基于聚酰亚胺薄膜的综合实验项目设计

郑凤, 王晓岗*

同济大学化学科学与工程学院, 上海 200092

摘要: 以高性能聚合物材料聚酰亚胺(Polyimide, PI)为例, 将目前新材料行业亟待解决的“卡脖子”问题引入本科教学中, 设计了一个高分子化学综合性实验项目——聚酰亚胺薄膜制备及性能测试。项目包括高分子材料的设计、化合物合成、薄膜加工、薄膜性能表征等实验内容, 涵盖分子模拟计算、图谱分析、聚合物结构与性能关系等诸多知识点。通过实验教学, 让学生了解我国新材料领域的发展动态, 训练其对化学及材料学科知识的综合运用能力, 培养科研素养、创新意识及使命担当精神。

关键词: 聚酰亚胺; 分子模拟; 聚合反应; 综合实验

中图分类号: G64; O6

Design of a Comprehensive Experiment Based on Polyimide Films

Feng Zheng, Xiaogang Wang *

School of Chemical Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China.

Abstract: Taking polyimide (PI), a class of high-performance polymer materials, as an example, a comprehensive experimental project on polymer chemistry has been designed: “The preparation of polyimide films and their performance”. The project introduces the “neck sticking” problem of the new material industry to undergraduate teaching, which includes experimental content, such as polymer design, compound synthesis, film processing, and film performance characterization. It covers topics, such as molecular simulations, spectral analysis, and the relationship between polymer structure and performance. Through experimental teaching, students can understand the development of China’s new material field, develop a comprehensive knowledge of chemistry and materials, and cultivate scientific research literacy, innovation, and mission bearing spirit.

Key Words: Polyimide; Molecular simulation; Polymerization reaction; Comprehensive experiment

聚酰亚胺(Polyimide, PI)是指主链上含有酰亚胺环($-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}-$)的一类高分子聚合物, 它具有结构设计性强、材料性能/功能易调控等特点, 可用于制备柔性有机发光显示屏(OLED)用基板膜、可折叠触控屏透明基板膜和手机柔性屏盖板用光学膜、光刻胶、5G高频高速传输天线等, 在轨道交通、航空航天、汽车工业、电子信息等前沿领域具有广泛的应用, 被誉为“21世纪最有希望的工程塑料之一”^[1]。我国虽是聚酰亚胺材料应用的最大国际市场, 但相关产业的研发和生产水平跟美国、日本、韩国等国家相比存在显著差距。比如2019年, 我国柔性线路板用聚酰亚胺薄膜约85%需要进口, 柔性OLED基板用聚酰亚胺薄膜全部依赖进口^[2]。由此, 聚酰亚胺的研发及产业化生产成为我国新材料行业急需解决的“卡脖子”问题, 该领域专业技术人才的培养也迫在眉睫。

收稿: 2021-08-13; 录用: 2021-09-27; 网络发表: 2021-11-09

*通讯作者, Email: xgwang@tongji.edu.cn

基金资助: 同济大学实验教改基金项目(1380104118)

本文以聚酰亚胺所涉及的化学问题为基础,设计了一个综合实验项目“聚酰亚胺薄膜的制备与性能测试”。项目利用聚酰亚胺分子结构易于调控的特点,通过改变单体结构和组成设计了3种不同的聚酰亚胺材料。对材料的分子链结构进行了分子模拟理论计算,同时,采取化学合成方法制备出3种材料样品并进行性能表征,对比理论计算与实验测试结果,从分子原子微观层面探讨材料的性质随其结构和组成的变化规律。该实验用于应用化学及高分子专业高年级本科生课堂教学,通过实验教学,训练学生对化学理论及实验技术的综合运用能力,建立“高性能材料设计”理念,启迪创新思维,培养“学好本领,报效祖国”的家国情怀和使命担当精神。

1 实验设计

“刚柔相济”是材料学中利用单体结构变化来调控材料性能的一大设计理念^[3],实验以芳香族二酐单体(联苯四甲酸二酐BPDA)与柔性芳香族二胺(4,4'-二氨基二苯醚ODA)及刚性芳香族二胺(对苯二胺PDA)为聚合物单体,通过改变投料比对聚酰亚胺主链结构的刚柔性进行调节。实验首先采用Material Studio (MS)软件构建三种PI的分子链结构,计算其Kuhn链段长度 b 以量化分子链的刚性程度。然后按照图1合成路线通过缩聚反应获得预聚物聚酰胺酸树脂溶液,再采用热亚胺化方法使预聚物发生闭环脱水反应制备系列聚酰亚胺薄膜。随后对薄膜的耐热性能(玻璃化转变温度)和力学性能(拉伸强度、弹性模量和断裂伸长率)进行测试。最后结合分子模拟计算结果,探讨分子链刚性对材料性能的影响。

