

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.05.002

化学亚胺化试剂用量对聚酰亚胺薄膜结构与性能的影响

赵飞宇, 于飞飞, 李琇廷, 董杰, 赵昕, 张清华

(东华大学材料科学与工程学院先进纤维材料全国重点实验室, 上海 201620)

摘要: 以3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA)和对苯二胺(PDA)为单体制备聚酰胺酸(PAA)溶液,然后采用等物质的量的吡啶和乙酸酐作为化学亚胺化试剂,通过改变PDA与化学亚胺化试剂物质的量比制备了不同化学亚胺化程度的部分亚胺化的PAA-聚酰亚胺(PI)(简称为PAI)溶液,最后利用低温热处理制备凝胶膜后再经热亚胺化制得相应的PI薄膜。系统探究了化学亚胺化试剂用量对PAI溶液溶胶-凝胶转变行为、亚胺化程度、薄膜聚集态结构及热学、力学性能的影响。结果表明,化学亚胺化试剂用量主导亚胺化反应速率和程度,对PI的聚集态结构和热、力学性能影响显著。增加化学亚胺化试剂用量可缩短凝胶时间并提高亚胺化程度,适量加入促进PI分子链有序排列和紧密堆叠,过量则导致规整度下降。当PDA、吡啶和乙酸酐物质的量比为1:1:1时,所制备PI薄膜的综合性能最优:玻璃化转变温度达426.41℃,热膨胀系数低至 $2.97 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,拉伸强度为287 MPa,拉伸弹性模量为5.7 GPa,断裂伸长率为40.05%。薄膜的热稳定性受化学亚胺化试剂用量影响较小,5%热失重温度保持在622~634℃范围内。综上,适量的化学亚胺化试剂有利于实现BPDA-PDA型PI薄膜合理加工窗口、优异热性能与良好力学性能的良好平衡。

关键词: 化学亚胺化;聚酰亚胺;亚胺化程度;溶胶-凝胶;力学性能

中图分类号: TQ324.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2026)05-0011-08

Influences of chemical imidization reagent dosage on structure and properties of polyimide films

ZHAO Feiyu, YU Feifei, LI Xiuting, DONG Jie, ZHAO Xin, ZHANG Qinghua

(State Key Laboratory for Advanced Fiber Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride (BPDA) and p-phenylenediamine (PDA) were used as monomers to prepare polyamic acid (PAA) solution, then pyridine and acetic anhydride with equal amount of substance were employed as chemical imidization reagents, and the solutions of partially imidized PAA-polyimide (PAI) with different degrees of chemical imidization were prepared by changing the molar ratio of PDA to the chemical imidization reagent. Finally, the gel films were prepared by low-temperature heat treatment and then subjected to thermal imidization to obtain the corresponding polyimide (PI) films. The effects of the dosage of the chemical imidization reagents on the sol-gel transition behaviors and degree of imidization of the PAI solution, the aggregation structure, thermal properties and mechanical properties of the films were systematically investigated. The results show that the dosage of the chemical imidization reagents governs the rate and extent of the imidization reaction, and significantly influences the aggregation structure as well as the thermal and mechanical properties of PI. Increasing the dosage of the chemical imidization reagents can shorten the gelation time and enhances the degree of imidization. An appropriate amount promotes the ordered arrangement and tight packing of the PI molecular chains, whereas an excessive amount leads to a decrease in structural regularity. When the molar ratio of PDA to pyridine to acetic anhydride is 1:1:1, the resulting PI film exhibits optimal overall performance: a glass transition temperature of 426.41 °C, a low coefficient of thermal expansion of $2.97 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, a tensile strength of 287 MPa, a tensile modulus of 5.7 GPa, and an elongation at break of 40.05%. The thermal stability of the films was less sensitive to the dosage of the chemical imidization agents, with 5% weight loss temperatures remaining in the range of 622–634 °C. In summary, an appropriate amount of chemical imidization reagents is beneficial for achieving a favorable balance among a reasonable processing window, excellent thermal performances, and good mechanical properties for BPDA-PDA PI films.

Keywords: chemical imidization; polyimide; degree of imidization; sol-gel; mechanical property

基金项目: 上海市“科技创新行动计划”启明星项目(24QB2705100),上海市东方英才计划青年项目(QNKJ2024056)

通信作者: 赵昕,教授,博士生导师,研究方向为高性能及功能性聚酰亚胺材料

收稿日期: 2026-03-23

引用格式: 赵飞宇,于飞飞,李琇廷,等.化学亚胺化试剂用量对聚酰亚胺薄膜结构与性能的影响[J].工程塑料应用,2026,54(5):11–18.

ZHAO Feiyu, YU Feifei, LI Xiuting, et al. Influences of chemical imidization reagent dosage on structure and properties of polyimide films [J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(5): 11–18.

聚酰亚胺(PI)是一类具有优异介电性能、突出耐高温性、良好尺寸稳定性及卓越力学性能的高分子材料,广泛应用于微电子、精密工程与航空航天等领域^[1-4]。其中,基于3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐(BPDA)与对苯二胺(PDA)合成的联苯型PI(BPDA-PDA型PI)薄膜,相较于传统的基于均苯四甲酸二酐(PMDA)与4,4'-二氨基二苯醚(ODA)合成的均苯型PI(PMDA-ODA型)薄膜,表现出更优异的力学性能、更低的热膨胀系数(CTE)、更高的热稳定性以及良好的光学透明性,因而在高性能柔性基板与封装材料中备受关注^[5-6]。

