

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.08.013

同步双轴拉伸温度对柔性聚酰亚胺薄膜性能的影响

李玉轩¹,王昕熠¹,翟燕^{1,2}

(1. 中北大学材料科学与工程学院,太原 030051; 2. 太原工业学院材料工程系,太原 030008)

摘要: 针对传统聚酰亚胺(PI)热亚胺化法因高温产生的分子链滑移、高能耗高、易引发副反应的问题,采用六氟异丙基邻苯二甲酸酐(6FDA)和 2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基苯基醚(6FODA)为反应单体,通过“化学亚胺化-同步双轴拉伸”复合工艺制备无色透明聚酰亚胺(PI)薄膜。首先在聚酰胺酸(PAA)前驱体溶液中引入乙酸酐/吡啶催化体系进行化学亚胺化处理,进而通过涂膜法制得 PI 薄膜,在固定拉伸倍率的情况下改变拉伸温度对 PI 薄膜进行同步双轴拉伸,最终高温去除溶剂,成功制得具有优异光学透明性的 PI 薄膜。对制得的 PI 薄膜进行结构表征和性能测试,结果表明,用于制备 6FDA-6FODA 型 PI 薄膜的“化学亚胺化-同步双轴拉伸”复合工艺实现了“分子结构精准化学调控”与“宏观性能定向物理优化”的跨尺度协同效应。该复合工艺有效解决了单一技术在 PI 透明性保持、力学均衡性、加工效率方面存在的固有缺陷。在固定倍率下,通过高温同步双轴拉伸,分子链沿平面双向高度取向,形成了致密的有序结构。当拉伸温度为 260 °C 时制备的 PI 薄膜性能最佳,透过率达 90.52%,黄度指数低至 3.9,同时具有优异的力学性能,拉伸强度为 126.13 MPa,拉伸弹性模量为 2.15 GPa,并具有良好的热稳定性。

关键词: 聚酰亚胺;化学亚胺化;同步双轴拉伸;柔性;有序程度;透过率

中图分类号: TQ324.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)08-0099-08

Effects of synchronous biaxial stretching temperature on properties of flexible polyimide films

LI Yuxuan¹, WANG Xinyi¹, ZHAI Yan^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. Department of Materials Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China)

Abstract : To address the issues of molecular chain slippage, high energy consumption, and side reactions caused by high temperatures in traditional thermal imidization methods of polyimide (PI), colorless and transparent PI films were prepared by chemical imidization-synchronous biaxial stretching composite process using hexafluoroisopropylphthalic anhydride (6FDA) and 2, 2'-bis (trifluoromethyl)-4, 4'-diaminophenyl ether (6FODA) as monomers. Initially, chemical imidization was performed on the polyamic acid (PAA) precursor solution using an acetic anhydride/pyridine catalytic system. Under fixed stretch ratio, synchronous biaxial stretching was conducted at varying temperatures followed by solvent removal at high-temperature, successfully producing the PI film with outstanding optical transparency. The prepared PI films were characterized and tested. Test results demonstrate that the chemical imidization-synchronous biaxial stretching composite process for preparing 6FDA-6FODA PI film achieves cross-scale synergistic effects through precise chemical regulation of molecular structure and directional physical optimization of macroscopic properties. This composite process effectively resolves inherent defects of single techniques in transparency retention, mechanical balance, and processing efficiency of PI. Under the constant stretching ratio, high-temperature synchronous biaxial stretching facilitates the high-degree orientation of molecular chains along both in-plane directions, leading to the formation of the dense and ordered structural framework. The optimal PI film prepared at 260 °C exhibits superior performance as follows: transmittance is 90.52%, low yellowness index is 3.9, tensile strength is 126.13 MPa, and elastic modulus is 2.152 GPa.

Keywords : polyimide ; chemical imidization ; synchronous biaxial stretching ; flexibility ; degree of order ; transmittance

基金项目: 山西省基础研究计划项目(202203021211211), 国家级大学生创新创业训练项目(20241248)

通信作者: 翟燕, 博士, 教授, 主要研究方向为耐热性高分子材料和聚合物改性

收稿日期: 2025-05-27

引用格式: 李玉轩,王昕熠,翟燕. 同步双轴拉伸温度对柔性聚酰亚胺薄膜性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(8):99-106.

LI Yuxuan, WANG Xinyi, ZHAI Yan. Effect of synchronous biaxial stretching temperature on properties of flexible polyimide films[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(8):99-106.

