

文章编号: 1008-9357(2020)04-0320-13

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20190705001

耐高温无色透明聚酰亚胺的研究进展

兰中旭, 韦嘉, 俞燕蕾
(复旦大学材料科学系, 上海 200433)

摘要: 聚酰亚胺(PI)以其优异的耐热稳定性、化学稳定性及介电性能,在航空航天、微电子、光电工程、液晶显示、分离膜等领域得到广泛应用。传统PI显示棕色或棕黄色,限制了其在光电工程领域的应用。因此,近年来发展耐高温无色透明PI备受关注。针对近年来国内外耐高温无色透明PI的研究现状,从分子结构设计出发,总结了耐高温无色透明PI的制备策略,包括引入强电负性基团、脂环结构、大取代基团、不对称和刚性非共平面结构,以及可聚合的无机纳米粒子等;并讨论了分子结构对PI的热稳定性、尺寸稳定性、光学性能、溶解性等的影响;最后对耐高温无色透明PI的发展趋势和应用前景进行了展望。

关键词: 聚酰亚胺; 分子结构设计; 热性能; 光学性能

中图分类号: TQ323.7

文献标志码: A

Recent Progress in Colorless and Transparent Polyimide with High Thermal Stability

LAN Zhongxu, WEI Jia, YU Yanlei

(Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Polyimides (PIs) have extensive applications in the aerospace industry, microelectronic and optoelectronic engineering, liquid crystal display, and separation membrane due to their high-temperature resistance, outstanding mechanical properties, chemical and radiation resistance, and excellent dielectric properties. Conventional PIs possess strong inter- and intra- molecular charge transfer interactions, resulting in an intense stack of the molecular chains, which leads to strong absorption in the visible region and brings deep color to PIs. This has considerably restricted their applications in the area of optoelectronic and microelectronic engineering. With the rapid development of display technology, PIs with excellent optical and thermal performance are desired to serve as substrate materials. However, achieving a breakthrough in the molecular design of the satisfied PIs remains challenging with regarding to the trade-off between good transparency and thermal stability of PI films. Recently, enormous research efforts have been devoted to the development of colorless and transparent PIs with high thermal stability via rational molecular structure design, as summarized in this review. These fabrication strategies mainly include the introduction of strong electronegative groups, alicyclic structures, bulky pendent units, asymmetric and rigid noncoplanar segments, and polymerizable inorganic nanoparticles. The incorporation of these

收稿日期: 2019-07-05

基金项目: 上海市“科技创新计划”基础研究领域项目(16JC1403700)

作者简介: 兰中旭(1989—),男,河南人,博士生,主要研究方向为功能性聚酰亚胺的制备与性能。E-mail: 16110300006@fudan.edu.cn

通信联系人: 韦嘉, E-mail: weijia@fudan.edu.cn; 俞燕蕾, E-mail: ylyu@fudan.edu.cn

引用格式: 兰中旭, 韦嘉, 俞燕蕾. 耐高温无色透明聚酰亚胺的研究进展 [J]. 功能高分子学报, 2020, 33(4): 320-332.

Citation: LAN Zhongxu, WEI Jia, YU Yanlei. Recent Progress in Colorless and Transparent Polyimide with High Thermal Stability [J]. Journal of Functional Polymers, 2020, 33(4): 320-332.

structures plays an important role in disrupting the conjugation between the PI chains. This disruption reduces the regularity and weakens the stack of the molecular chains, while increasing the free volume of the PI chains, thus prohibiting the formation of inter- and intra- molecular charge transfer complex. All these are beneficial to minimize the absorption in the visible region and the formation of colorless PIs. Then, the influences of molecular structures on the properties of PI, such as thermal properties, optical performance and solubility, are discussed. Finally, the prospect of colorless and transparent PI with high thermal stability is discussed with respect to their development trends and potential applications.

Key words: polyimide; molecular structure design; thermal properties; optical performance

近年来,随着光电器件的发展,传统透明玻璃基板已无法满足柔性器件的要求,无色透明聚合物由于具有透明、质轻、耐冲击等优点,在图案化显示设备、液晶取向层、光学薄膜、有机光伏太阳能电池板、柔性印刷电路板和触摸平板等领域受到越来越多的重视^[1-12]。光电器件加工时,由于沉积电极薄膜和退火过程中需要高温处理,作为基板的聚合物必须有良好的耐热性。例如,在制备有源矩阵有机发光二极管面板(AMOLED)过程中,柔性聚合物薄膜基板的加工温度需要大于 300 °C^[13-15]。因此,作为显示基板的聚合物不仅有良好的透光率,还需要较高的玻璃化转变温度(T_g)。商用的无色超级工程塑料,如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET, $T_g \approx 78$ °C)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN, $T_g \approx 120$ °C)、聚碳酸酯(PC, $T_g \approx 120$ °C)和聚醚砜(PES, $T_g \approx 225$ °C)无法满足耐高温的要求^[9, 10, 12]。除透明性和耐热性之外,作为柔性基板的聚合物还需要具有良好的尺寸稳定性、柔韧性、优异的耐溶剂性,并且成膜工艺简单^[9, 10]。

聚酰亚胺(PI)由于具有良好的耐热稳定性、优良的透明性、极优的绝缘性,可广泛应用于微电子及光电产业^[9, 11, 12, 16-24]。然而,传统的PI一般为棕色或棕黄色透明材料,这是由于PI分子结构中存在较强的电子供体(二氨基二苯醚(ODA))和电子受体(均苯四甲酸二酐(PMDA)),在PI分子链内或分子链间形成强烈的电荷转移络合物(CTC)作用(图1),造成分子链紧密堆积,使PI在可见光范围内具有强烈的吸收。二胺和二酐残余基团的供电子和吸电子能力越强,越容易形成CTC和吸收光,PI的颜色就越深,这严重限制了PI在光电工程领域的应用^[9-12]。鉴于此,近年来制备耐高温无色透明PI逐渐得到广泛关注与研究。

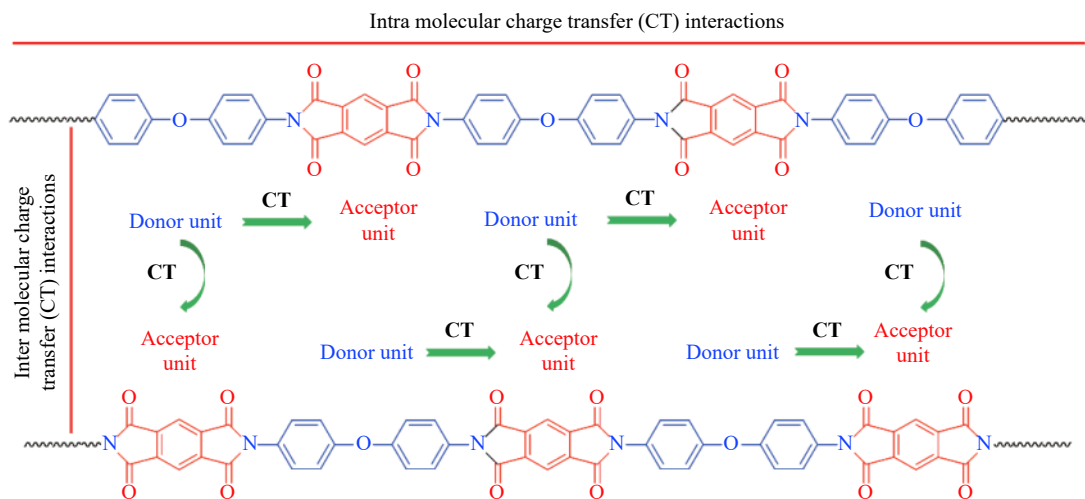


图1 PMDA/ODA型PI的分子链内和链间电荷转移作用

Fig. 1 Intra- and inter- molecular charge transfer interactions of PMDA/ODA

目前常见的制备PI的商用二酐主要有:1S,2S,4R,5R-环己烷四甲酸二酐(H'PMDA)、均苯四甲酸二酐(PMDA)、环丁烷四甲酸二酐(CBDA)、六氟异丙基邻苯二甲酸酐(6FDA)、3,3',4,4'-二苯醚四羧酸二酐(ODPA)、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(BPDA)和双酚A型二酐二酐(BPADA),二胺单体主要为2,2'-二(三氟甲基)二氨基联苯(TFMB)和二氨基二苯醚(ODA)(图2)。然而,仅由这些单体制备的PI薄膜不能满足耐高温且无色透明的要求。为了制备耐高温无色透明PI,需要在保证PI材料特有的耐热稳定性和尺寸稳定性的同时,提高材料的透光率。从分子结构设计出发,需选用带有弱吸电