图1 聚酰亚胺薄膜的制备方法

本实验共分为三部分,实验内容和实验教学目标见图2。首先通过第一部分“聚酰亚胺分子链柔顺性的分子模拟实验”,让学生理解刚性高分子材料的分子设计原理,通过分子模拟方法设计目标聚酰亚胺的分子结构;然后通过第二部分“聚酰亚胺薄膜的制备及酰亚胺化过程”,实现对目标聚酰亚胺的合成及薄膜制备,获得所需薄膜材料;第三部分则是对这些薄膜材料进行表征及性能测试,通过实验结果与分子模拟结果的对比,与第一部分相互验证及呼应。其中,第一部分采用线上教学,是计算化学实验,第二和第三部分则为实验操作和仪器分析环节。实验三部分内容层层递进,互为验证,是将“理论指导实验,实验验证理论”的现代科研范式引入本科教学的一个典型案例。

图2 实验内容和教学目标

2 实验内容

2.1 试剂和仪器

试剂：4,4'-二氨基二苯醚(ODA)、对苯二胺(PDA)、联苯四甲酸二酐(BPDA)(天津众泰化工科技有限公司)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)(阿达玛斯试剂(上海)有限公司), 均为市售分析纯, 使用前未经进一步处理。

仪器：傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet 6700型), 动态热机械分析仪(Q800型, 美国TA公司), 万能试验机, 高温烘箱, 机械搅拌器, 铸刀涂膜机。

2.2 实验步骤

1) 分子链刚性的计算：采用MS软件构建三种PI的重复单元结构, 并用Build Polymer工具中的Repeat Unit定义头原子和尾原子, 然后通过Homopolymer工具设置分子链长为20, 任意扭转角, 以head-to-tail方式建立聚合度为20的PI分子链。采用Amorphous cell模块构建PI分子链的无定型聚合物模型, 在周期性晶胞单元内放入1条结构优化后的PI分子链, 密度为 $1.3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 共输出5帧结构; 将输出的分子链模型进行结构优化, 选取能量最低的分子链构型测量其末端距^[4]。根据公式(1)计算Kuhn链段长度 b , 来表征聚酰亚胺分子链的柔顺性^[5]:

$$b = \langle h^2 \rangle / nl_0 \quad (1)$$

式中 $\langle h^2 \rangle$ 为分子链的均方末端距, n 为重复单元数, l_0 为重复单元的长度

2) 聚酰胺酸树脂溶液合成：在250 mL三口玻璃烧瓶上安装机械搅拌器及氮气保护系统, 放入室温水浴中。烧瓶中加入120 mL *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)溶剂, 称取表1中相对应的ODA和PDA粉末, 在搅拌条件下倒入粉末使其溶解形成均相溶液。加冰浴将反应温度降至0 °C附近, 搅拌下往溶液中一次性加入8.2 g (28 mmol) s-BPDA粉末, 待BPDA完全溶解后, 加入20 mL DMAc溶剂, 继续搅拌2–3 h, 再分批加入0.6 g (2 mmol)的BPDA, 得到粘稠的聚酰胺酸树脂溶液。

表1 制备三种聚酰胺酸树脂溶液所需ODA和PDA的量

聚酰胺酸 树脂	ODA		PDA	
	质量/g	摩尔数/mmol	质量/g	摩尔数/mmol
PI-0	6.0	30.0	0.0	0.0
PI-5	3.0	15.0	1.6	15.0
PI-10	0.0	0.0	3.2	30.0

3) 聚酰胺酸薄膜制备及热亚胺化: 如图3所示, 取洁净平整的玻璃板置于铸刀涂膜机上, 固定螺杆至250 μm 膜厚尺寸, 将聚酰胺酸树脂溶液均匀涂覆在玻璃板上。涂覆液体胶膜的玻璃板放入程序控温烘箱, 按照以下程序升温加热: 从室温开始以5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至115 $^{\circ}\text{C}$ 停留15 min, 140 $^{\circ}\text{C}$ 停留15 min, 200 $^{\circ}\text{C}$ 停留3 min, 380 $^{\circ}\text{C}$ 停留90 min。聚酰胺酸树脂胶膜通过亚胺化反应转化为聚酰亚胺薄膜。待温度降至室温后, 将玻璃板浸入热水中, 薄膜从玻璃板表面脱离, 得到平整的聚酰亚胺薄膜。

