

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.10.015

亚胺化程度与拉伸温度协同作用对聚酰亚胺薄膜结构与性能的影响

李玉轩^{1,2}, 王昕熠^{1,2}, 翟燕^{1,2}, 李歆¹, 杨凯¹, 胥昕宇¹, 王思雨¹, 陈玉峰¹, 杨震武¹, 赵悦彤¹

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

摘要: 采用乙酸酐/吡啶催化体系, 通过改变体系添加量, 制备了不同化学亚胺化程度的聚酰胺酸-酰亚胺(PA-I)薄膜, 然后在不同温度下进行单轴拉伸, 再经热亚胺化制得聚酰亚胺(PI)薄膜。系统探究了亚胺化程度与拉伸温度协同作用对PI薄膜聚集态结构和力学性能、热性能及光学性能的影响。结果表明, 亚胺化程度主导分子链刚柔性, 而拉伸温度是决定分子取向的关键参数, 二者存在显著协同效应。在中等亚胺化程度(约60%)下, 分子链刚柔平衡, 结合最佳拉伸温度(260 °C)能实现PI薄膜最高的分子有序程度和最优的力学性能。薄膜的热稳定性受亚胺化程度影响较小, 完全亚胺化形成的致密网络有效抵消了拉伸潜在的热劣化效应。拉伸导致分子取向排列, 增加了光散射, 使薄膜的可见光透过率略有下降且黄色指数上升, 但亚胺化程度约为60%的样品综合光学性能最佳。综上, 约60%亚胺化程度结合260 °C拉伸温度是实现PI薄膜高有序程度、优异力学性能与良好光学特性平衡的最优工艺组合, 为高性能PI薄膜的精密制造提供了理论依据和工艺优化路径。

关键词: 亚胺化程度; 单轴拉伸; 拉伸温度; 有序程度; 力学性能; 透过率

中图分类号: TQ324.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)10-0116-08

Influences of synergism between imidization degree and stretching temperature on structure and properties of polyimide films

LI Yuxuan^{1,2}, WANG Xinyi^{1,2}, ZHAI Yan^{1,2}, LI Xin¹, YANG Kai¹, XU Xinyu¹, WANG Siyu¹, CHEN Yufeng¹,YANG Zhenwu¹, ZHAO Yuetong¹

(1. Department of Materials Engineering, Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China;

2. School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract : Using acetic anhydride/pyridine catalytic system, polyamide acid imide (PA-I) films with different chemical imidization degrees were prepared by varying the additives of the system, then, the uniaxial stretching was carried out at different temperatures, and the polyimide (PI) films were prepared by thermal imidization. The influences of synergism between imidization degree and stretching temperature on the aggregation structure, mechanical properties, thermal properties, and optical properties of PI films were systematically investigated. The results demonstrate that imidization degree governs molecular chain rigidity-flexibility, while stretching temperature is a critical parameter that determines molecular orientation, revealing significant synergism between the two parameters. At a moderate imidization degree (about 60%), molecular chains achieve optimal rigidity-flexibility balance, combined with the optimal stretching temperature (260 °C), the highest molecular order degree and best mechanical properties of PI films can be obtained. The thermal stability of PI films are minimally affected by imidization degree, the dense network formed by complete imination effectively counteracts the potential thermal deterioration effect of stretching. Stretching-induced molecular orientation increases light scattering, slightly reducing visible-light transmittance and increasing yellowness index. Nevertheless, the sample

基金项目: 山西省基础研究计划项目(202203021211211), 校级大学生创新创业训练项目(TITDC2025161)

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: 2025-07-18

引用格式: 李玉轩, 王昕熠, 翟燕, 等. 亚胺化程度与拉伸温度协同作用对聚酰亚胺薄膜结构与性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(10): 116-123.

LI Yuxuan, WANG Xinyi, ZHAI Yan, et al. Influences of synergism between imidization degree and stretching temperature on structure and properties of polyimide films[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(10): 116-123.

with about 60% imidization degree exhibits the best overall optical performances. In conclusion, the combination of about 60% imidization degree coupled with 260 °C stretching temperature represents the optimal process to achieve a balance of high molecular order degree, superior mechanical properties, and favorable optical characteristics of PI films. This provides theoretical foundation and process optimization route for precision manufacturing of high-performance PI films.

