

T_g 超过 400℃ 的可溶性无氟透明聚酰亚胺薄膜的制备与性能研究

何志斌¹, 任 茜², 王振中², 于海峰^{1*}, 刘金刚^{2,3}

(1. 北京大学 材料科学与工程学院, 教育部高分子化学与物理重点实验室, 北京 100871;

2. 中国地质大学(北京) 材料科学与工程学院, 北京 100083;

3. 笛斯安新材料研发(三河)有限公司, 河北 廊坊 065200)

摘 要:采用脂环二酐 1S,2R,4S,5R-氢化均苯四甲酸二酐(ccHPMDA)和 1R,2S,4S,5R-氢化均苯四甲酸二酐(ctHPMDA)分别与两种芳香族二胺 9,9-双[(4-氨基-3-甲基)苯基]芴(MFDA)、2,2'-双甲基联苯胺(DMBZ)通过一步高温溶液缩聚法制备了 4 种具有半脂环结构的有机可溶性聚酰亚胺(PI)树脂。将上述 4 种树脂溶解于 *N,N*-二甲基乙酰胺后经高温烘烤制备了相应的 4 种 PI 薄膜,并对 PI 薄膜的热性能、光学性能和力学性能进行了测试。结果表明:六元环己烷环、庞大的芴取代基、邻位甲基取代基和刚性联苯等功能基团赋予了上述 PI 薄膜优异的热稳定性,4 种薄膜的玻璃化转变温度均高于 400℃,在氮气中的 5% 热失重温度高于 500℃。同时,4 种 PI 薄膜还显示出良好的光学透明性,在 450 nm 波长处的透光率均超过 84.8%,黄-蓝指数为 1.09~2.15,雾度为 0.16%~1.21%。此外,基于 DMBZ 的 PI 薄膜表现出更优的力学性能,拉伸强度与拉伸模量分别超过 118 MPa 与 3.8 GPa。

关键词:无色透明聚酰亚胺薄膜;脂环二酐;溶解性;热稳定性;光学透明性

Preparation and properties study of soluble fluorine-free transparent polyimide films with T_g over 400℃

HE Zhibin¹, REN Xi², WANG Zhenzhong², YU Haifeng^{1*}, LIU Jingang^{2,3}

(1. Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics of Ministry of Education, School of Material Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China;

2. School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;

3. Disan New Materials Research & Development (Sanhe) Co., Ltd., Langfang 065200, China)

Abstract: Four types of organic soluble polyimide (PI) resins with semi-cyclic structures were prepared by one-step high-temperature solution polycondensation using alicyclic dianhydride 1S,2R,4S,5R-hydrogenated pyromellitic dianhydride (ccHPMDA) and 1R,2S,4S,5R-hydrogenated pyromellitic dianhydride (ctHPMDA) with two aromatic diamines 9,9-bis[(4-amino-3-methyl)benzene]fluorene (MFDA) and 2,2'-dimethylbenzidine (DMBZ), respectively. Four types of PI films were prepared by dissolving the above four resins in *N,N*-dimethylacetamide and baking at high temperature. The thermal, optical, and mechanical properties of the PI films were tested. The results show that functional groups including six-membered cyclohexane ring, bulky fluorene substituents, ortho methyl substituent, and rigid biphenyl units endow these PI films with excellent thermal stability. The glass transition temperature of the four films are all higher than 400℃ and the 5% thermal weight loss temperatures are higher than 500℃ in nitrogen. Meanwhile, the four PI films show good optical transparency, with transmittance at 450 nm all surpassing 84.8%, yellow-blue index ranging from 1.09 to 2.15, and haze value ranging from 0.16% to 1.21%. In addition, the DMBZ based PI films exhibit superior mechanical properties, with tensile strength and tensile modulus exceeding 118 MPa and 3.8 GPa, respectively.

Key words: colorless and transparent polyimide film; alicyclic dianhydride; solubility; thermal stability; optical transparency

0 引言

基金项目: 深圳市科技计划项目 (JSGG2021062914453 9012)。

无色透明聚酰亚胺(colorless polyimide, CPI)薄膜兼具常规高分子光学薄膜优良的光学性能以及

标准PI薄膜的耐热性能,因此在先进光电领域中得到了广泛的关注^[1-3]。近年来,随着柔性光电器件(如柔性显示、柔性储能)对基材性能要求的不断提升,CPI薄膜的开发与研究逐步向着更高耐热等级的方向发展,具有高玻璃化转变温度(T_g)特征的CPI薄膜逐渐成为学术界与工业界关注的对象^[4]。例如,柔性有源矩阵有机电致发光显示器件(f -AMOLED)为了实现更高的响应速度、更高的分辨率以及更低的功耗,广泛采用了低温多晶硅(LTPS)工艺来制备薄膜晶体管(TFT)。该制备过程的工艺温度通常会超过400℃,甚至更高,这对柔性透明基材的耐温等级提出了极高的要求^[5-7]。

2019年,BU L等^[8]报道了美国杜邦公司针对 f -AMOLED应用需求开发的先进CPI材料。柔性基板方面,C1334涂层型CPI在可见光区的透光率($T_{400\sim 700}$)为87%,而其 T_g 达到了450℃,线性热膨胀系数(CTE)为 $16\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。同时,该涂层还具有良好的力学性能(拉伸强度为171 MPa,拉伸模量为5.2 GPa,断裂伸长率为10%),可满足LTPS-TFT的工艺需求。另外一款C1424型CPI的性能同样良好,其中 $T_{400\sim 700}$ 为85%, T_g 为405℃,CTE为 $56\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,拉伸强度为64 MPa,拉伸模量为3.3 GPa,断裂伸长率为2%,可满足氧化铟镓锌(IGZO)型TFT工艺的应用需求。柔性触控屏(TSP)方面,Kapton® Clear CP+6薄膜的 $T_{400\sim 700}>90\%$, T_g 为355~365℃,拉伸强度为135 MPa,拉伸模量为3.7~3.8 GPa,断裂伸长率为20%~21%。柔性盖板方面,Kapton® Clear CP+8.2薄膜的 $T_{400\sim 700}$ 为88.1%, T_g 为380℃,拉伸强度为155~160 MPa,拉伸模量为3.9~4.0 GPa,断裂伸长率为25%。由此可见, f -AMOLED器件的各种应用场景均对CPI薄膜的综合性能提出了苛刻的要求。

