

· 研究论文 ·

无色透明聚酰亚胺薄膜的制备及其在紫外老化和动态弯折下的性能演变

张月 尚瑞 龚文昕 李琇廷* 董杰 赵昕 张清华

(东华大学材料科学与工程学院 先进纤维材料全国重点实验室 上海 201620)

摘要 柔性显示盖板材料面临高透明、耐高温与复杂服役可靠性之间的平衡难题. 本工作通过调控分子链刚柔性与自由体积, 制备了一系列无色透明聚酰亚胺(CPI)薄膜. 研究发现, 随着分子链刚性的增大, 样品的玻璃化转变温度(T_g)和疏水性更优而力学性能则与分子链堆砌密度和氢键含量呈现更强的相关性. 其中, 含刚性非共轭环丁烷结构的CPI-CBDA因自由体积小、氢键多、分子链堆积紧密, 兼具高透明(380~780 nm的平均透过率 T_{av} =87.02%)、高耐热、低膨胀(50~250 °C的平均热膨胀系数 $CTE=10.52\times 10^{-6}/K$)及优异的力学性能. 在服役评价方面, 经50万次动态弯折(弯折半径 $R=2$ mm)后, 大部分样品的 T_{av} 损失率低于3%, 拉伸强度保持率高于85%, 而商业化PET薄膜的强度保持率低于56%. 值得注意的是, 部分样品弯折后其杨氏模量反而增大, 可能是由于局部循环应变诱导分子链取向造成的. 紫外老化研究表明, CPI-CBDA稳定性最佳, 其老化机理呈现阶段性特征: 初期环丁烷结构分解, 随后弱键断裂, 与此同时分子链间发生交联反应, 协同补偿力学性能的劣化, 使其经紫外辐照后 T_{av} 保持率高达97.1%, 拉伸强度与模量保持率甚至达到119.4%和140.1%.

关键词 无色透明聚酰亚胺; 分子结构调控; 动态弯折耐久性; 耐紫外辐照

引用: 张月, 尚瑞, 龚文昕, 李琇廷, 董杰, 赵昕, 张清华. 无色透明聚酰亚胺薄膜的制备及其在紫外老化和动态弯折下的性能演变. 高分子学报, 2026, 57(8), 1820–1833.

Citation: Zhang, Y.; Shang, R.; Gong, W. X.; Li, X. T.; Dong, J.; Zhao, X.; Zhang, Q. H. Preparation of colorless transparent polyimide films and their performance evolution under UV aging and dynamic bending. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), 2026, 57(8), 1820–1833.

随着柔性电子技术的蓬勃发展, 可折叠手机、可折叠笔记本电脑及可穿戴设备等新型终端产品正加速进入商业化应用. 此类设备大多采用对比度高、反应速度快、尺寸薄的有源矩阵发光二极管(AMOLED)作为显示面板^[1]. 柔性AMOLED器件对盖板材料提出了极为严苛的综合性能要求: 在400~800 nm可见光范围内的平均透过率需高于85%, 黄度指数(YI)低于3, 同时兼具优异的耐热稳定性与力学强度. 超薄玻璃(UTG)因其高透明、耐高温及本征硬度高等优

势, 被广泛应用于柔性显示盖板. 然而, 由于其制备工艺复杂, 生产成本低; 同时, 受限于玻璃材料的本征脆性, 其在尺寸放大制备过程中易产生缺陷, 且在外力冲击或剪切应力作用下易发生脆性断裂, 难以满足复杂应用场景下的可靠性要求^[2,3]. 聚合物薄膜因质量轻、柔韧性好成为UTG的理想替代品. 其中, 无色透明聚酰亚胺(colorless polyimide, CPI)薄膜因优良的耐高温性能、机械性能、光学性能和较强的结构可设计性, 近年来已成为柔性盖板材料领域的研究热

2026-04-05收稿, 2026-05-18录用, 2026-07-13网络出版.

基金项目: 国家科技重大专项(项目号 2025ZD0613201).

* 通信联系人, E-mail: lixiuting@dhu.edu.cn

doi: 10.1177/j.issn1000-3304.2026.26108; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7633

点^[4]. 传统的聚酰亚胺(PI)薄膜大多呈现黄色或棕色, 这主要是受电荷转移络合物(CTC)效应的影响, 即聚酰亚胺中作为电子供体的二胺与作为电子受体的二酐之间发生电子转移, 加强对可见光的吸收. 因此, 我们可以通过减弱CTC效应来改善CPI薄膜的光学性能^[5]. 目前减弱CTC效应的方法主要有: (1) 引入大体积侧基, 限制链段运动, 降低分子间电荷转移作用^[6,7]; (2) 引入强电负性基团, 吸引分子链内和分子链间的电荷, 降低二胺单元电子云密度, 增大电子供体和电子受体间的带隙^[8,9]; (3) 引入脂环结构, 由于脂肪族或脂环族结构中缺少 π 电子, 二酐和二胺结构中的脂环部分可以很大程度地破坏共轭作用, 减弱分子内和分子链间的电荷转移, 达到提升材料透明性的目的^[10,11]; (4) 引入柔性基团, 减弱分子链的刚性^[12]. 然而, 随着CTC效应的减弱及光学透明性的提升, CPI薄膜的热稳定性与机械性能等往往随之下降. 因此, 如何平衡光学性能与热学、机械性能之间的关系, 制备综合性能优异的CPI薄膜, 是当前亟待解决的关键问题.

为实现CPI薄膜光学性能与热-机械性能的协同优化, 引入强分子间相互作用以抑制链段热运动是一种有效的分子设计策略. 如Xia等^[13]制备了5种不同含有酰胺基团的二胺单体, 与二酐缩聚制备聚酰胺酰亚胺(PAI), 由于酰胺单元之间形成氢键增加了分子间的相互作用, 显著改善了薄膜的性能, 其最佳样品玻璃化转变温度 T_g 为402 °C, 热膨胀系数CTE为 $17 \times 10^{-6}/K$. 然而, 在柔性器件的实际服役环境中, 盖板材料不仅面临高温制程考验, 更需承受高频动态弯折与长期紫外辐照的作用, 可能引发分子链断裂、自由体积演变及表面化学结构变化, 从而导致光学性能与力学性能的不可逆衰减. 因此, 系统评估CPI薄膜在动态弯折与紫外老化条件下的性能演变规律, 并揭示其失效机制, 对于保障柔性显示器件的长期可靠性具有重要意义. 近年来, 研究者们针对CPI薄膜的耐弯折性与耐紫外老化性能开展了积极探索. 如Yang等^[14]通过将一种“单向二胺”与商业化Kapton体系共聚制备出一种折叠链PI, 在0.5 mm半径经20万次弯折后无明显折痕. Zheng等^[15]合成了一系列含有苯并咪唑和联苯单元的高强高模PI纤维, 在经紫外照射168 h后, 仍保留了原始纤维94%的拉伸强度. 然而,

对于紫外老化过程中CPI薄膜光学性能衰减的分子机理、结构演变规律及其与力学性能退化的内在关联尚缺乏深入系统的研究; 此外, 如何在同一分子体系中同时实现高透明、低黄变、耐高温与耐弯折与耐紫外的协同优化, 仍是当前CPI材料设计的核心挑战.

本工作以商业化单体为原料, 通过分子链刚柔性自由体积的协同调控, 制备了一系列无色透明聚酰亚胺(CPI)薄膜, 旨在揭示分子结构对光学透明性、热性能、力学性能及服役可靠性的内在影响规律. 通过引入刚性非共轭环丁烷结构、强电负性三氟甲基及可形成氢键的酰胺基团, 构建了具有不同链间相互作用与堆积密度的CPI体系, 并结合X射线衍射、分子模拟及红外光谱, 从自由体积分数、链间距及氢键数量等微观层面系统阐明了分子结构对宏观性能的调控机制. 在此基础上, 重点考察了薄膜在动态弯折(50万次, $R=2$ mm)与紫外辐照(365 nm, $165 \text{ mW}/\text{cm}^2$)条件下的性能演变行为, 发现弯折诱导的分子链取向可导致模量反常增强, 而紫外老化过程中环丁烷结构分解、弱键断裂与分子链交联的竞争机制则决定了材料的长期服役稳定性. 本工作为兼具高透明、优异热-力学性能与长期服役可靠性的柔性显示盖板材料提供了分子设计策略与理论依据.