PI的合成通常采用“两步法”,即先由二酐与二胺在极性溶剂中聚合得到聚酰胺酸(PAA)前驱体溶液,再通过热环化或化学环化实现亚胺化,形成最终的PI^[7-8]。传统的热亚胺化工艺需在高温下(通常>300℃)长时间处理,不仅能耗高,且易导致分子链降解、薄膜内部应力易残留及力学性能下降等。相比之下,化学亚胺化法在较低温度下借助化学亚胺化试剂(催化剂与脱水剂)促使PAA发生脱水环化,其反应过程中伴随分子链刚性逐渐增加、溶解度下降的现象,体系经历典型的溶胶-凝胶转变,形成具有三维网络结构的凝胶膜^[9]。这一转变过程有利于分子链在成膜与后续拉伸过程中实现更有序的排列与取向,从而可显著提升薄膜的力学性能、热稳定性并进一步降低其CTE。然而,化学亚胺化反应速率快、凝胶时间短、加工窗口较窄,对工艺控制及设备要求较高,尤其化学亚胺化试剂的种类与用量直接影响凝胶动力学、薄膜凝聚态结构及最终性能,因此系统研究化学亚胺化试剂用量对PI化学亚胺化过程及其产物性能的影响具有重要意义。

已有许多研究发现化学亚胺化对PI材料的最终性能具有决定作用。王少峰等^[10]以PMDA-ODA体系为研究对象,发现化学亚胺化反应分为快速环化和慢速异构化两个阶段,吡啶和乙酸酐均能加快反应速率,其中乙酸酐对初始阶段的影响更为显著。冯婷婷等^[11]发现固定脱水剂用量,增加吡啶添加量可显著提高亚胺化反应速率,相同时间内聚合物分子链中酰亚胺环含量增加,从而提升薄膜的聚集态有序度和力学性能。汪英等^[12]对比了多种催化剂对化学亚胺化的催化效果,发现加入芳杂环叔胺催化剂(如吡啶和异喹啉)的试样反应速率更快,制得的薄膜具有更高的拉伸强度、玻璃化转变温度和

热稳定性,而强碱性催化剂(如三乙胺)易导致分子链局部断裂,损害力学性能。翟燕^[13]和Wang等^[14]通过控制脱水剂(乙酸酐)用量制备不同亚胺化程度的前驱体,发现适度化学亚胺化可原位引入刚性酰亚胺环,诱导分子链预取向,经热亚胺化后薄膜的有序度和结晶性提高,拉伸强度和模量显著改善。姜天等^[15]以含酯二酐[对-亚苯基-双苯偏三酸酯二酐(TAHQ)]和ODA为单体,系统考察了乙酸酐/三乙胺添加量对薄膜CTE的影响,发现随着亚胺化试剂用量的增加,CTE呈线性下降趋势,并可通过外推预测PI薄膜的CTE与铜箔匹配的最佳亚胺化试剂配比。王昕熠等^[16]以六氟二酐-2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯(6FDA-TFMB)含氟体系为研究对象,采用化学-热混合亚胺化法,系统考察了乙酸酐和吡啶添加量对前驱体亚胺化程度及最终PI薄膜性能的影响。研究发现,随着化学亚胺化试剂用量的增加,前驱体的亚胺化程度逐渐提高,刚性酰亚胺环结构的增多有效诱导了分子链的有序排列,表明适度的化学亚胺化提高了PI薄膜的综合性能。

然而,前人关于化学亚胺化试剂用量的研究主要集中于均苯型(PMDA-ODA)、含氟(6FDA-TFMB)或含酯(TAHQ-ODA)等体系,对于刚性的全芳环联苯型BPDA-PDA体系,化学亚胺化试剂用量对溶胶-凝胶转变动力学、分子链有序排列、CTE及综合性能影响的系统性研究尚不充分。此外,不同单体结构决定了PAA溶液的凝胶行为和预亚胺化程度的调控窗口存在显著差异。BPDA-PDA体系因分子链刚性极强,PAA溶液在化学亚胺化过程中极易发生快速凝胶,其加工窗口与柔顺性较好的PMDA-ODA体系存在较大区别,因此前人基于PMDA-ODA等体系所获得的规律并不完全适用于BPDA-PDA体系。文献报道中化学亚胺化试剂的添加量多限于该类型试剂与二胺等物质的量或更低比例,而在实际工业中为加速亚胺化反应并提高反应完全度,催化剂和脱水剂的用量有时远超二胺物质的量。因此,本文以BPDA和PDA为单体,通过两步法制备PAA溶液,选择吡啶/乙酸酐作为催化剂/脱水剂,在保持两者物质的量比为1:1的情况下,通过改变其与PDA的物质的量比,调节化学亚胺化试剂用量,将亚胺化试剂的用量扩展至与二胺超过1:1的物质的量比,利用化学结构与热学、力学性能等分析,系统考察不同添加量的化学亚胺化试剂对

PAA 溶液化学亚胺化过程中溶胶-凝胶转变行为及最终 PI 薄膜性能的影响,以期为高性能 BPDA-PDA 型 PI 薄膜的工艺优化提供实验依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

BPDA、PDA:纯度 99%,天津众泰材料科技有限公司;

N,N-二甲基乙酰胺(DMAc):分析纯,使用前用分子筛除水,国药集团化学试剂上海有限公司;

吡啶(Pyridine)、乙酸酐(Ac_2O):分析纯,国药集团化学试剂上海有限公司。

1.2 主要仪器及设备

高温旋转流变仪:MCR702,安东帕(上海)商贸有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet 8700,美国 PerkinElmer 公司;

X 射线衍射(XRD)仪:D/Max-2550 PC,日本 Rigaku 公司;

动态热机械分析(DMA)仪:Q800,美国 TA 公司;

静态热机械分析(TMA)仪:Q400,美国 TA 公司;

热重(TG)分析仪:TG209F3,德国 Netzsch 公司;

万能材料试验机:WDW3020,长春新科公司。

1.3 PAI 溶液的制备

在氮气保护下,向三口烧瓶中加入 DMAc,首先将 PDA 分散在溶剂中,机械搅拌 30 min 后,然后分批加入等物质的量的 BPDA,在冰水浴中反应 24 h,得到黄色黏稠的 PAA 原液,固含量(质量分数)为 15%。加入 DMAc 将原液稀释至固含量为 5%。

