

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.12.006

含三氟甲基二胺单体对聚酰亚胺薄膜性能的影响

陈晓玲¹, 王经逸¹, 施伟章², 吉顺峰¹, 陈政¹, 庄群¹

(1. 黎明职业大学新材料与鞋服工程学院, 福建泉州 362000; 2. 福建旭丰新材料科技有限公司, 福建泉州 362000)

摘要: 以2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯(TFMB)和2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷(HFBAPP)两种含三氟甲基的二胺单体与4,4'-联苯醚二酐(ODPA)进行三元共聚,通过改变两种二胺单体的物质的量比,制备了6种含三氟甲基的透明聚酰亚胺(PI)薄膜,研究了TFMB和HFBAPP两种单体对PI薄膜的结构、热性能、力学性能和光学性能的影响。结果表明,所得的PI薄膜已经完全热亚胺化并引入了含氟基团,具有较好的热性能,玻璃化转变温度为230.5~245.2℃,5%热失重温度为480.9~503.7℃,10%热失重温度517.3~534.0℃,当TFMB和HFBAPP的物质的量比为8:2时,薄膜的热性能表现最佳;TFMB的加入可以提高薄膜的拉伸强度,当TFMB和HFBAPP的物质的量比为6:4时,薄膜的拉伸强度达到最大(95.26 MPa),断裂伸长率为4.40%;所得薄膜的光学性能表现良好,紫外-可见光范围内的最大透过率均在86.47%以上,当TFMB和HFBAPP的物质的量比为5:5时,薄膜的光学性能最优,450 nm处的透过率为87.28%,紫外-可见光范围内的最大透过率为91.34%。以上结果表明,在HFBAPP中适量引入TFMB有利于提高PI薄膜的性能。

关键词: 聚酰亚胺薄膜;三氟甲基;热性能;透过率;拉伸强度;共聚

中图分类号: TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)12-0041-05

Effect of trifluoromethyl-containing diamine monomers on properties of polyimide films

CHEN Xiaoling¹, WANG Jingyi¹, SHI Weizhang², JI Shunfeng¹, CHEN Zheng¹, ZHUANG Qun¹

(1. School of New Materials and Shoes & Clothing Engineering, Liming Vocational University, Quanzhou 362000, China;

2. Fujian Xufeng New Material Technology Co., Ltd., Quanzhou 362000, China)

Abstract : Six kinds of trifluoromethyl-containing transparent polyimide (PI) films with different proportions of diamine monomers were prepared through ternary copolymerization of two trifluoromethyl-containing diamine monomers including 2,2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-diamino biphenyl (TFMB), 2,2-bis[4-(4-aminophenoxy)phenyl]-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane (HFBAPP) with 4,4'-biphenyl ether dianhydride (ODPA). The effects of the two diamine monomers, TFMB and HFBAPP, on the structure, thermal performances, mechanical and optical properties of the PI films were studied. The results show that the thermal imidization of PI films is completely finished and the fluorinated groups are introduced. The PI films have good thermal performances, the glass transition temperature of the films is 230.5~245.2℃, the 5% heat loss temperature is 480.9~503.7℃, and the 10% heat loss temperature is 517.3~534.0℃, When the molar ratio of TFMB and HFBAPP is 8:2, the film has the best thermal performances. The addition of TFMB can improve the tensile strength of the films. When the molar ratio of TFMB and HFBAPP is 6:4, the film's tensile strength is the highest, up to 95.26 MPa, but the elongation at break is only 4.40%. All PI films have good optical properties, the maximum transmittance in the UV-visible range is above 86.47%, and when the molar ratio of TFMB and HFBAPP is 5:5, the optical properties of the films are the best, and the transmittance at 450 nm is 87.28%, and the maximum transmittance in the UV-visible range is 91.34%. The above results show that introducing TFMB into HFBAPP in moderation is beneficial to improve the properties of PI films.

Keywords : polyimide film ; trifluoromethyl ; thermal performance ; transmittance ; tensile strength ; copolymerization

基金项目: 黎明职业大学科研基金项目(LMPT21001)

通信作者: 王经逸, 博士, 教授, 主要从事功能高分子材料的研究

收稿日期: 2024-09-24

引用格式: 陈晓玲, 王经逸, 施伟章, 等. 含三氟甲基二胺单体对聚酰亚胺薄膜性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(12):41-45.

CHEN Xiaoling, WANG Jingyi, SHI Weizhang, et al. Effect of trifluoromethyl-containing diamine monomers on properties of polyimide films[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(12):41-45.

