

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.07.006

低黄度指数聚酰亚胺薄膜的制备及性能

王宇煊,侯宇,程志垣,宋庆研,张可平,翟燕

(太原工业学院材料工程系,太原 030008)

摘要:通过探讨不同溶剂对聚酰亚胺前驱体分子链结构和薄膜性能的影响,研究低黄度指数且高性能的聚酰亚胺薄膜的制备,以 2,2'-双(3,4-二羧酸)六氟丙烷二酐(6FDA)和 2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯(TFMB)为反应单体,分别采用三种不同的溶剂:*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc),*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)和 γ -丁内酯(GBL),采取两步法制备聚酰亚胺薄膜。通过紫外分光光度计、动态热机械分析仪和万能拉力试验机等手段表征薄膜的光学性能、热性能和力学性能。研究结果表明:当 6FDA 与 TFMB 的物质的量之比为 1.02:1 时,因为 GBL 溶剂的密度和沸点更高,反应得到的聚酰胺酸(PAA)分子量更大,排列更加规整,优于 DMAc 和 NMP 溶剂。由于含氟结构及溶剂的影响,制备的聚酰亚胺薄膜黄度指数仅为 2.7,并且在 500 nm 处的透过率可达 90% 左右。玻璃化转变温度达到 350 ℃ 以上,失重 5% 时的热分解温度接近 500 ℃,拉伸强度为 139.73 MPa,弹性模量为 1.72 GPa。

关键词:聚酰亚胺薄膜; 2,2'-双(3,4-二羧酸)六氟丙烷二酐; 2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯; 低黄度指数
中图分类号: TQ324.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)07-0035-05

Preparation and Properties of Polyimide Films with Low Yellowness Index

Wang Yuxuan, Hou Yu, Cheng Zhiyuan, Song Qingyan, Zhang Keping, Zhai Yan

(Taiyuan Institute of Technology, Department of Material Engineering, Taiyuan 030008, China)

Abstract : The effects of different solvents on the molecular chain structure of polyimide precursors and the properties of polyimide films were studied to prepare polyimide films with low yellowness index and high performance. Polyimide films were prepared by two-step method using 2,2'-bis(3,4-dicarboxylic acid)hexafluoropropane dianhydride (6FDA) and 2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl (TFMB) as reaction monomers, using three different solvents: *N,N*-dimethylacetamide (DMAc), *N*-methylpyrrolidone (NMP) and γ -butyrolactone (GBL). The optical, thermal and mechanical properties of the films were characterized by uv spectrophotometer, dynamic mechanical analyzer and universal tensile testing machine. The results show that the polyamic acid (PAA) prepared by GBL solvent has higher molecular weight and more regular arrangement when the molar ratio of 6FDA and TFMB is 1.02 because GBL solvent has higher density and boiling point than DMAc and NMP solvents. Due to the influence of fluorine structure and solvent, the yellow index of the prepared polyimide film is only 2.7, and the transmittance at 500 nm can reach about 90%. The glass transition temperature is more than 350 ℃, the thermal decomposition temperature is close to 500 ℃, and the tensile strength is 139.73 MPa, the elastic modulus is 1.72 GPa.

Keywords : polyimide film ; 2,2'-bis(3,4-dicarboxylic acid) hexafluoropropane dianhydride ; 2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl ; low yellowness index

随着科技的日新月异,许多智能设备不断涌出,如曲面屏、折叠手机、柔屏腕机等^[1-2]。显示器作为最关键的部分,从诞生之初到现在经历了多次演进^[3-4]。目前,能够柔性弯曲变形的屏幕作为一种前

沿性技术,具有很大的发展潜力^[5-6]。聚酰亚胺(PI)被誉为二十一世纪最有希望的工程塑料之一,其综合性能十分优越,具有优异的热稳定性,耐腐蚀性以及较高的力学性能和耐弯折性能,已经在许多领

基金项目:山西省“1311 工程”协同创新中心建设计划项目,国家级大学生创新创业训练项目(202114101006)

通信作者:翟燕,教授,主要研究方向为耐热高分子材料和聚合物改性研究

收稿日期: 2022-04-26

引用格式:王宇煊,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.

