http://pmse.scu.edu.cn

耐紫外辐照无色透明聚酰亚胺薄膜的制备与性能

江怡雯, 吴雨晨, 李琇廷, 董 杰, 赵 昕, 许青松, 张清华
(先进纤维材料全国重点实验室(东华大学) 东华大学材料科学与工程学院, 上海 201620)

摘要:随着柔性电子产品的需求日益增大,柔性显示用盖板透明聚酰亚胺(CPI)薄膜的研发备受关注。文中通过调控主链结构刚柔性、氟含量及分子间氢键实现了 CPI 薄膜透明性、耐热性和力学性能之间的平衡。基于刚性环丁烷酸酐(CBDA)制备的 CPI-CBDA 薄膜,具有较优异的光学平均透过率(T_{av} = 86.6%)及较高的玻璃化转变温度(T_g = 387 ℃)。基于联苯酸酐(BPDA)制备的 CPI-BPDA 薄膜具有更低的热膨胀系数(CTE = 14.8×10^{-6} K^{-1}),同时保持优良的光学性能(T_{av} = 83.1%)及热性能(T_g = 374 ℃)。基于此,进一步研究了 CPI-BPDA 和 CPI-CBDA 样品在紫外辐照下的性能稳定性及紫外降解机制,发现刚性全芳香结构样品相较脂环体系展现出更优异的耐紫外辐照性能,其紫外辐照前后光学性能(T_{av})下降比率低于 3.3%,拉伸强度保持率高达 95%,在柔性显示等领域展现出巨大的应用潜力。

关键词:无色透明聚酰亚胺;耐辐照性能;柔性显示用盖板;光学性能
中图分类号:TQ323.7 **文献识别码**:A **文章编号**:1000-7555(2026)02-0028-11

近年来,随着智能终端设备向轻量柔性化方向快速发展[1],折叠屏手机、可卷曲显示器等新型电子产品逐渐进入消费市场,柔性显示技术迎来了前所未有的发展机遇[2]。作为柔性显示器的核心组件之一,柔性显示盖板材料需同时满足高透明性、优异的力学性能、良好的热稳定性及耐环境老化等性能要求。传统的刚性玻璃盖板因其低柔韧性无法满足折叠屏设备的高频次弯折需求,聚合物材料凭借其轻质、柔韧和可加工等优势成为理想替代品[3~5]。其中,无色透明聚酰亚胺(Colorless polyimide, CPI)薄膜因其卓越的综合性能,被视为下一代柔性显示盖板的首选材料[6]。为保障柔性显示屏幕显示效果,盖板材料需在可见光波段(400~800 nm)保持高透光率(T_{av}>85%),具备优秀的热学性能和力学性能,并具备抗紫外老化能力以防止长期户外使用中发生黄变或性能劣化[7]。目前,有关 CPI 的研究大多聚焦于在传统聚酰亚胺(Polyimide, PI)的结构基础上通过削弱分子间的电荷转移络合物效应(CTC)来提高其光学透明性[8],主要措施有:①引入强电负性基团(三氟甲基[9]、三氟甲氧基[10])或大体积侧基[11],破坏分子链的平面共轭结构;②采用脂环或非共轭二酐/二胺单体[12],减少芳香结构间的共轭效应;③引入柔性基团,增加分子链的自由活动能力[13];④引入空间扭结结构,限制链段间的共轭[14]。

有研究表明,增强分子间相互作用力、降低分子链堆砌密度能提升 PI 的耐热性能、力学性能及尺寸稳定性能[15],但其光学透明性能会有所牺牲,反之亦然。如何平衡乃至提升 PI 的各项性能,是当下该领域面临的主要问题,为此研究人员做出了多方面探索。Hasegawa 等[16]向 PI 体系中引入了一系列含酰胺结构的单体,以改善样品耐热性能,该工作开发的含酰胺体系样品的玻璃化转变温度(T_g)可达 362 ℃,与不含酰胺体系相比提高约 20 ℃,且其光学性能 $T_{400\,nm}$ 仅损失 2%。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0032
收稿日期: 2025-02-26
基金项目: 国家重点研发计划(2023YFB3811903); 国家自然科学基金资助项目(52203033)
通讯联系人: 李琇廷, 主要从事高性能聚酰亚胺功能材料等的研究, E-mail: lixiuting@dhu.edu.cn;
张清华, 主要从事高性能聚酰亚胺材料等的研究, E-mail: qhzhang@dhu.edu.cn

CPI 作为柔性显示盖板材料在服役期间无法避免地会受到紫外辐照,而由此引发的光降解反应会对其结构如酰亚胺环造成破坏,不仅会影响光学性能,更会令产品难以抵抗长时间的弯折,出现大规模折痕乃至断裂,最终影响其显示效果和使用寿命。Xi 等[17]研究表明,高强度紫外线照射会使一些键能较弱的基团,如半芳香柔性脂环、三氟甲基、酰亚胺环等,发生不同程度的光降解。含异亚丙二烯、醚和芴基结构的样品具有优异的耐紫外辐照稳定性能,这归因于其分子内部复杂的电荷转移相互作用,这类材料在紫外老化照射 168 h 后,光学性能下降比率最低可至 13%,力学性能也保持在 90% 以上。常见的柔性显示用 CPI 的结构中往往包含脂环及三氟甲基等弱键能结构基元,导致其耐紫外辐照性能不佳,故亟需开发兼顾优异光学性能、耐热性能和紫外辐照性能的 CPI 材料,为其在柔性显示领域的应用提供基础。

基于此,本文在含氟和酰胺结构基础上,通过共聚第三单体引入多种芳香结构,以调控分子链的柔顺性、自由体积、分子间作用力等,探索了综合性能优异的 CPI 配方;研究了薄膜在紫外辐照前后光学性能及力学性能的变化,阐述了其紫外老化机理。研究结果表明,全芳香结构的 CPI-3,3′,4,4′-联苯四羧酸二酐(BPDA)不仅具有优良的光学透明性能、耐热性能和尺寸稳定性,更兼具优异的抗紫外老化性能,在功率密度为 165 mW/cm^2,365 nm 光源的紫外灯下辐照 3 h 后,薄膜的光学透过率仅下降 3.3%,力学性能保持率高达 95%,为 CPI 的大规模制备与产业化应用奠定了重要基础。

