

文章编号: 1008-9357(2020)05-0467-06

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20191119001

## 金属离子负载对表面改性PI薄膜热分解温度的影响

詹淋中<sup>1</sup>, 吴力佳<sup>1</sup>, 田桂芝<sup>3</sup>, 武海生<sup>3</sup>, 田国峰<sup>1,2</sup>, 齐胜利<sup>1,2</sup>, 武德珍<sup>1,2</sup>

(1. 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029; 2. 北京化工大学常州先进材料研究院, 江苏常州 213164; 3. 北京卫星制造厂有限公司, 北京 100080)

**摘要:** 采用KOH溶液对均苯四甲酸酐/4,4'-二氨基二苯醚(PMDA/ODA)基聚酰亚胺(PI)薄膜进行表面碱解开环改性处理, 乙酸酸化后, 在PI表面得到聚酰胺酸(PAA)表面改性层, 随后通过离子交换反应在PAA层中分别引入了K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ag<sup>+</sup>、Al<sup>3+</sup>这6种金属离子。通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、扫描电镜(SEM)和电感耦合等离子体发射光谱(ICP)考察了不同金属离子的离子交换过程。同时, 通过氮气氛围下的热重(TG)分析考察了不同金属离子的载入对PI薄膜热分解温度的影响。结果表明: 金属离子的负载量与其化合价呈反比关系, 该离子交换反应严格按照离子电荷1:1进行; 同时, 强碱金属离子K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>对PI薄膜有明显降解作用, 导致PI薄膜热分解温度明显下降, 而碱性较弱金属离子Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ag<sup>+</sup>、Al<sup>3+</sup>则对PI薄膜的热分解温度影响非常微弱。金属离子对薄膜热分解温度的影响与其对应氢氧化物的碱性(pK<sub>b</sub>)呈正相关, 即K<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> >> Ca<sup>2+</sup> ≈ Mg<sup>2+</sup> > Ag<sup>+</sup> ≈ Al<sup>3+</sup>。

**关键词:** 金属离子; 聚酰亚胺; 离子交换; 热分解温度

中图分类号: TB333

文献标志码: A

## Effect of Metal Ion Loading on Thermal Decomposition Temperature of Surface Modified Polyimide Films

ZHAN Linzhong<sup>1</sup>, WU Lijia<sup>1</sup>, TIAN Guizhi<sup>3</sup>, WU Haisheng<sup>3</sup>, TIAN Guofeng<sup>1,2</sup>, QI Shengli<sup>1,2</sup>, WU Dezhen<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. Changzhou Institute of Advanced Materials, Beijing University of Chemical Technology, Changzhou 213164, Jiangsu, China; 3. Beijing Satellite Manufacturing Co. Ltd, Beijing 100080, China)

**Abstract:** The surface of the pyromellitic anhydride/4,4'-diaminodiphenyl ether (PMDA/ODA)-based polyimide (PI) film was subjected to alkali-cleaving and ring-opening treatment with potassium hydroxide (KOH) solution. After acidification with acetic acid, a surface-modified layer of polyamic acid (PAA) was obtained on the surface of PI. Six different metal ions of K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup> and Al<sup>3+</sup> were introduced into the PAA layer via ion exchange reaction. The ion exchange processes of different metal ions were investigated with Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM) and inductively coupled plasma emission spectroscopy (ICP). As a result, the load amount of metal ion

收稿日期: 2019-11-19

基金项目: 973项目(2014CB643604, 2014CB643606); 中央高校基本科研业务费专项资金资助(XK1802-2); 中国航空科学基金(201718S9001); 江苏省杰出青年基金(BK20140006)

作者简介: 詹淋中(1994—), 男, 河北人, 硕士生, 主要研究方向为聚酰亚胺表面金属化。E-mail: 292671786@qq.com

通信联系人: 齐胜利, E-mail: qisl@mail.buct.edu.cn

引用格式: 詹淋中, 吴力佳, 田桂芝, 等. 金属离子负载对表面改性PI薄膜热分解温度的影响[J]. 功能高分子学报, 2020, 33(5): 467-472.