域发挥出极其重要的作用^[7-8]。但芳香族单体聚合形成的PI因分子内和分子间存在电荷转移络合作用(CTC)而表现出很强的黄度,并且在合成和制膜过程中,亚胺化方法不同对PI薄膜的颜色、透光性等性能均会产生影响^[9]。随着各行业对PI的需求量逐渐增加,尤其是光电领域对无色透明聚酰亚胺(CPI)薄膜的需求,研究高性能的CPI是亟待解决的问题^[10]。国内外学者的主要研究大部分是围绕单体的分子设计来改善薄膜的着色问题,将含氟基团、大体积的取代基、非平面结构以及含有脂环结构的二元酐或二元胺等引入其中^[11-12]。6FDA-TFMB型PI分子间含有高电负性的氟原子能够有效地减弱CTC作用制备CPI^[13]。不同的溶剂种类会影响合成的PI分子链结构,导致分子间相互作用不同,从而影响制备的薄膜性能^[14]。两步法合成PI薄膜的过程需要先制备得到PI的前驱体聚酰胺酸(PAA),PAA在不同溶剂中的溶解性不同,也会影响最终制备的PI薄膜的结构和性能^[15]。 γ -丁内酯(GBL)溶剂可以促进分子链的聚集,提高溶液黏度,改善PI薄膜的性能,因此笔者采用了绿色、低毒的新型GBL溶剂^[16-17]和传统的DMAc及NMP溶剂,探讨溶剂种类对PI前驱体分子链结构和薄膜性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

2,2'-双(3,4-二羧基)六氟丙烷二酐(6FDA):99.5%,天津众泰化工有限公司;

2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯(TFMB):99.5%,烟台海川化学制品有限公司;

N,N-二甲基乙酰胺(DMAc):纯度为99.9%,分析纯,天津光复科技发展有限公司;

N-甲基吡咯烷酮(NMP):纯度为99.9%,分析纯,天津光复科技发展有限公司;

GBL:纯度为99.9%,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 主要设备及仪器

电动搅拌器:ZLD-300型,上海羌强实业发展有限公司;

电子天平:AR1140型,上海杰力仪器有限公司;

电热鼓风干燥箱:DHG-9030A型,上海一恒科学仪器有限公司;

马弗炉:SLQ1100-40型,上海升利测试仪器有限公司;

动态热机械分析(DMA)仪:Q800型,美国TA仪器公司;

热重(TG)分析仪:Q5000型,美国TA仪器公司;

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

紫外分光光度计:U-3900型,天美仪拓实验室设备(上海)有限公司天美公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:TENSOR27型,德国布鲁克公司。

1.3 试样制备

两步法反应机理如图1所示。

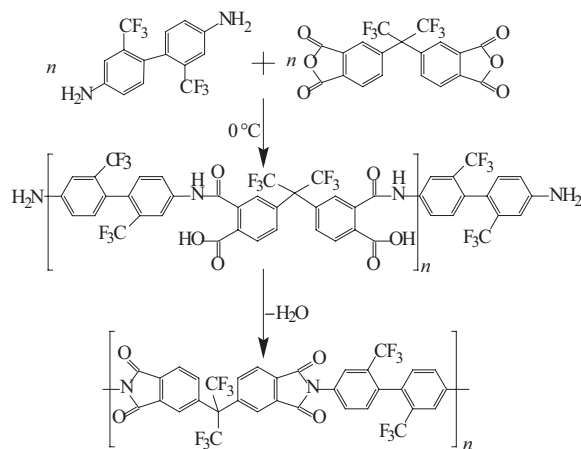


图1 两步法合成PI的反应方程式

(1) PAA的合成。

按照固含量15%的标准,将6FDA和TFMB按照一定的物质的量之比加入三口烧瓶内,量取20 ml DMAc溶剂加入,将三口烧瓶置于低温环境下通过磁力搅拌反应6 h,得到PI的前驱体PAA。