Keywords : imidization degree ; uniaxial stretching ; stretching temperature ; order degree ; mechanical property ; transmittance

聚酰亚胺(PI)薄膜因具有优异的力学性能、热稳定性和化学稳定性,在航空航天、微电子和柔性显示等领域具有广泛的应用前景^[1-4]。然而,其性能高度依赖于分子链的聚集态结构,而聚集态结构的形成又受到制备工艺参数的显著影响。在众多工艺参数中,亚胺化程度和拉伸温度作为调控分子链刚柔性和取向排列的关键因素^[5],其协同作用对PI薄膜的最终性能具有决定性意义。

亚胺化程度直接影响聚合物分子链的刚性^[6],进而影响薄膜在拉伸过程中的取向能力和结构稳定性。随着亚胺化程度的提高,分子链中刚性酰亚胺环结构含量增加,分子链的刚性增强,此时需要更高的拉伸温度以提供足够的热激活能,促进分子链的取向和排列^[7]。然而,过高的亚胺化程度可能导致分子链运动能力受限,在拉伸过程中难以进一步优化结构,从而影响薄膜的综合性能。因此,探索亚胺化程度与拉伸温度的协同作用机制,对于优化PI薄膜的聚集态结构和性能具有重要意义。

尽管已有大量研究分别探讨了亚胺化程度对PI薄膜热性能的影响,以及拉伸温度对薄膜力学性能的影响,但这两大关键工艺参数之间并非互相孤立,而是存在深刻的协同作用关系。一方面,亚胺化程度决定了分子链的刚性、分子间作用力以及薄膜在拉伸温度下的模量和黏弹性行为,这将直接影响分子链在拉伸应力下的可取向能力^[1]和弛豫行为^[5];另一方面,拉伸过施加的能量和应力场,可能反过来影响尚未完全固化的反应动力学和最终亚胺化程度。这种复杂的相互作用最终决定了薄膜的化学结构完整性、分子链取向度^[8]、缺陷分布以及由此产生的综合性能^[9]。

本研究是在笔者课题组前期对PI前驱体化学亚胺化行为研究基础上的深化^[7]。前期工作主要聚焦于化学亚胺化程度对未拉伸PI薄膜性能的影响,基于此,本研究旨在系统性地探究亚胺化程度与拉伸温度的协同作用对PI薄膜关键性能的影响规律。通过精确控制前驱体溶液的化学组成、亚胺化工艺条件以制备不同亚胺化程度的中间体薄膜,即聚酰

胺酸-酰亚胺(PA-I)薄膜,并在不同温度下对PA-I进行单轴拉伸处理,最终经过热亚胺化制备一系列具有不同化学/结构特征的PI薄膜样品。重点揭示亚胺化程度与拉伸温度之间的交互作用对PI分子链取向效率、结晶行为、残余应力分布,以及薄膜最终综合性能的影响。本研究为高性能PI薄膜的精密制造提供了理论依据和工艺优化路径。

1 实验部分

1.1 主要原料

六氟异丙基邻苯二甲酸酐(6FDA):纯度99.92%,天津众泰材料科技有限公司;

2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯(TFMB):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,新迈奇材料股份有限公司;

乙酸酐: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,上海美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;

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;

高温型简易薄膜拉伸仪:H-MTDI-01,广州市普同实验分析仪器有限公司;

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;

广角X射线衍射(XRD)仪: TD-3700, 丹东通达仪器有限公司。

1.3 PA-I薄膜的制备

按照二酐与二胺单体物质的量比1:1的比例称量原料,在氮气保护及冰浴条件下溶于NMP中,配制固体质量分数为18%的混合体系,经10 h持续搅拌形成均相聚酰胺酸(PAA)前驱体溶液。随后向该前驱体溶液引入物质的量比为1:1的乙酸酐/吡啶催化体系,其添加量为二胺理论氨基物质的量的20%,40%,60%,80%,在50 °C下反应10 h,制得不同亚胺化程度的无色透明PA-I共聚溶液。将所得溶液采用刮涂法均匀涂覆于玻璃基板表面,置于真空度 10^{-4} Pa、温度80 °C的烘箱内干燥4 h,最终获得未拉伸的PA-I初始薄膜,其反应过程和化学结构如图1所示。上述不同催化体系添加量的PA-I薄膜分别记为PA-I-20,PA-I-40,PA-I-60,PA-I-80。

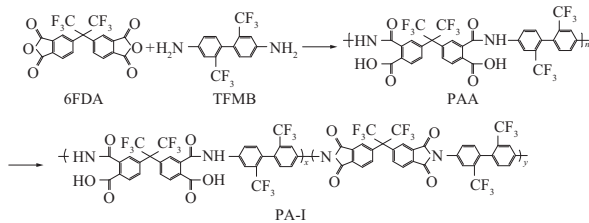


图1 PA-I的反应过程和化学结构^[7]

Fig. 1 Reaction process and chemical structures of PA-I^[7]

1.4 薄膜的单向拉伸

使用配备单轴拉伸夹具的简易拉伸机改变拉伸温度,拉伸前保温5 min,固定拉伸倍率为1.1,在10 mm/s的拉伸速率下进行单轴拉伸^[10],制得拉伸PA-I薄膜,将制得的薄膜采用梯度升温法置于马弗炉中加热至300 °C,加热2 h,至完全亚胺化得到最终PI薄膜。单轴拉伸的具体温度及最终PI薄膜代号(若未拉伸进行了热亚胺化,则后续在其代号加后缀Un进行区分)见表1,制得薄膜厚度为(50±2) μm。