聚酰亚胺(PI)通常是指由二胺和二酐缩聚、主链上含有酰亚胺环的一类聚合物。酰亚胺环的存在赋予了PI优异的耐热性、力学性能和电学性能,使其成为最受欢迎的聚合物之一,广泛应用于航空航天、电子器件和光学显示等领域^[1-2]。然而,传统PI颜色深、透明度差,在光学材料领域受到严重限制^[3-4]。研究发现,在PI分子链上引入含氟基团是提高PI透明度的有效途径之一^[5-7],随着氟含量的增加PI薄膜的光学性能提高^[8]。例如,赵明等^[9]采用六氟异丙基邻苯二甲酸酐(6FDA),4,4'-二氨基-2,2'-二甲基-1,1'-联苯(o-TOL)和2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯(TFMB)共聚制得一系列无色透明PI薄膜,薄膜的最大透光率均高于90%。王汉利等^[10]采用6FDA与3种分子结构中含有刚性酰胺键的芳香族二胺单体制备了3种含氟透明PI薄膜,所得薄膜的紫外截止波长均低于380 nm,500 nm波长处的透光率超过80%。事实上,除了含氟基团外,单体的结构也会显著影响PI的特性。例如,当含氟单体中刚性结构含量高时,PI的强度高和耐热性好,但脆性增大,可加工性变差;引入柔性链段可以提高PI分子的流动性和光学透明性,但耐热性不足。因此,遴选不同结构的含氟单体、调控PI的分子结构,是获得高性能、透明PI的关键之一。

笔者选用TFMB和2,2-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷(HFBAPP)两种含氟二胺单体与4,4'-联苯醚二酐(ODPA)进行共聚,通过改变两种二胺单体的物质的量比,调控PI中刚性联苯结构和柔性醚键的含量,制备了6种含三氟甲基透明PI薄膜,并研究了TFMB和HFBAPP两种单体对薄膜热学性能、力学性能和光学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

ODPA,HFBAPP:97%,上海麦克林生化科技有限公司;

TFMB:98%,上海麦克林生化科技有限公司;

N,N-二甲基乙酰胺(DMAc):化学纯,西陇科学股份有限公司。

1.2 主要仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iS10,美国赛默飞世尔科技公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q2000,美国TA Instruments公司;

热重(TG)分析仪:GA Q5000,美国TA Instruments公司;

紫外可见分光光度(UV-Vis)仪:UV-4802H,尤尼柯(上海)仪器有限公司;

伺服控制拉力试验机:CZ 8000,东莞众志检测仪器有限公司。

1.3 PI薄膜的制备

含三氟甲基PI薄膜的配方见表1。

表1 含三氟甲基PI薄膜配方

Tab. 1 Formulation of PI containing trifluoromethyl

Sample	$n_{\text{(TFMB)}}:n_{\text{(HFBAPP)}}:n_{\text{(ODPA)}}$
PI-T0	0:10:10
PI-T2	2:8:10
PI-T4	4:6:10
PI-T5	5:5:10
PI-T6	6:4:10
PI-T8	8:2:10

Note: n is amount of substance of each component.

以PI-T5的制备为例,称取1.599 1 g ODPA于三口烧瓶中,在冰水浴条件下,加入11.256 6 g DMAc搅拌至完全溶解,随后依次加入1.336 2 g HFBAPP和0.816 9 g TFMB搅拌并反应4 h,制得浅黄透明的聚酰胺酸(PAA)黏稠液。将所得PAA均匀涂敷于干燥洁净的玻璃板上,放入烘箱中,按照50 °C/0.5 h-80 °C/0.5 h-120 °C/0.5 h-150 °C/0.5 h-200 °C/1 h-250 °C/1 h进行程序升温使之热亚胺化,反应结束后自然冷却至室温,得到PI-T5薄膜。其他薄膜的制备方法与PI-T5相同,固含量控制在25%,薄膜厚度控制(10±3) μm。含三氟甲基PI的合成路线如图1所示。

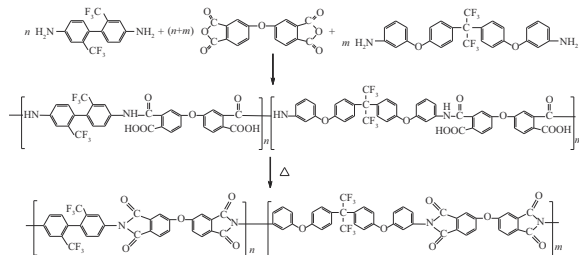


图1 含三氟甲基PI的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of PI containing trifluoromethyl