NMP,GBL溶剂分别制备PAA的过程同上。

(2) 热亚胺化法制备PI薄膜。

将DMAc,NMP,GBL溶剂制备的PAA溶液分别涂覆在玻璃板上,置于高温炉中,均按照80℃/2 h,120℃/1 h,160℃/1 h,200℃/1 h,250℃/1 h,300℃/1 h,梯度升温完成聚酰胺酸的热亚胺化,制备得到三种PI薄膜。将其分别命名为B-1,B-2和B-3。

1.4 性能测试与表征

用乌氏黏度计测定PAA溶液的特性黏度。

用万能拉力试验机,按标准GB/T 1040.3-2018测试PI薄膜的拉伸性能,将制备得到的PI薄膜裁成50 mm×10 mm的长方形样条,用测厚仪测量薄膜厚度,拉伸速度为5 mm/min。

用FTIR仪衰减全反射装置表征薄膜的化学结

构,通过式(1)计算PI的亚胺化程度。

$$ID = \frac{S_c - S_b}{S_{c0} - S_{b0}} \times 100\% \quad (1)$$

式中:ID——PI的亚胺化程度;

S_c ——特征吸收峰对应的峰面积;

S_b ——内标峰对应的峰面积;

S_{c0} ——反应完全的特征吸收峰对应的峰面积;

S_{b0} ——反应完全的内标峰对应的峰面积。

用紫外光谱仪对PI薄膜进行测试,扫描范围为200~800 nm,记录在500 nm处的透过率,通过公式(2)计算黄度指数(YI)。

$$YI = 100(C_x X - C_z Z) / Y \quad (2)$$

式中: X, Y, Z ——在标准C光源下用分光光度计

测的表示材料颜色的三刺激值;

C_x, C_z ——系数,根据ASTM E313-2015标准,

C_x 为1.3013, C_z 为1.1498

用TG分析仪对PI薄膜热分解温度进行测试,取3~5 mg薄膜置于坩埚中,氮气气氛,温度范围为30~800℃,升温速率为10℃/min。

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5℃/min,频率为1 Hz,温度范围为25~380℃。

2 结果与讨论

2.1 特性黏度分析

以DMAc为溶剂,改变6FDA与TFMB的物质的量之比合成出不同的PAA溶液,测得其特性黏度见表1。三种溶剂的密度与沸点见表2。由表1可以看出,使用DMAc作溶剂时,随着配比的增大,制备的PAA溶液特性黏度先上升后下降,当6FDA和TFMB的物质的量之比为1.02:1时,制备的PAA溶液特性黏度最大,为1.296 dL·g⁻¹。即合成的PAA溶液分子量更高。随后按照6FDA与TFMB的物质的量之比为1.02:1,分别使用NMP

和GBL溶剂,发现由GBL溶剂制备的PAA溶液特性黏度最大,为1.570 dL·g⁻¹。这是因为合成PAA溶液的过程是可逆反应,适当比例的单体配比可以促进反应的正向进行,由表2可以得到,GBL溶剂的密度最大,单位体积内的分子数多,更有利于与PAA形成氢键作用,抑制PAA发生逆反应引起分子量降低,所以由GBL溶剂合成的PAA溶液特性黏度就更高。当6FDA与TFMB物质的量之比为1.02:1时,采用GBL溶剂时制备的PAA溶液最佳,因此后续的讨论均按照6FDA与TFMB的物质的量之比为1.02:1,采用三种不同溶剂制备PI薄膜。

2.2 结构表征分析

薄膜的FTIR谱图见图2。由图2可知,在1785 cm⁻¹, 1727 cm⁻¹, 1363 cm⁻¹处PI的特征峰非常明显,三个特征峰分别是C=O不对称伸缩振动和对称伸缩振动及C—N伸缩振动,证实了亚胺环的生成,三种溶剂均能成功制备PI薄膜。不同溶剂制备出的PI薄膜官能团结构相同,在3200~3450 cm⁻¹范围内未发现酰胺基的吸收峰,说明合成的PI薄膜的亚胺化程度很高。根据式(1)计算得到PI薄膜的亚胺化程度,见表3。由表3可知,采用DMAc溶剂制备的PI薄膜的亚胺化程度为95%, NMP溶剂为94%, GBL溶剂为98%,三种溶剂得到的PI薄膜亚胺化程度相差较小,采用GBL溶剂的PI薄膜酰亚胺化程度相对较高。