1　实验部分

1.1　实验试剂

4,4′-二氨基苯酰替苯胺(DABA,纯度 98%)、2,2′-双(3,4-二羧酸)六氟丙烷二酐(6FDA,纯度 99%)、9,9-双(4-氨基苯基)芴(FDA,纯度 99%):上海迈瑞尔公司;1,2,3,4-环丁四甲酸二酐(CBDA,纯度 99%)、(4-(4-氨基苯甲酰基)氧苯基)4-氨基苯甲酸酯(ABHQ,纯度 99%)、对-亚苯基-双苯偏三酸酯二酐(TAHQ,纯度 99%)、3,3′,4,4′-联苯四羧酸二酐(纯度 99%):天津众泰材料科技有限公司;N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、吡啶、乙酸酐:分析纯,国药集团上海化学试剂公司,使用前均需要用预先干燥好的分子筛处理。

1.2　实验过程

如 Fig.1 所示,通过化学环化法制备了 5 种不同结构的 CPI 样品。以 CPI-CBDA 样品为例,制备流程如下。将二胺 DABA(20 mmol,4.54 g)及溶剂 DMAc 置于三口烧瓶中,在氮气氛围下分批加入二酐单体 CBDA(4 mmol,0.78 g)、6FDA(016 mmol,7.11 g),并置于冰水浴中反应 12 h,得聚酰胺酸(PAA)浆料。向聚合液中加入吡啶(0.03 mol)和乙酸酐(0.1 mol),常温化学环化反应进行 24 h,得到固含量 8% 的 CPI 浆料。CPI-CBDA 的结构:在 6FDA-DABA 基础上共聚 20% 的 CBDA 单体,即 x mol 的 DABA 与 0.8x mol 的 6FDA 及 0.2x mol 的 CBDA 进行聚合反应,CPI-FDA,CDI-BPDA,CPI-TAHQ 及 CPI-ABHQ 分别为替换原有 CBDA 组分共聚 20% 相同比例的 FDA,BPDA,TAHQ 及 ABHQ。

CPI 薄膜的制备:聚合液固含量为 8%,由刮刀

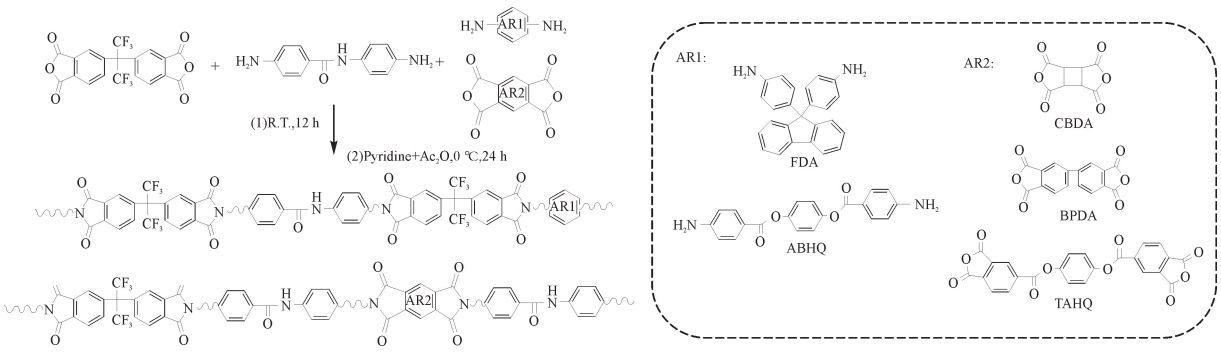


Fig. 1　Synthesis of colorless transparent polyimide

游标卡尺调控玻璃板上聚合物溶液膜的厚度和均匀性,最终经过 80 ℃真空烘干溶剂(DMAc)及 200 ℃热处理后,制备得到平均厚度为 45 μm 的 CPI 薄膜。

1.3 测试与表征

1.3.1 结构分析:采用 Nicolet 公司的 NRXUS-6700 型红外光谱仪测定薄膜的红外光谱,扫描范围为 500~4000 cm^{-1};采用 Bruker 公司的 Avance III 600 型核磁共振波谱仪对薄膜进行核磁共振氢谱(^{1}H-NMR)分析,溶剂为 DMSO-d_6;采用 Materials Studio(MS)软件对 PI 分子链模型进行模拟,链长为 20,Forcite 模块设置为 CompassII 力场,使用 NPT 变温变压松弛分子链,在 800 K-1 GPa,600 K-0.5 GPa,400 K-0.01 GPa 和 298.5 K-0.0001 GPa 下进行优化;采用 Rigaku 的 D/max-2550PC 型 X 射线多晶衍射仪(XRD)表征薄膜的聚集态结构。

1.3.2 热性能分析:采用 TA Instrument 公司的 Q800 型动态力学热分析仪(DMA)测试介质损耗因数(tan δ),扫描频率为 1 Hz,温度范围为 30~400 ℃,升温速率为 5 ℃/min;采用 TA Instrument 公司的静态力学热分析仪(TMA)(低温)测试薄膜的热膨胀系数(CTE),升温速率为 5 ℃/min;采用 Netzsch 公司的 TG-209F3 型热重分析仪(TGA)分析薄膜的热稳定性,升温速率为 10 ℃/min。

1.3.3 力学性能测试:采用美国 Instron 公司的 Instron-5966 型电子万能材料试验机对(长×宽)为 20 mm×5 mm 的薄膜样品,以 10 mm/min 的拉伸速率进行拉伸性能测试。采用德国 Dataphysics 公司的 OCA40Micro 型接触角测量仪,拍摄记录薄膜表面与去离子水之间的接触角;吸水率(W_A)测试:25 ℃取 50 mm×50 mm 薄膜浸泡在去离子水 24 h 中,由式(1)计算吸水率(取 5 次均值)

$$W_A=\frac{m_2-m_1}{m_1} \quad (1)$$

式中:m_1——薄膜初始质量;m_2——水中浸泡 24 h 后擦干的薄膜质量。

1.3.4 光学性能测试:采用 Perkin Elmer 公司的 Lambda 950 型紫外-可见分光光度计分析薄膜的光学性能,扫描波长为 250~800 nm;采用 Hunter Lab 公司的 Vista 型颜色光度计测试薄膜的颜色及雾度。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

合成的 5 种 CPI 的核磁氢谱测试结果如 Fig.2(a)所示,δ7.0~8.5 范围内的多个峰对应于苯环上的 C—H,在 δ10.7 处观察到酰胺上的 —NH 峰,证明主链上酰胺结构的成功引入。对于含半芳香脂环结构的样品(CPI-CBDA),可观测到 δ3.7 的脂环氢质子峰。

CPI 样品的红外光谱如 Fig.2(b)所示,亚胺环上 C═O 键的不对称和对称伸缩振动峰在 1765 cm^{-1} 和 1720 cm^{-1},酰亚胺环上 C—N 特征伸缩振动峰在 1378 cm^{-1},C—F 的伸缩振动峰在 1325 cm^{-1},1258 cm^{-1} 和 1178 cm^{-1} 处,3180 cm^{-1} 处的峰归属于酰胺结构上 N—H 伸缩振动峰,证明含酰胺结构、—CF_3 侧基的一系列聚酰亚胺的成功制备。