近年来,在高性能CPI薄膜研究与开发领域内出现了另外一个发展趋势,即全氟与多氟烷基物质(PFAS)的考虑。PFAS广泛存在于人类的生产与生活中,其含有的高浓度C-F键通常具有优良的耐热稳定性(键能大)、化学惰性、疏水性等特点,很好地满足了食品包装、纺织工业、家用电器等民生领域以及半导体、光电子、能源、环境等高科技领域的应用需求^[9-11]。但近年来的研究显示,PFAS具有高度的环境持久性,同时具有生物蓄积性和毒性,对水、土壤乃至人类健康会产生深远的影响。为此,国际

上关于禁用PFAS的呼声日益高涨^[12]。

PFAS禁令对CPI薄膜的发展具有一定的影响^[13]。研究显示,氟化是实现PI薄膜无色透明的最为重要的手段之一^[14-18]。C-F键的高电负性特性可有效抑制PI分子链内部及分子链间的电荷转移(CT),进而减少对可见光信号的吸收,使得含氟PI(FPI)薄膜往往呈现出优异的光学透明性与低色度(如低黄度指数)。同时,C-F键的摩尔极化率和摩尔折射率均较低,因此FPI薄膜通常还具有较低的介电常数(D_k)与折射率。此外,PI薄膜分子结构中的C-H键被C-F键取代后,其在红外波段的吸收也会显著降低^[19]。PFAS禁令的推广使得FPI的发展面临着巨大的挑战。郭远征^[20]提出了未来透明显示器件对柔性基板材料的理想性能需求:①不含F元素,是一类非PFAS物质;②360~780 nm波长范围内的平均透光率 $\geq 85\%$,黄度指数 ≤ 10 ;③ $T_g \geq 500^\circ\text{C}$,1%热分解温度($T_{d1\%}$) $\geq 500^\circ\text{C}$;④ $\text{CTE} \leq 12\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (室温~450℃);⑤断裂伸长率 $\geq 10\%$ 。虽然该性能需求目前是一种“理想状态”,可同时满足上述应用需求的材料在现实中几乎不存在,但是也显示了应用端对CPI薄膜的需求趋势。

针对先进光电领域对高性能CPI薄膜材料的应用需求,本文开展高 $T_g(>400^\circ\text{C})$ 型溶液可加工无氟CPI薄膜的结构设计、合成与性能研究,旨在提升PI薄膜 T_g 的同时较大程度上保持PI薄膜光学与力学性能的特征基团,如将六元脂环单元、苧基、联苯等取代基引入PI薄膜分子结构中,然后研究上述基团的引入对PI薄膜耐热、力学与光学性能的影响。

1 实验

1.1 主要原料与试剂

1S,2R,4S,5R-氢化均苯四甲酸二酐(ccHPM-DA)、1R,2S,4S,5R-氢化均苯四甲酸二酐(ctHPM-DA),纯度 $\geq 99.6\%$,嘉兴瑞盛新材料技术有限公司,使用前在180℃下真空干燥24 h。9,9-双[(4-胺基-3-甲基)苧基]苧(MFDA),纯度 $\geq 99.6\%$ 。2,2'-双甲基联苯胺(DMBZ),纯度 $\geq 99.6\%$,天津众泰材料科技有限公司。无水 γ -丁内酯(GBL),纯度 $\geq 99.5\%$,含水量 $\leq 0.005\%$,日本三菱化学株式会社。无水 N,N -二甲基乙酰胺(DMAc)、 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)、环戊酮(CPA)、四氢呋喃(THF)、甲苯、无水乙醇,分析纯,北京伊诺凯科技有限公司。

1.2 合成与制备

1.2.1 PI 树脂合成与薄膜制备

首先搭建一套 500 mL 三口玻璃烧瓶聚合装置, 包括机械搅拌、油浴加热、温度计、氮气保护装置以及连接冷凝管的 Dean-Stark 分水器。以 PI-I_a(ccHPMDA-MFDA) 为例阐述 PI 树脂合成过程。在聚合装置中加入无水 GBL(60.0 g), 通入氮气。然后加入 MFDA(18.825 g, 50 mmol), 在室温下搅拌 20 min 后得到清亮的二胺溶液。随后将二酐单体 ccHPMDA(11.208 5 g, 50 mmol) 一次性加入到上述二胺溶液中。用 GBL(10.1 g) 清洗加料漏斗上残余的二酐单体, 保障其全部加入到聚合装置中。反应液在室温下搅拌 3 h 后得到黏稠的聚酰胺酸(PAA) 溶液。在此溶液中加入脱水剂甲苯(150 g) 和催化剂异喹啉(0.5 g)。在搅拌下开始加热, 当温度升至 130~140℃ 时, 聚合体系中开始有明显的回流现象, 此时甲苯/水共沸物被持续地蒸馏到分水器中。随着分水器中收集到的副产物水的增加, 缩聚反应逐步向正向进行, PAA 不断地转化为 PI。脱水 6 h 后, 分水器中观察不到继续有水馏出, 此时将分水器中的甲苯倒出, 反应体系中的甲苯继而被持续蒸馏。当反应体系温度逐渐升至 180℃ 时, 将分水器移除, 保留回流冷凝管, 维持恒温继续反应 3 h。反应结束后, 等待体系自然降温至室温, 将得到的棕黄色黏稠溶液沉淀在乙醇溶液(体积分数为 75%) 中, 得到白色丝状沉淀。24 h 后将上层清液倒掉, 更换为无水乙醇继续浸泡 24 h。最后过滤收集树脂, 经自然风干、80℃ 真空干燥 24 h 后, 得到 PI-I_a 树脂 27.3 g, 收率为 96.6%。其他 PI 树脂包括 PI-II_a、PI-I_b、PI-II_b 参照表 1 所示配方并采用类似的工艺制备。

表 1 制备 PI 树脂的配方

Table 1 Formulas for the preparation of PI resins

样品	ccHPMDA/g	ctHPMDA/g	MFDA/g	DMBZ/g
PI-I _a	11.208 5	—	18.825	—
PI-II _a	—	11.208 5	18.825	—
PI-I _b	11.208 5	—	—	10.615
PI-II _b	—	11.208 5	—	10.615