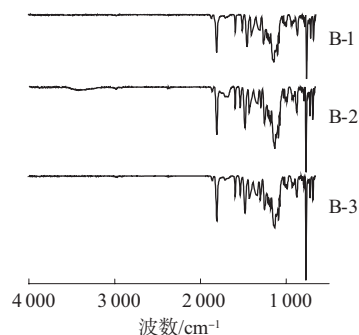


图2 PI薄膜的红外光谱图

表3 PI薄膜的亚胺化程度

项目	B-1	B-2	B-3
ID	95	94	98

2.3 力学性能分析

PI薄膜的力学性能数据见表4。由表4可知,三种溶剂制备的PI薄膜拉伸强度和拉伸弹性模量B-3>B-2>B-1,断裂伸长率B-3<B-2<B-1。其中B-3拉伸强度达到139.73 MPa,弹性模量达到1.72 GPa。这是因为GBL溶剂沸点高,在相同反应温度

表1 不同配比和溶剂制备的PAA特性黏度

溶剂	6FDA与TFMB物质的量之比	特性黏度/(dL·g ⁻¹)
DMAc	1.01:1	1.005
DMAc	1.015:1	1.250
DMAc	1.02:1	1.296
DMAc	1.025:1	1.261
NMP	1.02:1	1.350
GBL	1.02:1	1.570

表2 三种溶剂的密度与沸点

溶剂	密度/(g·cm ⁻³)	沸点/(℃)
DMAc	0.9366	164.5~166
NMP	1.028	202
GBL	1.12	206

下,PI薄膜的分子链运动更加剧烈,排列更加规整,堆砌也更加紧密,从而使得薄膜的缺陷更少。B-3亚胺化程度相对较高,分子链相互作用力强,分子量大,刚性也更大,韧性也就相对更低。因此B-3宏观表现出更高的拉伸强度和拉伸弹性模量,NMP沸点与GBL相近,因此B-2与B-3拉伸强度相差较小。

表4 不同PI薄膜的力学性能

薄膜型号	拉伸强度/MPa	弹性模量/GPa	断裂伸长率/%
B-1	122.74	1.54	11.63
B-2	134.31	1.65	9.12
B-3	139.73	1.72	8.13

2.4 热性能分析

PI薄膜的DMA曲线和TG分析曲线,如图3和图4所示。从图3得到PI薄膜的 T_g ,分解5%时的温度($T_{5\%}$),分解10%时的温度($T_{10\%}$)以及800℃的残炭率见表5。由表5可知,B-3热性能更佳,其 T_g 和 $T_{5\%}$ 分别比B-1高11.78℃和25.56℃,分别比B-2的高3.25℃和11.8℃。B-3比B-1和B-2排列更加规整,并且制备的PAA溶液分子量大,得到的PI薄膜分子量也更高。在相同分子量的前提下,排列越规整,薄膜缺陷越少,热性能就越好,因此GBL溶剂较其他两种溶剂制备的PI薄膜热性能更佳。

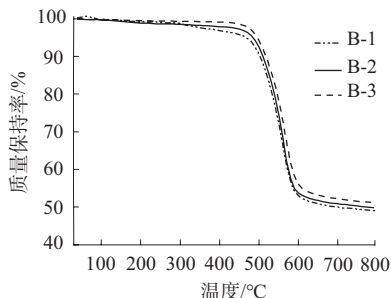


图3 PI薄膜TG曲线

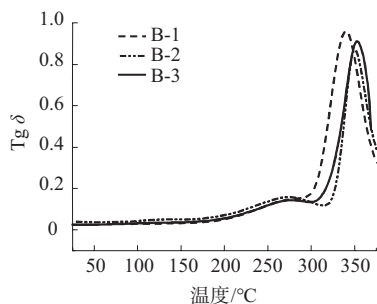


图4 PI薄膜的DMA曲线

表5 PI薄膜的热性能数据

薄膜编号	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	残炭率/%	$T_g/^{\circ}\text{C}$
B-1	468.65	502.53	48.95	339.74
B-2	482.41	506.18	49.21	348.14
B-3	494.21	514.32	50.19	351.52

