、黑色 PI 薄膜、防静电黑色 PI 薄膜、耐电晕 PI 薄膜、可成型 PI 薄膜、导热 PI 薄膜、白色 PI 薄膜、高强高模 PI 树脂、镀铝 PI 薄膜。采用热亚胺法、双向拉伸制造技术。

企业名称	企业代表性聚酰亚胺产品信息
山东万达微电子材料有限公司	主要以双向拉伸聚酰亚胺薄膜（BOPI）和单向拉伸聚酰亚胺薄膜 H 膜和聚酰亚胺 F46 复合薄膜（FH、FHF）等系列为主。拥有单向拉伸聚酰亚胺薄膜生产线二条，F46 复合薄膜（FH、FHF）生产线一条，；双向拉伸聚酰亚胺薄膜生产线二条；可生产不同厚度的 PI 膜产品：8μm、12.5μm、25μm、30μm、40μm、50μm、75μm、100μm。
深圳瑞华泰薄膜科技有限公司	集研发、生产、销售和服务为一体的 PI 薄膜制造商。主要产品包括电气绝缘系列 PI 薄膜（HN、HCR/FCR、FH/FHF）、电子基材系列 PI 薄膜（HV、HL、HE、HB-N、HT（TPI）、HS）、热控系列 PI 薄膜（HG、HHC）、柔性光电 PI 薄膜（CVW、HC、HW）。
溧阳华晶电子材料有限公司	主要生产双向拉伸 PI 薄膜，PI 基膜涵盖了 13μm、25μm、50μm、75μm、100μm、125μm 六种厚度规格。
武汉依麦德新材料科技有限责任公司	主要产品为 Hylimide®SPI450、STPI370、TPI280、TPI356、TPI300 系列 PI 薄膜产品及相关液体料。
深圳丹邦科技股份有限公司	生产 PI 单双面基材；采用化学亚胺法、双向拉伸制造技术
达迈科技（台湾）	生产 Taimide® TH、TL、TX、BK、OT、WB 六个系列的薄膜产品，可应用于多个领域。
达胜科技（台湾）	主要生产高功能性、全尺寸 PI 薄膜，也是为数不多的黑色 PI 薄膜生产厂家之一。

6.2 国际主要聚酰亚胺生产厂商及产品

目前国际 PI 产业集中于美、韩和欧洲。PI 纤维产品的生产与销售主要集中在奥地利赢创（EVONIK）；PI 薄膜技术掌握在美国杜邦、日本钟化、宇部兴产（UBE）、三菱瓦斯（MGC）、三井化学（MITSUI CHMICALS）手中。沙特基础工业公司（SABIC）、韩国 SKPI 公司的 PI 薄膜产品也在世界市场上也占有一部分市场。

PI 材料属于技术密集型材料，其生产和应用技术

壁垒高，因此各国公司对其所属的知识产权进行了严密的保护。

6.2.1 美国杜邦（Dupont）

主要产品商品名为 Kapton®，Kapton®薄膜有 3 种型号 20 多种规格（7.5~125μm），幅宽 1500mm。后期通过技术改进又推出 3 种改良型 Kapton®薄膜，分别为 HN 型、FN 型、VN 型，改良型 PI 薄膜在目前的生产中已占整个亚胺薄膜产量的 85%。表 2 为其部分产品信息。

表 2 杜邦公司 PI 的产品  
Table 2 PI products of Dupont

产品型号	产品主要特征	产品主要用途
Kapton® CR	耐电晕 PI 膜	绝缘系统
Kapton® FCR	防止局部放电和过热	大型工业汽车、牵引电机、发电机。
Kapton® B	黑色、均匀不透明	加热器、天线、LED 电路、精密激光烧蚀应用。
Kapton® FN	通用 Kapton® HN 上单/双面涂覆 FEP 全氟乙丙烯氟聚合物的 PI 膜	油管、加热器电路、耐热可密封的塑料袋、汽车横隔膜和阀组、电绝缘材料。
Kapton® HN	使用温度可以从-269~400℃	通用型，在需求较宽范围内保持性能温度的场所均可应用。
Kapton® HPP-ST	具有吸附性和尺寸稳定性	电子零件、PCB 模板、丝网印刷、隔热油管。
Kapton® PST	抗拉强度高、断裂伸长率良好。MD 和 TD 属性之间的差异最小、介电性能优异	专为压敏胶带行业设计。
Kapton® MT+	热导性优异，兼具电气性能和机械性能	应用于电子和汽车领域：绝缘垫、加热器电路、电力供应、陶瓷板替代等。