1 实验部分

1.1 原料和试剂

2,2'-双(3,4-二羧酸)六氟丙烷二酐(6FDA, 纯度99%)、4,4'-二氨基苯酰替苯胺(DABA, 纯度98%)、1,2,3,4-环丁烷四甲酸二酐(CBDA, 纯度99%)、双酚A型二酐二酐(BPADA, 纯度99%)、4,4'-联苯醚二酐(ODPA, 纯度99%)、9,9-双(4-氨基苯基)蒽(FDA, 纯度99%)均购自天津众泰材料科技有限公司; *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)、吡啶、乙酸酐购自国药集团上海化学试剂公司, 使用前均用预先干燥好的分子筛处理.

1.2 实验过程

如图1所示, 采用化学环化法制备了5种不同结构的CPI聚合液, 以CPI-6FDA为例, 具体制备过程如下: 将洁净、干燥的三颈烧瓶连通氮气, 保证装置气密性良好, 向其中加入DMAc、DABA, 待二胺分散均匀后分批加入6FDA (以

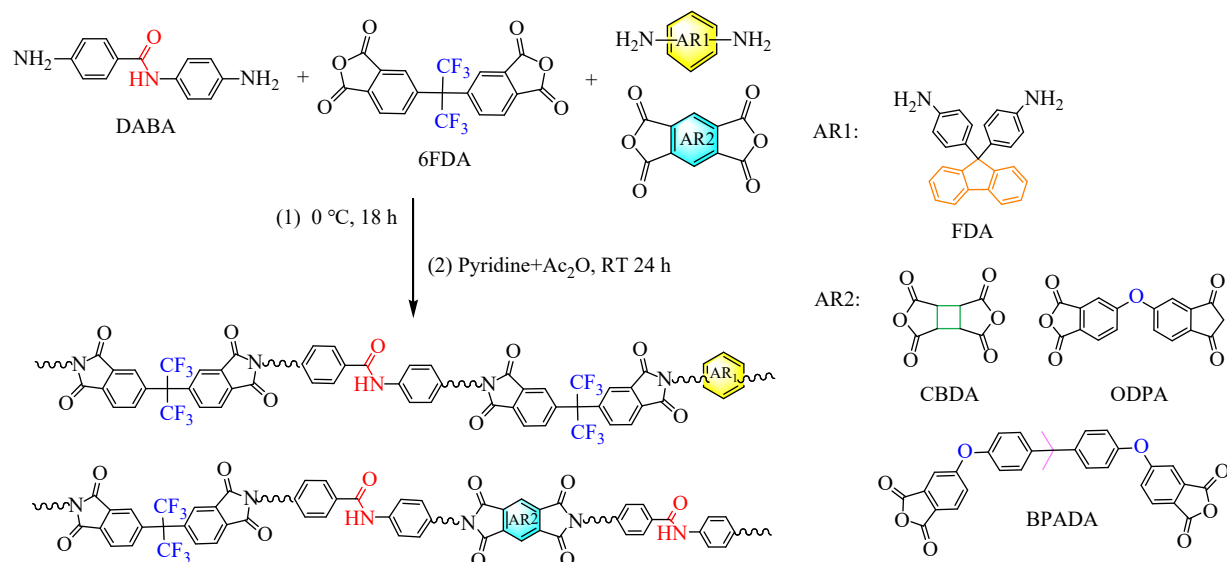


Fig. 1 Synthesis of colorless transparent polyimide.

80%、95%、99%、100%的比例依次添加), 将装置置于冰水浴中搅拌 18 h, 得到聚酰胺酸(PAA)浆料. 再在常温下向聚合液中加入吡啶、乙酸酐, 化学环化 24 h, 得到聚酰亚胺聚合液, 将其缓慢倾倒入乙醇中, 充分搅拌、洗涤、粉碎、干燥得到聚酰亚胺粉末. CPI-X 为在 DABA-6FDA 体系的基础上分别共聚 60% 比例的 CBDA、BPADA、ODPA、FDA (如 CPI-CBDA 是在 DABA-6FDA 体系上共聚 60% 的 CBDA).

CPI 薄膜的制备: 把聚酰亚胺粉末溶解在 DMAc 中制备固质量分数 15 wt% 的聚合液, 倾倒在洁净的玻璃板上, 用刮刀刮涂平整, 在真空烘箱中 80 °C 下除溶剂 24 h, 并在充氮烘箱中 200 °C 下热处理 1 h, 自然降温冷却后将玻璃板放在去离子水中至薄膜脱落, 得到厚度约为 40 μm 的 CPI 薄膜.

1.3 测试方法

采用 Nicolet 公司制造的 NXRUS-6700 型红外光谱仪测定薄膜的红外光谱, 扫描范围为 4000~500 cm^{-1} ; 采用 Bruker 公司生产的 AVANCE III 600 型核磁共振波谱仪对薄膜进行核磁共振氢谱 (^1H -NMR) 测试, 溶剂为 $\text{DMSO}-d_6$; 采用 Rigaku 生产的 D/max-2550PC 型 X 射线多晶衍射仪 (XRD) 测试薄膜的聚集态结构. 采用 Polymer Laboratory 生产的 GPC-50 进行分子量测试, 流动相为色谱级 DMAc. 采用 Materials Studio (MS) 软件对 PI 分子链模型进行自由体积 (FFV)、氢键数量 (number of H-bonds) 和极限特征比 (r^2/S^2) 的模拟, 链长为

30, 晶胞初始密度为 0.1 g/cm^3 , Forcite 模块设置为 COMPASS III 力场, 动态优化采用 NPT 变温变压, 分别在 800 K-1、600 K-0.5、400 K-0.01、300 K-0.0001 GPa 下进行优化, FFV 计算时所用探针大小为 0.1 nm.

采用 TA Instrument 公司生产的 Q800 型动态热机械分析仪 (DMA) 测试介质损耗因数 ($\tan\delta$), 扫描频率为 1 Hz, 温度范围为 30~500 °C, 升温速率为 5 °C/min; 用 TA Instrument 公司的静态热机械分析仪 (TMA) (低温) 测试薄膜的热膨胀系数 (CTE), 采用 5 °C/min 的升温速率; 采用 Netzsch 公司生产的 TG209F3 型热重分析仪 (TGA) 测试薄膜的热稳定性, N_2 氛围, 升温速率为 10 °C/min.

采用 PerkinElmer 公司生产的 Lambda 950 型紫外-可见分光光度计分析制备薄膜的光学性能, 扫描波长为 800~250 nm; 采用杭州彩谱科技有限公司生产的 CS-821N 型台式分光测色仪测试薄膜的颜色及雾度. 采用美国 Instron-5966 型仪器, 进行力学拉伸测试, 矩形薄膜样品 (长 $\times$ 宽) 为 50 mm $\times$ 5 mm. 采用美国 KINO 公司的 SL200KS 型基础性动静态接触角仪进行接触角测试. 吸水率测试: 取 50 mm $\times$ 50 mm 大小薄膜, 在真空 100 °C 下干燥 1 h 后称重, 称取质量记为 m_1 (g), 之后将薄膜浸没在去离子水中, 保持在 25 °C 下放置 24 h, 取出薄膜样品擦干, 称取质量记为 m_2 (g). 吸水率 (W_A , %) 由公式 $W_A = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\%$ 计算, 取 5 次测量均值.

2 结果与讨论

2.1 结构表征

制备的5种CPI薄膜的核磁氢谱图如图2(a)所示, 在 $\delta=3.8$ 处为脂环上环丁烷氢质子峰, $\delta=8.5\sim 7.0$ 处的峰对应苯环上的C—H键, $\delta=10.7$ 处可以观察到酰胺基团中N—H键的特征峰, 证明成功引入了酰胺基团. 图2(b)为样品的红外光谱

图, 1781和1725 cm^{-1} 处分别为酰亚胺环上C=O键的不对称和对称伸缩振动峰, 1371 cm^{-1} 处为酰亚胺环上C—N键伸缩振动峰, 719 cm^{-1} 处为酰亚胺环的特征峰, 1315、1254、1171 cm^{-1} 处出现了C—F的特征伸缩振动峰, 3380 cm^{-1} 处是酰胺基团上N—H键的特征峰, 表明含三氟甲基和酰胺结构的聚酰亚胺制备成功.

