

基于侧链氢键作用的高耐热无色透明聚酰亚胺薄膜的制备与性能研究

杨雨箫, 李琇廷, 许青松, 董杰, 赵昕, 滕翠青, 张清华

(东华大学 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620)

摘要: 随着柔性显示器件的不断更新, 无色透明聚酰亚胺(CPI)薄膜作为衬底材料的研究备受关注。为解决 CPI 在光学性能、耐热性能、尺寸稳定性和力学性能之间的矛盾问题, 本研究以环丁烷四酸二酐(CBDA)为二酐单体, 2,2'-双(三氟甲基)-4-二氨基联苯(TFMB)和 2-(3,5-二氨基苯基)-苯并咪唑(BBIA)为二胺单体, 通过共聚制备了一系列侧链含苯并咪唑的半芳香 CPI 薄膜。结合 Materials Studio 软件模拟和实验测试结果, 系统研究氢键、自由体积、主链结构对薄膜性能的影响规律。结果表明: 所制备的 CPI 薄膜具有优良的光学透明性、耐热性能和力学性能, 在 380~780 nm 波长范围的平均透过率高于 85%, 玻璃化转变温度超过 400°C, 线性热膨胀系数(CTE)为 $15 \times 10^{-6} \sim 17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 最大拉伸强度达 165 MPa, 模量为 3.7~5.2 GPa。

关键词: 无色透明聚酰亚胺; 柔性显示; 氢键交联; 耐热性能; 光学性能; 尺寸稳定性; 力学性能; 软件模拟

Preparation and properties of high-temperature resistant and colorless transparent polyimide films based on side chain hydrogen bonding interaction

YANG Yuxiao, LI Xiuting, XU Qingsong, DONG Jie, ZHAO Xin, TENG Cuiqing, ZHANG Qinghua

(Stata Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials,
Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: With the constant updating of flexible display devices, the researches on colorless transparent polyimide (CPI) films as substrate materials have attracted considerable attention. In order to solve the inherent contradictions among optical performance, high-temperature resistance, dimensional stability, and mechanical properties of CPI, we synthesized a series of semi-aromatic CIP films with side chains containing benzimidazole by copolymerization using cyclobutanetetracarboxylic dianhydride (CBDA) as the dianhydride monomer, 2,2'-bis(trifluoromethyl)-4-diaminobiphenyl (TFMB) and 2-(3,5-diaminophenyl)-benzimidazole (BBIA) as diamine monomers. The influence of hydrogen bonding, free volume, and main chain structure on the properties of films was systematically investigated by the Materials Studio software simulation and experimental results. The results show that the prepared CPI films have excellent optical transparency, thermal resistance, and mechanical properties. The average transmittance of CPI films in wave length of 380~780 nm is higher than 85%, the glass transition temperature (T_g) is above 400°C, the linear coefficient of thermal expansion (CTE) is $15 \times 10^{-6} \sim 17 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, the maximum tensile strength is 165 MPa, and the modulus is in the range of 3.7~5.2 GPa.

Key words: colorless and transparent polyimide; flexible display; hydrogen bonding interaction; heat resistance; optical properties; dimensional stability; mechanical properties; software simulation

0 引言

随着超大屏、曲面屏及折叠屏等柔性显示器件的不断发展, 人们对柔性显示器件的综合性能提出了更高的要求。其中承担着器件支撑和保护作用

的基板是柔性显示器件所需的关键材料之一, 决定了整个器件的柔韧性和透明性。基板材料不仅需要具有优异的力学性能和耐热性能, 以满足后续器件的温度制程(>400°C), 还要具有较低的热膨胀系数, 才能与金属、无机半导体等材料相匹配^[1]。此外, 由于目前大部分柔性显示器件还存在着摄像头裸露等问题, 未来衬底材料必将向着无色透明的方

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFB3603102); 国家自然科学基金资助项目(U21A2087、52203033)。

向发展,以更好地实现屏下摄像或透明显示^[2],这对基板材料的透明性也提出更高的要求。为此,研究者们开发了超薄玻璃(UTG),其延续了普通玻璃的高透明、耐高温、低膨胀等优点,是目前极具发展潜力的基板材料之一,但抗冲击性能不佳、制备工艺复杂、成本较高等缺点限制了其广泛应用^[3-4]。

聚合物薄膜具有优异的柔韧性,可设计性强,是柔性显示领域的重要材料。其中,芳香族聚酰亚胺(PI)因其刚性梯形主链结构和较强的分子间作用力,具有良好的耐高温性能、介电性能、尺寸稳定性和力学性能,被广泛应用于微电子^[5-7]、航空航天等领域。但由于PI分子结构中存在较强的电子供体和电子受体,会在分子链间或分子链内形成强烈的电荷转移络合物(CTC),使得传统PI聚酰亚胺大多呈现棕黄色,极大地限制了PI在柔性透明显示领域中的应用。因此,无色透明聚酰亚胺(CPI)衬底材料的开发制备是目前研究者关注的焦点之一^[8]。

为提高PI的透明性,研究者大多通过分子结构设计减弱或破坏分子链内/间的CTC效应,主要分为以下3类^[9]:①使用弱给电子基团的二胺、弱吸电子基团的二酐为单体反应生成PI,例如引入吸电子能力很强的 $-\text{CF}_3$ 可以降低二胺的给电子能力,减弱分子链内CTC效应,有利于光学性能提升,但热性能也会随之下降。高升^[10]利用2,2'-二(三氟甲基)-1,1'-二苯基-4,4'-二胺(TFMB)和六氟二酐(6FDA)两种含氟单体制备了PI薄膜,其在450 nm处的透光率可达90.7%,但玻璃化转变温度(T_g)仅为304℃。②引入大体积侧基、非对称结构(包括扭曲、非共平面结构)等破坏PI分子间的规整性,增大链间自由体积,减弱分子链间CTC效应,有利于提高薄膜透明性^[11]。但自由体积的增加往往伴随着耐热性能和力学性能的降低^[12]。③引入脂肪环结构,破坏PI分子链的共轭效应,从而抑制分子链内的CTC效应^[13]。但由于酯环结构的耐热稳定性不足,研究者一般通过共聚制备半芳香PI^[14],如卢春燕^[15]采用脂环二胺双环[2,2,1]庚烷二甲胺(NBDA)与多种芳香族二酐均聚,制备出的薄膜具有良好的光学性能;为了改善材料的耐热性能,又引入刚性2,6-二氨基甲苯(2,6-DAT)进行共聚改性,使其 T_g 从203℃提高至288℃。酯环单体如环丁烷四酸二酐(CBDA)、带桥环或螺环结构的单体降冰片烯-2-螺环- α -环戊酮- α' -螺环-2"-降冰片烷-5,5",6,6"-四羧酸