6.2.2 杜邦-东丽（DUPONT-TORAY）

杜邦与日本东丽对半合资建立，技术和原料由杜邦提供，专门生产宽度为 1500mm 的 Kapton®PI 薄膜。

东丽开发的 TC890 PI 材料具有特殊耐高温（干树脂 Tg 454℃，拉伸强度 765MPa，拉伸模量 2.3GPa）、优良的介电性能，可用于喷气发动机组件，耐热天线罩等特殊领域。

### 6.2.3 日本宇部兴产 (UBE)

主要商品为主链包括联苯四甲酸二酐 (Biphenyl tetracarboxylic dianhydride, BPDA) 的线性 PI 系列, 包括 Upilex<sup>®</sup>R、Upilex<sup>®</sup>S 和 Upilex<sup>®</sup>C 型系列薄膜。Upilex<sup>®</sup>最大宽度 1016mm, 厚度规格 25~125 $\mu$ m (其中

R 型和 C 型各有 7 种规格)。与杜邦产品 Kapton<sup>®</sup>相比, Upilex<sup>®</sup>S 具有高耐热性、较好的尺寸稳定性和低吸湿性; Upilex<sup>®</sup>R 系列则具有优良拉伸性能 (Upilex<sup>®</sup>RN 25RN 的拉伸强度高达 390MPa, 拉伸模量 3.9GPa)。表 3 为 Upilex<sup>®</sup>部分产品的信息。

表 3 日本宇部兴产公司的 PI 产品

Table 3 PI products of UBE

产品类型	代表性产品型号	主要用途
PI 膜	UIPELEX <sup>®</sup> -S (基材级)	电路板基膜、盖膜、加强板、柔性显示器、柔性太阳能电池基膜、电子器件薄膜、固化系统载体膜、热压隔离膜、粘接膜基材
	UIPELEX <sup>®</sup> -RN (注塑级)	压花产品、屏蔽材料、反射器、绝缘产品等。
	UIPELEX <sup>®</sup> -VT (表面热粘合级)	耐热绝缘膜、金属模具保护涂层、电路板基材、多层基板层间绝缘膜
PI 粉末	UIP-R、UIP-S	PI 成品原材料、氟碳树脂改性、钻石磨刀石粘接剂
PI 涂料	UPIA <sup>®</sup>	耐高温涂料、防锈漆、二次电池电极粘接剂、涂层材料、柔性器材基材、触控面板基材、TFT 基材。
PI 基覆铜薄层压板	Upisel <sup>®</sup> -N	FPC、TCP、MCM-L、COF、rigid-flex boards 多层板、金属板、高频板、隔热板、IC 卡、汽车板和电磁波屏蔽材料。
PI 基材树脂	PETI-330、PETI-340M	高温喷气发动机组件、飞机的结构部件和启动车辆、其它耐高温部件和结构件。

### 6.2.4 日本钟渊化工 (KANEKA)

主要产品为均苯型 PI 薄膜, 商品名为 Apical<sup>®</sup>, APICAL PI 薄膜已获得 ISO-9002 证书, 其中 APICAL NPI 型号具有优越的尺寸稳定性, APICAL AH 型号生产厚度规格有 175 $\mu$ m、200 $\mu$ m、225 $\mu$ m。Apical<sup>®</sup>系列 PI 产品主要应用于 FPCS、电子材料、卫星、超导设施、绝缘涂层材料等方面。

### 6.2.5 日本三井化学 (MITSUI CHEMICALS)

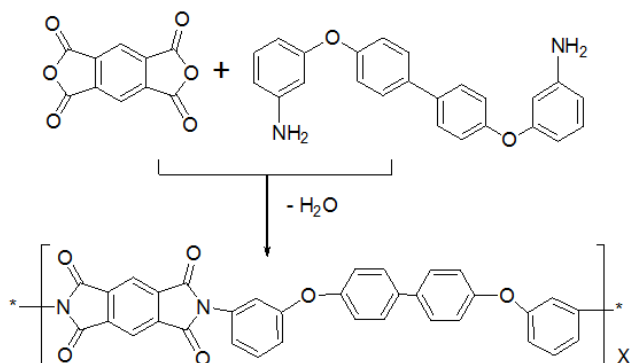


图 3 三井化学 AURUM<sup>®</sup> PI 示意图

Figure 3 Mitsui Chemicals AURUM<sup>®</sup> PI schematic diagram

根据自身特有的高分子设计技术和聚合反应技术,

三井化学开发出苯酐型 (图 3) 高耐热和高透明的 PI 系列产品 AURUM<sup>®</sup> PI 系列产品 20 余种, AURUM<sup>®</sup> PI 系列产品的玻璃化转变温度  $T_g$  为 245-255 $^{\circ}$ C, 熔点  $T_m$  在 380 $^{\circ}$ C 以上, 薄膜光线透过率大于 88.0%。产品 AURUM<sup>™</sup> (热可塑性 PI), 可应用于精密机械/产业机械部件、电气/电子器件、汽车/运输机器部件、特殊电线护套、薄膜、纤维、复合材料基材等多应用领域。

