

功能材料

含杂芘结构的高耐热黑色聚酰亚胺 薄膜的制备及性能

廉萌¹, 郑凤², 刘玉花¹, 刘军¹

(1. 潍坊科技学院 山东省化工资源清洁利用工程实验室, 山东 潍坊 262700; 2. 同济大学 化学科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 以 2,2'-联苯二甲酸为原料, 制备了 3,3',5,5'-四硝基-2,2'-联苯二羧酸 (I), 二硝基化合物 I 再经铁粉还原得到含杂芘结构的二胺单体 2,7-二氨基-5,10-二酮-4,9-二氮杂芘 (II)。二胺单体 II 分别与 4,4'-氧双邻苯二甲酸酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐、2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐缩聚反应, 合成了 4 种聚酰胺酸 (PAA) 胶液, 经刮膜制备了 4 种 PI 薄膜 (PI-1~PI-4)。采用 ¹HNMR 和 ¹³CNMR 对二硝基化合物 I 和二胺单体 II 进行了鉴定, 采用 FTIR、GPC 对 4 种 PI 薄膜和 PAA 胶液进行了表征, 通过色彩雾度仪、TGA、TMA、DMA、电子万能试验机测试了 PI 薄膜的光学特性、热性能和力学性能。结果表明, PAA 数均相对分子质量 (M_n) 为 $9.90 \times 10^4 \sim 1.29 \times 10^5$, 满足成膜要求; PI 薄膜在 400~750 nm 的平均透过率为 1.10%~3.27%, 薄膜亮度 (L^*) 值为 9.79~21.08, 属于黑色薄膜; PI 薄膜的玻璃化转变温度 (T_g) ≥ 413 °C, 其中, PI-3 的 T_g 高达 482 °C; PI 薄膜的 5% 热失重温度均 ≥ 557 °C, 50~350 °C 之间的热膨胀系数为 $4.70 \times 10^{-7} \sim 9.92 \times 10^{-6}$ K⁻¹; PI 薄膜的拉伸强度为 132.1~156.5 MPa, 拉伸模量为 4.4~5.3 GPa, 断裂伸长率为 3.33%~5.14%。

关键词: 杂芘结构; 二胺制备; 黑色聚酰亚胺; 薄膜; 高耐热; 功能材料

中图分类号: TB383.2; TQ323.7 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2026) 02-0271-07

Preparation and properties of black polyimide films containing heteropyrene structure with high thermal resistance

LIAN Meng¹, ZHENG Feng², LIU Yuhua¹, LIU Jun¹

(1. Shandong Engineering Laboratory for Clean Utilization of Chemical Resources, Weifang University of Science and Technology, Weifang 262700, Shandong, China; 2. School of Chemical Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Four types of polyamide acid (PAA) glue were synthesized from polycondensation of 2,7-diamino-5,10-diketo-4,9-diazapyrene (II), a diamine monomer containing a pyrene structure obtained from iron powder reduction of 3,3',5,5'-tetranitro-2,2'-biphenyldicarboxylic acid (I) which was prepared from 2,2'-diphenyl dicarboxylic acid, with 4,4'-oxyphthalic anhydride, 3,3',4,4'-benzophenone tetracarboxylic anhydride, 3,3',4,4'-biphenyl tetracarboxylic anhydride, and 2,3,3',4'-biphenyl tetracarboxylic anhydride, respectively, and the corresponding four polyimide (PI) films (PI-1~PI-4) were then constructed by film casting. Dinitro compound I and diamine monomer II were identified by ¹HNMR and ¹³CNMR, while the four PI films and PAA glues were characterized by FTIR and GPC. The thermal properties and mechanical properties of PI films were evaluated by color haze meter, TGA, TMA, DMA, and universal electro-mechanical tester. The results indicated that the number-average relative molecular mass (M_n) of PAA ranged from 9.90×10^4 to 1.29×10^5 , while the average transmittance of these PI films ranged from 1.10% to 3.27% between 400 nm and 750 nm, with light (L^*) values between 9.79 and 21.08, classifying the films as black. The glass transition temperature (T_g) of PI films were equal or greater than 413 °C, with that of PI-3 reaching 482 °C. The 5% decomposition temperature of PI films were equal or great than 557 °C, and

收稿日期: 2024-12-11; 定用日期: 2025-01-17; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240929

基金项目: 山东省自然科学基金青年项目 (ZR2021QB194)

作者简介: 廉萌 (1990—), 女, 副教授, E-mail: menglian@wfust.edu.cn.

their coefficients of thermal expansion ranged from 4.70×10^{-7} to $9.92 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ in the temperature range of $50 \text{ }^\circ\text{C}$ to $350 \text{ }^\circ\text{C}$. The PI films exhibited tensile strengths of 132.1~156.5 MPa, tensile modulus of 4.4~5.3 GPa and elongations at break of 3.33%~5.14%.