表1 单轴拉伸温度及最终PI薄膜代号

Tab. 1 Uniaxial stretching temperatures and final PI film name

Samples	Stretching temperature/°C	Final film name
PA-I-20	220	PI-20
PA-I-40	240	PI-40
PA-I-60	260	PI-60
PA-I-80	280	PI-80

1.5 测试与表征

使用FTIR对PI薄膜的化学结构进行表征,扫描范围4 000~400 cm^{-1} ,分辨率4 cm^{-1} ,累计扫描32次。并利用公式(1)对薄膜亚胺化程度进行计算。

$$D_1 = \frac{\left(\frac{S_n}{S_m}\right)_t}{\left(\frac{S_n}{S_m}\right)_{t=300}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: D_1 为亚胺化程度; S 为吸收峰的面积,下标为波数; n 为C—N吸收峰(特征峰)对应波数; m 为苯环吸收峰(内标峰)对应波数; $(S_n/S_m)_t$ 为 t 时刻C—N吸收峰的强度与苯环吸收峰强度的面积比值; $(S_n/S_m)_{t=300}$ 为完全亚胺化时上述两吸收峰的面积比值,认为热亚胺化300 °C时酰亚胺化完全,即酰亚胺化程度为100%。

利用XRD仪对PI薄膜的聚集态结构进行表征,扫描范围5°~40°,步长0.02°,扫描速度5°/min。并利用拟合函数(如Voigt函数)对结晶峰和非结晶峰的峰强进行积分,然后使用公式(2)求得有序程度^[11-12]。

$$X = (U_0/I_0) \times (I_x/U_x) \quad (2)$$

式中: X 为有序程度; U_x 为待测样品的测试背景; I_x 为待测样品衍射峰的积分强度; U_0 为标准样品的测试背景; I_0 为标准样品衍射峰的积分强度。

使用TG分析仪对PI进行热性能测试,选择 N_2 氛围,流速为50 mL/min,测试温度为25~800 °C,升温速率为10 °C/min。

使用DMA仪在 N_2 氛围下对PI薄膜的玻璃化转变温度(T_g)进行测试,升温速率为10 °C/min,频率为1 Hz,温度范围为100~380 °C。

使用万能拉力试验机按照GB/T 1040.3-2006对PI薄膜进行力学性能测试,拉伸速度为5 mm/min。

利用紫外分光光度计对PI薄膜进行透过率测试,并通过公式(3)求得黄色指数的值。

$$I_Y = 100(C_x X - C_z Z)/Y \quad (3)$$

式中: I_Y 为黄色指数; X, Y, Z 为在标准C光源下用分光光度计测试的表示材料颜色的三刺激值; C_x, C_z 为系数,根据ASTM E313-15标准, C_x 为1.301 3, C_z 为1.149 8。

2 结果与讨论

2.1 亚胺化程度和拉伸温度对PI薄膜化学结构和聚集态结构的影响

图2为不同亚胺化程度的PA-I薄膜拉伸后及完全亚胺化PI薄膜的FTIR谱图。PI薄膜(即最终热亚

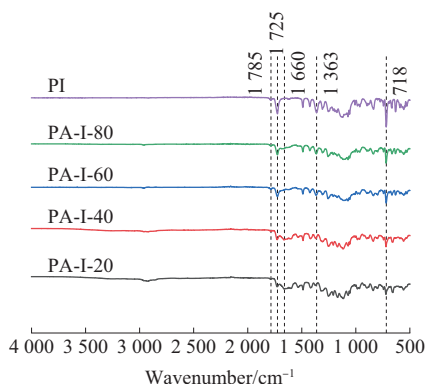


图2 不同亚胺化程度的PA-I薄膜及完全亚胺化PI薄膜的FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectra of PA-I films with different imidization degrees and PI films with complete imidization

胺化后的样品)完全亚胺化,即亚胺化程度达到100%,其特征峰中酰胺酸信号消失,仅保留酰亚胺特征峰。对于PA-I薄膜,1660 cm⁻¹处的特征吸收峰归属于酰胺酸结构中的羰基伸缩振动(C=O, CONH),1550 cm⁻¹处的峰则源于酰胺酸中N—H的弯曲振动。同时,1785 cm⁻¹(C=O不对称伸缩振动)和1725 cm⁻¹(C=O对称伸缩振动)处的特征峰为酰亚胺环中羰基的典型吸收峰;1363 cm⁻¹(C—N伸缩振动)及718 cm⁻¹(酰亚胺环变形振动)处的吸收峰进一步证实了酰亚胺结构的形成。随着亚胺化程度提高,分子链中刚性酰亚胺环结构比例增加,表现为1660 cm⁻¹处酰胺酸羰基特征峰强度持续减弱,而上述酰亚胺特征峰(1785,1725,1363,718 cm⁻¹)强度则相应增强。在热亚胺化反应完全后,酰胺酸特征峰(1660 cm⁻¹和1550 cm⁻¹)消失,同时718 cm⁻¹处酰亚胺环变形振动峰的强度达到最大。通过公式(1)计算所得拉伸前后的PA-I薄膜亚胺化程度列于表2。通过表2可以看出,拉伸处理后的PA-I薄膜的亚胺化程度均有所提高。这主要归因于拉伸过程中温度升高与分子结构特性的协同作用:①温度效应,高温增强了分子链的热运动能力,缩短了分子链的弛豫时间,从而提高了链段的运动性;②—CF₃基团效应,体系中存在的—CF₃基团增大了分子自由体积,削弱了分子间作用力,有利于链段在外力作用下发生取向;③取向促进亚胺化,在高温

