

# 无色透明聚酰亚胺薄膜近五年的研究进展

庞 勃, 吴志强, 周会会, 王汝敏, 张秋禹, 陈妍慧\*

(西北工业大学理学院应用化学系, 陕西省高分子科学与技术重点实验室, 超常条件材料物理与化学教育部重点实验室, 西安 710072)

**摘要:**无色透明聚酰亚胺(CPI)薄膜具有优异的柔韧性、耐热性和高透明度, 是最有潜力应用于柔性光电器件的高分子材料。本文综述了 CPI 的聚合方法、种类, 对比了全芳香型 CPI、半芳香型 CPI 及全脂肪族/脂环族型 CPI 的优缺点, 重点介绍了半芳香型 CPI 的研究进展, 并对 CPI 在柔性显示屏的盖板、柔性显示器件的基板以及薄膜太阳能电池组件等方面的先进应用进行了概述。

**关键词:**无色; 透明; 聚酰亚胺; 柔性基底; 光学显示

## 引言

近年来, 无色透明聚合物薄膜材料由于具有透明、柔韧、质轻等优点, 是柔性电子器件封装用优选薄膜材料。聚酰亚胺(PI)薄膜具有优异的耐热稳定性(玻璃化转变温度( $T_g$ )可达到 400℃ 以上), 可满足光电器件加工过程中电极薄膜沉积和退火处理时的耐高温要求, 故而开发无色透明聚酰亚胺(CPI)材料成为科研界和产业界的热点方向。传统的 PI 一般为全芳香型(即由芳香族二酐与二胺合成), 由于其主链上有共轭芳环结构的存在, 使得在给电子二胺和吸电子二酐之间容易形成分子内和分子间电荷转移络合物(CTC), 从而导致全芳香型 PI 在可见光区域的透光率较差, 并且呈现特征黄色<sup>[1,2]</sup>, 例如, 15 $\mu\text{m}$  厚的 Upilex-S 膜, 黄度指数  $YI = 46.0$ , 严重限制了其在柔性光电器件以及薄膜太阳能电池组件中的应用<sup>[3~9]</sup>。

为降低 PI 的黄度, 提高其透明性, 研究者在设计 PI 分子主链时常用的方法是, 在骨架中, 引入不对称结构或非共面结构<sup>[10]</sup>、引入大取代基团<sup>[11~16]</sup>、引入含氟基团<sup>[17~22]</sup> 以及引入脂肪族/脂环族二胺或二酐结构<sup>[23~35]</sup>。其中, 前三者主要是对芳香型单体进行各种改造, 然后再引入 PI 主链, 制备出来的多是全芳香型 PI; 最后一种则是将脂肪/脂环结构引入 PI 主链, 制备出来的多是半芳香型 PI 或全脂肪型/脂环型 PI。

近年来, 研究者们在不同类型 PI 的合成、特性及应用研究等方面开展了大量工作。表 1 列出了可检索到的近十年国外有关 PI 的综述文章供大家参考。

## 1 CPI 的聚合方法

通常, PI 由二酐和二胺单体缩聚而来。该反应一般使用纯化后的高沸点极性溶剂, 如二甲基亚砜(DMSO)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、 $\gamma$ -丁内酯(GBL)和间甲酚。为了使 PI 膜获得最佳的光学透明度, 需使用高度纯化的单体, 且在合成时必须小心操作, 避免引入杂质影响聚合。CPI 合成时只是与传统 PI 使用的单体不同, 因此, CPI 的聚合方法仍可沿用传统 PI 聚合时的两步缩聚法和一步缩聚法。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.10.017

收稿: 2019-07-03; 修回: 2019-08-06;

基金项目: 国家自然科学基金(21676217, 51503170);

作者简介: 庞勃, 本科学历, Tel: 15510842047, E-mail: pangbo19950505@qq.com;

\* 通讯联系人: 陈妍慧, 教授, 主要从事高分子加工中的化学与物理问题。E-mail: yanhuichen@nwpu.edu.cn.

表 1 近十年来关于 PI 的综述

Table 1 Summary of PI in the past decade

作者	年份	主要内容	参考文献
Ding	2007	由异构二胺和二酐合成的手性 PI	[36]
Ha et al.	2007	脂肪族 PI 的合成与应用	[37]
Liaw et al.	2012	先进 PI 材料的合成、性质及应用	[38]
Liu et al.	2015	光学透明 PI 薄膜的最新研究和进展	[39]
Yi et al.	2016	近 20 年来具有侧基结构的 PI 合成	[40]
Tapaswi et al.	2019	关于溶液可加工 CPI 的设计与合成	[41]
Zhuang et al.	2019	链骨架中脂肪族/脂环族链段对 PI 形态和性质的影响	[42]