二酐(CpODA)等,由于其刚性较高,制备的聚酰亚胺表现出较高的玻璃化转变温度(T_g)。李丹丹^[16]探究了1,2,4,5-环己烷四甲酸二酐(HPMDA)与CBDA不同共聚比例下的薄膜综合性能,发现随着CBDA含量增加,薄膜的玻璃化转变温度从359℃提高到377℃,且拉伸强度和初始模量均有所提高;但由于酯环的引入降低了分子链间相互作用(如 π - π 相互作用、偶极-偶极相互作用、氢键等),薄膜的尺寸稳定性不足,其CTE值为 $29.5 \times 10^{-6} \sim 43 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。罗伟等^[17]选用不同商业化二胺单体与CpODA进行聚合,发现由于酰胺基团会产生分子间氢键作用,阻碍分子链段运动,对薄膜的热膨胀系数、玻璃化转变温度、拉伸强度和弹性模量都产生了突出贡献,含酰胺结构的薄膜CTE低至 $7.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, T_g 达到472℃;但与此同时,薄膜的光学性能受损,450 nm处的透过率仅为57%,薄膜颜色较深。因此,CPI的研究重点是通过分子结构设计和制备工艺等寻找光学性能、耐热性能、力学性能、尺寸稳定性等之间的平衡。

基于此,本研究采用脂肪族环丁烷四酸二酐(CBDA)为二酐单体,选取含三氟甲基的2,2'-双(三氟甲基)-4-二氨基联苯(TFMB)和侧链含苯并咪唑基团的2-(3,5-二氨基苯基)-苯并咪唑(BBIA)作为二胺单体,采用两步法热酰亚胺化制得一系列侧链含苯并咪唑结构的半芳香聚酰亚胺(CPI- H_x)。通过调节BBIA单体比例调控体系内氢键含量,并借助Materials Studio软件模拟手段,研究分子链刚性、氢键含量对薄膜光学性能、热性能、尺寸稳定性和力学性能等的影响规律,以期为制备柔性显示衬底材料提供理论基础。

1 实验

1.1 原料和试剂

2,2'-双(三氟甲基)-4-二氨基联苯(TFMB),纯度为99%,常州阳光药业有限公司;2-(3,5-二氨基苯基)-苯并咪唑(BBIA),纯度为97%,实验室自制;环丁烷四酸二酐(CBDA),纯度为99%,天津众泰材料科技有限公司;*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、无水乙醇,均为分析纯,国药集团上海化学试剂公司。

1.2 侧链氢键交联聚酰亚胺薄膜的制备

调节TFMB、BBIA、CBDA物质的量之比,制备一系列CPI薄膜,具体配方如表1所示,合成方法如图1所示。以CPI- H_{20} 为例,在氮气氛围下,称取

表1 两种二胺比例及对应CPI薄膜的命名
Table 1 The ratio of two diamines and corresponding CPI film markers

样品	单体摩尔比例		
	TFMB	BBIA	CBDA
CPI-H ₀	1.00	0	1.00
CPI-H ₅	0.95	0.05	1.00
CPI-H ₁₀	0.90	0.10	1.00
CPI-H ₁₅	0.85	0.15	1.00
CPI-H ₂₀	0.80	0.20	1.00

TFMB (2.56 g, 8 mmol)、BBIA (0.45 g, 2 mmol) 和 NMP (45 g, 0.45 mol) 加入到三颈烧瓶中, 经机械搅拌溶解后, 再加入 CBDA (1.96 g, 10 mmol), 冰水浴反应 24 h 后, 将聚合液过滤流延在玻璃板上, 并在 80°C 的真空烘箱中干燥 12 h。然后将固体薄膜分别缓慢加热至 100、200、300°C 各保持 1 h, 自然冷却退火至室温, 最后剥离得到厚度为 20~30 μm 的 CPI 薄膜。

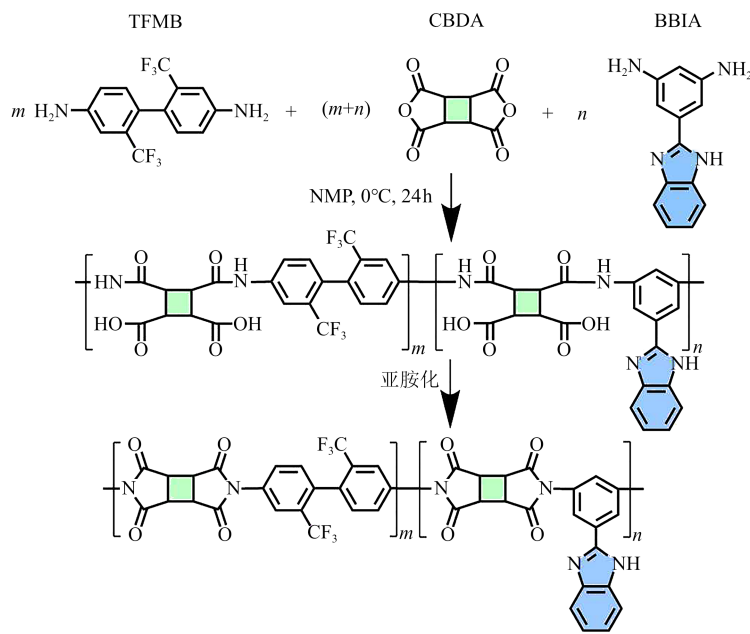


图1 侧链含苯并咪唑结构的无色透明聚酰亚胺的合成方法

Fig.1 Synthesis method of CPI containing benzimidazole structure on side chains

1.3 测试与表征

采用全数字化核磁共振谱仪 (NMR, AVANCE IIIITM HD 600MHz 型) 测试样品的 ¹H NMR, 用四甲基硅烷作为内标物, 溶剂为氘代二甲基亚砷 (DMSO-d₆)。采用傅里叶红外光谱仪 (FTIR, Nicolet iS50 型) 测试样品的红外光谱图及升温红外光谱图, 分辨率为 4 cm⁻¹, 波数为 4 000~400 cm⁻¹, 扫描次数为 32 次, 原位升温 FTIR 测试的扫描温度范围为 80~400°C, 每个采样点保温 5 min。采用广角 X 射线衍射仪 (WAXD, Rigaku D/max-2550VB+PC 型) 测试样品的链段堆积情况, 测试射线源为 Cu/K-α 反射靶 (λ=1.54 Å), 扫描范围为 5°~60°。采用凝胶渗透色谱仪 (GPC, Waters ACQUITY APC System) 测试样品的分子量及其分布, 以聚苯乙烯为标准物, 色谱级 DMAC 为洗脱剂, 样品溶于同级别 DMAC 中, 质量浓度为 2.5 mg/mL。采用热重分析仪