将 PI-I_a 树脂(15 g) 与无水 DMAc(60 g) 混合后, 置于 100 mL 三口瓶中, 室温下搅拌 24 h, 得到浅黄色黏稠 PI-I_a 溶液(质量分数为 20%)。将该溶液过滤纯化后, 采用刮刀涂覆在洁净的玻璃基板上。随后将玻璃基板置于充氮保护的烘箱中, 经 80℃/1 h+

120℃/1 h+150℃/1 h+180℃/1 h+250℃/1 h+280℃/1 h 热处理后, 降温至室温。最后将玻璃基板浸泡于去离子水中, 待浅色的 PI-I_a 薄膜从玻璃基板上自然脱落, 将其置于 120℃ 鼓风干燥箱中处理 3 h, 最终得到近乎无色的 PI-I_a 薄膜。其他薄膜包括 PI-II_a、PI-I_b、PI-II_b 均采用类似的工艺制备。

1.3 性能测试与表征

PI 树脂的数均分子量(M_n)和重均分子量(M_w)通过凝胶渗透色谱(GPC)法(LC-20AD 型, 日本岛津株式会社)测定, *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)作为流动相。核磁共振氢谱(¹H-NMR)通过核磁共振仪(AV 400 型, 日本电子株式会社)测定, 溶剂采用氘代二甲基亚砷(DMSO)。X 射线衍射(XRD)谱图通过 X 射线衍射仪(D8 Advance 型, 德国 Bruker 公司)测定, 测试范围为 10°~90°。溶解性测试: 将充分干燥的 PI 树脂加入到盛有测试溶剂的三口瓶中, 质量分数控制为 10%。室温下搅拌 24 h, 静置脱泡, 观察树脂的溶解情况, 完全溶解记为 ++, 部分溶解记为 +-, 不溶解记为 -。

傅里叶变换红外(FTIR)光谱采用 FTIR 光谱仪(Tensor-27 型, 德国 Bruker 公司)进行测试, 波数范围为 4 000~400 cm⁻¹。紫外可见光谱(UV-Vis)通过紫外可见分光光度计(U-3210 型, 日本日立公司)进行测试。CIE Lab 颜色参数通过分光光度计(Ci7800 型, 美国 X-rite 公司)进行测试, 薄膜厚度为 25 μm, 分别记录 L^* (亮度)、红-绿参数(a^*)、黄-蓝参数(b^*)以及雾度。折射率, 包括面内折射率(n_{TE})、面外折射率(n_{TM})通过棱镜耦合仪(Model 2010/M 型, 美国 Metricon 公司)进行测试, 测试波长为 632.8 nm; 平均折射率(n_{av})按照 $n_{av} = [(2n_{TE}^2 + n_{TM}^2)/3]^{1/2}$ 计算; 双折射(Δn)按照 $\Delta n = n_{TE} - n_{TM}$ 计算。热分解温度通过热重分析仪(TGA, STA-8000 型, 美国 Perkin-Elmer 公司)进行测试, 测试温度范围为 30~760℃, 升温速率为 20℃/min, 氮气气氛。玻璃化转变温度(T_g)通过动态机械分析仪(DMA, 242E 型, 德国耐驰公司)进行测试, 测试温度范围为 30~350℃, 升温速率为 5℃/min, 氮气气氛, T_g 采用损耗因子曲线峰值温度判定。线性热膨胀系数(CTE)通过热机械分析仪(TMA, 402F3 型, 德国耐驰公司)进行测试, 升温速率为 10℃/min, 升温范围为 30~400℃。薄膜力学性能, 包括拉伸强度(T_s)、拉伸模量(T_M)和断裂伸长率(E_b)通过万能试验机(3365 型, 美国 Instron

公司)进行测试,样品尺寸为 80 mm×10 mm× 0.05 mm,拉伸速率为 2.0 mm/min,最终结果取 5 个平行样品测试数据的平均值。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

PI 树脂合成示意图如图 1 所示。无色透明与高 T_g 是本研究开发的 PI 薄膜的两个主要目标特征。无色透明化设计方面,二酐单体选择了两种具有不同构型的氢化均苯四甲酸二酐 ccHPMDA 以及 ctHPMDA。ccHPMDA 与 ctHPMDA 互为同分异构体,但两者构型不同,前者具有船式结构,4 个羰基均朝向外侧,一般而言聚合时的立体障碍较大,而 ctHPMDA 分子结构中,2 个羰基朝向外侧,另外 2 个羰基则朝向内侧,一般而言聚合时的立体障碍相对较小。这些结构特征会对 PI 树脂的性能产生一定的影响^[21]。上述二酐单元中的六元环己烷环具有非共轭特性,可有效抑制 PI 分子链内部的电荷转移作用,进而减少对可见光的吸收^[22-26]。高 T_g 化设计中,一方面环己烷环具有对称的环状结构,环己烷环的 C-C 键旋转受到环张力限制,无法像柔性链一样通过单键旋转自由改变构象,从而赋予 PI 薄膜较高的 T_g 。另一方面为了实现高 T_g ,分别选择了 MFDA 和 DMBZ 作为二胺单体。MFDA 分子结构中的邻位取代甲基以及庞大芴基均可在高温时阻碍 PI 分子链段的运动,从而有效提升 PI 薄膜的 T_g 值,而 DMBZ 分子结构中的刚性联苯以及 2,2'-取代甲基也可起到类似的作用。更为可贵的是上述基团在提升 PI 薄膜 T_g 值的同时还可利用自身较高的摩尔体积促进溶剂分子的渗透,从而显著改善 PI 树脂在有机溶剂中的溶解性。过往实验结果显示,所有 PI 树脂体系在聚合过程中均保持了良好的均一性,未出现凝胶化或者沉淀等现象。