表2 拉伸前后PA-I薄膜的亚胺化程度

Items	PA-I-20	PA-I-40	PA-I-60	PA-I-80
Imidization degree before stretching/%	17.2	42.3	62.9	81.4
Imidization degree after stretching/%	26.6	48.3	70.9	89.2

拉伸条件下,链段运动能力的增强促进了分子形成更为规整的取向结构,这种取向结构有效降低了酰亚胺环闭环反应的空间位阻效应,进而促进了亚胺化反应的进行。

图3为由不同亚胺化程度PA-I薄膜制备的最终PI薄膜的XRD谱图。根据图3计算PI薄膜的有序程度,并将数值列于表3。由表3看出,相对于拉伸前的薄膜,拉伸后的薄膜有序程度均得到提高;随着亚胺化程度增加,拉伸后薄膜的有序程度先升高后有所降低,且相比未拉伸时的提升幅度也在减小。在较低的亚胺化阶段,分子链富含柔性酰胺酸结构,高链段活性使拉伸应力可高效诱导分子取向,显著提升有序性。中等亚胺化阶段形成刚柔协同微结构:残余柔性赋予链段运动能力以持续优化取向,而刚性酰亚胺环则通过稳定骨架、抑制松弛滑移来巩固取向畴区,此时有序程度达到峰值。当亚胺化接近完全时,分子链刚性过强,链段弛豫能力因“刚性锁定”急剧下降,导致构象重排受阻,有序程度呈下降趋势。

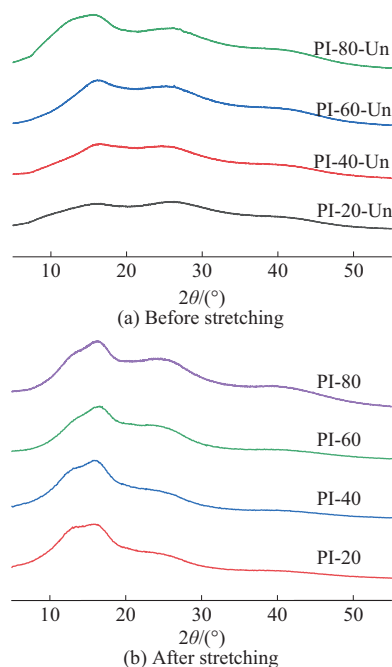


图3 由不同亚胺化程度PA-I薄膜拉伸前后制备的最终PI薄膜的XRD谱图

Fig. 3 XRD patterns of final PI films prepared by PA-I films with different imidization degrees before and after stretching

表3 由不同亚胺化程度PA-I薄膜拉伸前后制备的PI薄膜的有序程度
Tab. 3 Order degree of PI films prepared by PA-I film with different imidization degrees before and after stretching

Items	PI-20	PI-40	PI-60	PI-80
Order degree before stretching	2.67	2.75	3.08	3.25
Order degree after stretching	3.18	3.22	3.35	3.33

优化的刚柔平衡可提升取向效率,但过度亚胺化将引发分子链动力学迟滞:尽管初始有序程度较高,但链段运动能力丧失导致进一步取向的能垒显著增大,取向诱导效率骤降。最终表现为有序程度增幅衰减甚至局部下降,突显精确调控亚胺化程度对突破取向瓶颈的重要性。

上述结果表明,存在一个最佳的亚胺化程度窗口,在最佳亚胺化程度窗口内制备的薄膜可实现分子有序性最大化,XRD特征峰显著锐化证实薄膜的结晶规整性提升,超越该窗口后,尽管特征峰尖锐度仍缓升,但锐化速率明显衰减,表明有序程度增幅趋于饱和。此现象源于分子链刚柔演化:在合适的亚胺化程度下,分子链刚性适中或保留足够柔性,链段在外加拉伸应力下具备显著的构象调整能力,能够高效响应取向诱导,故有序性提升显著;过高的亚胺化程度导致分子链刚性过强,链段运动能力被严重抑制,虽然初始有序性较高,但分子链动力学响应迟滞,在后续拉伸过程中进行进一步有序化排列的能垒显著升高。因此,拉伸应力对有序程度的增量贡献减小。尽管如此,前期形成的较高基础有序性以及刚性结构对有序态的“锁定”效应,使得总体有序性在亚胺化达到饱和状态下仍能维持缓慢提升(拉伸前)或仅略有下降(拉伸后),而非绝对下降。