(TGA, NETZSCH Libra/209F3 型) 测试样品的热稳定性, 试样质量为 5~10 mg, 温度为 30~800°C, 吹扫气体为氮气, 升温速率为 10°C/min。采用动态热机械分析仪 (DMA, TA-instrument Q800 型) 测试样品的动态力学性能, 温度为 50~500°C, 升温速率为 5°C/min, 预设应力为 0.01 N。采用热机械分析仪 (TMA, TA-instrument Q400 型) 测试样品的尺寸稳定性, 预设应力为 0.05 N, 样品尺寸为 10 mm×5 mm, 温度为 40~25°C, 升温速率为 5°C/min。采用紫外分光光度计 (UV-vis, Lambda 95 型) 测试 PI 薄膜在室温下 250~800 nm 处的光学透过率; 采用颜色光度计 (3bhYS6010 型) 测试样品的颜色指数 (L*、a*、b*、YI) 及雾度。采用电子万能材料试验机 (Instron 5969 型) 测试样品的力学性能, 矩形薄膜样品尺寸为 20 mm×5 mm, 拉伸速率为 10 mm/min, 每个薄膜至少测试 5 个样品。

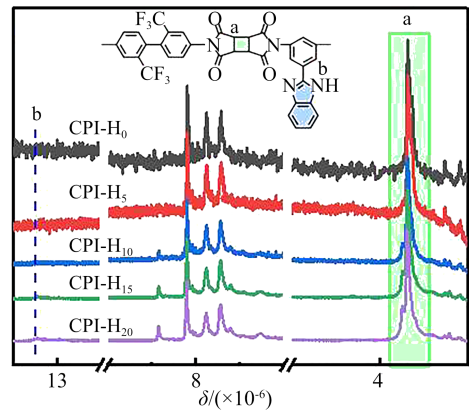
2 结果与讨论

2.1 CPI薄膜的结构与性能

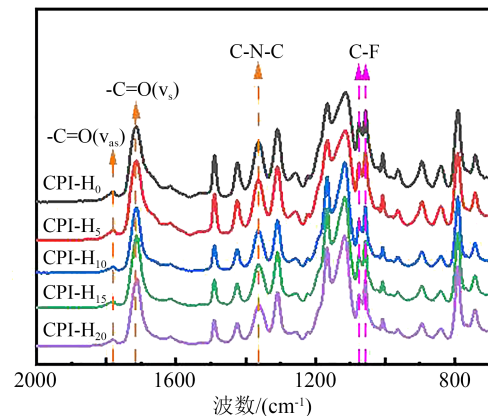
图2是采用不同配比TFMB和BBIA制备出的CPI薄膜的¹H NMR和FTIR谱图。从图2(a)可以看出,化学位移 $\delta=7.3\times 10^{-6}\sim 8.4\times 10^{-6}$ 的质子峰主要归属于苯环上的质子氢,环丁烷上的氢质子峰出现在 $\delta=3.8\times 10^{-6}$ 处,且随着BBIA的加入,化学位移 $\delta=13.2\times 10^{-6}$ 处出现苯并咪唑环结构中的仲胺氢质子特征峰。从图2(b)可以看出,所有样品曲线均出现了聚酰亚胺的特征峰:波数为 1782 cm^{-1} 和 1714 cm^{-1} 处分别是酰亚胺环上C=O的非对称伸缩振动吸收峰与对称伸缩振动峰吸收峰, 1364 cm^{-1} 处是酰亚胺环上C-N键的伸缩振动吸收峰,意味着聚酰亚胺结构的成功合成^[18]。此外,因选用的二胺单体TFMB中存在-CF₃基团,在波数为 $1100\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 处出现了C-F的伸缩振动吸收峰。在 1421 cm^{-1} 处出现咪唑环的特征吸收峰,说明制备出的CPI薄膜符合预期。为了进一步证明分子间氢键的作用,选取氢键含量最多的CPI-H₂₀样品进行升温红外测试,如图2(c)所示。变温红外光谱中,波数为 $3050\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 处主要是氢键的N-H伸缩振动区,包括 3475 cm^{-1} 处自由氢键的伸缩振动以及 3077 cm^{-1} 处酰胺的泛频N-H键伸缩费米共振。从图2(c)可以看出,随着温度升高,N-H键的吸光度系数逐渐向高波数移动,且伸缩振动峰逐渐变窄、高度降低,说明随着温度的升高,氢键逐渐减弱。

2.2 CPI薄膜的结构模拟与链间距

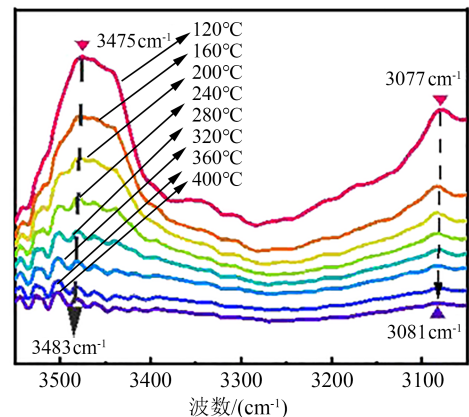
为了定量表征出分子间氢键的存在,从而更好地预测并辅助分析聚合物宏观性能及其变化规律,本研究利用Materials Studio软件对制得的CPI薄膜进行了分子结构模拟计算。首先根据TFMB和BBIA的物质的量之比构建包含50个重复单元的无规共聚分子链,通过Forcite模块的Geometry optimization对其进行构型优化,然后在周期性晶胞单元内放入3条结构优化后的PI分子链,密度(ρ)设置为 1.3 g/cm^3 ,装入盒子后选取能量最低的一个构象再进行构型优化,并经历从 $800\sim 298.5\text{ K}$ 的等温等压(NPT)动态优化,最后根据平衡好的无定形结构进行计算^[19]。采用Forcite模块中的Analysis功能对均方回转半径(S^2)进行统计分析;采用软件自带的脚本文件模拟计算100个构象中的氢键数量,并计算求取平均值;采用Tools模块中Atom Volumes &