将 PAA 溶液等分成若干份,选择吡啶和乙酸酐分别作为化学亚胺化试剂的催化剂和脱水剂,并维持两者物质的量比为 1:1,按其与 PDA 不同的比例(见表 1)加入到 PAA 溶液中,在低温下($-15\sim-10\text{ }^\circ\text{C}$)机械搅拌 15 min 得到部分亚胺化的 PAA-PI(简称为 PAI)溶液,并用离心机脱泡。根据表 1 的配比,所得样品分别命名为 PAA、PAI-C-0.5、PAI-C-1、PAI-C-1.5、PAI-C-2、PAI-C-2.5、PAI-C-3。

1.4 PI 薄膜的制备

将纯 PAA 和 PAI 溶液分别用刮刀浇铸在玻璃板上,刮刀高度为 1 mm,随后依次经 $40\text{ }^\circ\text{C}/240\text{ min}$ 、 $60\text{ }^\circ\text{C}/120\text{ min}$ 、 $80\text{ }^\circ\text{C}/60\text{ min}$ 去除大部分溶剂,

表 1 用于制备 PAI 的化学亚胺化试剂与单体 PDA 的物质的量

Tab. 1 Amount of substance of chemical imidization reagent and PDA monomer for prepared PAI

Sample	PDA	Chemical imidization reagent	
		Pyridine	Ac_2O
PAA	1	0	0
PAI-C-0.5	1	0.5	0.5
PAI-C-1	1	1	1
PAI-C-1.5	1	1.5	1.5
PAI-C-2	1	2	2
PAI-C-2.5	1	2.5	2.5
PAI-C-3	1	3	3

得到 PAA 膜和不同化学亚胺化试剂用量的凝胶膜,然后使用充氮烘箱分别在 100 、 200 、 300 、 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热 1 h,得到 PI 薄膜,薄膜厚度控制在 $40\text{ }\mu\text{m}\pm 3\text{ }\mu\text{m}$,分别命名为 PI-T、PI-C-0.5、PI-C-1、PI-C-1.5、PI-C-2、PI-C-2.5、PI-C-3。PI 薄膜的反应方程式如图 1 所示。

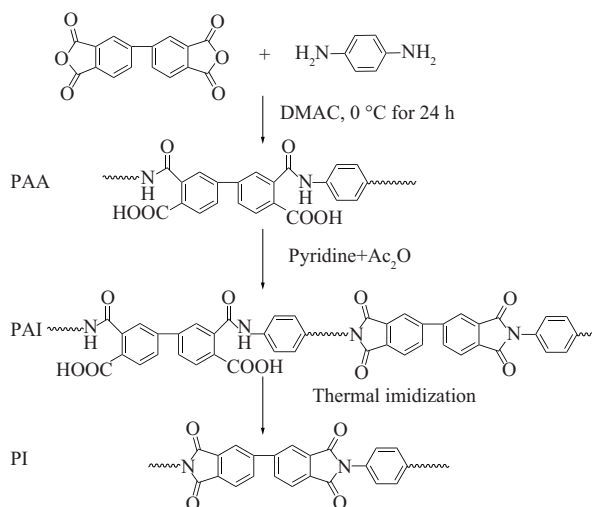


图 1 PI 薄膜的反应方程式

Fig. 1 Reaction equations for polyimide films

1.5 测试与表征

采用高温旋转流变仪对 PAI 溶液的流变特性进行测试,测试模式选择振荡时间扫描,所用平行板的直径为 50 mm,所有测量的间隙设置为 1 mm,测试温度为 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 。在应变为 1%、角频率为 10 rad/s 的条件下,测定 PAI 溶液的溶胶-凝胶转变过程对动态黏弹性参数的影响。

采用 FTIR 仪对 PI 薄膜进行结构表征,扫描波数范围为 $4\text{ }000\sim 400\text{ cm}^{-1}$,扫描次数为 32 次,分辨率为 4 cm^{-1} ,观察 $4\text{ }000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 范围内的红外吸收峰。计算 PAI 的酰亚胺化程度时,以 $1\text{ }350\text{ cm}^{-1}$ 处的峰(C—N 伸缩振动峰)作为 PI 的特征吸收峰,以

1 513 cm^{-1} 处的峰(苯环伸缩振动峰)作为基准峰, PAI的酰亚胺化程度(D)使用公式(1)计算。

$$D = \frac{(S_{1350}/S_{1513})_p}{(S_{1350}/S_{1513})_T} \times 100\% \quad (1)$$

式中: D 为亚胺化程度; S 为吸收峰面积;下标 p 和 T 分别表示部分亚胺化和完全亚胺化的PAI凝胶膜,认为热亚胺化400 $^{\circ}\text{C}$ 时酰亚胺化完全,即酰亚胺化程度为100%。

采用XRD按照GB/T 30904-2014测试薄膜的聚集态结构,射线源为Cu K α 靶(波长 $\lambda=0.154\text{ nm}$),测试区间为 $5^{\circ}\sim 40^{\circ}$,扫描速度和步长分别为 5 s/step , $0.02^{\circ}/\text{step}$ 。

采用DMA仪按照GB/T 40396-2021测试PI薄膜的动态力学性能,气体氛围 N_2 ,扫描频率1 Hz,温度条件设置 $50\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$,以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温;采用TMA仪按照GB/T 36800.2-2018测试薄膜的CTE,以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温;采用TG分析仪按照GB/T 33047.1-2016测试薄膜的热稳定性,使用 N_2 作为保护气,以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温。