### 6.2.6 日本三菱瓦斯 (MGC)

三菱瓦斯的苯酐型 PI 商品名为 THERPLIM<sup>®</sup>。产品的  $T_g$  为 185 $^{\circ}$ C,  $T_m$  为 320 $^{\circ}$ C 以上。具有高强度 (拉伸模量 2.5GPa 以上) 和高韧性 (屈服模量 2.6GPa), 优异的熔融态流动性, 掺混 60% 以上玻纤或碳纤后流动性好与 PEEK。THERPLIM<sup>®</sup> 是目前全球工业化高透明 PI 薄膜产品之一。THERPLIM<sup>®</sup> 能满足高耐热、高透明所需电子产品的需求, 产品主要应用于柔性显示器相关产品及光学原件。

### 6.2.7 韩国 SKC KOLON (SKC KOLON PI)

SKC KOLON PI 由 SKC 与 KOLON 整合 PI 胶片事业合资兴建, 是韩国史上第一个制造 PI 薄膜的企业。表 4 为其产品信息。

表 4 韩国 SKC KOLON PI 产品信息

Table 4 PI products of SKC KOLON PI

产品型号	产品主要特征
GF	热稳定性优良、热膨胀系数与铜材一致、多种厚度可选，适用于挠性覆铜板、增强基板、绝缘胶带等。
GV	高断裂伸长率、柔性，适用于绝缘材料等。
LV	高热导率，适用于碳（石墨烯）复合材料。
GD	黑色、透光率低、光泽度低、多种厚度可选，适用于覆膜、绝缘材料等。
GL	尺寸稳定性优异、高模量、低热膨胀系数，适用于柔性太阳能板，双层挠性覆铜板。
VD	液体、热/尺寸稳定性优秀、储存稳定性好，适用于柔性屏幕、涂层等。
VE	液体、良好的热稳定性和粘性、与铜材适配性好、抗电晕性能好，适用于电动马达、泵等需要在高温条件下运作的电气设备。
VS	液体、热/尺寸稳定性良好，与半导体一致的热胀系数，适用于半导体材料。

6.2.8 其它国家和地区

奥地利的 Evonik 公司主要生产酮酞型聚酰亚胺 P84®树脂、纤维（短纤与长丝）、涂料等产品，P84®树脂的玻璃化转变温度 Tg 为 300℃ 以上，材料的耐高低温性能优异。可用于各种等级的纤维，其中耐高温纤维袋成功用于能源、水泥、钢铁、食品等行业高温废弃物回收（150-200℃ 下连续工作 700 小时以上）。酮酞型聚酰亚胺 P84®可溶于 DMF、NMP、NEP 等极性溶剂，溶液可用于半导体和电工、抗摩擦表面涂层、导线耐高温涂层、以及金属表面防腐涂层等。酮酞型聚酰亚胺 P84®粉末可使用烧结技术或热压成形将粉末制成半成品和部件。

沙特基础工业公司（SABIC）主要生产酞酞型聚酰亚胺 EXTEM™和 ULTEM™高透明光学树脂，高温下（200℃）在 700-1500nm 区域透光率 85%以上，折光指数 1.63-1.66。该树脂可用于高温光学器件，如非球面棱镜等复杂光学组件。同时因为其高温尺寸稳定性和可重复加工等特性，EXTEM™树脂在精密印刷电路版、热模压器件以、及高精度光学薄膜等应用领域显示优势。

比利时索尔维主要生产 TORLON® PAI（聚酰胺酰亚胺系列）15 个系列。TORLON® PAI 的高温机械性能十分突出，强度高于碳钢 C1018、不锈钢 301、铝合金 296。TORLON® PAI 产品主要应用包括基材、注塑、模压、复合材、涂料、防火材、共混树脂、粉末等。

7 结语

由于 PI 生产存在较高的技术壁垒，生产工艺条件相对苛刻、产品质量控制参数多、产品性能对工艺依数性窗口窄、高端产品新型单体开发成本高、新型聚

合工艺开发周期长等复杂因素，我国 PI 产业化进程初期经历了比较缓慢的发展时期。与美、日等国家的企业相比，目前我国 PI 企业总体实力还存在一定差距。我国 PI 产业整体表现为：生产装置规模小，多数企业生产装置仅为百吨级、PI 产品较为单一；产品主要以薄膜为主，其它种类高端产品的产量很少、产品精细化程度不够、应用领域也主要是薄膜和模塑料。