由此可见,在最佳拉伸温度(260 °C)下,拉伸工艺促进了分子链的定向排列和有序结构的形成,这非常有利于薄膜整体性能的优化。

2.2 PI薄膜的力学性能

图4为不同亚胺化程度PA-I薄膜未拉伸和拉伸后制备的最终PI薄膜力学性能。由2.1可知PA-I分子链在拉伸过程中发生取向和排列,形成了更加有序的结构。随着亚胺化程度的提高,薄膜的分子有序程度普遍增强。由图4可以发现,未拉伸薄膜的力学性能随亚胺化程度增加呈现单调递增的趋势,而拉伸后PI薄膜的力学性能与其亚胺化程度呈现非单调的变化趋势。随亚胺化程度提高,拉伸后薄膜的力学性能表现出先上升后下降的趋势。

在较低亚胺化程度(约20%和40%)阶段,分子链柔性较高。拉伸过程中,分子链具备良好的运动能力,能够有效地进行取向排列,形成更高层次的有序结构,从而显著提升薄膜力学性能。然而,此时分子链刚性结构单元不足,限制了力学性能的进一步提升^[13]。

在中等亚胺化程度(约60%)时,分子链的柔性

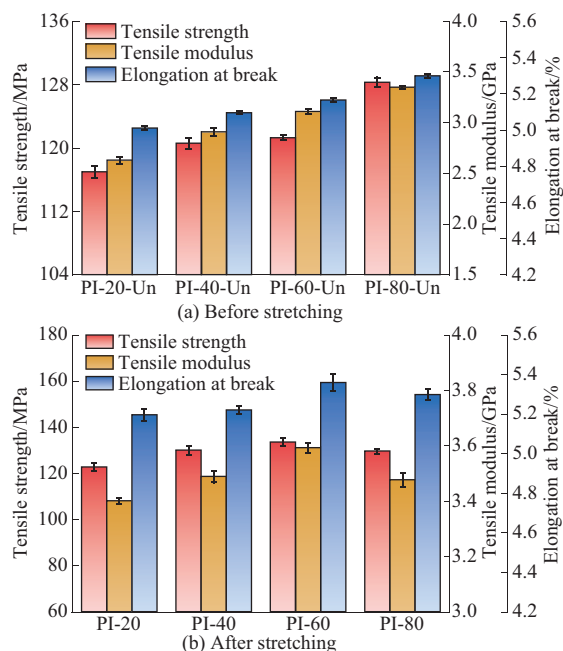


图4 由不同亚胺化程度PA-I薄膜拉伸前后制备的最终PI薄膜的力学性能

Fig. 4 Mechanical properties of final PI films prepared by PA-I films with different imidization degrees before and after stretching

与刚性达到相对平衡。这种平衡状态既保障了拉伸过程中分子链仍能进行有效的取向排列,优化有序结构,又提供了足够的骨架刚性以抵抗过度变形或断裂。因此,此阶段通常能获得最佳的分子有序性与力学性能组合。从图4b也可看出,此时的拉伸性能最优。

当亚胺化程度进一步提高(约80%),分子链刚性显著增大,初始有序性虽高,但分子链运动能力严重受限。在后续拉伸过程中,分子链难以进行有效的进一步取向和重排,导致有序结构的优化空间受限,力学性能反而呈现下降趋势。

亚胺化程度是调控PI薄膜微观结构与宏观力学性能的关键工艺参数。当前研究趋势强调对亚胺化过程的精确控制,以优化分子链的刚柔平衡。本研究发现,在适宜的拉伸温度下制备时,中等亚胺化程度(约60%)的PI薄膜往往能实现最优的综合力学性能,这与追求高性能PI薄膜材料的设计策略相吻合。

2.3 PI薄膜的热性能

图5为不同亚胺化程度PA-I薄膜未拉伸和拉伸后制备的最终PI薄膜的DMA曲线。根据图5得到PI薄膜的 T_g 见表4。通过与未拉伸PI薄膜热性能数据对比,可以看到经过拉伸后的薄膜的 T_g 都有不同程度的提升,但提升幅度随着亚胺化程度的增

