

高折射率聚酰亚胺研究进展

刘泽涵², 庞 龙², 李 庆², 张淑来², 胡晓熙³, 王 芸³, 石海信³, 徐祖顺^{1,2}, 易昌凤^{1,2*}

(1. 有机化工新材料湖北省协同创新中心, 武汉 430062; 2. 湖北大学材料科学与工程学院, 武汉 430062;

3. 钦州学院广西高校北部湾石油天然气资源有效利用重点实验室, 钦州 535000)

摘要:聚酰亚胺作为一种高性能的功能材料在各个领域应用广泛, 但较低的折射率限制了其在光学领域的应用。为了有效提高聚酰亚胺的折射率, 许多学者研究了多种方法。本文介绍了国内外的研究团队制备高折射率聚酰亚胺的最新研究进展, 总结了提高聚酰亚胺折射率的方法主要分为以下几种: 在聚酰亚胺的主链引入硫原子; 掺杂无机粒子进行杂化改性; 开创新的合成工艺, 通过详细论述上述几种方法的合成路线以及所得产物的性能, 指出了合成高折射率聚酰亚胺的总趋势。

关键词:聚酰亚胺; 高折射率; 合成方法

引言

近年来, 高折射率聚合物在高性能光电材料方面发展迅速, 逐渐成为其必不可少的材料^[1], 尤其在长期光纤栅 LPG 传感器^[2]、高性能 CMOS 传感器^[3]、无机发光二极管^[4]、电荷耦合装置的显微镜头等^[5,6]领域应用广泛。除了提高折射率的基本参数, 其它指数, 如双折射、色散系数、光学透明度, 以及机械加工性和热稳定性等对光学材料性能的影响也非常重要, 因此, 如何实现上述要求, 成为当前最重要的问题。聚酰亚胺作为一种传统的聚合物^[7], 由于其优良的热稳定性和化学稳定性、良好的介电性能和机械性能^[8~11], 成为当今合成光电材料中最有前途的候选材料之一。一般聚酰亚胺的折射率在 1.5~1.6 左右, 低于其它传统聚合物, 这一缺点限制了聚酰亚胺在光学材料方面的发展和应用, 故通过分子结构的设计与合成, 在保持聚酰亚胺耐热性、透明度和力学性能不变的同时^[12], 提高其折射率成为现今各研究团队工作的热点。根据 Lorentz-Lorenz 方程^[13,14], 传统的聚合物折射率的值在 1.3~1.7, 为了提高产品的折射率, 国内外许多研究团队经过大量工作, 发现了一系列有效的方法。

常用的提高聚合物折射率的方法有引入低摩尔体积的基团、引入卤素(氟除外)取代基^[15]、主链引入硫原子、引入金属氧化物或盐和加入无机粒子改性等方法^[16~19]。本文主要介绍近年来几种制备高折射率聚酰亚胺薄膜的方法。

1 主链引入硫原子

在主链引入高折射率的原子是制备高折射率聚酰亚胺的常用方法之一, 因为在主链上引入高折射率的原子可以显著提高产物的折射率, 硫原子由于具有高折射率而且较为容易引入聚酰亚胺的主链^[20], 并且硫元素与氧元素性质相似, 这一特性使得合成的聚酰亚胺在折射率提高的同时, 又保持了传统聚酰亚胺各方面的性质, 故许多研究人员使用此法。目前常引入的含硫基团有硫原子, 环硫茛, 噻蒎等基团。刘

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.02.004

收稿: 2016-04-08; 修回: 2016-11-23;

基金项目: 武汉市科技计划项目项目(2014010303010159), 广西高等学校优秀中青年骨干教师培养工程(GXQG022014064), 广西高等学校优秀人才资助计划;

作者简介: 刘泽涵(1996—), 男, 湖北大学材料科学与工程学院学生, 主要研究领域为聚酰亚胺的合成与改性;

* 通讯联系人: 易昌凤(1964—), 女, 教授, 从事超支化聚合物和树形大分子、功能高分子及微波化学等领域的研究。Tel: 15527559856; Fax: 027-88665610; E-mail: changfengyi@hubu.edu.cn.