Key words: heteropyrene structure; diamine synthesis; black polyimides; films; high thermal resistance; functional materials

聚酰亚胺 (PI) 是一种高性能高分子材料, 具有高热稳定性、卓越电性能及优异的力学性能^[1], 在航空航天^[2-3]、电子电器^[4-5]、精密机械^[6]等领域得到了广泛应用, 特别是, 作为关键电绝缘材料, PI 薄膜已用作柔性电路板的基底或覆盖层, 有效隔绝水氧, 保障电路系统的稳定运行。然而, 传统 PI 薄膜呈黄色透明特性, 黏附在铜箔表面时无法提供足够的遮蔽效果, 增加了电路板线路设计被窥探和复制的风险。随着全球领先数码产品制造商 (如苹果、华为) 在终端产品创新上的持续加速, 其对产品设计机密的保护需求日益增长, 行业内开始采用黑色 PI 薄膜, 以期实现更有效的遮蔽效果; 此外, 黑色 PI 在软包锂电池、无线充电设备以及扬声器音圈骨架等新型技术领域也展现出巨大的应用潜力^[7]。

鉴于行业内对黑色 PI 材料的迫切需求, 工业界和学术界正积极推进黑色 PI 的研究。目前的主流技术是在聚酰胺酸 (PAA) 浆料中添加各种遮光剂, 再通过流延工艺成膜^[8-9], 然而, 该工艺制得的 PI 薄膜虽然实现了薄膜的黑色化, 但在力学性能、热学性能和电学性能方面有所牺牲。因此, 开发本征型黑色 PI 材料已成为当前亟需解决的问题。本征型黑色 PI 的研究报道相对较少, 主要可分为两类: 一类是利用亚氨基 (—NH—) 在高温环境中易被氧化产生黑色物质的特征, 从而赋予薄膜较深的颜色^[10]; 另一类是采用黑色染料单体, 如黑色蒽醌基单体^[11]和直接耐晒黑^[12]等。但亚氨基或偶氮染料单体的大量引入可能会导致 PI 的耐热性降低, 因此, 研究和开发高性能本征型黑色 PI 具有重要意义和应用价值。

本文拟从分子结构设计出发, 借鉴颜料或染料中常见的大共轭体系以及亚氨基易氧化的特性, 以廉价的邻苯二甲酸为原料, 设计并合成一种含杂茈结构的二胺单体。该单体在亚氨基邻位增加羰基以形成分子内和分子间氢键, 有望提升亚氨基的热稳

定性。基于此单体来制备一系列 PI 薄膜, 考察杂茈结构的引入对 PI 薄膜光学性能、热性能及力学性能的影响。以期为未来开发高性能本征型黑色 PI 提供参考, 推动相关领域的技术进步。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

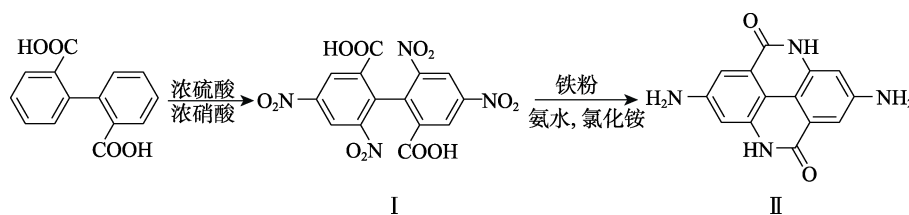
2,2'-联苯二甲酸、铁粉、氢氧化钠、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF), 分析纯, 上海泰坦科技股份有限公司; 浓硫酸 (质量分数 98%)、浓硝酸 (质量分数 65%~68%)、浓盐酸 (质量分数 36%~38%)、氯化铵、氨水 (质量分数 28%), 化学纯, 国药集团化学试剂有限公司; 超干 *N,N*-二甲基乙酰胺 (DMAc), 北京百灵威科技有限公司; 4,4'-氧双邻苯二甲酸酐 (ODPA)、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐 (BTDA)、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐 (s-BPDA)、2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐 (a-BPDA), 分析纯, 天津众泰材料科技有限公司。

Avance III 型 400 MHz 核磁共振波谱仪 (NMR), 德国 Bruker 公司; RV-SSR 型数字黏度计, 上海方瑞仪器有限公司; LC-20ADXR 型液相色谱仪 (HPLC), 日本 Shimadzu 公司; Nicolet iS5 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; CS-700 型色彩雾度仪, 彩谱科技 (浙江) 有限公司; Q800 型动态热机械分析仪 (DMA)、Q400 型静态热机械分析仪 (TMA)、Discovery TGA 550 型热重分析仪 (TGA), 美国 TA 仪器公司; WDW-50 型微机控制电子万能试验机, 济南一诺世纪试验仪器有限公司。

1.2 样品的制备

1.2.1 二胺单体 (II) 的合成

二胺单体 (II) 的合成路线如下所示。

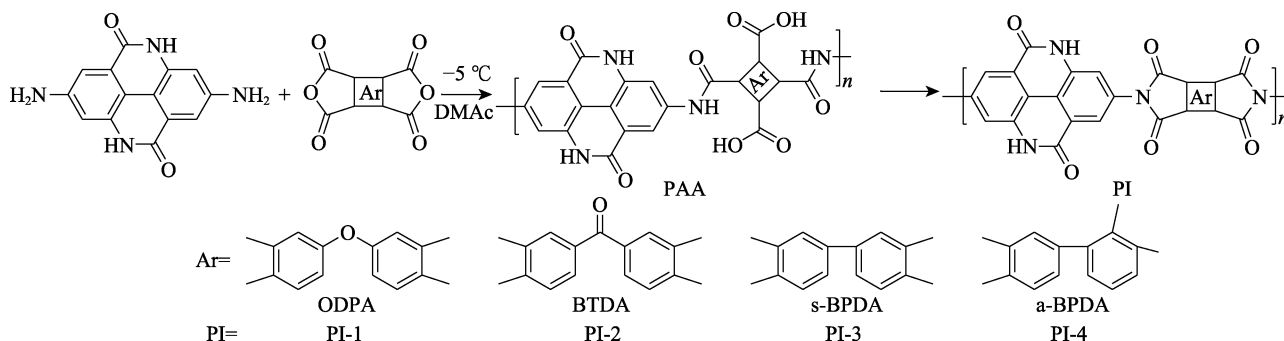


首先, 向 1 L 三口瓶中加入 500 mL 浓硫酸, 机械搅拌下缓慢加入 2,2'-联苯二甲酸 (72.7 g, 0.3 mol),

完全溶解后缓慢滴加 100 mL 浓硝酸, 再升温至 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应 3 h。搅拌下, 将反应液缓慢倒入冰水混合物中,