### 1.1 两步缩聚法

两步缩聚法是最常用的 PI 合成方法,具体过程如图 1 所示。二酐和二胺单体首先在极性溶剂中聚合,得到聚酰胺酸(PAA)溶液<sup>[43,44]</sup>;然后通过热亚胺化或化学亚胺化,将 PAA 酰亚胺化为相应的 PI。常规的热亚胺化是将具有粘性的 PAA 溶液倾倒在玻璃板上,经涂布后,在程序固化条件下,从室温逐步加热至 300℃ 进行酰亚胺化。此方法制得的 PI 膜通常不溶于有机溶剂。化学亚胺化仅适用于高度可溶的 PI 体系。该方法通常是将过量的脱水剂(Ac<sub>2</sub>O/吡啶)缓慢地加入到 PAA 溶液中,并在室温下搅拌 12~24h,然后向已经反应完全的 PI 溶液中加入过量的不良溶剂(例如甲醇)进行沉淀,经过滤、洗涤、干燥后,得到纤维状的 PI 粉末。制备的 PI 粉末通常可溶于常见的有机溶剂,并且可在室温下形成稳定的 PI 溶液。溶液中 PI 固含量较高,可使随后的涂布过程更容易进行。与常规的热亚胺化相比,化学亚胺化制得的 PI 膜具有更高的光学透明度,并且可在比热亚胺化过程(≥300~350℃)低得多的温度(≤250℃)下进行涂布和干燥。但是,热亚胺化制得的 PI 膜具有更好的热机械稳定性。

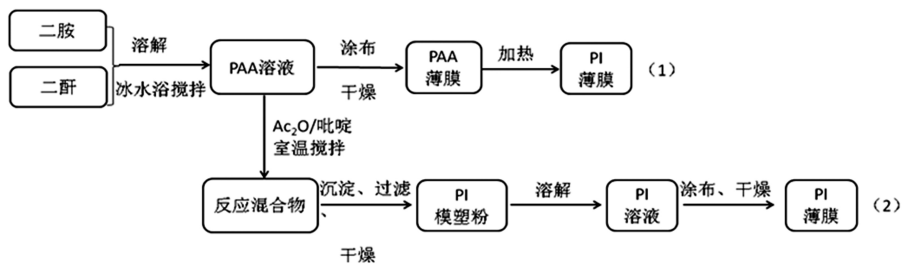


图 1 制备 CPI 薄膜的两步缩聚法

(1)热亚胺化;(2)化学亚胺化

Figure 1 Two-step polycondensation method for the preparation of CPI film

(1)Thermal imidization;(2)chemical imidization

### 1.2 一步缩聚法

一步缩聚法(如图 2 所示)适用于反应活性较低的(特别是氟化的)单体。在一步缩聚法中,二酐和二胺单体的混合物在溶剂或溶剂混合物中加热,同时进行缩聚和酰亚胺化,以防止或抑制脂肪族/脂环族二胺(如, *p*-CHDA)在缩聚过程中形成不溶解性盐。该方法选用高沸点的有机溶剂(DMAc 或间甲酚),并在 180℃ 催化剂异喹啉存在的条件下制备可溶性 PI<sup>[45,46]</sup>。与热亚胺化的两步法相比,该法可在相对低的温度下生成 PI,更适于制备无色、可溶的透明 PI 膜。

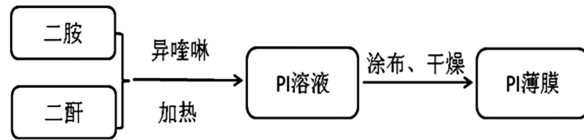


图 2 一步缩聚法

Figure 2 One-step polycondensation

## 2 CPI 的种类

根据主链的组成不同,PI 可分为全芳香型 PI 和非芳香型 PI。全芳香型 PI 由芳香族二酐和二胺缩聚得到。非芳香型 PI 又可分为半芳香型 PI 和全脂肪型/脂环型 PI。半芳香型 PI 由芳香族二酐(或二胺)与脂肪族/脂环族二胺(或二酐)缩聚而来。全脂肪型/脂环型 PI 则由脂肪族/脂环族二酐和二胺缩聚得到。