You 等^[28]合成了 2,7-双(4-氨基亚苯基磺酰基)噻蒽(APTTT),将其作为二胺与 3SDEA、4,4-二苯醚二酐(ODPA)、4,4-[磺酰基(苯硫)]苯甲酸二酐(pDPSDA)反应合成了三种 PI 薄膜,由于主链含有庞大的磺酰基杂环,削弱了 PI 链之间的相互作用,减少了双折射,此外,硫原子的硫醚结构赋予了薄膜高折射率,经过测试,这些薄膜的折射率均在 1.7106 到 1.7347 之间,而且都显示出较好的耐热性。同时,这三种薄膜在 450nm 的透明度均达到 80% 以上,使 PI 薄膜成为一种性能全面的材料。与之类似,Yeo 等^[29]以 2,5-双(4-氨基苯基硫烷基)-3,4-乙撑(APSED TT)和 2,5-二氯-3,4-乙撑(DCED TT)作为单体,合成的聚酰亚胺不仅耐热性能优良,而且由于引入了噻吩基团,使硫原子形成了一个五元环^[30],单位体积的硫元素含量增加,进而使最终产物折射率上升,达到了 1.7586 的高折射率。

Terraza 等^[31]首先合成了一系列含硫、含苄桥的单体,如图 3 所示,而后他们合成了一系列聚酰亚胺薄膜。由于苄基和硫原子的协同效应,这些聚酰亚胺薄膜的双折射值较低、玻璃化转变温度较高、且具有良好的透明度。虽然庞大的取代基对其折射率有所影响,但通过引入含硫醚结构的重复单元提高了折射率。实验结果表明,它们的折射率均在 1.69 以上,如图 4 所示。其中,以 9,9-双[4-(p-氨基苯)苯磺酰基]苄(ASPF)与 4,4-[p-硫代双(亚苯磺酰基)]邻苯二甲酸酐(3SDEA)为原料合成的 PI 薄膜折射率达到了 1.7278,证明总体上这些薄膜的折射率比未改性的聚酰亚胺有较大提高。由于透明度是聚酰亚胺的另一个重要性能,因此,如何在保证薄膜透明度的同时提高其折射率成为了当今具有挑战性的课题。

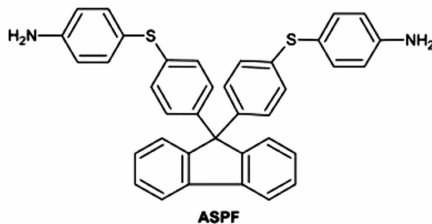


图 3 9,9-双[4-(p-氨基苯)苯磺酰基]苄

Figure 3 9,9'-Bis[4-(p-aminophenyl)sulfanyl phenyl]fluorene

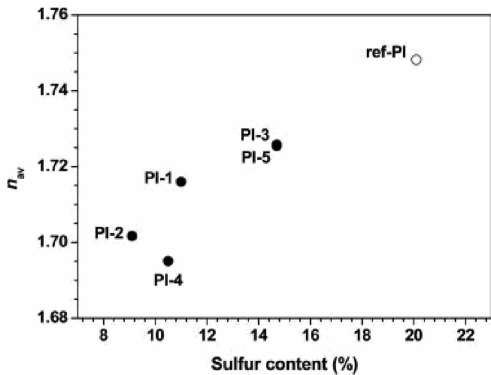


图 4 含硫量不同的 PI 折射率

Figure 4 Sulfur content dependence of the Refractive Index for the PIs

2 无机粒子掺杂改性

随着近年来有机/无机纳米复合材料的研究热潮,如 PI/无机粒子纳米复合材料也受到人们的重视,高折射率聚合物/无机纳米光学材料同时兼具无机材料和有机材料的优异性能,使得其在很多领域具有实际的和潜在的应用价值。由于该材料或具有提高的机械性能、耐热性、磁性以及光电子特性,因此,掺杂无机纳米粒子成为对聚酰亚胺薄膜改性的一种常用的方法。这种方法工艺较为简单,并且效果良好,