由于酰胺基团中与氮原子相连的氢原子为电子给体,羰基上的氧原子为电子受体,两者之间的氢键作用对材料的力学性能及耐热性能等有显著影响。通过 MS 理论模拟计算了不同体系内的氢键数量(Tab.1),其中样品分子链中酰胺基团的比例相同,体系内氢键供体及受体数目一致,导致其分子间氢键数量及氢键平均长度相近。而分子链的柔顺性对材料的各项性能也有显著影响,本文进一步模拟计算了不同体系聚合物的均方末端距(r^2)、均方回转半径(S^2)以量化分子链的构象特征(Tab.1)。根据蠕虫状链(WLC)模型的统计力学,理想高斯链的(r^2/S^2)值为 6,而刚性链会导致更高的比值,反之亦然。环丁烷的非平面构象及较大环张力会显著阻碍单键的自由旋转,CPI-CBDA 及 CPI-BPDA 分子链的刚性增强,故其(r^2/S^2)数值明显大于其余样品。CPI-ABHQ 和 CPI-TAHQ 酯基上羰基氧与苯环氢的静电斥力及空间位阻的协同作用导致分子呈梯形直链状,也具有较高刚性;而芴基由 1 个四配位碳原子连接 2 个非共面芳香环组成,这种扭曲结构减小了分子链的(r^2/S^2)值。此外,分子链的柔顺性对聚合物的自由体积和堆砌密度有重要影响,通过理论模拟计算了 5 种分子链的自由体积分布,如 Fig.2(c)所示,样品的 FFV 在较小的范围内波动(28.1%~29.1%),其中 CPI-FDA 样品具有最低的(r^2/S^2)值,芴基中刚性垂直结构限制了聚合物链的紧密堆积,

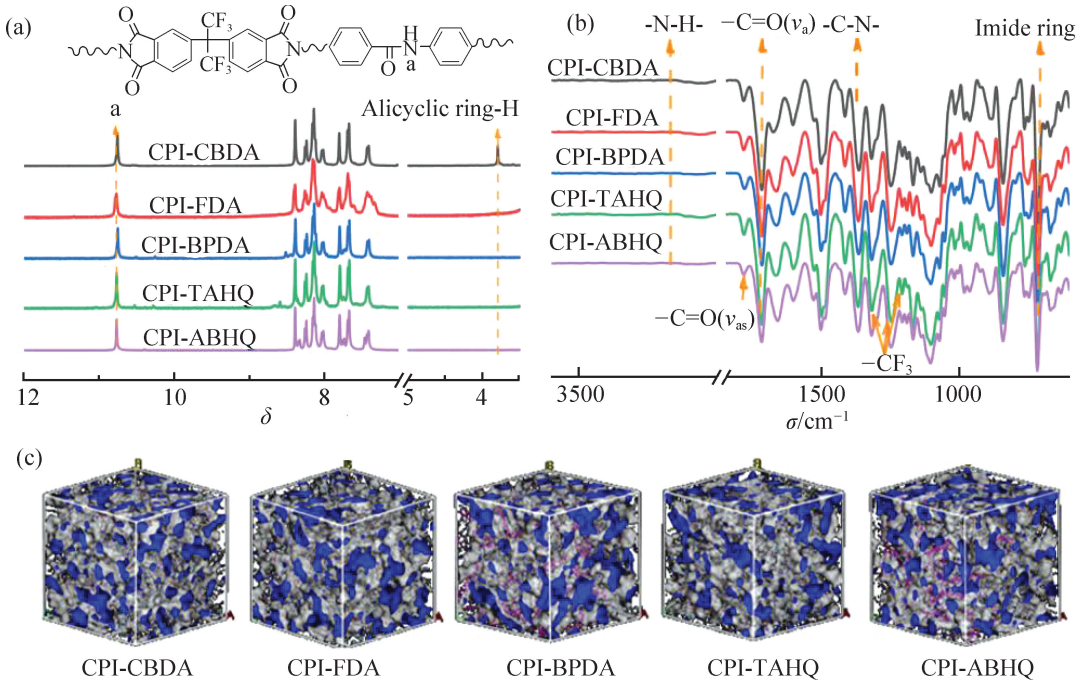


Fig. 2　(a) ^{1}H-NMR, (b) ATR-FTIR and (c) the structure model and free-volume distribution of CPI

Tab. 1　MS simulations results, molecular weight and molecular weight distribution of CPI

Samples	H-bond content	Average H-bond length	r^2	S^2	r^2/S^2	Fractional free volume(FFV)	Molecular weight×10^{-5}		
							$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
CPI-CBDA	61.2	2.11	2377.0	360.8	6.59	0.290	5.52	5.08	1.09
CPI-FDA	60.3	2.19	2256.3	514.7	4.38	0.298	3.18	3.03	1.05
CPI-BPDA	59.8	2.17	3434.5	498.8	6.89	0.289	2.69	2.41	1.11
CPI-TAHQ	63.5	2.20	2823.8	613.2	4.60	0.281	3.20	2.55	1.25
CPI-ABHQ	56.9	2.18	3131.8	513.2	6.10	0.291	3.47	3.25	1.07

增加了体系的 FFV,有利于材料光学性能的提升。

相对分子质量及分子量分布直接影响材料的综合性能。如 Tab.1 所示,可以看出,所有样品均具有较高的重均分子量($\overline{M}_w$)、数均分子量($\overline{M}_n$)及较窄的分子量分布($\overline{M}_w/\overline{M}_n$),为后续薄膜优异的力学性能、光学性能及尺寸稳定性奠定了基础。通过 XRD 分析表征聚合物链段堆积密度(Fig.3),CPI 系列样品在 $2\theta=15°\sim25°$的范围内均出现了宽大的衍射峰,表明 CPI 薄膜均为无定型态,通过布拉格方程 $2d\sin\theta=n\lambda$($n=1$,$\lambda=0.1541$ nm),计算得到 d 值,以表征分子链堆砌的紧密程度。由于环丁烷的非平面构象限制分子链的紧密堆砌,其 d 值较高;而芴基上 2 个相互垂直的刚性芳香环结构增大了分子链间距,使其 d 值同样较高。刚性的联苯结构有利于分子链堆砌,使其具有最低的 d 值。综上,分子链堆砌密度顺序为 CPI-CBDA > CPI-ABHQ > CPI-FDA > CPI-TAHQ > CPI-BPDA。