### 2.1 全芳香型 CPI

目前,商业化的全芳香型 PI 薄膜有美国杜邦公司生产的均苯四甲酸二酐-4,4'-二氨基二苯醚(PMDA-ODA)(Kapton®)型薄膜,日本 Ube 公司生产的 3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐-苯二胺(BPDA-PDA)(Upilex-S®)、BPDA-ODA(Upilex-R®)型薄膜等。全芳香型 PI 薄膜具有优异的电、热和机械性能,但其加工性差、介电常数高并呈棕黄色的缺点阻碍了它们在光电领域的应用。裴响琳<sup>[47]</sup>用 2-叔丁基苯胺分别与 4-叔丁基苯甲醛和 1-萘甲醛反应,得到两种新型二胺单体(3,3'-二叔丁基-4,4'-二氨基苯基-4''-叔丁基甲苯和 3,3'-二叔丁基-4,4'-二氨基苯基-4''-萘基甲烷),然后分别与 4,4'-联苯醚二酐(ODPA)、BPDA、3,3',4,4'-二苯酮四甲酸二酐(BTDA)、PMDA 和六氟二酐(6FDA)五种芳香二酐反应,得到含大侧基异丙基及大吊环结构的非共平面 PI。该系列 PI 具有较低的截止波长(302~356nm)和优异的光学透明性(80%光学透过率的波长范围是 373~461nm), $T_g$  在 298~350℃之间,热分解起始温度( $T_d$ )范围为 475~488℃。Mi 等<sup>[48]</sup>合成了一种含有 1,4:3,6-二脱水-D-甘露醇单元的 2,5-双(3,4-二羧基苯氧基)-1,4:3,6-二脱水甘露醇二酐的新型二酐(IMDA),IMDA 分别与 ODA、*p*-PDA、4,4'-二氨基二苯甲酮(4,4'-DABP)、6FDA 反应,制得的系列全芳香型 PI 薄膜在  $N_2$  氛围下均具有较高的热稳定性,热分解质量分数为 5%(wt)时的温度( $T_{d5}$ )均在 440℃以上;除 4,4'-DABP/IMDA 在 450nm 处的透光率低于 73%外,其余的 PI 均表现出较高的光学透过率(在 450nm 处高于 80%)。张艺等<sup>[49]</sup>采用具有间三联苯结构的芳香二胺与 6FDA 等为原料,制备的 PI 薄膜具有良好的溶解性和光学透过性以及较高的热稳定性。薄膜截止波长在 315~330nm 之间,450nm 处透光率在 80%以上, $T_g$  在 280~310℃。结果表明,间三联苯结构及芳香基团的存在会增大聚合物的自由体积,降低聚合物分子链的堆砌,减弱分子链间的相互作用,从而可有效阻断电子传递,提高 PI 的透明性和溶解性。鲁云华等<sup>[50]</sup>将制得的 3,3-双[(4-氨基苯氧基)苯基]酚酞和 3,3-双[(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯基]酚酞分别与 PMDA、ODPA 及 6FDA 反应,制备出 6 种含酚酞基团的全芳香型 PI。结果发现,含 ODPA 的 PI 薄膜在 450nm 处表现出更高的光学透过率(>82%)和更高的热稳定性( $T_{d5}$  均高于 490℃)。Lee 等<sup>[51]</sup>使用不同含量的二胺单体双[4-(3-氨基苯氧基)苯基]砒(mBAPS)、双(3-氨基苯氧基)砒(APS)、2,2'-双(三氟甲基)联苯胺(TFDB)和 2,2'-双(4-氨基苯氧基)六氟丙烷(6FPD)分别与 6FDA 反应制得系列 CPI 薄膜。该系列 CPI 表现出较高的热稳定性( $T_{d5}$  均高于 500℃),从紫外到可见光区域都具有较高的光学透过率(在 500nm 处均大于 84%)。

综上所述,要实现全芳香型 CPI 的无色透明,主要是通过在主链上引入氟原子或者含氟基团、大侧基、非对称结构等。大侧基(苯环)的引入会显著增大分子链间距离,从而阻碍分子间电荷转移络合物的形成;非对称结构的引入使分子间的堆叠密度降低,电荷转移减少,从而减少电子转移络合物的产生;氟原子的引入可降低二胺的给电子性,提升 PI 在紫外可见光区域的透过性,降低了 PI 的介电常数和介电

损耗。含大体积侧基及非对称结构单体的制备过程繁琐,成本高且产率较低;氟元素的引入会带来薄膜力学性能降低、热稳定性下降、粘结性变差等问题。上述因素都限制了全芳香型 PI 的产业化推广。