所以有很多的研究人员使用这种方法。无机杂化薄膜的折射率可以近似的用 $n_{\text{comp}} = \varphi_{\text{p}} n_{\text{p}} + \varphi_{\text{org}} n_{\text{org}}$ ^[32,33] 来计算, n_{comp} , n_{p} 和 n_{org} 分别表示纳米复合材料、无机纳米粒子和有机基质的折射率, φ_{p} 和 φ_{org} 分别表示无机纳米粒子和有机基质的体积分数。在合成时,应该减少由于瑞利散射而造成的透射光强度损失,由这个方程可以看出,当无机纳米粒子的折射率较高或无机纳米粒子的体积分数较大时,该纳米复合材料的折射率更高,但过多的增加无机纳米粒子的掺杂量会降低聚酰亚胺原本的机械性能与光学性能,所以,设计一个合适的掺杂量是合成高折射率聚酰亚胺薄膜的重要步骤之一。此外,确定合适的掺杂方法也是决定其最终性能的重要指标,若采用直接混合的方法,很容易造成纳米粒子的团聚,这不利于粒子的分散以至于直接影响产品的各种性能。同时,在光学材料领域,为了减少散射损失和保持原材料的透明度,掺杂所选用的无机粒子直径不能超过 40nm^[34],无机粒子的直径也是决定产物性能的关键因素之一。目前,较为常用的无机粒子有 TiO₂、ZrO₂、ZnS^[35]、PbS^[36]、CeO₂^[37]、Nb₂O₅^[38] 等,它们的折射率较高且价廉易得,因此很多研究团队使用它们作为掺杂改性的无机纳米粒子。

2.1 掺杂 TiO₂ 纳米粒子

为了克服上述的种种困难,国内外的研究人员做了许多工作,并取得了一定的成果。Su 等^[39]使用粒径在 1.5nm 左右的钛酸四丁酯作为掺杂材料,由于传统的掺杂改性方法制得的聚酰亚胺薄膜折射率最高也只有 1.80 左右,为了进一步提高折射率,他们合成了一种羧基封端的聚酰胺酸(PAA)溶液,利用羧基与羟基的酯化反应,在无机粒子与有机长链之间形成了化学键^[40](见图 5),在调整了无机粒子与羧基的比例后,最终合成的聚酰亚胺薄膜的折射率达到了 1.943。类似的,Yu 等^[41]也以此法制备了一系列杂化薄膜,他们先用 4,4-(六氟异丙烯)二酞酸酐(6FDA)和 3,3-磺酰基苯胺(3,3-DDS)作为单体以在主链上引入硫原子,再合成杂化薄膜,以此法合成的产物折射率达到了 1.96。

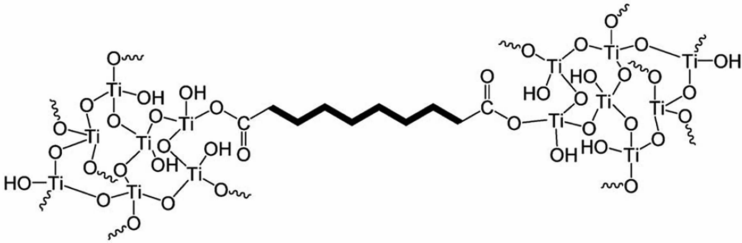


图 5 碳酸四丁酯与羧基形成的化学键
Figure 5 The chemical bonds formed between tetrabutyl carbonate and carboxyl groups

Liu 等^[7]合成了一种主链含硫且用 TiO₂ 掺杂的纳米复合聚酰亚胺薄膜,在保证聚酰亚胺本身的光学性能和机械性能没有太大损失的条件下,所合成的杂化薄膜折射率达到了 1.941(见图 7),相比于未掺杂 TiO₂ 的薄膜折射率有较大的提高。Yen 等^[29]合成了一种高折射率的聚酰亚胺增透膜,为了提高薄膜的透明度和降低其颜色深度,他们在引入了苄基与脂环基的同时,合成了主链含有羟基的聚酰亚胺,这一举措提供了无机/有机的反应区域,通过调节羟基与钛酸四丁酯的摩尔比率,使 TiO₂ 分散均匀,最终合成的杂化材料的 TEM 图像见图 8。采用非原位合成的方法合成 PI/TiO₂ 杂化薄膜,先在单体中加入预制的纳米级的 TiO₂,再让单体聚合,这样在合成的杂化薄膜中,TiO₂ 分散非常均匀。