2.5 光学性能分析

PI薄膜的紫外光谱图如图5所示,通过式(2)

可计算得到YI值,见表6。由表6可知,B-2的透过率和黄度分别是88.6%和5.2,B-1为86.6%和3.6。B-3的透过率最高,达到88.9%,黄度最低,仅为2.7。PI薄膜的黄度主要是因为分子内和分子间存在CTC作用,PI分子链上的 $-\text{CF}_3$ 是强电负性基团,具有较强的吸电子能力和较大的自由体积,可以降低分子链内和分子链间的CTC作用。DMAc中的线型酰胺基相比于NMP的环状酰胺基更容易反应生成酰亚胺基,降低分子链堆积,减少PI薄膜的光学吸收,提高薄膜的透明度,因此DMAc溶剂制备的PI薄膜比NMP溶剂的黄度低。理论上,GBL溶剂制备的薄膜分子链排列更加规整,会导致薄膜的黄度更高。相比于溶剂中基团结构对 $-\text{CF}_3$ 降低CTC作用产生的干扰而导致薄膜黄度的增加,分子链排列结构对薄膜颜色的影响相对较小。因为薄膜黄度的主要原因是CTC作用。DMAc和NMP溶剂中的酰胺基相较于GBL溶剂的酯基,吸电子能力更强,所以酰胺基一定程度上干扰了 $-\text{CF}_3$ 的吸电子能力,降低了抑制CTC作用的能力,导致由DMAc和NMP溶剂制备的PI薄膜黄度增大。

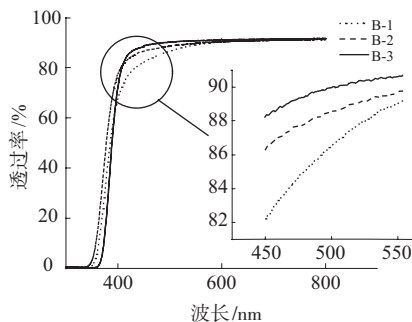


图5 PI薄膜的紫外光谱图

表6 不同PI薄膜的透过率和黄度指数

项目	B-1	B-2	B-3
500 nm处透过率/(%)	86.6	88.6	89.9
YI	3.6	5.2	2.7

3 结论

通过两步法,以6FDA与TFMB的物质的量之比为1.02:1,采用三种不同的溶剂制备PI薄膜,其中采用GBL溶剂制备的PI薄膜综合性能更为优异。亚胺化程度达到98%,拉伸强度为139.73 MPa,拉伸弹性模量为1.72 GPa, T_g 为351.52℃, $T_{5\%}$ 达到494.21℃,且500 nm处透过率接近90%,黄度仅为2.7。

参考文献

- [1] 陈牧,颜悦,刘伟明,等. 全固态薄膜锂电池研究进展和产业化展望[J]. 航空材料科学,2014,34(6):1-20.

