

# 喹啉低温亚胺化透明聚酰亚胺的制备与性能

马 诚, 刘述梅, 赵建青, 陈植耿, 黄皓浩

(华南理工大学 材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

**摘要:**以4,4'-二氨基-2,2'-双三氟甲基苯(TFMB)和3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(BPDA)为原料制备聚酰胺酸,采用氮杂环类喹啉(QL)促进其在较低温度下亚胺化,并对QL用量、最高亚胺化温度及固化时间进行了优化。利用红外光谱法测定所得聚酰亚胺(PI)薄膜的亚胺化程度。结果表明:当QL添加量为BPDA物质的量的两倍时,聚酰胺酸在200℃下固化4 h,亚胺化程度即可超过99%;在250℃下处理0.5 h除去残留溶剂和QL后,PI的热稳定性大幅提高,而透光率基本不变。与300℃高温下亚胺化制备的PI薄膜相比,采用QL促进亚胺化的PI薄膜5%热失重温度( $T_{5\%}$ )、玻璃化转变温度( $T_g$ )和拉伸强度仅略有下降,而断裂伸长率提高,400 nm处的透光率从4.5%提高到34.4%。

**关键词:**聚酰亚胺;喹啉;低温亚胺化;断裂伸长率;透光性

中图分类号:TM215.3 文献标志码:A 文章编号:1009-9239(2021)11-0069-06

DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2021.11.009

## Preparation and Properties of Quinoline-imidized Transparent Polyimide at Low Temperature

MA Cheng, LIU Shumei, ZHAO Jianqing, CHEN Zhigeng, HUANG Haohao

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** A polyamide acid was prepared using 4,4'-diamino-2,2'-bistrifluoromethyl benzene (TFMB) and 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride (BPDA) as raw materials. The azocyclic quinoline (QL) was used to promote its imidization at lower temperature, and the amount of QL, maximum imidization temperature, and curing time were optimized. The imidization degree of polyimide (PI) film was determined by infrared spectroscopy. The results show that when the molar addition of QL is twice that of BPDA, the polyamide acid is only cured for 4 h at 200℃, the imidization degree is more than 99%. After treated at 250℃ for 0.5 h to remove the residual solvent and QL, the thermal stability of the PI is improved greatly, while its light transmittance is basically unchanged. Compared with the PI film imidized at 300℃, the 5% weight loss temperature ( $T_{5\%}$ ), glass transition temperature ( $T_g$ ), and tensile strength of the PI film whose imidization promoted by QL decrease slightly, but the elongation at break increases, and the light transmittance at 400 nm increases from 4.5% to 34.4%.

**Key words:** polyimide; quinoline; low-temperature imidization; elongation at break; light transmittance

## 0 引言

聚酰亚胺(PI)凭着优异的力学性能、耐化学性能和介电性能等,在微电子器件、液晶显示等领域

获得广泛的应用<sup>[1-2]</sup>。聚酰亚胺的制备工艺中,传统的两步法需要对前驱体聚酰胺酸(PAA)进行高温亚胺化处理(一般超过300℃),这种高温处理的方法不仅能耗大,而且易造成聚酰亚胺分子链的断裂和降解<sup>[3]</sup>、氧化黄变<sup>[4]</sup>,引起薄膜透光性降低。此外,在封装过程中,高温容易破坏电子元器件的表面,如在彩色液晶显示器中作取向膜时,PAA亚胺化温度超过200℃则会使滤色镜脱色<sup>[4]</sup>。因此,探究PI亚胺

收稿日期:2021-02-05 修回日期:2021-03-12

基金项目:广东省重点领域研发计划项目(2019B010940001)

作者简介:马诚(1996-),男(汉族),湖北武汉人,硕士生,主要从事高分子合成改性的研究;通信作者:刘述梅(1968-),女(汉族),湖南岳阳人,教授,主要从事高分子合成、改性与成型加工的研究。

