

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.01.005

# 柔性类交替共聚聚酰亚胺制备与性能

杨凯<sup>1</sup>, 李欣健<sup>1,2</sup>, 李歆<sup>1</sup>, 邱瑜<sup>1</sup>, 翟燕<sup>1</sup>

(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:**以 4,4'-(六氟异丙基)邻苯二甲酸酐(6FDA)、2,2'-(三氟甲基)二氨基联苯(TFMB)和 3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA)为原料,通过控制 TFMB 和 3,4'-ODA 的加入比例,采用化学亚胺化法合成了一系列类交替共聚聚酰亚胺(API),探讨了 3,4'-ODA 含量对 API 薄膜微观结构、光学特性、耐热性能及力学性能的影响,以进一步改善 6FDA/TFMB 型 API 薄膜的韧性和耐弯折性能。结果表明,随着 3,4'-ODA 含量的增多,API 薄膜分子链之间的距离减小,分子链的有序度和规整性提高,薄膜的透光性降低,韧性提高。同时,随着 3,4'-ODA 柔性结构比例的增加以及温度的升高,API 分子链在热的作用下更容易发生运动和分解,薄膜的耐热性能下降。二元酐单体物质的量一定,当二元胺 3,4'-ODA 与 TFMB 的物质的量比从 0:1 增加至 0.5:0.5 时,API 薄膜分子链之间的平均距离由 6.26 Å 减小至 5.63 Å,在波长 500 nm 时的透过率从 90.0% 降低至 86.6%,黄度指数由 3.7 升高至 8.5,薄膜的拉伸强度从 108 MPa 升高至 172 MPa,断裂伸长率由 4.60% 增加至 14.95%,拉伸弹性模量由 2.61 GPa 降低至 1.37 GPa。玻璃化转变温度由 365 °C 降低至 337 °C,起始分解温度由 541 °C 降低至 533 °C。

**关键词:**类交替共聚聚酰亚胺;化学亚胺化;微观结构;光学特性;韧性

**中图分类号:**TQ323.7 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2026)01-0037-07

## Synthesis and properties of flexible alternative-like copolyimides

YANG Kai<sup>1</sup>, LI Xinjian<sup>1,2</sup>, LI Xin<sup>1</sup>, QIU Yu<sup>1</sup>, ZHAI Yan<sup>1</sup>

(1. School 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:** A series of alternative-like copolyimide (API) were synthesized via chemical imidization using 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA), 2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine (TFMB), and 3,4'-oxydianiline (3,4'-ODA) as monomers, with the molar ratio of TFMB to 3,4'-ODA precisely controlled to enhance the toughness and bending resistance of 6FDA/TFMB-based polyimide films. The influences of 3,4'-ODA content on the microstructure, optical, thermal, and mechanical properties of API films were systematically investigated. The results indicate that increasing 3,4'-ODA content leads to a reduction in intermolecular chain spacing and an enhancement in chain ordering and regularity, resulting in a decrease in the light transmittance of the film and an improvement in film toughness. As the proportion of flexible 3,4'-ODA segment increases and temperature rises, the mobility and thermal susceptibility of API molecular chains are enhanced, leading to a decrease in the thermal stability of API films. With a fixed dianhydride monomer content, increasing molar ratio of 3,4'-ODA and TFMB from 0:1 to 0.5:0.5 decreases the average intermolecular distance from 6.26 Å to 5.63 Å. Correspondingly, the optical transmittance of API film at 500 nm declines from 90.0% to 86.6%, and the yellowness index is increased from 3.7 to 8.5. The tensile strength at break of API film is improved from 108 MPa to 172 MPa, and the elongation at break of API film is increased from 4.60% to 14.95%, while the tensile modulus decreased from 2.61 GPa to 1.37 GPa. Meanwhile, the glass transition temperature of API film is dropped from 365 °C to 337 °C, and the onset decomposition temperature is decreased slightly from 541 °C to 533 °C.

**Keywords:** alternative-like copolyimide; chemical imidization; microstructure; optical property; toughness

**基金项目:**山西省基础研究计划项目(202203021211211, 202203021222287, 202203021212330)

**通信作者:**翟燕,博士,教授,研究方向为耐热性高分子材料和聚合物改性

**收稿日期:**2025-10-27

**引用格式:**杨凯,李欣健,李歆,等. 柔性类交替共聚聚酰亚胺制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(1): 37-43.

YANG Kai, LI Xinjian, LI Xin, et al. Synthesis and properties of flexible alternative-like copolyimides[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(1): 37-43.