(a) ¹H NMR 谱图



(b) ATR-FTIR 谱图



(c) CPI-H₂₀的升温红外光谱图

图2 无色透明聚酰亚胺薄膜的¹H NMR和FTIR谱图

Fig.2 ¹H NMR and FTIR spectra of the CPI films

Surfaces 功能计算自由体积分数(FFV),算法选用Connolly surface, Connolly 半径设置为 1.0 \AA ,自由体积分数为自由体积占总体积的比例。图3为分子模拟的CPI聚集态结构模型及自由体积分布图,5种CPI的回转半径、氢键数量以及自由体积分数列于表2中。

理想状态下,CPI-H₀具有最伸展的构象,因为随着BBIA含量的增加,CPI分子间会形成氢键作用

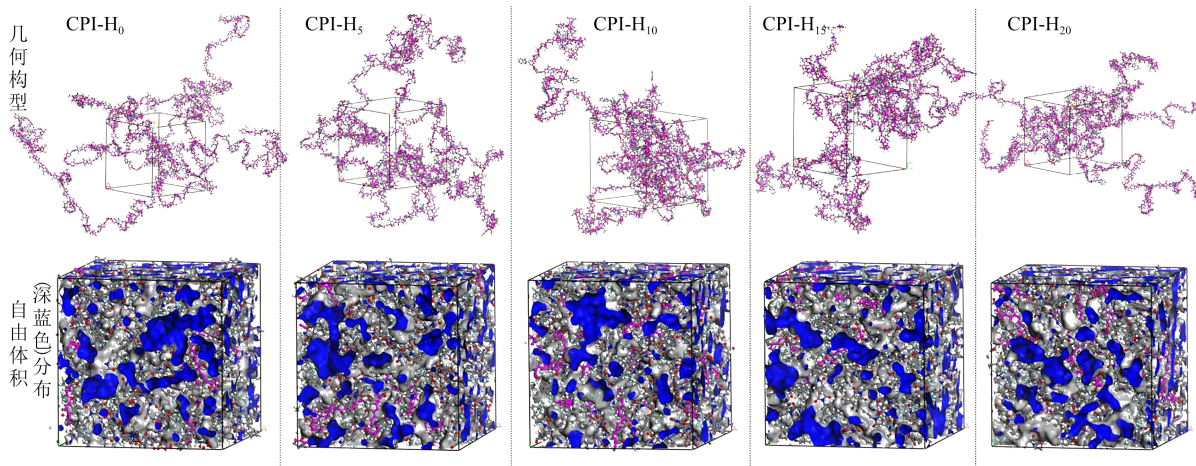


图3 聚酰亚胺结构模型及自由体积分布

Fig.3 The structure model and free-volume distribution of polyimide

表2 聚酰亚胺模型的特征参数

Table 2 Feature parameters of the polyimide model

样品	S^2	氢键数量	FFV/%
CPI-H ₀	53.61	2.4	31.2
CPI-H ₅	40.72	6.9	27.6
CPI-H ₁₀	36.16	10.2	24.0
CPI-H ₁₅	36.23	12.8	28.6
CPI-H ₂₀	35.36	14.8	30.7

注:氢键数量表示每个构象中氢键的平均数目,每个样品模拟100个构象。

力,使分子结构更加卷曲,通过计算材料的均方回转半径 S^2 ,可以表征材料的刚性^[20]。从表2可以看出,随着BBIA含量的增加, S^2 数值减小,说明理论上分子弯曲程度增大,整体呈柔性增加的趋势。随着侧链咪唑结构单元比例从0增加到20%,通过模拟计算出的每个构象中的氢键数量平均值从2.4增加到14.8,证明分子间氢键相互作用力不断增强,而自由体积分数呈现先减小后增大的趋势,这可能是因为随着BBIA的加入,其相互之间碰撞概率增大,容易在分子链间产生氢键作用,增大分子间作用力,进而使分子间的间距缩小,堆砌更加紧密,而在形成一定量的氢键之后,由于BBIA中含有大体积苯并咪唑侧基,会在一定程度上撑开分子链间的堆积,扩大分子间的距离,有利于获得更大的自由体积^[21]。

利用广角X射线衍射研究聚合物的链段堆积情况,CPI的XRD谱图如图4所示。从图4可以看出,各样品在 $10^\circ \sim 20^\circ$ 范围内出现非晶态弥散峰,证明所制备的CPI薄膜为无定形态^[22]。利用布拉格方程(如式(1)所示)计算出CPI的链间距(d)可以发

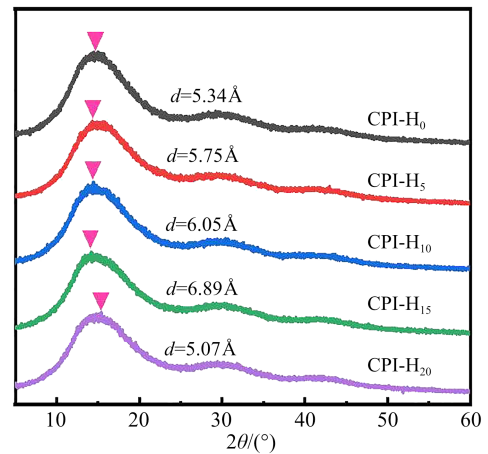


图4 无色透明聚酰亚胺薄膜的XRD谱图

Fig.4 XRD spectra of the CPI films

现,随着BBIA含量的增加,CPI的链间距呈先增大后减小的趋势,即侧链咪唑摩尔分数不超过15%时,薄膜的 d 值逐渐增大,当侧链咪唑的摩尔分数为20%时,其 d 值又明显减小;然而, d 值的变化趋势与模拟计算出的FFV结果相反,这可能是因为对于无定形聚合物来说, d 值不仅与体系内的自由体积有关,还与分子链的有序程度、堆砌密度、分子链间距^[23-24]等有关。

$$2d\sin\theta=n\lambda \quad (1)$$

式(1)中: d 为链间距; θ 为入射角; n 为衍射级数; λ 为X射线波长。

2.3 CPI薄膜的热性能

目前,柔性显示器件的制备多采用低温多晶硅(LTPS)技术,加工处理温度需要在 350°C 以上甚至超过 400°C ,这要求CPI材料具有较高的耐温等级。本研究采用DMA、TGA以及TMA对CPI薄膜的热