Citation: ZHAN Linzhong, WU Lijia, TIAN Guizhi, *et al.* Effect of Metal Ion Loading on Thermal Decomposition Temperature of Surface Modified Polyimide Films [J]. Journal of Functional Polymers, 2020, 33(5): 467-472.

showed a completely inverse relationship with its valence, indicating that the ion exchange reaction was carried out exactly according to the ionic charge ratio of 1:1. Meanwhile, the thermal gravimetric (TG) analyzer under a nitrogen atmosphere was performed to investigate the effect of different metal ions on the thermal decomposition temperature of polyimide films. It was found that the strong alkali metal ions  $K^+$  and  $Na^+$  provided obvious degradation effects on the PI films, which caused a significant decrease in the thermal decomposition temperature of the PI films. However, the weaker alkali metal ions such as  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ag^+$  and  $Al^{3+}$  exhibited a rather weak influence on the thermal decomposition temperature of the PI films. The effect of reducing the thermal decomposition temperature was positively correlated with metal basicity ( $pK_b$ ), i.e.  $K^+ > Na^+ \gg Ca^{2+} \approx Mg^{2+} > Ag^+ \approx Al^{3+}$ .

**Key words:** metal ion; polyimide; ion exchange; thermal decomposition temperature

聚酰亚胺(PI)是一类分子链中含有酰亚胺环结构的高性能聚合物材料,具有轻质、高强度、耐高低温性能、耐化学腐蚀性和特有的耐辐照性能。从上世纪60年代问世以来,PI被广泛运用于电子电器、微电子、民用航空、原子能等较为关键领域<sup>[1]</sup>。以PI为主体的轻质、高强性能材料一直是人们研究的热点。

PI材料的表面金属化,即将金属或者金属化合物与PI进行复合,使所制材料具有金属材料的特有性能,同时又拥有PI基体无以伦比的综合性能,这类复合材料既保留了PI基体轻质、高强的性能,同时也赋予复合材料导电性、反光性以及电磁性等<sup>[2]</sup>,在诸多领域都表现出了很好的应用前景,可用作微电子接触器、柔性集成电路板、活性催化、各类涂层、航天器外壳热控涂层、薄膜反射器、卫星天线等<sup>[3]</sup>。目前,用于与PI进行复合的金属包括Ag、Cu、Au、Ni、Pd、Al等,金属氧化物包括CuO、 $Al_2O_3$ 、 $Co_3O_4$ 、 $SnO_2$ 、ZnO、 $Fe_2O_3$ 等。PI表面金属化的传统方法有物理气相沉积法、化学气相沉积法、离子溅射法、化学镀法等<sup>[4-7]</sup>,近年来新发展的方法有外部沉降法<sup>[8]</sup>、原位自金属化法<sup>[9]</sup>、表面改性离子交换法和直接离子交换法<sup>[10]</sup>,这些方法成功解决了制备条件苛刻以及表面金属层与聚合物黏结力差等问题,促进了该领域的发展。

国内最早于2003年由武德珍等对美国宇航局的原位自金属化法进行了跟踪研究,掌握了原位法的关键技术<sup>[11-14]</sup>。然而,原位法所用银盐昂贵、不稳定且只能实现薄膜单面金属银化,因此又创新性地提出了直接离子交换自金属化的方法<sup>[15-21]</sup>。同时,在大量实验的基础上,又提出了表面改性离子交换自金属化法,利用PI在强碱(如KOH、NaOH)溶液中可碱解开环的特点,使其表面的一层PI水解开环形成聚酰胺酸盐,然后利用聚酰胺酸中的可反应活性基团羧基与金属离子发生离子交换反应,将目标金属离子引入PI薄膜的浅表层内,然后经化学或热还原的方法,将金属离子还原成金属原子,并使其发生由浅表层内部向表面的迁移聚集,形成表面金属层,从而实现高黏结性表面金属层在PI表面的覆载,完成PI的表面金属化<sup>[22-26]</sup>。然而,实验研究中观察到,如果离子交换进行不完全,即有少量的碱金属离子残存,最终制得的表面金属化PI薄膜的高温热稳定性往往明显下降。对此,目前尚未有明确的机理解释。