化温度不高于 200℃ 的方法具有极其重要的意义, 尤其是对于具备无色透明要求的应用领域。

羟基羧酸、叔胺<sup>[5]</sup>、氮杂环类等化合物可以促进 PAA 在较低温度下实现亚胺化。A NELSON 等<sup>[6]</sup>探索了氮杂环类苯并咪唑对不同 PAA 体系亚胺化的作用, 发现添加苯并咪唑后, PAA 在 80℃ 下亚胺化程度达到了 65%。喹啉(QL)是一种具有弱碱性和吸水性的氮杂环类化合物, 在一步法制备 PI 薄膜中有应用<sup>[7-8]</sup>, 但在两步法中却鲜有报道。本研究选用 QL 作为亚胺化助剂, 研究其对 4,4'-二氨基-2,2'-双三氟甲基苯(TFMB)-3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(BPDA)型 PAA 亚胺化过程的影响, 并将所得 PI 薄膜与常规高温热亚胺化薄膜的性能进行对比分析, 为无色透明 PI 薄膜的制备提供有效的方法。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

4,4'-二氨基-2,2'-双三氟甲基苯(TFMB), 北京伊诺凯科技有限公司, 80℃ 真空干燥 12 h; 3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(BPDA), 梯希爱(上海)化成工业发展有限公司, 140℃ 真空干燥 12 h; *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc), 分析纯, 广州化学试剂厂, 氢化钙干燥 24 h, 减压蒸馏; 喹啉(QL), 梯希爱(上海)化成工业发展有限公司。

### 1.2 PI 薄膜的制备

在室温、氮气氛围下, 将 2.00 g (6.24 mmol) TFMB 溶于 28.16 g DMAc 中, 然后一次性加入 1.84 g (6.26 mmol) BPDA, 搅拌 12 h 制得 PAA 溶液。取部分该溶液加入 QL 后于氮气保护下搅拌 4 h, 制得含有 QL 的 PAA(Q-PAA) 溶液。

采用溶液流延法, 将上述 Q-PAA 溶液均匀地涂覆于干燥洁净的玻璃板上, 在真空烘箱中静置至无气泡且溶液充分流平, 随后升温至 70℃ 真空干燥 4 h, 再在氮气氛围中采用梯度升温法进行热亚胺化处理, 得到 Q-PI 薄膜, 其合成反应式如图 1 所示。

### 1.3 测试与表征

傅里叶红外光谱分析: 德国 Bruker 公司 Vector-22 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR), 采用全反射模式, 扫描范围为 500~3 700  $\text{cm}^{-1}$ , 薄膜厚度为 30  $\mu\text{m}$ 。通过文献[9-11]方法计算 PI 薄膜的亚胺化程度(degree of imidization, ID): 选用 1 357  $\text{cm}^{-1}$  处 C-N 的伸缩振动吸收峰为目标峰, 以 1 489  $\text{cm}^{-1}$  处对应的苯环骨架上 C-C 的伸缩振动吸收峰为内标峰, 定义

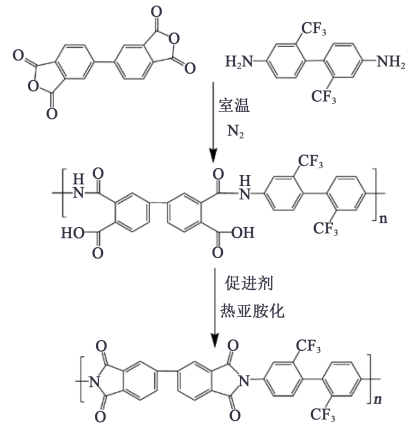


图 1 PI 薄膜合成反应式

Fig.1 Synthesis reaction formula of PI film

亚胺化程度为式(1)。

$$\text{ID} = \frac{(S_{1357}/S_{1489})_C}{(S_{1357}/S_{1489})_{C_0}} \times 100\% \quad (1)$$

式(1)中:  $S_{1357}$  和  $S_{1489}$  分别表示波数 1375  $\text{cm}^{-1}$  和 1489  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰的面积;  $C$  为不同亚胺化条件下制得的 PI 薄膜;  $C_0$  为 300℃ 下亚胺化完全的标准 PI 薄膜。