柔性显示器广泛应用于电子阅读器、手机、可弯曲电视、可穿戴设备等电子产品中,正在悄无声息地改变着人们与科技互动的方式<sup>[1-2]</sup>。在传统平面显示设备中,显示屏幕为多层结构,盖板玻璃位于屏幕最外层,作用是保护屏幕和确保显示清晰。但其固有的刚脆材质,无法用于柔性屏幕。当柔性屏幕弯曲或折叠时,会产生应力,导致传统的盖板玻璃容易碎裂,无法承受反复形变<sup>[3-4]</sup>。由柔性透明窗膜和保护层组成的显示盖板窗为柔性屏幕的制造提供了解决方案。为实现其应用,两者必须兼具优异的光学性能、良好的力学性能、数十万次折叠的耐久性,以及易于大规模生产。目前,尽管保护层技术已趋于成熟,但兼具上述所有性能的窗膜材料的开发仍面临挑战<sup>[5]</sup>。

可以被用作柔性透明窗膜材料的有超薄玻璃(UG)、聚丙烯酸二甲酯(PPA)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚碳酸酯(PC)和聚酰亚胺(PI)等<sup>[6-7]</sup>。UG虽然具有光学透明度高、力学强度高优点,但是柔韧性较差。与UG相比,PPA、PET、PC和PI等薄膜材料具有优异的柔韧性、高光学透明度,在柔性显示器甚至可折叠显示器中具有巨大的应用潜力<sup>[5,8]</sup>。全芳香族PI薄膜凭借其卓越的耐热性、化学稳定性、低残余应力、优异的电绝缘性、高力学强度以及低热膨胀系数(CTE),在柔性显示基板候选材料中展现出突出的竞争优势<sup>[9-10]</sup>。然而,全芳香族PI聚合物分子链中二胺(电子供体)和芳香族二酐(电子受体)之间形成的电荷转移络合物(CTC)导致全芳香族PI薄膜颜色较深,这一特性在光学领域应用中尤为不利,特别是其作为透明窗膜时更为突出,而窗膜是否无色透明是实现柔性显示器件性能的关键之一<sup>[11-12]</sup>。通过合理的分子结构设计,在PI聚合物分子链中引入大体积取代基、脂肪族环状结构、非共面链段、不对称单元或者氟原子等基团能够有效扩大PI聚合物链间距离进而破坏分子链之间的电子共轭效应,阻止CTC的形成,从而得到无色透明PI薄膜<sup>[13-16]</sup>。但是,这些基团的引入在一定程度上会破坏分子链的刚性,导致PI薄膜的力学性能在一定程度上被削弱<sup>[17-18]</sup>,PI薄膜在力学性能与光学性能之间相互制约。由4,4'-(六氟异丙基)邻苯二甲酸酐(6FDA)和2,2'-(三氟甲基)二氨基联苯(TMFB)共聚而成的6FDA/TFMB型PI薄膜分子链段间CTC效应弱,因而表现出高度透明性、低折射率以

及优异的热稳定性,被认为是透明窗膜的理想材料<sup>[19-20]</sup>。但是,其分子链中含氟基团体积庞大,使得6FDA/TFMB型PI薄膜分子链难以紧密堆积,内聚能密度较低,导致薄膜的力学强度和韧性相对不足,表现出一定的脆性,对反复弯折和应力环境适应不足<sup>[21-23]</sup>。其次,含氟基团带来的较大自由体积容易导致溶剂迁移受限,诱发残余应力集中,在薄膜成型过程中容易引起薄膜翘曲、开裂或针孔等缺陷,显著增加了较厚薄膜制备的难度。这些不足制约了6FDA/TFMB型PI薄膜在柔性显示器、可穿戴电子产品和可弯曲设备制造中的规模化应用<sup>[24]</sup>。为改善6FDA/TFMB型PI薄膜的综合性能,前人从不同维度对6FDA/TFMB体系进行了改性研究。例如,引入更多含氟取代基进一步改善其光学透明性<sup>[25-27]</sup>;通过嵌入苯并咪唑、刚性芳环单元等提高其耐热与尺寸稳定性,但往往会导致材料光学特性降低,同时更趋脆化<sup>[28-29]</sup>;通过硅氧烷、脂环族等柔性链段改善薄膜弯折性能,但不可避免地引起透明性下降或耐热性损失<sup>[24,30-31]</sup>。总体而言,现有改性策略难以保证6FDA/TFMB型PI薄膜同时兼顾光学透明性、韧性及厚膜成型稳定性。

为进一步改善6FDA/TFMB型PI薄膜的韧性和耐弯折性能,提高厚膜成膜可控性,降低成膜过程中应力集中,减少孔洞、翘曲与裂纹,本论文提出了“类交替共聚”结构调控策略,以具有醚键与非对称结构特征的柔性单体3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA)、6FDA和TMFB为起始原料,通过控制TMFB和3,4'-ODA的比例,合成了一系列类交替共聚聚酰亚胺(API)。由于3,4'-ODA本身的非对称结构,同时具备适度柔性、较好热力学稳定性及较弱CTC增强效应,能够使API薄膜透明性保持在较高水平、有效提升链段的柔顺性与应力释放能力、降低材料的残余应力,从而改善厚膜成膜质量与弯折可靠性,实现了光学性能与力学性能之间的协同优化。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

6FDA、TFMB:纯度≥99.9%,天津众泰材料科技有限公司;

3,4'-ODA:纯度≥99%,天津众泰材料科技有限公司;