- Chen Mu, Yan Yue, Liu Weiming, et al. Research progress and industrialization prospect of all-solid-state thin film lithium battery[J]. *Aeronautical Materials Science*, 2014, 34(6):1-20.
- [2] 郝红英,王茜,王文俊. CRGP 柔性导电薄膜及其超级电容器制备与性能 [J]. *材料工程*, 2015, 43(7):26-31.
- Hao Hongying, Wang Qian, Wang Wenjun. Preparation and properties of CRGP flexible conducting thin films and its supercapacitors[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2015, 43(7):26-31.
- [3] 高升. 柔性显示器用 PI 薄膜的制备及表征 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2018.
- Gao Sheng. Preparation and characterization of polyimide film for flexible displays[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2018.
- [4] Smith M, Choi Y S, Boughey C, et al. Controlling and assessing the quality of aerosol jet printed features for large area and flexible electronics[J]. *Flexible & Printed Electronics*, 2017, 2(1). DOI:10.1088/2058-8585/aa5af9.015004.
- [5] Drack M, Graz I, Sekitani T, et al. Flexible electronics: An imperceptible plastic electronic wrap[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(1). DOI:10.1002/adma.201570001.2015.
- [6] 王杏,田大垒,赵文卿,等. OLED 柔性衬底封装材料研究进展 [J]. *现代显示*, 2008 (4):48-52.
- Wang Xing, Tian Dalei, Zhao Wenqing, et al. Research progress of flexible substrate materials for organic light-emitting device packag[J]. *Modern Display*, 2008(4):48-52.
- [7] 周正勇. 新型嵌段聚酰亚胺的合成、结构及性能的研究 [D]. 重庆: 西南大学, 2017.
- Zhou Zhengyong. Study on synthesis, structure and properties of new-type block polyimide[D]. Chongqing: Southwest University, 2017.
- [8] 赵丽萍,寇开昌,吴广磊等. 聚酰亚胺合成及改性的研究进展 [J]. *工程塑料应用*, 2012, 40(12):108-111.
- Zhao Liping, Kou Kaichang, Wu Guanglei, et al. Research progress of synthesis and modification of polyimide [J]. *Engineering Plastics Application*, 2012, 40(12):108-111.
- [9] 丁孟贤. 聚酰亚胺——单体合成、聚合方法及材料制备 [M]. 北京: 科学出版社, 2011.
- Ding Mengxian. Polyimide-monomer synthesis, polymerization method and material preparation[M]. Beijing: Science Press, 2011.
- [10] 任小龙,张俊杰,李立严,等. 无色透明聚酰亚胺薄膜研究进展 [J]. *中国塑料*, 2015, 28(5):5-13.
- Ren Xiaolong, Zhang Junjie, Li Liyan, et al. Research progress of transparent polyimide films[J]. *China Plastics*, 2015, 28(5):5-13.
- [11] Tapaswi P K, Ha C S. Recent trends on transparent colorless polyimides with balanced thermal and optical properties: design and Synthesis[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2019, 220(3). DOI:10.1002/macp.201800313.1800313.
- [12] 柳敬涵,徐勇,赵明,等. 无色透明聚酰亚胺薄膜的研究进展 [J]. *现代塑料加工应用*, 2021, 33(5):55-58.
- Liu Jinghan, Xu Yong, Zhao Ming, et al. Research progress of colorless transparent polyimide films[J]. *Modern Plastics Processing and Applications*, 2021, 33(5):55-58.
- [13] 李宁波. 无色透明聚酰亚胺复合材料的制备与性能研究 [D]. 南京: 东南大学, 2019.
- Li Ningbo. Preparation and properties of colorless transparent polyimide composites[D]. Nanjing: Southeast University, 2019.
- [14] 张盼盼. 低介电常数聚酰亚胺薄膜的制备及性能研究 [D]. 哈尔滨工业大学, 2018.
- Zhang Panpan. Study on preparation and properties of low dielectric constant polyimide films[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [15] Zhang P, Zhang K, Chen X, et al. Influence of coagulation bath temperature on the structure and dielectric properties of porous polyimide films in different solvent systems[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(46):29 889-29 895.
- [16] Hammerstein R, Schubert T, Braun G, et al. The optimization of dispersion and application techniques for nanocarbon-doped mixed matrix gas separation membranes[J]. *Membranes*, 2022, 12(1). DOI:10.3390/membranes12010087
- [17] 石川,刘潇,汪效祖,等. 共溶剂对聚酰亚胺气体分离膜结构与性能的影响研究 [J]. *化工新型材料*, 2016, 44(5):166-168, 172.
- Shi Chuan, Liu Xiao, Wang Xiaozu, et al. Effect of cosolvent on morphology and performance of polyimide gas separation membrane[J]. *New Chemical Materials*, 2016, 44(5):166-168, 172.