1.4 测试与表征

(1) FTIR测试:采用ATR模式,测试范围设置4 000~400 cm⁻¹,扫描次数设置32次,分辨率设置为4 cm⁻¹。

(2) DSC测试:选取氮气氛围,氮气流量为50 mL/min,以5 °C/min的速率升温,测试温度范围为

室温~350 °C,样品质量为5~10 mg。

(3) TG 分析:选取氮气氛围,氮气流量为 20 mL/min,以 20 °C/min 的速率升温,测试温度范围为室温~800 °C。

(4) UV-Vis 分析:在 190~1 100 nm 波长范围内进行扫描。

(5)力学性能分析:依据 GB/T 1040.3-2006 进行测试,测试样品规格为 50 mm×10 mm,拉伸速率为 10 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图2为6种含三氟甲基PI薄膜的FTIR谱图。由图2可知,这6种薄膜样品都含有显著的PI特征吸收峰,包括 $1\,777\text{ cm}^{-1}$ 处C=O键的不对称伸缩振动吸收峰, $1\,717\text{ cm}^{-1}$ 处C=O的对称伸缩振动吸收峰, $1\,368\text{ cm}^{-1}$ 处C—N的拉伸振动吸收峰以及 740 cm^{-1} 处酰亚胺环的面内弯曲振动吸收峰;同时,在 $1\,310\text{ cm}^{-1}$ 处出现了一CF₃的特征吸收峰。此外,在谱图中并未观察到CONH中C=O的特征吸收峰($1\,690\sim 1\,650\text{ cm}^{-1}$)、C—NH的振动峰($1\,550\sim 1\,510\text{ cm}^{-1}$)以及COOH中—OH振动峰($2\,900\sim 3\,200\text{ cm}^{-1}$)^[11],以上均表明PAA已通过热亚胺化完全转化为PI且成功引入了含氟基团。

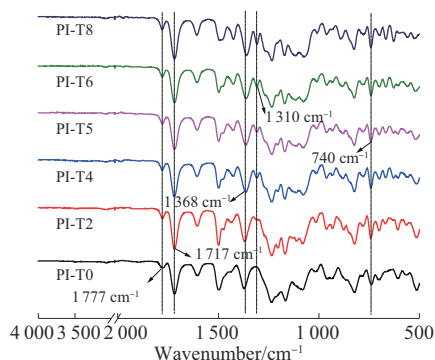


图2 含三氟甲基PI薄膜的FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectra of PI containing trifluoromethyl

2.2 热性能分析

图3为PI薄膜的DSC曲线,薄膜的玻璃化转变温度(T_g)在230.5~245.2 °C范围内,其中PI-T2的 T_g 低于PI-T0,这是由于第三单体TFMB的引入破坏了PI分子结构的对称性和规整性,降低了PI分子间作用力, T_g 下降;但随着TFMB含量的增多,PI分子中的柔性联苯醚结构含量下降,刚性联苯结构含量增大,使得PI分子蠕动受限, T_g 提高^[12-13];由于TFMB中的三氟甲基密度较HFBAPP大,其含量的进一步

增大会导致PI分子中大体积侧基三氟甲基的含量过高,PI分子主链间的距离变大,链间作用力减小,内旋转位垒降低,分子柔性增大^[14],因此,当TFMB与HFBAPP的物质的量比超过5:5之后,薄膜的 T_g 并未进一步得到明显提高。

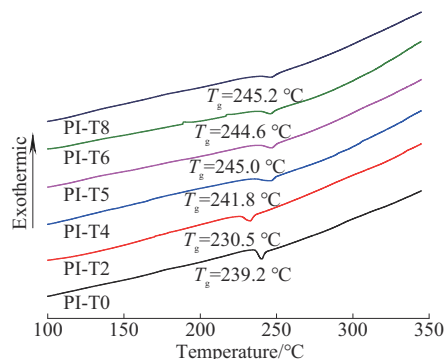


图3 含三氟甲基PI薄膜的DSC曲线

Fig. 3 DSC curves of PI containing trifluoromethyl

图4为PI薄膜的TG曲线,从曲线中提出的数据列于表2。从表2可以看出,该系列薄膜的5%热失重温度在480.9~503.7 °C范围内,10%热失重温度在517.3~534.0 °C范围内,800 °C时的残炭率高于51.74%,表现出良好的热稳定性。与PI-T0相比,PI-T2~PI-T8的10%热失重温度均有所提高,当TFMB和HFBAPP的物质的量比达到8:2时,薄膜的5%和10%热失重温度均最高,分别为503.7 °C和534.0 °C,

