



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113429785 B

(45) 授权公告日 2022.05.20

(21) 申请号 202110664716.1	C08G 73/10 (2006.01)
(22) 申请日 2021.06.16	(56) 对比文件
(65) 同一申请的已公布的文献号	CN 109486188 A, 2019.03.19
申请公布号 CN 113429785 A	CN 112708134 A, 2021.04.27
(43) 申请公布日 2021.09.24	CN 105814116 A, 2016.07.27
(73) 专利权人 浙江中科玖源新材料有限公司	CN 107949597 A, 2018.04.20
地址 321100 浙江省金华市兰溪市兰江街	CN 111133033 A, 2020.05.08
道兰溪经济开发区光膜小镇	JP 2018024726 A, 2018.02.15
(72) 发明人 徐哲 刘国隆 解惠东 邵成蒙	Toshihiko Matsumoto et al..Low
(74) 专利代理机构 合肥金律专利代理事务所	Temperature Film-fabrication of Hardly
(普通合伙) 34184	Soluble Alicyclic Polyimides with High Tg
专利代理师 杨霞	by a Combined Chemical and Thermal
(51) Int.Cl.	Imidization Method.《Journal of
C08L 79/08 (2006.01)	Photopolymer Science and Technology》
C08J 5/18 (2006.01)	.2014,
	审查员 王燕

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称  
一种低双折射聚酰亚胺薄膜及其制备方法

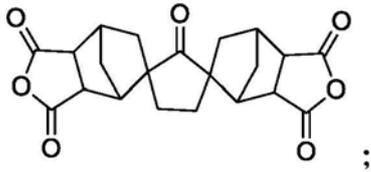
(57) 摘要  
本发明中,提供了一种低双折射聚酰亚胺薄膜及其制备方法,该聚酰亚胺薄膜包括由脂环族二酐、芳香族二酐以及芳香族二酰氯与芳香族二胺缩聚后的聚酰亚胺;其中,所述芳香族二胺至少包括一种含刚性基团的芳香族二胺。本发明所述聚酰亚胺薄膜能够有效降低透明聚酰亚胺取向的各向异性,从而显著减小聚酰亚胺薄膜的双折射。

1. 一种低双折射聚酰亚胺薄膜,其特征在于,该聚酰亚胺薄膜包括由脂环族二酐、芳香族二酐以及芳香族二酰氯与芳香族二胺缩聚后的聚酰亚胺;

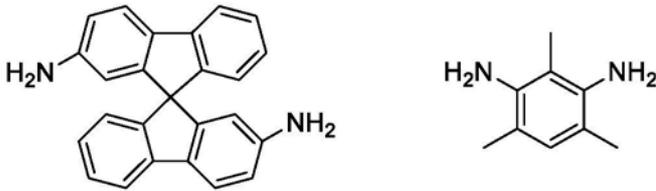
其中,所述芳香族二胺至少包括一种含刚性基团的二胺;

所述脂环族二酐、芳香族二酐以及芳香族二酰氯的摩尔比为1-2:1:1-4;

所述脂环族二酐为如下结构式所示的二酐:



所述含刚性基团的二胺为如下结构式所示二胺中的至少一种:



所述含刚性基团的二胺的含量为所述芳香族二胺总量的10-40mol%;

所述芳香族二酐为4,4'-六氟异丙基邻苯二甲酸酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐或4,4'-氧双邻苯二甲酸酐中的至少一种;

所述芳香族二酰氯为对苯二甲酰氯、间苯二甲酰氯或4,4'-联苯二甲酰氯中的至少一种;

所述芳香族二胺还包括2,2'-二(三氟甲基)二氨基联苯、4,4'-二氨基联苯或4,4'-二氨基二苯醚中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述低双折射聚酰亚胺薄膜,其特征在于,所述聚酰亚胺薄膜的玻璃化转变温度不低于360℃,双折射率不大于0.04,黄度指数不大于3。

3. 一种权利要求1-2任一项所述低双折射聚酰亚胺薄膜的制备方法,其特征在于,包括:

将脂环族二酐、芳香族二酐以及芳香族二酰氯与芳香族二胺依次进行缩聚、亚胺化反应后得到聚酰亚胺;再将该聚酰亚胺溶解后涂布成膜,即得到所述聚酰亚胺薄膜。

4. 一种柔性显示器,其包括权利要求1-2任一项所述聚酰亚胺薄膜。

## 一种低双折射聚酰亚胺薄膜及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及光学材料技术领域,尤其涉及一种低双折射聚酰亚胺薄膜及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 柔性电子(flexible electronic)与柔性显示(flexible display)技术是近10年来电子信息领域最为活跃的研究方向,同时也是电子信息产业发展的重要方向。具有轻质、可弯曲、可折叠甚至可卷曲特性的柔性电子产品,包括柔性薄膜晶体管液晶显示器、柔性有机发光显示器等已经逐渐发展成为最具前景的高科技产业。

[0003] 柔性显示技术的实现除了与设计、制造技术的发展密切相关外,各种关键材料的研发与产业化也起到了重要的支撑作用。这其中,柔性基板作为整个柔性器件的支撑与保护组件,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。

[0004] 综合而言,柔性显示器件对于基板材料的性能要求主要体现在以下两个方面:高透明性,无色且低双折射要求;耐热性与高温尺寸稳定性要求。目前,许多聚合物都具有突出的光学性能,但他们在热性能上表现很差,如此很大程度上限制了他们在显示领域的应用。为此透明聚酰亚胺具有较好的热稳定性和较低的CTE,所以透明聚酰亚胺被认为是用于柔性显示领域的首选材料。但是现有的透明聚酰亚胺普遍具有较大的双折射,而较大的双折射会使光线发生延迟,从而降低显示器的黑白对比度,增加不同视角的色彩偏移等。

[0005] 由上可知,双折射的大小会直接影响到显示屏的显示质量,如果开发出一种低双折射的透明聚酰亚胺,对于柔性OLED和LCD显示器等基板材料开发具有重要意义。

### 发明内容

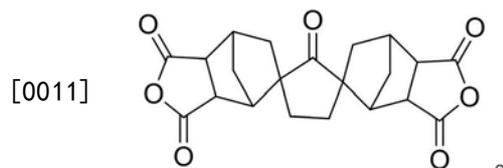
[0006] 基于背景技术中存在的技术问题,本发明提出了一种低双折射聚酰亚胺薄膜及其制备方法,该聚酰亚胺薄膜能够有效降低透明聚酰亚胺取向的各向异性,从而显著减小聚酰亚胺薄膜的双折射。

[0007] 本发明提出的一种低双折射聚酰亚胺薄膜,该聚酰亚胺薄膜包括由脂环族二酐、芳香族二酐以及芳香族二酐氯与芳香族二胺缩聚后的聚酰亚胺;

[0008] 其中,所述芳香族二胺至少包括一种含刚性基团的芳香族二胺。

[0009] 优选地,所述脂环族二酐、芳香族二酐以及芳香族二酐氯的摩尔比为1-2:1:1-4。

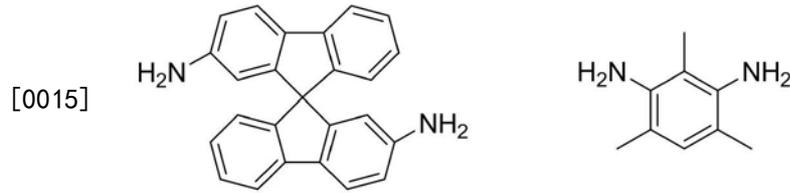
[0010] 优选地,所述脂环族二酐为如下结构式所示的二酐:



[0012] 优选地,所述芳香族二酐为4,4'-六氟异丙基邻苯二甲酸酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐或4,4'-氧双邻苯二甲酸酐中的至少一种。

[0013] 优选地,所述芳香族二酰氯为对苯二甲酰氯、间苯二甲酰氯或4,4'-联苯二甲酰氯中的至少一种。

[0014] 优选地,所述含刚性基团的二胺为如下结构式所示二胺中的至少一种:



[0016] 优选地,所述含刚性基团的二胺的含量为所述芳香族二胺总量的10-40mol%。

[0017] 优选地,所述芳香族二胺还包括2,2'-二(三氟甲基)二氨基联苯、4,4'-二氨基联苯或4,4'-二氨基二苯醚中的至少一种。

[0018] 优选地,所述聚酰亚胺薄膜的玻璃化转变温度不低于360℃,双折射率不大于0.04,黄度指数不大于3。

[0019] 本发明同时提出一种低双折射聚酰亚胺薄膜的制备方法,包括:

[0020] 将脂环族二酐、芳香族二酐以及芳香族二酰氯与芳香族二胺依次进行缩聚、亚胺化反应后得到聚酰亚胺;再将该聚酰亚胺溶解后涂布成膜,即得到所述聚酰亚胺薄膜。

[0021] 本发明还提出一种柔性显示器,其包括上述聚酰亚胺薄膜。

[0022] 本发明提出的一种低双折射聚酰亚胺薄膜,包括由脂环族二酐、芳香族二酐以及芳香族二酰氯与芳香族二胺缩聚后的聚酰亚胺,并且所述芳香族二胺至少包括一种含刚性基团的二胺。由上述特定单体聚合形成的聚酰亚胺薄膜,可以在保持无色透明的基础上,具有极低的双折射性能,因此可有效应用于显示器的基板材料。

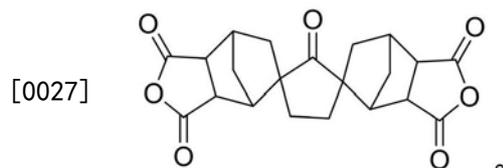
## 具体实施方式

[0023] 本发明所提出的一种低双折射聚酰亚胺薄膜,包括由脂环族二酐、芳香族二酐以及芳香族二酰氯与芳香族二胺缩聚后的聚酰亚胺;其中,所述芳香族二胺至少包括一种含刚性基团的二胺。

[0024] 上述聚酰亚胺薄膜中,通过将脂环族二酐、芳香族二酐以及芳香族二酰氯复配作为羧酸单体,与含刚性结构二胺的芳香族二胺单体进行缩聚,一方面,所得薄膜的聚酰亚胺组成中同时引入了酰胺键以及酰亚胺键的结构,因而显著提高了所得聚酰亚胺薄膜的透光率,并也有效降低了黄色指数;另一方面,所得薄膜的聚酰亚胺组成中也具有了刚性基团结构,其可以有效降低聚酰亚胺的线性程度,从而有效降低所得聚酰亚胺薄膜的双折射率。

[0025] 本发明中,脂环族二酐、芳香族二酐以及芳香族二酰氯的摩尔比为1-2:1:1-4。通过上述配比限定,可以进一步改善所得聚酰亚胺薄膜的光学性能,并进一步降低所得聚酰亚胺薄膜的双折射率。

[0026] 本发明中,所述脂环族二酐为如下结构式所示的二酐:

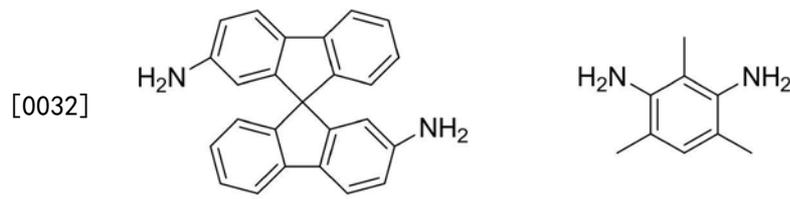


[0028] 该脂环族二酐的具体选择,使所得薄膜的聚酰亚胺组成中进一步引入了大空间位阻的桥环烃结构,其与上述含刚性基团的二胺所引入的刚性结构一起,可降低聚酰亚胺分子链的线性程度,并增大分子链之间的间距,因此抑制分子内和分子间的电荷转移的同时加大分子链运动自由度提高,最终不仅可以改善所得聚酰亚胺薄膜的光透明性,更可以有效降低所得聚酰亚胺薄膜的双折射率。

[0029] 本发明中,芳香族二酐为4,4'-六氟异丙基邻苯二甲酸酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐或4,4'-氧双邻苯二甲酸酐中的至少一种。考虑到氟取代基的电荷转移效应,将4,4'-(六氟异丙基)二酐酸酐作为芳香族二酐时,可进一步改善所得聚酰亚胺薄膜的光学透明性能。

[0030] 本发明中,芳香族二酰氯为对苯二甲酰氯、间苯二甲酰氯或4,4'-联苯二甲酰氯中的至少一种。对苯二甲酰氯和间苯二甲酰氯可以单独加入,也可以复配加入,本发明优选实施例中,将对苯二甲酰氯作为芳香族二酰氯时,其综合性能最佳。

[0031] 本发明中,含刚性基团的二胺为如下结构式所示的二胺中的至少一种:



[0033] 上述结构式对应的含刚性基团的芳香族二胺分别为9,9'-双(4-氨基苯基)芴(FDA)和2,4,6-三甲基-1,3-苯二胺(DAM)。

[0034] 本发明中,含刚性基团的二胺的含量是芳香族二胺总量的10-40mol%。该含量的限定,使所得聚酰亚胺薄膜的聚合物分子链长度受到控制,从而进一步改善所得聚酰亚胺膜的玻璃化转变温度、透光率以及黄色指数。

[0035] 本发明中,芳香族二胺还包括2,2'-二(三氟甲基)二氨基联苯、4,4'-二氨基联苯或4,4'-二氨基二苯醚中的至少一种。考虑到氟取代基的电荷转移效应,将2,2'-二(三氟甲基)二氨基联苯作为芳香族二胺时,同样可进一步改善所得聚酰亚胺薄膜的光学透明性能。

[0036] 本发明还提出了一种低双折射聚酰亚胺薄膜的制备方法,具体包括:

[0037] (1) 先在有机溶剂中将脂环族二酐、对苯二甲酰氯以及间苯二甲酰氯与芳香族二胺混合并缩聚反应,以获得聚酰胺酸溶液;

[0038] 上述溶剂可以选择为N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、间甲酚、氯仿、四氢呋喃、 $\gamma$ -丁内酯或3-甲基-N,N-二甲基丙酰胺中的至少一种。

[0039] (2) 再向所得聚酰胺酸溶液中加入脱水剂和催化剂进行酰亚胺化反应,之后投入不良溶剂中析出,以获得聚酰亚胺;

[0040] 上述脱水剂可以选择为乙酸酐、丙酸酐、丁酸酐或苯甲酸酐中的至少一种;催化剂可以选择为吡啶、p-吡咯啉、二甲基吡啶、三甲基吡啶、喹啉、异喹啉、三乙胺或N,N-二甲基乙醇胺中的至少一种。

[0041] 上述聚酰亚胺是通过将聚酰胺酸进行化学亚胺法获得。一般而言,化学亚胺法比热亚胺化法制备的亚胺膜取向度更高,但是本发明中由于采用了脂环族二酐、芳香族二酐以及芳香族二酰氯和含刚性基团的二胺等的单体来合成聚酰胺酸,所得聚酰胺酸分子链的

空间位阻较大,因此在低温下的分子取向显然要低于高温下。如此,相对于使用相对较高温度下的热亚胺化法所得的亚胺膜,较低温度下的化学亚胺化法所得的亚胺膜显然分子取向程度更低,对应所获得的薄膜双折射率显然也相对较低。

[0042] (3)接着将所得聚酰亚胺用有机溶剂配置成溶液后,在基板上浇铸成膜,以获得所述聚酰亚胺薄膜。

[0043] 上述有机溶剂可以选择为N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺或二甲基亚砷。

[0044] 下面,通过具体实施例对本发明的技术方案进行详细说明,但是应该明确提出这些实施例用于举例说明,但是不解释为限制本发明的范围。

[0045] 实施例1

[0046] 一种低双折射聚酰亚胺薄膜,其制备方法包括:

[0047] 氮气保护下,将2.2416g (7mmol) 2,2'-二(三氟甲基)二氨基联苯(TFDB)以及1.0453g (3mmol) 9,9'-双(4-氨基苯基)芴(FDA)加入60mLN,N-二甲基乙酰胺中搅拌溶解完全,再依次加入0.8885g (2mmol) 4,4'-六氟异丙基邻苯二甲酸酐(6FDA)、1.1523g (3mmol) 降苧烷-2-螺内酯- $\alpha$ -环戊酮- $\alpha'$ -螺内酯-2''-降苧烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐(CpODA)以及1.0152g (5mmol) 对苯二甲酰氯(TPC),30℃下搅拌反应10h后,再加入2.25g异喹啉和2.65g乙酸酐,室温下搅拌反应1h,80℃下继续搅拌1h,所得反应液滴加至过量甲醇中沉淀析出,过滤并用大量甲醇冲洗,再将所得沉淀粉碎,并在80℃下真空干燥5h,得到聚酰亚胺粉末;