子基团的二酐单体和弱给电子基团的二胺单体,以降低分子链间的电荷传递作用,从而制备耐高温无色透明PI薄膜^[9-12]。引入强电负性基团、脂环结构、大取代基团、不对称结构和刚性非共平面结构都有利于制备无色透明PI。这些基团的引入能够降低PI分子链的有序性、对称性和堆积,一定程度上增大分子链的空间自由体积,打乱链间的共轭作用,从而抑制或减少分子间或分子内CTC的形成,降低PI在可见光区域的吸收,提升薄膜的透光率^[9-12]。虽然CTC作用对PI的光学性质不利,但却使得分子链间具有强相互作用,限制了分子链的运动,保证了PI出色的热性能。有利于材料光学透明性的分子结构设计往往会在一定程度上降低材料的热性能;而提高热性能的结构因素,例如刚性芳香族结构和高度共轭结构,会带来CTC效应,降低材料的光学透明性。因此,为了得到透明耐高温PI,研究者们致力于设计合适的分子以实现光学透明性和热稳定性的平衡(图3)。本文着重从分子结构设计角度介绍近年来国内外制备耐高温无色透明PI的研究进展,并对耐高温无色透明PI的发展趋势和应用前景进行了展望。

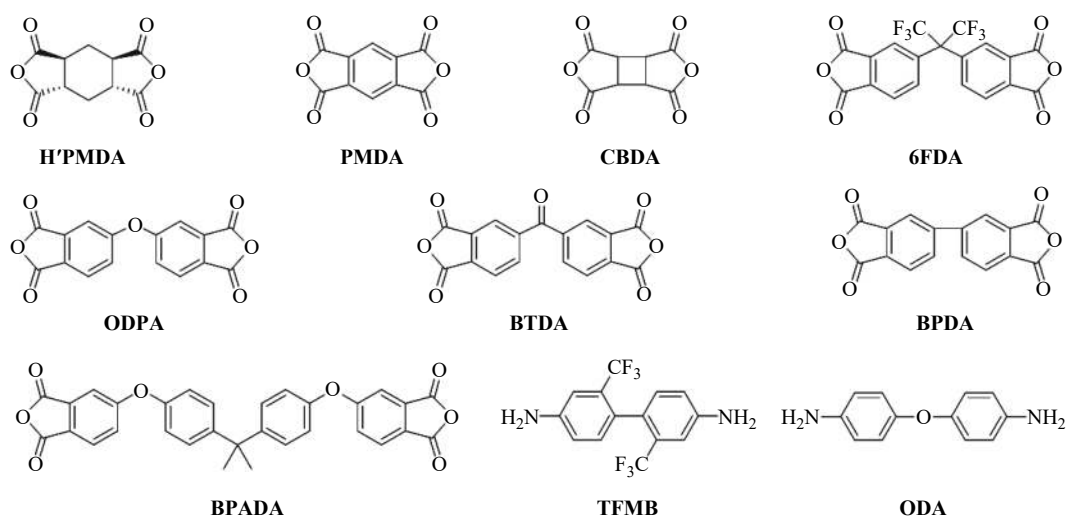


图2 部分商用二酐和二胺单体

Fig. 2 Some commercial dianhydrides and diamines

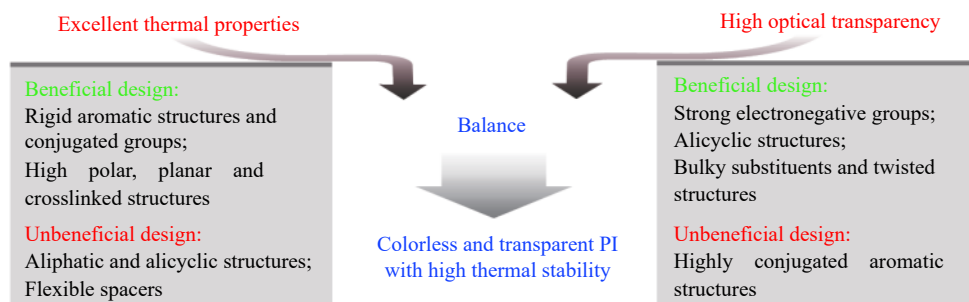


图3 耐高温无色透明PI的分子设计

Fig. 3 Molecular design of colorless and transparent PI with high thermal stability

1 引入强电负性基团

强电负性基团在一定程度上能够降低PI分子链的堆积,增大链间自由体积,降低分子内和分子间电荷转移作用,提高PI薄膜的透明度。由于三氟甲基基团具有较强的吸电子能力和较大的自由体积,在PI的结构中引入含氟基团可以降低分子内和分子间电荷转移作用,从而制备无色透明PI薄膜^[9,12]。

Hasegawa等^[25]设计合成了以三氟甲基为侧基的二酐单体TA-TFMB和TA-TFBP(图4(a)),将其与商用二胺单体TFMB缩合聚合,通过化学亚胺化,制备出低热膨胀系数的耐高温透明PI薄膜。其中,TA-TFMB/TFMB型PI薄膜接近无色,20 μm厚薄膜截止波长为375 nm,总透光率为87.9%,黄度为3.9。此外由于TA-TFMB特殊的分子结构使其在制备薄膜过程中容易发生取向,该薄膜的热膨胀系数低至 $9.9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$,远远

低于常见的 6FDA/TFMB 型 PI 薄膜的相应值。TA-TFBP/TFMB 型 PI 薄膜比 TA-TFMB/TFMB 型 PI 薄膜具有更好的透光率, 20 μm 厚薄膜截止波长为 349 nm, 总透光率为 88.7%, 黄度为 2.6。但是 TA-TFBP 中酯基的存在使得其热性能有所损失。在此基础上, 该研究团队合成了侧链带有三氟甲基的二胺单体 AB-TFMB^[26], 将其与脂环单体 H'PMDA 反应, 采用化学亚胺化制备的 PI 薄膜具有良好的光学透明性, 截止波长为 344 nm, 在 400 nm 处的透光率为 85.2%, 雾度和黄度分别为 2.0% 和 1.9。同时该薄膜表现出高耐热性, T_g 为 340 $^{\circ}\text{C}$, 并且具有较低的热膨胀系数 ($25.4 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$)。

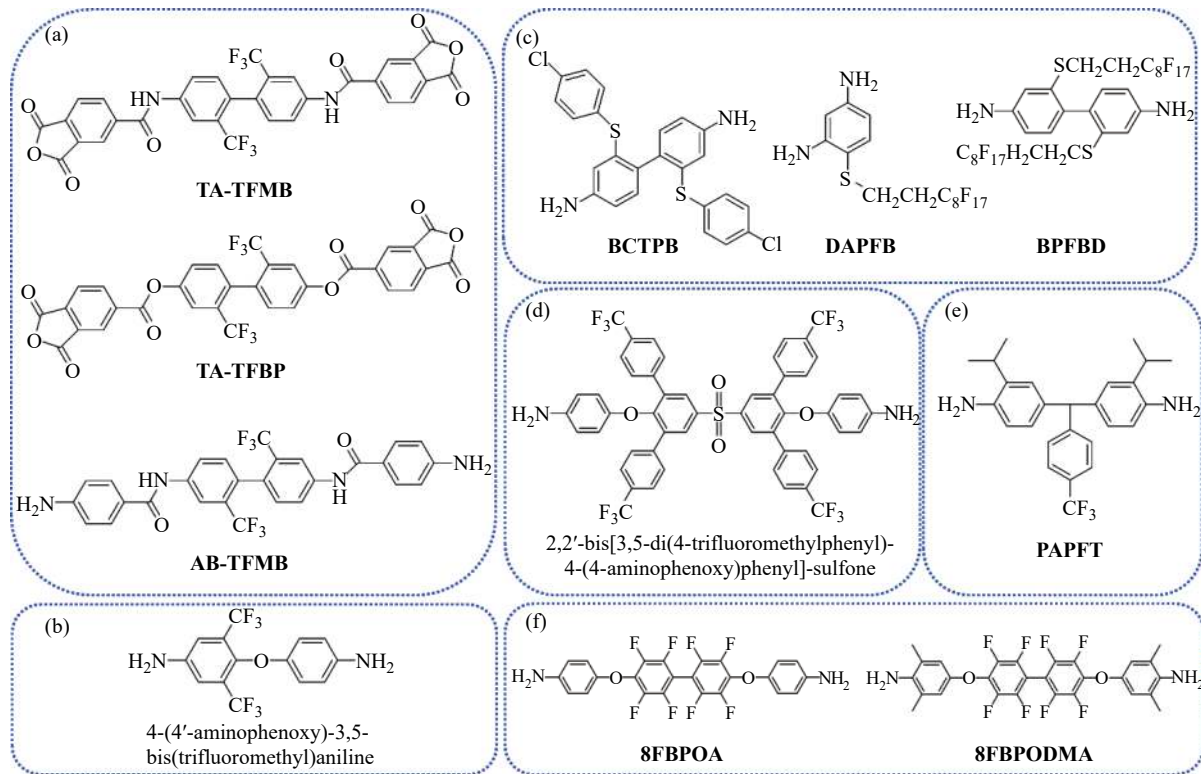


图 4 带强电负性基团的新型二胺和二酐^[25-32]