聚酰亚胺(PI)因其优良的耐高温性能、优良的力学性能和较好的介电性能而被广泛用于航空航天隔热系统、微电子封装材料和精密仪器高温元件等高端科技领域^[1-6]。然而,大多数传统PI分子主链中存在共轭型苯环-酰亚胺环刚性结构^[7]或大体积侧基^[8],该结构的存在致使材料内部产生强烈的电子极化效应^[9],分子链紧密堆积^[10],不仅降低了溶解加工性能,还引发严重的光吸收现象,使薄膜呈现深黄色至棕褐色外观。这种光学缺陷极大地限制了PI在柔性显示基板、光波导器件及透明电子封装等光电集成领域的应用。因此,通过分子结构设计打破电子共轭体系、调控分子链堆砌方式,开发兼具高透过率和力学性能优异的无色透明PI^[11],已成为当前高性能聚合物功能化研究的核心课题之一。

引入含氟单体是提升PI透明性的有效方式之一^[12]。因为氟原子的原子半径小、电负性高,引入PI分子结构后,可削弱分子链之间的作用力,降低分子的堆砌密度,抑制分子内或分子间电荷转移,从而提高材料透明性^[13]。六氟异丙基邻苯二甲酸酐(6FDA)作为含氟二酐单体,其氟原子可破坏分子链规整性,降低结晶度,赋予材料优异的耐候性和低介电常数;2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基苯基醚(6FODA)作为含氟二胺单体,其含有的三氟甲基与醚键结构能增加分子链柔性,进一步削弱分子间作用,可以有效提高PI薄膜的透明性。

与传统的热亚胺化法相比,化学亚胺化法具有以下优点:较低的反应温度,可防止PI分子链出现氧化、降解等副反应,防止因分子结构变化而引入生色基团,保持PI无色透明;还能通过精准控制催化剂和脱水剂的用量,从而精准调控亚胺化程度,减少薄膜内应力和光学缺陷,提升透明度与光学性能。该法适用于溶液加工,便于制备大面积、连续的PI薄膜,提高生产效率和产品质量,且在亚胺化过程中可以引入无机填料或改性剂,从而优化薄膜的性能^[14]。

同步双轴拉伸工艺^[15]通过分子取向调控、应力均匀化及加工效率优化,系统性解决了PI薄膜力学、光学与热学性能的协同提升问题。该工艺尤其适配无色透明PI在高端光学器件、柔性电子领域的应用需求,其核心价值在于平衡了材料高性能与工业化生产之间的可行性,成为当前制备具有高附加值PI薄膜的关键技术路径^[16]。

笔者提出化学亚胺化与同步双轴拉伸的复合工艺,实现“分子结构化学调控”与“宏观性能物理优化”的跨尺度协同效应。该工艺突破了单一技术在透明性、力学均衡性及加工效率上的瓶颈,具有以下三大优势:在无色透明层面,低温亚胺化抑制生色基团的生成,同步拉伸优化分子的排列性,实现透光率与雾度的协同提升;性能提升层面,突破单轴拉伸的局限性,通过双轴方向协同增强材料的强度、韧性及热稳定性;工艺集成方面,采用低温亚胺化既能降低成本还可以减少污染,满足柔性电子与光学器件的规模化制造需求。

该技术路径为无色透明PI薄膜在柔性显示基板、5G高频高速电路及航空航天透明部件等领域的应用提供了支撑^[16]。其核心优势在于通过工艺耦合实现材料性能、加工效率与功能拓展的系统性突破,是一种高性能PI薄膜制备技术的前沿发展方向。

1 实验部分

1.1 主要原材料

6FDA:纯度99.92%,天津众泰材料科技有限公司;

6FODA:纯度99.5%,天津众泰材料科技有限公司;

N-甲基吡咯烷酮(NMP):分析纯,河南迈奇化学股份有限公司;

乙酸酐:纯度≥98.5%,分析纯,成都市科龙化工试剂厂;

超干吡啶:纯度≥99.5%,北京伊诺凯科技有限公司。

1.2 主要仪器与设备

电动搅拌器:ZLD-300,上海羌强实业发展有限公司;

电子天平:AR1140,上海杰力仪器有限公司;

电热鼓风干燥箱:DHG-9030A,上海一恒科学仪器有限公司;

乌氏黏度计:IVS800,杭州中旺科技有限公司;

真空干燥箱:DZF6020,上海博讯实业有限公司医疗设备厂;

自动涂膜机:BEVS1811,广州市盛华实业有限公司;

马弗炉:SLQ1100-40,上海升利测试仪器有限公司;

动态热机械分析(DMA)仪:Q800,美国TA公司;

热重(TG)分析仪:Q5000,美国TA公司;

万能拉力试验机:GOTECH AI-7000M,高铁检测仪器(东莞)有限公司;

紫外-可见分光光度计:U-3900,天美仪拓实验室设备(上海)有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:TENSOR27,德国布鲁克公司;

X射线衍射(XRD)仪:TD-3700,丹东通达仪器有限公司。

1.3 PI薄膜的制备

依据二酐与二胺单体物质的量比1:1准确称取6FDA和6FODA,在氮气氛围及冰水浴冷却条件下,将其溶解于NMP中,配制成固体质量分数为20%的混合溶液。经过10 h持续搅拌,生成均质的聚酰胺酸(PAA)前驱体溶液。随后,向该体系中引入物质的量与二胺理论氨基量相等的催化剂和脱水剂,在50 °C恒温环境下反应8 h,制得无色透明的PI溶液。PI溶液的特性黏数(η)为1.8 dL/g (30 °C, NMP溶剂),经化学亚胺化后PI的数均分子量(M_n)约为85 000。采用刮涂工艺,将所得溶液均匀涂覆于玻璃基板表面,并置于真空度为 10^{-4} Pa、温度为80 °C的真空干燥箱内干燥4 h,最终得到未拉伸的PI薄膜。PI的制备流程及反应过程和化学结构如图1所示。