热重分析仪(TGA): NETZSCH 公司 TG-209F1 型热重分析仪, 氮气氛围, 升温速率为 20℃/min。

动态热机械分析(DMA): TA 公司 DMA-Q800 型热机械分析仪, 升温速率为 5℃/min, 氮气气氛, 温度范围为 30~400℃。

拉伸性能测试: Instron 公司 5967 型万能材料试验机, 拉伸速率为 8 mm/min。

紫外-可见光吸收光谱测试: 日本 Hitachi 公司 UV-3010 型紫外-可见分光光度计, 扫描波长为 300~800 nm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 低温亚胺化条件的探索

PAA 环化脱水是一个复杂的过程, 氮杂环类 QL 的促进作用主要基于以下两点: ① QL 有一定的亲核性, 易与酰胺基上的氢原子结合后离去, 致使酰胺基上氮原子的亲核性增加, 进攻羧基上的碳原子, 使羟基离去, 实现脱水闭环, 这一过程如图 2 所示; ② QL 具有吸水性, 在亚胺化反应中可吸收环化反应生成的小分子水, 促进反应正向进行。

QL 促进 PAA 亚胺化主要的影响因素有 QL 用量、最高亚胺化温度及固化时间, 下面重点探索这三个因素与 PAA 亚胺化程度的关系, 以综合时间成

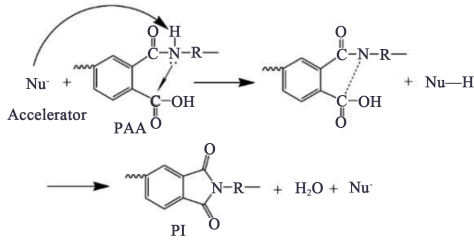


图2 QL促进PAA亚胺化的机理

Fig.2 Mechanism of PAA imidization promoted by quinoline

本,在尽可能低的温度下制备出亚胺化完全的PI薄膜。

2.1.1 最高亚胺化温度( $T_{max}$ )的影响

固定QL、二酐摩尔比为2:1,对Q-PAA按100°C/1 h+150°C/1 h+ $T_{max}$ /1 h的升温程序进行亚胺化,控制 $T_{max}$ 分别为180、200、220、240°C,得到4种Q-PI薄膜,它们的反射红外光谱如图3所示。同时对未加QL的PAA控制 $T_{max}$ 为180、200、220、240、300°C分别进行亚胺化,所得PI薄膜的反射红外光谱如图4所示。

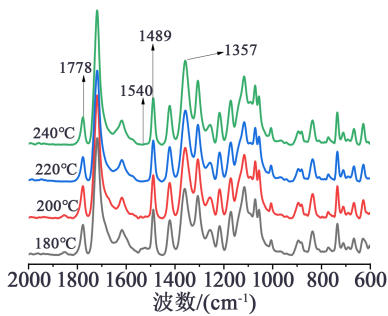


图3 不同 $T_{max}$ 下亚胺化Q-PI的红外光谱图

Fig.3 Infrared spectra of Q-PI films imidized at different  $T_{max}$

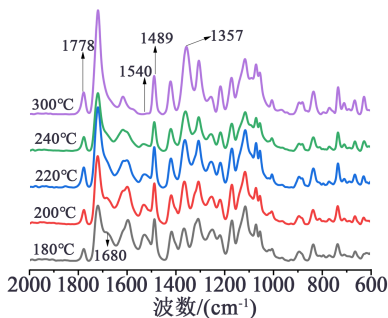


图4 不同 $T_{max}$ 下亚胺化PI薄膜的红外谱图

Fig.4 Infrared spectra of PI films imidized at different  $T_{max}$

从图4可以看出,PI谱图上1540  $cm^{-1}$ (C-NH)和1680  $cm^{-1}$ (C=O(CONH))处代表酰胺酸的特征

吸收峰强度随 $T_{max}$ 的增大逐渐减弱,而代表酰亚胺环的特征吸收峰(1778  $cm^{-1}$ 、1357  $cm^{-1}$ )强度则随着 $T_{max}$ 的增大逐渐增强。然而,即使 $T_{max}$ 为240°C时,酰胺酸特征吸收峰仍然存在,直到 $T_{max}$ 提高至300°C才基本消失。而图3的Q-PI谱图中,各 $T_{max}$ 下1680  $cm^{-1}$ 处的吸收峰均不明显,1540  $cm^{-1}$ 处代表酰胺酸的特征吸收峰随着 $T_{max}$ 的增大不断减弱,当 $T_{max}$ 为240°C时,酰胺酸特征吸收峰几乎完全消失,说明此温度下Q-PAA亚胺化完全。