Fig. 4 Diamines and dianhydrides with strong electronegative groups^[25-32]

为制备具有高 T_g 、良好透明度和溶解性的 PI 薄膜, Kim 等^[27]设计合成了一种具有不对称结构的三氟甲基取代的二胺单体, 4-(4'-氨基苯氧基)-3,5-双(三氟甲基)苯胺(如图 4(b))。其中醚键和不对称的三氟甲基的引入能够提高 PI 的溶解度和透明性。将该单体分别与商用二酐单体 PMDA、BPDA、ODPA、BTDA 和 6FDA 反应, 采用一步法得到的 PI 薄膜具有良好的溶解性和透光率, 截止波长为 340~375 nm, 550 nm 处的透光率为 87%~91%。且薄膜的耐热性较好, T_g 均超过 300 $^{\circ}\text{C}$, 热膨胀系数为 $46 \times 10^{-6} \sim 69 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ 。

Tapaswi 等^[28]采用两步热亚胺化法, 利用侧链带有硫醚键和氯原子的二胺单体, 2,2'-双(4-氯硫苯基)联苯胺(BCTPB, 图 4(c))分别与 BPDA、6FDA、BTDA、PMDA 和 CBDA 聚合, 得到不同组成的 PI 薄膜。强电负性基团硫醚键和氯原子的引入提升了 PI 薄膜的透明性。特别是 BPDA/BCTPB 型 PI 薄膜接近于无色, 在 450 nm 处的透光率接近 83%, 热膨胀系数为 $39.7 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, 但是 T_g 较低, 只有 234 $^{\circ}\text{C}$ 。该课题组还利用全氟取代芳香族二胺单体, 2,4-二氨基-1-(1H,1H,2H,2H-全氟癸基)苯(DAPFB)和 2,2'-双((1H,1H,2H,2H-全氟癸基)硫)-(1,1'-联苯)-4,4'-二胺(BPFBD)(图 4(c))分别与 6FDA 反应, 采用两步热亚胺化法制备了具有高度透明性和超疏水性的新型全氟化 PI 薄膜^[29]。两种薄膜的截止波长分别为 396 nm 和 382 nm, 450 nm 处的透光率分别为 85% 和 89%, 接触角分别为 $97.37^{\circ} \pm 1.5^{\circ}$ 和 $107.03^{\circ} \pm 3.0^{\circ}$ 。同时, 薄膜还具有优异的溶解性, 即使在高度非极性的甲苯和二甲苯中也可以被溶解。但是耐热性能有所降低, T_g 分别为 220 $^{\circ}\text{C}$ 和 209 $^{\circ}\text{C}$ 。

为了制备具有高溶解度、低介电性和透明的 PI 薄膜, Wang 等^[30]设计合成了一种新型含氟二胺单体, 2,2'-双(3,5-二(4-三氟甲基苯基)-4-(4-氨基苯氧基)苯基)-砜(图 4(d)), 采用一步高温聚合方法, 分别与 BPDA、BTDA 和 ODPA 进行聚合, 制备所得薄膜在 1-甲基吡咯烷酮、*N,N*-二甲基乙酰胺、*N,N*-二甲基甲酰胺、间甲酚、

氯仿和二氯甲烷等溶剂中均具有良好的溶解性能, 1 MHz 下的介电常数达到了 2.69~2.85, 截止波长为 327~343 nm, 450 nm 处的透光率超过 80%, T_g 为 259~281 °C。

Liu 等^[31]设计合成了一种氟化芳香族二胺单体, 3,3'-二异丙基-4,4'-二氨基二苯基-4''-三氟甲基甲苯 (PAPFT, 图 4(e)), 利用该单体与 ODA、PMDA、BPDA、BTDA 和 6FDA 聚合得到的 PI 薄膜均可溶于 *N,N*-二甲基乙酰胺、*N,N*-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、1-甲基吡咯烷酮、间甲酚、氯仿、丙酮中, 截止波长为 307~362 nm, 可见光范围内的透光率超过 86%, T_g 为 261~331 °C, 1 MHz 下的介电常数达到了 2.75~3.10, 接触角为 87.3°~93.9°。

两种新型全氟二胺单体(图 4(f), 4,4'-((全氟-(1,1'-联苯)-4,4'-二基)双(氧基))双(2,6-二甲基苯胺) (8FBPODMA)和 4,4'-((全氟-(1,1'-联苯)-4,4'-二基)双(氧基))二苯胺(8FBPOA))也被用来制备无色透明 PI 薄膜。Yeo 等^[32]通过两步法将 8FBPODMA 与 8FBPOA 分别与 6FDA、PMDA、BPDA 和 ODA 聚合, 制备所得无色透明耐高温 PI 薄膜在 500 nm 处的透光度大于 80%, 截止波长为 310~362 nm。 T_g 为 280~345 °C。其中 8FBPODMA 型 PI 薄膜比 8FBPOA 型 PI 薄膜具有更高的透光率, 在 500 nm 处的透光率接近 94.2%, 接近于无色透明状态, 并且具有较低的折射率和双折射率。

目前, 引入强电负性基团(主要是含氟基团)是比较有效地提高 PI 薄膜透光率的方法。由于三氟甲基具有较强的吸电子能力和较大的自由体积, 引入含氟基团可以降低分子间和分子内的电荷转移作用, 从而提高薄膜的透明度。但是, 由于含氟单体的价格昂贵, 并且对环境有害, 因此其应用受到了一定的限制。

2 引入脂环结构

在传统 PI 中引入脂环结构可以用来制备耐高温无色透明 PI 薄膜, 这是由于脂环结构能够破坏芳香族 PI 链段上的共轭结构, 降低分子链间的相互作用, 增大链间自由体积, 减少 CTC 的形成, 从而提升 PI 薄膜的透明性和溶解度, 同时也可以维持薄膜良好的耐热稳定性^[9, 12]。

Hasegawa 等^[33]利用氢化均苯四甲酸二酐单体(1*S*,2*R*,4*S*,5*R*-环己烷四甲酸二酐(HPMDA)、H'PMDA 和 1*R*,2*S*,4*S*,5*R*-环己烷四甲酸二酐(H''PMDA)(图 5(a)), 这 3 种含脂环结构的单体分别与一系列二胺单体进行聚合, 制备了多种脂环族 PI 薄膜。研究了分子结构空间效应对 3 种二酐单体聚合能力以及薄膜性能的影响, 结果表明 H''PMDA 聚合能力最强, 不论与哪种二胺单体进行聚合, 制备的 PI 薄膜都接近无色, 且具有良好的耐热性和溶解性。例如, H''PMDA/ODA 型 PI 薄膜的 T_g 为 328 °C, 断裂伸长率达到 73%, 并且具有优异的溶液加工性能。

Zhou 等^[34]设计合成了一种新型半芳香族二酐单体, 反式-1,4-双(2,3-二羧基苯氧基)环己烷二酐(*trans*-3,3'-CHDPA, 图 5(b)), 分别与 ODA、TFMB、双(4-氨基-2-三氟甲基苯基)醚(TFODA)、双(4-(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯基)砒(6F-BAPS)、双(4-(3-氨基二苯氧基)苯基)砒(*m*-BAPS)、4,4'-(1,3-苯二氧基)二苯胺(TPER)和 4,4'-(9-苄-9,9-二基)二苯胺(DFA)进行一步法聚合, 制备了不同结构的 PI 薄膜。这些薄膜高度透明, 截止波长低于 379 nm, T_g 为 206~255 °C。其中, CHDPA-TFMB 型 PI 薄膜具有最好的光学性能, 在 400 nm 处的透光率达到了 83%。此外, 该薄膜还表现出优良的力学性能和耐热性能, 弹性模量为 2.3 GPa, T_g 在所制备的薄膜中最高(255 °C)。