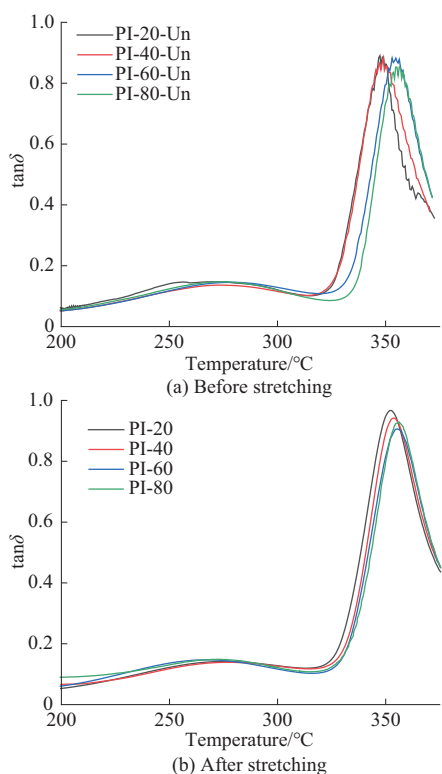


图5 由不同亚胺化程度PA-I薄膜拉伸前后制备的最终PI薄膜的DMA曲线

Fig. 5 DMA curves of final PI films prepared by PA-I films with different imidization degrees before and after stretching

表4 由不同亚胺化程度PA-I薄膜拉伸前后制备的最终PI薄膜的热性能数据

Tab. 4 Thermal property data of final PI films prepared by PA-I films with different imidization degrees before and after stretching

Samples	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{5\%}/^\circ\text{C}$	$T_{10\%}/^\circ\text{C}$	Carbon residue rate/%
PI-20-Un	347.36	534.83	555.99	53.85
PI-40-Un	348.89	534.83	556.53	53.50
PI-60-Un	354.68	533.49	554.65	53.21
PI-80-Un	356.32	535.25	552.52	53.15
PI-20	352.54	534.63	554.03	52.91
PI-40	353.69	533.51	554.41	54.31
PI-60	355.87	534.52	554.69	54.58
PI-80	356.37	534.97	553.90	53.04

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

大而逐渐减小,这是因为PA-I分子链固有的刚性骨架导致即使在高取向状态下,其链段运动能力的改善空间仍然有限。不同亚胺化程度下经拉伸制备的PI薄膜的 T_g 相差不大,均达到了350°C以上。随着亚胺化程度从约20%提高至约80%,薄膜的 T_g 呈现持续上升趋势。其中,在亚胺化程度约40%至约60%阶段, T_g 提升幅度较为显著;而当亚胺化程度进一步提高(约60%至约80%)时, T_g 仅出现小幅提升,增长趋势明显放缓。这一现象与链段弛豫能

力的变化密切相关:在中等亚胺化阶段(约60%),刚柔结构协同效应使薄膜达到最优有序性,表现为损耗因子($\tan\delta$)峰宽收窄至最小值(PI-60与PI-80样品的峰宽相近,且均小于PI-40样品)。然而,过度亚胺化(约80%)导致分子链刚性过强,链段运动受阻,可能引发局部应力集中,使得 T_g 的提升趋于饱和。这一现象表明,精确控制亚胺化程度以维持刚柔平衡是最大化提高PI薄膜性能的关键。

图6为不同亚胺化程度PA-I薄膜未拉伸和拉伸后制备的最终PI薄膜的TG曲线。从图6得到的PI薄膜质量损失5%时的温度($T_{5\%}$),质量损失10%时的温度($T_{10\%}$)以及800°C残炭率见表4。通过表4,可以看到所有PI薄膜的初始分解温度 $T_{5\%}$ 都达到533°C以上,都在550°C左右开始加速失重,且失重速率相近,800°C时残炭率均为50%以上,说明尽管亚胺化程度存在差异,但PI薄膜的热稳定性未表现出显著变化,亚胺化程度对最终PI薄膜的热稳定性影响较小。这是因为尽管单轴拉伸通常因引入应力集中与氧扩散通道而损害PI的热稳定性,但完全亚胺化形成的致密共价交联网络可有效抵消该负

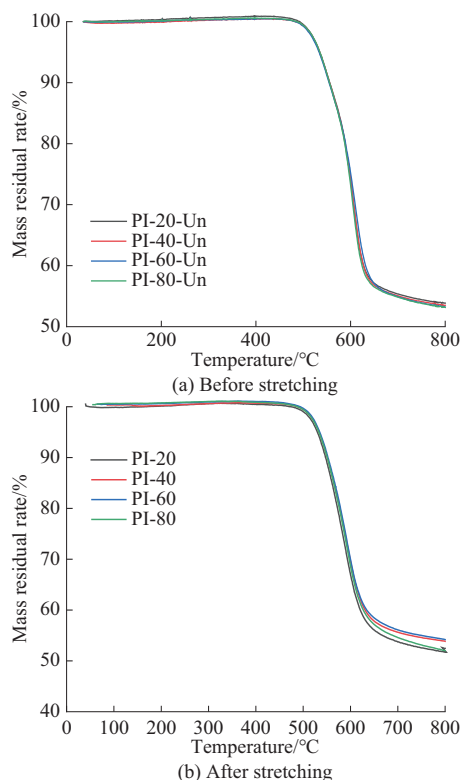


图6 由不同亚胺化程度PA-I薄膜拉伸前后制备的最终PI薄膜的TG曲线

Fig. 6 TG curves of final PI films prepared by PA-I films with different imidization degrees before and after stretching