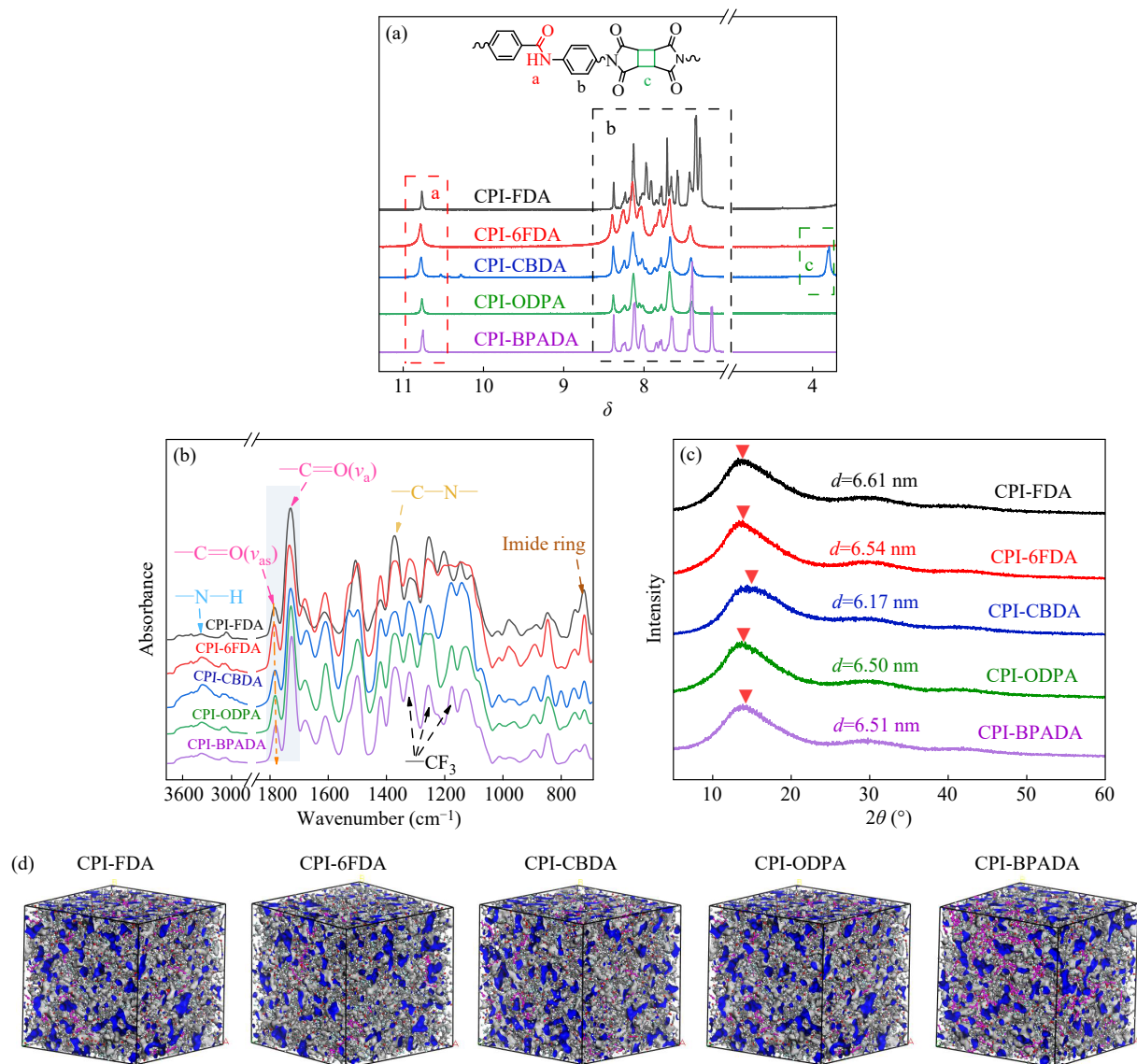


Fig. 2 (a) ^1H -NMR spectra, (b) FTIR spectra and (c) XRD patterns of CPI films; (d) FFV models of CPI films obtained from MS simulations.

此外, 氢键的形成通常导致相关特征峰的吸收频率向低波数方向移动(红移), 并伴随吸收强度的增加及谱带变宽^[16]. 观察图2(b)可以发现, $\text{N}-\text{H}$ 键的吸收强度存在明显差异, 酰胺基团之间可能形成了不同程度的分子间氢键; 同时,

C=O特征峰亦呈现不同程度的红移, 进一步证实了酰胺基团与酰亚胺基团之间存在氢键相互作用^[17]. 为进一步定量分析氢键数量, 采用MS计算了各体系的氢键数量, 结果如表1所示, 氢键数量排序为: CPI-ODPA > CPI-CBDA > CPI-6FDA >

Table 1 MS simulations results.

Sample	$M_w (\times 10^4 \text{ g/mol})$	FFV (%)	Number of H-bond	r^2	S^2	r^2/S^2
CPI-FDA	4.29	23.55	73	136.9	39.9	3.43
CPI-6FDA	7.88	20.38	211	325.4	101.6	3.20
CPI-CBDA	2.34	19.62	228	248.0	79.5	3.12
CPI-ODPA	4.33	19.80	230	229.4	91.4	2.51
CPI-BPADA	3.52	20.09	191	322.7	117.1	2.76

CPI-BPADA > CPI-FDA. 其中, CPI-FDA 的氢键数量最少, 与其红外光谱中较弱的 N—H 特征吸收相对应; 而 CPI-CBDA 和 CPI-ODPA 的氢键数量较高, 表明其链间氢键相互作用更强. 较强的链间氢键有助于限制分子链滑移, 从而有利于提升薄膜的尺寸稳定性与机械性能. 同时, 本工作制备的各样品的分子量如表 1 所示, 可以发现, M_w 在 $2.34 \times 10^4 \sim 7.88 \times 10^4 \text{ g/mol}$ 范围内, 表明其具有足够的分子量成膜.

为探究不同单体结构对分子链堆积状态的影响, 对样品进行 XRD 表征, 如图 2(c) 所示, 各样品在 $2\theta = 10^\circ \sim 20^\circ$ 范围内均表现为宽大的衍射峰, 表明制备的薄膜均为无定形态. 由布拉格方程 $2d\sin\theta = n\lambda$ ($n=1$, $\lambda=0.1541 \text{ nm}$) 计算分子间链间距, 可以发现, 大体积茈基的存在使分子链变得松散, CPI-FDA 的 d 值最大, 而随着含三氟甲基的 6FDA 被取代, 分子链堆积更加紧密, d 值减小, 与 MS 模拟计算得到的 FFV (图 2(d) 及表 1) 变化趋势相同, 为理解薄膜尺寸稳定性与机械性能的变化规律提供了结构基础.

2.2 热性能、机械性能与吸水率

透明显示盖板材料在后续加工制备过程中需承受 250°C 左右的高温处理(如硬化涂层固化或触控电极退火等), 因此, CPI 的热学性能对评估材料的工艺适配性与服役可靠性具有重要意义. 为探究分子链柔顺性对薄膜性能的影响, 本工作通过 MS 对各体系的均方末端距(r^2)与均方回转半径(S^2)进行模拟, 其比值(r^2/S^2)越大, 表明分子链运动能力越差、柔顺性越差. 结果如表 1 所示, 各体系分子链刚性大小为: CPI-FDA > CPI-6FDA > CPI-CBDA > CPI-BPADA > CPI-ODPA.

通过动态热机械分析仪对样品的玻璃化转变温度(T_g)进行表征, 结果如图 3(a) 和表 2 所示, T_g 变化规律与 MS 模拟的刚性结果基本一致. 通常来说, 链段运动所需克服的能垒越高, 其 T_g 越高. 因此, 含有刚性茈基结构的 CPI-FDA 因分子

链段运动受限, 表现出最高的 T_g , 达 391°C . 随着分子链中三氟甲基被脂环结构和醚键取代, 分子链柔性增加, T_g 逐渐降低. 其中, CPI-CBDA 因环丁烷结构保持了一定刚性, 且较高的氢键数量也在一定程度上限制了分子链的运动, 对其 T_g 的维持起到了协同作用, 故 T_g 降幅较小, 为 367°C . 图 3(b) 为样品的热失重曲线, 可以发现, 5 种样品失重 5% 的温度($T_{d,5}$)均高于 447°C , 失重 10% 的温度($T_{d,10}$)均高于 483°C , 残炭率(R_w)均高于 48%, 说明样品热稳定性优异.

此外, 在柔性显示器件的制备过程中, 为保证各功能层在经历高温工艺后仍能紧密贴合而不发生翘曲或剥离, 盖板材料需具有与相邻层相匹配的热膨胀系数(CTE), 其变化趋势与分子链柔顺性、堆积密度及链间相互作用密切相关. 样品测试如图 3(c) 及表 2 所示. CPI-CBDA 因含有刚性的环丁烷结构, 分子链呈高度线性排列, 其链间距较小、FFV 较低, 同时氢键数量较高, 三者协同作用有效限制了分子链在升温过程中的热运动, 因此表现出最低的 CTE ($10.52 \times 10^{-6}/\text{K}$). CPI-6FDA 虽具有较高的氢键数量, 但三氟甲基的大体积侧基在一定程度上增加了自由体积, 其 CTE 略高于 CPI-CBDA. 相比之下, CPI-FDA 尽管具有最高的刚性, 但其大体积茈基导致分子链堆积松散, 且氢键数量最少, 分子链在升温时易于滑移和重排, 因此 CTE 最高. CPI-BPADA 因醚键的柔顺性使其分子链在热作用下更易运动, 同样表现出较高的 CTE. 此外, 研究发现, 随着温度的升高, 样品的瞬时 CTE 呈现出先增大后减小再增大的趋势, 这是因为聚合物内部会发生构象转变, 补偿了聚合物的热膨胀, 使 CTE 出现下降^[18].