图3 热亚胺化制备聚酰亚胺薄膜

(a) 采用流延法涂好的PAA薄膜; (b) 前烘出去PAA薄膜中的溶剂; (c) 放入高温烘箱进行热亚胺化, 将PAA薄膜转化为PI薄膜;
(d) 利用热水将PI薄膜与玻璃基板脱离; (e) PI薄膜成品

4) 聚酰亚胺薄膜的表征和性能测试: ① 薄膜的分子结构表征。采用傅里叶衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)进行测试表征, 扫描范围4000–650 cm^{-1} , 扫描次数32次, 分辨率为4 cm^{-1} 。② 玻璃化转变温度(T_g)测定。聚酰亚胺薄膜裁剪成合适尺寸的样品, 采用Q800动态热机械分析仪测试, 氮气氛围, 测量模式选择tension film模式, 升温速率20 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 升温范围50–500 $^{\circ}\text{C}$ 。绘制温度–储能模量曲线, 根据曲线确定样品的玻璃化转变温度。③ 力学性能测试。聚酰亚胺薄膜裁剪成合适尺寸的样品, 采用CMT1104万能试验机测试, 牵伸速率5.0 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ 。绘制应力–应变曲线, 由曲线得样品拉伸强度、断裂强度和断裂伸长率。

3 实验结果与讨论

3.1 分子结构与组分对分子链刚性的影响

Kuhn链段长度 b 是定量描述分子链柔顺性的参数之一, 它是分子链末端距与链总长度的比例关系, b 越小则链越柔顺, 可以表征不同高分子链的刚性程度。如图4(a)所示, 采用MS软件构建的三种重复单元和三种PI分子链构型, 通过这些分子模型, 可量得重复单元长度 l_0 和分子链末端距 h , 其中PI-5的重复单元长度为PI-0和PI-10重复单元长度的平均值。根据公式(1)计算所得Kuhn链段长度 b (图4(b)), 可见PI分子链的刚性随二胺PDA含量的增加明显增强(图4(c))。

图4 (a) 三种PI的重复单元结构和分子链构型; (b) 三种PI重复单元长度 l_0 , 分子链末端距 h 和Kuhn链段长度 b 的分子模拟数值; (c) 三种PI的刚性程度与PDA含量的关系图

1 $\text{\AA} = 0.1 \text{ nm}$

3.2 PI薄膜的结构表征

图5比较了三种PI薄膜的红外光谱。位于 1780 cm^{-1} 和 1720 cm^{-1} 的吸收峰分别对应于酰亚胺五元环中羰基的不对称和对称伸缩振动吸收峰; 酰亚胺C—N键的伸缩振动吸收峰位于 1380 cm^{-1} 处, 酰亚胺环的弯曲振动吸收峰则位于 720 cm^{-1} 处, 以上特征峰表明实验成功制备了聚酰亚胺^[6]。而在 $3500\text{--}3100 \text{ cm}^{-1}$ 区间内未观察到明显的羧基、酰胺或者氨基的N—H吸收峰, 则说明聚酰胺酸已经全部转化为聚酰亚胺, 亚胺化程度非常高^[7]。

3.3 PI薄膜的拉伸行为和力学讨论

图6(a)比较了三种PI薄膜的拉伸行为, 其中PI-0表现为韧性断裂, PI-10表现为脆性断裂, 而PI-5分子链中刚性二胺PDA和柔性二胺ODA各占一半, 两者协同作用, 实现了薄膜的断裂机理由脆性向韧性的转变^[8]。从三种PI的力学性能参数: 拉伸强度(图6(b))、弹性模量(图6(c))和断裂伸长率(图6(d))看出, 随着PDA含量增加, 薄膜的拉伸强度和拉伸模量随之加大, 而断裂伸长率随之降低。由此确定三种PI的刚性顺序为: $\text{PI-0} < \text{PI-5} < \text{PI-10}$, 与分子模拟所得结论一致, 可见分子模拟能够为聚合物的刚性预测提供合理依据。