2.2　热性能

柔性显示薄膜材料在加工过程中会经历短暂高温(350~400 ℃)处理,这对材料的耐热性能提出了更高的要求。如 Fig.4(a)所示,DMA 测得不同样品的玻璃化转变温度均超过 330 ℃,表现出较优异的耐热性能。一般地,高分子材料的 T_g 与分子刚性程度直接相关,由于 CPI-CBDA 的 r^2/S^2 值最高,其刚

性最大,因此具有最高的 T_g(387 ℃)。CPI-FDA 样品虽然具有较低的 r^2/S^2 值和较高的 d 值,但由于结构中 2 个垂直刚性芳环的空间位阻较大,限制了主链的旋转能力,从而降低了分子链活动能力,故其 T_g 高达 379 ℃。TGA 曲线如 Fig.4(b)所示,样品质量损失 5%时的温度(T_{d5})均高于 450 ℃,初始分解温度(T_i)均高于 431 ℃,残炭量(R_w)均高于 49%,说明所制备薄膜的耐热稳定性较优异。而全芳香结构的 CPI-BPDA 具有更优异的热稳定性,其 T_i = 497.9 ℃,达到最高。热膨胀系数(CTE)是衡量柔性盖板材料在温度变化时尺寸稳定性能的重要指标,当材料的热膨胀系数与其他功能层(薄膜晶体管层的 CTE 值为 2.6×10^{-6}~4×10^{-6} K^{-1})的差距较大时,层间应力差会导致显示器件的损坏。尺寸稳定性能与分子聚集态结构密切相关,当脂环结构被刚性联苯、酯基等结构取代时,分子链段排列规整性提升,CTE 值呈明显下降趋势,与 r^2/S^2 值及 XRD 分析(d 值)结果一致,如 Fig.4(c)所示,其中,CPI-BPDA 表现出较优异的尺寸稳定性(CTE = 14.8×10^{-6} K^{-1})。

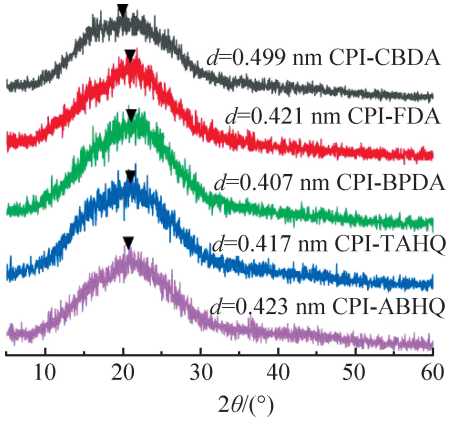


Fig. 3 XRD patterns of CPI films

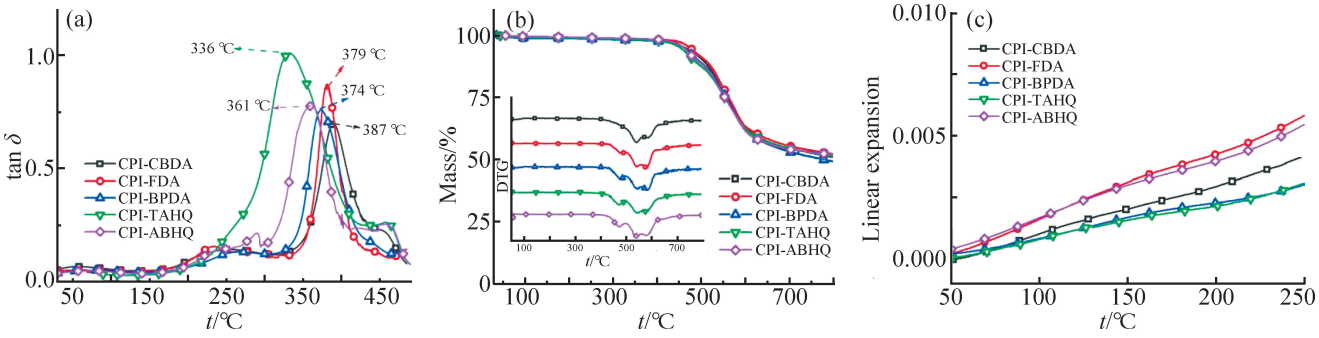


Fig. 4 (a) tan δ, (b) TGA and (c) TMA curves of CPI films

Tab. 2 Thermal properties of CPI films

Sample	T_g/℃	T_{d5}/℃	T_i/℃	R_w/%	CTE×10^6/K^{-1}
CPI-CBDA	387	463.7	492.7	50.7	19.2
CPI-FDA	379	474.2	489.2	52.3	27.4
CPI-BPDA	374	461.2	497.9	49.2	14.8
CPI-TAHQ	336	452.7	476.8	51.4	13.8
CPI-ABHQ	361	460.2	478.0	52.1	24.2

2.3 力学性能及疏水性能

CPI 薄膜的力学性能对于柔性显示盖板的服役寿命至关重要。薄膜的力学性能不仅受分子结构的影响,还与相对分子质量、薄膜的制备工艺及薄膜内部的缺陷密切相关。如 Fig.5(a, b)所示,CPI 样品的拉伸强度范围在 111.7~152.1 MPa,模量范围在 2.9~3.9 GPa,含大体积侧基结构的 CPI-FDA,由于其具有较大的分子空间位阻、较少的分子间氢键和较高的 FFV,导致其具有较低的拉伸强度。而含刚性联苯结构的 CPI-BPDA,主链上的联苯结构使得分子链间堆叠紧密,故拉伸强度与弹性模量显著高于其他样品。此外,含有酯基结构的样品的力学性能存在

差异,与样品的 T_g 数据变化规律一致,推测也与其相对分子质量和结构差异有关。

材料的疏水性在柔性显示的应用中有重要意义,起到对内部器件封装和保护的作用,影响显示器件的服役寿命。高分子材料的亲疏水性主要由分子结构和表面形貌决定。如 Fig.5(c)所示,由于分子链上含有大量强极性的氟甲基,所制备的 CPI 样品呈现出疏水特性,其接触角在 80.1% ~92.8% 之间。此外,CPI-CBDA 样品由于其内部分子间距(d 值)较大,材料吸水率较高;其余样品由于堆砌密度提升,其吸水率有所降低,整体吸水率在 1.5% ~2.3% 范围内,和相关研究结果及上述模拟测试结果一致[8]。

2.4　光学性能

对于柔性显示盖板材料,高透光率不仅可提升屏幕显示内容的清晰度,还能减少显示屏为达到相同亮度而消耗的能量,因此,一般要求其具有优异的光学性能。Fig.6(a)为聚合物薄膜实物图,除了 CPI-ABHQ 外,其余样品均具有优异的光学透明性。进一步通过紫外可见光光谱(UV-Vis)及色度图表征了样品的光学性能(Fig.6(b, c))。由 Tab.3 可知,5 种样品的各项光学性能指标数值,平均光学透过率均在 82.4% ~87.2% 之间。其中,CPI-CBDA 由于脂环结构对 CTC 效应的削弱作用,展示出最优异的光学透明性,其 T_{av} = 86.6%。而替换全芳香族单体如