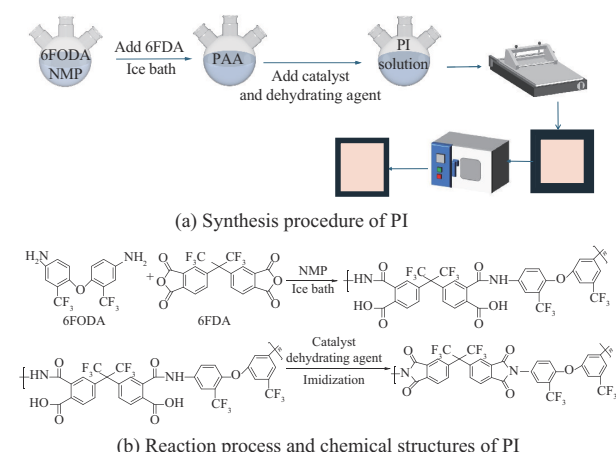


图1 PI的合成方法及反应过程和化学结构

Fig. 1 Synthesis procedure, reaction process and chemical structures of PI

1.4 PI薄膜的同步双向拉伸

分别选定1.1:1.1,1.2:1.2,1.3:1.3为拉伸倍率,在室温下进行拉伸。对薄膜进行双轴拉伸,测得不

同拉伸倍率下制备的PI薄膜力学性能如图2所示。从图2可以看出,在1.1:1.1的拉伸倍率下PI薄膜的力学性能最优,因此使用双轴拉伸机在拉伸倍率固定为1.1:1.1、拉伸速率为10 mm/s时,改变拉伸温度,进行同步双轴拉伸,制得在不同拉伸温度下的PI薄膜。具体参数见表1。

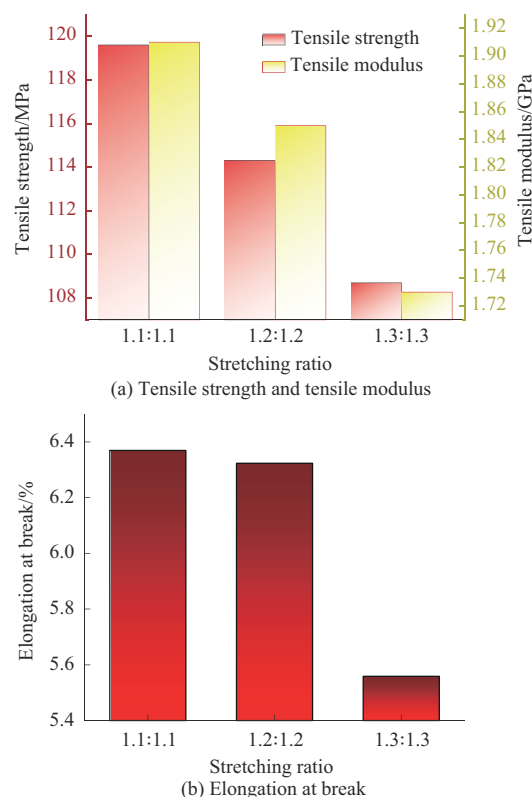


图2 PI薄膜在不同拉伸倍率下得到的力学性能

Fig. 2 Mechanical properties of PI films at different stretching ratio

表1 同步双轴拉伸工艺的参数

Tab. 1 Parameters of synchronous biaxial stretching process

Samples	Stretching temperature/°C	Pre-stretch heat preservation/min	Stretching ratio	Stretching rate/(mm·s ⁻¹)
PI-0		0	0	0
PI-220	220	5	1.1:1.1	10
PI-240	240	5	1.1:1.1	10
PI-260	260	5	1.1:1.1	10
PI-280	280	5	1.1:1.1	10
PI-300	300	5	1.1:1.1	10

将得到的PI薄膜分别在其对应的拉伸温度下进行高温固定,去除多余溶剂。得到的薄膜厚度为(75±2) μm。

1.5 测试与表征

(1)特性黏度测试:用乌氏黏度计测定PAA溶液的相对黏度,通过公式(1)计算特性黏度。

$$[\eta] = \frac{\sqrt{1 + 1.4\eta_{sp}} - 1}{0.7c} \quad (1)$$

式中: η_{sp} 为增比黏度; $[\eta]$ 为特性黏度,单位dL/g; c 为溶液浓度,单位g/dL。

(2)使用FTIR仪对PI薄膜的化学结构进行表征。

(3)XRD分析:用XRD表征PI薄膜的有序程度,测试范围 $5^{\circ}\sim 55^{\circ}$ 。

(4)DMA分析:用DMA仪对PI薄膜的玻璃化转变温度(T_g)进行测试,氮气气氛,升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,频率为1 Hz,温度范围为 $100\sim 380^{\circ}\text{C}$ 。

(5)热稳定性测试:用TG分析仪对PI薄膜热分解温度进行测试,氮气气氛,升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,温度范围为 $25\sim 800^{\circ}\text{C}$ 。