为此,本文以均苯四甲酸酐/4,4'-二氨基二苯醚(PMDA/ODA)型PI薄膜为基体,首先通过KOH碱解开环后再酸化的办法,制得表面开环成聚酰胺酸(PAA)改性层的PI薄膜(PI-PAA-COOH);随后通过离子交换反应在PAA层中分别引入了 $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ag^+$ 、 $Al^{3+}$ 这6种不同的金属离子。通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、扫描电镜(SEM)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP)、热重(TG)分析探究了离子交换过程的规律和机理。

## 1 实验部分

### 1.1 原料和试剂

PMDA/ODA型PI薄膜:厚度75  $\mu m$ ,上海金山前锋绝缘材料有限公司;KOH、 $K_2CO_3$ 、 $CaCl_2$ 、NaCl、 $MgSO_4$ 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $AgNO_3$ 、无水乙醇:分析纯,北京化工厂。

### 1.2 表征与测试

采用扫描电镜(日本日立公司Hitachi S4700型)观测PI薄膜改性表面及截面的微观形貌;采用电感耦合等离子体发射光谱仪(日本精工株式会社公司SPS8000型)测定金属离子的负载量,考察不同金属离子的离子交换过程;用傅里叶变换红外光谱仪(德国Bruker公司ALPHA型)研究PI在表面改性及离子交换过程中的

结构变化;采用热重分析仪(美国TA公司Q50型)测定负载不同金属离子的表面改性PI薄膜的高温热稳定性,氮气氛围,升温速率为10 °C/min。

### 1.3 实验步骤

首先,将PI薄膜在无水乙醇中超声清洗30 min,用去离子水冲洗干净;接着将薄膜浸入5 mol/L的KOH溶液中30 min,使薄膜表面的PI发生碱解开环反应形成表面改性层,即聚酰胺酸盐(PI-PAA-COOK);然后,用去离子水清洗至中性后,在0.1 mol/L的乙酸溶液中酸化15 min后清洗至中性,形成聚酰胺酸(PI-PAA-COOH)改性层;最后,分别在0.5 mol/L的 $K_2CO_3$ 、 $CaCl_2$ 、 $NaCl$ 、 $MgSO_4$ 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $AgNO_3$ 溶液中浸泡30 min,使其充分发生离子交换反应,制得负载不同金属离子( $M^{x+}$ )的表面改性PI薄膜(PI-PAA-COOM),用去离子水清洗干净备用。采用表面改性离子交换法制备PI-PAA-COOM的原理示意图如图1所示。

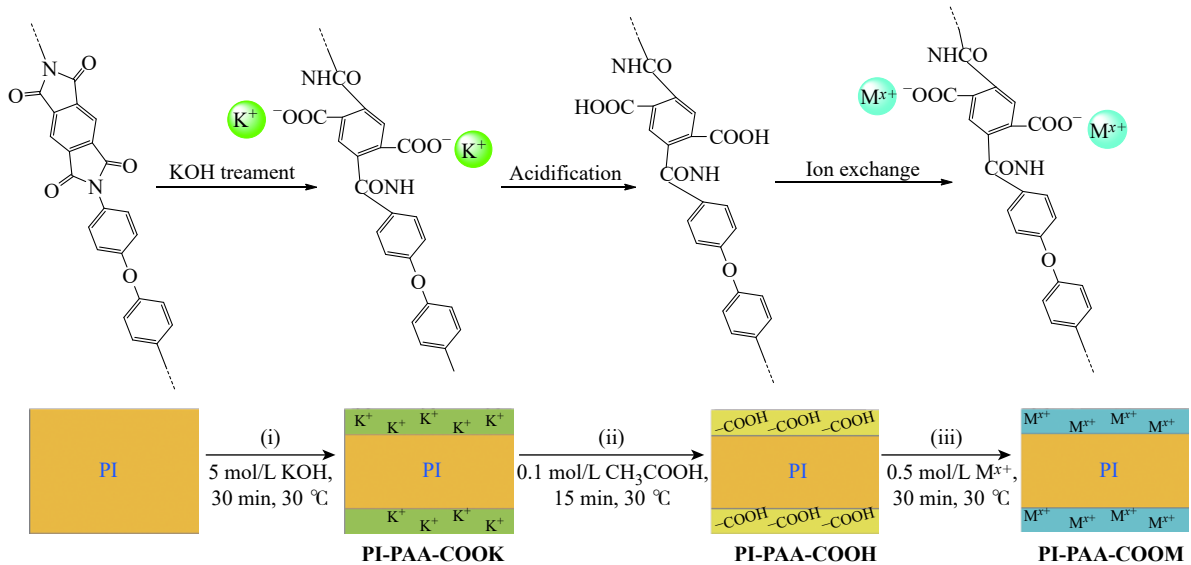


图1 采用表面改性离子交换法制备PI-PAA-COOM的原理示意图

Fig. 1 Illustration protocol of the surface-modification and ion-exchange process for preparing PI-PAA-COOM