Hu 等^[35]通过两种异构化脂环族二酐单体来研究不同空间效应对 PI 薄膜性能的影响。将顺式二环己基-2,2',3,3'-四羧酸二酐(3,3'-HBPDA)和二环己基-2,3',3,4'-四羧酸二酐(3,4'-HBPDA)(图 5(c))与 ODA、1,3-双(3-氨基苯氧基)苯(APB)、4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯(BAPB)、*t*-CHDA 以及 4,4'-亚甲基双(环己胺)(MBCHA)等多种二胺单体, 通过一步法聚合制备薄膜, 研究了空间效应对 PI 薄膜性能的影响。这些薄膜具有良好的透光率, 截止波长为 246~318 nm, 400 nm 处的透光率均超过了 80%。与由 3,4'-HBPDA 制备的薄膜相比, 3,3'-HBPDA 制备的薄膜具有更高的 T_g (241~301 °C)和更低的热膨胀系数($50.6 \times 10^{-6} \sim 60.6 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$), 且其透明性也更好, 截止波长为 246~318 nm, 400 nm 处的透光率均在 82% 以上。

Hu 等^[36]还利用含萘结构的脂环族二酐单体 2*R*,5*R*,7*S*,10*S*-萘四羧酸二酐(HNTDA, 图 5(c)), 通过一步法与 ODA、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯(1,4,4'-APB)、BAPB 和 MBCHA 聚合, 制备得到的 PI 薄膜具有良好的透明性和耐热稳定性, 在 400 nm 处的透光率超过 80%, 截止波长为 290~340 nm, T_g 为 312~418 °C, 并且具有良好

的溶解性和力学性能。

Tapaswi 等^[37]设计并合成了一种带有哌嗪结构的脂环族二酐单体, 2,2'-(1,4-哌嗪二酰)-二琥珀酸酐(PDA, 图 5(d)), 通过两步热亚胺化法分别与 4,4'-亚甲基双(环己胺)(MCA)和 4,4'-亚甲基双(2-甲基环己胺)(MMCA)反应, 得到的 PI 薄膜具有良好的光学透明性和力学性能, 450 nm 处的透光率均超过了 88%, 弹性模量分别为 2.1 GPa 和 2.3 GPa。但是材料的耐热性能有所下降, T_g 分别为 224 °C 和 237 °C。

降冰片烷-2-螺环- α -环戊酮- α' -螺环-2''-降冰片烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐(CpODA)(图 5(e))是一种新型带有环戊酮双螺酮结构的脂环族二酐单体, Matsumoto 等^[38]将其分别与 4,4'-二氨基-2,2'-二甲基联苯(*m*-Tol)和 ODA 聚合, 并通过热亚胺化和化学亚胺化得到 PI 薄膜, 其具有良好的耐热稳定性和光学透明性, T_g 为 322~354 °C, 截止波长为 285~298 nm, 可见光范围内透光率超过 84%。

由生物质制备 PI 的报道目前还比较少见, Suvannasara 等^[39]设计合成了一种如图 5(f)所示的生物质二胺, 4,4''-二氨基- α -戊二酸二酯(4ATA)。将其分别与 PMDA、CBDA、ODPA、BPDA 和 3,3',4,4'-二苯砜四羧酸二酐(DSDA)聚合制备了一系列具有良好的透明度、热稳定性及细胞相容性的 PI 薄膜, 其 T_g 高于 350 °C。

Li 等^[40]合成了两种氨基取代位置不同的异构化二胺单体, 5-氨基-1-(4-氨基苯基)-1,3,3-三甲基吡啶(5-DAPI)和 6-氨基-1-(4-氨基苯基)-1,3,3-三甲基吡啶(6-DAPI)(图 5(g)), 并分别与 6FDA、ODPA、BTDA、BPDA 和 PMDA 聚合, 通过热亚胺化和化学亚胺化制备了一系列 PI 薄膜。研究表明, 通过化学亚胺化法制备的薄膜比热亚胺化法制备的薄膜具有更高的透明度, 由 5-DAPI 单体制备的 PI 薄膜比由 6-DAPI 制备的 PI 薄膜具有更好的光学性能。通过化学亚胺化法制备的 6FDA/5-DAPI 型 PI 薄膜具有最好的透光率, 在 450 nm 处的透光率达到了 82.9%。

引入脂环结构可以有效破坏 PI 分子链的共轭效应, 抑制分子内的 CTC 作用, 从而提高 PI 薄膜的透光率。但是, 由于脂环族二酐吸电子能力弱, 单体的反应活性普遍低于芳香族单体, 因此聚合较为困难, 得到的聚合物的分子量较低; 脂环族二胺和芳香族二胺在碱性和亲核性上有较大的差别, 脂肪族二胺的碱性较强, 所以在聚合开始阶段容易生成聚酰胺酸的铵盐, 难以制备高分子量的 PI。尽管由脂环族二胺和脂环族二酐合成的全脂环族 PI 具有很高的透明性和良好的溶解性, 但由于缺少刚性的芳香族结构, 其热性能会有所下降。而半脂环族半芳香族 PI 由于兼具芳香族 PI 良好的热性能和脂环族 PI 优异的溶解性和透光率, 逐渐受到广泛研究, 但是如何设计并合成脂环族单体仍具有挑战性。

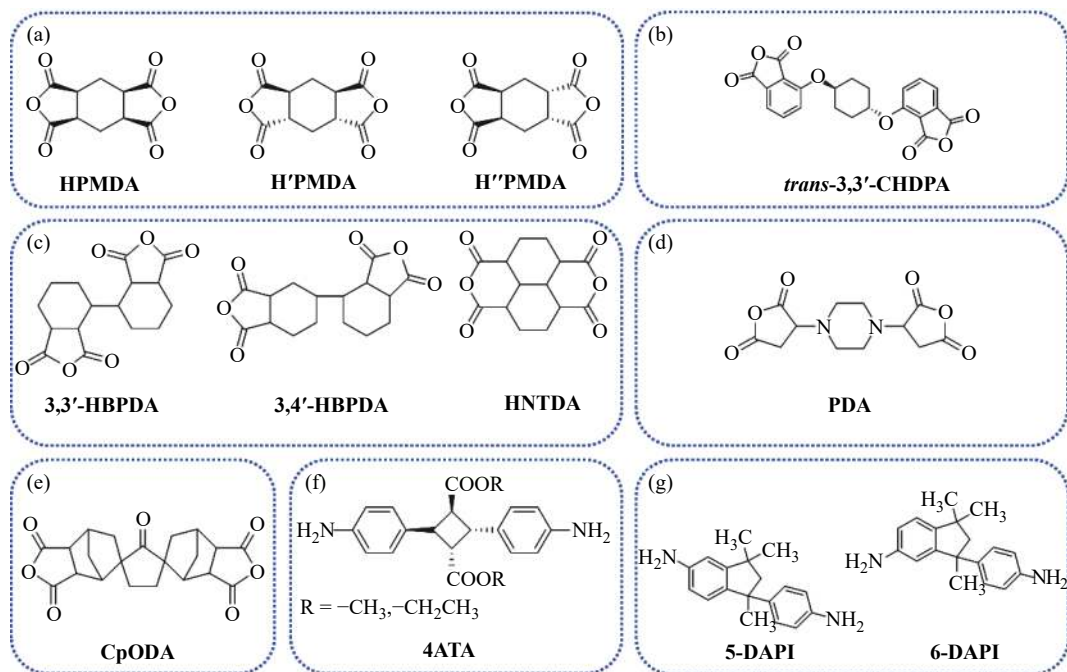


图 5 带脂环结构的新型二胺和二酐^[33-40]

Fig. 5 New type of diamines and dianhydrides with alicyclic structures^[33-40]

3 引入大取代基团

在 PI 结构中引入大体积取代基团,一方面能够有效降低链间相互作用,增加链间距离,从而降低链堆积密度,另一方面大体积取代基团可以阻碍电子流动和分子链间的共轭作用以及 CTC 形成的概率,从而提高材料的透明度和溶解性^[9,12]。同时大体积取代基团的引入不会破坏分子链的刚性,在一定程度上保持了材料的热性能。