利用式(1)计算得到两个系列PI薄膜的ID,并对 $T_{max}$ 作图,结果如图5所示。从图5可以清楚地看到,随着 $T_{max}$ 的增大,Q-PI的ID不断提高,当 $T_{max}$ 为180°C时,ID达到了81%,而 $T_{max}$ 升到240°C时,ID超过99%。相比之下,PI在 $T_{max}$ 为180°C时ID还不到45%, $T_{max}$ 升至240°C时ID也仅为72%。由此可得出,QL对PAA的亚胺化有明显的促进作用,按设定的升温程序在240°C下便可实现完全亚胺化。

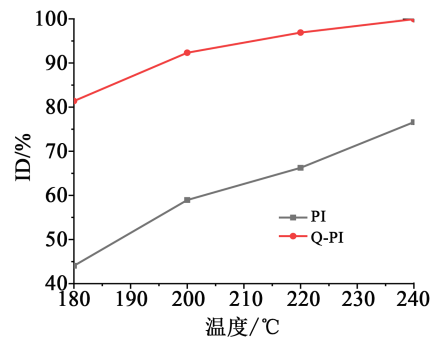


图5 Q-PI及PI的ID与 $T_{max}$ 关系图

Fig.5 The relation between ID and  $T_{max}$  of Q-PI and PI

2.1.2 QL用量的影响

QL通过促进酰胺酸的环化脱水和吸收生成的水分促进亚胺化反应进行,其添加量直接影响PAA的亚胺化效果。控制QL、二酐摩尔比为1.0、1.5、1.8、2.0和2.2,制得5种Q-PAA,按100°C/1 h+150°C/1 h+200°C/1 h的升温程序进行亚胺化,所得Q-PI薄膜的ID与QL/二酐摩尔比的关系如图6所示。从图6可以看出,两者摩尔比小于2.0时,Q-PI的ID随比值的增加而提高。这是因为QL的物质的量尚未达到可被亲核攻击的酸酐的量,在这一阶段,QL用量越大,亲核攻击造成的酰胺酸环化脱水越多,且吸水作用越强,促进亚胺化效果越好。而当两者摩尔比为2.2时,ID不再增加,对提升Q-PAA的固化作用不明显。由此可知,在相同的亚胺化条件下,QL的最佳添加量为二酐物质的量的两倍。

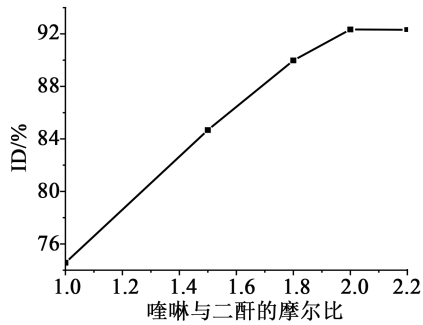


图6 Q-PI的ID与QL/二酐摩尔比值关系曲线

Fig.6 Relation curves between the ID of Q-PI and the molar ratio of QL and dianhydride

### 2.1.3 $T_{\max}$ 下固化时间的影响

对于QL物质的量为二酐两倍的Q-PAA溶液,先按 $100^{\circ}\text{C}/1\text{ h}+150^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$ 升温,然后在 $180^{\circ}\text{C}$ 和 $200^{\circ}\text{C}$ 下增加固化时间,探讨两种 $T_{\max}$ 下完全亚胺化所需时间,所得Q-PI的ID随固化时间的变化如图7所示。从图7可以看出,在 $180^{\circ}\text{C}$ 和 $200^{\circ}\text{C}$ 下延长固化时间,所得Q-PI的ID均不断增加。但是 $180^{\circ}\text{C}$ 下,固化时间为4 h时Q-PI的ID不到90%,延长至10 h时ID也仅达到96.6%;而 $200^{\circ}\text{C}$ 下固化4 h, Q-PI的ID已超过99%,继续延长固化时间, ID无明显变化,可认为已实现完全亚胺化。由此可知,在 $T_{\max}$ 为 $200^{\circ}\text{C}$ 下固化4 h可使Q-PAA亚胺化完全。