## 2 结果与讨论

### 2.1 PI薄膜表面改性过程中的结构演变

图1中的第i步和第ii步示出了PI薄膜表面改性,即碱解开环和酸化过程的理想反应机理。PI的碱解开环,即在强碱作用下酰亚胺键的断裂以及酰胺键和羧酸盐的形成过程。PI薄膜在KOH溶液中水解后,浅表层PI会开环形成大量PI-PAA-COOK结构,经酸化,表层的聚酰胺酸盐会转化为PI-PAA-COOH结构,从而形成表面PAA改性层。

通过FT-IR研究了PI薄膜在表面改性中的结构变化,结果如图2所示。PI基体薄膜呈现出PI结构的典型特征峰,1776、1713  $cm^{-1}$ 和1371  $cm^{-1}$ 处分别对应酰亚胺环结构中的C=O不对称伸缩峰、C=O对称伸缩峰和酰亚胺环中C-N-C的轴向伸缩振动峰<sup>[15]</sup>。经KOH处理后,C=O伸缩峰完全消失,取而代之的是出现在1500~1700  $cm^{-1}$ 处的宽吸收带,表明酰亚胺环结构被破坏,其中1651  $cm^{-1}$ 和1549  $cm^{-1}$ 处吸收峰的出现表明酰胺结构的生成<sup>[15,18,19]</sup>;同时,1366  $cm^{-1}$ 和1600  $cm^{-1}$ 处吸收带的出现表明PI表面发生碱解开环形成了PI-PAA-COOK结构<sup>[15]</sup>。经酸化后,在1710  $cm^{-1}$ 处出现了代表羧基中C=O伸缩振动的强吸收峰<sup>[18]</sup>,而1366  $cm^{-1}$ 处的吸收峰消失,说明羧酸盐转变为羧基团,生成了PI-PAA-COOH结构。图2的红外谱图清晰地反映了PI在碱解开环和酸化过程中由PI转变为PI-PAA-COOK再转变为PI-PAA-COOH的结构变化过程。

图3所示为经表面碱解刻蚀处理后PI薄膜的上下表面改性层的SEM断面形貌图。上表面改性层厚度(3.178  $\mu m$ )明显小于下表面改性层厚度(4.724  $\mu m$ ),这是由上下表面性能的差异所致。PI基体薄膜在经KOH表面处理后,其上下表面改性层的厚度之和小于8  $\mu m$ ,仅占整体薄膜厚度(75  $\mu m$ )的10.67%,PI薄膜的主体结构并未遭到破坏。

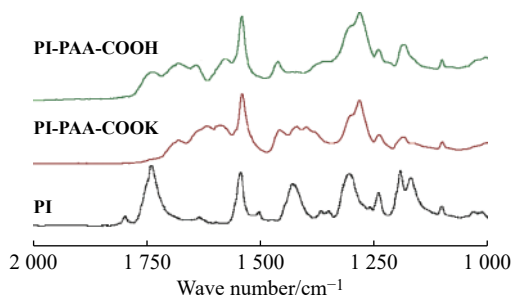


图 2 样品的红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of samples

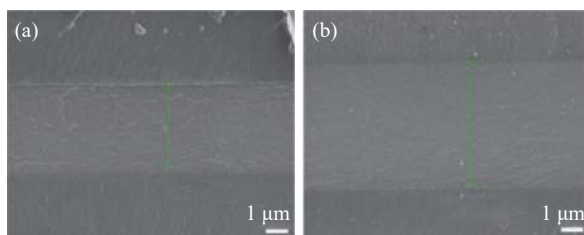


图 3 经 KOH 处理的 PI 薄膜上(a)下(b)表面改性层扫描电镜图

Fig. 3 SEM images for cross section of up(a) and down(b) surfaces of KOH treated PI film