## 2.2 全脂肪族/脂环族型 CPI

全脂肪族/脂环族型 CPI 由于具有相对较低的分子堆积密度和极化率,不含共轭芳环结构,使得分子内/分子间电荷转移作用受到抑制,因此在极性有机溶剂中具有良好的溶解性,并且薄膜材料表现出低的介电常数和高的光学透明度。Hasegawa 等<sup>[52]</sup>选用脂环族的环丁烷四羧酸二酐(CBDA)、1,3-二甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐(DM-CBDA)、1,2,3,4-四甲基-1,2,3,4-环丁烷四羧酸二酐(TM-CBDA)和 H-PMDA 分别与反式-1,4-环己烷二胺(*t*-CHDA)、4,4'-二氨基二环己基甲烷(MBCHA)以及 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷(M-MBCHA)合成系列全脂肪型 PI。结果发现,含 MBCHA 及 M-MBCHA 的 PI 表现出从紫外到可见光区域较高的光学透过率(在 400nm 处大于 80%),但热稳定性较差( $T_{d5}$  范围为 400~453℃)。Hu 等<sup>[53]</sup>制备了常规顺式-二环己基-3,3',4,4'-四羧酸二酐(4,4'-HBPDA)及其两种异构体二环己基-2,3',3,4'-四羧酸二酐(3,4'-HBPDA)和二环己基-2,2',3,3'-四羧酸二酐(3,3'-HBPDA),然后将它们分别与商业化的脂肪二胺 *t*-CHDA 和 MBCHA 反应,成功合成了系列全脂肪型 PI。结果表明,由异构 HBPDA 得到的 PI 薄膜在紫外到可见光区域均具有较高的光学透过率(在 400nm 处大于 80%)。此外,3,3'-HBPDA/*t*-CHDA 具有更高的  $T_g$  (301℃)和更高的热稳定性( $T_{d5}$  为 428℃)。Hu 等<sup>[54]</sup>通过 1,4,5,8-萘四甲酸四甲酯的氢化制备了新型脂环族二酐:2*R*,5*R*,7*S*,10*S*-萘烷四羧酸二酐(HNTDA),然后将 HNTDA、H-PMDA 分别与 MBCHA 合成全脂肪型 PI。结果发现,由 H-PMDA 得到的 PI 表现出更高的光学透过率(在 400nm 处为 86%),但热稳定性较差( $T_{d5}$  为 446℃)。Tapaswi 等<sup>[55]</sup>利用新型脂肪族二酐单体 2,2'-(1,4-哌嗪二基)-二琥珀酸酐(PDA)与脂环族二胺单体反应,成功合成了系列全脂肪型 PI 薄膜。该 PI 薄膜几乎是无色的。

全脂肪族/脂环族型 PI 在 PAA 形成的初级阶段会有不溶性盐的生成,从而终止聚合,导致低分子量产物的形成,PI 薄膜较脆且热机械稳定性较差。即使在合成阶段避免了盐的生成制备出了较为完整的 PI 薄膜,但由于全脂肪族/脂环族型 CPI 分子链本身的耐温性、刚性与全芳香型 CPI 相差甚远,全脂肪族/脂环族型 CPI 的综合性能大打折扣,实用性较差。

## 2.3 半芳香型 CPI

选用脂肪族/脂环族二胺(或脂肪族/脂环族四羧酸二酐(优选))和芳香族四羧酸二酐(或芳香族二胺)反应,是合成 CPI 最有效的方法<sup>[56,57]</sup>。与全芳香型 CPI 相比,半芳香型 CPI 具有更高的光学透明度和低的介电常数,这主要源于它们相对低的分子密度、低的极性和低的分子间或分子内电荷转移相互作用发生的概率。与全脂肪族/脂环族型 CPI 相比,半芳香型 CPI 具有更高的力学性能和热机械稳定性<sup>[58~60]</sup>。因此,半芳香型 CPI 更能胜任柔性光电器件的要求。


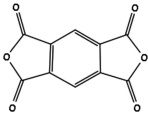

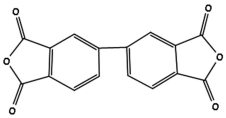
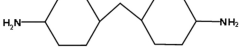
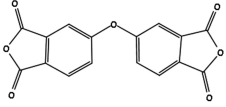
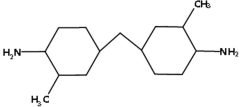
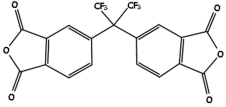
当使用脂肪族/脂环族二胺,特别是刚性脂环族二胺 *t*-CHDA,与芳香族二酐进行反应时,在最初的 PAA 阶段易形成不溶性盐<sup>[56,57]</sup>,出现严重的溶解性问题,并且盐的形成会终止聚合或造成较低的聚合度,从而生成低分子量的 PI,制得的 PI 薄膜往往比较脆<sup>[61,62]</sup>。因此,由脂肪族/脂环族二胺与芳香族二酐聚合而来的 CPI 材料的产业化受到较大的阻碍。表 2 列出了合成该类 CPI 常用的一些脂肪族/脂环族二胺与芳香族二酐单体。