面效应^[14]:一方面通过降低自由体积分数抑制氧化渗透,另一方面愈合局部取向缺陷。二者协同使拉伸薄膜样品的 T_{500} 和残炭率与未拉伸薄膜样品的差异未高于3%,此现象符合交联-取向动态平衡理论^[15]。

2.4 PI薄膜的光学性能

图7为不同亚胺化程度PA-I薄膜未拉伸和拉伸后制备的最终PI薄膜的透过率。表5记录了PI薄

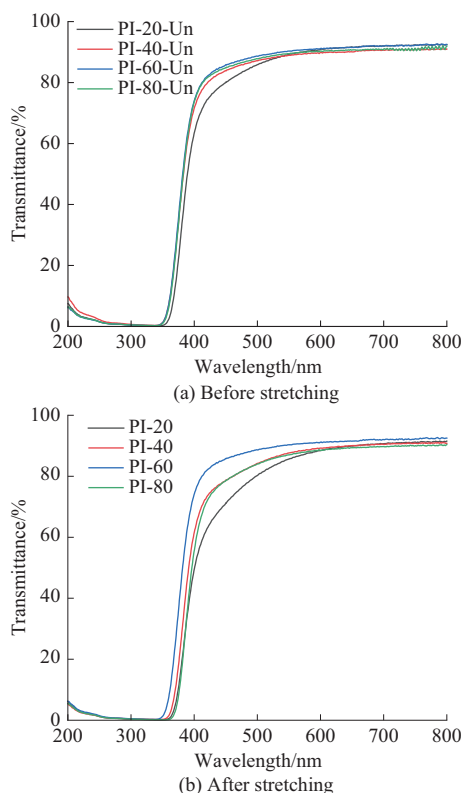


图7 由不同亚胺化程度PA-I薄膜拉伸前后制备的最终PI薄膜的透过率

Fig. 7 Transmittance of final PI films prepared by PA-I films with different imidization degrees before and after stretching

表5 由不同亚胺化程度PA-I薄膜拉伸前后制备的最终PI薄膜的光学性能

Tab. 5 Optical properties of final PI films prepared by PA-I films with different imidization degrees before and after stretching.

Samples	$T_{500}/\%$	YI
PI-20-Un	85.88	11.5
PI-40-Un	87.16	6.5
PI-60-Un	88.66	5.9
PI-80-Un	87.81	6.0
PI-20	80.26	19.0
PI-40	84.20	11.5
PI-60	84.53	10.2
PI-80	84.00	11.2

Notes: T_{500} is optical transmittance at wavelength of 500 nm; YI is yellowness index.

膜在波长 500 nm 处的光学透过率(T_{500})与黄色指数(YI)变化。由表5看出,经过拉伸的薄膜的透过率均有所下降,YI有所提高。拉伸处理诱导PI分子链沿应力方向定向排列,形成高度有序的取向结构。该取向行为引发显著的光学各向异性:一方面,分子链有序化增强了 π 共轭体系的电子跃迁偶极矩协同效应^[16],导致特定波长光的选择性吸收;另一方面,薄膜内部形成非均相微区,增加光的散射损耗。此外,高温拉伸工艺可能诱发酰亚胺环的氧化副反应,导致共轭发色团增多,宏观表现为薄膜的YI上升。此多重机制协同降低了紫外-可见光区的光透射性能。

实验结果表明,拉伸处理对薄膜在550~800 nm可见光区的透射率影响甚微,但二者曲线基本重合,证明了PI薄膜优异的可见光透明度得以保留。然而,在400 nm紫外区,未拉伸薄膜表现出高透过率(>80%),而拉伸后薄膜的透过率则呈现出略微降低的趋势。这一变化表明,拉伸工艺可能在一定程度上诱导了薄膜内部PI主链中共轭酰亚胺单元的分子取向重排。这种取向虽未在宏观上造成紫外屏蔽性能的巨变,但通过增强 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁的协同效应,为进一步提升其紫外吸收效率提供了潜在的分子结构基础。

对比拉伸后不同亚胺化程度样品时发现,亚胺化程度约为60%的薄膜表现出最优的光学透过性和最低的YI值,该样品在拉伸过程中形成了更为完善的分子取向结构。在热拉伸过程中,适中的亚胺化程度(约60%)能保证分子链的有效取向排列,从而在光学性能与结构稳定性之间达到最佳平衡。

3 结论

(1)亚胺化程度决定分子链刚柔性,而拉伸温度提供分子链取向所需能量。二者共同调控薄膜的聚集态结构:中等亚胺化程度(约60%)时,分子链刚柔平衡,在最佳拉伸温度(260 °C)下能实现高效取向(有序程度达3.35),显著提升力学性能(拉伸性能最优)。

(2)在力学性能方面,拉伸后的PI薄膜力学性能随亚胺化程度提高呈先升后降趋势,亚胺化程度约为60%的样品因刚柔协同作用最好,拉伸强度和断裂伸长率最高。相比未拉伸时,拉伸能进一步优化分子排列,提升性能。