析出沉淀, 过滤、水洗并在 80 °C 鼓风烘箱中干燥 12 h, 得 3,3',5,5'-四硝基-2,2'-联苯二羧酸 (I), 白色固体粉末, 110.2 g, 产率 87%。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ: 9.13 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H), 8.95 (d, *J* = 2.4 Hz, 2H)。¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆), δ: 122.58, 128.74, 133.48, 136.13, 147.56, 148.69, 164.07。

然后, 向 500 mL 三口瓶中依次加入铁粉 (56.0 g, 1.0 mol) 和 60 mL 质量分数 5% 的氯化铵溶液, 升温至 100 °C 并搅拌。将二硝基化合物 I (42.2 g, 0.1 mol) 溶解于 50 mL 质量分数 10% 的氨水溶液中, 用滴液漏斗逐滴加入到上述三口瓶中。反应 1 h 后冷却至室温,



在 N₂ 保护下, 向 250 mL 平底夹套三口瓶中加入 80 mL 超干 DMac, 夹套中循环 -5 °C 的乙二醇水溶液。然后向三口瓶中加入二胺单体 II (10.64 g, 40.0 mmol) 并搅拌至溶解, 再加入 ODPA (13.00 g, 41.9 mmol) 和 80 mL 超干 DMac, 搅拌反应 24 h, 得棕色黏稠 PAA 胶液, 固含量为 13.6%, 记为 PAA-1。

按照 PAA-1 的制备方法和步骤, 固定其他条件不变, 调整 ODPA 分别为 BTDA (13.50 g, 41.9 mmol)、s-BPDA (12.33 g, 41.9 mmol)、a-BPDA (12.33 g, 41.9 mmol), 制备的 PAA 胶液分别记为 PAA-2、PAA-3、PAA-4, 固含量分别为 13.8%、13.3%、13.3%。

PAA 胶液加压过滤并静置除泡后, 倒在洁净的玻璃片上涂膜, 刮刀移动速度设置为 10 mm/s。涂覆后的玻璃片转移至充 N₂ 鼓风烘箱中, 在 60 和 80 °C 下依次加热 2 h, 以除去大部分溶剂。然后, 趁热转入到 80 °C 的马弗炉中, 保持升温速率 5 °C/min, 按照 80 °C (10 min)、120 °C (10 min)、150 °C (60 min)、200 °C (30 min)、250 °C (30 min)、300 °C (60 min) 和 350 °C (60 min) 的程序升温完成亚胺化。完成后, 将玻璃片置于温水中, 使 PI 薄膜从玻璃片上脱落, 在 80 °C 鼓风烘箱中悬挂烘烤 10 min 后, 得到黑色 PI 薄膜。经 PAA-1、PAA-2、PAA-3、PAA-4 制备的 PI 薄膜分别记为 PI-1、PI-2、PI-3、PI-4。

1.3 表征方法与性能测试

1.3.1 表征方法

NMR 测试: 将 5~10 mg 样品置于核磁管中, 加

加入 100 mL 质量分数 20% 的氢氧化钠溶液搅拌 30 min, 过滤, 用 DMF 和质量分数 20% 氢氧化钠溶液交替清洗滤饼。滤液用浓度为 0.1 mol/L 盐酸中和至 pH=7, 产生黄绿色沉淀, 过滤, 在 60 °C 真空烘箱中干燥 24 h, 得 2,7-二氨基-5,10-二酮-4,9-二氮杂茈 (II), 黄绿色粉末, 20.0 g, 产率 75%。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆), δ: 11.42 (s, 2H), 7.16 (s, 2H), 6.81 (d, *J* = 2.0 Hz, 2H), 5.68 (s, 4H)。¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆), δ: 103.07, 105.54, 109.11, 124.05, 135.52, 148.92, 161.79。

1.2.2 PI 薄膜的制备

PI 的合成路线如下所示。

入 0.6 mL 氘代二甲基亚砷 (DMSO-*d*₆) 使其充分溶解, 以四甲基硅烷 (TMS) 为内标测试。动力黏度测试: 设置水夹套中循环水温为 23 °C, 在同轴圆筒中加入约 10 mL PAA 胶液, 选择相应转子和转速测定 PAA 胶液的黏度。FTIR 测试: 室温下采用全反射 (ART) 模式, 波数范围 4000~600 cm⁻¹, 扫描次数 64 次, 分辨率 4 cm⁻¹。GPC 测试: 以色谱纯 DMF (含 0.3 mol/L 的磷酸) 为流动相, 样品质量浓度为 0.8 g/L 经孔径为 0.22 μm 的滤头过滤后测定。柱温 40 °C, 流速 0.6 mL/min, 进样体积 100 μL, 以聚苯乙烯制作标准曲线获得相对分子质量。膜厚测定: 用万分尺测定 PI 薄膜不同区域 5 点的厚度, 取其算术平均值作为膜厚。表色系 (CIE Lab) 及透过率测试: 先用体积分数 75% 的乙醇水溶液清洗 PI 薄膜表面, 80 °C 烘箱干燥 20 min 后测定。