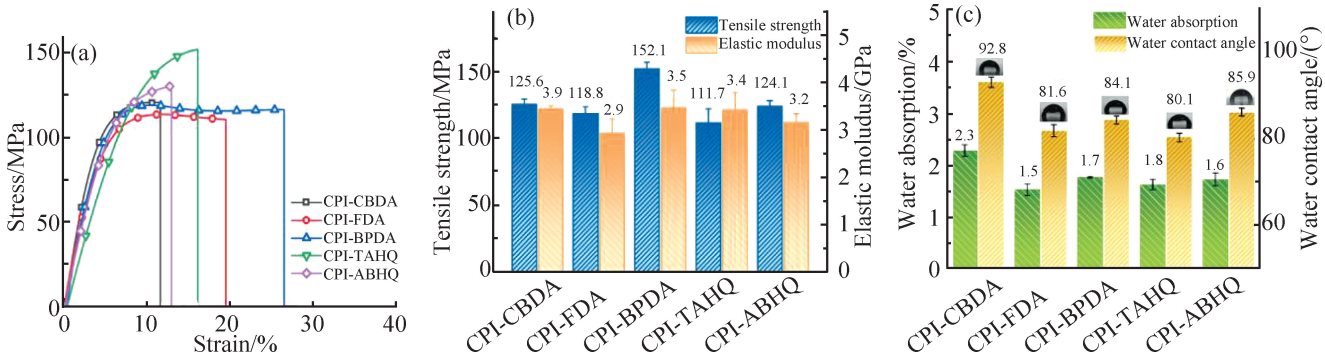


Fig. 5　(a) Tensile stress strain curves, (b) mechanical properties and (c) water absorption and contact angle of CPI series films

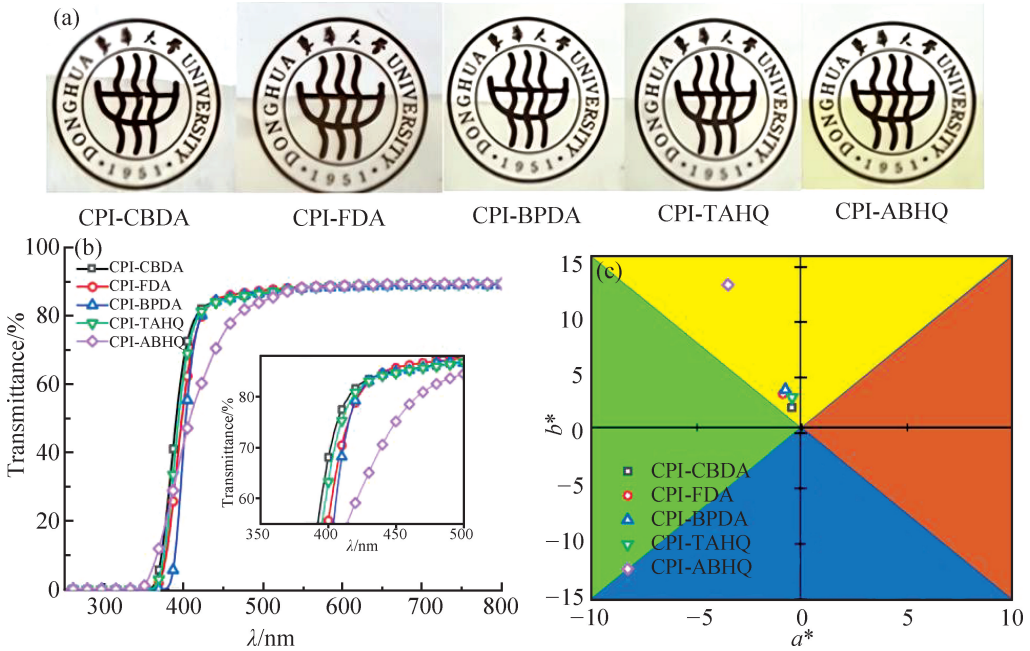


Fig. 6　(a) Pictures of CPI films, (b) UV-vis spectra and (c) CIE lab parameters of CPI films

Tab. 3 Optical properties and GPC data of CPI films

Sample	λ_{cutoff}	$T_{450\ nm}$/%	T_{av}/%	L^*	a^*	b^*	YI	Haze
CPI-CBDA	341	87.2	86.6	95.79	−0.48	2.30	4.00	0.63
CPI-FDA	352	85.8	84.7	95.45	−0.91	3.53	5.98	1.03
CPI-BPDA	339	85.0	83.1	95.11	−0.79	3.91	6.80	0.68
CPI-TAHQ	351	84.7	85.0	95.43	−0.47	3.23	5.76	0.48
CPI-ABHQ	345	71.6	82.4	94.94	−3.52	13.38	21.41	0.97

联苯基团后,分子链堆积紧密程度提升,导致共轭效应增强,不利于光学性能的提升,CPI-BPDA 的 T_{av} 降至 83.1%。同时观察到,薄膜 λ_{cutoff},$T_{450\ nm}$ 及 T_{av} 变化趋势不尽相同,推测光学性能不仅受分子结构影响,还与其聚集态结构、加工条件及聚合液纯度等因素有关。对样品的黄度指数(YI)、雾度(Haze)和国际照明委员会(CIE)色度进行了测试(Fig.6(c)),除 CPI-ABHQ 样品黄度值较大(YI=21.41)外,其余样品的 YI 均在 4.0~6.8 之间,且 5 种样品雾度均小于 2,说明薄膜具有较高聚合度和良好的表面平整度。

2.5 耐紫外辐照性能

随着柔性显示产品市场的持续扩大,各类柔性电子设备不断涌现,当此类产品长期暴露于自然光或人工光源时,其性能稳定性成为制约其大规模应用的关键难点之一。在长期紫外光照射下,CPI 盖板材料内部会发生光化学反应,不仅会影响色彩的准确性,还会导致各项性能的劣化。目前,行业及国际标准中针对塑料耐紫外辐照测试的标准有:①针对非金属材料 UV 老化测试标准 ASTM G154:通常采用 0.035~0.15 mW/cm^2@340 nm 的辐照参数,测试时长一般为 24~1000 h,以对应户外典型日晒条件。②国标 GB/T 16422.3—2022:0.05~0.15 mW/cm^2@340 nm,照射时长 24~2000 h。Xi 等[17]在功率密度为(1±0.3)mW/cm^2,照射时长为 168 h 的条件下(总能量密度为 604.8 J/cm^2),对不同结构的 PI 进行了紫外老化研究。Wei 等[18]在辐照功率密度为 60 W/cm^2,曝光时间为 1~6 h 条件下(总能量密度为 1296 J/cm^2),研究了不同光稳定剂对聚合物材料老化特性的影响。