(6)紫外-可见光谱测试:用紫外-可见分光光度计对PI薄膜进行测试,扫描范围为 $200\sim 800\text{ nm}$,记录在 500 nm 处的透过率,并求得黄度指数(YI)。

(7)力学性能测试:用万能拉力试验机,按GB/T 1040.3-2018测试PI薄膜的拉伸性能,将PI薄膜裁成 $1\text{ cm}\times 5\text{ cm}$ 的长方形标准样条,用测厚仪测量薄膜厚度,拉伸速度为 $5\text{ mm}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 拉伸温度对PI薄膜结构和聚集态结构的影响

不同拉伸温度下PI薄膜的FTIR谱图如图3所示。所有测试样品均来自同一批次化学亚胺化制备的PI溶液,确保分子结构一致性。从图3观察到的四个位置的特征峰,分别为 $719, 1\ 376, 1\ 725, 1\ 786\text{ cm}^{-1}$ 。分别对应酰亚胺环中C=O弯曲振动、C—N伸缩振动、C=O双键的对称伸缩振动和C=O不对称伸缩振动的特征频率。此外, $1\ 665\text{ cm}^{-1}$ 处未出现羧基(—COOH)中C=O的吸收峰,证明了PI的完全亚胺化。 $1\ 489\text{ cm}^{-1}$ 处对应苯环骨架的弯曲振动, $1\ 136\text{ cm}^{-1}$ 处则对应6FODA中醚键(C—O—C)的特征峰, $1\ 051\text{ cm}^{-1}$ 处对应C—F的伸缩振动。

随着拉伸温度的升高,PI薄膜在 $1\ 786\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 725\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰强度呈逐渐增强的趋势,表明拉伸过程中酰亚胺环的取向度提高,分子链沿拉伸方向的排列更加有序。然而,当拉伸温度达到 300°C 时,吸收峰的强度有所下降。这是因为拉伸温度的升高,增强了分子链的运动能力,但这主要体现在分子链无规运动的加剧,而非沿拉伸方向有序排列,导致尽管施加拉伸应力,分子链取向效果

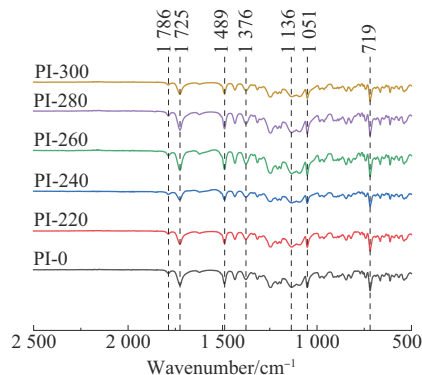


图3 不同拉伸温度下PI薄膜的FTIR谱图

Fig. 3 FTIR spectra of PI films at different stretching temperatures

仍因热运动干扰而减弱。

位于 $1\ 376\text{ cm}^{-1}$ 处的C—N伸缩振动峰,其强度同样随着拉伸温度的升高而增强,进一步验证了PI分子链沿拉伸方向取向度增加的结论。此外,在 $1\ 051\text{ cm}^{-1}$ 处的C—F伸缩振动峰随着拉伸温度的升高,该峰的强度呈现增强趋势,说明含氟基团也逐渐沿拉伸方向发生取向。位于 $1\ 489\text{ cm}^{-1}$ 处的苯环骨架振动峰和 719 cm^{-1} 处的酰亚胺环弯曲振动峰的变化趋势与酰亚胺环的特征峰相似,表明拉伸过程对整个PI分子的取向产生了影响。

FTIR图中 $1\ 786\text{ cm}^{-1}$ (C=O不对称振动)与 $1\ 376\text{ cm}^{-1}$ (C—N伸缩)峰强的相对变化,反映了拉伸温度对酰亚胺环取向度的定向调控,而非化学结构差异。

不同拉伸温度下PI薄膜的XRD谱图如图4所示。由图4可见,当拉伸温度从 220°C 升至 280°C 时,PI薄膜的衍射峰强度呈上升趋势,且峰形变窄。这表明在此温度区间内拉伸,能够有效地促进PI分子链的运动与取向,进而提升分子结构的有序性。随着拉伸温度升高,分子链的运动能力进一步增强,能够更有效地克服分子间阻力,沿拉伸方向进行有序排列。这种有序排列的增强加剧了分子间相互作用,进而导致衍射峰强度增加且峰形变窄,

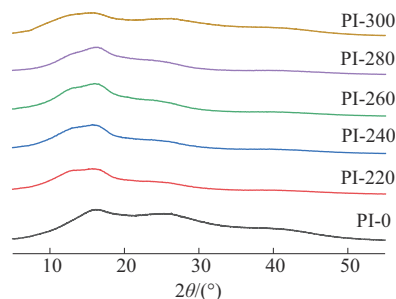


图4 不同拉伸温度下PI薄膜的XRD图

Fig. 4 XRD patterns of PI films at different stretching temperatures

表明分子结构有序程度提升。当拉伸温度进一步升至 300 °C 时,衍射峰强度出现小幅度下降。这表明过高温度下 PI 分子链热运动显著增强,致使分子链的取向排列难以稳定维持,进而破坏了分子结构的有序性。同时,高温可能诱发 PI 的热降解反应。在高温条件下,PI 分子链中的酰亚胺环 C—N 键或 C—O 键等化学键因吸收能量而断裂,生成自由基或低分子量降解产物。这些产物不仅干扰分子链的有序排列,还可能在材料内部形成缺陷或孔洞,削弱分子间相互作用及整体结构规整性。因此,300 °C 时 PI 分子链有序度降低,导致衍射峰强度减弱。