1.3.2 性能测试

TGA 测试: 取样品 10 mg 左右, 控制 N₂ 流量 50 mL/min, 升温速率为 10 °C/min, 测量 PI 薄膜室温~800 °C 的热失重曲线。DMA 测试: 动态拉伸模式, N₂ 氛围, 采用 5 °C/min 的升温速率, 测定频率 1 Hz, 测试范围室温~550 °C。TMA 测试: 静态拉伸模式, N₂ 氛围, 采用 5 °C/min 的升温速率, 静态力为 0.05 N, 升温范围 50~400 °C。力学性能测试: 试样的制作及测定方法参照 GB/T 1040.1—2018 进行。将 PI 薄膜裁剪成哑铃状, 拉伸速率 10 mm/min, 取 10 个样条的拉伸强度、断裂伸长率及弹性模量的算术平均值。

2 结果与讨论

2.1 二胺单体 (II) 的结构分析

图 1 为硝基化合物 (I) 和二胺单体 (II) 的 ^1H NMR 谱图。

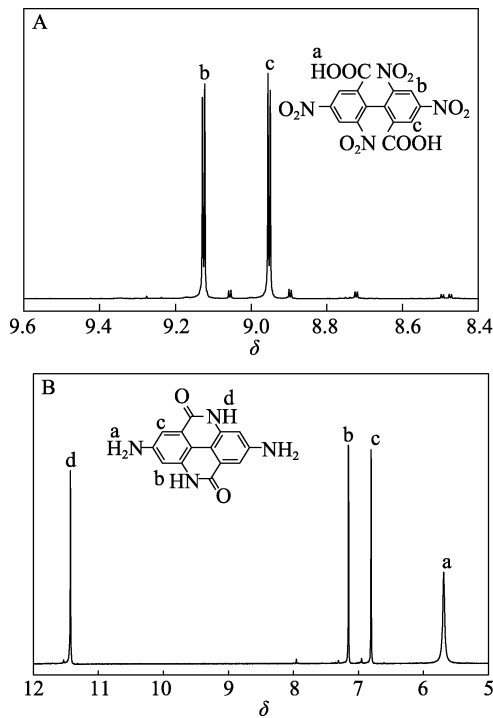


图 1 二硝基化合物 I (A) 和二胺单体 II (B) 的 ^1H NMR 谱图

Fig. 1 ^1H NMR spectra of nitro-compound I (A) and diamine II (B)

羧基活泼氢的 δ 一般位于 10~13 之间^[13]。从图 1A 可以看出, 该范围内并未出现明显峰, 羧基的峰形展宽。这是因为, 羧基活泼氢的峰形与其交换速率有关, 其中, 慢速交换可导致谱峰被拉宽, 乃至与基线融合, 导致峰信号不明显^[13]。而二硝基化合物 I 的 ^1H NMR 谱图在 δ 9.13 和 8.95 处出现两个双重峰, 这是典型的苯环上氢原子信号峰。由于硝基和羧基的吸电子效应, 苯环上氢原子的屏蔽作用减弱, 导致其特征峰向低场移动。可基本判断已经成功制备了目标二硝基化合物 I。

从图 1B 可以看出, 二胺单体 II 在 δ 11.42 和 5.68 处分别显示了酰胺—CONH—与—NH₂ 中活泼氢的信号峰, 而苯环上氢原子的化学位移在 δ 6.81 和 7.16 处, 这也证实了含杂茈结构二胺的成功制备。

图 2 为二硝基化合物 I 和二胺单体 II 的 ^{13}C NMR 谱图。

从图 2 可以看出, 二硝基化合物 I 的 C=O 碳原子的化学位移为 δ 164.07 (图 2A)。当硝基被还原并关环形成二胺单体 II 后, 其 C=O 由于邻位

—NH—中孤对电子的作用, 形成共轭体系, 导致 C=O 中碳原子的特征峰向高场移动, 其 δ 161.79。另外, 由于硝基还原为氨基, 与之相连的碳原子 (f 位点) 的化学位移因硝基的强吸电子作用转变为酰胺的给电子及共轭作用, 其化学位移 (δ 147.56) 向高场移动, δ 135.52。同时, 由于关环对整个芳环电子云分布的影响, 与硝基相连的碳原子 (a 位点) 并未向高场移动, 而是从 δ 147.56 向低场移动至 δ 148.92。苯环上其他碳原子也由于还原和关环反应发生了不同程度的位移。 ^{13}C NMR 谱图进一步证明了二硝基化合物 I 与二胺单体 II 的合成结构符合预期。