2.2 掺杂其它纳米粒子

此前已经有一些其它聚合物与 ZrO₂ 合成的高折射率杂化材料^[42~44],与掺杂 TiO₂ 纳米粒子类似,Tsai 等^[45]合成了一种折射率和阿贝尔系数可调的聚酰亚胺薄膜。他们使用 ZrO₂ 作为无机掺杂材料,与 TiO₂ 相比,ZrO₂ 具有更大的能级宽度,所以在可见光范围内,最终合成的杂化薄膜就具有更大的阿贝尔系数。他们分别将环己烷二甲酸(CHDA)和 6FDA 作为合成聚酰亚胺的二酐,与含氟二胺通过溶液-溶胶法进行反应,这样最终合成的聚酰亚胺在侧链上就含有羟基,能与 ZrO₂ 形成化学键,使体系更稳定。在保持薄膜高透明度的同时,该薄膜的折射率达到了 1.804,阿贝尔系数提升至 32.18。此外,在这个基

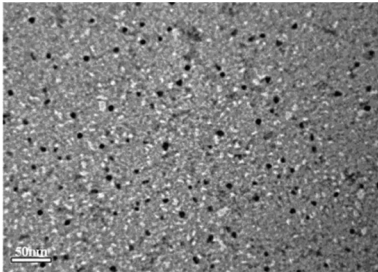


图 6 PI/TiO₂ 杂化薄膜的 TEM 图像
Figure 6 SEM image of PI

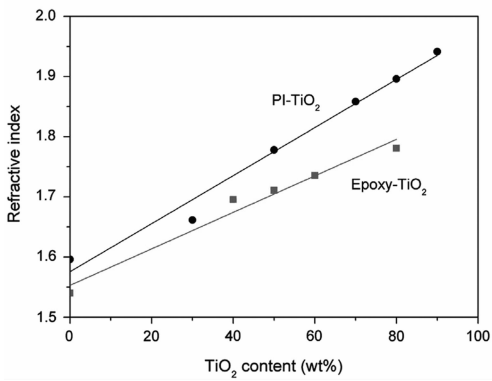


图 7 PI 折射率与 TiO₂ 含量的关系曲线
Figure 7 The refractive index of the PI/TiO₂ hybrid films

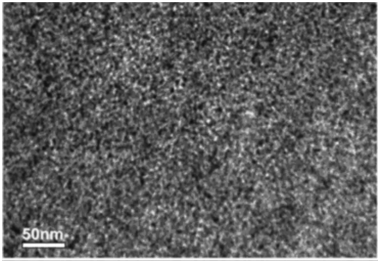


图 8 PI/ZrO₂ 杂化薄膜的 TEM 图像
Figure 8 TEM image of PI/ZrO₂

基础上制得的三层增透膜在可见光范围内的反射率在 0.5% 以下,表现出良好的性能,这为该类复合材料的应用提供了基础。

BaCO₃ 以及炭黑作为陶瓷材料,也具有较高的折射率,Keisuke 等^[46]用 BaTiO₃ 作为掺杂粒子,在保证薄膜透明度的前提下^[47~49],合成出了折射率高达 1.88 的聚酰亚胺复合薄膜。Xue 等^[50]利用炭黑纳米粒子与聚酰亚胺的协同作用,制备了 PI/炭黑纳米复合材料,他们使用 BPDA 和 ODA 两种常见的单体合成聚酰亚胺,当炭黑的质量分数是 0%~10%,制备的薄膜折射率变化范围是 1.711~1.833(见图 9)。由于聚酰亚胺主链与炭黑纳米粒子之间存在苯-苯共轭与酰亚胺-苯共轭,且分子内和分子间电荷转移加强,最终使得杂化薄膜的折射率明显提高。