异喹啉:纯度≥97%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

甲苯:纯度 $\geq 99\%$ ,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF):纯度 $\geq 99.5\%$ ,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

*N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP):纯度 $\geq 99\%$ ,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

## 1.2 仪器及设备

乌氏黏度计:IVS800,杭州中旺科技有限公司;

凝胶渗透色谱(GPC)仪:Waters 1515,沃特世科技(上海)有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iS50,美国赛默飞世尔科技公司;

热重(TG)分析仪:TG209F3 Tarsus,德国耐驰科学仪器(上海)有限公司;

X射线衍射(XRD)仪:D8 Advance,德国布鲁克(北京)科技有限公司;

凝胶渗透色谱仪:1260 Infinity II LC,美国安捷伦科技(中国)公司;

动态热机械分析(DMA)仪:Q800,沃特世科技(上海)有限公司;

热机械分析(TMA)仪:Q400,沃特世科技(上海)有限公司;

紫外-可见光谱(UV-Vis)仪:U-3900,日本日立公司;

万能试验机:TCS-2000,高铁检测仪器(东莞)有限公司。

## 1.3 API的合成与薄膜制备

$N_2$ 氛围下,向溶解有TFMB ( $x$  mmol)的NMP溶液中(100 mL)缓慢加入6FDA (2.22 g, 5 mmol),  $90^\circ\text{C}$ 下反应2 h。随后将3,4'-ODA ( $5-x$  mmol)加入到上述溶液中,在 $90^\circ\text{C}$ 搅拌2 h后,将20 mL甲苯作为共沸剂和异喹啉(1.20 mL, 10.25 mmol)加入到溶液中。在 $180^\circ\text{C}$ 下反应4 h。混合液冷却至室温后,

在剧烈搅拌下将其倒入过量乙醇中,沉淀物经过抽滤洗涤数次后, $100^\circ\text{C}$ 下真空干燥4 h得到API。

以NMP为溶剂,配制固含量为18%的API溶液,脱泡后将其刮涂在钢化玻璃底板上(240 mm $\times$ 300 mm),依次在 $80^\circ\text{C}$ 下预烘烤2 h, $120^\circ\text{C}$ 下2 h, $170^\circ\text{C}$ 下2 h, $220^\circ\text{C}$ 下2 h后脱除溶剂,制得厚度为20~30  $\mu\text{m}$ 的API薄膜。

## 1.4 测试与表征

FTIR测试:采用FTIR仪对API薄膜进行了测试,扫描次数32次,扫描范围4 000~400  $\text{cm}^{-1}$ 。

XRD测试:采用XRD仪对API薄膜进行了测试,激发源CuK $\alpha$ 射线,角度范围 $5^\circ\sim 55^\circ$ 。

TG测试:采用TG仪对API薄膜进行了测试,氮气氛围,温度范围35~ $800^\circ\text{C}$ ,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

DMA测试:采用DMA仪对API薄膜进行了测试,拉伸模式,振幅10  $\mu\text{m}$ ,频率1 Hz,温度范围35~ $300^\circ\text{C}$ ,升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

TMA测试:采用TMA仪对API薄膜进行了测试,温度范围50~ $200^\circ\text{C}$ ,升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

UV-Vis测试:采用UV-Vis仪对API薄膜进行了测试,波长范围200~800 nm,扫描速度600 nm/min。

GPC测试:对API树脂溶液进行了GPC测试,流动相为DMF,柱温 $45^\circ\text{C}$ 。

力学性能测试:按GB/T 1040.3-2018测试薄膜的拉伸性能,样条尺寸10 mm $\times$ 50 mm,薄膜测厚仪测量样条厚度,拉伸速度5 mm/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 API的分子结构

表1列出了制备API的单体组成(各物质的物质的量比)、特性黏度、分子量大小和分布及薄膜厚度。图1和图2分别是API的合成路线和薄膜制备流程图。图3是API<sub>0</sub>至API<sub>5</sub>材料的FTIR谱图。如图3所示, $1\ 508\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 488\ \text{cm}^{-1}$ 处是苯环骨架C=C双

表1 API<sub>0</sub>~API<sub>5</sub>材料的单体组成、分子量及膜厚

Tab. 1 Sample compositions, molecular weights and film thickness of API<sub>0</sub>~API<sub>5</sub> material

Samples	Compositions			$\eta_{\text{inh}}/(\text{dL}\cdot\text{g}^{-1})$	$M_n/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	$M_w/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	PDI	Thickness/ $\mu\text{m}$
	Dianhydride	Diamine						
		6FDA/mol	TFMB/mol					
API <sub>0</sub>	1	1	0	0.78	$4.45\times 10^4$	$1.25\times 10^5$	2.81	24 $\pm$ 0.8
API <sub>1</sub>	1	0.9	0.1	0.82	$4.83\times 10^4$	$1.41\times 10^5$	2.92	27 $\pm$ 0.5
API <sub>2</sub>	1	0.8	0.2	0.84	$5.75\times 10^4$	$1.46\times 10^5$	2.54	25 $\pm$ 0.6
API <sub>3</sub>	1	0.7	0.3	0.72	$4.92\times 10^4$	$1.17\times 10^5$	2.38	28 $\pm$ 0.4
API <sub>4</sub>	1	0.6	0.4	0.87	$6.71\times 10^4$	$1.51\times 10^5$	2.25	26 $\pm$ 0.6
API <sub>5</sub>	1	0.5	0.5	0.69	$4.03\times 10^4$	$1.04\times 10^5$	2.58	29 $\pm$ 0.7

Notes:  $\eta_{\text{inh}}$  is inherent viscosity;  $M_n$  is number-average molecular weight;  $M_w$  is weight-average molecular weight;  $\text{PDI}=M_w/M_n$ .