图 5 为经不同拉伸温度拉伸后得到的 PI 薄膜聚集态模拟图。由图 5 可见,拉伸温度在 220~280 °C 时,拉伸过程优化了 PI 分子链的规整性和空间排列,显著提升了材料的有序程度;而当温度升高至 300 °C,PI 薄膜的有序程度下降,与在 300 °C 下拉伸后酰亚胺的特征峰峰强降低相符合。说明在一定温度范围内拉伸可以有效地提高分子链的取向性和有序程度。

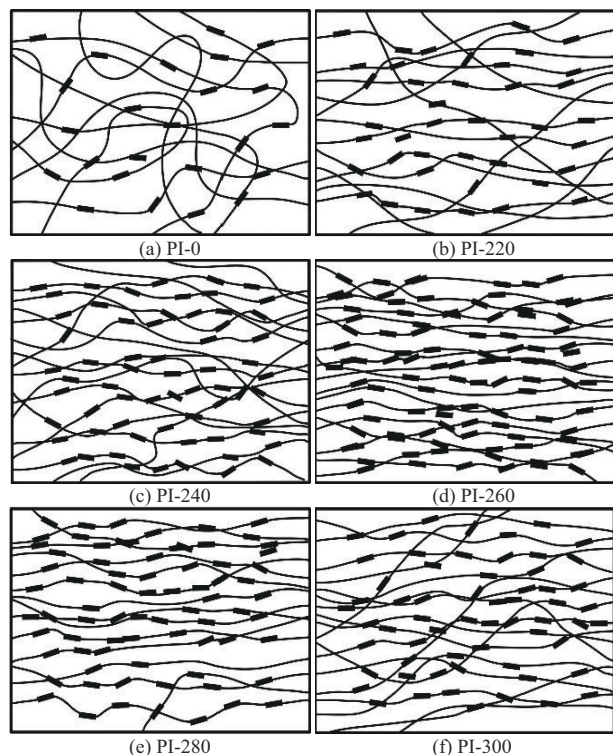


图 5 经不同拉伸温度拉伸后 PI 薄膜的聚集态模拟图

Fig. 5 Simulated phase state diagram of stretching PI film at different stretching temperatures

2.2 拉伸温度对 PI 薄膜力学性能的影响

图 6 为不同拉伸温度下制备的 PI 薄膜的力学性能。从图 6 可以看出,随着拉伸温度的升高,PI

薄膜的拉伸强度、拉伸弹性模量和断裂伸长率总体呈上升趋势。然而,当拉伸温度超过 260 °C 后,薄膜的力学性能出现小幅度下降。这是因为在拉伸温度逐渐升高的过程中,分子链的运动能力显著增强,分子链在拉伸过程中更易于发生取向和排列,从而在拉伸后的 PI 薄膜中形成更有序分子链排列结构。这种结构上的有序性,使得 PI 薄膜在拉伸强度、断裂伸长率和拉伸弹性模量等方面均表现出优异的性能。其中,当拉伸温度为 260 °C 时,PI 薄膜的力学性能最佳,拉伸强度为 126.13 MPa,相较于未拉伸薄膜提高了 31.66%;断裂伸长率为 7.523%,相较于未拉伸薄膜提高了 35.79%;拉伸弹性模量为 2.15 GPa,相较于未拉伸薄膜提高了 56.93%。

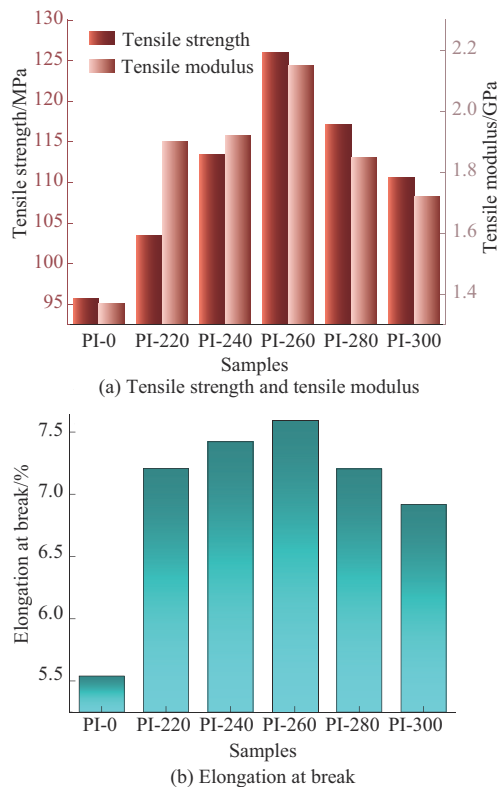


图 6 PI 薄膜在不同拉伸温度下的力学性能

Fig. 6 Mechanical properties of PI films at different stretching temperatures

在 260 °C 时,PI 薄膜处于高弹态,分子链活性适中,拉伸过程中分子链能有效沿拉伸方向排列,形成高度取向的有序结构。这种取向显著提升了材料的拉伸强度和拉伸弹性模量。当温度超过 260 °C 后,分子链活性过强,导致取向结构松弛或无法稳定保持,力学性能下降。