(3)在热稳定性方面,亚胺化程度对热分解温度

和残炭率影响较小,完全亚胺化形成的致密网络抵消了拉伸可能引发的热稳定性下降。

(4)在光学性能方面,拉伸导致分子取向排列,增加光散射和紫外吸收,使可见光透过率下降,YI上升,但综合来看,亚胺化程度约为60%的样品光学性能最优。

(5)通过系统调控亚胺化程度与拉伸温度,成功实现了PI薄膜分子有序程度、力学性能与光学特性的协同优化。最优工艺组合(约60%亚胺化程度+260 °C拉伸温度)所制备的PI薄膜表现出高取向程度(有序程度3.35)、优异力学性能与良好的光学透明度,具备在高性能柔性电子、透明显示、航空航天等领域的广泛应用潜力:①可用于柔性显示与触控面板,薄膜的高透过率与低YI满足柔性OLED基板对光学性能的严苛要求,同时其优异的韧性可支持多次弯折;②可用于微电子封装与绝缘材料,高 T_g (>350 °C)与优异热稳定性($T_{5\%}>533$ °C)保障薄膜在高温环境下的尺寸稳定性和可靠性;③可用于航空航天轻量化材料,高比强度与高耐热性使其可作为轻质复合材料的基体或保护层。

参考文献

- [1] 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.
- [2] LAN Z X, LI C Y, YU Y L, et al. Colorless semi-alicyclic copolyimides with high thermal stability and solubility[J]. Polymers, 2019, 11(8). DOI:10.3390/polym11081319.
- [3] OU X H, CHEN S S, LU X M, et al. Enhancement of thermal conductivity and dimensional stability of polyimide/boron nitride films through mechanochemistry[J]. Composites Communications, 2021, 23. DOI:10.1016/j.coco.2020.100549.
- [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] JIANG T, HU W D, CUI J, et al. Insights into entropy change of β_2 relaxation in retraction of uniaxially stretched polyimide films[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2023, 224(21). DOI: 10.1002/macp.202300309.
- [6] JIA Y, ZHAI L, MO S, et al. Effect of low-temperature imidization on properties and aggregation structures of polyimide films with different rigidity[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2024, 42(8):1 134–1 146.
- [7] 王昕熠,李玉轩,翟燕,等.前驱体聚酰胺酸的化学亚胺化调控及其对聚酰亚胺薄膜性能的影响[J].塑料科技,2025,53(4):9–14. WANG Xinyi, LI Yuxuan, ZHAI Yan, et al. Chemical imidization control of precursor polyamic acid and its effect on properties of polyimide films[J]. Plastics Science and Technology, 2025, 53(4): 9–14.
- [8] LIN D L, JIANG M, QI S L, et al. Macromolecular structural evolution of polyimide chains during large-ratio uniaxial fiber orientation process revealed by molecular dynamics simulation[J]. Chemical Physics Letters, 2020, 756. DOI: 10.1016/j.cplett.2020.137847.
- [9] XU W H, MA X R, SU Y H, et al. Synthesis of highly transparent and thermally stable copolyimide with fluorine-containing dianhydride and alicyclic dianhydride[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(17). DOI:10.1002/app.48603.
- [10] LIN X T, LIU Y J, JIN R J, et al. Structure evolution and properties enhancement of polyamide-6/polyamide-1010 films under uniaxial and biaxial stretching[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140(32). DOI:10.1002/app.54253.
- [11] BREIBY D W, SAMUELSEN E J. Quantification of preferential orientation in conjugated polymers using X-ray diffraction[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2003, 41(20): 2 375–2 393.
- [12] RABIEJ M. Application of the particle swarm optimization method for the analysis of wide-angle X-ray diffraction curves of semicrystalline polymers[J]. Journal of Applied Crystallography, 2017, 50(1):221–230.
- [13] HUANG S, ZHANG Y, LAI X W, et al. A comprehensive study on the effect of molecular chain flexibility on the low-temperature curing ability of polyimides[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2024, 12(1):177–186.
- [14] 简绍菊. 交联/复合改性聚酰亚胺薄膜的制备及其性能表征[D]. 南昌:江西师范大学,2018. JIAN Shaoju. Preparation and characterization of crosslinking/compounding-modified polyimide films[D]. Nanchang: Jiangxi Normal University, 2018.
- [15] XIANG S P, ZHOU L, CHEN R Q, et al. Interlocked covalent adaptable networks and composites relying on parallel connection of aromatic disulfide and aromatic imine cross-links in epoxy[J]. Macromolecules, 2022, 55(23):10 276–10 284.
- [16] LIU D, YANG X, CHEN P Y, et al. Rational design of PDI-based linear conjugated polymers for highly effective and long-term photocatalytic oxygen evolution[J]. Advanced Materials, 2023, 35(25). DOI:10.1002/adma.202300655.