本文保证总照射能量与上述研究相近(总能量密度=功率密度×时间)的情况下,以功率密度为 165 mW/cm^2@365 nm,曝光时长 1~3 h,总辐照能量由 600 J/cm^2 放大至 1782 J/cm^2,对 CPI-CBDA,CPI-BPDA 及对比样(6FDA-TFMB)样品进行紫外老化特性及其降解机理开展了研究。如 Fig.7(a~c)所示,紫外辐照 1 h 后,样品在 400~500 nm 范围紫外吸收峰增强,且出现明显的黄变现象,辐照前后平均透过率下降情况见 Fig.7(d),样品 6FDA-TFMB 的 T_{av} 下降百分率为 7.3%;CPI-CBDA 和 CPI-BPDA 的下降百分率分别为 5.1% 及 0.8%,后两者展示出更高的紫外辐照稳定性。增加辐照时长至 3 h 后,6FDA-TFMB 和 CPI-CBDA 的 T_{av} 值下降百分率分别提升至 11.2% 和 5.5%,且其 YI 值分别增加 1184% 倍和 274%,其数值分别超过 16 和 14,将严重影响其在柔性显示、太阳能电池等领域的应用。对比之下,CPI-BPDA 光照 3 h 后,其 T_{av} 下降百分率仅为 3.3%,展现出优异的耐紫外辐照性能。

Fig.7(e)展示了紫外辐照前后样品的拉伸性能变化情况。紫外辐照 3 h 后,6FDA-TFMB 拉伸强度保持率仅为 25.4%,几乎失去实际应用价值。CPI-BPDA 辐照 1 h 后,拉伸强度由 152.1 MPa 下降至 144.5 MPa,延长辐照时间至 3 h 后,样品力学性能仅下降 5.7%,显著优于含脂环结构的 CPI-CBDA 和对比样 6FDA-TFMB。

综上,推测在紫外辐照下聚合物分子链发生了断键反应,样品中 6FDA-TFMB 为全氟主链结构,CPI-CBDA 为脂环结构,两者均使得分子间 CTC 效应大幅减小,从而更易发生断键使分子链断裂,产生性能劣变。而 CPI-BPDA 为全芳香主链,其分子链的紧密堆积导致 CTC 效应增强,从而抗紫外辐照能力显著优于其余样品。

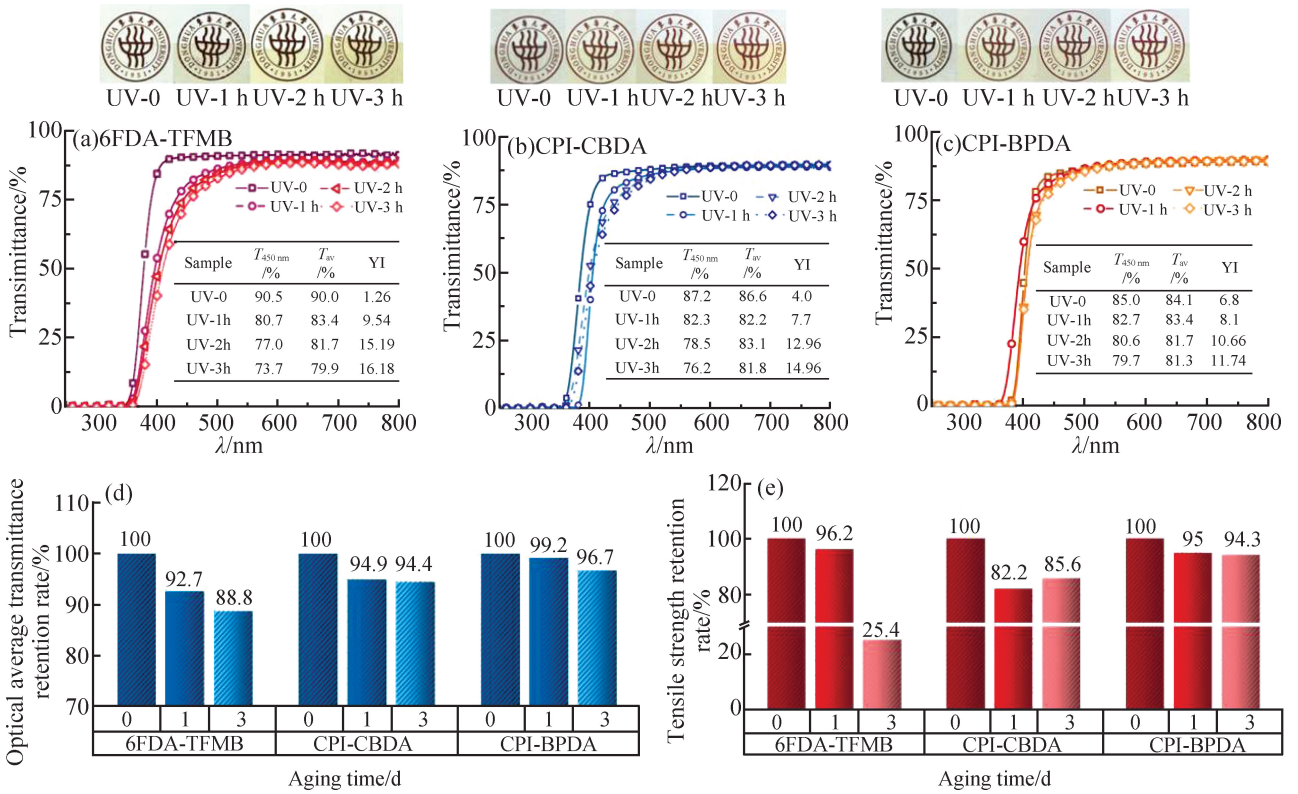


Fig. 7　(a~c) UV-vis spectra of CPI films before and after UV irradiation; (d, e) retention rates of optical properties and tensile strength of CPI films before and after irradiation