为保障柔性显示器件的使用寿命, 盖板材料应具有良好的机械性能. 如图 3(d) 和 3(e) 所示, 样品整体拉伸强度在 $108.6 \sim 182.1 \text{ MPa}$ 范围内, 模量在 $1.2 \sim 3.1 \text{ GPa}$ 范围内. 其中, CPI-CBDA 的

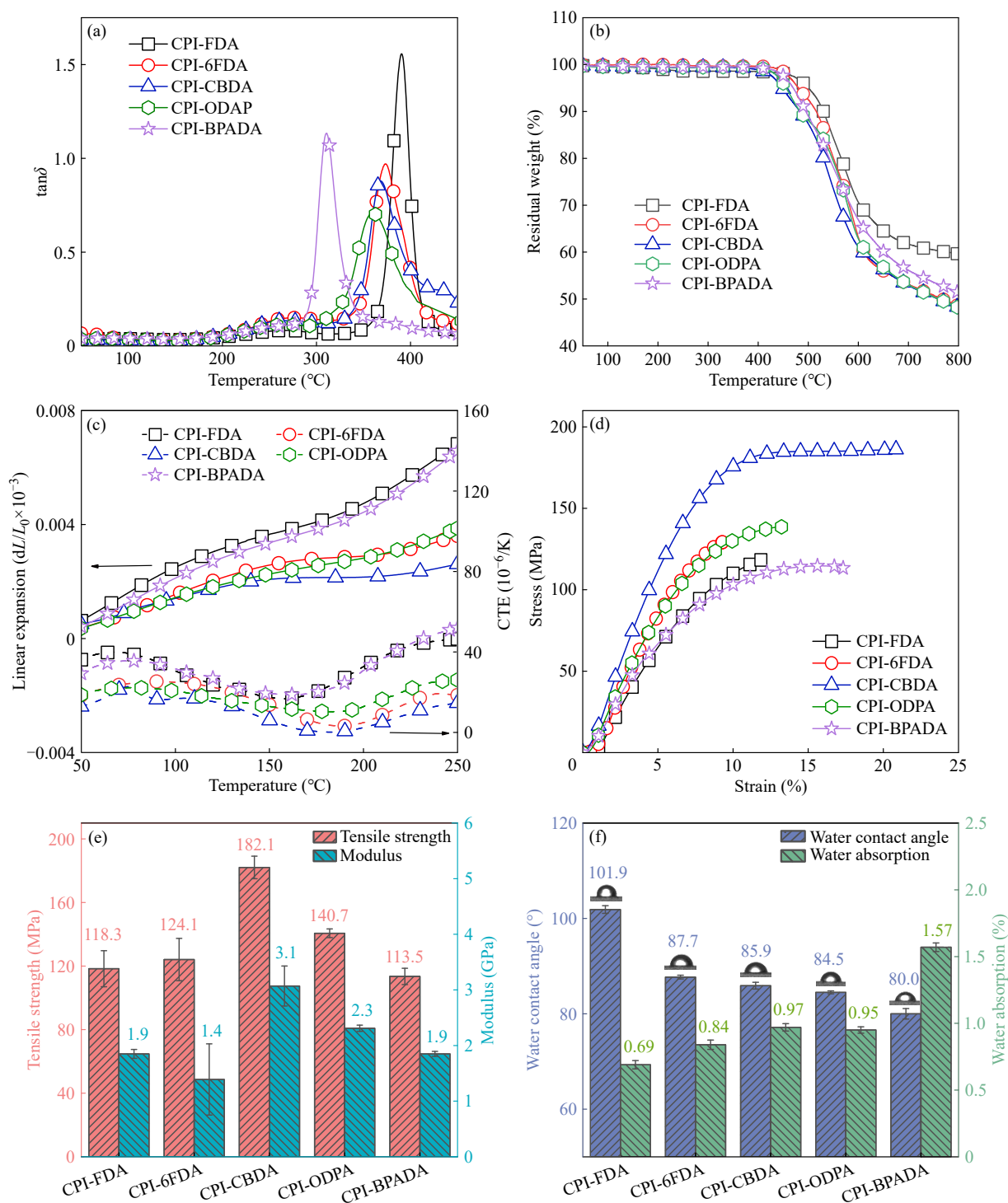


Fig. 3 (a) $\tan\delta$, (b) TGA curves under N_2 atmosphere, (c) TMA curves and instant CTE, (d) tensile stress-strain curves, (e) mechanical properties and (f) water absorption and contact angle of CPI films.

拉伸强度(182.1 MPa)与模量(3.1 GPa)最高, 归因于环丁烷诱导的线性链构象、最低FFV及较高氢键密度协同强化了链间相互作用, 使结构对力学性能的积极影响大于低分子量带来的负面影响^[19]. CPI-FDA则因茈基侧基的空间位阻导致链堆积松散、氢键最少, 力学性能较低.

材料的疏水性与其使用寿命及性能稳定性密切相关. 如图3(f)所示, CPI-FDA的接触角最大, 为101.9°, 除了茈基本身具有疏水性外, 刚性结构通过限制分子链运动, 也可以有效防止水分子渗入材料内部^[20]. 由于分子链内强疏水基团三氟甲基的存在, 各样品的吸水率均小于1.6%, 均

Table 2 Thermal properties of CPI films.

Sample	T_g^a (°C)	T_{d5}^a (°C)	T_{d10}^b (°C)	R_w^c (%)	CTE ^d ($\times 10^{-6}/K$)
CPI-FDA	391	500	530	59.67	31.0
CPI-6FDA	373	484	518	49.25	16.1
CPI-CBDA	367	448	484	48.31	10.5
CPI-ODPA	360	456	484	48.25	17.5
CPI-BPADA	311	470	495	51.49	30.9

^a The 5% mass decomposition temperature; ^b the 10% mass decomposition temperature; ^c Residual carbon rate at 800 °C;

^d CTE value was measured within the range of 50–250 °C.

能满足柔性显示盖板对防水性能的基本要求.

2.3 光学性能

光学性能是柔性显示盖板材料的关键评价指标之一, 直接关系到显示画面的色彩还原度与白场纯净度, 受分子结构、自由体积分数及链间相互作用等因素的协同影响. 传统聚酰亚胺薄膜因分子链内/间的 CTC 效应, 在可见光区域表现出较强的吸收, 通常呈现黄色或棕色, 难以满足柔性显示应用对高透明度的要求. 为抑制 CTC 效应, 本工作在分子主链中引入强电负性 $-\text{CF}_3$,

利用其电子诱导效应与空间位阻效应, 削弱给电子基团与受电子基团间的电荷转移相互作用. 制备的 5 种 CPI 薄膜数码照片如图 4(a) 所示, 样品大尺寸薄膜照片如图 4(c) 所示, 所有样品均呈现良好的无色透明状态. 对薄膜光学性能进行定量表征, 结果如图 4(b) 及表 3 所示, 样品在 380~780 nm 的平均透过率(T_{av}) 在 83.92%~87.59% 范围内. CPI-6FDA 因较高的氟含量, 其 T_{av} 最高 (87.59%). 随着共聚结构的引入, T_{av} 略有下降. 其中, 脂环结构不含 π 电子, 能有效破坏共轭路