本研究首先表征了 PI 树脂的分子量和溶解性,结果如表 2 和图 2 所示。从表 2 和图 2 可以看出,PI 树脂的数均分子量(M_n)均超过了 10^4 数量级,而分子量分散指数($D, D=M_w/M_n$)为 1.67~2.24,表明高温聚合工艺制备了分子量较高且分子量分布较窄的 PI 树脂,这有利于后续薄膜的制备。从表 2 和图 2 还可以看出,基于 ctHPMDA 二酐的 PI-II_a、PI-II_b 分子量均高于基于 ccHPMDA 的 PI-I_a、PI-I_b 分子量。例如,PI-II_a 的 M_n 值为 7.30×10^4 g/mol,高于 PI-I_a 树脂的 4.82×10^4 g/mol。这可能是由于构型的不同造成

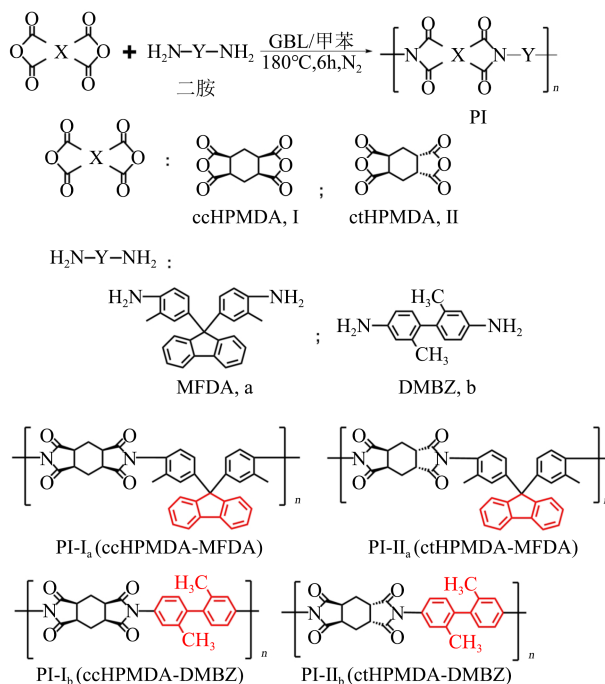


图 1 PI 树脂制备反应方程式

Fig.1 Preparation reaction equation of PI resins

表 2 PI 树脂的分子量以及溶解性

Table 2 Molecular weights and solubility of PI resins

样品	分子量			溶解性						
	M_n	M_w	D	NMP	DMAc	DMF	DMSO	CPA	THF	
PI-I _a	4.82	8.92	1.85	++	++	++	++	++	+-	
PI-II _a	7.30	14.12	1.93	++	++	++	++	++	+-	
PI-I _b	6.90	11.53	1.67	++	++	++	++	+-	+-	
PI-II _b	8.15	18.30	2.24	++	++	++	++	+-	+-	

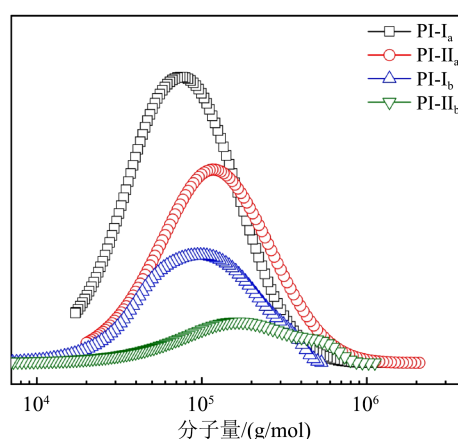


图 2 PI 树脂的分子量曲线(GPC)

Fig.2 Molecular mass curves of PI resins (GPC)

ccHPMDA 与 ctHPMDA 二酐单体的聚合反应活性产生差异。图 3 给出了几种单体的分子轨道模拟计算结果。从图 3 可以看出,对于二酐单体而言,

ctHPMDA 显示出更低的 $\varepsilon_{\text{LUMO}}$ 能量 (-1.65 eV), 表明其具有更高的反应活性^[27]。对于二胺单体而言, MFDA 与 DMBZ 显示出类似的 $\varepsilon_{\text{HOMO}}$ 能量, 相比之下, MFDA 显示出略高的反应活性, 但 MFDA 分子结构中, 氨基邻位的甲基取代基由于空间位阻效应在一定程度上阻碍了单体的聚合反应, 造成 MFDA 基 PI 树脂的分子量低于 DMBZ 基 PI 树脂的分子量。

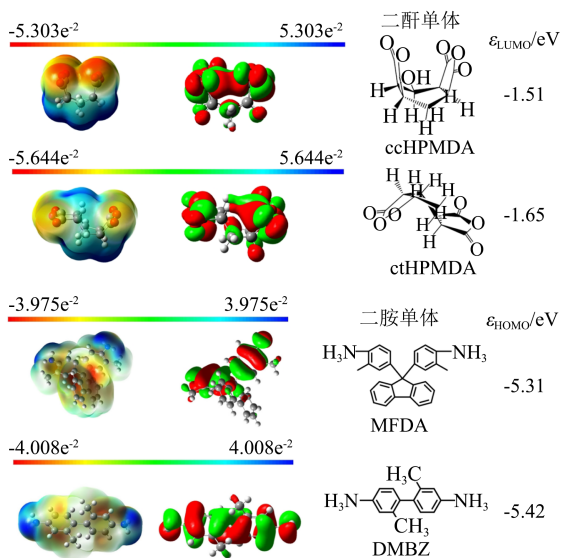


图3 单体的分子轨道能量

Fig.3 Molecular orbital energies of monomers

从表 2 可以看出, 所有树脂均可在室温下溶解于极性非质子性溶剂中, 包括 NMP、DMAc、DMF 和 DMSO。MFDA 基 PI 树脂还可溶解于 CPA 中, 但 DMBZ 基 PI 树脂仅部分溶解于该溶剂中。所有 PI 树脂在 THF 中仅部分溶解。PI 树脂良好的溶解性可归于二酐单元的六元脂环结构以及二胺单元的庞大取代基和烷基取代基。上述基团的引入有效增加了 PI 分子链的自由体积, 抑制了分子链的有序排列, 减少了结晶现象的发生。PI 树脂的溶液可加工特性使得后续 PI 薄膜的制备可在相对较低的固化温度下完成, 避免了传统聚酰胺酸制备 PI 薄膜的高温亚胺化所带来的光学性能劣化等不利因素。