## 2.2 不同金属离子在 PAA 改性层中的离子交换

图 4 给出了 PI-PAA-COOM 薄膜中金属离子的负载量。图 4 中的数据显示, PI-PAA-COOM 薄膜中一价金属离子  $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Ag^+$  的负载量分别为  $3.921$ 、 $3.982$ 、 $3.941 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ , 与仅经 KOH 处理得到的 PI 薄膜中  $K^+$  的初始负载量  $3.938 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$  基本相同。这表明在离子交换过程中, 这些一价金属离子在与 PI-PAA-COOH 反应时, 发生了完全饱和的离子交换反应, 且按照  $-\text{COOH}$  与一价金属离子等摩尔比进行反应, 负载量不受金属离子种类的影响; 对于二价金属离子  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ , 其负载量基本相同, 分别为  $1.976$ 、 $1.912 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ , 近似为一价金属离子负载量的  $1/2$ ; 对于三价金属离子  $Al^{3+}$ , 其负载量为  $1.274 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ , 近似为一价金属离子负载量的  $1/3$ 。图 4 的实验结果表明, 金属离子的负载量与其化合价成反比, 说明 PI-PAA-COOH 中的羧基基团在离子交换络合金属离子的过程中, 是严格按离子电荷  $1:1$  进行反应的。

## 2.3 薄膜热分解温度的影响因素

2.3.1 表面改性对 PI 薄膜热分解温度的影响 图 5 所示为 PI 基体薄膜、PI-PAA-COOK 薄膜和 PI-PAA-COOH 薄膜的 TG 曲线。未改性的 PI 基体薄膜质量损失 10% 时的热分解温度 ( $T_{d,10\%}$ ) 为  $590 \text{ }^\circ\text{C}$ 。PI-PAA-COOK 薄膜和 PI-PAA-COOH 薄膜在  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  之前均出现一个约 2.2% 的失重台阶, 这是由于改性层中的 PAA 在高温下环化脱水以及脱除吸附水所致。PI-PAA-COOH 薄膜的  $T_{d,10\%}$  为  $574 \text{ }^\circ\text{C}$ , 与未改性 PI 基体薄膜的  $T_{d,10\%}$  相比略微有所下降, 但基本相当, 表明表面改性并未对 PI 的结构产生显著破坏, 也未对 PI 的热分解温度造成显著影响。