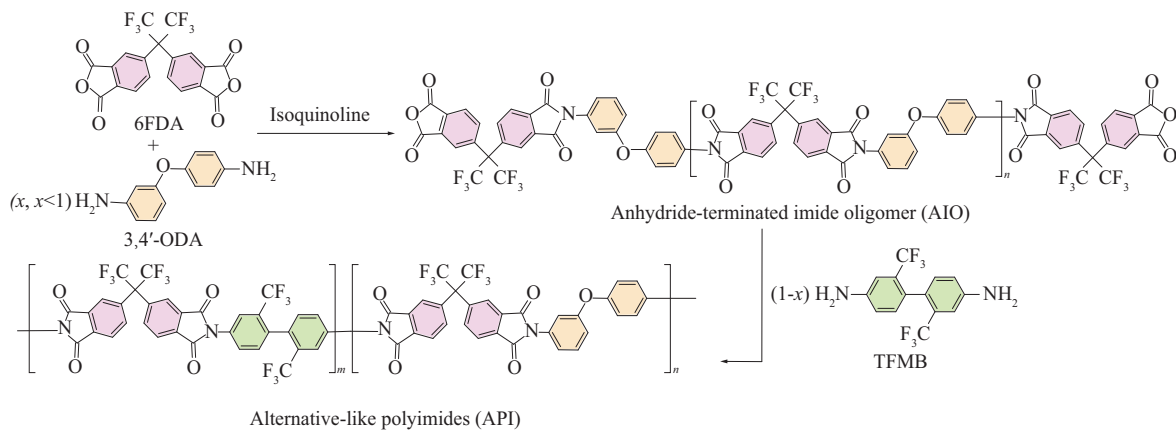


图1 API的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of API

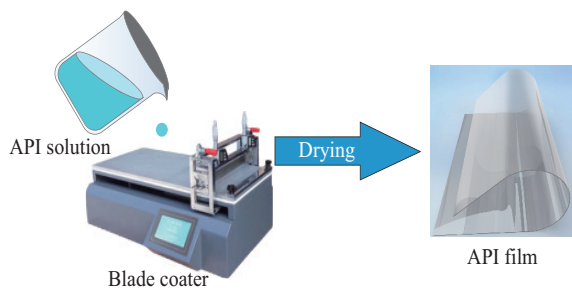


图2 API薄膜制备流程图

Fig. 2 Preparation flowchart of API film

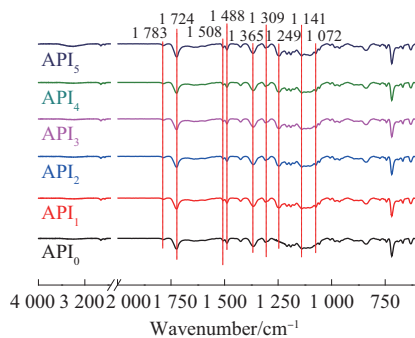
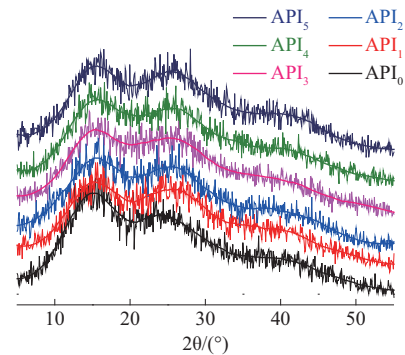
图3  $API_0$ 、 $API_1$ 、 $API_2$ 、 $API_3$ 、 $API_4$ 和 $API_5$ 材料的FTIR谱图

Fig. 3 FTIR spectra of  $API_0$ ,  $API_1$ ,  $API_2$ ,  $API_3$ ,  $API_4$  and  $API_5$  material

键的伸缩振动吸收峰;波数  $1309\text{ cm}^{-1}$  和  $1141\text{ cm}^{-1}$  处分别是  $CF_3$  基团中 C—F 键的不对称和对称伸缩振动吸收峰;  $1365\text{ cm}^{-1}$  处是酰亚胺结构中 C—N 键的伸缩振动吸收峰;  $1783\text{ cm}^{-1}$  和  $1724\text{ cm}^{-1}$  处是酰亚胺结构中 C=O 键的不对称和对称伸缩振动吸收峰。以上结果表明, API 材料的亚胺化完全。在  $API_1$  至  $API_5$  材料的红外谱图中,  $1249\text{ cm}^{-1}$  和  $1072\text{ cm}^{-1}$  处分别是 Ar—O—Ar 结构中 C—O—C 键的不对称和对称伸缩振动吸收峰。