性能及尺寸稳定性进行了研究,结果如图5所示。以图5(a)中CPI薄膜的损耗因子($\tan\delta$)曲线峰值温度作为玻璃化转变温度(T_g),可以看出,制备出的CPI薄膜 T_g 均高于400℃,可以满足柔性衬底的基本耐热要求。随着BBIA含量的增加,其 T_g 逐渐升高,从CPI-H₀的402.9℃提升到CPI-H₂₀的418.3℃。根据表2中的氢键数量推测, T_g 的升高可能是由于体

系内氢键数量的提升,增强了分子链间相互作用,进而限制了分子链的运动。从图5(b)可以看出,在氮气气氛下,CPI薄膜的初始分解温度(T_i)均高于431℃,最大热分解速率对应的温度(T_{max}) \geq 545℃,800℃下的残炭率(R_{w800})为39.4%~48.2%,说明所制备薄膜的耐热稳定性整体较优异,且分子结构中TFMB与BBIA的物质的量之比对耐热稳定性影响较小。

CPI薄膜的尺寸稳定性也是衡量其能否作为柔性基板的重要指标之一,在AMOLED制备过程中,需要在柔性基板上沉积功能层,该过程会经历冷/热循环,因此需要基板材料与功能层材料的热膨胀系数(CTE)相匹配,避免产生热应力而导致相互剥离甚至损坏器件,如铜的CTE为 $17\times 10^{-6} K^{-1}$,金的CTE为 $15\times 10^{-6} K^{-1}$ [25]。从图5(c)可以看出,通过TMA热机械分析仪测试得到CPI薄膜的CTE值均在 $15\times 10^{-6}\sim 17\times 10^{-6} K^{-1}$,远低于常规PI薄膜的CTE($20\times 10^{-6}\sim 60\times 10^{-6} K^{-1}$)。一方面,大体积侧基咪唑结构的引入会增大分子链间距,减弱分子间作用力,进而使CTE值增加;另一方面,由于侧链咪唑结构的存 在,有利于增加分子间氢键交联作用,如表2中氢键数量增加,从而有利于降低薄膜的CTE值[26]。因此,随着BBIA含量的增加,两个相反的作用贡献也随之改变,使得薄膜的CTE值相对稳定。

2.4 CPI薄膜的光学性能

为了满足未来屏下摄像头的应用场景,人们对CPI衬底的光学性能提出更高要求。含有脂环结构的CBDA能够抑制分子链内的CTC效应,再加上TFMB含有的三氟甲基、BBIA的大体积侧基,可以增大聚合物链间的自由体积,抑制分子链间的CTC效应,有利于薄膜光学透明性的提升。图6是CPI薄膜的光学透明性对比,光学性能数据如表3所示。从图6可以看出,随着BBIA含量的增加,薄膜的光学透明性下降,表现出更深的黄色,表3中的黄度值(YI)也证明了薄膜的颜色更深。进一步,基于密度泛函理论(DFT)计算出均聚物TFMB/CBDA和BBIA/CBDA的分子轨道能量,如图7所示。从图7可以看出,TFMB/CBDA的分子轨道能隙(ΔE)大于BBIA/CBDA的 ΔE ,说明引入BBIA会使得CTC效应有所增强,薄膜颜色变深。图8是CPI薄膜的紫外-可见光谱图,从图8和表3可以看出,CPI薄膜在380~780 nm下的平均透过率($T_{380\sim 780}$)为84.7%~