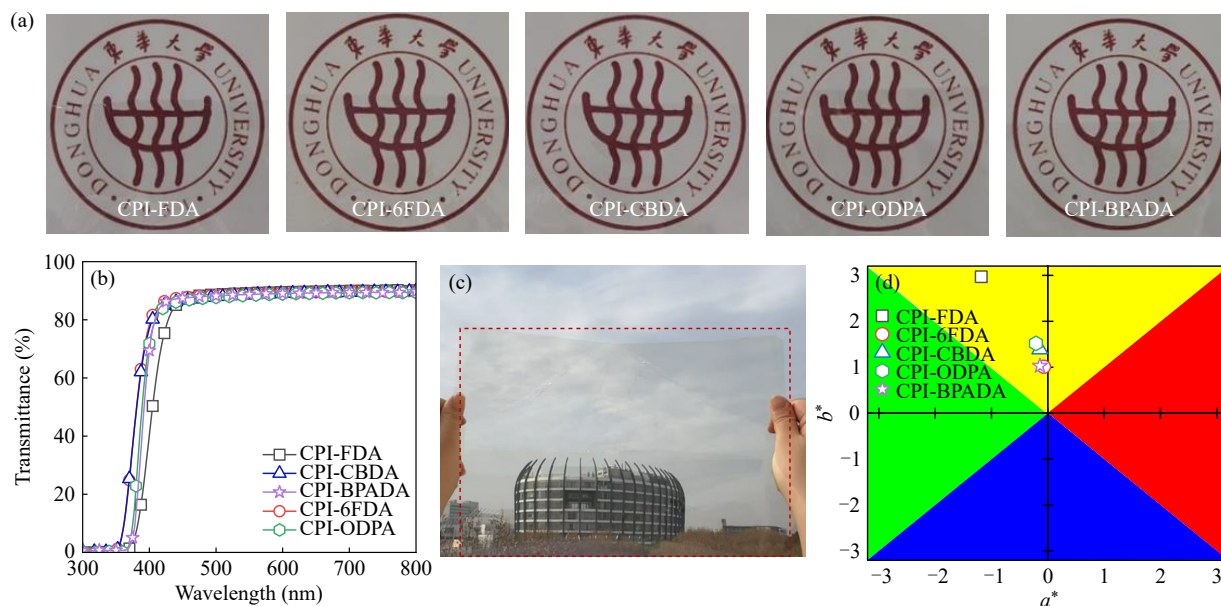


Fig. 4 (a) The pictures of CPI films; (b) UV-Vis spectra and (c) the photograph of CPI-CBDA; (d) CIE Lab parameters of CPI samples.

Table 3 Optical properties of the CPI films.

Sample	λ_{cutoff}	$T_{450\text{ nm}}$ (%)	T_{av} (%)	L^*	a^*	b^*	YI	Haze (%)
CPI-FDA	371	87.07	83.92	95.93	-1.18	2.97	3.89	1.69
CPI-6FDA	348	87.71	87.59	95.85	-0.07	1.01	1.56	1.70
CPI-CBDA	349	86.53	87.02	95.97	-0.14	1.39	2.15	2.28
CPI-ODPA	367	86.55	86.01	95.50	-0.21	1.52	2.30	2.58
CPI-BPADA	367	87.48	85.97	95.82	-0.14	1.03	1.53	1.88

径,抑制电荷转移,因此CPI-CBDA具有较出色的光学透明性,其 T_{av} (87.02%)与CPI-6FDA接近.同样的,从截止波长(λ_{cutoff})来看,CPI-6FDA与CPI-CBDA的 λ_{cutoff} 分别为348和349 nm,均位于紫外区,表明其在可见光区域具有良好的透明性.另外,对比可以发现, T_{av} 的变化趋势与 T_{450nm} 的变化趋势不同,这是因为薄膜的平均透过率不仅与分子结构有关,还和聚集态结构、加工条件等有关.

黄度指数(YI)越低表明材料越接近无色透明,对显示画面的色彩还原度和白场纯净度的影响越小;雾度(Haze)则表征材料的光散射特性,其值越低越有利于保证图像的清晰度与对比度.观察表3和图4(d)样品的CIE色度图可以发现,除CPI-FDA的YI (3.89)略高外,其余样品YI值均处于1.53~2.30的低水平.相较于商业化Kapton膜(YI=124.1)^[21],本工作的5种样品均具有优良的光学性能.色度坐标进一步印证了上述结果:其中, L^* 表示亮度; a^* 正值表示红色,负值表示绿色; b^* 正值表示黄色,负值表示蓝色,所有样品的 b^* 值均较低(1.01~2.97),表明其黄变程度较低; L^* 值均在95.5以上,说明薄膜具有较高的亮

度.所有样品雾度均低于2.6%,表明样品均具有较高的纯度和良好的表面平整度,能够满足柔性显示盖板对低散射、高清晰度的要求.

2.4 弯折耐久性

柔性显示器件在实际使用过程中需经历频繁的弯折与展开循环.这一动态加载过程易导致盖板材料发生不可逆的塑性变形或疲劳损伤,进而在显示屏表面形成可见折痕,严重影响器件的使用寿命与用户体验.因此,提升显示盖板的抗弯折疲劳性能已成为当前柔性显示领域的研究热点.相关标准与行业调研表明,柔性显示盖板材料需满足至少 2×10^5 次动态弯折寿命,且弯折半径应小于5 mm,方能满足商业化应用的基本要求.为评估CPI薄膜的抗弯折疲劳性能,本研究对5种CPI薄膜及商业化PET薄膜进行了动态弯折测试.测试条件设置为弯折角度 180° 、弯折半径2 mm,循环次数为50万次.图5(a)和5(b)分别为本工作样品和商业化PET薄膜弯折后内、外表面的扫描电镜(SEM)图像,可以看出,商业化PET薄膜弯折后出现明显折痕与贯穿性微裂纹.相比之下,CPI-FDA、CPI-CBDA、CPI-ODPA、及CPI-BPADA表面仅轻微损伤或几乎完好;

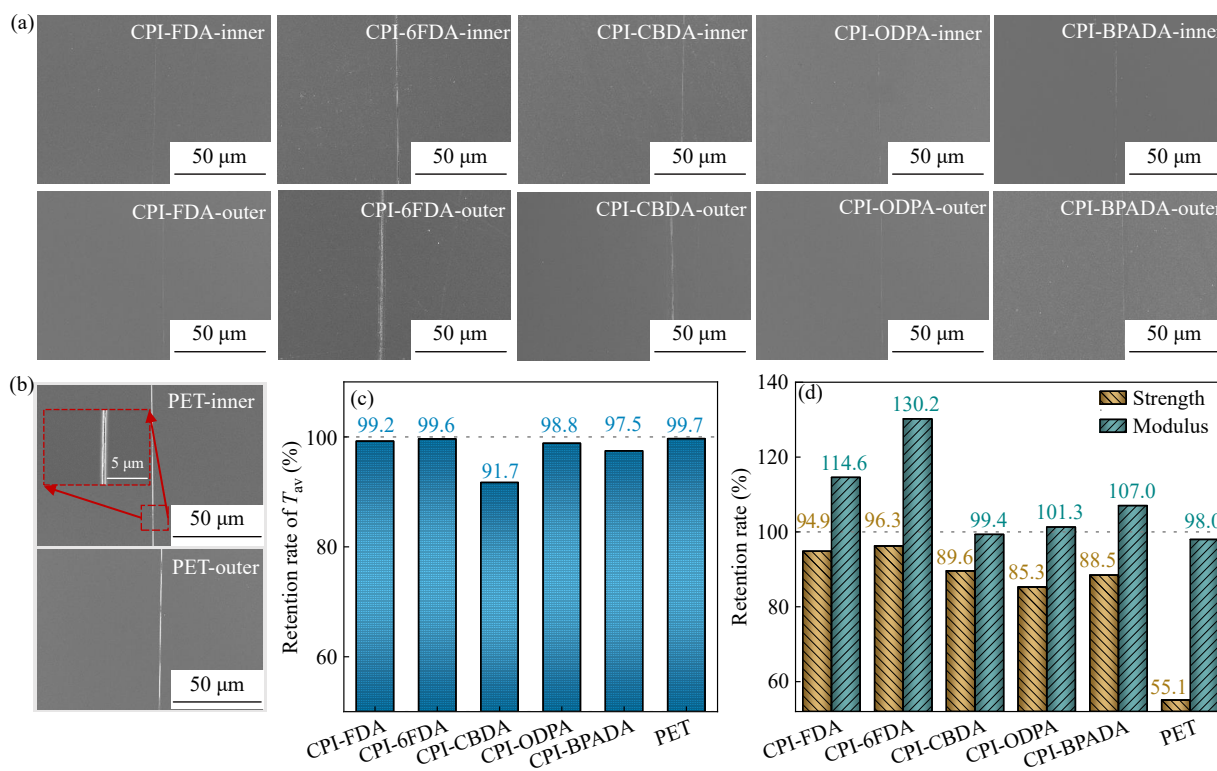


Fig. 5 (a) SEM images of inner and outer surfaces of CPI-X after 5×10^5 bending cycles; (b) SEM images of inner and outer surfaces of commercial PET after 5×10^5 bending cycles; (c) the retention rate of T_{av} for each sample after 5×10^5 bending cycles; (d) the retention rate of strength and modulus for each sample after 5×10^5 bending cycles.