2.3 拉伸温度对PI薄膜热学性能的影响

图7为不同拉伸温度下PI薄膜的DMA曲线。由图7可见,未经过处理的PI薄膜的 T_g 为279.57 °C,随着拉伸温度的升高,拉伸后PI薄膜的 T_g 分别为290.23, 294.18, 295.56, 297.26, 295.82 °C。相较于未拉伸PI薄膜,拉伸后的PI薄膜 T_g 均有不同程度的提高。这是由于双轴拉伸促使分子链沿平面方向排列,形成有序的取向结构。这种取向结构限制了链段的自由运动,从而导致 T_g 的升高。当拉伸温度接近初始 T_g 时,分子链的活动能力增强,链段能够更自由地进行重排和取向。此时,分子链间的相互作用力得到加强,进一步提升了材料的刚性和热稳定性,从而显著提高 T_g 。

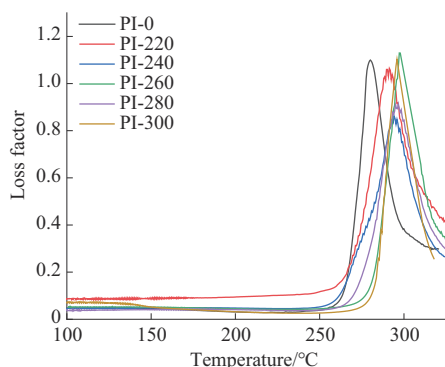


图7 不同拉伸温度下PI薄膜的DMA曲线

Fig. 7 DMA curves of PI films at different stretching temperatures

然而,若拉伸温度过高,分子链会发生部分松弛,导致取向结构的保留程度降低,从而减弱 T_g 的提升效果。此外,同步双轴拉伸在二维方向上的均匀取向可以进一步减少材料内部的自由体积,增加链段运动的阻力。适度的高温有助于促进分子链的重排,进一步减小自由体积,从而有效提升 T_g 。相反,温度过低时,拉伸可能导致局部应力集中和非均匀致密化,不利于材料性能的提升。

在拉伸过程中,分子链的紧密排列减少了材料内部的空隙,提高了结构密度。这使得链段运动需要更高的温度才能被触发,从而进一步提高了材料的耐热性。在低温拉伸条件下,聚合物分子链主要发生取向行为,此时链段运动受到较大限制,导致 T_g 出现小幅度上升。随着拉伸温度的逐步升高,分子链的活动能力逐渐增强,链段能够更自由地进行重排与取向。在这种情况下,分子链间的相互作用力增强,进而提升了材料的刚性和耐热性,最终导致 T_g 显著提高。

图8为在不同拉伸温度下制得的PI薄膜的TG

曲线,表2为不同拉伸温度下PI薄膜的热性能数据。由图8和表2可见,所有样品的TG曲线均显示出明显的降解趋势。PI-0在较低的温度即开始失重,随着温度的升高,各样品的分解温度均有所提高,当拉伸温度达到260 °C时,样品的初始分解温度达到峰值,这意味着此时的PI薄膜具备最佳的热稳定性。然而,当拉伸温度进一步提高时,部分酰亚胺键出现断裂现象,这会对热稳定性产生一定的负面影响。值得指出的是,由取向作用引发的结构规整性增强效应,在一定程度上削弱了上述因温度升高而导致的结构变化所产生的不利影响,从而使薄膜的热稳定性在整体上维持在一个相对稳定的水平。

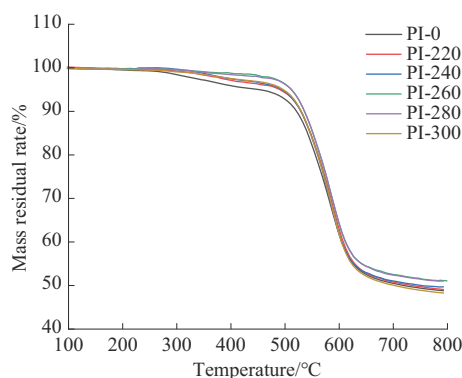


图8 PI薄膜在不同拉伸温度下的TG曲线

Fig. 8 TG curves of PI films at different stretching temperatures

表2 不同拉伸温度下PI薄膜的热性能数据

Tab. 2 Thermal properties data of PI films at different stretching temperatures

Samples	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_g/^{\circ}\text{C}$	Carbon residue rate at 800 °C/%
PI-0	453.31	518.21	279.57	48.81
PI-220	488.72	531.57	290.23	49.10
PI-240	489.38	532.62	294.18	49.71
PI-260	510.99	538.95	297.26	51.13
PI-280	509.83	539.83	295.84	51.04
PI-300	496.56	533.09	295.56	48.27

Notes: $T_{5\%}$ is temperature at 5% weight loss; $T_{10\%}$ is temperature at 10% weight loss; T_g is glass transition temperature.