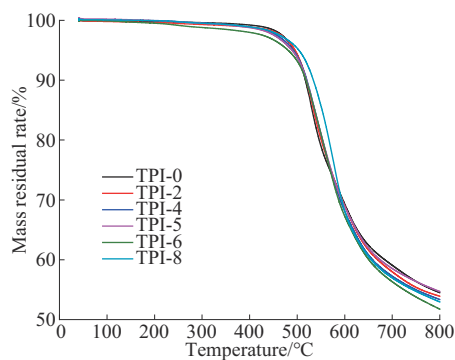


图4 含三氟甲基PI薄膜的TG曲线

Fig. 4 TG curves of PI containing trifluoromethyl

表2 含三氟甲基PI薄膜的TG数据

Tab. 2 TG data of PI containing trifluoromethyl

Sample	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{10\%}/^{\circ}\text{C}$	$R_{w800}/\%$
PI-T0	493.9	517.3	54.50
PI-T2	495.7	519.4	53.91
PI-T4	491.9	520.5	53.35
PI-T5	489.2	519.8	54.70
PI-T6	480.9	518.7	51.74
PI-T8	503.7	534.0	52.95

Notes: $T_{5\%}$ is 5% heat loss temperature; $T_{10\%}$ is 10% heat loss temperature; R_{w800} is residual mass retention at 800 °C.

这是因为TFMB的引入增大了PI分子主链的刚性,赋予PI分子主链更高的键能,因而薄膜表现出更高的热稳定性。但聚合物材料的热稳定性还与侧基含量、共聚程度及分子堆砌等因素有关^[15-16],在多种因素的综合作用下,PI薄膜的热稳定性并未随TFMB含量的增加呈现规律性变化。

2.3 力学性能分析

图5为PI薄膜的应力-应变曲线图,从图5得到相关的力学数据列于表3。由表3可知,随着TFMB添加量的增加,PI的拉伸强度呈现先降后增最后明显下降的趋势,这是因为引入TFMB会降低原有PI体系中分子结构的对称性和规整度,影响PI分子堆砌的紧密程度,不利于力学性能的提高。但是随着TFMB用量的增加,刚性TFMB结构对PI的强度起到了正向作用,强度提高,延展性(即断裂伸长率)降低,因此当TFMB与HFBAPP的物质的量比为6:4时,薄膜的拉伸强度最高,为95.26 MPa,断裂伸长率最低,为4.40%。当TFMB与HFBAPP的物质的量比进一步增至8:2时,由于TFMB含量过多,PI分子链刚性过高,聚合活性降低,分子链增长困难,PI分子量下降,拉伸强度大幅下降^[17]。

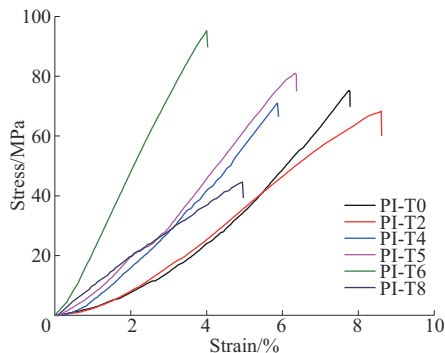


图5 含三氟甲基PI薄膜的应力-应变曲线

Fig. 5 Stress-strain curves of PI containing trifluoromethyl

表3 含三氟甲基PI薄膜的拉伸性能数据

Tab. 3 Mechanical properties data of PI containing trifluoromethyl

Sample	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%
PI-T0	75.04	7.74
PI-T2	68.73	8.55
PI-T4	71.04	6.26
PI-T5	80.90	4.88
PI-T6	95.26	4.40
PI-T8	44.62	5.26