3 合成工艺对合成高折射率聚酰亚胺的影响

近年来,许多研究人员推陈出新,不再仅仅着眼于传统的制备方法,开发出许多合成高折射率聚酰亚

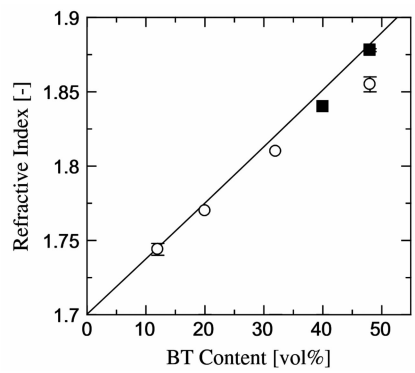


图 9 PI 折射率与 BaCO₃ 含量的关系曲线

Figure 9 The refractive index of the PI/BaCO₃ hybrid films

胺的新工艺。Zou 等^[51]研究了退火处理对氟化的聚酰亚胺折射率的影响,如图 10 所示。他们使用 6FDA 和(PMDA),分别与(ODA)合成氟质量分数为 12%的聚酰亚胺,又分别对其实行退火处理 15min 和 30min,退火温度控制在 110~350℃。由图 7 可以看出,如果缩短退火处理的时间,完成热亚胺化的温度就更高,当退火处理的时间从 30min 缩短到 15min 时,聚酰亚胺的折射率降低了 0.0057,若在完成热亚胺化后再进行退火处理,时间由 30min 缩短到 15min,其折射率只降低了 0.0013,这反映了退火处理对热亚胺化后的聚酰亚胺折射率影响不大。金曦等^[52]研究了高温热处理对共聚氟化聚酰亚胺折射率的影响,他们以 ODA 作为二胺,与 6FDA 和 PMDA 进行合成与研究。实验结果表明,在不同的热处理温度下合成的聚酰亚胺折射率差别明显,而且二者之间没有明显的线性关系。此外,随热处理温度升高,在完成亚胺化后,共聚氟化聚酰亚胺薄膜折射率的变化趋势取决于柔性链段/刚性链段的比例,为了得到高折射率的聚酰亚胺,在控制加热温度的同时提高刚性链段所占比例,这样最终的产物才具有最高的折射率。

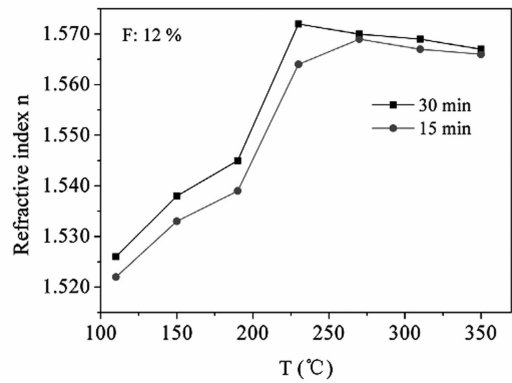


图 10 折射率随退火处理时间的变化曲线

Figure 10 The refractive index change in the different annealing time

4 结论

随着高科技光学领域的不断发展,对高折射率聚酰亚胺的需求日益迫切,因而合成高折射率聚酰亚胺成为当今的热点之一。常用的方法有引入摩尔体积较小的基团、主链引入硫原子,无机粒子掺杂改性以及实施退火处理等。但是这些方法还都存在着一些不足,例如,对分子链进行改性所得的聚酰亚胺折射率依旧未达到理想值,无机粒子掺杂改性得到的聚酰亚胺光学性能和机械性能有部分损失,实施退火处理或高温热处理对聚酰亚胺折射率的研究还比较少,因而绝大多数高折射率聚酰亚胺的研究还都在实验阶段。如何开发出新的方法进一步提高聚酰亚胺的折射率以及对现有的方法进行改进依然是现阶段

研究的重点问题。例如,如何在提高聚酰亚胺折射率的同时保证其透明度不损失甚至提高,掺杂无机粒子时保证其机械性能的优良,探索其它工艺对聚酰亚胺折射率的影响等。虽然至今都有种种不足,但不可否认的是,高折射率聚酰亚胺拥有良好的应用前景,应用领域也正在扩大,而且对聚酰亚胺的性能要求也变得更加严格,相信随着研究的不断深入,提高折射率的新方法和新工艺会不断涌现,聚酰亚胺的折射率也会不断提高,增加其在高科技光电材料的应用将会是大势所趋,也会出现新的进展和应用,这无疑会带来巨大的经济效益。

参考文献:

[1] Higashihara T, Ueda M. *Macromolecules*, 2015, 48:1915~1929.