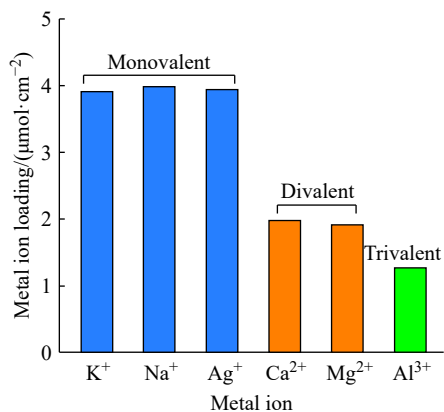


图 4 PI-PAA-COOM 薄膜中金属离子的负载量

Fig. 4 Metal ion loading of PI-PAA-COOM films

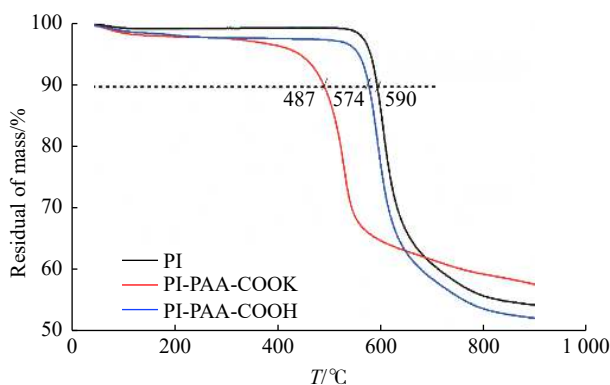


图 5 样品的 TG 曲线

Fig. 5 TG curves of samples

PI-PAA-COOK 薄膜的热分解温度显著下降, 其  $T_{d,10\%}$  仅为  $487 \text{ }^\circ\text{C}$ , 与未改性 PI 基体薄膜的  $T_{d,10\%}$  相比下降  $103 \text{ }^\circ\text{C}$ , 且高温起始分解温度也明显降低。TG 测试在氮气惰性气体中进行, 排除了  $O_2$  的影响。故上述实验结果表明, 改性 PI 薄膜热分解温度下降的直接原因是改性层中  $K^+$  的负载。图 3 的断面 SEM 结果显示  $K^+$  的负载只发生在改性层, 而改性层仅占整体薄膜厚度的 10.67%, 但是图 5 的 TG 曲线在高温分解阶段只呈现 1 个台阶并没有出现 2 个台阶, 即含金属离子的表面改性层和中间未改性 PI 层的分解并没有分开进行, 表明金属离子对薄膜热稳定性的影响不只在改性层, 而是整个薄膜。因此推测金属离子首先诱发改性层的分解,

进而导致整个薄膜的快速不可控分解。

### 2.3.2 不同金属离子负载对PI热分解温度的影响

图6所示为PI-PAA-COOM薄膜在氮气氛围下的TG曲线。由PI-PAA-COOH负载K<sup>+</sup>得到的PI-PAA-COOK薄膜和图5中由KOH直接碱解得到的PI-PAA-COOK薄膜,其TG曲线和T<sub>d,10%</sub>几乎完全相同,这表明它们具有完全相同的结构;同时,再次证明K<sup>+</sup>的负载是造成薄膜热分解温度下降的直接原因。

据图6显示,Na<sup>+</sup>的负载也对PI的热分解温度造成了显著的影响,PI-PAA-COONa的T<sub>d,10%</sub>约为520℃,较未改性的PI基体薄膜下降了约70℃。对于PI-PAA-COOCa和PI-PAA-COOMg,其T<sub>d,10%</sub>近乎相同,分别为582℃和581℃,较纯PI薄膜略微下降,表明Ca<sup>2+</sup>和Mg<sup>2+</sup>负载对体系的热分解温度影响很小。而PI-PAA-COOAg和PI-PAA-COOAl则表现出了与纯PI薄膜完全相同的T<sub>d,10%</sub>,表明Ag<sup>+</sup>和Al<sup>3+</sup>的负载本身并不会影响PI的热分解温度。前期实验表明,Ag<sup>+</sup>掺杂的PI薄膜在空气氛围中往往表现出热分解温度的显著降低<sup>[15]</sup>。本研究的实验结果说明,这与Ag<sup>+</sup>在PI中的掺杂无关,而是由Ag<sup>+</sup>在氧气下对PI的催化氧化降解作用造成的。

综上所述,金属离子对PI热分解温度的影响规律为K<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> >> Ca<sup>2+</sup> ≈ Mg<sup>2+</sup> > Ag<sup>+</sup> ≈ Al<sup>3+</sup>。仔细分析可知,这一规律与金属离子对应氢氧化物的碱性(pK<sub>b</sub>)呈基本一致的正相关性,即强碱性对应的金属离子K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>对PI薄膜有明显降解作用;中碱性对应的金属离子Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>对体系的热分解温度产生微弱的影响;而Ag<sup>+</sup>、Al<sup>3+</sup>这些碱性更弱的金属离子几乎不会影响PI薄膜的热分解温度。图7给出了上述金属离子对应氢氧化物的碱性强弱,pK<sub>b</sub>越小,碱性越强。

图7给出了上述金属离子对应氢氧化物的碱性强弱,pK<sub>b</sub>越小,碱性越强。

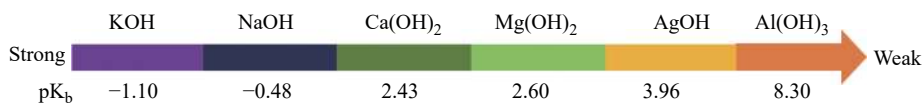


图7 不同金属离子对应的氢氧化物的碱性强弱

Fig. 7 Alkali strength of the different alkalis with different metal ions

PI薄膜在负载K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>后热分解温度显著下降,可能是由于在升温过程中负载K<sup>+</sup>和Na<sup>+</sup>的薄膜改性层在脱水环化的过程生成了KOH和NaOH中间体,两者均为强碱,会严重破坏PI的酰亚胺环结构,从而导致PI薄膜在更低的温度下即产生分解,热性能大幅下降。KOH比NaOH碱性更强,故破坏程度更大,因此负载K<sup>+</sup>的薄膜其热分解温度下降更明显。对于负载Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ag<sup>+</sup>、Al<sup>3+</sup>的PI薄膜,也有产生氢氧化物中间体的可能性,但由于碱性太弱,不会对PI结构产生明显破坏作用,故对热分解温度的影响有限。