PI 树脂的 XRD 谱图如图 4 所示。从图 4 可以看出, 所有树脂在 $10^\circ \sim 80^\circ$ 的衍射角扫描范围内未观察到显著的结晶峰, 表明 PI 树脂具有无定型结构特征。

PI 薄膜的 FTIR 谱图如图 5 所示。从图 5 可以看出, 五元酰亚胺环的特征吸收峰均被检测到, 包括位于 1778 cm^{-1} 处的羰基不对称吸收峰和 1702 cm^{-1}

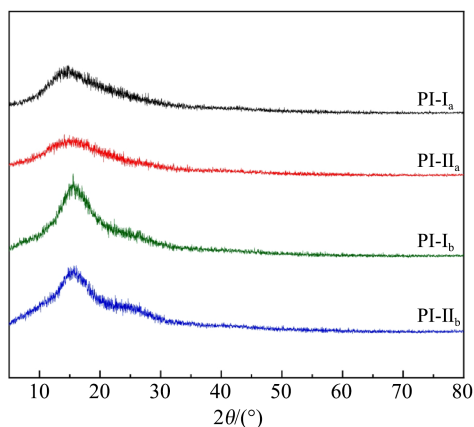


图4 PI树脂的XRD谱图

Fig.4 XRD spectra of PI resins.

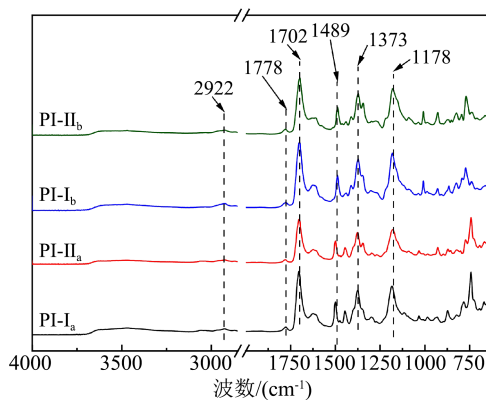


图5 PI薄膜的FTIR谱图

Fig.5 FTIR spectra of PI films

处的羰基伸缩振动吸收峰, 以及 1373 cm^{-1} 处的 C-N 键伸缩振动吸收峰。此外, 还可以观察到二酐单元六元环己烷环中的位于 2922 cm^{-1} 处的饱和 C-H 键伸缩振动吸收峰以及二胺单元苯环中位于 1489 cm^{-1} 处的 C=C 键伸缩振动吸收峰。以上信息表明制备的 PI 薄膜的结构与预期相符。

2.2 光学性能

图 6 是 PI 薄膜的 UV-Vis 谱图, 相应的光学数据如表 3 所示。

从图 6 和表 3 可以看出, PI 薄膜的紫外截止波长 (λ_{cut}) 范围为 $291 \sim 304 \text{ nm}$, 均处于紫外区域, 表明所有 PI 薄膜均在较宽的光谱范围内保持了高透明性。PI 薄膜在 450 nm 波长处的透光率 (T_{450}) 均超过 84.8%, 显示出优良的光学透明性。对于同一种二酐单体而言, 基于 DMBZ 的 PI-I_b、PI-II_b 显示出优于 MFDA 基薄膜 PI-I_a、PI-II_a 的光学性能, 如 PI-I_b 薄膜的 λ_{cut} 值比 PI-I_a 的低 12 nm。这主要是由于 MFDA 分子结构中的高含量芳环的存在使得薄膜的吸收

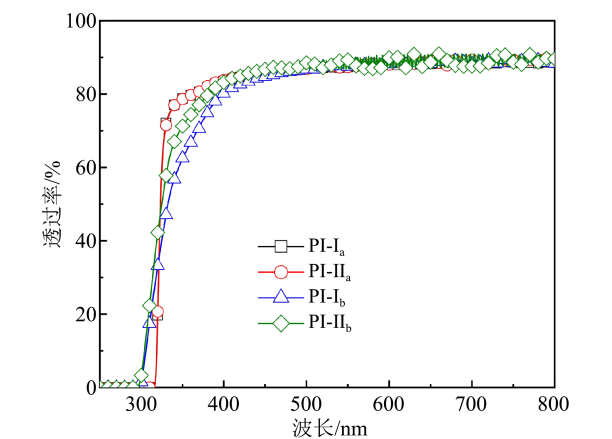


图6 PI薄膜的UV-Vis曲线
Fig.6 UV-Vis curves of PI films

发生了蓝移。对于同一种二胺单体而言,ctHPMDA基薄膜PI-II_a、PI-II_b则表现出了优于ccHPMDA基薄膜PI-I_a、PI-I_b的光学性能。例如,PI-II_b薄膜的 T_{450} 值为86.8%,较PI-I_b(84.8%)高2%,性能达到或接近商

业化CPI薄膜如C1334型CPI(可见光区平均透光率为87%)C1424型CPI(可见光区平均透光率为85%)的水平^[8],这主要是由于ctHPMDA的扭曲分子结构有利于可见光的透过。CIE Lab测试显示,所有PI薄膜显示出较高的亮度($L^*>95.00$)、较低的黄-蓝指数(1.09~2.15)和较低的雾度(0.16%~1.21%)。折射率测试结果进一步揭示了PI薄膜的结构对其光学性能的影响。含有苄取代基的PI-I_a、PI-II_a薄膜显示出更高的平均折射率(n_{av}),如PI-I_a薄膜的 n_{av} 值为1.614 8,明显高于PI-I_b薄膜的 n_{av} (1.602 7),这与苄基本身较高的摩尔折射率有关^[28]。此外,含有苄基的MFDA基薄膜也表现出了更低的双折射(Δn),这主要是由于苄取代基的空间位阻效应会干扰分子间的 π - π 堆积和氢键作用,使薄膜形成时更倾向于无定形结构。这种无序排列显著削弱了薄膜对不同偏振光的响应,从而有利于降低薄膜的 Δn 值。