[2] Cusano A, Pilla P, Contessa L, Campopiano S, Cutolo A, Giordano M. *Proc SPIE* 2005, 5952: 59521C/1~59521C/10.

[3] Gamal A E, Eltoukhy H. *IEEE Circuit Devices Magazine*, 2005, 5/6: 6~20.

[4] Ju YG, Almuneau G, Kim TH, Lee BW. *Jpn J Appl Phys*, 2006, 45: 2546~2549.

[5] Javadi A, Shockravi A, Kamali M, Rafieimanesh A, Malek A M. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2013, 51: 3505~3515.

[6] Okuda H, Koyama Y, Kojima T, Takada T. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2013, 51: 4541~4549.

[7] Liu J G, Nakamura Y, Ogura T, Shibasaki Y, Ando S, Ueda M. *Chem Mater*, 2008, 20:273~281.

[8] Yang C P, Su Y Y, Hsu M Y. *Polym J*, 2006, 38: 132~144.

[9] Yang C P, Chen Y P, Woo E M, Li S H. *Polym J*, 2006, 38: 457~470.

[10] Zhao X J, Liu J G, Rui J M, Fan L, Yang S Y. *J Appl Polym Sci*, 2007, 103: 1442~1449.

[11] Zhang M, Wang Z, Gao L X, Ding M X. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2006, 44: 959~967.

[12] Maier G, Banerjee S, Haubmann J, Sezi R. *High Perform Polym*, 2001, 13:S107~S115.

[13] Matsuda T, Funae Y, Yoshida M, Yamamoto T. *J Appl Polym Sci*, 2000, 71: 45~49.

[14] Ando S, Fujigaya T, Ueda M, *Jpn J Appl Phys*, 2002, 41:L105~L108.

[15] Minns R A, Gaudiana R A. *J Macromol Sci Pure Appl Chem*, 1992, A29:19~30.

[16] Okutsu R, Suzuki Y, Ando S, Ueda M. *Macromolecules*, 2008, 41: 6165~6168.

[17] You N H, Higashihara T, Oishi Y, Ando S, Ueda M. *Macromolecules*, 2010, 43: 4613~4615.

[18] Nakagawa Y, Suzuki Y, Higashihara T, Ando S, Ueda M. *Macromolecules*, 2011, 44: 9180~9186.

[19] Okutsu R, Ando S, Ueda M. *Chem Mater*, 2008, 20: 4017~4023.

[20] Terui Y, Ando S. *J Photopolym Sci Technol*, 2005, 18:337~340.

[21] 刘金刚,李卓,杨海霞,杨士勇. *高分子学报*, 2008, 5: 460~465.

[22] Wang H M, Hsiao S H. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2014, 52, 1172~1184.

[23] Christiani L, Hilaire S, Sasaki K, Nishihara M. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2014, 52, 2991~2997.

[24] Yu A D, Kurosawa T, Ueda M, Chen W C. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2014, 52, 139~147.

[25] Tapaswi P K, Choi M C, Nagappan S, Ha C S. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2015, 53, 479~488.

[26] Hsiao S H, Wang H M, Chang P C, Kung Y R, Lee T M. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2013, 51, 2925~2938.

[27] 刘金刚,李卓,高志琪,杨海霞,杨士勇. *高分子学报*, 2009,1:11~16.

[28] You N H, Suzuki Y, Higashihara T, Ando S, Ueda M. *Polym*, 2009: 789~795.

[29] Yeo H, Lee J, Goh M, Ku B C, Sohn H, Ueda M, You N H. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2015, 53: 944~950.

[30] You N H, Fukuzaki n, Suzuki Y, Nakamura Y, Higashihara T, Ando S, Ueda M. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2009, 47: 4428~4434.

[31] Terraza C A, Liu J G, Nakamura Y, Shibasaki Y, Ando S, Ueda M. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2008, 46: 1510~1520.