为研究大取代基数量对 PI 综合性能的影响, Yi 等^[41]设计合成了带有不同数量叔丁基侧基的二胺单体(3-叔丁基-4,4'-二氨基二苯醚和 3,3'-二(叔丁基)-4,4'-二氨基二苯醚,图 6(a)),将其分别与商用二酐单体 BPDA、ODPA、6FDA 和 BPADA 进行共聚,制备的 PI 薄膜均具有良好的透光率,截止波长约 350 nm,最大透光率超过 90%, T_g 为 217~353 °C。值得注意的是,随着叔丁基含量的提高,薄膜的透光率和耐热性都随之提高。

Huang 等^[42]设计合成了如图 6(b)所示的带有大侧基的二胺单体 3,3'-二(叔丁基)-4,4'-二氨基二苯基-4"-吗啉苯甲烷(TAMPM),并分别与 PMDA、BPDA、ODPA、6FDA 和 BTDA 进行一步法聚合,所得的一系列 PI 薄膜的截止波长为 287~344 nm,400~700 nm 的透光率超过 78%, T_g 为 311~355 °C。其中, TAMPM-6FDA 型 PI 薄膜具有最高的透光率,400~700 nm 的平均透光率达到了 86%,截止波长为 287 nm, T_g 为 312 °C,初始热分解温度为 468 °C。

为了制备具有高度可溶性和低介电性的 PI 薄膜, Chen 等^[43]通过 Suzuki 反应合成了两种带有三苯基甲烷侧基的二胺单体,5'-三苯基-(1,1':3',1''-三苯基)-4,4'-二胺(TriPMPDA)和 5'-三苯基-(1,1':3',1''-三苯基)-3,3'-二胺(TriPMMDA)(图 6(c))与 6FDA 进行聚合,制备了 2 种 PI 薄膜。相比于 6FDA-TriPMPDA 型 PI 薄膜,6FDA-TriPMMDA 型 PI 薄膜颜色较浅,截止波长为 343 nm。6FDA-TriPMPDA 型和 6FDA-TriPMMDA 型 PI 薄膜的 T_g 分别为 340 °C 和 268 °C,热膨胀系数分别为 $28 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ 和 $47 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ 。相比于 Kapton 型 PI 薄膜,这两种薄膜具有较低的介电常数,1 MHz 下的介电常数分别为 2.56 和 2.33。同时,这两种薄膜还具有好的溶解性。

Nam 等^[44]合成了一种含二酯键和甲基的新型二胺单体,双(4-氨基-3,5-二甲基苯基)-对苯二甲酸酯(BADMT,图 6(d)),将其分别与 PMDA、BPDA、ODPA 和 6FDA 进行一步法聚合,制备了一系列 PI 薄膜。这些薄膜的截止波长为 321~385 nm,550 nm 处的透光率超过 90%, T_g 高于 289 °C,热膨胀系数低至 $11.68 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ 。其中 6FDA-BADMT 型 PI 薄膜接近于无色,截止波长为 321 nm,550 nm 处的透光率为 97.1%,雾度达到 0.4%, T_g 为 329.9 °C,热膨胀系数为 $58 \times 10^{-6} \text{ °C}^{-1}$ 。

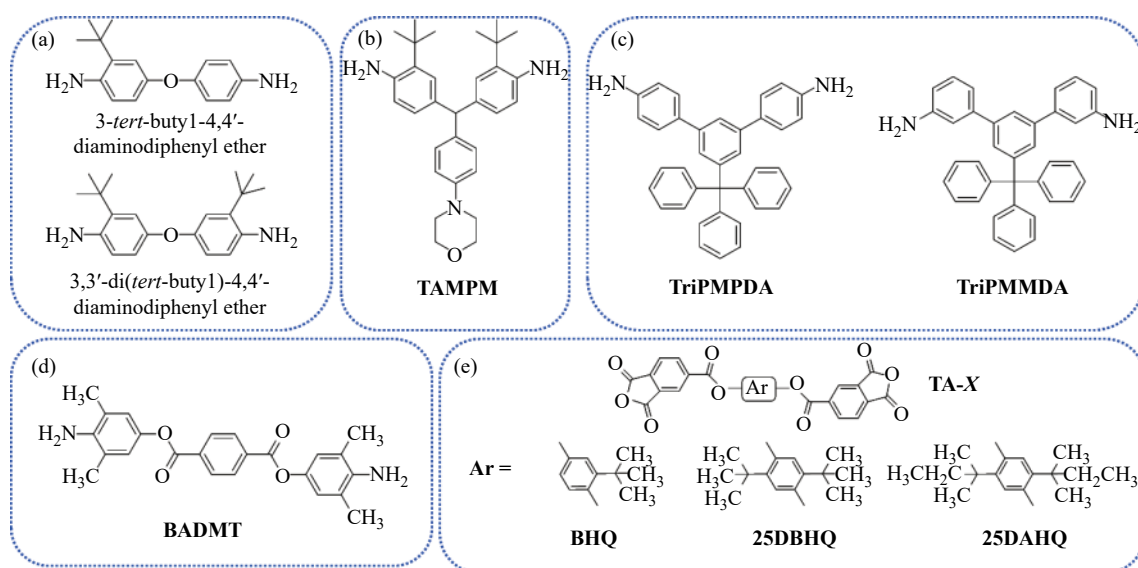


图 6 带大侧基结构的新型二胺和二酐^[41-45]

Fig. 6 New type of diamines and dianhydrides with bulky pendent groups^[41-45]

Hasegawa 等^[45]通过分子设计,合成了一系列侧基带有酯键和不同甲基个数(X)的二酐单体(TA- X)(图 6(e)),利用这些单体分别与二胺单体 TFMB 通过化学亚胺化或热亚胺化制备了一系列 PI 薄膜,这些薄膜的截止波长为 354~433 nm,400 nm 处的透光率超过 72%,热膨胀系数低至 $11.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, T_g 可达 276 $^\circ\text{C}$ 。

虽然引入大体积取代基可以提高 PI 薄膜的透光率,但是大部分所得聚合物薄膜仍然带有一定的颜色,同时合成带有大体积侧基的单体较为困难,这就限制了它们的应用。

4 引入不对称和刚性非共平面结构

传统 PI 一般具有刚性对称的分子结构,由于链间较强的 CTC 作用,分子链紧密堆积,赋予了 PI 良好的耐热性、力学性能和耐溶剂性,但是规整的结构一般会使其溶解性变差,给其后续加工带来很大问题。在 PI 分子链上引入不对称和刚性非共平面结构,会破坏分子链的对称性,降低规整性,增加链间自由体积,赋予其良好的溶解性。此外,链间的共轭作用也会受到破坏,减弱了 CTC 作用,有利于制备透明 PI 薄膜。

为了制备本征型低介电透明 PI 薄膜,Liu 等^[46]设计合成了一种带有苄结构和三氟甲基的二胺单体,4-((9-(4-氨基苯基)-2,7-双(4-三氟甲基)苯基)-9-苄基)苯胺(WuCF₃DA,图 7(a)),将其分别与 6FDA、BPDA、BTDA 和 PMDA 聚合制备了一系列 PI 薄膜,其截止波长为 374~425 nm,介电常数低至 1.93。其中,6FDA/WuCF₃DA 型 PI 薄膜接近无色,450 nm 处的透光率为 83.7%,可见光范围内透光率超过 90%。同时这些薄膜还具有优异的热性能和良好的溶解性,PMDA/WuCF₃DA 型 PI 薄膜的 T_g 最高,达到了 494 $^\circ\text{C}$ 。

Wang 等^[47]利用一种带有苄结构、三氟甲基和异丙基的二胺单体,9,9-双(4-(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)-3-异丙基苯基)苄(图 7(b)),分别与 PMDA、BPDA、ODPA 和 6FDA 进行聚合,制备具有高溶解度和低介电性的透明 PI 薄膜。该薄膜具有良好的溶解性,在室温下能溶解于二氯甲烷、 N,N -二甲基乙酰胺、 N,N -二甲基甲酰胺等溶剂。1 MHz 下的介电常数达到了 2.65,截止波长为 326~363 nm,500 nm 处的透光率超过 80%, T_g 为 239~287 $^\circ\text{C}$ 。