采用万能材料试验机按照GB/T 1040.3-2006测试PI薄膜的力学性能,裁取长30 mm、宽5 mm、厚度约40 μm 的样条,拉伸速率为 $5\text{ mm}/\text{min}$,测试5次,并取平均值。

2 结果与讨论

2.1 化学亚胺化试剂用量对溶胶-凝胶转变的影响

吡啶和乙酸酐分别在化学亚胺化反应中起催化剂和脱水剂的作用,其用量直接影响化学亚胺化反应的速度。在吡啶和乙酸酐等物质的量比条件下,调节二胺与吡啶、乙酸酐的物质的量比为 $1/x/x$,其中 x 分别为0.5、1、1.5、2、2.5和3,通过振荡时间扫描,研究了PAI溶液在溶胶-凝胶转变过程中的黏弹性行为以及化学亚胺化试剂的配比对溶液溶胶-凝胶转变的影响。图2记录了不同化学亚胺化试剂用量的PAI溶液在溶胶-凝胶转变过程中的复数黏度、储能模量(G')和损耗模量(G'')随时间的变化。由图2可以看出,对于不同的化学亚胺化试剂用量,所有体系在溶胶-凝胶转变开始前,溶液的 G'' 略高于 G' ,表明溶液呈现类液体状态。随着化学亚胺化反应的进行, G' 逐渐增大,与 G'' 曲线相交,然后一直保持大于 G'' 的状态,说明凝胶开始形成并限制了分子链的运动,PAI溶液逐步转变为弹性固体。 G' 与 G'' 曲线相交处的横坐标即为凝胶时间,随着溶胶-凝胶转变的进行,PAI溶液的复数黏度迅速增加,增加到最高点后逐渐降低,这是由于此时溶液中的聚合物与溶剂发生了相分离^[17],最高点的横坐标即为相分离时间。由此,从图2a至图2c可以看出,二胺与吡啶、乙酸酐的物质的量比分别为1:0.5:0.5、1:1:1、

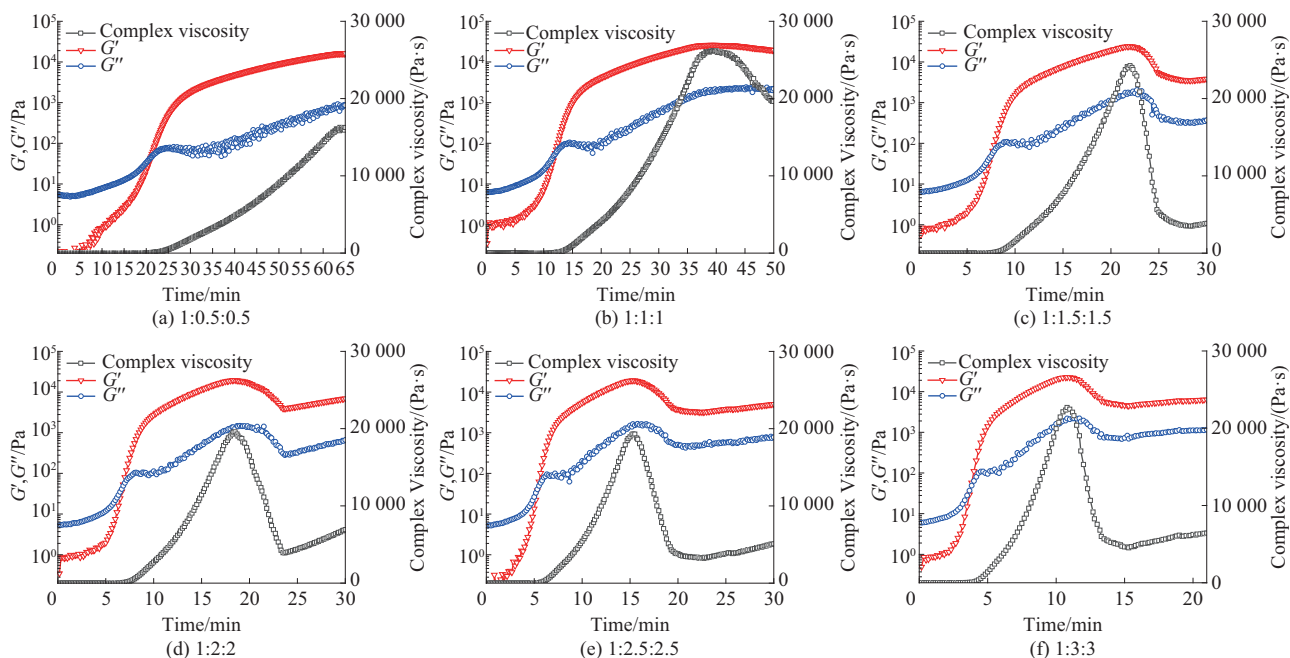


图2 不同化学亚胺化试剂用量(二胺/吡啶/乙酸酐物质的量比)下PAI溶液的复数黏度、储能模量(G')和损耗模量(G'')随时间的变化

Fig. 2 Time evolution of complex viscosity, storage modulus (G') and loss modulus (G'') of PAI solution with different amount of chemical imidization reagents (molar ratios of diamine/pyridine/acetic anhydride)

1:1.5:1.5时,样品的凝胶时间分别是20、12、8 min,相分离时间分别是63、37、22 min,凝胶和相分离时间随着化学亚胺化试剂用量的增加而缩短。继续增加化学亚胺化试剂的用量使三组分物质的量比达到1:3:3,从图2f可以看出,凝胶时间进一步缩短到4 min,相分离时间缩短到12 min,说明化学亚胺化试剂用量的增加对化学亚胺化反应起到促进作用,但随着化学亚胺化试剂用量的增加,溶液发生凝胶和相分离的时间变化量逐渐减小,表明其对凝胶和相分离的促进作用逐步减弱。