李兰<sup>[63]</sup>以基于 CHDA 的双氟代酰亚胺单体为原料,通过芳香亲核取代分别与酚酞、甲基酚酞反应制备了一系列 CPI。该系列 CPI 的  $T_g$  在 275~312℃之间,且随着脂环中 *t*-CHDA 比例的增加而提高,具有较好的热稳定性和溶解性。CPI 薄膜的截止波长范围在 350~355nm,具有较高的可见光透过率,在 400nm 处的透光率大部分都超过 80%。李兰<sup>[63]</sup>还以基于 CHDA 的双羟基酰亚胺单体为原料,与二氟二苯砜反应制备了系列 CPI。测试结果表明,该系列 CPI 的  $T_g$  在 259~295℃之间,具有较好的热稳定性。CPI 薄膜的截止波长范围在 347~349nm,具有较高的可见光透过率,在 450nm 处的透光率均超过 80%。Kanosue 等<sup>[64]</sup>用 BPDA 为原料合成了一种新型芳香二酐(2,2'-二溴-4,4',5,5'-联苯四羧酸二酐),并利

用 Oishi 等报道的原位甲硅烷基化方法,使其与具有椅式构象的脂环族二胺 MBCHA 反应,制得完全无色透明的 PI 薄膜。

表 2 常见的脂肪族/脂环族二胺和芳香族二酐

Table 2 Common aliphatic/alicyclic diamines and aromatic dianhydrides

脂肪二胺		芳香二酐	
简称	化学结构式	简称	化学结构式
1,4-CHDA		PMDA	
1,2-CHDA		BPDA	
MBCA		ODPA	
M-MBCA		6FDA	

脂肪族/脂环族四羧酸二酐和芳香族二胺的聚合生成无色 PI,并且在 PAA 聚合的初始阶段没有不溶性盐的形成。表 3 列出了合成该类 CPI 常用的一些芳香族二胺和脂肪族/脂环族二酐单体。

Hu 等<sup>[54]</sup>使用 HNTDA 和氢化的 PMDA 分别与 4,4'-ODA、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯(APB)及 4,4'-双(氨基苯氧基)联苯(BAPB)反应,制得的脂环型 PI 薄膜在整个可见光区域表现出高光学透明度,在 400nm 处的光学透过率大于 80%, $T_{d5}$ 都不超过 490℃。Hu 等<sup>[53]</sup>还研究了 3 种 HBPDA 的异构体 4,4'-HBPDA、3,4'-HBPDA、3,3'-HBPDA 与不同种类的芳香二胺合成的系列 PI 的性能。结果发现,由 3,3'-HBPDA 得到的 PI 薄膜透明性更好,截止波长低至 246nm,透光率最高能达到 87%(400nm 处)。鲁云华等<sup>[50]</sup>用 CBDA 与 3,3-双[(4-氨基苯氧基)苯基]酚酐和 3,3-双[(4-氨基-2-三氟甲基苯氧基)苯基]酚酐反应,制备出的 PI 薄膜具有较好的溶解性,截止波长低至 302nm,在 450nm 处的光学透过率最高仅为 74.9%,不过  $T_{d5}$ 都不超过 450℃。Zhai 等<sup>[65]</sup>使用氢化的 PMDA 和 ODA 反应,制备出的透明 PI 薄膜在 400nm 处的光学透过率为 84%,截止波长低至 293nm, $T_{d5}$ 为 442℃。Hasegawa<sup>[66,67]</sup>研究了 3 种氢化均苯四酸二酐(顺式 H-PMDA,反式 H<sup>-</sup>PMDA 与介于两者之间的 H<sup>l</sup>-PMDA)与不同种类的芳香二胺反应合成的系列 PI 的性能。结果表明,由反式二酐得到的 PI 薄膜透明性更好,截止波长低至 244nm,透过率最高能达到 93%(400nm 处),也有较好的溶解性,但  $T_g$ 基本上在 300℃ 以下。

半芳香型 CPI 结合了全芳香型 CPI 和全脂肪/脂环型 CPI 的性能优势,具有高透明性、低介电、溶解性好、易加工等特点,成为最具有商业潜力的光学透明 PI 薄膜材料。

### 3 CPI 薄膜的先进应用

据 IHS 预测,到 2022 年,柔性显示屏幕的市场规模将由 2016 年的 37 亿美元增至 155 亿美元,增长率将超过 300%,并且到 2020 年,柔性屏幕的营收将占到显示屏市场总营收的 13%。与此同时,到 2020 年,柔性衬底的市场空间也将达到 5 亿美元,其中超过 95% 的市场将由塑料衬底所占据。无色透明 CPI 薄膜是近年来应对柔性光电显示器件大量需求而蓬勃发展起来的,主要应用于柔性显示屏的盖板、柔性

显示器件的基板以及薄膜太阳能电池的组件中。

表 3 常见的芳香族二胺和脂肪族/脂环族二酐单体

Table 3 Common aromatic diamines and aliphatic/alicyclic dianhydride monomers

芳香二胺		脂肪二酐	
简称	化学结构式	简称	化学结构式
BZD		CBDA	
<i>p</i> -PDA		CPDA	
<i>m</i> -PDA		H-PMDA	
4,4'-ODA		BTA	
4,4'-DABP		BHDA	
4,4'-DDS		H-BTA	