Bong 等^[48]合成了一种具有不对称结构的二胺单体 4-(4-氨基苯氧基)-2,6-二甲基苯胺(APDMA),结构式如图 7(c)所示,将其分别与 6FDA、ODPA、BPDA 和 PMDA 进行聚合得到了透明性好、热稳定性高的 PI 薄膜。该类薄膜在 550 nm 处的透光率为 92%~99%,截止波长为 296~358 nm, T_g 高于 290 $^\circ\text{C}$,质量损失 5% 时的热分解温度为 510~529 $^\circ\text{C}$ 。

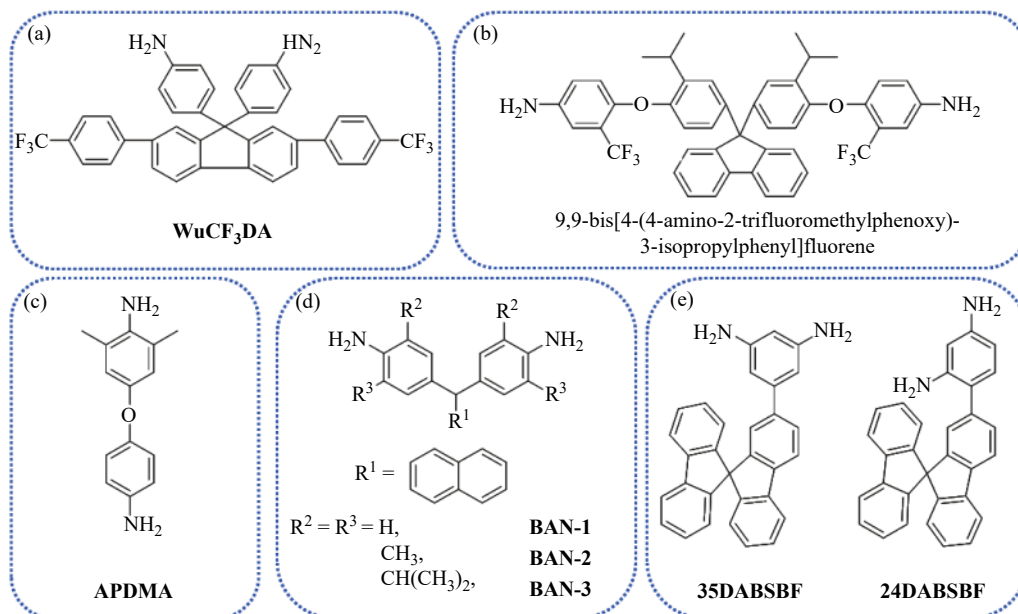


图 7 带不对称和刚性非共平面结构的新型二胺和二酐^[46-50]

Fig. 7 New type of diamines and dianhydrides with asymmetric and rigid noncoplanar structures^[46-50]

为了制备具有良好溶解性和耐热性的透明 PI 薄膜, Li 等^[49] 合成了 3 种带有萘侧基的二胺单体(BAN-1, BAN-2 和 BAN-3, 图 7(d)), 并分别与 ODA、BPDA 和 6FDA 进行聚合, 制备了一系列 PI 薄膜。由于异丙基比甲基更有利于增大聚合物链的自由体积, 二胺单体提高 PI 薄膜的透光率和溶解度的能力符合以下规律: BAN-3>BAN-2>BAN-1。通过 BAN-2 和 BAN-3 制备的 PI 薄膜截止波长在 326~376 nm; BAN-3 型 PI 薄膜在 450 nm 处的透光率超过了 86%, T_g 为 294~339 °C; BAN-2 与 BPDA 制备的 PI 薄膜具有最高的 T_g (387 °C)。

Wen 等^[50] 设计合成了 2 种带有螺二苈结构的芳香族二胺单体, 2-(3,5-二氨基苯)-9,9'-螺二苈(35DABSBF) 和 2-(2,4-二氨基苯)-9,9'-螺二苈(24DABSBF)(图 7(e)), 将其分别与 6FDA、CBDA 和 PDMA 反应, 采用两步热亚胺化法制备了侧链带有螺二苈结构的 PI 薄膜。由于扭曲的螺二苈结构阻止了聚合物链的强分子内和分子间相互作用, 使薄膜具有良好的溶解性能。螺二苈大的非共平面侧基使得这类 PI 薄膜在可见光范围内具有优异的透光率, 在 550 nm 处的透光率均大于 97%, 特别是 CBDA-35DABSBF 薄膜在 400 nm 处的透光率接近 95%, 且薄膜耐热性良好, 其 T_g 超过 300 °C。

引入不对称和刚性非共平面结构, 可以破坏 PI 分子链的规整度, 减少分子链的堆叠, 增加链间自由体积, 从而降低了 CTC 作用, 提升了薄膜的透明度。但是, 由于具有这类结构的单体合成困难, 使其应用受到限制。

5 引入无机纳米粒子

除了上述所说的几种方法外, 引入可聚合的无机纳米粒子也可在维持 PI 良好光学性能的同时, 提高其热性能。无机纳米粒子一般具有刚性的内核结构, 这是它提高 PI 热性能的主要原因, 而带有可聚合基团的无机纳米粒子, 能够均匀分散在 PI 分子链中, 有效避免了无机物的团簇, 有利于得到透明性良好的 PI 薄膜。

Lian 等^[51] 设计合成了一种超支化聚硅氧烷结构(图 8(a)), 与 6FDA、ODA 和 2,4,6-三氨基嘧啶(TAP)进行共聚, 通过调节共聚单体与聚硅氧烷的比例, 制备了一系列超支化 PI 薄膜。其中当 $n(6FDA):n(ODA):n(TAP)=10:8.617:1:0.8$, 聚硅氧烷的质量分数为 10% 时, 制备的 PI 薄膜具有较低的介电常数(2.80, 1 MHz), 优异的溶解性和热性能, T_g 达到 273 °C, 氮气中质量损失 5% 时的热分解温度达到 498 °C。同时薄膜维持了较好的光学透明性, 截止波长为 376~384 nm, 在 550 nm 处的透光率超过了 85%, 且力学性能良好, 断裂伸长率达到 7.3%, 弹性模量达 2.16 GPa。

为了提高 PI 薄膜的耐热性能, Nam 等^[52] 将带有 1 个氨基的聚倍半硅氧烷(POSS)(图 8(b))引入到 PI 体系中, 制备了含 POSS 结构的 PI 薄膜。这些 PI/POSS 薄膜展现出良好的透明性, 截止波长为 307~313 nm, 400 nm 处的透光率超过了 91%, 具有低的折射率(<1.5589)和双折射率(<0.0025 , 637 nm)。相较于不含 POSS 的 PI 薄膜, POSS 的封端以及 POSS 与 PI 之间形成的化学键显著提高了材料的热性能, 加入 1% (质量分数)POSS 的 PI 薄膜, 其玻璃化转变温度提升 10 °C, 热膨胀系数下降 62%。

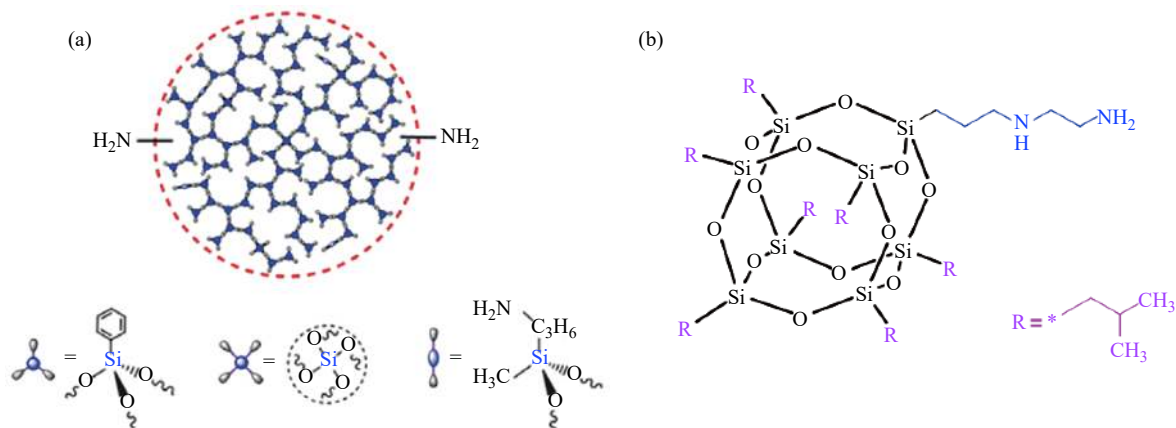


图 8 无机纳米粒子的结构示意图^[51, 52]