因此，尽快打破技术壁垒、探索出高端 PI 产品生产工艺，使主要高端 PI 产品实现全面国产化并最终丰富与完善我国的 PI 产业结构，对我国尖端技术发展具有重要战略意义。随着 PI 产业界的技术积累、应用市场对高端特种 PI 品种和数量持续的需求扩展以及来自国家发展政策方面的大力支持，我国 PI 产业在未来必定会有健康有序的发展和成长。

参考文献

[1] Wang W, Chengxiang L I, Zhang G, et al. Synthesis and Studies of Polyimide [J]. Materials Review, 2008-02.

[2] Ni H J, Liu J G, Wang Z H, et al. A review on colorless and optically transparent polyimide films: Chemistry, process and engineering applications [J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2015, 28: 16-27.

[3] Doug, Wilson. Recent advances in polyimide composites [J] High Performance Polymers, 1993, 5 (2): 77-95.

[4] Ma P, Dai C, Wang H, et al. A review on high temperature resistant polyimide films: Heterocyclic structures and nanocomposites [J]. Composites Communications, 2019, 16:84-93.

[5] 屠强 沈惠丽, 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷型聚酰亚胺薄膜的研制 [C]. 第十届绝缘材料与绝缘技术学术会议. 北京: 中国电工技术学会, 2008: 292-295.



- [6] 范琳, 陈建升, 胡爱军,等. 高性能聚酰亚胺材料的研究进展[J]. 材料工程, 2007(z1):160-163.
- [7] 佚名. "十三五"材料领域科技创新专项规划 [J]. 居业, 2017, 6: 9-16.
- [8] 杨小进, 陈文求, 易昌凤,等. 化学亚胺化和热亚胺化合成超支化聚酰亚胺 [J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26 (4): 25-28.
- [9] Jeong H J, Kobayashi A, Kakimoto M A, et al. Synthesis and Characterization of Novel Aromatic Polyimides from 3,4-Bis(4-aminophenyl)-2,5-diphenylthiophene and Aromatic Tetracarboxylic Dianhydrides [J]. Polymer Journal, 1994, 26 (3): 373-377.
- [10] Perry R J, Turner S R. Preparation of Polyimides Via the Palladium-Catalyzed Carbonylation and Condensation of Tetraiodoaromatics and Diamines [J]. Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry, 1991, 28 (11-12): 1213-1223.
- [11] Perry R J, Wilson B D, Turner S R, et al. Synthesis of Polyimides via the Palladium-Catalyzed Carbonylation of Bis(o-iodo Esters) and Diamines [J]. Macromolecules 1995, 28, 10, 3509-3515.
- [12] Perry R J, Tunney S E, Wilson B D. Polyimide Formation through the Palladium-Mediated Carbonylation and Coupling of Bis(o-iodo amides) and Diamines [J] Macromolecules 1996, 29, 3, 1014-1020.
- [13] Kim J H, Moore J A. A low-temperature route to polyimides [J] Macromolecules 1993, 26, 14, 3510-3513.
- [14] Cotter R J, Sauers C K, Whelan J M. The Synthesis of N-Substituted Isomaleimides [J]. Journal of Organic Chemistry, 1961, 26 (1): 1847-1847.
- [15] Oishi Y, Kakimoto M, Imai Y. Synthesis of aromatic polyimides from N,N'-bis(trimethylsilyl)-substituted aromatic diamines and aromatic tetracarboxylic dianhydrides [J]. Macromolecules, 1991, 24 (12): 3475-3480.
- [16] Jackson R W, Manske R H. THE SYNTHESIS OF INDOLYL-BUTYRIC ACID AND SOME OF ITS DERIVATIVES [J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 52 (12): 5029-5035.
- [17] Jung J C, Park S B. Synthesis, characterization and properties of polyimides from 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride and imidazole-blocked 2,5-bis[(n-alkyloxy)methyl]-1,4-benzenediisocyanates [J] Polymer Bulletin, 1995, 35(4):423-430.
- [18] Deibig V H, Plachky M. Thermostabile polymere III. Polyimide der 1,4 - benzohydrochinontetracarbonsre [J]. Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1973, 31 (1): 75-81.
- [19] Ghassemi H, Hay A S. Polyimides from N,N'-Diamino-1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic Bisimide [J] Macromolecules, 1994, 27 (11): 3116-3118.
- [20] Rogers M E, Glass T E, Mecham S J, et al. Perfectly alternating segmented polyimide-polydimethyl siloxane copolymers via transimidization [J] Journal of Polymer Science Part A:Polymer Chemistry, 1994, 32 (14): 2663-2675.
- [21] Freddy Helmer-Metzmann, Matthias Rehahn, Ludwig Schmitz, et al. A novel synthetic route to rigid-rod polyimides [J] Die Makromolekulare Chemie, 1992, 193 (8): 1847-1858.
- [22] Bailey W J, Economy J, Hermes M E. Polymers. IV. Polymeric Diels-Alder Reactions 1, 2 [J]. The Journal of Organic Chemistry, 1962, 27 (9): 3295-3299.
- [23] Kraiman E A. Maleimide polymers [P], US2890206, 1959.
- [24] Reeder J A. Polyimides from dimaleimides and bisfulvenes [P], US3334071, 1967.
- [25] Diakoumakos C D, Mikroyannidis J A. Heat-resistant resins derived from cyano-substituted Diels-Alder polymers [J]. European Polymer Journal, 1994, 30 (4): 465-472.
- [26] Diakoumakos C D, Mikroyannidis J A. Heat-resistant polyimides and polyamides prepared from 2, 7 - i aminoicyanomethylene-fluorene [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1994, 54 (13): 2063-2073.
- [27] Alhakimi G, Gols H, Klemm E. Polyimides by Diels-Alder polyaddition of  $\alpha$ -pyrones [J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 1994, 195 (5): 1569-1576.
- [28] Romdhane H B, Baklouti M, Chaabouni M R, et al. Polypentamethylnadimides obtained by Diels-Alder reaction [J]. Polymer, 2002, 43 (2): 255-268.
- [29] 来育梅. 热塑性聚酰亚胺及其改性材料的热性能研究 [D]. 南京: 南京工业大学, 2006.
- [30] Hergenrother P M. The use, design, synthesis, and properties of high performance/high temperature polymers: An overview [J]. High Performance Polymers, 2003, 15 (1): 3-45.
- [31] 张建明. 可溶性聚酰亚胺的合成及性能研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 1997.
- [32] 陈彦, 谢美丽. 醚酞型聚酰亚胺性能的研究 [J]. 高分子材料, 1992 (3): 18-21.
- [33] 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.
- [34] 余彬, 蒋彩荣, 汪称意. 一类高透明含氟共聚型聚酰亚胺的合成与表征 [J]. 精细化工, 2019, 36 (12): 2406-2410, 2430.