图5 (a) PAA转变成PI的化学反应示意图; (b) 三种PI薄膜的FT-IR谱图; (c) 红外峰的归属

图6 (a) 三种聚酰亚胺薄膜的应力(σ)–应变(ϵ)曲线; (b) PDA含量对拉伸强度(R_m)的影响; (c) PDA含量对弹性模量(E)的影响; (d) PDA含量对断裂伸长率(e)的影响

电子版为彩图

3.4 刚性对PI薄膜热性能影响的讨论

高分子材料在玻璃化转变(又称主转变或 α 转变)过程中, 机械性能(储能模量 E_s 等)发生急剧变化, 通常采用动态热机械分析仪(DMA)进行测量。DMA可以测定储能模量(E_s)–温度(T)及力学内耗 Tan Delta ($\tan \delta$)–温度两种变化曲线, 对应的玻璃化转变温度(T_g)读法不同, 前者为储能模量曲线的台阶式下降曲线部分的起始点温度, 后者为 $\tan \delta$ 曲线的峰值温度, 本实验采用第二种读法。由图7看出, 随着PI分子链刚性的增强, 即PDA用量增加, PI的玻璃化转变温度随之升高, 与不含PDA的PI-0

相比, **PI-5** (50% PDA)的 T_g 提高了16.5 °C, 而**PI-10**的 T_g 值达到了412 °C。显然, 随着主链结构刚性增加, 样品分子链堆砌更加紧密, 有效限制了分子链的内旋转, 提高了树脂的玻璃化转变温度^[9]。

图7 (a) 三种PI的分子结构; (b) 三种PI薄膜的DMA曲线

电子版为彩图

4 思考题

- (1) 高分子材料中常见的缩聚产物有哪些? 举例说明与聚酰亚胺的差别?
- (2) 聚酰胺酸的亚胺化方法有几种? 讨论各自的优缺点。
- (3) 定量描述分子链刚性的参数有哪些?
- (4) 测量高分子材料玻璃化转变温度的方法有哪些? 讨论这些方法的适用范围。

5 结语

“聚酰亚胺薄膜的制备与性能测试”由与我国经济建设发展密切相关的材料化学前沿领域选取素材, 采用“刚柔相济”材料设计理念, 通过改变单体结构合成了3种不同的聚酰亚胺薄膜材料, 探讨了材料结构和组成与其分子链刚性的关系, 以及分子链刚性对材料力学和热学性能的影响。作为一个综合性实验项目, 其内容涉及聚酰亚胺分子设计、计算机模拟、化学合成、薄膜加工、性能表征及图谱分析等诸多知识点。与其他高分子化学教学实验相比, 该实验在以下2个方面形成特色: 1) 通过演绎材料的分子结构与宏观性能的关系, 引导学生建立起“现代材料设计理念”及用化学方法解决材料学难题的科研意识; 2) 结合新材料开发的社会价值和科学意义, 以及我国新材料行业存在的问题和发展趋势, 开展课堂思政教育, 在培养学生家国情怀和使命责任感上取得良好教学效果。

参 考 文 献

- [1] 杨士勇. 先进聚酰亚胺材料——合成、表征及应用. 北京: 化学化工出版社, 2020.
- [2] 路庆华, 郑凤. 光电功能聚酰亚胺材料及器件. 北京: 科学出版社, 2020.
- [3] Liaw, D.-J.; Wang, K.-L.; Huang, Y.-C.; Lee, K.-R.; Lai, J.-Y.; Ha, C.-S. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37* (7), 907.
- [4] Ma, X.; van Sittert, C. G. C. E.; Zheng, F.; Lu, Q. *J. Phys. Chem. B* **2019**, *123* (40), 8569.
- [5] 何君曼, 张红东, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理. 第3版. 上海: 复旦大学出版社, 2019: 38–40.
- [6] Xia, A.; Guo, H.; Qiu, X.; Ding, M.; Gao, L. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102* (2), 1844.
- [7] Kim, K.; Yoo, T.; Kim, J.; Ha, H.; Han, H. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132* (6), 41412.
- [8] Feng, Y.; Luo, L. B.; Huang, J.; Li, K.; Li, B.; Wang, H.; Liu, X. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133* (28), 43677.
- [9] Liu, J.-J.; Tan, J.-H.; Zeng, Y.; Liu, Y.-W.; Zeng, K.-J.; Liu, Y.-J.; Wu, R.-M.; Chen, H. *Polym. Test.* **2017**, *61*, 83.