### 3.1 柔性显示屏的盖板

未来将迎来智能手机形态和交互的全新变革期，例如，可折叠手机的上市、首批 5G 产品的上市。可折叠手机最大的特点在于柔性折叠。满足折叠显示屏要求的盖板必须同时具备可反复弯折、透明、超薄及足够的硬度等特点，其主要作用是保护显示屏。当前所用的手机盖板材质大多为玻璃，不具有可反复弯折的特点。CPI 由于良好的柔韧性、较高的透光率及很强的抗摔性被认为最有潜力用于折叠智能手机的盖板材料。因此，CPI 引起显示屏市场的高度关注。目前，PI 薄膜制造厂家 KOLON Industries 及 SKC 也正在大力开发 CPI。

### 3.2 柔性显示器件的基板

柔性显示器件按照构造可以分为柔性基板、显示介质以及薄膜封装 3 个组成部分，其中柔性基板作为整个柔性器件的重要组成部分，不仅对于器件的显示品质有着重要的影响，而且会直接关系到器件的使用寿命。CPI 基板材料以其优良的耐高温特性、良好的力学性能以及优良的耐化学稳定性而备受关注。图 3 给出了柔性有源矩阵有机发光器件 (AMOLED) 的结构组成。在 CPI 薄膜表面进行显示介质、水氧屏蔽层以及封装层的装配，得到以 CPI 薄膜为柔性基板的显示器件。该器件具有较高的分辨率，可提高图像的显示品质。台湾工研院 (ITRI) 近年来在柔性 AMOLED 器件及其基板的设计与制造方面取得了重要的进展。ITRI 的研究人员<sup>[68]</sup>使用高透明 CPI 薄膜作为基板材料，在柔性基板上成功制作了 4.1 英寸薄膜晶体管液晶显示器 (TFT-LCD)，制成柔性 AMOLED 器件。该器件采用 TFT 作为背板，PI

基板的  $T_g$  约为  $350^\circ\text{C}$ , 透光率超过 90%, 因此保证了器件的装配。2012 年, 东芝公司报道了 11.7 英寸柔性 AMOLED 器件。该器件采用非晶钢镓锌氧(a-IGZO)TFT 驱动, 采用 CPI 薄膜作为基板, 分辨率达到 94ppi。因此, CPI 基板在柔性显示领域中也具有发展潜力<sup>[69]</sup>。

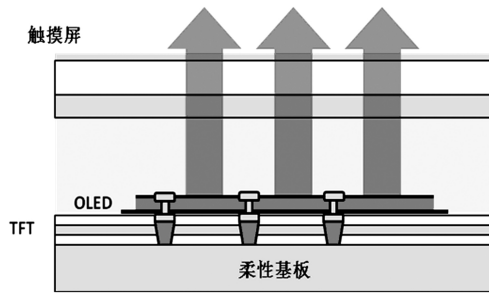


图 3 柔性 AMOLED 器件结构图

Figure 3 The schematic diagram of flexible AMOLED device

### 3.3 薄膜太阳能电池

相对于晶硅太阳能电池, 柔性薄膜太阳能电池具有轻质、可弯、透明等特点, 在建筑一体化和移动便携应用领域独具市场前景。以具有高透光率的 CPI 作为衬底材料来制备太阳能电池及组件, 封装后的薄膜电池表现出良好的透光性能, 提高了薄膜太阳能电池的光电转换效率<sup>[70]</sup>。

## 4 结语

随着柔性显示屏的盖板、柔性显示器件的基板以及薄膜太阳能电池等的快速发展, CPI 薄膜的需求日益迫切。半芳香型 PI 因其良好的透明度成为光电显示器件应用的理想选择。目前, 表面硬度和柔性的平衡是柔性 CPI 显示屏发展需要突破的关键。对于柔性基板, CPI 材料在耐热性及高温尺寸稳定性方面仍需要提高。因此, 获得综合性能更为优异的 CPI 薄膜, 一直以来都是科研界与产业界所面临的挑战。未来, 仍需要从分子结构设计入手来提升 CPI 薄膜的综合性能, 同时更应关注如何通过改进薄膜成型工艺、薄膜加工工艺(主要是拉伸工艺)来进一步提升 CPI 薄膜的综合性能。