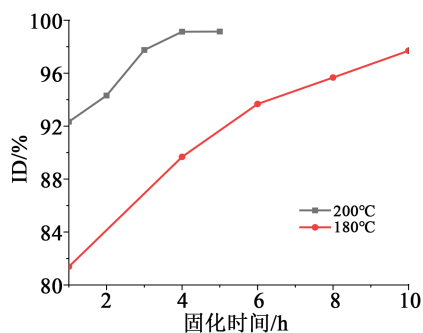


图7 Q-PI的ID随固化时间的变化曲线

Fig.7 Change curves of the ID of Q-PI with curing time

## 2.2 低温亚胺化PI的性能

根据上述结果,按两倍二酐物质的量添加QL制得Q-PAA,按 $100^{\circ}\text{C}/1\text{ h}+150^{\circ}\text{C}/1\text{ h}+200^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$ 程序升温亚胺化得到Q-PI。另对未添加QL的PAA按 $100^{\circ}\text{C}/1\text{ h}+150^{\circ}\text{C}/1\text{ h}+200^{\circ}\text{C}/1\text{ h}+250^{\circ}\text{C}/1\text{ h}+300^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$ 程序升温制得PI薄膜(PI-0)进行对比。下面对Q-PI与PI-0的热性能、力学性能与透光性能进行比较,以评价低温亚胺化PI的性能。

### 2.2.1 热性能

Q-PI与PI-0的TGA曲线如图8所示。从图8可以看到,Q-PI在 $220^{\circ}\text{C}$ 时开始有轻微的质量损失,损失2.3%后,在 $250^{\circ}\text{C}$ 热失重逐渐趋于平缓。鉴于DMAc溶剂能够与PAA形成稳定的络合物<sup>[2]</sup>以及QL的沸点接近 $240^{\circ}\text{C}$ ,而Q-PI最高固化温度只有 $200^{\circ}\text{C}$ ,故该失重应该是由残留的溶剂和QL引起。为消除两者的影响,将Q-PI于 $250^{\circ}\text{C}$ 真空烘箱中再处理0.5 h,所得Q-PI-250的TGA曲线与PI-0比较如图9所示,并由DMA测得 $T_g$ , Q-PI、Q-PI-250及PI-0的热失重参数和 $T_g$ 数据列于表1。

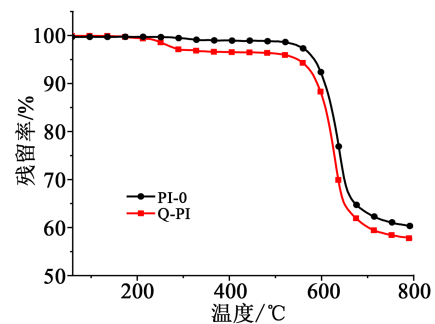


图8 PI-0和Q-PI的TGA曲线

Fig.8 TGA curves of PI-0 and Q-PI

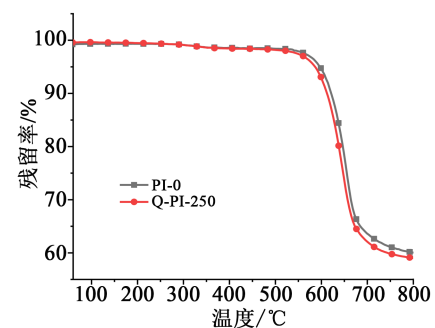


图9 Q-PI-250和PI-0的TGA曲线

Fig.9 TGA curves of PI-0 and Q-PI-250

表1 Q-PI、Q-PI-250和PI-0热失重及 $T_g$ 参数Tab.1 TGA and  $T_g$  parameters of Q-PI, Q-PI-250, and PI-0