- [35] 于卓. 溶液喷射法制备聚酰亚胺纳米纤维及其碳纳米纤维 [D]. 天津: 天津工业大学, 2015.
- [36] 阎敬灵, 孟祥胜, 王震, 等. 热固性聚酰亚胺树脂研究进展 [J]. 应用化学, 2015, 32 (5): 489-497.
- [37] 杨士勇, 高生强, 胡爱军, 等. 耐高温聚酰亚胺树脂及其复合材料的研究进展[J]. 宇航材料工艺, 2000, 30(1):6.
- [38] 孙自淑, 江天, 马家举, 等. 聚酰亚胺的改性及应用进展 [J]. 化工科技, 2005, 13 (5): 54-58.
- [39] 郭海泉. 高性能聚酰亚胺薄膜的市场需求与技术挑战 [J]. 覆铜板资讯, 2018 (5): 38-45.
- [40] 左琴平, 林红, 陈宇岳. 聚酰亚胺纤维的开发及应用进展 [J]. 纺织导报, 2018 (5): 60-63.
- [41] 庞顺强. 聚酰亚胺泡沫材料在舰船上的应用 [J]. 材料开发与应用, 2001, 16 (3): 38-41.
- [42] Hedrick J L, Carter K R, Cha H J, et al. High-temperature polyimide nanofoams for microelectronic applications [J]. 1996, 30 (1-3): 43-53.
- [43] Xie J, Xin D, Cao H, et al. Improving carbon fiber adhesion to polyimide with atmospheric pressure plasma treatment[J]. Surface & Coatings Technology, 2011, 206 (2-3): 191-201.
- [44] 魏文康, 虞鑫海, 王凯, 等. 光敏聚酰亚胺的研究与应用进展 [J]. 合成技术及应用, 2018, 33 (3): 23-26.
- [45] 潘晓娣, 戴钧明, 钱明球. 聚酰亚胺薄膜的国内外开发进展 [J]. 合成技术及应用, 2018, 33 (2): 22-28.