为了更直观地显示化学亚胺化过程中的溶胶-凝胶转变,用数码照片记录了上述PAI溶液的状态变化,如图3所示。由图3可知,在反应初期,即溶液的 G'' 略高于 G' 时,溶液呈现图3a自由流动的液体状态;当 G' 逐渐大于 G'' 时,如图3b所示,溶液失去了流动性,处于凝胶状态;随着反应到达后期,如图3c所示,发生了明显的固液相分离。

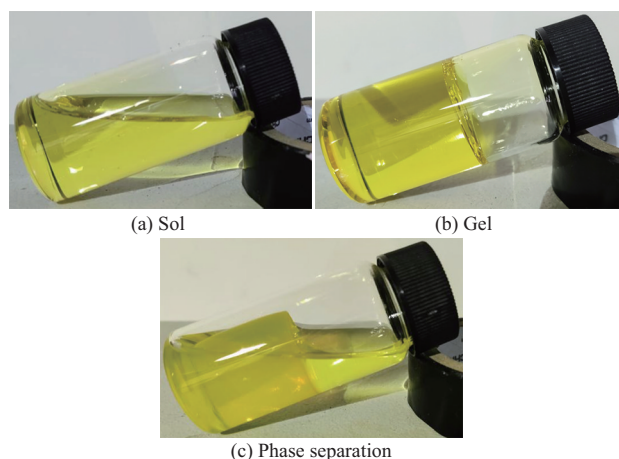


图3 PAI溶液在溶胶-凝胶转变过程中的状态变化

Fig. 3 State change of PAI solution during sol-gel transition

进一步用FTIR监测了不同化学亚胺化试剂用量下所得PAI凝胶膜化学结构的变化,如图4所示。控制反应温度60℃、反应时间25 min,用无水乙醇洗去化学亚胺化试剂,干燥后得到相应的FTIR样品。由图4看出,在溶胶-凝胶转变过程中,随着化学亚胺化试剂用量的增加,在1550 cm⁻¹附近PAA酰胺II带吸收峰的强度逐渐减小,而在1771 cm⁻¹和1700 cm⁻¹附近代表C=O的非对称伸缩振动峰与对称伸缩振动峰的强度整体呈上升趋势,在化学亚胺化试剂中吡啶和乙酸酐的用量分别为二胺物质的量的0.5~1倍时增长明显,用量为1.5~3倍时趋于稳定甚至略有减小。在1350 cm⁻¹和730 cm⁻¹附近,酰亚胺

环上C—N伸缩振动峰和酰亚胺环的C=O弯曲振动峰也出现类似的变化规律,随化学亚胺化试剂用量增加先显著增强,在吡啶或乙酸酐的用量超过二胺物质的量的1倍后趋于稳定甚至略有减小,表明酰亚胺基团的成功形成。根据公式(1)计算了PAI溶液在溶胶-凝胶转变过程中的亚胺化程度(D)。在这里, PAA溶液在阶段升温到400℃热亚胺化后被认为是完全亚胺化的。从图4可以看出, D 随着化学亚胺化试剂用量的增加而增加,表明增加化学亚胺化试剂的用量可以提高化学亚胺化程度,加快PAI溶液的凝胶化和相分离。

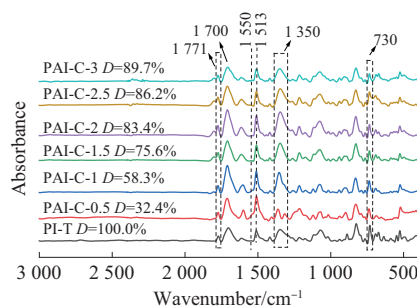


图4 不同化学亚胺化试剂用量下PAI凝胶膜的FTIR谱图

Fig. 4 FTIR spectra of PAI gel film with different amount of chemical imidization reagents

2.2 PI薄膜的结构表征

进一步用FTIR监测了将不同化学亚胺化试剂用量的凝胶膜进行热处理后得到的PI薄膜的化学结构变化,如图5所示。从图5可以看到,经热处理后,薄膜在1550 cm⁻¹附近的PAA酰胺II带吸收峰均消失,在1771 cm⁻¹和1700 cm⁻¹附近出现了酰亚胺环C=O的非对称伸缩振动峰与对称伸缩振动峰,在1348 cm⁻¹附近出现酰亚胺环上C—N伸缩振动峰,在730 cm⁻¹附近出现酰亚胺环上的C=O弯曲振动峰,这些特征峰表明PI成功制备。

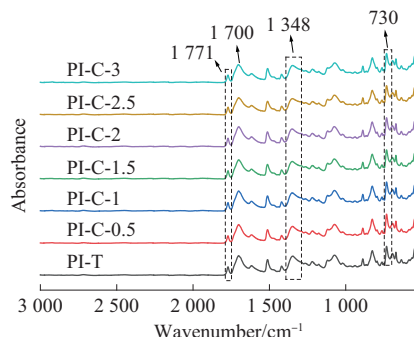


图5 不同化学亚胺化试剂用量下PI薄膜的FTIR谱图

Fig. 5 FTIR spectra of PI films with different amount of chemical imidization reagents