2.4 光学性能分析

PI薄膜的紫外-可见光谱图如图6所示,从图中提取的具体数据列于表4。从表4可以看出,所有PI薄膜均具有良好的光学透明性,450 nm处的透过率

均超过82.15%,最高透过率均高于86.47%,这是因为TFMB和HFBAPP均含有三氟甲基,三氟甲基具有强电负性,可以有效降低PI分子间的电荷转移络合作用,提高光学性能^[18]。但TFMB和HFBAPP对PI光学性能的影响不同,一方面TFMB中三氟甲基直接与苯环相连,且分子中三氟甲基密度高于HFBAPP,更有利于减少电荷转移复合物(CTC)形成,增强PI的光学透明度;另一方面,TFMB中联苯结构具有高度共轭性,有助于分子间的电荷转移,不利于PI光学性能的提高。综合两者作用,当TFMB与HFBAPP物质的量比为5:5时,薄膜的光学性能最优,其最高透过率达91.34%。

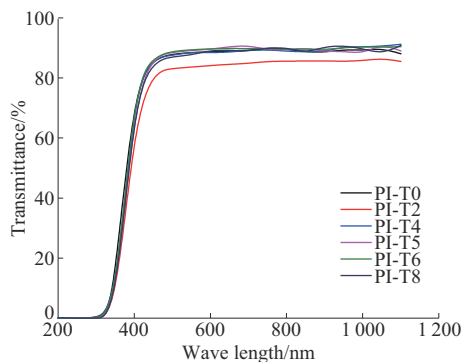


图6 含三氟甲基PI薄膜的紫外-可见光谱

Fig. 6 UV-visible spectrometry of PI containing trifluoromethyl

表4 含三氟甲基PI薄膜的光学性能数据

Tab. 4 Optical data of PI containing trifluoromethyl

Sample	$T_{450}/\%$	$T_{\max}/\%$
PI-T0	86.50	90.16
PI-T2	82.15	86.47
PI-T4	86.72	91.23
PI-T5	87.28	91.34
PI-T6	87.12	90.46
PI-T8	85.62	90.82

Notes: T_{450} is transmittance at 450 nm; $T_{\max}$ is maximum transmittance.

3 结论

(1)当TFMB与HFBAPP物质的量比为8:2时,PI薄膜的热性能表现最佳, T_g 为245.2 °C,5%的热失重温度为503.7 °C,10%的热失重温度为534.0 °C。