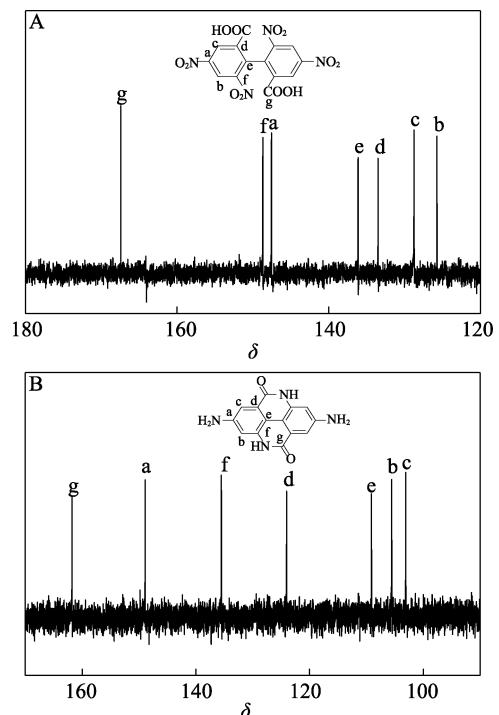


图 2 二硝基化合物 I (A) 和二胺单体 II (B) 的 ^{13}C NMR 谱图

Fig. 2 ^{13}C NMR spectra of nitro-compound I (A) and diamine II (B)

2.2 PI 的结构分析

PAA 作为 PI 的前驱体, 在生产应用中黏度是评价其应用可行性的指标之一。另外, 由于 PI 自身难溶解的特性, 其相对分子质量通常通过其前驱体 PAA 的相对分子质量来表征。表 1 为 PAA-1~PAA-4 的数均相对分子质量 (M_n)、重均相对分子质量 (M_w) 和分散性指数 (PDI, M_w/M_n) 及旋转动力黏度。

从表 1 可以看出, PAA-1~PAA-4 的动力黏度在 5440~7650 mPa·s。PAA-1~PAA-4 的 M_n 为 $9.90 \times 10^4 \sim 1.29 \times 10^5$, M_w 为 $1.71 \times 10^5 \sim 2.40 \times 10^5$, PDI 为 1.46~1.92。这些结果显示, PAA 胶液具有较高的相对分子质量和较低的 PDI。自支撑黑色薄膜的形成说明该相对分子质量满足成膜的要求。另外, PAA 的 M_n 容易

受单体活性的影响,从表1中还可以看出,采用的二酐单体活性高低排序为:ODPA>s-BPDA>a-BPDA>BTDA。

表1 PAA-1~PAA-4的物性参数
Table 1 Physical parameters of PAA-1~PAA-4

样品	物理参数			
	M_n	M_w	PDI	动力黏度/(mPa·s)
PAA-1	1.29×10^5	1.88×10^5	1.46	6780
PAA-2	9.90×10^4	1.71×10^5	1.73	5440
PAA-3	1.25×10^5	2.40×10^5	1.92	7650
PAA-4	1.06×10^5	1.97×10^5	1.47	6004

图3为PI-1~PI-4的FTIR谱图。

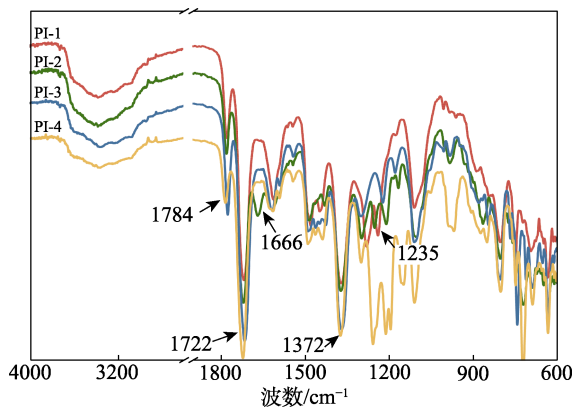


图3 PI薄膜的FTIR谱图
Fig. 3 FTIR spectra of PI films

从图3可以看出,1784、1722 cm^{-1} 处为酰亚胺环中羰基的对称伸缩振动与非对称伸缩振动吸收峰;1372 cm^{-1} 处吸收峰对应酰亚胺环中C—N的伸缩振动^[14-15];同时,1660 (PI-2 除外)、1550 cm^{-1} 处 PAA 酰胺-I 和酰胺-II 的特征峰消失^[16],说明PI的成功合成。而在PI-2的FTIR谱图中,1666 cm^{-1} 处的吸收峰为酮羰基的伸缩振动^[17-18]。此外,在PI-1的FTIR谱图中,1235 cm^{-1} 处为芳香醚—O—的特征吸收峰^[19]。另外,杂茈结构中的—NH—在PI分子链中存在的形式包括3种:自由存在的、与邻位C=O形成分子内氢键的以及形成分子链间氢键的。虽然部分自由存在的和形成氢键的—NH—在高温下可发生氧化反应,但与PI分子链中的C=O形成的氢键仍在3600~3000 cm^{-1} 之间出现一个明显的吸收峰,结果表明,制备了相应结构的PI薄膜。

2.3 PI薄膜的光学性能分析

图4为PI-1~PI-4的光学照片,其详细光学表征数据列于表2。

从图4可以看出,PI-1~PI-4均呈现出明显的黑色。从表2可以看出,PI-1~PI-4在400~750 nm波长范围内的平均透过率(T)较低,介于1.10%~3.27%

之间。此外,PI-1~PI-4在450 nm处的低透过率(T_{450})和600 nm处的高吸光度进一步证实,该系列PI薄膜颜色较深。

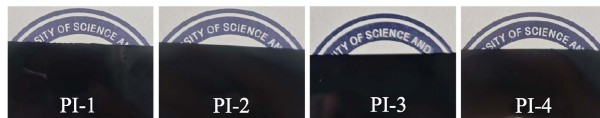


图4 PI-1~PI-4的光学照片
Fig. 4 Photographs of PI-1~PI-4

表2 PI-1~PI-4的光学性能
Table 2 Optical properties of PI-1~PI-4

薄膜	光学性能							
	膜厚/ μm	L^*	a^*	b^*	$T/\%$	$T_{450}/\%$	A_{600}	OD/ μm^{-1}
PI-1	21.4	14.29	27.85	1.90	1.78	1.64	1.57	0.07
PI-2	20.3	13.78	26.71	4.54	1.69	1.34	1.39	0.04
PI-3	23.9	9.79	22.48	1.67	1.10	1.25	1.85	0.08
PI-4	18.8	21.08	31.11	10.32	3.27	1.93	1.21	0.07