结合图3和图4,经FTIR分析可知,当拉伸温度不高于260 °C时,亚胺键C—N—C的伸缩振动峰以及羰基C=O峰的强度呈现出显著的增强趋势,这一现象从分子层面印证了在此温度条件下,分子链的取向程度有所增强。然而,一旦拉伸温度超过260 °C, C—N—C和C=O峰的强度则出现减弱的情况,与此同时,谱图上还新出现了诸如CO₂, H₂O等小分子挥发物的吸收峰,这表明在高温作用下,

分子链的断裂现象以及材料的热降解过程均呈现出加剧的趋势^[7];由XRD分析可知,在PI-260样品的图谱中可观察到尖锐且强度最高的有序峰,这一特征反映了在该拉伸温度下,分子链的排列达到了高度有序的状态。但是,当拉伸温度超过260℃之后,有序峰的峰宽有所增加且峰强度出现下降,这表明在高温环境下,分子链的运动会变得更加剧烈,进而导致原本有序的结构遭到破坏。综合上述分析可知,在260℃这一特定温度,PI薄膜的取向度攀升至峰值,与此同时,其化学稳定性和热稳定性均达到最佳状态。

拉伸过程通过促进PI分子链的取向,提高了化学亚胺化聚酰亚胺(CPI)分子链的有序排列。这种结构上的优化增强了链间相互作用,从而提升了CPI的热稳定性和 T_g ,进一步优化了其热学性能。

2.4 拉伸温度对PI薄膜光学性能的影响

图9为在不同拉伸温度下制备的PI薄膜的紫外-可见光谱图。表3为不同拉伸温度下制备的PI薄膜的光学性能。结合图9和表3可以看到经过双轴拉伸后的PI薄膜在500 nm下的透过率、黄度指数和雾度均优于未拉伸的薄膜。

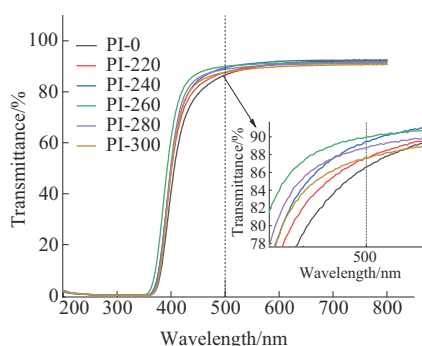


图9 PI薄膜在不同拉伸温度下的紫外-可见光谱图

Fig. 9 UV - visible spectra of PI films at different stretching temperatures

表3 不同拉伸温度下PI薄膜的光学性能数据

Tab. 3 Optical properties data of PI films at different stretching temperatures

Samples	$T_{500}/\%$	YI	Haze value/%
PI-0	86.71	10.2	8.5
PI-220	88.08	9.8	7.4
PI-240	88.77	6.6	6.1
PI-260	90.52	3.9	3.9
PI-280	89.32	4.5	4.5
PI-300	88.38	6.4	5.2

Notes: T_{500} is transmittance at 500 nm; YI represents final yellowness index.

从图9可以看出,经过拉伸后的PI薄膜的透过率随拉伸温度的升高呈现先升后降的趋势,黄度指数随拉伸温度的升高呈现先降后升的趋势,在260℃时,光学性能达到最佳。1.1倍的拉伸倍率属于轻度拉伸,主要用于消除初始加工过程中的残余应力或轻微调整链段取向,对薄膜厚度的均匀性和表面平整度有一定优化作用。在同步双轴拉伸过程中,拉伸温度对分子链的流动性起到关键作用。拉伸温度的升高,赋予了分子链更强的运动能力,使其在拉伸的作用下更容易形成有序的结构,这种有序结构很大程度地降低薄膜内部的微观结构起伏(如密度和分子链取向导致的结构差异),而这些起伏正是导致光散射的主要原因,因而光散射现象得以减弱。

然而,当拉伸温度超过临界值时,薄膜的透过率呈现出下降趋势。这主要是由于高温条件下分子链取向程度的显著增强,使得PI中的共轭结构变得更加紧密,导致吸收峰强度相应增加,从而使得薄膜在特定波长范围内的透过率降低。此外,当拉伸温度超过临界值后,材料与外界环境的接触和相互作用加剧,引发一系列复杂的化学反应。这些化学反应会导致黄度指数回升现象的出现,这是因为分子链结构在高温下发生改变,产生活性基团,而这些活性基团的进一步反应会导致材料颜色发生变化,最终使得薄膜的黄度指数增加。

同步双轴拉伸在260℃下显著降低雾度(从8.5%下降到3.9%),因分子链双向取向减少了微米级聚集态缺陷,削弱光散射。透光率提升3.81%与雾度降低的协同性,源于材料本征吸收和散射损耗的共同作用