CPI-6FDA 因 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 基团增大链刚性及自体积, 折痕较明显但无贯穿裂纹。

进一步对弯折前后的薄膜进行光学性能与机械性能的表征, 并观察其性能变化率, 结果如图 5(c)和 5(d)所示。经 5×10^5 次弯折后, 薄膜的 T_{av} 有所下降, 但保持率仍大于 91%, 这是由于弯折过程中折痕的产生, 对光学性能造成了影响。此外, 由于弯折过程中微裂纹造成的应力集中和分子链的滑移, 样品拉伸强度下降, 但本工作样品的性能保持率均在 85% 以上, 远高于 PET 薄膜。而部分样品弯折后模量提高, 推测可能是由于分子链在动态弯曲过程中出现了高度取向化^[22]。

2.5 紫外老化试验

柔性显示盖板材料在实际服役过程中长期承受自然光及人工光源中的紫外辐照, 其高能量易引发聚合物材料的光氧化降解, 导致盖板黄变、透明度下降及力学性能衰减。因此, 评估盖板材料的抗紫外老化性能具有重要意义。目前在盖板材料的耐紫外辐照性能研究中, 常

采用能量密度为 $(1.0 \pm 0.3) \text{ mW/cm}^2$ 的紫外光源辐照 168 h^[23], 因此, 本工作采用波长为 365 nm, 能量密度为 165 mW/cm^2 的紫外烘箱对样品进行 3 h 的照射, 总紫外辐照量达 1782 J/cm^2 。参照 Liu 等^[24]报道的中国地区平均地表紫外辐射水平 ($0.49 \text{ MJ/(m}^2 \cdot \text{day)}$), 相当于在户外持续使用逾 1 个月的紫外老化剂量。表 4 和图 6(a)和 6(b)展示了各样品经紫外辐照前后的照片和性能保持率, 可以发现, 薄膜出现明显黄变, 这可能是由于新的共轭体系的形成和分子链断裂对结构完整性的破坏造成的^[25], 但 T_{av} 保持率均在 94% 以上。值得注意的是, CPI-6FDA 和 CPI-CBDA 的力学性能在紫外辐照后得到了不同程度的提高。这一反常现象表明, 紫外辐照对材料性能的影响并非单一的光降解效应, 而是与分子链结构密切相关。图 6(c)为各样品在紫外波段的吸收光谱。各薄膜对紫外光的吸收强度存在微小差异, 但整体吸收能力相近, 因此可排除紫外吸收能力对老化行为的主导影响。

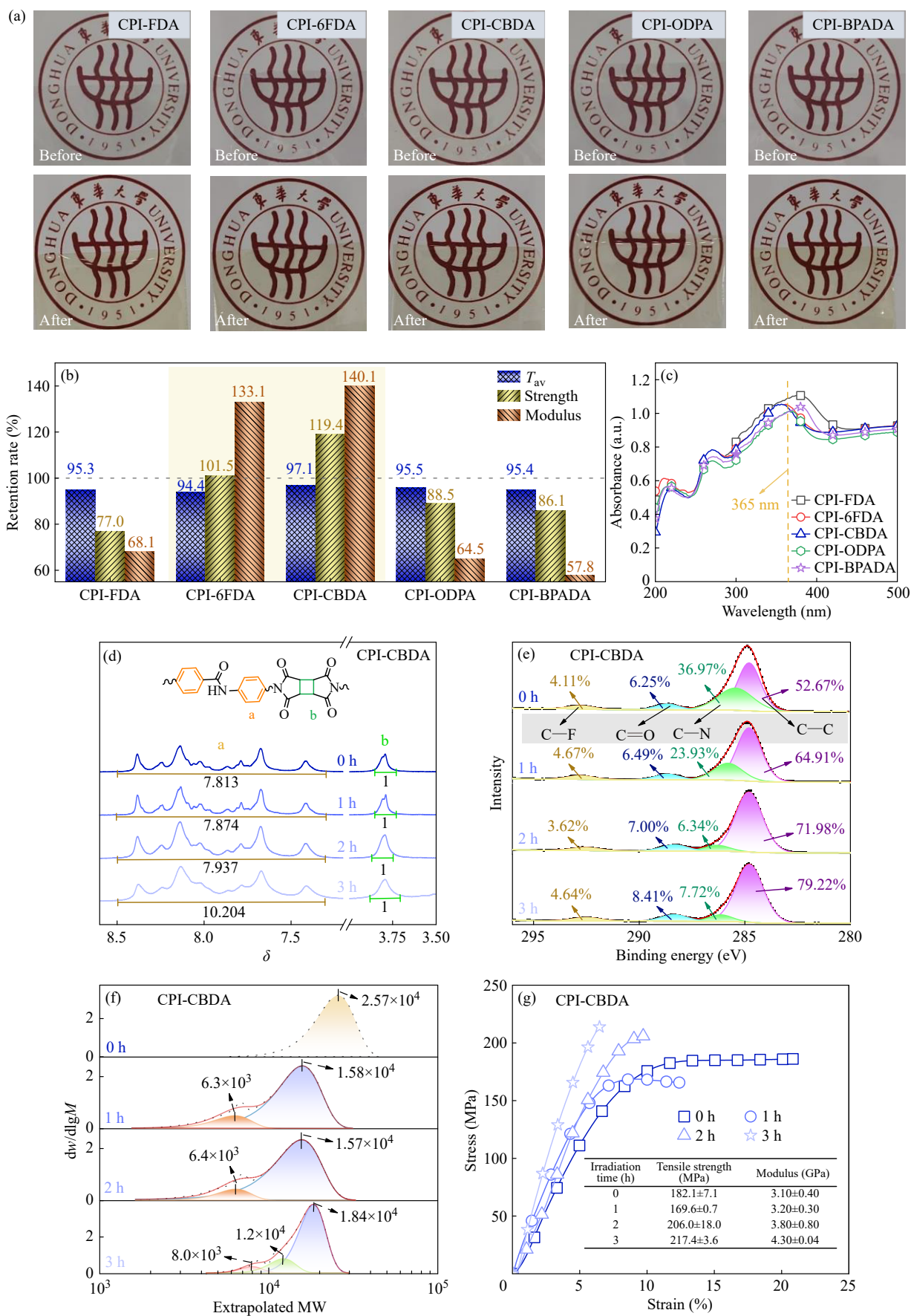
Table 4 Optical and mechanical properties of the CPI films after UV irradiation.

Sample	T_{av}		YI		Tensile strength		Modulus	
	Test value (%)	Retention rate (%)	Test value	Rate of change (%)	Test value (MPa)	Retention rate (%)	Test value (MPa)	Retention rate (%)
CPI-FDA	79.97	95.3%	13.15	238.1%	91.1±0.5	77.0%	1.30±0.30	68.1%
CPI-6FDA	82.65	94.4%	10.91	599.4%	125.9±12.6	101.5%	1.90±0.40	133.1%
CPI-CBDA	84.48	97.1%	7.96	270.2%	217.4±3.6	119.4%	4.30±0.04	140.1%
CPI-ODPA	82.15	95.5%	9.09	295.2%	124.5±2.8	88.5%	1.50±0.30	64.5%
CPI-BPADA	82.02	95.4%	10.16	564.1%	97.7±5.6	86.1%	1.10±0.20	57.8%

为揭示结构演变的本质, 以性能保持率最佳的 CPI-CBDA 为例, 追踪其在不同辐照时间下的结构变化。如图 6(d)所示, 随着辐照时间的增加, 苯环氢与脂环氢的比例不断上升。众所周知, 环丁烷上的 C—C 键键能 ($260 \sim 300 \text{ kJ/mol}$) 低于苯环 (键能 518 kJ/mol), 推测脂环结构在紫外辐照下优先发生光降解断裂。此外, 观察图 6(e)的 XPS C1s 谱图发现, C—N 键占比从未经照射时的 36.97% 逐渐降低至 7.72%, 而 C—C 键的占比逐渐上升, 说明酰胺上的 C—N 键、酰亚胺环的 C—N 键、酰亚胺环和苯环之间的 C—N 键逐渐发生裂解^[26]。酰亚胺环中 C—N 键虽因共振作用键能略高于普通 C—N 键 (约 330 kJ/mol), 但仍低于苯环上 C—C 键的键能 (346 kJ/mol)^[27]。因此

C—N 键在辐照过程中持续裂解, 释放的活性自由基为后续交联反应提供了活性位点。同时, $-\text{CF}_3$ 键也发生断裂与重组, 进一步丰富了自由基种类。

GPC 测试结果 (图 6(f)) 直观反映了分子链演变规律。未辐照时样品呈单峰分布, 辐照 1~2 h 后, 在低分子量区域出现 1 个次峰, 表明分子链发生初步降解^[23]。辐照 3 h 后, 主峰与次峰之间出现第 3 个峰, 这意味可能发生了分子链间的交联等反应。正如已有研究所指出, 紫外辐照下断裂生成的活性自由基 (如苯环自由基、烷基自由基等) 可在一定条件下发生偶合重组, 形成新的 C—C 键或 C—O—C 键, 从而实现分子链的再连接与分子量的增长^[28]。分子量的先减