图4是  $API_0$  至  $API_5$  材料的 XRD 谱图。如图4所示,  $API_0$  至  $API_5$  材料在  $13^\circ\sim 31^\circ$  之间存在较宽的衍

射峰包,说明 API 整体均为无定形非晶态结构,仅局部呈现一定的有序性。 $API_0$  至  $API_5$  材料衍射强度最大时所对应的  $2\theta$  分别为  $14.2^\circ$ 、 $15.0^\circ$ 、 $15.1^\circ$ 、 $15.4^\circ$ 、 $15.5^\circ$ 、 $15.7^\circ$ 。采用布拉格方程计算得出,  $API_0$  至  $API_5$  分子链平均间距 ( $d$ -spacing) 分别为  $6.26$ 、 $5.90$ 、 $5.85$ 、 $5.79$ 、 $5.70$ 、 $5.63\text{ \AA}$ 。以上结果表明,随着 3,4'-ODA 比例的增加, API 分子链间距离变小,堆积更加致密,这是因为 3,4'-ODA 结构中存在醚键,本身具有柔性、可自由旋转,随着其比例的增加使得 API 分子链柔顺性提高,分子链堆积更加紧密,分子链间距离进一步降低,提高了 API 分子链的有序程度和规整度。

图4  $API_0$ 、 $API_1$ 、 $API_2$ 、 $API_3$ 、 $API_4$ 和 $API_5$ 材料的XRD谱图Fig. 4 XRD spectra of  $API_0$ ,  $API_1$ ,  $API_2$ ,  $API_3$ ,  $API_4$  and  $API_5$  material

## 2.2 热稳定性

图5是  $API_0$  至  $API_5$  材料的 DMA 曲线。如图5所示,  $API_0$  至  $API_5$  材料的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 分别为  $365$ 、 $363$ 、 $357$ 、 $342$ 、 $341$ 、 $337\text{ }^\circ\text{C}$ 。随着 3,4'-ODA 柔性结构比例的增加以及温度的升高, API 分子链在热的作用下更容易发生运动。API 分子链段的运动能力随着柔性结构比例的增加而提升。随着结构

中3,4'-ODA 柔性结构比例的增加,API材料的尺寸稳定性降低,API<sub>0</sub>至API<sub>5</sub>材料的CTE分别为 $7.9 \times 10^{-5}$ 、 $8.3 \times 10^{-5}$ 、 $8.8 \times 10^{-5}$ 、 $9.2 \times 10^{-5}$ 、 $9.6 \times 10^{-5}$ 、 $10.0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (表2)。

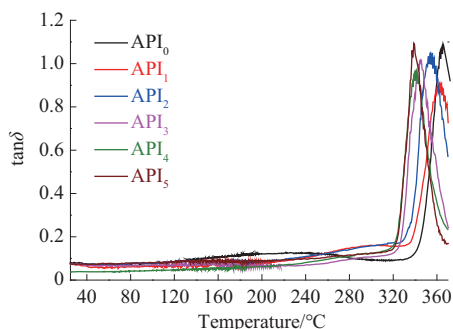


图5 API<sub>0</sub>、API<sub>1</sub>、API<sub>2</sub>、API<sub>3</sub>、API<sub>4</sub>和API<sub>5</sub>材料的DMA曲线  
Fig. 5 DMA curves of API<sub>0</sub>, API<sub>1</sub>, API<sub>2</sub>, API<sub>3</sub>, API<sub>4</sub> and API<sub>5</sub> material

图6是API<sub>0</sub>至API<sub>5</sub>材料的TG曲线。如图6所示,API材料的起始分解温度( $T_{5\%}$ )分别为541、539、538、537、535、533 °C。API<sub>0</sub>至API<sub>5</sub>材料失重速率最大时对应的温度分别为596、591、590、588、580、571 °C。在起始分解温度下,可能是API分子链中C—CF<sub>3</sub>和C—O—C的降解;随着温度的升高,API主链发生酰亚胺环的裂解、脱羧及芳香环断裂等热解过程,失重速率达到最大。以上结果表明,随着3,4'

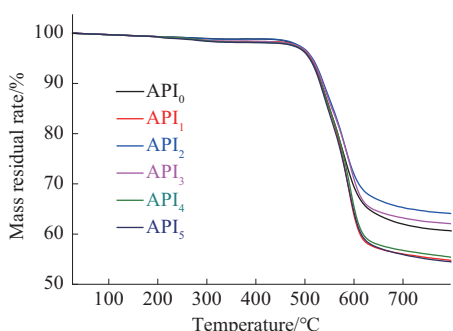


图6 API<sub>0</sub>、API<sub>1</sub>、API<sub>2</sub>、API<sub>3</sub>、API<sub>4</sub>和API<sub>5</sub>材料的TG曲线  
Fig. 6 TG curves of API<sub>0</sub>, API<sub>1</sub>, API<sub>2</sub>, API<sub>3</sub>, API<sub>4</sub> and API<sub>5</sub> material