Fig. 8 Structural schematic diagram of inorganic nanoparticles^[51, 52]

本课题组利用带有八氨基结构的 POSS 单体八氨基苯基倍半硅氧烷(OAPS)作为交联剂将其与 6FDA、TFMB 进行共聚制备了一系列交联型 PI/POSS 薄膜^[53]。OAPS 和 PI/POSS 薄膜的分子结构式如图 9 所示。POSS 的引入大大提高了 PI/POSS 薄膜的热性能, T_g 为 351~372 °C, 初始热分解温度超过了 520 °C。此外, 薄膜还具有良好的光学性能, 截止波长为 318~336 nm, 400 nm 处的透光率超过了 80%, 500 nm 处的透光率超过了 95%, 且 POSS 带来的交联结构赋予这些 PI/POSS 薄膜形状记忆性能, 展现了其在航空航天和光电工程等领域的应用潜力。

引入无机纳米粒子可以在一定程度上保持原有 PI 薄膜的透光率, 同时提高其热性能, 是一种有效提高其综合性能的方法。但是, 受限于原有的 PI 薄膜的透光率, 无机纳米粒子本身的引入并不能提高 PI 薄膜在可见光范围内的透光率, 此外, 如何使无机纳米粒子均匀分散在 PI 体系中, 也是一个关键问题。

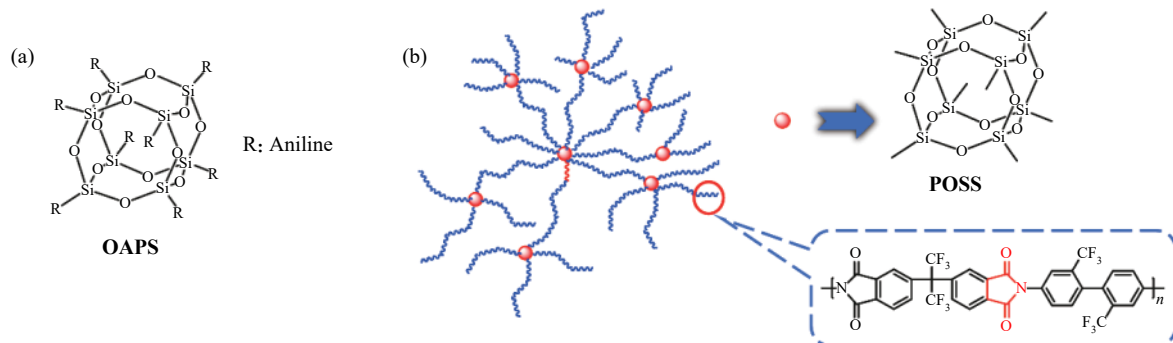


图9 (a)OAPS 的结构式; (b)PI/POSS 复合物的分子结构示意图^[53]

Fig. 9 (a)Molecular structure of OAPS; (b)Molecular schematic diagram of PI/POSS hybrids^[53]

6 总结和展望

耐高温无色透明 PI 薄膜在微电子及光电工程领域具有广泛的应用。随着柔性显示技术的发展, 对基板材料的综合性能提出了更高的要求。能够在基板加工过程耐受 300 °C 以上的高温, 并保持无色透明、尺寸稳定以及良好的力学性能, 这是制备显示基板的基本要求。被称为“黄金薄膜”的传统 PI 薄膜由于分子间和分子内的 CTC 作用, 在可见光范围内具有强烈的吸收, 呈现较深的颜色, 限制了其在显示领域的应用。因此, 制备耐高温无色透明 PI 薄膜成为显示技术发展关键问题之一。近年来, 关于耐高温无色透明 PI 薄膜的研究也越来越多, 从分子结构设计出发, 引入强电负性基团、脂环结构、大取代基团、不对称和刚性非共平面结构是制备耐高温无色透明 PI 薄膜的主要方法, 此外, 无机纳米粒子的引入也可以在保持 PI 薄膜光学性能的同时, 提升薄膜的热性能。其中, 制备耐高温无色透明 PI 薄膜的关键问题还是如何设计 PI 分子结构、聚合物组分以及高分子凝聚态结构来平衡热性能和光学性能, 这还需要科学家们不断地探索和努力。智能电子设备的快速发展, 也会刺激耐高温无色透明 PI 薄膜的研发和消耗, 如何通过合理的设计, 在降低制造成本的同时, 制备具有加工简单、无色透明、耐高温、质轻、柔性、可视性好以及使用寿命长的 PI 基板材料仍是亟待解决的问题。

参考文献:

- [1] LIU J M, LEE T M, WEN C H, *et al.* High-performance organic-inorganic hybrid plastic substrate for flexible displays and electronics [J]. *Journal of the Society for Information Display*, 2011, 19(1): 63-69.
- [2] CHOI M C, HWANG J C, KIM C, *et al.* New colorless substrates based on polynorbomene-chlorinated polyimide copolymers and their application for flexible displays [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2010, 48(8): 1806-1814.
- [3] TAKIZAWA K, WAKITA J, AZAMI S, *et al.* Relationship between molecular aggregation structures and optical properties of polyimide films analyzed by synchrotron wide-angle X-ray diffraction, infrared absorption, and UV/visible absorption spectroscopy at very high pressure [J]. *Macromolecules*, 2011, 44(2): 349-359.
- [4] KIM J C, CHANG J H. Quaternary copolyimides with various monomer contents: Thermal property and optical transparency [J].

- Macromolecular Research*, 2014, 22(11): 1178-1182.
- [5] SUN N W, MENG S Y, ZHOU Z W, *et al.* High-contrast electrochromic and electrofluorescent dual-switching materials based on 2-diphenylamine-(9,9-diphenylfluorene)-functionalized semi-aromatic polymers [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(70): 66288-66296.
- [6] YEN H J, LIOU G S. A facile approach towards optically isotropic, colorless, and thermoplastic polyimidothioethers with high refractive index [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(20): 4080-4084.
- [7] LEE D, LIM Y W, IM H G, *et al.* Bioinspired transparent laminated composite film for flexible green optoelectronics [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(28): 24161-24168.
- [8] KIM M, PARK J, JI S, *et al.* Fully-integrated, bezel-less transistor arrays using reversibly foldable interconnects and stretchable origami substrates [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(18): 9504-9510.
- [9] 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): 1800313.
- [10] HASEGAWA M. Development of solution-processable, optically transparent polyimides with ultra-low linear coefficients of thermal expansion [J]. *Polymers*, 2017, 9(10): 520.
- [11] 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.
- [12] NI H J, LIU J G, WANG Z H. 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.
- [13] HUANG J J, CHEN Y P, LIEN S Y, *et al.* High mechanical and electrical reliability of bottom-gate microcrystalline silicon thin film transistors on polyimide substrate [J]. *Current Applied Physics*, 2011, 11(1): S266-S270.
- [14] NAKANO S, SAITO N, MIURA K, *et al.* Highly reliable a-IGZO TFTs on a plastic substrate for flexible AMOLED displays [J]. *Journal of the Society for Information Display*, 2012, 20(9): 493-498.
- [15] YAMAGUCHI H, UEDA T, MIURA K, *et al.* 11.7-Inch flexible AMOLED display driven by a-IGZO TFTs on plastic substrate [J]. *Society for Information Display International Symposium Digest of Technical Papers*, 2012, 43(1): 1002-1005.
- [16] KREUZ J A, EDMAN J R. Polyimide films [J]. *Advanced Materials*, 1998, 10(15): 1229-1232.
- [17] MIN K I, LEE T H, PARK C P, *et al.* Monolithic and flexible polyimide film microreactors for organic microchemical applications fabricated by laser ablation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(39): 7063-7067.
- [18] SEKITANI T, ZSCHIESCHANG U, KLAUK H, *et al.* Flexible organic transistors and circuits with extreme bending stability [J]. *Nature Materials*, 2010, 9(12): 1015-1022.
- [19] 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.
- [20] LIM H, CHO W J, HA C S, *et al.* Flexible organic electroluminescent devices based on fluorine-containing colorless polyimide substrates [J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(18): 1275-1279.
- [21] JI D Y, LI T, HU W P, *et al.* Recent progress in aromatic polyimide dielectrics for organic electronic devices and circuits [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(15): 1806070.
- [22] GOUZMAN I, GROSSMAN E, VERKER R, *et al.* Advances in polyimide-based materials for space applications [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(18): 1807738.
- [23] ZHANG Y, LU Q H. Synthesis and characterization of soluble polyimide with short side chain [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2014, 27(4): 360-364.
- [24] WU H W, LI H, KANG H M, *et al.* Synthesis and control of molecular weight of fluorinated polyimide based on 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2012, 25(2): 152-158.
- [25] 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.
- [26] HASEGAWA M, WATANABE Y, TSUKUDA S, *et al.* Solution-processable colorless polyimides with ultralow coefficients of thermal expansion for optoelectronic applications [J]. *Polymer International*, 2016, 65(9): 1063-1073.
- [27] KIM S D, KIM S Y, CHUNG I S. Soluble and transparent polyimides from unsymmetrical diamine containing two trifluoromethyl groups [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2013, 51(20): 4413-4422.
- [28] TAPASWI P K, CHOI M C, JEONG K M, *et al.* Transparent aromatic polyimides derived from thiophenyl-substituted benzidines with high refractive index and small birefringence [J]. *Macromolecules*, 2015, 48(11): 3462-3474.
- [29] TAPASWI P K, CHOI M C, NAGAPPAN S, *et al.* Synthesis and characterization of highly transparent and hydrophobic fluorinated polyimides derived from perfluorodecylthio substituted diamine monomers [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer*