样品	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	残留率/%	$T_g/^{\circ}\text{C}$
PI-0	580.3	608.1	60.5	389.8
Q-PI	556.9	599.3	58.2	386.2
Q-PI-250	578.6	606.5	60.0	387.5

从图9和表1可知,经过 $250^{\circ}\text{C}$ 处理0.5 h后,Q-PI的热稳定性得到提高,500°C的失重曲线与PI-0

的基本重合,表明残留的溶剂和QL基本除尽。5%失重温度( $T_{5\%}$ )从556.9℃提高到578.6℃,10%失重温度( $T_{10\%}$ )从599.3℃提高到606.5℃,  $T_g$ 也提高了1.3℃。相比于PI-0, Q-PI-250在 $T_{5\%}$ 及 $T_{10\%}$ 上仅略有下降。随着亚胺化温度的提高,PI分子链的有序化和堆砌密度增加,进而导致 $T_g$ 增大<sup>[13]</sup>, Q-PI-250的 $T_g$ 较经300℃处理过的PI-0仅低2.3℃。

2.2.2 力学性能

Q-PI、Q-PI-250薄膜的应力-应变曲线与PI-0比较如图10所示,拉伸性能数据见表2。由图10及表2可知, Q-PI的断裂伸长率明显高于PI-0和Q-PI-250,这可能是残留溶剂的增塑作用所致<sup>[14]</sup>。Q-PI-250的断裂伸长率较Q-PI略有下降,但仍高于PI-0;拉伸强度、拉伸模量增加,十分接近于PI-0的结果,力学性能良好。

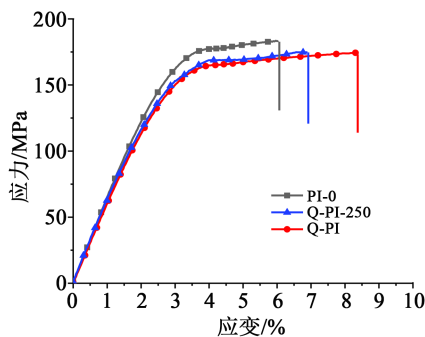


图10 Q-PI、Q-PI-250和PI-0薄膜的应力-应变曲线

Fig.10 Stress-strain curves of Q-PI, Q-PI-250, and PI-0 films

表2 Q-PI、Q-PI-250和PI-0薄膜的拉伸性能

Tab.2 Tensile properties of Q-PI, Q-PI-250, and PI-0 films

样品	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa	断裂伸长率/%
PI-0	183.5±1.65	7.9±0.13	6.0±0.22
Q-PI	174.6±1.44	7.3±0.17	8.4±0.24
Q-PI-250	175.8±1.46	7.5±0.16	7.1±0.27

2.2.3 透光性能

可见光波长范围内具有高透过率是PI在柔性电子器件中应用的关键,厚度为30 μm的Q-PI、Q-PI-250和PI-0薄膜的紫外-可见光谱如图11所示,将截止波长( $\lambda_0$ )、400 nm和450 nm处的透光率结果列于表3。从图11及表3可知,低温亚胺化对PI薄膜的透光性能有明显的提高,在400 nm处,PI-0的透光率只有4.5%,而Q-PI的透光率则达到了

34.5%;在450 nm处, Q-PI的透光率从PI-0的78.7%增加到84.3%。这主要是较低温度下亚胺化,PI分子链间电子转移络合效应有所减弱。通过对比Q-PI和Q-PI-250的透光率可知,将薄膜在250℃下处理0.5 h不会降低透光性能。图11还展示了厚度30 μm的Q-PI、Q-PI-250及PI-0薄膜的实物照片,可以较为明显地看到Q-PI-250与Q-PI的透明性基本相同,且较PI-0颜色浅。