[0048] 将上述聚酰亚胺粉末加入到N,N-二甲基乙酰胺中溶解完全,得到固含量10%的聚酰亚胺溶液,将该聚酰亚胺溶液浇铸在玻璃基板上,在烘箱中升温至100℃干燥0.5h,继续升温至200℃,干燥0.5h,再升温至280℃,干燥1h,降至室温后从烘箱中取出玻璃板,再从玻璃板上分离出膜,得到所述聚酰亚胺薄膜,控制该聚酰亚胺薄膜的厚度约为50 $\mu$ m。

[0049] 上述聚酰亚胺薄膜的相关性能测试结果如下表所示。

[0050] 实施例2

[0051] 一种低双折射聚酰亚胺薄膜,其制备方法包括:

[0052] 氮气保护下,将2.2416g (7mmol) 2,2'-二(三氟甲基)二氨基联苯(TFDB)以及0.4507g (3mmol) 2,4,6-三甲基-1,3-苯二胺(DAM)加入60mL N,N-二甲基乙酰胺中搅拌溶解完全,再依次加入0.8885g (2mmol) 4,4'-六氟异丙基邻苯二甲酸酐(6FDA)、1.1523g (3mmol) 降苧烷-2-螺内酯- $\alpha$ -环戊酮- $\alpha'$ -螺内酯-2''-降苧烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐(CpODA)以及1.0152g (5mmol) 对苯二甲酰氯(TPC),30℃下搅拌反应10h后,再加入2.25g异喹啉和2.65g乙酸酐,室温下搅拌反应1h,80℃下继续搅拌1h,所得反应液滴加至过量甲醇中沉淀析出,过滤并用大量甲醇冲洗,再将所得沉淀粉碎,并在80℃下真空干燥5h,得到聚酰亚胺粉末;

[0053] 将上述聚酰亚胺粉末加入到N,N-二甲基乙酰胺中溶解完全,得到固含量10%的聚酰亚胺溶液,将该聚酰亚胺溶液浇铸在玻璃基板上,在烘箱中升温至100℃干燥0.5h,继续升温至200℃,干燥0.5h,再升温至280℃,干燥1h,降至室温后从烘箱中取出玻璃板,再从玻璃板上分离出膜,得到所述聚酰亚胺薄膜,控制该聚酰亚胺薄膜的厚度约为50 $\mu$ m。

[0054] 上述聚酰亚胺薄膜的相关性能测试结果如下表所示。

[0055] 实施例3

[0056] 一种低双折射聚酰亚胺薄膜,其制备方法包括:

[0057] 氮气保护下,将1.4017g (7mmol) 4,4'-二氨基二苯醚(ODA)以及1.0453g (3mmol) 9,9'-双(4-氨基苯基)芴(FDA)加入60mLN,N-二甲基乙酰胺中搅拌溶解完全,再依次加入0.8885g (2mmol) 4,4'-六氟异丙基邻苯二甲酸酐(6FDA)、1.1523g (3mmol) 降苈烷-2-螺内酯- $\alpha$ -环戊酮- $\alpha'$ -螺内酯-2''-降苈烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐(CpODA)以及1.0152g (5mmol) 对苯二甲酰氯(TPC),30℃下搅拌反应10h后,再加入2.25g异喹啉和2.65g乙酸酐,室温下搅拌反应1h,80℃下继续搅拌1h,所得反应液滴加至过量甲醇中沉淀析出,过滤并用大量甲醇冲洗,再将所得沉淀粉碎,并在80℃下真空干燥5h,得到聚酰亚胺粉末;

[0058] 将上述聚酰亚胺粉末加入到N,N-二甲基乙酰胺中溶解完全,得到固含量10%的聚酰亚胺溶液,将该聚酰亚胺溶液浇铸在玻璃基板上,在烘箱中升温至100℃干燥0.5h,继续升温至200℃,干燥0.5h,再升温至280℃,干燥1h,降至室温后从烘箱中取出玻璃板,再从玻璃板上分离出膜,得到所述聚酰亚胺薄膜,控制该聚酰亚胺薄膜的厚度约为50 $\mu$ m。

[0059] 上述聚酰亚胺薄膜的相关性能测试结果如下表所示。

[0060] 实施例4

[0061] 一种低双折射聚酰亚胺薄膜,其制备方法包括:

[0062] 氮气保护下,将2.2416g (7mmol) 2,2'-二(三氟甲基)二氨基联苯(TFDB)以及1.0453g (3mmol) 9,9'-双(4-氨基苯基)芴(FDA)加入60mLN,N-二甲基乙酰胺中搅拌溶解完全,再依次加入0.6445g (2mmol) 3,3',4,4'-二苯甲酮四甲酸二酐(BTDA)、1.1523g (3mmol) 降苈烷-2-螺内酯- $\alpha$ -环戊酮- $\alpha'$ -螺内酯-2''-降苈烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐(CpODA)以及1.0152g (5mmol) 对苯二甲酰氯(TPC),30℃下搅拌反应10h后,再加入2.25g异喹啉和2.65g乙酸酐,室温下搅拌反应1h,80℃下继续搅拌1h,所得反应液滴加至过量甲醇中沉淀析出,过滤并用大量甲醇冲洗,再将所得沉淀粉碎,并在80℃下真空干燥5h,得到聚酰亚胺粉末;

[0063] 将上述聚酰亚胺粉末加入到N,N-二甲基乙酰胺中溶解完全,得到固含量10%的聚酰亚胺溶液,将该聚酰亚胺溶液浇铸在玻璃基板上,在烘箱中升温至100℃干燥0.5h,继续升温至200℃,干燥0.5h,再升温至280℃,干燥1h,降至室温后从烘箱中取出玻璃板,再从玻璃板上分离出膜,得到所述聚酰亚胺薄膜,控制该聚酰亚胺薄膜的厚度约为50 $\mu$ m。

[0064] 上述聚酰亚胺薄膜的相关性能测试结果如下表所示。

[0065] 实施例5

[0066] 一种低双折射聚酰亚胺薄膜,其制备方法包括:

[0067] 氮气保护下,将2.2416g (7mmol) 2,2'-二(三氟甲基)二氨基联苯(TFDB)以及1.0453g (3mmol) 9,9'-双(4-氨基苯基)芴(FDA)加入60mLN,N-二甲基乙酰胺中搅拌溶解完全,再依次加入0.8885g (2mmol) 4,4'-六氟异丙基邻苯二甲酸酐(6FDA)、1.1523g (3mmol) 降苈烷-2-螺内酯- $\alpha$ -环戊酮- $\alpha'$ -螺内酯-2''-降苈烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐(CpODA)以及1.0152g (5mmol) 间苯二甲酰氯(IPC),30℃下搅拌反应10h后,再加入2.25g异喹啉和2.65g乙酸酐,室温下搅拌反应1h,80℃下继续搅拌1h,所得反应液滴加至过量甲醇中沉淀析出,过滤并用大量甲醇冲洗,再将所得沉淀粉碎,并在80℃下真空干燥5h,得到聚酰亚胺粉末;

[0068] 将上述聚酰亚胺粉末加入到N,N-二甲基乙酰胺中溶解完全,得到固含量10%的聚酰亚胺溶液,将该聚酰亚胺溶液浇铸在玻璃基板上,在烘箱中升温至100℃干燥0.5h,继续升温至200℃,干燥0.5h,再升温至280℃,干燥1h,降至室温后从烘箱中取出玻璃板,再从玻璃板上分离出膜,得到所述聚酰亚胺薄膜,控制该聚酰亚胺薄膜的厚度约为50 $\mu$ m。

[0069] 上述聚酰亚胺薄膜的相关性能测试结果如下表所示。

[0070] 实施例6

[0071] 一种低双折射聚酰亚胺薄膜,其制备方法包括:

[0072] 氮气保护下,将1.9214g (6mmol) 2,2'-二(三氟甲基)二氨基联苯(TFDB)以及1.3937g (4mmol) 9,9'-双(4-氨基苯基)芴(FDA)加入60mLN,N-二甲基乙酰胺中搅拌溶解完全,再依次加入0.8885g (2mmol) 4,4'-六氟异丙基邻苯二甲酸酐(6FDA)、1.5365g (4mmol) 降茛烷-2-螺内酯- $\alpha$ -环戊酮- $\alpha'$ -螺内酯-2"-降茛烷-5,5",6,6"-四羧酸二酐(CpODA)以及0.8121g (4mmol) 对苯二甲酰氯(TPC),30℃下搅拌反应10h后,再加入2.25g异喹啉和2.65g乙酸酐,室温下搅拌反应1h,80℃下继续搅拌1h,所得反应液滴加至过量甲醇中沉淀析出,过滤并用大量甲醇冲洗,再将所得沉淀粉碎,并在80℃下真空干燥5h,得到聚酰亚胺粉末;