进一步采用XRD分析了不同化学亚胺化试剂用量下PI薄膜的结构,如图6的XRD谱图所示,所有样品均在衍射角 2θ 为 $15^\circ\sim 20^\circ$ 范围内呈现宽化的无定形衍射峰,表明薄膜整体呈无定形结构,在 2θ 约为 13.72° 、 18.1° 、 21.1° 、 25.3° 分别对应(006)、(008)、(022)、(0010)晶面。由图6可知,随着化学亚胺化试剂用量的增加,对应于(006)晶面的衍射峰强度逐渐增强,而(008)、(022)、(0010)晶面的衍射峰强度则逐渐减弱。可能的原因是随着化学亚胺化试剂用量增加,PAI的亚胺化程度呈增加趋势,亚胺化程度越高,分子链中刚性酰亚胺环结构所占比例越大,使得分子链整体刚性增强,在薄膜形成过程中更易于沿分子链方向发生取向排列^[18]。根据布拉格方程,衍射角 2θ 的增大对应于晶面间距 d 值的减小,而 2θ 的减小则对应 d 值的增大。随着化学亚胺化试剂用量增加(二胺/吡啶/乙酸酐物质的量比从1:0:0变化到1:1:1),PI薄膜的衍射峰整体呈现出向 2θ 增大方向的偏移,晶面间距 d 值减小;而当化学亚胺化试剂用量进一步增加(二胺/吡啶/乙酸酐物质的量比从1:1:1变化到1:3:3)时,衍射峰则呈现出向 2θ 减小方向的偏移,晶面间距 d 值增大。因此适量的化学亚胺化试剂加入有利于PI形成规整的有序结构。

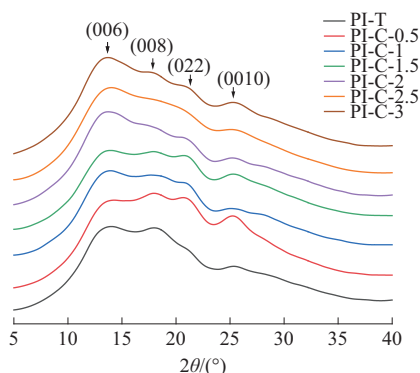


图6 不同化学亚胺化试剂用量下PI薄膜的XRD谱图

Fig. 6 XRD patterns of PI films with different amount of chemical imidization reagents

2.3 PI薄膜的热性能

利用DMA分析了所得PI薄膜随温度升高所产生的弛豫变化,如图7所示。从图7可以看出,薄膜在 $100\sim 200^\circ\text{C}$ 和 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 之间出现了次级弛豫,PI薄膜均存在两个 β 松弛转变,记为 β_1 和 β_2 ,在高温区 $350\sim 450^\circ\text{C}$ 均表现出明显的玻璃化转变峰,代表 α 弛豫。 β_1 松弛与二胺成分的局部运动有关。相较于PI-T,经化学亚胺化所得样品的 β_1 松弛峰降低,峰形趋于平缓宽化,这是因为部分环化引入的刚性棒

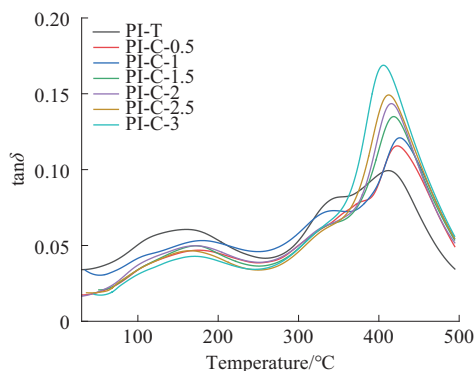


图7 不同化学亚胺化试剂用量下PI薄膜的DMA曲线

Fig. 7 DMA curves of PI films with different amount of chemical imidization reagents

状结构显著增加了分子链网络的刚性,限制了局部基团的短程运动能力,减少了自由体积,能量耗散减弱,导致 β_1 弛豫变化减弱。 β_2 松弛过程则与二酐的局部运动有关,随着化学亚胺化试剂用量增加,此松弛峰强度减弱甚至消失。原因在于化学亚胺化试剂促进了热亚胺化反应的完全进行,减少了不稳定中间体的存在,随着分子链整体刚性增加, β_2 弛豫的温度可能向高温移动,与主玻璃化转变的 α 弛豫的尾部重叠,表现为曲线在该区域更加平滑,直接上升至高温主转变峰。相比PI-T样品,所有经化学亚胺化反应所得薄膜的损耗因子($\tan\delta$)峰均有所增加,且随化学亚胺化试剂用量的增加, $\tan\delta$ 峰对应的温度呈现先上升后下降的趋势,其中,PI-C-1薄膜呈现最高的玻璃化转变温度(T_g)(约 426.41°C ,见表2),而PI-C-3膜具有最高的 $\tan\delta$ 峰值。可能的原因是二胺/吡啶/乙酸酐物质的量比从1:0:0变化到1:1:1时,亚胺化程度提高使链刚性增加,链段运动能垒升高, T_g 持续上升;当二胺/吡啶/乙酸酐物质的量比达到1:3:3时,化学亚胺化试剂用量最高,此时PAI的环化反应加快且亚胺化程度提高,过快的亚胺化反应使分子链刚性增加,不利于分子链的有序排列,易形成较多的自由体积,从而导致 T_g 下降。

进一步对PI薄膜进行TG分析,由图8中的TG曲线显示,所有样品在 $100\sim 200^\circ\text{C}$ 范围内均存在轻微的失重($0.2\%\sim 1.4\%$),且失重幅度随化学亚胺化试剂用量的增加呈略微增大趋势,主要原因可能与残留的溶剂与化学亚胺化试剂有关^[19]。在 $500\sim 600^\circ\text{C}$ 温度范围内均出现明显的热分解失重,质量残留率从 $95\%\sim 100\%$ 急剧下降至 $58\%\sim 65\%$,其中DTG曲线在约 670°C 附近呈现单一尖锐的分解峰,表明主要分解过程集中在此温度区间;随着化学亚胺化试

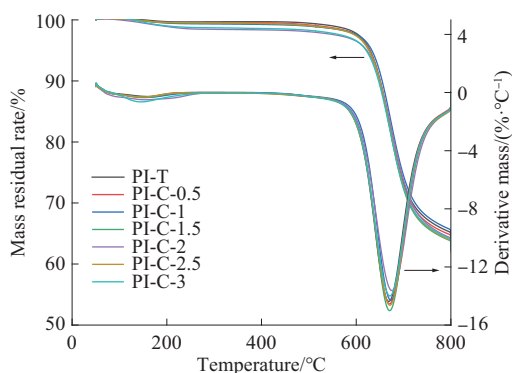


图8 不同化学亚胺化试剂用量下PI薄膜的TG曲线

Fig. 8 TG curves of PI films with different amount of chemical imidization reagents