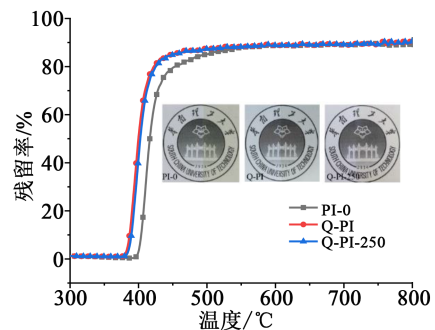


图11 Q-PI、Q-PI-250和PI-0薄膜的紫外-可见光谱与实物照片

Fig.11 UV-vis transmission spectra and images of Q-PI, Q-PI-250, and PI-0 films

表3 Q-PI、Q-PI-250和PI-0薄膜的透光性能

Tab.3 Transmittance performance of Q-PI, Q-PI-250, and PI-0 films

样品	$\lambda_0$ /nm	$T_{400}$ /%	$T_{450}$ /%
PI-0	342.3	4.5	78.7
Q-PI	344.6	34.5	84.3
Q-PI-250	344.6	34.4	84.2

3 结论

(1)TFMB-BPDA型PAA中按两倍二酐摩尔量添加氮杂环类喹啉,在200℃下固化4 h,可制得亚胺化程度超过99%的Q-PI薄膜,进一步将其在250℃下处理0.5 h,可除去残留溶剂和喹啉,所得Q-PI-250在 $T_{5\%}$ 和 $T_g$ 上均得到提高,与PI-0相比, $T_{5\%}$ 和 $T_g$ 仅分别下降1.7℃和2.3℃,热稳定性良好。

(2)Q-PI的断裂伸长率为8.4%,明显高于PI-0; Q-PI-250的断裂伸长率下降至7.1%,但拉伸强度、拉伸模量增加,与PI-0的结果趋近,力学性能良好。

(3)Q-PI-250与Q-PI透明性基本相同,相比于PI-0,两者透光性能显著提高,400 nm处Q-PI-250的透光率从PI-0的4.5%提高到34.4%,450 nm处的透

光率从 78.7% 提高到 84.2%。

### 参考文献:

- [1] 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.
- [2] GOUZMAN I, GROSSMAN E, VERKER R, et al. Advances in polyimide-based materials for space applications[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(18): 1807738.
- [3] HUANG C, LI J, SUN D, et al. Comprehensive properties study of low-temperature imidized polyimide with curing accelerators [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2020, 8(42): 14886-14894.
- [4] HASEGAWA M, HORIUCHI M, WADA Y. Polyimides containing trans-1,4-cyclohexane unit (II). Low-*K* and low-CTE semi- and wholly cycloaliphatic polyimides[J]. *High Performance Polymers*, 2007, 19(2): 175-193.
- [5] OBA M. Effect of curing accelerators on thermal imidization of polyamic acids at low temperature[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2015, 34(4): 651-658.
- [6] NELSON A, GUERRA G, WILLIAMS D J, et al. Catalytic activity of benzimidazole in the imidization of polyamic acids[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 36(1): 243-248.
- [7] RANGEL E R, MAYA E M, SANCHEZ F, et al. Gas separation properties of mixed-matrix membranes containing porous polyimides fillers[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 447(15): 403-412.
- [8] WANG K, FAN L, LIU J G, et al. Preparation and properties of melt-processable polyimides based on fluorinated aromatic diamines and aromatic dianhydrides[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 107(4): 2126-2135.
- [9] MAREK M, SCHMIDT P, SCHNEIDER B, et al. Imidization of polypromellitic acid based on 4,4'-methylenedianiline[J]. *Macromolecular Chemistry & Physics*, 1990, 191(11): 2631-2637.
- [10] XU Y, WANG S, LI Z, et al. Polyimide fibers prepared by dry-spinning process: Imidization degree and mechanical properties [J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(22): 7863-7868.
- [11] SASAKI T. Low temperature curable polyimide for advanced package[J]. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2016, 29(3): 379-382.
- [12] 张明艳, 高升, 吴子剑, 等. 亚胺化途径对含氟聚酰亚胺薄膜性能的影响[J]. *航空材料学报*, 2018, 38(6): 71-76.
- [13] CHO K, LEE D, LEE M S, et al. Fracture behaviour of thin polyimide films[J]. *Polymer*, 1997, 38(7): 1615-1623.
- [14] BRANDOM D K, WILKES G L. Influence of thermal imidization on the crystallization and melting behaviour of the aromatic polyimide, LaRC CPI-2[J]. *Polymer*, 1995, 36(21): 4083-4089.