表3 PI薄膜的光学性能
Table 3 Optical properties of PI films

样品	λ_{cut}/nm	$T_{450}/\%$	n_{TE}	n_{TM}	n_{av}	Δn	L^*	a^*	b^*	雾度/%
PI-I _a	304	85.2	1.615 2	1.614 1	1.614 8	0.001 1	95.42	0.01	1.61	1.21
PI-II _a	303	86.0	1.618 3	1.616 2	1.617 6	0.002 1	95.41	0.01	2.15	0.31
PI-I _b	292	84.8	1.605 7	1.596 6	1.602 7	0.009 1	95.56	-0.27	1.11	0.26
PI-II _b	291	86.8	1.607 7	1.594 7	1.603 4	0.013 1	95.30	-0.35	1.09	0.16

2.3 热性能

PI薄膜的热性能与力学性能如表4所示,DMA曲线如图7所示。

表4 PI薄膜的热性能与力学性能
Table 4 Thermal and mechanical properties of PI films

样品	T_g /°C	$T_{5\%}$ /°C	T_{max} /°C	R /%	CTE /($\times 10^{-6} K^{-1}$)	T_s /MPa	T_M /GPa	E_b /%
PI-I _a	441.9	527.9	545.5	35.6	43.4	75.1	3.8	1.7
PI-II _a	434.3	528.4	546.1	36.2	47.4	105.2	4.3	2.3
PI-I _b	424.8	502.1	521.2	35.3	39.3	118.5	3.8	6.3
PI-II _b	410.5	505.2	524.4	35.4	41.5	145.7	3.9	18.4

从图7和表4可以看出,所有PI薄膜的储能模量(E')以及损耗模量(E'')在温度低于400℃时均维持在一定水平,温度超过400℃后,薄膜的 E' 与 E'' 值开始下降,同时在损耗因子曲线中开始出现吸收峰,其峰值温度定义为薄膜的 T_g 。PI薄膜的 T_g 值均超过了410℃,由低到高依次为PI-II_b(410.5℃)、PI-I_b(424.8℃)、PI-II_a(434.3℃)、PI-I_a(441.9℃)。所有PI薄膜的 T_g 值接近或达到商业化CPI薄膜C1334(T_g

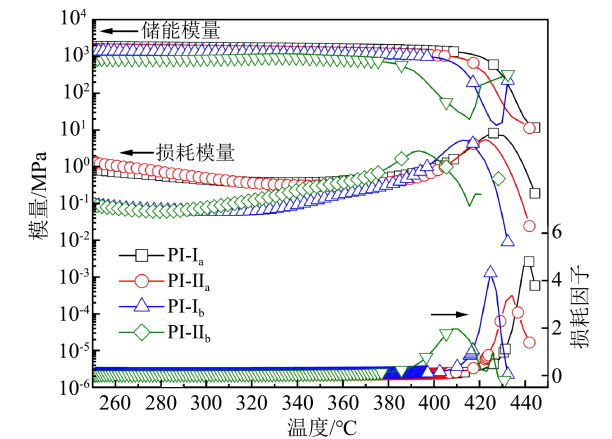


图7 PI薄膜的DMA曲线
Fig.7 DMA curves of PI films

为450℃)、C1424(T_g 为405℃)等的水平^[8]。这是因为一方面环己烷的刚性环结构直接“锚定”了主链的局部构象,使相邻基团,包括酰亚胺环、与二胺连接的基团等的相对运动大幅受限,导致整个分子链的柔性显著降低,链段需要更高的能量(温度)才能克服刚性阻碍发生运动。另一方面由表4中的数据

可以推断,对于同一种二酐单体而言,基于 MFDA 的 PI 薄膜显示出优于 DMBZ 基薄膜的耐热性能。这主要是由于 MFDA 分子结构中的茚取代基具有刚性三芳环结构,以及较高的平面性和共轭性,在高温时可以有效抑制 PI 链段的自由运动;同时 MFDA 分子结构中氨基邻位的甲基取代基限制了分子链段在高温时的自由运动,因此也在一定程度上提升了 PI 薄膜的 T_g 值,这与文献[29]报道的现象类似。此外,对于同一种二胺单体,基于 ccHPMDA 的 PI 薄膜表现出优于 ctHPMDA 基薄膜的耐热性能,这主要是由于 ctHPMDA 的扭曲结构降低了 PI 分子链的紧密堆砌,从而使得其链段在高温下易发生自由运动。

进一步采用 TGA 手段考察了 PI 薄膜的热分解行为,结果如图 8 所示。从图 8 和表 4 可以看出,测试温度升高到 450°C 之前,PI 薄膜均较好地保持了初始质量。温度超过 450°C 后,PI 薄膜开始发生分解。随着测试温度的进一步升高,PI 薄膜的热分解加剧,在微分热重(DTG)曲线上出现峰值,代表分解速率最快时对应的温度(T_{max})。PI 薄膜的 5% 热失重温度($T_{5\%}$)为 502.1~528.4°C, T_{max} 为 521.2~546.1°C。最终 PI 薄膜在 750°C 时的残留率(R)为 35%~36%。相比之下,基于 MFDA 的薄膜显示出了更高的热分解温度,这可能与其分子结构中更高的芳环含量有关。

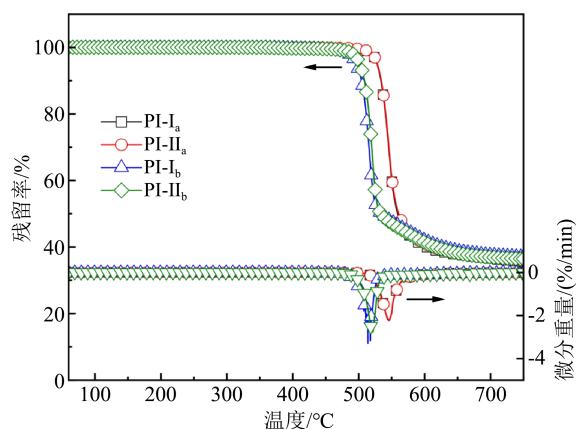


图8 PI薄膜的TGA与DTG曲线

Fig.8 TGA and DTG curves of PI films

采用 TMA 手段测试了 PI 薄膜的高温尺寸稳定性,结果如图 9 所示。从图 9 可以看出,随着测试温度的升高,PI 薄膜表现出先膨胀后收缩,然后再膨胀的行为。这种现象对于 T_g 较高的 PI 薄膜较为常见^[30]。因为制膜温度($\leq 280^\circ\text{C}$)远低于薄膜的 T_g 值,