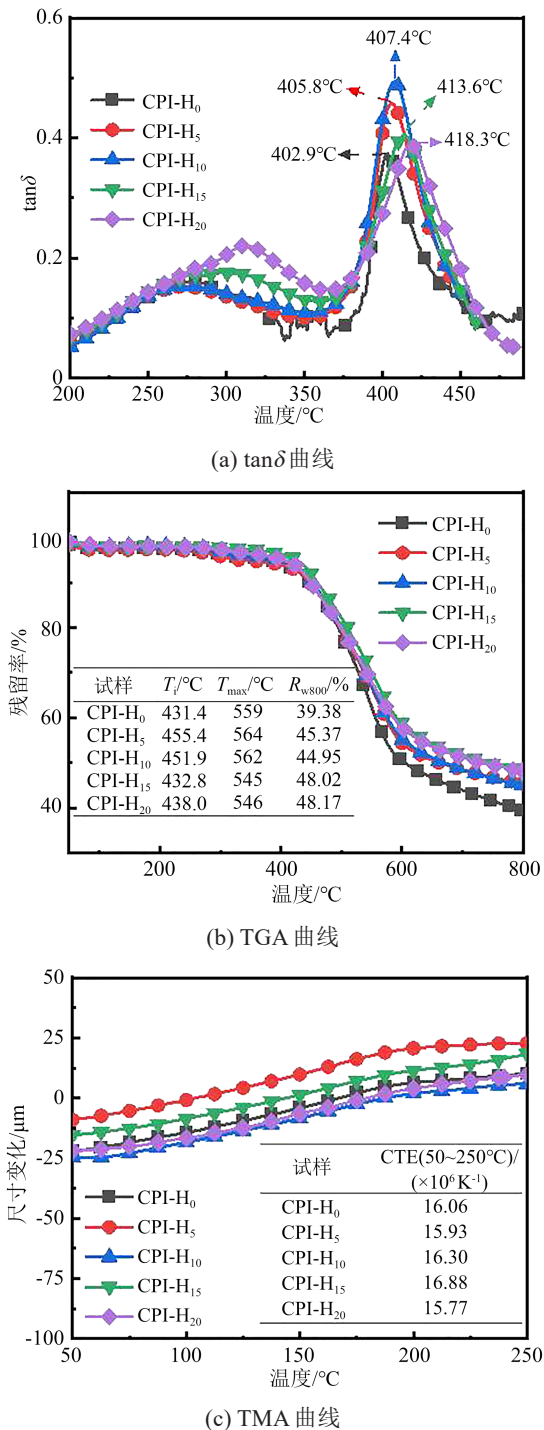


图5 无色透明聚酰亚胺薄膜的热性能测试结果

Fig.5 Test results of thermal performance of the CPI films

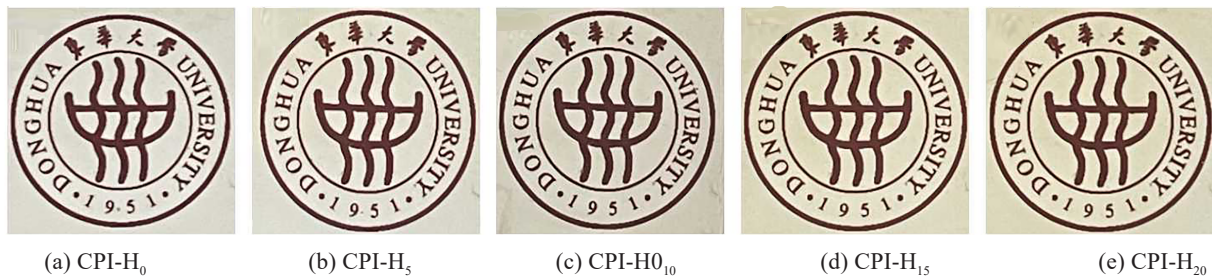


图6 无色透明聚酰亚胺薄膜的物理外观

Fig.6 Physical appearance of the CPI films

表3 无色透明聚酰亚胺薄膜的光学性能及GPC数据

Table 3 Optical properties and GPC data of the CPI films

样品	$T_{380\sim780}/\%$	$T_{450}/\%$	λ_c/nm	L^*	a^*	b^*	YI	雾度/ $\%$	分子量/ $(\times 10^5 \text{ g/mol})$		
									M_w	M_n	M_w/M_n
CPI-H ₀	88.6	86.4	309	95.17	-0.10	3.68	6.89	0.33	2.72	2.36	1.15
CPI-H ₅	87.3	83.8	283	95.41	0.01	4.08	7.69	0.64	14.66	12.64	1.16
CPI-H ₁₀	86.3	81.9	271	95.03	0.14	4.29	8.22	0.63	7.56	6.15	1.23
CPI-H ₁₅	85.8	80.6	298	94.16	0.00	7.10	13.32	0.88	3.19	2.53	1.26
CPI-H ₂₀	84.7	78.9	332	94.62	-0.02	6.39	11.97	0.84	10.75	9.91	1.08

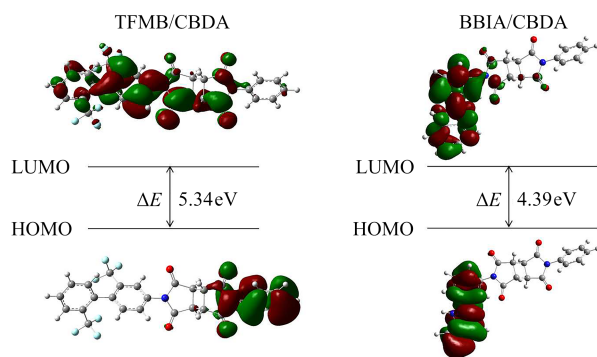


图7 无色透明聚酰亚胺薄膜的分子轨道能级

Fig.7 Molecular orbital energies of the CPI films

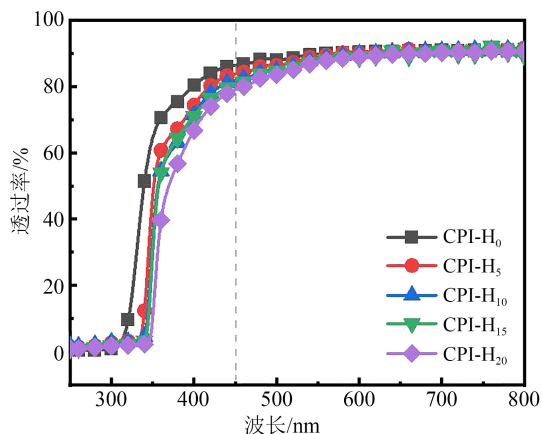


图8 无色透明聚酰亚胺薄膜的紫外-可见光谱

Fig.8 UV-Vis spectra of the CPI films

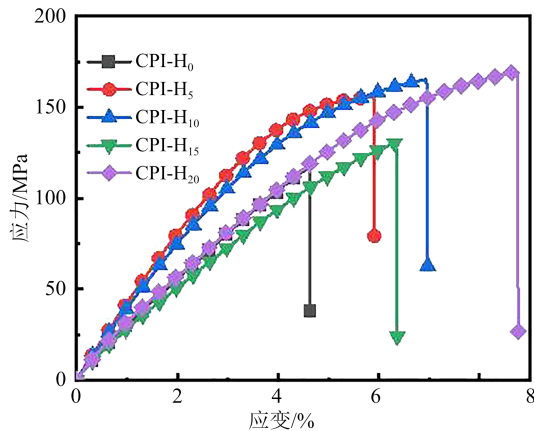
88.6%。CPI薄膜的 a^* 较小, b^* 为3.68~7.10,可见其对于蓝紫光有一定的吸收,导致薄膜呈现黄色;

而CPI薄膜的 L^* 均高于94,明度高、颜色亮;雾度均在0.88%以下,表明CPI薄膜具有较高的透明度。因BBIA单体本身呈黄色,且其侧链含有的苯并咪唑结构刚性较大,故随着BBIA含量的增加,薄膜的光学性能逐步下降,但CPI-H₁₅在380~780 nm下的平均透过率为85.8%,450 nm下的透过率(T_{450})为80.6%,仍具有较好的光学透明性。由此可见,为了平衡光学性能和力学性能,使薄膜达到较优的综合性能,BBIA的摩尔分数不能过大。