-ODA 比例的增加,API热稳定性及尺寸稳定性降低,主要是由于3,4'-ODA 结构中存在醚键、热稳定性相对较差,随着其比例的增加,API热稳定性和尺寸稳定性下降。因此,随3,4'-ODA 比例的增加,薄膜的耐热性能下降。

### 2.3 光学性能

图7是API<sub>0</sub>至API<sub>5</sub>材料的UV-vis吸收光谱图。表2是API<sub>0</sub>至API<sub>5</sub>材料的结构及性能数据,并与聚对苯二甲酸乙二酯(PET)和聚碳酸酯(PC)的光学性能进行了对比。由图7和表2可知,API<sub>0</sub>至API<sub>5</sub>材料在波长500 nm时的透过率( $T_{500 \text{ nm}}$ )均大于86.6%,紫外截止波长( $\lambda_0$ )均小于368 nm,黄度指数(YI)均小于8.5,表明制备的薄膜具有良好的光学透过性。API<sub>0</sub>至API<sub>5</sub>材料的 $\lambda_0$ 分别为358、366、364、367、365、368 nm;  $T_{500 \text{ nm}}$ 分别为90.0%、89.5%、88.8%、87.7%、87.6%、86.6%; YI分别为3.7、4.1、5.8、6.3、7.1、8.5。随着3,4'-ODA 比例的增加,API材料的 $T_{500 \text{ nm}}$ 略微下降,YI数值上升,这是由于API分子链中随着刚性TFMB基本结构的占比减少,柔性3,4'-ODA 基本结构占比增加,最终制备的薄膜分子链间的距离减小,分子链堆积的紧密程度和规整度提

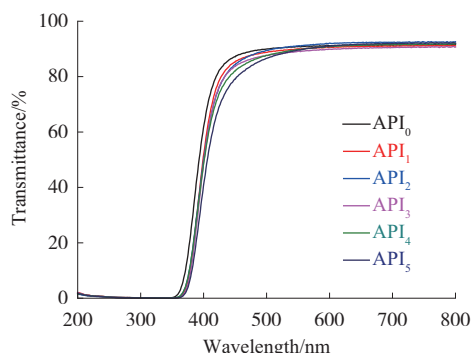


图7 API<sub>0</sub>、API<sub>1</sub>、API<sub>2</sub>、API<sub>3</sub>、API<sub>4</sub>和API<sub>5</sub>材料的UV-Vis光谱  
Fig. 7 UV-Vis spectra of API<sub>0</sub>, API<sub>1</sub>, API<sub>2</sub>, API<sub>3</sub>, API<sub>4</sub> and API<sub>5</sub> material

表2 API<sub>0</sub>~API<sub>5</sub>材料的微观结构、耐热性和光学性能

Tab. 2 Structural information, heat resistance and optical properties of API<sub>0</sub>-API<sub>5</sub> material

Samples	$2\theta/^\circ$	$d$ -spacing/ $\text{\AA}$	Thermal properties			Optical properties		
			$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{5\%}/^\circ\text{C}$	CTE/ $(\times 10^{-6} \text{ K}^{-1})$	$\lambda_0/\text{nm}$	$T_{500 \text{ nm}}/\%$	YI
API <sub>0</sub>	14.2	6.26	365	541	79	358	90.0	3.7
API <sub>1</sub>	15.0	5.90	363	539	83	366	89.5	4.1
API <sub>2</sub>	15.1	5.85	357	538	88	364	88.8	5.8
API <sub>3</sub>	15.4	5.79	342	537	92	367	87.7	6.3
API <sub>4</sub>	15.5	5.70	341	535	96	365	87.6	7.1
API <sub>5</sub>	15.7	5.63	337	533	100	368	86.6	8.5
PET	—	—	55	—	—	—	88.82	0.5
PC	—	—	—	—	—	—	89.95	0.1

Notes:  $T_g$  is glass transition temperatures determined by DMA;  $T_{5\%}$  is onset decomposition temperature at a mass loss of 5%; CTE is coefficient of thermal expansion;  $\lambda_0$  is cut-off wavelengths;  $T_{500 \text{ nm}}$  is transmittance at 500 nm; YI is yellowness index.