- Chemistry*, 2015, 53(3): 479-488.
- [30] WANG C Y, CAO S J, CHEN W T, *et al.* Synthesis and properties of fluorinated polyimides with multi-bulky pendant groups [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(42): 26420-26427.
- [31] LIU C J, PEI X L, MEI M, *et al.* Synthesis and characterization of organosoluble, transparent, and hydrophobic fluorinated polyimides derived from 3,3-diisopropyl-4,4-diaminodiphenyl-4-trifluoromethyltoluene [J]. *High Performance Polymers*, 2016, 28(10): 1114-1123.
- [32] YEO H, GOH M, KU B C, *et al.* Synthesis and characterization of highly-fluorinated colorless polyimides derived from 4,4'-((perfluoro-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diyl)bis(oxy))bis(2,6-dimethyl aniline) and aromatic dianhydrides [J]. *Polymer*, 2015, 76: 280-286.
- [33] HASEGAWA M, FUJII M, ISHII J, *et al.* Colorless polyimides derived from 1*S*,2*S*,4*R*,5*R*-cyclohexanetetra carboxylic dianhydride, self-orientation behavior during solution casting, and their optoelectronic applications [J]. *Polymer*, 2014, 55(18): 4693-4708.
- [34] ZHOU Y, CHEN G F, ZHAO H W, *et al.* Synthesis and properties of transparent polyimides derived from *trans*-1,4-bis(2,3-dicarboxyphenoxy) cyclohexane dianhydride [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(66): 53926-53934.
- [35] HU X F, MU H L, WANG Y X, *et al.* Colorless polyimides derived from isomeric dicyclohexyl-tetracarboxylic dianhydrides for optoelectronic applications [J]. *Polymer*, 2018, 134: 8-19.
- [36] HU X F, YAN J L, WANG Y X, *et al.* Colorless polyimides derived from 2*R*, 5*R*, 7*S*, 10*S*-naphthanetetracarboxylic dianhydride [J]. *Polymer Chemistry*, 2017, 8(39): 6165-6172.
- [37] TAPASWI P K, CHOI M C, JUNG Y S, *et al.* Synthesis and characterization of fully aliphatic polyimides from an aliphatic dianhydride with piperazine spacer for enhanced solubility, transparency, and low dielectric constant [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2014, 52(16): 2316-2328.
- [38] MATSUMOTO T, OZAWA H, ISHIGURO E, *et al.* Properties of alicyclic polyimides with bis-spiroorbomane structure prepared in various solvents [J]. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2016, 29(2): 237-242.
- [39] SUVANNASARA P, TATEYAMA S, MIYASATO A, *et al.* Biobased polyimides from 4-aminocinnamic acid photodimer [J]. *Macromolecules*, 2014, 47(5): 1586-1593.
- [40] LI F, SHEN J L, LIU X F, *et al.* Flexible QLED and OPV based on transparent polyimide substrate with rigid alicyclic asymmetric isomer [J]. *Organic Electronics*, 2017, 51: 54-61.
- [41] YI L, LI C Y, HUANG W, *et al.* Soluble polyimides from 4,4'-diaminodiphenyl ether with one or two tert-butyl pedant groups [J]. *Polymer*, 2015, 80: 67-75.
- [42] HUANG X H, MEI M, LIU C J, *et al.* Synthesis and characterization of novel highly soluble and optical transparent polyimides containing tert-butyl and morpholinyl moieties [J]. *Journal of Polymer Research*, 2015, 22(9): 169.
- [43] CHEN W X, ZHOU Z X, YANG T T, *et al.* Synthesis and properties of highly organosoluble and low dielectric constant polyimides containing non-polar bulky triphenyl methane moiety [J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2016, 108: 71-77.
- [44] NAM K H, KIM H, CHOI H K, *et al.* Thermomechanical and optical properties of molecularly controlled polyimides derived from ester derivatives [J]. *Polymer*, 2017, 108: 502-512.
- [45] HASEGAWA M, ISHIGAMI T, ISHII J. Optically transparent aromatic poly(ester imide)s with low coefficients of thermal expansion (1): Self-orientation behavior during solution casting process and substituent effect [J]. *Polymer*, 2015, 74: 1-15.
- [46] LIU Y W, ZHOU Z X, QU L J, *et al.* Exceptionally thermostable and soluble aromatic polyimides with special characteristics: Intrinsic ultralow dielectric constant, static random access memory behaviors, transparency and fluorescence [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2017, 1(2): 326-337.
- [47] WANG C Y, CHEN W T, CHEN Y Y, *et al.* Synthesis and properties of new fluorene-based polyimides containing trifluoromethyl and isopropyl substituents [J]. *Materials and Chemistry and Physics*, 2014, 144(3): 553-559.
- [48] BONG S, YEO H, GOH M, *et al.* Synthesis and characterization of colorless polyimides derived from 4-(4-aminophenoxy)-2,6-dimethylaniline [J]. *Macromolecular Research*, 2016, 24(12): 1091-1097.
- [49] LI T Y, HUANG H H, WANG L, *et al.* High performance polyimides with good solubility and optical transparency formed by the introduction of alkyl and naphthalene groups into diamine monomers [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(65): 40996-41003.
- [50] WEN P S, HE R, LI X D, *et al.* Syntheses and characterizations of high refractive index and low birefringence polyimides containing spirofluorene in the side chain [J]. *Polymer*, 2017, 117: 76-83.
- [51] LIAN R H, LEI X F, CHEN Y H, *et al.* Hyperbranched-polysiloxane-based hyperbranched polyimide films with low dielectric permittivity and high mechanical and thermal properties [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(31): 47771.
- [52] NAM K H, JIN J U, LEE D H, *et al.* Towards solution-processable, thermally robust, transparent polyimidechain-end tethered

organosilicate nanohybrids [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 163: 290-296.

- [53] LAN Z X, CHEN X L, ZHANG X, *et al.* Transparent, high glass-transition temperature, shape memory hybrid polyimides based on polyhedral oligomeric silsesquioxane [J]. *Polymers*, 2019, 11(6): 1058.



韦嘉, 博士, 复旦大学材料科学系副教授, 硕士生导师。致力于新型功能高分子材料的结构设计与合成, 主要包括光响应液晶高分子、POSS 基纳米杂化高分子和透明聚酰亚胺等材料的制备研究。在 *ACS Appl Mater Inter*, *Macromol Rapid Commun*, *Macromolecules* 等学术期刊上共发表 SCI 论文 40 余篇, 申请国家发明专利 6 件。



俞燕蕾, 博士, 复旦大学材料科学系教授, 博士生导师, 国家杰出青年科学基金获得者。主要从事液晶高分子和光响应性材料的研究, 利用其构筑光致形变材料、光致变色材料和光响应功能界面材料。在 *Nature*, *J Am Chem Soc*, *Angew Chem Int Ed*, *Adv Mater*, *Adv Funct Mater* 等学术期刊上共发表 SCI 论文 70 余篇, 已获授权国家发明专利 13 件。