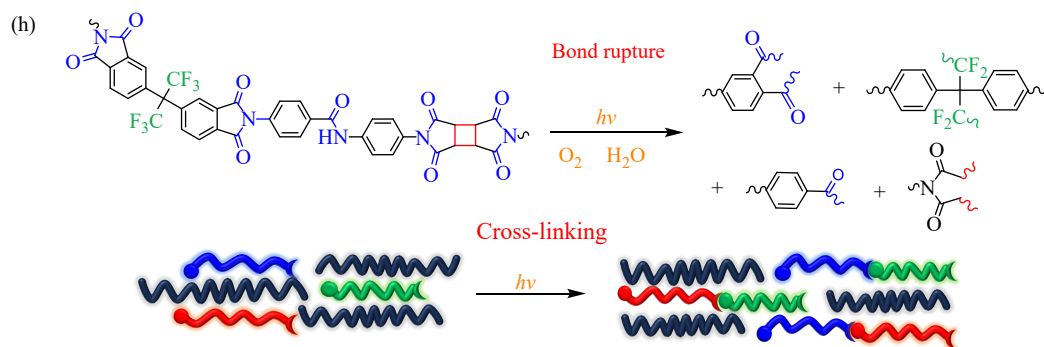


Fig. 6 (a) The pictures of CPI films before and after UV irradiation (the upper pictures were taken before UV irradiation, and the lower pictures were taken after UV irradiation); (b) Retention rate of T_{av} , strength and modulus after UV irradiation of CPI-films; (c) Absorption spectra of CPI-films; (d) $^1\text{H-NMR}$ spectra of CPI-CBDA before and after UV irradiation; (e) XPS C1s spectra of CPI-CBDA before and after UV irradiation; (f) GPC curves of CPI-CBDA before and after UV irradiation; (g) Tensile stress-strain curves of CPI-CBDA before and after UV irradiation and (h) UV degradation mechanism diagram of CPI-CBDA film.

小后增大与分子链的断裂和交联对薄膜的机械性能影响显著,如图6(g)所示,随辐照时间延长,薄膜模量逐渐增大;与此同时,断裂伸长率由初始的20.8%锐减至3 h时的6.5%,反映出材料韧性显著劣化.这表明适度交联可通过三维网络构建增强承载能力,但过度交联和持续的分子链断裂反而引发脆性增加与强度回落.

因此,我们推测CPI-CBDA薄膜在紫外辐照下的老化机理可能遵循多步反应路径(图6(h)).辐照初期,环丁烷结构中键能较低的C—C键优先发生光断裂,导致脂环开环.随着辐照时间延长,自由基进一步攻击分子链中键能相对较低的位点,如酰胺键和酰亚胺环中的C—N键以及含氟基团中的C—CF₃键.辐照能量超过一定阈值后,酰亚胺环上羰基邻位的氢或环丁烷开环生成的烯烃结构可作为潜在交联位点^[29,30],通过形成新的C—C键或C—O—C键实现分子链的再连接.需要指出的是,实际辐照过程中各类反应可能同时发生、相互竞争,其具体机理仍有待进一步实验验证.

3 结论

通过调控分子链刚柔性与自由体积,制备了一系列无色透明聚酰亚胺(CPI)薄膜,揭示了分子结构对光学、热-力学及服役性能的调控机制.含刚性非共轭环丁烷结构的CPI-CBDA因自由体积小(19.62%)、氢键数量高(228.07)、分子链堆积紧密,兼具优异的光学性能(T_{av} =87.02%, YI =2.15)、高热稳定性(T_g =367 °C)、低热膨胀系数(CTE = $10.52 \times 10^{-6}/\text{K}$)及高拉伸强度(182.05 MPa).服役性能评价表明,经50万次动态弯折(R =2 mm)后,所有CPI薄膜的拉伸强度保持率均高于85%,而商业化PET薄膜低于56%.紫外老化机理揭示,CPI-CBDA老化呈现阶段性特征:初期环丁烷分解,随后弱键断裂,能量积累超阈值后发生交联,补偿力学损失,经3 h紫外辐照后透光率、拉伸强度和模量保持率分别达97.1%、119.4%和140.1%.上述结果表明,通过分子结构设计,特别是引入刚性非共轭环丁烷结构与增强链间氢键,可在光学透明性、热-力学性能与复杂服役可靠性之间实现协同优化.

REFERENCES

- 1 Liu, Q. S.; Zhang, T. P-13.14: Comparison between AMOLED and traditional display technology and application of AMOLED. *SID Symp. Dig. Tech. Pap.*, **2022**, 53(S1), 1018–1021.
- 2 Macrelli, G.; Varshneya, A. K.; Mauro, J. C. Ultra-thin glass as a substrate for flexible photonics. *Opt. Mater.*, **2020**, 106, 109994.
- 3 Zhang, Z.; Yang, W.; Ming, W. Y.; Yin, L.; Liao, D. M.; Zhang, G. J. Surface integrity analysis of ultra-thin glass molding process. *Ceram. Int.*, **2021**, 47(21), 30584–30597.

- 4 You, J. J.; Xu, Y.; Zeng, W.; Dong, W.; Zou, B. J. A review on modified polyimide films for flexible AMOLED devices. *J. Polym. Sci.*, **2025**, 63(16), 3282–3300.
- 5 Vivod, S. L.; Meador, M. A. B.; Pugh, C.; Wilkosz, M.; Calomino, K.; McCorkle, L. Toward improved optical transparency of polyimide aerogels. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(7), 8622–8633.
- 6 Guo, W. H.; Han, X. Q.; Tan, Z. Q.; Fang, X. Y.; An, M. F.; Li, L. B. Influence of bulky substituents on optical transparency and dimensional stability of polyamide-imide. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2025**, 7(10), 6175–6186.
- 7 Wu, Q.; Ma, X. R.; Zheng, F.; Lu, X. M.; Lu, Q. H. High performance transparent polyimides by controlling steric hindrance of methyl side groups. *Eur. Polym. J.*, **2019**, 120, 109235.
- 8 Zhu, G.; Xing, J. L.; Mushtaq, N.; Fang, X. Z.; Chen, G. F. Synthesis and characterization of high T_g and colorless polyamide-imide films derived from amide-containing diamines with different trifluoromethyl substitution. *Polymer*, **2024**, 302, 127033.
- 9 Chen, G. F.; Xing, J. L.; Lao, H. J.; Zhang, W.; Zhu, G.; Fang, X. Z. Synthesis of colorless transparent poly(amide-imide) with high modulus and low thermal expansion coefficient and its performance study. *Polymer*, **2024**, 293, 126691.
- 10 Xing, J. L.; Yang, L.; Ma, T. C.; Chen, G. F. Synthesis and characterization of tough colorless poly(amide-imide)s containing cyclohexanedicarbonyl chloride with different *trans: cis* ratios. *Polym. Int.*, **2025**, 74(7), 583–592.
- 11 Na, Y. J.; Kang, S.; Kwac, L. K.; Kim, H. G.; Chang, J. H. Monomer dependence of colorless and transparent polyimide films: thermomechanical properties, optical transparency, and solubility. *ACS Omega*, **2024**, 9(10), 12195–12203.
- 12 Cao, L. D.; Wen, Y. Q.; Fang, X. Z.; Chen, G. F. Synthesis of highly thermoplastic polyamide-imides with high transparency and low coefficient of thermal expansion. *Polymer*, **2023**, 282, 126093.
- 13 Xia, X. J.; He, X. J.; Zhang, S. Y.; Zheng, F.; Lu, Q. H. Short-side-chain regulation of colorless and transparent polyamide-imides for flexible transparent displays. *Eur. Polym. J.*, **2023**, 191, 112030.
- 14 Wei, Y.; Yin, Q.; Chen, Y.; Liu, X. Y.; Wang, X. Ultralarge curvature folding resistance of polyimide films based on spring-like folding segments. *ACS Macro Lett.*, **2023**, 12(6), 703–709.
- 15 Zheng, S. S.; Dong, J.; Zhou, X. Y.; Li, X. T.; Zhao, X.; Zhang, Q. H. High-strength and high-modulus polyimide fibers with excellent UV and ozone resistance. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2022**, 4(6), 4558–4567.
- 16 Nasser, J.; Zhang, L. S.; Lin, J. J.; Sodano, H. Aramid nanofiber reinforced polymer nanocomposites *via* amide-amide hydrogen bonding. *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2020**, 2(7), 2934–2945.
- 17 Jiang, X. S.; Chen, K. J.; Li, C. Y.; Long, Y. B.; Liu, S. W.; Chi, Z. G.; Xu, J. R.; Zhang, Y. 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. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, 15(35), 41793–41805.
- 18 Sun, Q. S.; Feng, Y. D.; Guo, J.; Wang, C. C. Achieving both low thermal expansion and low birefringence for polyimides by regulating chain structures. *Eur. Polym. J.*, **2023**, 189, 111986.
- 19 Chen, Y. W.; Liu, Y. D.; Min, Y. G. Enhanced mechanical and thermal performance of crosslinked polyimides: insights from molecular dynamics simulations and experimental characterization for motor insulation applications. *Polym. Test.*, **2025**, 143, 108705.
- 20 Hasheminejad, K.; Morais Jaques, Y.; Lepo, A.; Scacchi, A.; Sammalkorpi, M. Molecular level dependencies of water permeability in di-block copolymer assemblies. *Comput. Mater. Sci.*, **2025**, 258, 114046.
- 21 Zhang, Y. J.; Qu, L. Q.; Liu, J. G.; Wu, X.; Zhang, Y.; Zhang, R. L.; Qi, H. R.; Zhang, X. M. Synthesis and characterization of high-temperature-resistant and optically transparent polyimide coatings for potential applications in quartz optical fibers protection. *J. Coat. Technol. Res.*, **2019**, 16(2), 511–520.
- 22 Luo, J. H.; Sheng, Z. H.; Zhang, D.; Li, X.; Luo, L. B.; Wang, X.; Liu, X. Y. Rhombic dilithium coordination amplifies folding-resistance of polyamide-imide films under ultra-large curvatures. *Macromolecules*, **2025**, 58(5), 2745–2756.
- 23 Xi, L.; Lv, Y. D.; Feng, J. B.; Huang, Y. Y.; Huang, Y. J.; Yang, Q.; Li, G. X.; Kong, M. Q. Synthesis of UV-resistant and colorless polyimide films for optoelectrical applications. *npj Mater. Degrad.*, **2024**, 8, 6.
- 24 Liu, H.; Hu, B.; Zhang, L.; Zhao, X. J.; Shang, K. Z.; Wang, Y. S.; Wang, J. Ultraviolet radiation over China: spatial distribution and trends. *Renew. Sustainable Energy Rev.*, **2017**, 76, 1371–1383.
- 25 Feng, J. B.; Wang, Y.; Qin, X. G.; Lv, Y. D.; Huang, Y. J.; Yang, Q.; Li, G. X.; Kong, M. Q. Property evolution and molecular mechanisms of aluminized colorless transparent polyimide under space ultraviolet irradiation. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2022**, 199, 109915.