## 3 结论

(1)通过表面改性离子交换法在PAA层中成功引入了K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ag<sup>+</sup>、Al<sup>3+</sup>这6种不同的金属离子,金属离子的负载量与其化合价成反比,PI-PAA-COOH中的羧基基团在离子交换络合金属离子的过程中是严格按离子电荷1:1进行反应的。

(2)酸化后得到的PI-PAA-COOH薄膜并未对PI的结构产生显著破坏,也不对PI的热分解温度造成显著影响,而直接碱解开环得到的PI-PAA-COOK薄膜因改性层中K<sup>+</sup>的负载使PI薄膜热分解温度下降。

(3)不同金属离子负载对PI薄膜热分解温度的影响与pK<sub>b</sub>呈正相关,强碱对应的K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>对PI薄膜有明显降解作用,可导致PI薄膜热分解温度明显下降;中强碱对应的Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>对体系的热分解温度产生微弱的影响;而Ag<sup>+</sup>、Al<sup>3+</sup>这些碱性更弱的金属离子几乎不影响PI薄膜热分解温度,即K<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> >> Ca<sup>2+</sup> ≈ Mg<sup>2+</sup> > Ag<sup>+</sup> ≈ Al<sup>3+</sup>。

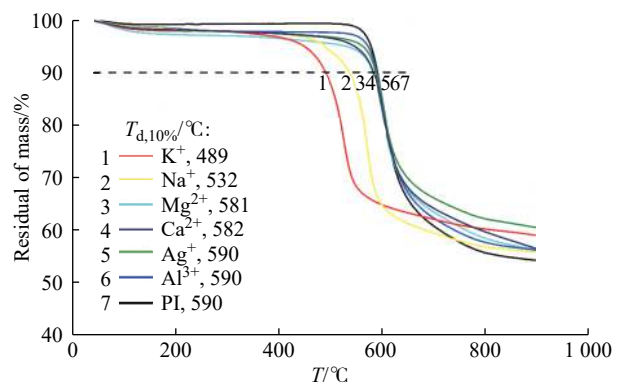


图6 PI-PAA-COOM薄膜的TG曲线

Fig. 6 TG curves of PI-PAA-COOM films

## 参考文献:

- [1] 齐胜利, 吴战鹏, 武德珍, 等. 具有高表面反射性和导电性的聚酰亚胺-银复合薄膜的制备 [J]. 高分子通报, 2013(4): 133-145.
- [2] AKAMATSU K, IKEDA S, NAWAFUNE H. Site-selective direct silver metallization on surface-modified polyimide layers [J]. *Langmuir*, 2003, 19(24): 10366-10371.
- [3] 汪家铭. 聚酰亚胺薄膜生产应用与市场前景 [J]. 中国石油和化工经济分析, 2012(8): 58-60.
- [4] 汪亮明, 徐志潜, 田美凤, 等. 塑料表面金属化及应用 [C]//2004 全国荷电粒子源、粒子束学术会议. 乌鲁木齐, 中国电工技术学会, 2004: 143-145.
- [5] 罗来马, 谌景波, 卢泽龙, 等. 塑料化学镀前活化处理的研究现状 [J]. 材料保护, 2014, 47(9): 49-53.
- [6] 任志华. 用于金属化的工程塑料表面改性方法的研究评析 [J]. 科技风, 2014(18): 31.
- [7] 陈铭忆, 张扬, 温变英. 聚合物表面金属化修饰研究进展 [J]. 高分子通报, 2014(10): 34-41.
- [8] WENG L, WANG T, JU P H, *et al.* Preparation and properties of polyimide/silver foams using a direct ion exchange method [J]. *Journal of Porous Materials*, 2017, 24(2): 403-409.
- [9] CHANG Z J, ZENG J. Immobilization seeding layers using precursor for fabricating core-shell polyimide/Cu-BTC hierarchical nanofibers with high gas separation and adsorption of methylene blue from aqueous solution [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2016, 217(8): 1007-1013.
- [10] YU J X, CUI M, LIU X Z, *et al.* Preparation of novel AgBr/Bi<sub>3</sub>O<sub>4</sub>Br hybrid with high photocatalytic activity via *in situ* ion exchange method [J]. *Materials Letters*, 2017, 193: 73-76.
- [11] 齐胜利, 武德珍, 金日光. 原位一步法制备表面银化的聚酰亚胺纳米复合薄膜 [J]. 现代化工, 2003, 23(11): 9-14.
- [12] 齐胜利, 吴战鹏, 罗芸, 等. 原位一步法制备 PMDA/ODA 基 PI/Ag 复合薄膜 [J]. 功能高分子学报, 2005, 18(2): 222-226.
- [13] QI S L, WANG W C, WU D Z, *et al.* Preparation of reflective and electrically conductive surface-silvered polyimide films from silver(I) complex and PMDA/ODA via an *in situ* single-stage technique [J]. *European Polymer Journal*, 2006, 42(9): 2023-2030.
- [14] 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 and Engineering Chemistry*, 2015, 28: 16-27.