为进一步探索其紫外辐照导致性能劣变的机理,对紫外辐照前后 3 种配方样品的结构进行了核磁氢谱图表征。6FDA-TFMB 和 CPI-BPDA 样品的核磁谱图(Fig.8(a, c))在紫外辐照前后,其质子峰信号位置和强度比例均无明显变化,而 CPI-CBDA 谱图(Fig.8(b))中脂环氢(δ3.8)与苯环氢(δ7.3~8.5 之间)的峰面积之比从 0.1 降至 0.06,表明脂环结构在高能量的紫外辐照下相较于苯环等结构更容易发生光降解断裂。环丁烷上 C—C 键能(260~300 kJ/mol)低于苯环键能(518 kJ/mol)。Xi 等[17]的研究表明,三氟甲基的强吸电子效应会极化邻近的 C—C 键,降低其键能(280~320 kJ/mol),使其更易在紫外光的高能量下断裂。因此,6FDA-TFMB 在紫外辐照后光学性能和力学性能出现大幅降低现象。而全芳香结构的 CPI-BPDA,其紧密堆砌的分子链和较高的键能使其具有更优异的耐紫外老化性能。

Fig.8(d~f)中,通过红外光谱对紫外辐照前后的结构进行了表征。3 种配方样品的酰亚胺环的 C—N 特征吸收峰(1360 cm^{-1})强度均有明显的降低,同时 C═O 特征峰(1730 cm^{-1})也出现不同程度的下降。这是由于酰亚胺环受周围基团的共振效应和电子效应影响,C—N 键键能降低,在紫外辐照下更容易发生断裂,进而引发光学性能和力学性能的下降,此结论与 Zhang 等[19]的研究结果一致,即酰亚胺结构中的 C—N 键因共振作用而具有部分双键特性,其键能(~330 kJ/mol)虽略高于普通 C—N 单键,但仍低于苯环上的 C—C 键能或普通 C—C 键的键能(346 kJ/mol)。综上,本文推测,所制备 CPI 在紫外辐照过程中,其酰亚胺环的反应路线如 Fig.8(g)所示,聚合物链上的酰亚胺环出现 C—N 键断裂,开环后可能与氧或水结合,生成新的芳香醛和酰亚胺结构或与氧反应生成过氧化物结构,进一步反应释放出自由基及有机小分子副产物(如烷烃、CO_2等)。

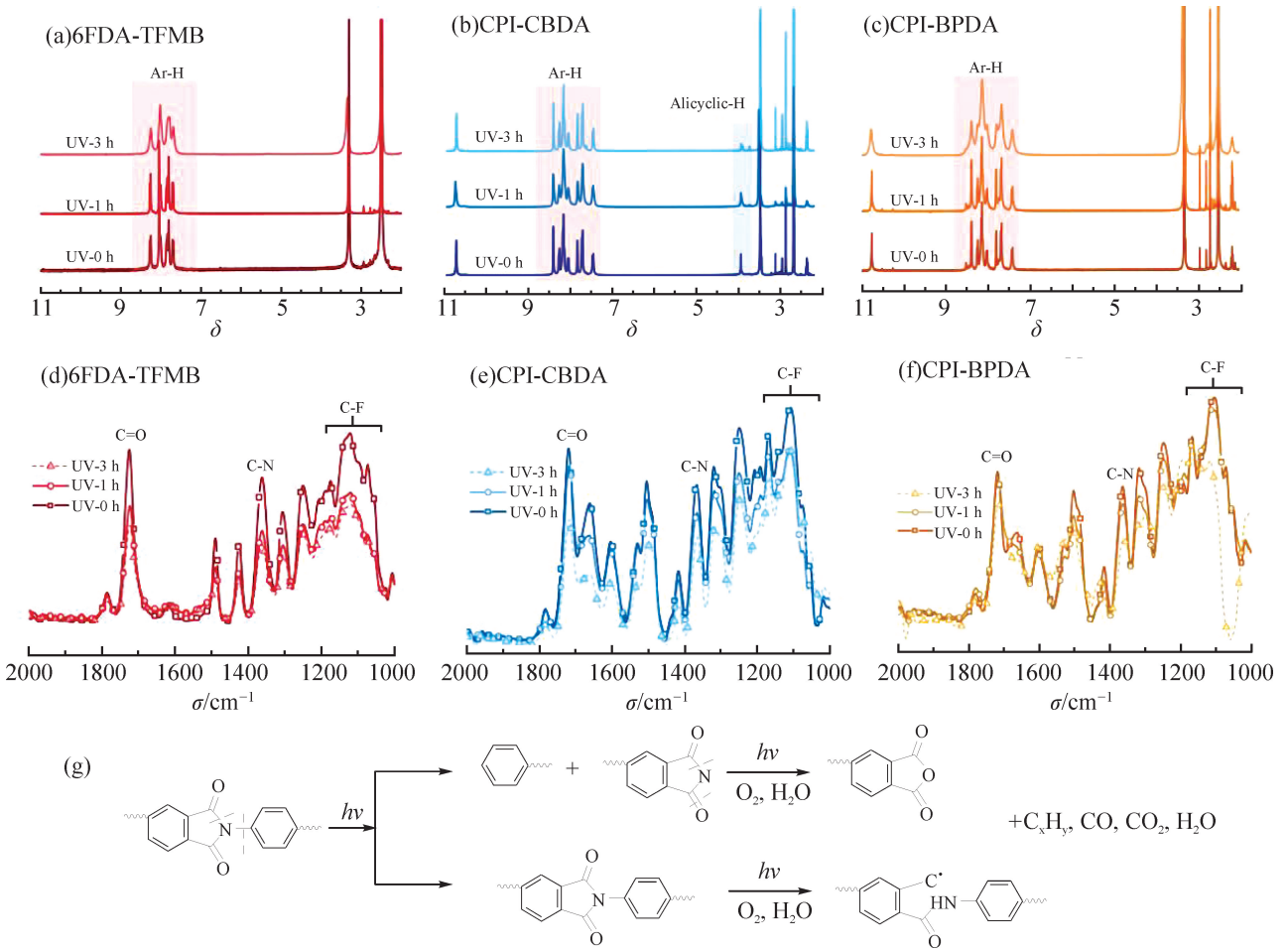


Fig. 8 (a~c) ^{1}H-NMR and (d~f) FT-IR spectra of CPI films before and after UV irradiation, and (g) possible photochemical reactions of imide rings

3 结论

本文选取了含酰胺结构、联苯基团、三氟甲基、酯基及柔性脂环等结构的商业化单体制备了一系列 CPI 薄膜样品，探索了如何在提升光学性能且维持热性能的同时，结合理论模拟不同结构的自由体积和氢键数量对性能的影响趋势，进一步探究了更耐受紫外辐照的结构，并确保薄膜的成本可控，具有生产转化的能力。

制备的一系列 CPI 薄膜均具有优异的光学性能、热学性能及力学性能，其中半芳香族 CPI-CBDA 薄膜具有较优异的光学透明性（T_{av} = 86.6%）、突出的热学性能（T_g = 387 ℃）及良好的力学性能等；而全芳香族 CPI-BPDA 薄膜与之相比具有良好的光学性能（T_{av} = 83.1%）、更优的尺寸稳定性（CTE = 14.8 × 10^{-6} K^{-1}）及突出的紫外辐照稳定性，紫外辐照 3 h 后仍能保持稳定的光学性能（YI = 6.8 ~ 11.74，T_{av} = 81.3% ~ 84.1%），平均透过率保持率在 96.7%，拉伸强度为 143.4 MPa（保持率为 94.3%），显著优于对比样品，该配方综合性能突出，研究结果显示其在柔性显示等领域具有较高的应用潜力。

参考文献：

[1] Liu Y, Chen Q, Li P. Influence of direct fluorination treatment on surface and optical properties of colorless and transparent polyimides[J]. Materials Chemistry and Physics, 2023, 308: 128247.