PI因其分子结构中富含芳香族和共轭结构,通常在紫外区表现出强吸收特性,导致透光率较低。在高温拉伸过程中,分子链取向得以增强,共轭结构进一步紧密化,使得吸收峰强度相应增加,最终导致薄膜在500 nm处的透过率降低。然而,在可见光至红外区域,高温拉伸后的薄膜由于分子链的高度取向,有效减少了内部散射现象,进而降低了光程损耗,使得透过率显著提高。这一现象表明,PI薄膜在不同波长区域的透过率变化受到分子链取向和共轭结构紧密程度的综合影响。在1.1倍拉伸,温度260℃时,薄膜的分子链取向和共轭结构达

到平衡,此时透过率最佳,黄度指数最低,雾度最低。

3 结论

(1)固定拉伸倍率为1.1:1.1,采用不同拉伸温度对6FDA-6FODA型PI薄膜进行同步双轴拉伸,PI薄膜分子链沿平面双向高度取向,形成致密且各向同性降低的有序结构。

(2)PI分子中的三氟甲基基团与醚键结构协同作用,既赋予分子链适当的柔性,又有效削弱了分子链间的相互作用力。这种独特的分子设计对提升PI材料的透明性及加工性能具有促进作用。

(3)同步双轴拉伸工艺促使分子链排列更加均匀,优化了薄膜的均一性。同时,该工艺使薄膜在光学性能与力学性能方面表现出色,展现出更优的综合性能。

(4)在1.1倍的低倍率双向拉伸下,拉伸温度260℃时制备的PI薄膜呈现出最优综合性能:500nm处可见光透过率高达90.52%,黄度指数显著降低至3.9;力学性能方面,拉伸强度达到126.13MPa,拉伸弹性模量提升至2.15GPa;同时薄膜维持优异的热稳定性。该工艺参数组合有效实现了PI薄膜光学性能与力学性能的协同提升。

参考文献

- [1] PARISER R. Polyimides: Versatile specialty polymers[J]. *Polymer Journal*, 1987, 19(1):127-133.
- [2] MA C, KUMAGAI S, SATO M, et al. Investigating the degradation and products of thermo-oxidation of polyimide-based engineering plastics[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2024, 181. DOI:10.1016/j.jaap.2024.106575.
- [3] CHEN H Y, JIANG W J, SHI K Q, et al. Treating waste with waste: Efficient separation of Ni(II) from wastewater by a waste-derived polyimide foam with rationally designed structure[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 344. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.127261.
- [4] ZHANG Y F, DAI S Q, YIN Z Y, et al. Integration fabrication of polyimide composite films for aerospace applications[J]. *Smart-Mat*, 2024, 5(3). DOI:10.1002/smm2.1225.
- [5] 尤铭,吴涛,孙安宁,等.含氟共聚联苯结构对聚酰亚胺薄膜性能的影响[J]. *辽宁化工*, 2024, 53(12):1 811-1 814. YOU Ming, WU Tao, SUN Anning, et al. Effect of fluorine-containing copolybiphenyl structure on properties of polyimide film [J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2024, 53(12):1 811-1 814.
- [6] 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.
- [7] LONG Y B, CHEN K J, LI C Y, et al. Molecular design strategy for through-space charge transfer blue polyimides with rigid non-conjugated backbone and the role of alicyclic imide linker[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 471. DOI: 10.1016/j.cej.2023.144759.
- [8] 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 Zhongxu, WEI Jia, YU Yanlei. Recent progress in colorless and transparent polyimide with high thermal stability[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2020, 33(4):320-332.
- [9] LI T, SUN Y, DAI H Y, et al. Preparation and characterization of low- κ polyhedral oligomeric silsesquioxane/polyimide hybrid films [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 278. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2022.125716.
- [10] ZHANG C G, HE X J, LU Q H. Polyimide films with ultralow dielectric loss for 5G applications: Influence and mechanism of ester groups in molecular chains[J]. *European Polymer Journal*, 2023, 200. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2023.112544.
- [11] ZOU B Y, QIU L H, LEI H Y, et al. Fluorinated colorless polyimides with high heat-resistance and low birefringence[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2023, 41(10):1 599-1 608.
- [12] 公聪聪,贾杰,李铭新,等.含氟聚酰亚胺材料的应用及研究进展[J]. *工程塑料应用*, 2025, 53(3):186-190. GONG Congcong, JIA Jie, LI Mingxin, et al. Applications and research progress of fluorinated polyimide materials[J]. *Engineering Plastics Application*, 2025, 53(3):186-190.
- [13] 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(44):32 613-32 623.
- [14] WANG Z H, CHEN X, YANG H X, et al. The in-plane orientation and thermal mechanical properties of the chemically imidized polyimide films[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2019, 37(3):268-278.
- [15] TAKASHIGE M, KANAI T. Physical properties of biaxially oriented PA6 film for simultaneous stretching and sequential processing[J]. *Journal of Polymer Engineering*, 2011, 31(1):29-35.
- [16] CHANG J H. Equibiaxially stretchable colorless and transparent polyimides for flexible display substrates[J]. *Reviews on Advanced Materials Science*, 2020, 59(1):1-9.
- [17] GUAN T T, WANG X H, ZHAO X, et al. Reversibly cross-linking polyimide and cyclophosphazene toward closed-loop recyclable plastics with high mechanical strength, excellent flame retardancy, and chemical resistance[J]. *CCS Chemistry*, 2024, 6(4):976-987.