- [15] QI S L, WU Z P, WU D Z, *et al.* Controlled formation of optically reflective and electrically conductive silvered surfaces on polyimide film via a direct ion-exchange self-metallization technique using silver ammonia complex cation as the precursor [J]. *J Phys Chem B*, 2008, 112(18): 5575-5584.
- [16] HAN E L, WANG Y, CHEN X, *et al.* Consecutive large-scale fabrication of surface-silvered polyimide fibers via an integrated direct ion-exchange self-metallization strategy [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5(10): 4293-4301.
- [17] HAN E L, WU D Z, QI S L, *et al.* Incorporation of silver nanoparticles into the bulk of the electrospun ultrafine polyimide nanofibers via a direct ion exchange self-metallization process [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4(5): 2583-2590.
- [18] QI S L, WU Z P, WU D Z, *et al.* The chemistry involved in the loading of silver(I) into poly(amic acid) via ion exchange: A metal-ion-induced crosslinking behavior [J]. *Polymer*, 2009, 50(3): 845-854.
- [19] QI S L, WU Z P, WU D Z, *et al.* Double-surface-silvered polyimide films prepared via direct ion-exchange self-metallization process [J]. *Chem Mater*, 2007, 19(3): 393-401.
- [20] QI S L, WU D Z, BAI Z, *et al.* Direct ion exchange self-metallization: A novel and efficient route for the preparation of double-surface-silvered polyimide films [J]. *Macromol Rapid Commun*, 2006, 27(5): 372-376.
- [21] QI S L, SHEN X Y, LIN Z W, *et al.* Synthesis of silver nanocubes with controlled size using water-soluble poly(amic acid) salt as the intermediate via a novel ion-exchange self-assembly technique [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(24): 12132-12135.
- [22] YANG S, WU D Z, QI S L, *et al.* Fabrication of highly reflective and conductive double-surface-silvered layers embedded on polymeric films through all-wet process at room temperature [J]. *J Phys Chem B*, 2009, 113(29): 9694-9701.
- [23] WU Z P, WU D Z, YANG W T, *et al.* Preparation of highly reflective and conductive metallized polyimide films through surface modification: Processing, morphology and properties [J]. *J Mater Chem*, 2006, 16: 310-316.
- [24] CUI G H, QI S L, WANG X D, *et al.* Interfacial growth of controllable morphology of silver patterns on plastic substrates [J]. *J Phys Chem B*, 2012, 116(40): 12349-12356.
- [25] MU S X, WU Z P, WANG Y, *et al.* Formation and characterization of cobalt oxide layers on polyimide films via surface modification and ion-exchange technique [J]. *Thin Solid Films*, 2010, 518(15): 4175-4182.
- [26] MU S X, WU Z P, QI S L, *et al.* Preparation of electrically conductive polyimide/silver composite fibers via *in-situ* surface treatment [J]. *Mater Lett*, 2010, 64(15): 1668-1671.