[2] Tsai C L, Yen H J, Liou G S. Highly transparent polyimide hybrids for optoelectronic applications[J]. Reactive and Functional Polymers, 2016, 108: 2-30.

[3] Gouzman I, Grossman E, Verker R, *et al*. Advances in polyimide-based materials for space applications[J]. Advance Materials, 2019, 31: e1807738.

[4] Kong G P, Hong B R, Kim M K, *et al*. Transparency and high heat resistance of cardo based poly(arylene ether)s for flexible plastic substrates[J]. Macromolecular Research, 2011, 19: 608-612.

[5] Kim S K, Lamande R, Kwon J H. Electro-optically efficient and thermally stable multilayer semitransparent pristine Ag cathode structure for top-emission organic light-emitting diodes[J]. ACS Photonics, 2019, 6: 2957-2965.

[6] Jiang X, Chen K, Li C, *et al*. Ultralow coefficient of thermal expansion and a high colorless transparent polyimide film realized through a reinforced hydrogen-bond network by in situ polymerization of aromatic polyamide in colorless polyimide[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15: 41793-41805.

[7] Feng J, Wang Y, Qin X G, *et al*. Revealing molecular mechanisms of colorless transparent polyimide films under photo-oxidation[J]. Degradation and Stability, 2023, 210: 110294.

[8] Bao F, Lei H Y, Zou B Y, *et al*. Colorless polyimides derived from rigid trifluoromethyl-substituted triphenylenediamines[J]. Polymers, 2023, 273: 125883.

[9] Xu W, Ma X, Su Y, *et al*. Synthesis of highly transparent and thermally stable copolyimide with fluorine-containing dianhydride and alicyclic dianhydride[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137: 48603.

[10] Wang Y, Zhou X, Feng X, *et al*. Polyimide films containing trifluoromethoxy groups with high comprehensive performance for flexible circuitry substrates[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2022, 4: 5831-5839.

[11] 吴琦. 含侧基的高耐热可溶透明聚酰亚胺的合成及性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2020.
Wu Q. Synthesis and properties of high-temperature-resistant, soluble, and transparent polyimides with side groups[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2020.

[12] Seo C H, Lim S W, Min, H J, *et al*. Preparation of semi-alicyclic homo-and blended polyimide membranes using alicyclic dianhydrides with kink structures and their gas separation properties[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2022, 114, 347-360.

[13] 董沫辰, 于德梅. 柔性透明聚酰亚胺薄膜材料的构效关系及应用研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(9): 165-172.
Dong M C, Yu D M. Structure-activity relationship and application research progress of flexible transparent polyimide film materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(9): 165-172.

[14] Qian G, Dai F, Chen H, *et al*. Incorporation of N-phenyl in poly(benzimidazole imide)s and improvement in H_2O-absorbtion and transparency[J]. RSC Advances, 2021, 11: 3770-3776.

[15] 汪卓颖, 何兆洋, 丁兴成, 等. 具有更佳尺寸稳定性的含噁唑基团的聚酰亚胺薄膜材料[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(1): 145-150.
Wang Z Y, He Z Y, Ding X C, *et al*. Polyimide film material containing oxazole group with better dimensional stability[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(1): 145-150.

[16] Hasegawa M, Ichikawa K, Takahashi S, *et al*. Solution-processable colorless polyimides derived from hydrogenated pyromellitic dianhydride: strategies to reduce the coefficients of thermal expansion by maximizing the spontaneous chain orientation behavior during solution casting[J]. Polymers, 2022, 14: 10.

[17] Xi L, Lv Y, Feng J, *et al*. Synthesis of UV-resistant and colorless polyimide films for optoelectrical applications[J]. NPJ Materials Degradation, 2024, 8: 6.

[18] Wei X Y, He Z B, Yuan S Q, *et al*. Enhancement of ultraviolet light resistance of colorless and transparent semi-alicyclic polyimide nanocomposite films via the incorporation of hindered amine light stabilizers for potential applications in flexible optoelectronics[J]. Polymers, 2022, 14: 1091.

[19] Zhang J, Zhou X, Dong J, *et al*. Intrinsically UV-resistant copolyimide: exploring the impact of UV-absorbing groups on degradation and comprehensive performance[J]. Macromolecules, 2024, 57: 1266-1276.

Preparation and Properties of Colorless Transparent Polyimide Films with Ultraviolet Radiation Resistance

Yiwen Jiang, Yuchen Wu, Xiuting Li, Jie Dong, Xin Zhao, Qingsong Xu, Qinghua Zhang
(*National Key Laboratory of Advanced Fibrous Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China*)

ABSTRACT: With the increasing demands for flexible electronic products, the development of colorless transparent polyimide (CPI) films for flexible display cover applications has garnered significant attention. In this study, the balance between transparency, thermal resistance and mechanical properties was achieved by adjusting the main-chain structure, fluorine content, and intermolecular hydrogen bonds. The CPI film synthesized from rigid cyclobutanetetracarboxylic dianhydride (CBDA), designated as CPI-CBDA, exhibits outstanding optical performance with an average transmittance (T_{av}) of 86.6% and exceptional thermal stability evidenced by glass transition temperature (T_g) of 387 ℃. Comparatively, the biphenyl tetracarboxylic dianhydride (BPDA) based CPI film (CPI-BPDA) demonstrates higher dimensional stability with a low coefficient of thermal expansion (CTE $= 14.8\times10^{-6}$ K^{-1}), while maintaining good optical performance ($T_{av} = 83.1\%$) and thermal resistance ($T_g = 374$ ℃). Furthermore, the UV stability and degradation mechanisms of CPI-BPDA and CPI-CBDA films were systematically examined under UV irradiation. Results reveal that the fully aromatic structure demonstrates significantly enhanced UV resistance relative to the aliphatic system, exhibiting only a 3.3% reduction in T_{av} and maintaining up to 95% tensile strength retention. These findings highlight the significant potential of these materials for applications in flexible displays and related field.

Keywords: colorless transparent polyimide; ultraviolet radiation resistance; flexible display covers; optical properties