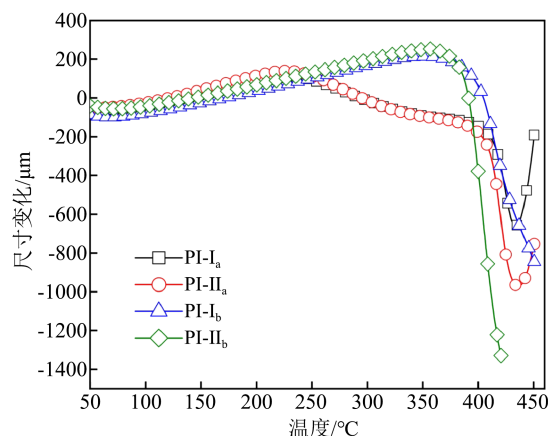


图9 PI薄膜的TMA曲线

Fig.9 TMA curves of PI films

所以在温度超过 PI 薄膜的制膜温度时,薄膜内部可能会进一步发生分子链的重排。当温度接近薄膜的 T_g 值时,薄膜内部的残余应力有可能释放,表现为薄膜尺寸的收缩。当薄膜内部的应力释放完全后,随着温度的进一步升高,薄膜表现为正常的膨胀现象。可以预测,若 PI 薄膜的制膜温度达到或超过其 T_g 值,则 TMA 测试中仅会出现单一的膨胀现象。从表 4 可以看出,PI 薄膜在 50~200°C 的线性膨胀系数(CTE)从小到大依次为 PI-I_b ($39.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)、PI-II_b ($41.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)、PI-I_a ($43.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)、PI-II_a ($47.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$),均低于商业化 CPI 薄膜 C1424 的 CTE ($56.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$),但与商业化 CPI 薄膜 C1334 的 CTE ($16.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 相比仍有一定差距^[8]。基于 ccHPMDA 的 PI 薄膜较 ctHPMDA 基薄膜表现出更低的 CTE 值,即更优的高温尺寸稳定性,这同样与 ctHPMDA 的扭曲分子链结构有关。二胺方面,虽然 MFDA 基薄膜(PI-I_a、PI-II_a)显示出高于 DMBZ 基薄膜(PI-I_b、PI-II_b)的 T_g 值,但其 CTE 值也高于后者。这主要是因为 MFDA 基薄膜 T_g 的提升在一定程度上得益于氨基邻位甲基取代基的空间位阻效应,但这种结构特征对于降低薄膜的 CTE 方面影响较小。同时 MFDA 基薄膜分子结构中庞大的茚取代基在一定程度上增加了薄膜的 CTE 值。

2.4 力学性能

从表 4 可以看出,MFDA 基薄膜表现出一定的脆性, E_b 值仅为 1.7%~2.3%。茚基 PI 薄膜的脆性特性在文献中已有所报道,茚基较高的刚性和高平面度虽然可显著提升 PI 薄膜的 T_g ,但同时也可能导致薄膜的力学性能发生劣化。相比之下,DMBZ 基 PI 薄膜表现出较好的柔韧性,其中 PI-II_b 薄膜的 T_g 、 T_M 、

E_b 值分别为 145.7 MPa、3.9 GPa 和 18.4%，表现出了良好的力学性能，这对于其实际应用是十分有利的。

3 结论

针对先进光电领域的快速发展对于兼具优良光学透明性、耐热稳定性（高 T_g 、低 CTE）以及环境友好性的聚合物光学薄膜的迫切需求，本文设计并制备了一系列无氟半脂环型 PI 薄膜。通过测试所制备 PI 薄膜的结构及其与性能的关系，得到如下结论：

（1）六元环己烷型二酐单体（ccHPMDA 与 cTHPMDA）可赋予 PI 薄膜优良的溶液可加工特性、光学透明性和高 T_g 特征。

（2）基于脂环二酐与 MFDA 二胺的 PI 薄膜具有超过 430℃ 的 T_g 值和良好的光学透明性，但薄膜力学性能较差；基于脂环二酐与 DMBZ 二胺的 PI 薄膜具有超过 410℃ 的 T_g 值和良好的光学透明性，同时还表现出良好的力学性能。

（3）PI-II_b 薄膜具有最优的综合性能，其中 T_g 为 410.5℃， T_{450} 为 86.8%，CTE 为 $41.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ， T_s 为 145.7 MPa， T_M 为 3.9 GPa， E_b 为 18.4%，在未来先进光电领域具有较好的应用前景。