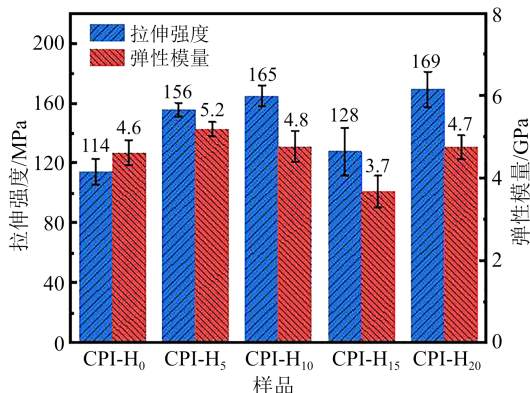
2.5 CPI薄膜的力学性能

为了保证柔性显示器件具有长期服役性能,衬底薄膜还需要具有良好的力学性能和疏水性能,CPI薄膜的相关性能测试结果如图9所示。从图9(a)~(b)可以看出,所制备的CPI薄膜具有较优异的力学性能,拉伸强度为114~169 MPa,弹性模量为3.7~5.2 GPa。随着BBIA含量的增加,CPI薄膜的强度和模量整体呈现上升趋势,这可能是由于氢键数量增多,使得分子间作用力变强,薄膜整体的力学性能有所提高。但值得注意的是,CPI-H₁₅的拉伸强度和模量偏低,这可能与聚合物的分子量、聚集态结构、纯度等有关。进一步对CPI的分子量进行表征,结果见表3中的GPC测试数据。从表3可以看出,CPI薄膜的重均分子量(M_w)和数均分子量(M_n)分别为 $2.72 \times 10^5 \sim 14.66 \times 10^5 \text{ g/mol}$ 和 $2.36 \times 10^5 \sim 12.64 \times 10^5 \text{ g/mol}$, M_w 与 M_n 的比值为1.08~1.26,表

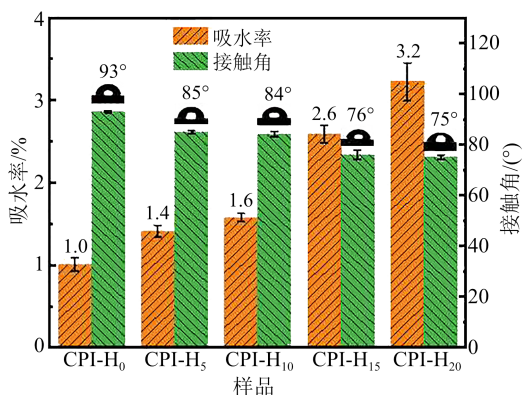
明制备的CPI具有足够的分子量可以成膜,对照力学性能测试可以发现,CPI的分子量大小与所制备出的薄膜力学性能也有相关性,CPI的分子量越大、分子量分布越均匀,薄膜的力学性能越好。CPI-H₁₅的强度和模量偏低可能是由于其分子量较小,分子链间缠结减少,作用力减弱,对应的拉伸强度和模量下降。



(a) 应力-应变曲线



(b) 力学性能



(c) 吸水率和接触角

图9 无色透明聚酰亚胺薄膜的力学性能和疏水性能测试结果

Fig.9 Test results of mechanical properties and hydrophobic property of the CPI films

从图9(c)可以看出,由于TFMB中的氟原子半径小,成膜过程中会富集在薄膜表面,使CPI-H₀表现出一定的疏水性;而随着BBIA的加入,吸水率逐渐增大至3.2%,水接触角减小至75°,这是因为苯并咪唑基团容易与水形成氢键,从而使膜呈现出亲水的特性,因此为了保证器件具有良好的长期服役性能,需要控制BBIA单体的摩尔分数。

3 结论

(1)所制备的CPI中,CPI-H₁₀的自由体积分数最小,分子链间堆积最为紧密,而XRD分析与模拟计算出的FFV值结果恰恰相反,这可能是因为对于无定形聚合物来说, d 值不仅与体系内的自由体积有关,还与分子链的有序程度、堆砌密度、分子链间距等有关。

(2)所制备的CPI薄膜具有良好的热性能,玻璃化转变温度为403~418°C,50~250°C范围内的热膨胀系数为 $15.77 \times 10^{-6} \sim 16.88 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,分子间氢键作用力提高了其耐热性。

(3)所制备的CPI薄膜具有良好的光学透过率,在380~780 nm的平均透过率为84.7%~88.6%,随着BBIA含量的增加,光学透过率逐渐下降,但仍在应用要求的范围内。

(4)所制备的CPI薄膜具有良好的力学性能,其拉伸强度为114~169 MPa,弹性模量为3.7~5.2 GPa。

(5)制备出的CPI-H₁₀综合性能最优,其在380~780 nm处的平均透过率为86.3%,玻璃化转变温度为408°C,同时具有较低的CTE值($16.30 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)和优良的力学性能,其拉伸强度和弹性模量分别为165 MPa和4.8 GPa。通过引入适量的苯并咪唑基团有利于CPI薄膜热学性能及力学性能的提升,且能够使光学性能保持在应用要求的范围内。

参考文献 References

- [1] 王畅鸥,翟磊,高梦岩,等. 聚酰亚胺薄膜材料的热膨胀行为研究进展[J]. 中国科学:化学,2022,52(3):437-451.
WANG C O, ZHAI L, GAO M Y, et al. Research progress in thermal expansion behavior of polyimide films[J]. Science China Chemistry,2022,52(3):437-451.
- [2] 张培斌,崔晶,刘京妮,等. 应用于柔性薄膜晶体管的无色透明聚酰亚胺研究进展[J]. 化学反应工程与工艺,2020,36(5):473-480.
ZHANG P B, CUI J, LIU J N, et al. Progress of application of colorless polyimide film in flexible thin film transistor[J]. Chemical