注: T_{450} 为波长450 nm处的透过率; A_{600} 代表波长600 nm处的吸光度; OD为光密度。

明度(L^*)用于量化薄膜的亮度,其值越接近100,表示颜色越接近白色,而越接近0,则表示颜色越接近黑色。目前,商业化黑色PI的 L^* 值一般为30~80,仅少数厂商能够提供 $L^* < 22.5$ 的产品^[11]。 a^* 值和 b^* 值分别表征颜色在红绿轴和黄蓝轴上的位置,其中,正值表示偏红或偏黄,负值表示偏绿或偏蓝。从表2可以看出,PI-1~PI-4的 L^* 值为9.79~21.08,说明含杂茈的PI薄膜符合黑色PI的特征。光密度为透光材料在特定波长下,每单位距离内的吸光度,是描述黑色物体遮光能力的重要指标,相较于显示器领域中的遮光PI材料,由于背光源的存在,OD需 $> 1 \mu\text{m}^{-1}$ ^[20]。从表2可以看出,PI-1~PI-4的OD偏低(0.04~0.08 μm^{-1}),但从 L^* 值判断,其仍满足线路板遮蔽材料的要求。

从表2可以看出,该系列PI薄膜的黑色为由红色逐渐加深而来。PI薄膜的深颜色以及黑色化主要可归因于增强的分子链及分子间电荷转移(CT)作用,不仅包括常见的PI分子链中二胺结构与二酐结构之间的CT作用,而且在含杂茈结构的PI中,—NH—中N原子上的孤对电子也可促进CT作用的发生^[10],进一步地,杂茈结构中的—NH—与PI链中C=O形成的分子间氢键也可增强分子链间CT作用,导致PI薄膜在可见光区产生显著的吸收。此外,溶剂的种类、单体纯度、成膜气氛、固化参数等,同样会对薄膜的最终颜色产生不可忽视的影响^[21-22]。

采用350 °C的高亚胺化和退火温度以及马弗

炉空气气氛均可能使杂茈结构中的—NH—氧化产生黑色物质^[10],从而使含杂茈结构的 PI 薄膜颜色进一步加深。

2.4 PI 薄膜的热性能分析

2.4.1 DMA 分析

图 5 为 PI-1~PI-4 的温度-tan δ 曲线。

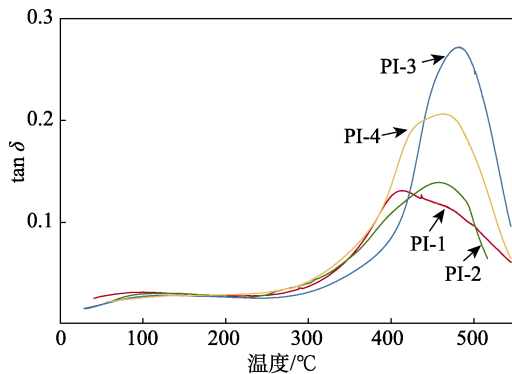


图 5 PI-1~PI-4 的温度-tan δ 曲线
Fig. 5 Temperature-tan δ curves of PI-1~PI-4

PI 薄膜的耐热性通过玻璃化转变温度 (T_g) 表征, T_g 通常是由 DMA 测试中 tan δ 的峰值确定^[23]。从图 5 可以看出, PI-1~PI-4 的 T_g 分别为 413、456、482 和 463 °C。所有 PI 薄膜的 T_g 均 ≥ 413 °C, 表明这些 PI 薄膜具有优异的耐热性。这是因为, PI-1 和 PI-2 中含有柔性链段, 即醚键和酮羰基, 而 s-BPDA 和 a-BPDA 中仅含有刚性的芳环基团, 所以 PI-3 和 PI-4 的 T_g 较高。另外, a-BPDA 的结构相对于 s-BPDA 更加扭曲, 且活性更低, 这可能是导致 PI-3 和 PI-4 虽具有相似结构, 但两者的 T_g 存在较大差异的原因。

2.4.2 TGA 分析

图 6 为 PI-1~PI-4 的 TGA 曲线。

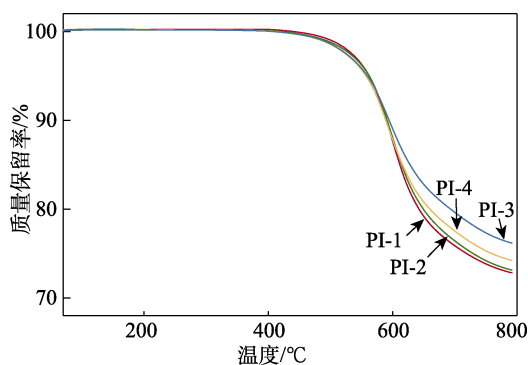


图 6 PI-1~PI-4 的 TGA 曲线
Fig. 6 TGA curves of PI-1~PI-4

从图 6 可以看出, PI-1~PI-4 的 5% 热失重温度分别为 562、562、557 和 559 °C, 均 ≥ 557 °C, 而 10% 热失重温度分别为 590、592、580 和 583 °C。