参考文献 References

- [1] ZHANG H, CHEN L L, XIN H S, et al. Performance regulation and application evaluation of colorless polyimide for flexible displays[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2025, 17(11): 17358-17367.
- [2] GAO Y Y, PENG W F, WEI J A, et al. Synthesis of high-performance colorless polyimides with asymmetric diamine: application in flexible electronic devices[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(36): 48005-48015.
- [3] OZAWA H, ISHIGURO E, KYOTA Y, et al. Colorless polyimides derived from an alicyclic tetracarboxylic dianhydride, CpODA[J]. Polymers, 2021, 13(16): 2824.
- [4] LI D D, WANG C Y, YAN X Y, et al. Heat-resistant colorless polyimides from benzimidazole diamines: synthesis and properties[J]. Polymer, 2022, 254: 125078.
- [5] CHANG T C, TSAO Y C, CHEN P H, et al. Flexible low-temperature polycrystalline silicon thin-film transistors[J]. Materials Today Advances, 2020, 5: 100040.
- [6] JEON C H, KWON K J, HONG S K, et al. Study on residual image in low-temperature poly-Si oxide TFT-based OLED display in polyimide substrate[J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 2022, 69(9): 4958-4961.
- [7] GAO X Y, LIN L, LIU Y C, et al. LTPS TFT process on polyimide substrate for flexible AMOLED[J]. Journal of Display Technology, 2015, 11(8): 666-669.
- [8] BU L, CARBAJAL L, CHANG M, et al. Advanced materials for flexible displays[J]. SID International Symposium Digest Technical Papers, 2019, 50(1): 727-730.
- [9] ABUNADA Z, ALAZAIZA M Y D, BASHIR J K. An overview of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the environment: source, fate, risk and regulations[J]. Water, 2020, 12(12): 3590.
- [10] ZHANG Z, SARKAR D, BISWAS J K, et al. Biodegradation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): a review[J]. Biore-source Technology, 2022, 344: 126223.
- [11] PANIERI E, BARALIC K, DJUKIC-COSIC D, et al. PFAS molecules: a major concern for the human health and the environment[J]. Toxics, 2022, 10(2): 44.
- [12] BRUNN H, ARNOLD G, KORNER W, et al. PFAS: forever chemicals-persistent, bioaccumulative and mobile. reviewing the status and the need for their phase out and remediation of contaminated sites[J]. Environmental Sciences Europe, 2023, 35(1): 1-50.
- [13] 李端怡, 任茜, 何志斌, 等. PFAS 限制令背景下无氟聚酰亚胺的研究与开发进展[J]. 精细与专用化学品, 2024, 32(6): 11-22, 30.
- [13] LI D Y, REN X, HE Z B, et al. Progress on the research and development of fluorine-free polyimides under the circumstance of PFAS control act[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2024, 32(6): 11-22, 30.
- [14] FANG Y Z, HE X J, KANG J C, et al. Colorless transparent and thermally stable terphenyl polyimides with various small side groups for substrate application[J]. European Polymer Journal, 2024, 202: 112640.
- [15] LIU J H, LI C Y, HE Y W, et al. Efficient and low-carbon synthesis of colorless transparent polyimides[J]. Green Chemistry, 2025, 27: 9787-9797.
- [16] KIM H, KIM Y, LEE J, et al. Highly tough, colorless, transparent polyamide-imide films from one reaction vessel without purification[J]. Macromolecular Research, 2023, 31: 213-222.
- [17] ZUO H T, GAN F, DONG J, et al. Highly transparent and colorless polyimide film with low dielectric constant by introducing meta-substituted structure and trifluoromethyl groups[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2021, 39: 455-464.
- [18] SHI Y, HU J Z, LI X M, et al. High comprehensive properties of colorless transparent polyimide films derived from fluorine-containing and ether-containing dianhydride[J]. RSC Advances, 2024, 14: 32613-32623.
- [19] LI L R, JIANG W D, YANG X Z, et al. From molecular design to practical applications: strategies for enhancing the optical and thermal performance of polyimide films[J]. Polymers, 2024, 16(16): 2315.
- [20] 郭远征. 透明 PI 浆料显示应用与发展趋势[C]//2024 高性能聚酰亚胺技术和产业应用研讨会. 嘉兴, 2024.
- [20] GUO Y Z. Display application and developing trends for transparent PI varnishes[C]//2024 High-Performance Polyimide Tech-

- nology and Industrial Application Symposium. Jiaying, 2024.
- [21] 任茜, 王学伟, 耿欣心, 等. 基于氢化均酐的浅色 PI 模压片制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2022, 50(8): 7-16.
REN X, WANG X W, ZHI X X, et al. Preparation and properties of light-colored PI molding sheets based on hydrogenated pyromellitic anhydrides[J]. Engineering Plastics Applications, 2022, 50(8): 7-16.
- [22] 王振中, 何志斌, 任茜, 等. 基于氧杂蒽含氟二酐单体的聚酰亚胺薄膜的制备与性能研究[J]. 绝缘材料, 2024, 57(10): 42-52.
WANG Zhenzhong, HE Zhibin, REN Xi, et al. Study on preparation and properties of polyimide films based on xanthene-based and fluoro-containing dianhydride monomer[J]. Insulating Materials, 2024, 57(10): 42-52.
- [23] 张之魁, 王睿轩, 安静娴, 等. 有机可溶型含氟聚酰亚胺薄膜的制备与性能[J]. 绝缘材料, 2026, 59(1): 20-28.
ZHANG Zhikui, WANG Ruixuan, AN Jingxian, et al. Preparation and properties of organo-soluble and fluoro-containing polyesterimides films[J]. Insulating Materials, 2026, 59(1): 20-28.
- [24] LI D Y, HE Z B, SONG Z Y, et al. Fabrication of colorless and transparent semi-alicyclic and fluoro-containing polyimide films from environmentally friend solvent of γ -valerolactone[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2025, 36(7): e70274.
- [25] HAN S J, QI Y X, REN X, et al. Semi-alicyclic thermoplastic polyimide matrixes based on hydrogenated pyromellitic dianhydride and asymmetrical 3,4'-oxydianiline with good thermal stability and improved optical transparency[J]. Journal of Composite Science, 2024, 8(10): 436.
- [26] REN X, HE Z B, WANG Z Z, et al. Design, synthesis and properties of semi-alicyclic colorless and transparent polyimide films with high glass transition temperatures and low retardation for potential applications in flexible electronics[J]. Polymers, 2023, 15(6): 3408.
- [27] FURUTANI H, TSUJI H, SOGABE K. Synthesis and properties of polyester imides based on 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane dibenzoate-3,3',4,4'-tetracarboxylic acid dianhydride[J]. Polymer Journal, 2017, 49: 587-591.
- [28] TERRAZA C A, LIU J G, NAKAMURA Y, et al. Synthesis and properties of highly refractive polyimides derived from fluorene-bridged sulfur-containing dianhydrides and diamines[J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2008, 46(4): 1510-1520.
- [29] SULUB-SULUB R, LORÍA-BASTARRACHEA M I, SANTIAGO-GARCÍA J L, et al. Synthesis and characterization of new polyimides from diphenylpyrene dianhydride and ortho methyl substituted diamines[J]. RSC Advances, 2018, 8: 31881-31888.
- [30] ANDO S, TERUI Y, AIKI Y, et al. Synthesis and properties of fully aromatic non-fluorinated polyimides exhibiting high transparency and low thermal expansion[J]. Journal of Photopolymers Science and Technology, 2005, 18(2): 333-336.

收稿日期: 2025-08-19; 修回日期: 2025-12-01。

作者简介:

何志斌(1978-), 男(汉族), 湖南娄底人, 工程师, 博士生, 主要从事高性能聚酰亚胺薄膜的研究;

通信作者: 于海峰(1975-), 男(汉族), 河北秦皇岛人, 教授, 主要从事高性能高分子材料的基础与应用研究。