## 参考文献:

- [1] Takizawa K, Wakita J, Kakiage M, et al. *Macromolecules*, 2010, 43(5): 2115~2117.
- [2] Wakita J, Ando S. *J Phys Chem B*, 2009, 113(26): 8835~8846.
- [3] Liu J M, Lee T M, Wen C H, et al. *J Soc Inf Disp*, 2012, 19(1): 63~69.
- [4] Choi M, Hwang J, Kim C, et al. *J Polym Sci Pol Chem*, 2010, 48(8): 1806~1814.
- [5] Takizawa K, Wakita J, Azami S, et al. *Sensor Actuat B-Chem*, 2011, 44(2): 106~111.
- [6] Yang C P, Su Y Y. *Polymer*, 2005, 46(15): 5797~5807.
- [7] Abadie, Marc J M. *Polyimides and other high-temperature polymers*. New York: Elsevier, 1991, 265~326.
- [8] Critchley J P, Knight G J, Wright W W. *Phosphorus-Containing Polymers-The Phosphazenes*. New York: Springer US, 1983, 403~470.
- [9] Sun N, Meng S, Zhou Z, et al. *Rsc Adv*, 2016, 6(70): 66288~66296.
- [10] Liaw D J, Chang F C, Leung M K, et al. *Macromolecules*, 2005, 38(9): 4024~4029.
- [11] Tapaswi P K, Choi M C, Jeong K M, et al. *Macromolecules*, 2015, 48(11): 3462~3474.
- [12] Hu Z, Wang M, Li S, et al. *Polymer*, 2005, 46(14): 5278~5283.
- [13] Harris F W, Lin S H, Li F, et al. *Polymer*, 1996, 37(22): 5049~5057.
- [14] Dhara M G, Banerjee S. *Prog Polym Sci*, 2010, 35(8): 1022~1077.
- [15] Liaw D J, Chang F C, Leung M K, et al. *Macromolecules*, 2005, 38(9): 4024~4029.
- [16] Wang D H, Riley J K, Fillery S P, et al. *J Polym Sci Pol Chem*, 2013, 51(23): 4998~5011.
- [17] Yeo H, Goh M, Ku B, et al. *Polymer*, 2015, 76: 280~286.