剂用量增加,制备的PI薄膜失重5%的温度在622~634 °C范围内变化,最快失重速率下的温度在668~674 °C范围内变化,质量残留率在62%~65%范围内变化,整体热分解行为相似,说明选择的化学亚胺化试剂用量(二胺/吡啶/乙酸酐物质的量比在1:0:0至1:3:3范围内)对PI薄膜的热稳定性影响较小,各样品均保持良好的耐高温性能。

采用TMA研究了制备的PI膜的热尺寸稳定性。CTE与分子结构与分子链的规整排列有关,由表2可以看出,加入化学亚胺化试剂后薄膜的CTE值均保持在很低水平上,随着化学亚胺化试剂用量增加(二胺/吡啶/乙酸酐物质的量比从1:0:0增加至1:1:1),PI薄膜的CTE呈现持续降低趋势,由PI-T的 $7.73 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 降至PI-C-1的 $2.97 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$;当化学亚胺化试剂用量进一步增加(二胺/吡啶/乙酸酐物质的量比从1:1:1增加至1:3:3)时,CTE值则逐渐回升,PI-C-3的CTE升高至 $4.41 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 。结果表明,化学亚胺化试剂的引入显著改善了薄膜的尺寸稳定性,其中PI-C-1薄膜具有最低的CTE。可能的原因是,

表2 不同化学亚胺化试剂用量下PI薄膜的热性能参数

Tab. 2 Thermal performance parameters of PI films with different amount of chemical imidization reagents

Samples	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{5\%}/^\circ\text{C}$	$T_{\max}/^\circ\text{C}$	$R_w/\%$	CTE/ $(\times 10^{-6} \text{ K}^{-1})$
PI-T	411.33	629.71	668.73	64.14	7.73
PI-C-0.5	422.40	628.97	670.63	63.55	3.94
PI-C-1	426.41	633.27	672.95	64.14	2.97
PI-C-1.5	418.20	627.64	670.62	62.44	3.41
PI-C-2	415.03	622.68	673.59	62.84	3.92
PI-C-2.5	412.42	626.99	671.30	62.00	4.14
PI-C-3	406.63	622.33	670.96	62.43	4.41

Notes: T_g is glass transition temperature; $T_{5\%}$ is temperature at 5% mass loss; $T_{\max}$ is temperature at maximum mass loss rate; R_w is residual mass at 800 °C; CTE is coefficient of thermal expansion; CTE is obtained at 50–300 °C.

当化学亚胺化试剂用量较低时,适度环化的凝胶膜中,因酰亚胺环刚性分子链的存在,诱导后续热亚胺化过程中分子链的有序排列,从而有利于降低薄膜的CTE;而当化学亚胺化试剂用量过多时,凝胶膜的亚胺化程度过高,分子链刚性显著增强,限制了链段的运动与重排能力,导致后续热处理时分子链的堆叠有序度下降,最终使热尺寸稳定性下降。

2.4 PI薄膜的力学性能

PI薄膜的力学性能也是决定其实际使用性能的重要指标,对制备的薄膜的拉伸性能进行了测试,具体结果如图9所示。可以看出,制备的PI薄膜具有较高的拉伸强度和拉伸弹性模量,随化学亚胺化试剂用量的提升,薄膜的拉伸强度、拉伸弹性模量、断裂伸长率均呈现先升高后降低的变化趋势。当二胺/吡啶/乙酸酐物质的量比为1:1:1时,PI-C-1薄膜的综合力学性能达到最优:拉伸强度、拉伸弹性模量、断裂伸长率同步达到峰值,分别约为287 MPa、5.7 GPa和40.05%,较未添加化学亚胺化试剂的对照样品(PI-T,约247 MPa、4.8 GPa和18.76%)分别提升约16%、19%和113%。继续增加化学亚胺化试剂用量后,薄膜力学性能有所下降,拉伸强度和拉伸弹性模量最终降至约181 MPa和4.3 GPa,已低于对照组PI-T水平。上述结果表明,适量化学亚胺化试剂的引入可显著增强PI分子链的取向度,从而提升薄膜的力学性能;而过量化学亚胺化试剂可能导致快速的溶胶-凝胶转变,反而不利于分子链的规整度提升,导致力学性能下降。

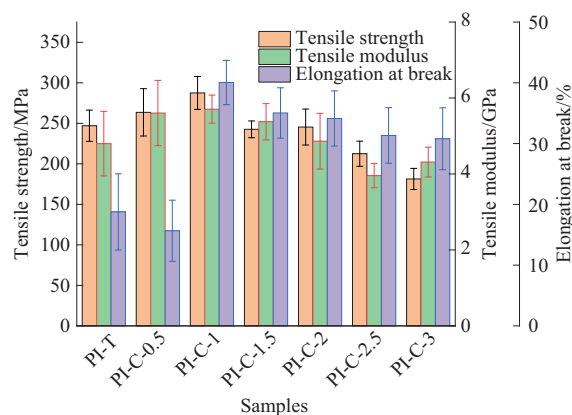


图9 不同化学亚胺化试剂用量下PI薄膜的力学性能

Fig. 9 Mechanical properties of PI films with different amount of chemical imidization reagents

3 结论

(1)增加化学亚胺化试剂的用量可以提高化学亚胺化程度,加快PAI溶液的凝胶和相分离。

(2)适量增加化学亚胺化试剂用量可促进分子

链的有序排列与紧密堆叠,使PI薄膜内部形成更加规整的聚集态结构。

(3)随着化学亚胺化试剂用量的增加,PI薄膜热分解性能变化不大,但 T_g 先升高后降低,而CTE表现出先下降再上升的趋势,当二胺/吡啶/乙酸酐物质的量比为1:1:1时,所得PI薄膜的 T_g 可达426.41℃,CTE可达 $2.97 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,表明合适的化学亚胺化试剂用量对材料耐热性和热尺寸稳定性有一定的提升作用。