- Reaction Engineering and Technology,2020,36(5):473-480.
- [3] 王和金,杨学凯,张嵩,等.聚酰亚胺在折叠 AMOLED 显示中的应用及发展[J].液晶与显示,2022,37(4):451-458.
WANG H J, YANG X K, ZHANG S, et al. Application and development of polyimide in foldable AMOLED displays[J]. Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays,2022,37(4):451-458.
- [4] 庞勃,吴志强,周会会,等.无色透明聚酰亚胺薄膜近五年的研究进展[J].高分子通报,2019(10):163-171.
PANG B, WU Z Q, ZHOU H H, et al. Research progress on colorless transparent polyimides in the past five years[J]. Polymer Bulletin,2019(10):163-171.
- [5] 赵昊.把智能手机“叠”进兜里[N].人民日报海外版,2022-07-01(10).
ZHAO H. "Fold" your smartphone into your pocket[N]. People's Daily Oversea,2022-07-01(10).
- [6] 兰中旭,韦嘉,俞燕蕾.柔性显示基板材料研究进展[J].华南师范大学学报(自然科学版),2017,49(1):9-16.
LAN Z X, WEI J, YU Y L. Research progress on materials for flexible display substrate[J]. Journal of South China Normal University (Natural Science Edition),2017,49(1):9-16.
- [7] TAPASWI P K, HA C S. Recent trends on transparent colorless polyimides with balanced thermal and optical properties: design and synthesis[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2019, 220(3):1800313.
- [8] YI C H, LI W M, SHI S, et al. High-temperature-resistant and colorless polyimide: preparations, properties, and applications[J]. Solar Energy,2020,195:340-354.
- [9] 兰中旭,韦嘉,俞燕蕾.耐高温无色透明聚酰亚胺的研究进展[J].功能高分子学报,2020,33(4):320-332.
LAN Z X, WEI J, YU Y L. Recent progress in colorless and transparent polyimide with high thermal stability[J]. Journal of Functional Polymers,2020,33(4):320-332.
- [10] 高升.柔性显示器用PI薄膜的制备及表征[D].哈尔滨:哈尔滨理工大学,2019.
GAO S. Films for flexible displays preparation and characterization of polyimide[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology,2019.
- [11] 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.
- [12] WU Q, MA X R, ZHENG F, et al. Synthesis of highly transparent and heat-resistant polyimides containing bulky pendant moieties[J]. Polymer International,2019,68(6):1186-1193.
- [13] ZHANG M, LIU W L, GAO X, et al. Preparation and characterization of semi-alicyclic polyimides containing trifluoromethyl groups for optoelectronic application[J]. Polymers, 2020, 12(7): 1532-1550.
- [14] 吴琳,职欣心,何志斌,等.半脂环型无色透明聚酰亚胺薄膜研究与应用进展[J].绝缘材料,2022,55(2):1-11.
WU L, ZHI X X, HE Z B, et al. Progress on research and applications of semi-alicyclic colorless and transparent polyimide films[J]. Insulating Materials,2022,55(2):1-11.
- [15] 卢春燕.含脂环结构的透明聚酰亚胺薄膜的制备与性能研究[D].武汉:江汉大学,2023.
LU C Y. Preparation and properties of transparent polyimide films containing an alicyclic structure[D]. Wuhan: Jiangnan University,2023.
- [16] 李丹丹.苯并咪唑基高透明聚酰亚胺的制备及其性能研究[D].吉林:吉林大学,2023.
LI D D. Preparation and properties of highly transparent polyimide containing benzimidazole[D]. Jilin: Jilin University,2023.
- [17] 罗伟,李琇廷,杨雨箫,等.基于刚性脂环四羧酸二酐的无色透明聚酰亚胺薄膜的制备与性能[J].高分子学报,2023,54(7): 1084-1094.
LUO W, LI X T, YANG Y X, et al. Preparation and properties of colorless transparent polyimide films based on rigid alicyclic tetracarboxylic anhydride[J]. Acta Polymerica Sinica,2023,54(7): 1084-1094.
- [18] XU Y, ZHANG Q H. Two-dimensional fourier transform infrared (FTIR) correlation spectroscopy study of the imidization reaction from polyamic acid to polyimide[J]. Applied Spectroscopy,2014,68(6):657-62.
- [19] MA X R, ZHENG F, SITTER C G C E, et al. Role of intrinsic factors of polyimides in glass transition temperature: an atomistic investigation[J]. The Journal of Physical Chemistry B: American Chemical Society, 2019,123(40):8569-8579.
- [20] 郑凤,王晓岗.聚酰亚胺材料的分子模拟实验设计与实践[J].实验技术与管理,2022,39(6):120-124,136.
ZHENG F, WANG X G. Design and practice of molecular simulation experiment of polyimide materials[J]. Experimental Technology and Management,2022,39(6):120-124,136.
- [21] 彭军,黄安民,王进,等.含苯并咪唑低热胀聚酰亚胺的合成及性能[J].塑料工业,2023,51(12):22-26,53.
PENG J, HUANG A M, WANG J, et al. Synthesis and properties of low thermal expansion polyimide containing benzimidazole group[J]. China Plastics Industry,2023,51(12):22-26,53.
- [22] ZUO H, CHEN Y, QIAN G, et al. Effect of simultaneously introduced bulky pendant group and amide unit on optical transparency and dimensional stability of polyimide film[J]. European Polymer Journal,2022,173:111317.
- [23] 姜宗岭.含萘结构二胺单体的合成及其在聚酰亚胺中的应用[D].鞍山:辽宁科技大学,2023.
JIANG Z L. Naphthalene structure and their application in polyimide synthesis of diamine monomers containing[D]. Anshan: University of Science and Technology Liaoning,2023.

- [24] 罗金鹏,刘雪芄,朱家峰,等.理论模拟在本征高介电聚酰亚胺分子设计中的应用[J].绝缘材料,2023,56(2):79-84.
LUO J P, LIU X P, ZHU J F, et al. Applications of theoretical simulation in molecular design of intrinsic high permittivity polyimide[J]. Insulating Materials,2023,56(2):79-84.
- [25] 史恩台,潘成,胡程鹏.低热膨胀系数聚酰亚胺薄膜的制备方法研究[J].辽宁化工,2024,53(2):191-195.
SHI E T, PAN C, HU C P. Study on preparation methods of polyimide films with low coefficient of thermal expansion[J]. Liaoning Chemical Industry,2024,53(2):191-195.
- [26] 张婷婷,杨正慧,朴凤玉,等.含脂环和酰胺结构透明聚酰亚胺的制备和性能研究[J].绝缘材料,2021,54(11):62-68.
ZHANG T T, YANG Z H, PIAO F Y, et al. Preparation and pro-

erties of optical transparent polyimides containing aliphatic ring and amide structure[J]. Insulating Materials, 2021, 54(11): 62-68.

收稿日期:2024-03-12;修回日期:2024-04-12。

作者简介:

杨雨箫(1999-),女(汉族),江苏连云港人,硕士生,主要从事无色透明聚酰亚胺薄膜的研究;

通信作者:李琇廷(1991-),女(汉族),安徽淮北人,讲师,博士,主要从事高性能纤维及复合材料的研究;

张清华(1970-),男(汉族),山东济宁人,教授,博士,主要从事高性能聚酰亚胺材料的研究。