(2)当TFMB与HFBAPP物质的量比为6:4时,薄膜的拉伸强度最大,为95.26 MPa,断裂伸长率最低,为4.40%。

(3)6种含三氟甲基PI薄膜均具有良好的光学性能,当TFMB与HFBAPP物质的量比为5:5时,薄膜的光学性能最优,450 nm处的透过率为87.28%,

紫外-可见光范围内的最大透过率为91.34%。

参考文献

- [1] 马晟起,赫洪如,孔国强,等.热致形状记忆聚酰亚胺的合成及性能[J].工程塑料应用,2024,52(7):64–69.
MA Shengqi, HE Hongru, KONG Guoqiang, et al. Synthesis and properties of thermal-induced shape memory polyimide[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(7):64–69.
- [2] 吴伟莲.具有大苯侧基含氟聚酰亚胺的制备及气体传输性能研究[D].桂林:桂林理工大学,2023.
WU Weilian. Preparation and gas separation performance of fluorinated polyimides with bulky benzene side groups[D]. Guilin:Guilin University of Technology, 2023.
- [3] 罗伟,李琇廷,杨雨箫,等.基于刚性脂环四羧酸二酐的无色透明聚酰亚胺薄膜的制备与性能[J].高分子学报,2023,54(7):1 084–1 094.
LUO Wei, LI Xiuting, YANG Yuxiao, et al. Preparation and properties of colorless transparent polyimide films based on rigid alicyclic tetracarboxylic anhydride[J]. Acta Polymerica Sinica, 2023, 54(7): 1 084–1 094.
- [4] 韩龙,李静静,窦垚,等.共缩聚法制备含芴大侧基无色透明聚酰亚胺薄膜及其性能[J].功能高分子报,2022,35(4):365–371.
HAN Long, LI Jingjing, DOU Yao, et al. Colorless and transparent polyimide film with fluorene-containing large side groups prepared by copolycondensation method[J]. Journal of Functional Polymers, 2022, 35(4):365–371.
- [5] 张倍铭,戴培邦,田磊.三元共聚无氟芳香族透明聚酰亚胺合成及性能[J].现代塑料加工应用,2023,35(4):12–15.
ZHANG Beiming, DAI Peibang, TIAN Lei. Synthesis and properties of ternary copolymerized fluorine-free aromatic transparent polyimide[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2023, 35(4):12–15.
- [6] 赵锴,温丽萍,张凯,等.KOLON和SKC公司的透明聚酰亚胺薄膜专利分析[J].绝缘材料,2023,56(2):26–31.
ZHAO Kai, WEN Liping, ZHANG Kai, et al. Patent analysis of transparent polyimide film from KOLON and SKC[J]. Insulating Materials, 2023, 56(2):26–31.
- [7] 任小龙,李艺,苏丹妮.高透明性聚酰亚胺薄膜专利技术与工业化进展[J].中国塑料,2024,38(7):120–137.
REN Xiaolong, LI Yi, SU Danni. Patented technology research and industrialization progress in highly transparent polyimide films[J]. China Plastics, 2024, 38(7):120–137.
- [8] 白帆,江怡雯,李琇廷,等.柔性显示盖板用耐弯折无色透明聚酰亚胺薄膜的制备与性能[J].高分子学报,2024,55(10):1 393–1 404.
BAI Fan, JIANG Yiwen, LI Xiuting, et al. Fabrication and characteristics of bend-durable, colorless transparent polyimide films for flexible display cover applications[J]. Acta Polymerica Sinica, 2024, 55(10):1 393–1 404.
- [9] 赵明,徐勇,曾炜,等.高耐热无色透明聚酰亚胺材料的制备与性能[J].现代塑料加工应用,2022,34(1):6–8, 12.
ZHAO Ming, XU Yong, ZENG Wei, et al. Preparation and properties of colorless transparent polyimide material with high thermal resistance[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2022, 34(1):6–8, 12.
- [10] 王汉利,吴琳,职欣心,等.溶液可加工型低热膨胀透明含氟聚酰亚胺薄膜的制备与性能研究[J].绝缘材料,2022,55(10):6–13.
WANG Hanli, WU Lin, ZHI Xinxin, et al. Preparation and properties of solution-processable transparent fluoro-containing polyimide films with low thermal expansion[J]. Insulating Materials, 2022, 55(10):6–13.
- [11] 赵伟,宋吉祥,陈昊,等.含氟基团对聚酰亚胺耐电晕及介电性能的影响[J].复合材料学报,2024,41(5):2 425–2 435.
ZHAO Wei, SONG Jixiang, CHEN Hao, et al. Effect of fluorine-containing groups on the corona resistance and dielectric properties of polyimide[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(5):2 425–2 435.
- [12] 杨成强,张帅,刘根,等.可溶含氟聚酰亚胺的合成与性能研究[J].应用化工,2024,53(8):1 843–1846, 1852.
YANG Chengqiang, ZHANG Shuai, LIU Gen, et al. Synthesis and properties of soluble fluorinated polyimide[J]. Applied Chemical Industry, 2024, 53(8):1 843–1846, 1852.
- [13] 熊兵,徐敏,朱泽昊,等.含氟及苯环侧基的聚酰亚胺材料的制备及表征[J].高分子材料科学与工程,2022,38(1):19–26.
XIONG Bing, XU Min, ZHU Zhehao, et al. Preparation and characterization of polyimide containing fluorine and benzene ring side group[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2022, 38(1):19–26.
- [14] 周润恺,晁自胜,易文君,等.可紫外光固化含氟聚酰亚胺树脂的合成与性能研究[J].中南大学学报(自然科学版),2023,54(5):1 713–1 719.
ZHOU Runkai, CHAO Zisheng, YI Wenjun, et al. Synthesis and properties of UV curable fluorinated polyimide resin[J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2023, 54(5): 1 713–1 719.
- [15] 王静,杨爽,肖存勇,等.聚酰亚胺薄膜热氧化稳定性研究进展[J].高分子材料科学与工程,2024,40(8):155–164.
WANG Jing, YANG Shuang, XIAO Cunyong, et al. Progress on research of thermal oxidation stability of polyimide films[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(8):155–164.
- [16] 简凌锋,卢治宇,谭婉怡,等.无色透明聚酰亚胺的制备与性能研究[J].现代塑料加工应用,2024,36(4):17–20.
JIAN Lingfeng, LU Zhiyu, TAN Wanyi, et al. Investigation on colorless polyimide with good thermal stability[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2024, 36(4):17–20.
- [17] 冯鑫,王玉辉,赵宇霄,等.高综合性能无色透明聚酰亚胺薄膜的制备[J].高分子学报,2023,54(8):1 219–1 228.
FENG Xin, WANG Yuhui, ZHAO Yuxiao, et al. Preparation of colorless transparent polyimide films with high comprehensive properties[J]. Acta Polymerica Sinica, 2023, 54(8):1 219–1 228.
- [18] 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.