- [18] Kim S D, Kim S Y, Chung I S. *J Polym Sci Pol Chem*, 2013, 51(20): 4413~4422.
- [19] Kim S D, Lee S, Heo J, et al. *Polymer*, 2013, 54(21): 5648~5654.
- [20] Reuter R, Franke H, Feger C. *Appl Optics*, 1988, 27(21): 4565~4571.
- [21] Ando S, Matsuura T, Sasaki S. *Macromolecules*, 1992, 25(21): 5858~5860.
- [22] Matsuura T, Ando S, Sasaki S, et al. *Macromolecules*, 1994, 27(22): 6665~6670.
- [23] Fang X, Yang Z, Zhang S, et al. *Polymer*, 2004, 45(8): 2539~2549.
- [24] Kumar S V, Yu H C, Choi J, et al. *J Polym Res*, 2011, 18(5): 1111~1117.
- [25] Tapaswi P K, Choi M C, Jung Y S, et al. *J Polym Sci Pol Chem*, 2014, 52(16): 2316~2328.
- [26] Matsumoto T. *Macromolecules*, 1999, 32(15): 4933~4939.
- [27] Li Q, Horie K, Yokota R. *Polym J*, 1998, 30(10): 805~812.
- [28] Volksen W, Cha H J, Sanchez M I, et al. *React Funct Polym*, 1996, 30(1/3): 61~69.
- [29] Hasegawa M, Fujii M, Ishii J, et al. *Polymer*, 2014, 55(18): 4693~4708.
- [30] Uchida A, Hasegawa M, Takezawa E, et al. *Acta Crystallogr E*, 2012, 68(3): o579-o579.
- [31] Hasegawa M, Hirano D, Fujii M, et al. *J Polym Sci Pol Chem*, 2013, 51(3): 575~592.
- [32] Hasegawa M, Horiuchi M, Kumakura K, et al. *Polym Int*, 2014, 63(3): 486~500.
- [33] Mathews A S, Kim I, Ha C S. *Macromol Res*, 2007, 15(2): 114~128.
- [34] Matsumoto T, Kurosaki T. *Macromolecules*, 1997, 30(4): 993~1000.
- [35] Fang X, Yang Z, Zhang S, et al. *Polymer*, 2004, 45(8): 2539~2549.
- [36] Ding M X. *Prog Polym Sci*, 2007, 32(6): 623~668.
- [37] Mathews A S, Kim I, Ha C S. *Macromol Res*, 2007, 15(2): 114~128.
- [38] Liaw D J, Wang K L, Huang Y C, et al. *Prog Polym Sci*, 2012, 37(7): 907~974.
- [39] Ghosh A, Sen S, Banerjee S, et al. *Cheminform*, 2012, 2(14): 5900~5926.
- [40] Ni H J, Liu J G, Wang Z H, et al. *J Ind Eng Chem*, 2015, 28: 16~27.
- [41] Tapaswi P K, Ha C S. *Macromol Chem Phys*, 2019, 220(3): 1800313.
- [42] Zhuang Y B, Seong J G, Lee Y M. *Prog Polym Sci*, 2019, 92: 35~88.
- [43] Tsujita Y, Tanaka H, Yoshimizu H, et al. *J Appl Polym Sci*, 1994, 54(9): 1297~304.
- [44] Hasegawa M. *Polymers-basel*, 2017, 9(12): 520.
- [45] Guo Y Z, Shen D X, Ni H J, et al. *Prog Org Coat*, 2013, 76(4): 768~777.
- [46] Şek D, Pijet P, Wanic A. *Polymer*, 1992, 33(1): 190~193.
- [47] 裴响林. 可溶性高光学透明性聚酰亚胺的制备与性能研究. 桂林: 桂林理工大学, 2015.
- [48] Mi Z, Liu Z, Yao J, et al. *Polym Degrad Stabil*, 2018, 151: 80~89.
- [49] 张艺, 胡启彬, 许家瑞, 等. 中国, 104017214A. 2014-09-03.
- [50] Lu Y H, Wang W, Xiao G Y, et al. *Acta Polym Sin*, 2016(6): 831~835.
- [51] Lee J, Kim K, Kim G, et al. *Korean J Chem Eng*, 2018, 35(3): 777~783.
- [52] Hasegawa M, Horiuchi M, Kumakura K, et al. *Polym Int*, 2014, 63(3): 486~500.
- [53] Hu X, Mu H, Wang Y, et al. *Polymer*, 2018, 134: 8~19.
- [54] Hu X, Yan J, Wang Y, et al. *Polym Chem*, 2017, 8(39): 6165~6172.
- [55] Tapaswi P K, Choi M C, Jung Y S, et al. *J Polym Sci Pol Chem*, 2014, 52(16): 2316~2328.
- [56] Volksen W, Cha H J, Sanchez M I, et al. *React Funct Polym*, 1996, 30(1/3): 61~69.
- [57] Fang X, Yang Z, Zhang S, et al. *Polymer*, 2004, 45(8): 2539~2549.
- [58] Lee Y J, Choi J G, Song I K, et al. *Polymer*, 2006, 47(5): 1555~1562.
- [59] Watanabe Y, Shibasaki Y, Ando S, et al. *Polym J*, 2005, 37(4): 270~276.
- [60] Chung E Y, Choi S M, Sim H B, et al. *Polym Advan Technol*, 2005, 16(1): 19~23.
- [61] Kusama M, Matsumoto T, Kurosaki T. *Macromolecules*, 1994, 27(5): 1117~1123.
- [62] Hasegawa M, Kasamatsu K, Koseki K. *Eur Polym J*, 2012, 48(3): 483~498.
- [63] 李兰. 芳香亲核取代法合成基于1,4-环己烷二胺的透明聚酰亚胺及其性能研究. 太原: 中北大学, 2016.
- [64] Kanosue K, Hirata S, Vacha M, et al. *Mater Chem Front*, 2019, 3(1): 39~49.
- [65] Zhai L, Yang S Y, Fan L. *Polymer*, 2012, 53(16): 3529~3539.
- [66] Hasegawa M, Kasamatsu K, Koseki K. *Eur Polym J*, 2012, 48(3): 483~498.
- [67] Hasegawa M, Hirano D, Fujii M, et al. *J Polym Sci Pol Chem*, 2013, 51(3): 575~592.

- [68] Huang J J, Chen Y P, Huang Y S, et al. SID Digest, 2009, 40(1): 866~869.
- [69] 刘金刚, 倪洪江, 郭远征. 精细与专用化学品, 2014, 22(9): 1~6.
- [70] 李旺, 朱登华, 刘石勇. 电子元件与材料, 2015, 34(8): 34~37.

## Research Progress on Colorless Transparent Polyimides in the Past Five Years

PANG Bo, WU Zhi-qiang, ZHOU Hui-hui, WANG Ru-min, ZHANG Qiu-yu, CHEN Yan-hui\*  
(*Department of Applied Chemistry, Shaanxi Key Laboratory of Macromolecular Science and Technology, and the Key Laboratory of Hypernormal Materials Physics and Chemistry, Ministry of Education, Xi'an 710072, China*)

**Abstract:** Colorless transparent polyimide (CPI) film is one of the most promising polymer materials for flexible optoelectronic devices, due to its excellent heat resistance and high transparency. In this paper, the polymerization methods and types of CPI are firstly reviewed. The advantages and disadvantages of full-aromatic CPI, semi-aromatic CPI and full-aliphatic/alicyclic CPI are then compared, and the research progress on semi-aromatic CPI is especially highlighted. An overview of CPI's advanced application in the cover of flexible display panels, substrates for flexible display devices, and thin film solar modules is also provided.

**Key words:** Colorless; Transparent; Polyimide; Flexible substrate; Optical display