[32] Weibel M, Caseri W, Suter U W, Kiess H, Wehrli E. *Polym Adv Technol*, 1991, 2: 75~80.

[33] Althues H, Henle J, Kaskel S. *Chem Soc Rev*, 2007, 36: 1454~1465.

[34] Yen H J, Tsai C L, Wang P H, Lin J J, Liou G S. *RSC Adv*, 2013, 3: 17048~17056.

[35] Lu C L, Cui Z C, Li Z, Yang B, Shen J C. *J Mater Chem*, 2003, 13: 526~530.

[36] Papadimitrakopoulos F, Wisniecki P, Bhagwagar D E. *Chem Mater*, 1997, 9: 2928~2933.

[37] Krogman K C, Druffel T, Sunkara M K. *Nanotechnology*, 2005, 16: S338~S343.

[38] Mataka H, Yamaki S, Fukui T. *Jpn J Appl Phys*, 2004, 43:5819~5823.

[39] Su H W, Chen W C. *J Mater Chem*, 2008, 18: 1139~1145.

[40] Lee S, Shin H J, Yoon S M, Yi D K, Choi J Y, Paik U. J Mater Chem, 2008, 18:1751~1755.

[41] Yu Y Y, Yu H H. Thin Solid Films, 2013, 195~199.

[42] Nakayama N, Hayashi T. Compos A, 2007, 38:1996~2004.

[43] Liu B T, Li P S. Surf Coat Technol, 2013, 231: 301~306.

[44] Imai Y, Terahara A, Hakuta Y, Matsui K, Hayashi H, Ueno N. Eur Polym J, 2009, 45:630~638.

[45] Tsai C L, Liou G S. Chem Commun, 2015, 51: 13523~13526.

[46] Abe K, Nagao D, Konno M. Eur Polym J, 2013, 49:3455~3459.

[47] Tao P, Li Y, Rungta A, Viswanath A, Gao J, Benicewicz B C, Richard W S, Linda S S. J Mater Chem, 2011, 21:18623~18629.

[48] Liu B T, Teng Y T, Liaw W C, Lee R H, Hsieh C H. Colloids Surf A, 2011, 377: 138~143.

[49] Chang C C, Cheng L P, Huang F H, Lin C Y, Hsieh C F, Wang W H. J Sol-Gel Sci Technol, 2010, 55:199~206.

[50] Xue P F, Wang J B, Bao Y B, Li Q Y, Wu C F. New J Chem, 2012, 36: 903~910.

[51] Zou L, Ge Y, Wang G, Fu J, Liu F. Optik, 2015, 126:2470~2473.

[52] 金曦,朱大庆,刘劲松. 高分子材料科学与工程,2010, 26:86~92.

Research Advances in High Refractive Index Polyimides

LIU Ze-han², PANG Long², LI Qing², ZHANG Shu-lai², HU Xiao-xi³, WANG Yun³,
SHI Hai-xin³, XU Zu-shun^{1,2}, YI Chang-feng^{1,2*}

(1. Hubei Collaborative Innovation Center for Advanced Organic Chemical Materials, Wuhan 430062, China;
2. Faculty of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China;
3. Guangxi Colleges and Universities Key Laboratory of North Gulf Oil and Natural Gas Resource Effective
Utilization, Qinzhou University, Qinzhou 535000, China)

Abstract: Polyimides are a kind of high-performance functional material which is widely used in various fields, but low refractive index limits its application in the field of optics. By introducing aromatic ring substituents, sulfur atom in the main chain and inorganic particles hybrid modification method many researcher can effectively improve the refractive index of the polyimides. This article describes the latest research progress both in domestic and overseas that some research team prepared high refractive index of the polyimides, then concludes that the method of increasing the refractive index of polyimide can be divided into the following ways: introducing sulfur atom into the main chain of polyimide; mixing the inorganic particles to modify the polyimide; developing a new synthesis route. The synthetic route of the several methods and the properties of the resulting products were reviewed and point out the general tendency of the synthesis of high refractive index polyimides

Key words: Polyimide; High refractive index; Synthetic method