(4)随着化学亚胺化试剂用量的增加,PI薄膜的拉伸强度和拉伸弹性模量也表现出先上升后下降的变化规律,同样地,当二胺/吡啶/乙酸酐物质的量比为1:1:1时,薄膜拉伸强度、拉伸弹性模量和断裂伸长率分别达到287 MPa、5.7 GPa和40.05%,表现出最佳的综合性能。

参考文献

- [1] 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.
- [2] ZHANG R X, ZHANG X R, YU Y, et al. Preparation and characterization of soluble polyimide Films with micro-branched cross-linked structure[J]. Journal of Materials Science:Materials in Electronics, 2025, 36(31). DOI:10.1007/s10854-025-16073-3.
- [3] 刘金刚,任茜.聚酰亚胺薄膜60年商业化进展[J].精细与专用化学品,2025,33(5):1-9.
LIU Jingang, REN Xi. Sixty years commercial developments of polyimide films[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2025, 33(5):1-9.
- [4] 李仁豪,鲍艳,赵海航.聚酰亚胺类复合隔热材料的研究进展[J].材料导报,2025,39(10):231-240.
LI Renhao, BAO Yan, ZHAO Haihang. Research progress on polyimide composite thermal insulation materials[J]. Materials Reports, 2025, 39(10):231-240.
- [5] 罗勇波,朱春燕.均苯型共聚聚酰亚胺薄膜的制备及其性能[J].合成树脂及塑料,2021,38(1):77-80.
LUO Yongbo, ZHU Chunyan. Preparation and properties of pyromellitic copolymerized polyimide films[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2021, 38(1):77-80.
- [6] 齐小璇,杨雨箫,李琬廷,等.溶液黏度可控的高强聚酰亚胺薄膜结构设计与制备[J].化学世界,2022,63(6):339-348.
QI Xiaoxuan, YANG Yuxiao, LI Xiuting, et al. Structure design and preparation of high strength polyimide films with controllable solution viscosity[J]. Chemical World, 2022, 63(6):339-348.
- [7] 朱亦斌.聚酰亚胺膜的研究及应用进展[J].广东化工,2024,51(21):80-81,62.
ZHU Yibin. Research and application progress of polyimide membrane[J]. Guangdong Chemical Industry, 2024, 51(21):80-81,62.
- [8] 汪晓鹏,郑维斌,李文磊.新型材料聚酰亚胺的性能与应用进展[J].上海塑料,2024,52(3):1-12.
WANG Xiaopeng, ZHENG Weibin, LI Wenlei, et al. Performance and application progress of new material polyimide[J]. Shanghai Plastics, 2024, 52(3):1-12.
- [9] 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.
- [10] 王少峰,朱梦冰,蒋远媛,等.聚酰胺酸薄膜的化学亚胺化[J].南京工业大学学报(自然科学版),2008,30(6):42-45.
WANG Shaofeng, ZHU Mengbing, JIANG Yuanyuan, et al. Chemical imidization of polyamic acid film[J]. Journal of Nanjing University of Technology(Natural Science Edition), 2008, 30(6):42-45.
- [11] 冯婷婷,汪英,唐小青,等.催化剂添加量对部分化学亚胺化法制备聚酰亚胺薄膜的影响[J].绝缘材料,2016,49(12):37-40.
FENG Tingting, WANG Ying, TANG Xiaoqing, et al. Effect of catalyst amount on preparation of polyimide films by partly chemical imidization[J]. Insulating Materials, 2016, 49(12):37-40.
- [12] 汪英,青双桂,冯婷婷,等.催化剂对部分化学亚胺化法制备聚酰亚胺薄膜的影响[J].绝缘材料,2020,53(1):30-34.
WANG Ying, QING Shuanggui, FENG Tingting, et al. Effect of catalyst on preparation of polyimide films via partly chemical imidization method[J]. Insulating Materials, 2020, 53(1):30-34.
- [13] 翟燕. PMDA-ODA型聚酰亚胺聚集态结构的可控制备及其薄膜性能研究[D].成都:四川大学,2007.
ZHAI Yan. Controllable aggregation structure preparation and films properties study for polyimide based on PMDA-ODA[D]. Chengdu:Sichuan University, 2007.
- [14] WANG Y, YANG Y, JIA Z X, et al. Effect of chemical structure and preparation process on the aggregation structure and properties of polyimide film[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127(6):4 581-4 587.
- [15] 姜天,崔晶,刘京妮,等.化学亚胺化法聚酰亚胺材料的制备及性能研究[J].合成纤维,2023,52(7):1-6,12.
JIANG Tian, CUI Jing, LIU Jingni, et al. Preparation of chemically imidized polyimide materials and its property study[J]. Synthetic Fiber in China, 2023, 52(7):1-6, 12.
- [16] 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.
- [17] LIN D L, LI R Y, LI T F, et al. Sol-gel transition of polyamic acid solution during chemical imidization and its effect on the drawing behavior of polyimide films[J]. Polymer, 2021, 226. DOI:10.1016/j.polymer.2021.123842.
- [18] 何岩.化学亚胺化和拉伸对聚酰亚胺基石墨纤维结构性能的影响[D].北京:北京化工大学,2022.
HE Yan. Effects of chemical imidization and drawing on the structural properties of polyimide-based graphite fibers[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2022.
- [19] UNSAL E, CAKMAK M. Real-time characterization of physical changes in polyimide film formation: From casting to imidization[J]. Macromolecules, 2013, 46(21):8 616-8 627.