高。因此,入射光穿过薄膜的占比下降。随着分子链间距的减小,分子链之间产生电子共轭效应,导致CTC的形成,薄膜的颜色由无色透明(API<sub>0</sub>)变为淡浅黄色(API<sub>1</sub>至API<sub>5</sub>)。

#### 2.4 力学性能

表3是API<sub>0</sub>至API<sub>5</sub>材料的力学性能数据及与PET、PC的性能对比。从表3看出,API<sub>0</sub>至API<sub>5</sub>材料的拉伸强度分别为108、140、156、161、165、172 MPa。断裂伸长率分别为4.60%、5.40%、6.62%、7.90%、8.40%、14.95%。API<sub>0</sub>至API<sub>5</sub>材料的拉伸弹性模量分别为2.61、2.54、2.45、2.13、2.07、1.37 GPa。以上结果表明,随着3,4'-ODA比例的增加,薄膜拉伸强度升高,这是由于API薄膜中分子链排布随着3,4'-ODA基本结构占比增加规整度提高,堆积密度更加致密,API薄膜的强度提高。由于3,4'-ODA具有一定柔性,因此随着其在分子链中占比的增加,薄膜的断裂伸长率升高,弹性模量下降,因此,薄膜的韧性得到增强。

表3 API<sub>0</sub>~API<sub>5</sub>材料的力学性能  
Tab. 3 Mechanical properties of API<sub>0</sub>~API<sub>5</sub> material

Samples	Tensile modulus/ GPa	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%
API <sub>0</sub>	2.61	108	4.60
API <sub>1</sub>	2.54	140	5.40
API <sub>2</sub>	2.45	156	6.62
API <sub>3</sub>	2.13	161	7.90
API <sub>4</sub>	2.07	165	8.40
API <sub>5</sub>	1.37	172	14.95
PET	1.20	-	-
PC	1.50	-	-

### 3 结论

(1)以6FDA、TFMB和3,4'-ODA为原料,通过控制加料顺序,提供了一种6FDA/3,4'-ODA和TFMB型API的制备方法,FTIR和GPC测试表明API薄膜成功制备且重均分子量( $M_w$ )均在 $1.04 \times 10^5$  g/mol以上。

(2)由于3,4'-ODA具有柔性,在成膜过程中容易自由活动。当二元酐单体物质的量一定,随着二元胺3,4'-ODA物质的量的增加,得到的API薄膜分子链之间的距离减小,分子链的有序度和规整性提高,薄膜的透光性降低,一定程度上提高了薄膜的韧性。API<sub>5</sub>(二元胺物质的量比3,4'-ODA:TFMB为0.5:0.5)的 $d$ -spacing为5.63 Å,  $T_{500\text{nm}}$ 为86.6%,YI为8.5,拉伸强度和断裂伸长率分别为172 MPa和14.95%,拉伸弹性模量为1.37 GPa。

(3)随着3,4'-ODA柔性结构比例的增加,API分子链在热的作用下更容易发生运动和分解,薄膜的耐热性能下降。与API<sub>0</sub>(二元胺物质的量比3,4'-ODA:TFMB为0:1,  $T_g=365$  °C,  $T_{5\%}=541$  °C)相比,API<sub>5</sub>材料的 $T_g$ 降低至337 °C,  $T_{5\%}$ 降低至533 °C。

(4)3,4'-ODA能够有效提升6FDA/TFMB型PI薄膜的耐弯折性能,但同时凸显了其在解决高温尺寸稳定性方面的局限。

#### 参考文献

- [1] LIN X, LI C Y, LIANG, L X, et al. Organic-inorganic covalent-ionic network enabled all-in-one multifunctional coating for flexible displays[J]. Nature Communications, 2024(15). DOI: 10.1038/s41467-024-54083-7.
- [2] KATIYAR A K, HOANG A T, XU D, et al. 2D materials in flexible electronics: recent advances and future perspectives[J]. Chemical Reviews, 2024, 124(2):318-419.
- [3] MUSHTAQ N, ZHANG Y J, NAZIR M, et al. Ultra-high  $T_g$  colorless polyimide film with balanced optical retardation and coefficient of thermal expansion for flexible display[J]. Polymer, 2025 (321). DOI:10.1016/j.polymer.2025.128085.
- [4] LIU Y Y, WU D Y, WANG Y, et al. Colorless polyamide-imide films with tunable coefficient of thermal expansion and their application in flexible display devices[J]. Polymer, 2024(294). DOI: 10.1016/j.polymer.2024.126712.
- [5] AHN C, KIM T Y, HONG P H, et al. Highly transparent, colorless optical film with outstanding mechanical strength and folding reliability using mismatched charge-transfer complex intensification [J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(20). DOI: 10.1002/adfm.202111040.
- [6] 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 and Interfaces, 2025, 17(11): 17 358-17 367.
- [7] LIU Y Y, CAO J H, WANG Y, et al. Colorless polyamide - imide films with enhanced thermal and dimensional stability and their application in flexible OLED devices[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2022, 4(10):7 664-7 673.
- [8] BAO F, LEI H Y, ZOU B Y, et al. Colorless polyimides derived from rigid trifluoromethyl-substituted triphenylenediamines[J]. Polymer, 2023(273). DOI:10.1016/j.polymer.2023.125883.
- [9] ZHANG T Y, CHAI Y M, WANG S S, et al. Decreasing the dielectric constant and water uptake of co-polyimide films by introducing bulky spirobifluorene and cross-linked tetrafluorostyrol groups[J]. European Polymer Journal, 2024(213). DOI: 10.1016/j.eurpolymj. 2024.113099.
- [10] KIM H, KIM Y R, LEE J, et al. Highly tough, colorless, transparent polyamide-imide films from one reaction vessel without purification[J]. Macromolecular Research, 2023, 31:213-222.
- [11] MATIVENGA M, GENG D, KIM B, et al. Fully transparent and