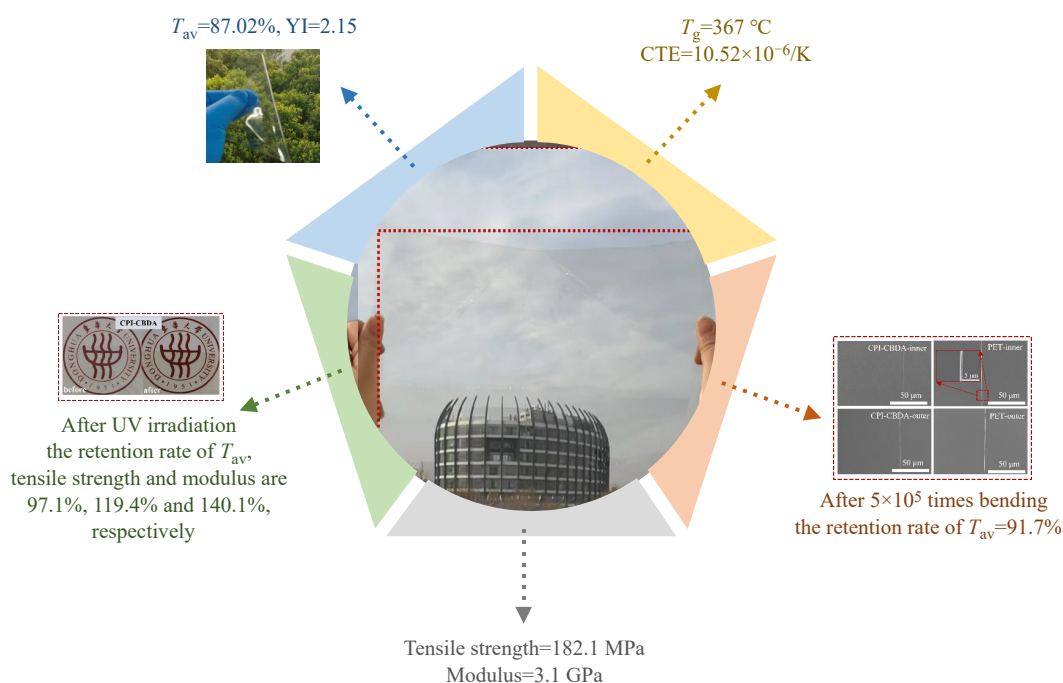
- 26 张家霖. 本征型耐紫外聚酰亚胺的结构设计、制备与性能研究. 东华大学博士学位论文, 2024.
- 27 Zhang, J. L.; Zhou, X. Y.; Dong, J.; Li, X. T.; Zhao, X.; Zhang, Q. H. Intrinsically UV-resistant copolyimide: exploring the impact of UV-absorbing groups on degradation and comprehensive performance. *Macromolecules*, **2024**, 57(3), 1266–1276.
- 28 Xu, S. Q.; Zhang, Y.; Zhao, Z. S.; Zhan, J. Y.; Tian, G. F.; Wu, D. Z. Effect of chemical structure on properties evolution and molecular mechanism of polyimide films under ultraviolet irradiation. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2025**, 240, 111503.
- 29 Zhao, C. H.; Ma, W. J.; Liu, K. R.; Xu, R. Y.; Ma, X. Y.; Zhang, Y. Photoredox-enabled ring-opening of cyclobutanes *via* the formation of a carbon radical. *Org. Chem. Front.*, **2024**, 11(17), 4663–4670.
- 30 Yang, P.; Yu, H. P.; Zhu, Y. T.; Liu, X. N.; Liu, P.; Wang, X.; Tang, B. Intrinsically photosensitive polyimide photoresist and its double crosslinking mechanism. *Chem. Commun.*, **2025**, 61(6), 1211–1214.

Research Article

Preparation of Colorless Transparent Polyimide Films and Their Performance Evolution under UV Aging and Dynamic Bending

Yue Zhang, Rui Shang, Wen-xin Gong, Xiu-ting Li*, Jie Dong, Xin Zhao, Qing-hua Zhang
(State Key Laboratory of Advanced Fiber Materials, College of Materials Science and Technology,
Donghua University, Shanghai 201620)

Abstract Flexible display cover materials face the challenge of balancing high transparency, high temperature resistance, and complex service reliability. In this work, a series of colorless transparent polyimide (CPI) films were prepared by regulating the rigidity of molecular chains and free volume. It was found that as the rigidity of the molecular chains increased, the glass transition temperature (T_g) and hydrophobicity of the samples improved, while the mechanical properties showed a stronger correlation with the packing density of the molecular chains and the content of hydrogen bonds. Among them, CPI-CBDA, which contains a rigid non-conjugated cyclobutane structure, has small free volume, many hydrogen bonds, and a tightly packed molecular chain, and thus combines



* Corresponding author: Xiu-ting Li, E-mail: lixiuting@dhu.edu.cn

high transparency (average transmittance T_{av} in the range of 380–780 nm was 87.02%), high heat resistance, low expansion (average thermal expansion coefficient CTE in the temperature range of 50–250 °C was $10.52 \times 10^{-6}/\text{K}$), and excellent mechanical properties. In terms of service evaluation, after 5×10^5 dynamic bends (bend radius $R=2$ mm), the T_{av} loss rate of most samples was less than 3%, and the tensile strength retention rate was higher than 85%, while the strength retention rate of commercial PET films was lower than 56%. It is worth noting that after bending, the Young's modulus of some samples increased instead, possibly due to the local cyclic strain inducing molecular chain orientation. The ultraviolet aging study shows that CPI-CBDA has the best stability. Its aging mechanism shows a staged characteristic: initially, the cyclobutane structure decomposes, then weak bonds break, while cross-linking reactions occur between molecular chains simultaneously, compensating for the degradation of mechanical properties, and its T_{av} retention rate after ultraviolet irradiation is as high as 97.1%, and the retention rates of tensile strength and modulus even reach 119.4% and 140.1%.

Keywords Colorless and transparent polyimide; Molecular structure regulation; Dynamic bending durability; UV irradiation resistance