此外, PI-1~PI-4 的残炭率分别为 72.8%、73.1%、76.2% 和 74.2%。这是因为, 杂茈结构中—NH—的存在促进了分子链间的相互作用, 导致分子链堆砌更加紧密, 从而赋予了所有 PI 薄膜出色的热稳定性。

2.4.3 TMA 分析

薄膜的热尺寸稳定性是通过热膨胀系数 (CTE, K^{-1}) 来衡量的, CTE 由 TMA 曲线的斜率确定。图 7 为 PI-1~PI-4 的 TMA 曲线。

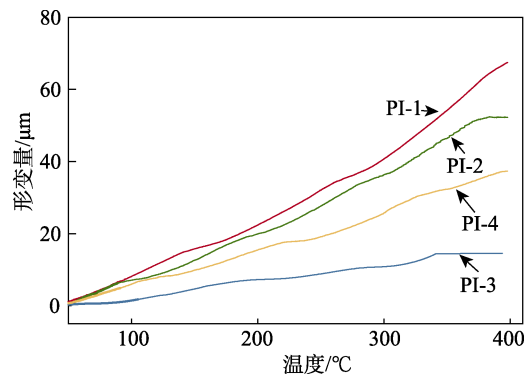


图 7 PI-1~PI-4 的 TMA 曲线
Fig. 7 TMA curves of PI-1~PI-4

从图 7 可以计算出, PI-1~PI-4 在 50~350 °C 的 CTE 分别为 9.92×10^{-6} 、 8.97×10^{-6} 、 4.70×10^{-7} 和 $6.20 \times 10^{-6} K^{-1}$, 均 $\leq 9.92 \times 10^{-6} K^{-1}$ 。与文献[24-26]报道的本征均聚 PI 相比, 相同二酐下该系列 PI 薄膜在相同温度区间内展现出更低的 CTE。这是因为, 该系列 PI 结构中, 刚性杂茈基团具有良好的线性特征, 且分子链间氢键作用促进了分子链的有效堆积, 从而赋予了薄膜良好的热尺寸稳定性。从图 7 还可以看出, PI-3 的 CTE 最低, 这是因为, s-BPDA 的刚性结构具有相对良好的线性, 导致相应 PI-3 的分子链可在面内有序排列, 从而降低 CTE。

2.5 PI 薄膜的力学性能分析

表 3 为 PI-1~PI-4 的拉伸性能测试结果。

表 3 PI-1~PI-4 的拉伸性能
Table 3 Tensile properties of PI-1~PI-4

薄膜	拉伸性能		
	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa	断裂伸长率/%
PI-1	156.5	5.3	4.23
PI-2	132.1	4.4	3.33
PI-3	155.7	4.8	5.14
PI-4	151.8	5.0	4.77

从表 3 可以看出, PI-1~PI-4 的拉伸强度为 132.1~156.5 MPa, 拉伸模量为 4.4~5.3 GPa, 而断裂伸长率为 3.33%~5.14%。其中, 含 BPDA 的 PI-3 薄膜展现出较高的拉伸强度 (155.7 MPa) 与断裂伸长率 (5.14%)。据文献[27]报道, 商品化的 Kapton 薄膜拉伸强度 > 120 MPa。与 Kapton 薄膜相比, 该系列

PI 薄膜的拉伸强度均显著提高, 但其断裂伸长率明显低于 Kapton 薄膜 (27.5%)。总体而言, 尽管断裂伸长率相对较低, 但含杂茈结构的 PI 薄膜在拉伸性能方面仍表现出一定优势, 具有较优良的综合拉伸性能。

3 结论

本文制备了含杂茈结构的二胺, 并将其引入 PI 分子链中, 制备了 4 种 PI 薄膜。

(1) 由于杂茈结构的大共轭以及酰亚胺环中亚氨基 (—NH—) 易被氧化的特性, 4 种 PI 薄膜在 400~750 nm 波长范围内的透过率为 1.10%~3.27%, L^* 值为 9.79~21.08, 制备的自支撑的 PI 薄膜呈现出深黑色特性。

(2) 含杂茈结构的二胺具有良好的线性、刚性及形成分子链间氢键的能力, 赋予 4 种黑色 PI 薄膜优异的热性能。4 种 PI 薄膜的 T_g 均 ≥ 413 °C, 5% 失重温度均 ≥ 557 °C, 且在 50~350 °C 的 CTE 均 $\leq 9.92 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 分别体现出高耐热性、优异的热稳定性和良好的尺寸稳定性。

(3) 4 种 PI 薄膜具有较高的拉伸强度 (132.1~156.5 MPa), 但断裂伸长率 (3.33%~5.14%) 相对较低。

本文制备的 4 种 PI 薄膜能够满足柔性线路板和锂电池领域中遮蔽光线的应用需求。后续可考虑引入其他柔性链段进行多元共聚, 以期提高 PI 薄膜的断裂伸长率等综合拉伸性能。

参考文献:

- [1] LIAW D J, WANG K L, HUANG Y C, *et al.* Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications[J]. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37(7): 907-974.
- [2] GOUZMAN I, GROSSMAN E, VERKER R, *et al.* Advances in polyimide-based materials for space applications[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(18): 1807738.
- [3] LI J W, LIN J, WANG Y G, *et al.* Cross-linked and rigid polyimide composite foams with prominent fire resistant, thermal insulating, and wave-transparent properties[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2022, 4(10): 6994-7003.
- [4] LIU X J, ZHENG M S, CHEN G, *et al.* High-temperature polyimide dielectric materials for energy storage: Theory, design, preparation and properties[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(1): 56-81.
- [5] PRISCILLA P, MALIK P, SUPREET, *et al.* Recent advances and future perspectives on nanoparticles-controlled alignment of liquid crystals for displays and other photonic devices[J]. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2023, 48(1): 57-92.
- [6] NI H J, LIU J G, WANG Z H, *et al.* A review on colorless and optically transparent polyimide films: Chemistry, process and engineering applications[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 28: 16-27.
- [7] YU J F (于继飞), YANG Y (杨阳), LI M L (李孟龙), *et al.* Development situation and research progress of polyimide film at home and abroad[J]. *Modern Chemical Research (当代化工研究)*, 2023(14): 10-12.
- [8] JI Y N (姬亚宁), MA J X (马纪翔), ZOU B J (邹本久), *et al.* Study on gloss of black matt polyimide film[J]. *Insulating Materials (绝缘材料)*, 2019, 52(6): 13-16.
- [9] REN X L (任小龙), HAN Y X (韩艳霞), JIANG G J (蒋耿杰). Research progress of black polyimide films[J]. *China Plastics (中国塑料)*, 2016, 30(3): 1-9.
- [10] TAN Y Y (谈瑶瑶), AN Y C (安源程), JIA Y J (贾延江), *et al.* Preparation and properties of intrinsically deep-color thermoplastic polyimide films with low curing temperatures[J]. *Insulating Materials (绝缘材料)*, 2021, 54(11): 75-83.
- [11] ZHOU Y, ZHANG S Y, ZHENG F, *et al.* Intrinsically black polyimide with retained insulation and thermal properties: A black anthraquinone derivative capable of linear copolymerization[J]. *Macromolecules*, 2021, 54(20): 9307-9318.
- [12] MA J L (马建莉), XUE X C (薛晓春), CHENG H B (程海标), *et al.* The preparation of black polyimide films[J]. *Guangzhou Chemical Industry (广州化工)*, 2013, 21(41): 58-59.
- [13] YANG J (杨婕), ZHANG S P (张世平), SUN W (孙伟), *et al.* Proton nuclear magnetic resonance spectroscopy of active hydrogen[J]. *University Chemistry (大学化学)*, 2019, 34(1): 82-88.
- [14] WANG Y P, CHEN Q M, ZHANG G C, *et al.* Polyimide/ZnO composite cooperatively crosslinked by Zn^{2+} salt-bondings and hydrogen bondings for ultraflexible organic solar cells[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138612.
- [15] TANG Y D, YAO H Y, XU W H, *et al.* Side-chain-type high dielectric-constant dipolar polyimides with temperature resistance[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2023, 44(2): 2200639.
- [16] YAN X Y, DAI F N, KE Z, *et al.* Synthesis of colorless polyimides with high T_g from asymmetric twisted benzimidazole diamines[J]. *European Polymer Journal*, 2022, 164: 110975.
- [17] XUE C (薛超), XIAO G M (肖国民), GAO L J (高李璟), *et al.* Synthesis and properties of polyimides based on pyridine-containing fluorinated diamines[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(7): 1464-1469.
- [18] QIN A R (秦安然), WANG X (王鑫), QIAO W Q (乔文强), *et al.* Synthesis and properties of polyimides derived from *m*-xylylenediamine monomer[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(6): 1141-1147.
- [19] HASEGAWA M, HIRANO D, FUJII M, *et al.* Solution-processable colorless polyimides derived from hydrogenated pyromellitic dianhydride with controlled steric structure[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2013, 51(3): 575-592.
- [20] LIU Z H, ZHANG S Y, YUAN J N, *et al.* New developments in intrinsic black photosensitive polyimide for advanced display applications[J]. *Materials Today Chemistry*, 2024, 42: 102346.
- [21] HASEGAWA M, ISHIGAMI T, ISHII J, *et al.* Solution-processable transparent polyimides with low coefficients of thermal expansion and self-orientation behavior induced by solution casting[J]. *European Polymer Journal*, 2013, 49(11): 3657-3672.
- [22] LIU Y Y, WANG Y K, WU D Y. Synthetic strategies for highly transparent and colorless polyimide film[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(28): e52604.
- [23] ZHUANG Y B, LIU X Y, GU Y. Molecular packing and properties of poly(benzoxazole-benzimidazole-imide) copolymers[J]. *Polymer Chemistry*, 2012, 3(6): 1517-1525.
- [24] JIAO L, DU Z J, DAI X M, *et al.* Multifunctional polyimide films with superheat-resistance, low coefficient of thermal expansion and fluorescence performance[J]. *Polymer*, 2022, 247: 124792.
- [25] LIAN M, ZHENG F, MENG L B, *et al.* Comparison of homo-polyimide films derived from two isomeric bis-benzimidazole diamines[J]. *Molecules*, 2023, 28(13): 4889.
- [26] HASEGAWA M, HOSHINO Y, KATSURA N, *et al.* Superheat-resistant polymers with low coefficients of thermal expansion[J]. *Polymer*, 2017, 111: 91-102.
- [27] CAI H J (蔡华娟), GENG K (耿凯), WANG C Y (汪称意), *et al.* Synthesis and properties of highly soluble polyimides containing phenolphthalein structure[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(6): 1287-1294.