- rollable electronics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(3):1 578–1 585.
- [12] 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). DOI:10.1016/j.eurpolymj.2023.112640.
- [13] 李歆,王玉龙,翟燕,等. 脲胺基自修复聚酰亚胺的合成与性能[J]. *工程塑料应用*, 2025, 53(8):58–67.  
LI Xin, WANG Yulong, ZHAI Yan, et al. Synthesis and properties of cystamine-based self-healing polyimide[J]. *Engineering Plastics Application*, 2025, 53(8):58–67.
- [14] XU Y Z, ZHANG M R, PANG Y Y, et al. Colorless polyimide copolymers derived from isomeric biphenyltetracarboxylic dianhydrides and 2, 2'-bis(trifluoromethyl)benzidine[J]. *European Polymer Journal*, 2023(193). DOI: 10.1016/j. eurpolymj. 2023.112099.
- [15] LIAN R H, LEI X F, XIAO Y Y, et al. Synthesis and properties of colorless copolyimides derived from 4, 4'-diaminodiphenyl ether-based diamines with different substituents[J]. *Polymer Chemistry*, 2021, 12:4 803–4 811.
- [16] 王宇焯,侯宇,程志垣,等. 低黄度指数聚酰亚胺薄膜的制备及性能[J]. *工程塑料应用*, 2022, 50(7):35–39.  
WANG Yuxuan, HOU Yu, CHENG Zhiyuan, et al. Preparation and properties of polyimide films with low yellowness index[J]. *Engineering Plastics Application*, 2022, 50(7):35–39.
- [17] PARK S, SO Y, KIM K W, et al. A novel approach for environmentally benign synthesis and solid-state polymerization of fluorinated polyimides in aqueous co-solvent[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024(495). DOI:10.1016/j.cej.2024.153288.
- [18] NA Y, KANG S, KWAC L K, et al. Monomer dependence of colorless and transparent polyimide films: thermomechanical properties, optical transparency, and solubility[J]. *ACS Omega*, 2024, 9:12 195–12 203.
- [19] CHEN G F, XING J L, LAO H J, et al. Synthesis of colorless transparent poly(amide-imide) with high modulus and low thermal expansion coefficient and its performance study[J]. *Polymer*, 2025(293). DOI:10.1016/j.polymer.2024.126691.
- [20] ZHANG Y H, ZHOU Y B, WANG Z, et al. Colorless poly(amide-imide) copolymers for flexible display applications[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022(139). DOI:10.1002/app.53082.
- [21] HA M H, CHOI J K, PARK B M, et al. Highly flexible cover window using ultra-thin glass for foldable displays[J]. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 2021, 35(2):661–668.
- [22] XIE J Y, JIA D M, DIRICAN M, et al. Highly foldable, super-sensitive, and transparent nanocellulose/ceramic/polymer cover windows for flexible OLED displays[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14:16 658–16 668.
- [23] XIA X J, HE X J, ZHANG S Y, et al. Short-side-chain regulation of colorless and transparent polyamide-imides for flexible transparent displays[J]. *European Polymer Journal*, 2023(191). DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2023.112030.
- [24] KWON H J, HWANG J, HONG S M, et al. Transparent alicyclic polyimides prepared via copolymerization or crosslinking: enhanced flexibility and optical properties for flexible display cover windows[J]. *Polymers*, 2025, 17(15). DOI: 10.3390/polym 17152081.
- [25] 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, 14:32 613–32 623.
- [26] PENG W F, LEI H Y, ZHANG X X, et al. Fluorine substitution effect on the material properties in transparent aromatic polyimides[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2022, 40:781–788.
- [27] HAGER C J, MCMILLEN C D, SACHDEVA R, et al. New fluorine-containing diamine monomers for potentially improved polyimides[J]. *Molecules*, 2023, 28(19). DOI: 10.3390/molecules. 28196855.
- [28] MA H, JEE M H, KIM K E, et al. Effects of ether linkage and benzene ring substitution structures on thermal and optical properties of 6FDA/3DDS-based transparent polyimide films[J]. *Fibers and Polymers*, 2025, 26:19–25.
- [29] LIAN M, ZHENG F, WU Q, et al. Incorporating bis - benzimidazole into polyimide chains for effectively improving thermal resistance and dimensional stability[J]. *Polymer International*, 2020, 69(1):93–99.
- [30] FERNANDEZ F D M, JANG J W, YIM J H. A study on the synthesis of transparent polyimide film with siloxane group[J]. *Polymer-Korea*, 2019, 43(3):420–428.
- [31] LAN Z X, CHEN X L, ZHANG X, et al. Transparent, high glass-transition temperature, shape memory hybrid polyimides based on polyhedral oligomeric silsesquioxane[J]. *Polymers*, 2019, 11(6). DOI:10.3390/polym11061058.