[0073] 将上述聚酰亚胺粉末加入到N,N-二甲基乙酰胺中溶解完全,得到固含量10%的聚酰亚胺溶液,将该聚酰亚胺溶液浇铸在玻璃基板上,在烘箱中升温至100℃干燥0.5h,继续升温至200℃,干燥0.5h,再升温至280℃,干燥1h,降至室温后从烘箱中取出玻璃板,再从玻璃板上分离出膜,得到所述聚酰亚胺薄膜,控制该聚酰亚胺薄膜的厚度约为50 $\mu$ m。

[0074] 上述聚酰亚胺薄膜的相关性能测试结果如下表所示。

[0075] 实施例7

[0076] 一种低双折射聚酰亚胺薄膜,其制备方法包括:

[0077] 氮气保护下,将2.8821g (9mmol) 2,2'-二(三氟甲基)二氨基联苯(TFDB)以及0.3484g (1mmol) 9,9'-双(4-氨基苯基)芴(FDA)加入60mLN,N-二甲基乙酰胺中搅拌溶解完全,再依次加入0.8885g (2mmol) 4,4'-六氟异丙基邻苯二甲酸酐(6FDA)、0.7682g (2mmol) 降茛烷-2-螺内酯- $\alpha$ -环戊酮- $\alpha'$ -螺内酯-2"-降茛烷-5,5",6,6"-四羧酸二酐(CpODA)以及1.2182g (6mmol) 对苯二甲酰氯(TPC),30℃下搅拌反应10h后,再加入2.25g异喹啉和2.65g乙酸酐,室温下搅拌反应1h,80℃下继续搅拌1h,所得反应液滴加至过量甲醇中沉淀析出,过滤并用大量甲醇冲洗,再将所得沉淀粉碎,并在80℃下真空干燥5h,得到聚酰亚胺粉末;

[0078] 将上述聚酰亚胺粉末加入到N,N-二甲基乙酰胺中溶解完全,得到固含量10%的聚酰亚胺溶液,将该聚酰亚胺溶液浇铸在玻璃基板上,在烘箱中升温至100℃干燥0.5h,继续升温至200℃,干燥0.5h,再升温至280℃,干燥1h,降至室温后从烘箱中取出玻璃板,再从玻璃板上分离出膜,得到所述聚酰亚胺薄膜,控制该聚酰亚胺薄膜的厚度约为50 $\mu$ m。

[0079] 上述聚酰亚胺薄膜的相关性能测试结果如下表所示。

[0080] 对比例1

[0081] 一种低双折射聚酰亚胺薄膜,其制备方法包括:

[0082] 氮气保护下,将3.2023g (10mmol) 2,2'-二(三氟甲基)二氨基联苯(TFDB)加入60mLN,N-二甲基乙酰胺中搅拌溶解完全,再依次加入0.8885g (2mmol) 4,4'-六氟异丙基邻苯二甲酸酐(6FDA)、1.1523g (3mmol) 降茛烷-2-螺内酯- $\alpha$ -环戊酮- $\alpha'$ -螺内酯-2"-降茛烷-5,5",6,6"-四羧酸二酐(CpODA)以及1.0152g (5mmol) 对苯二甲酰氯(TPC),30℃下搅拌反应10h后,再加入2.25g异喹啉和2.65g乙酸酐,室温下搅拌反应1h,80℃下继续搅拌1h,所得反应液滴加至过量甲醇中沉淀析出,过滤并用大量甲醇冲洗,再将所得沉淀粉碎,并在80℃下真空干燥5h,得到聚酰亚胺粉末;

[0083] 将上述聚酰亚胺粉末加入到N,N-二甲基乙酰胺中溶解完全,得到固含量10%的聚

酰亚胺溶液,将该聚酰亚胺溶液浇铸在玻璃基板上,在烘箱中升温至100℃干燥0.5h,继续升温至200℃,干燥0.5h,再升温至280℃,干燥1h,降至室温后从烘箱中取出玻璃板,再从玻璃板上分离出膜,得到所述聚酰亚胺薄膜,控制该聚酰亚胺薄膜的厚度约为50μm。

[0084] 上述聚酰亚胺薄膜的相关性能测试结果如下表所示。

[0085] 对比例2

[0086] 一种低双折射聚酰亚胺薄膜,其制备方法包括:

[0087] 氮气保护下,将2.2416g (7mmol) 2,2'-二(三氟甲基)二氨基联苯(TFDB)以及1.0453g (3mmol) 9,9'-双(4-氨基苯基)芴(FDA)加入60mLN,N-二甲基乙酰胺中搅拌溶解完全,再依次加入2.2212g (5mmol) 4,4'-六氟异丙基邻苯二甲酸酐(6FDA)以及1.0152g (5mmol) 对苯二甲酰氯(TPC),30℃下搅拌反应10h后,再加入2.25g异喹啉和2.65g乙酸酐,室温下搅拌反应1h,80℃下继续搅拌1h,所得反应液滴加至过量甲醇中沉淀析出,过滤并用大量甲醇冲洗,再将所得沉淀粉碎,并在80℃下真空干燥5h,得到聚酰亚胺粉末;

[0088] 将上述聚酰亚胺粉末加入到N,N-二甲基乙酰胺中溶解完全,得到固含量10%的聚酰亚胺溶液,将该聚酰亚胺溶液浇铸在玻璃基板上,在烘箱中升温至100℃干燥0.5h,继续升温至200℃,干燥0.5h,再升温至280℃,干燥1h,降至室温后从烘箱中取出玻璃板,再从玻璃板上分离出膜,得到所述聚酰亚胺薄膜,控制该聚酰亚胺薄膜的厚度约为50μm。

[0089] 上述聚酰亚胺薄膜的相关性能测试结果如下表所示。

[0090] 对比例3

[0091] 一种低双折射聚酰亚胺薄膜,其制备方法包括:

[0092] 氮气保护下,将2.2416g (7mmol) 2,2'-二(三氟甲基)二氨基联苯(TFDB)以及1.0453g (3mmol) 9,9'-双(4-氨基苯基)芴(FDA)加入60mLN,N-二甲基乙酰胺中搅拌溶解完全,再依次加入0.8885g (2mmol) 4,4'-六氟异丙基邻苯二甲酸酐(6FDA)、0.5884g (3mmol) 环丁烷四甲酸二酐(CBDA)以及1.0152g (5mmol) 对苯二甲酰氯(TPC),30℃下搅拌反应10h后,再加入2.25g异喹啉和2.65g乙酸酐,室温下搅拌反应1h,80℃下继续搅拌1h,所得反应液滴加至过量甲醇中沉淀析出,过滤并用大量甲醇冲洗,再将所得沉淀粉碎,并在80℃下真空干燥5h,得到聚酰亚胺粉末;

[0093] 将上述聚酰亚胺粉末加入到N,N-二甲基乙酰胺中溶解完全,得到固含量10%的聚酰亚胺溶液,将该聚酰亚胺溶液浇铸在玻璃基板上,在烘箱中升温至100℃干燥0.5h,继续升温至200℃,干燥0.5h,再升温至280℃,干燥1h,降至室温后从烘箱中取出玻璃板,再从玻璃板上分离出膜,得到所述聚酰亚胺薄膜,控制该聚酰亚胺薄膜的厚度约为50μm。

[0094] 上述聚酰亚胺薄膜的相关性能测试结果如下表所示。

[0095] 对比例4

[0096] 一种低双折射聚酰亚胺薄膜,其制备方法包括:

[0097] 氮气保护下,将1.6011g (5mmol) 2,2'-二(三氟甲基)二氨基联苯(TFDB)以及1.7422g (5mmol) 9,9'-双(4-氨基苯基)芴(FDA)加入60mLN,N-二甲基乙酰胺中搅拌溶解完全,再依次加入0.8885g (2mmol) 4,4'-六氟异丙基邻苯二甲酸酐(6FDA)、1.1523g (3mmol) 降茛烷-2-螺内酯- $\alpha$ -环戊酮- $\alpha'$ -螺内酯-2''-降茛烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐(CpODA)以及1.0152g (5mmol) 对苯二甲酰氯(TPC),30℃下搅拌反应10h后,再加入2.25g异喹啉和2.65g乙酸酐,室温下搅拌反应1h,80℃下继续搅拌1h,所得反应液滴加至过量甲醇中沉淀析出,

过滤并用大量甲醇冲洗,再将所得沉淀粉碎,并在80℃下真空干燥5h,得到聚酰亚胺粉末;

[0098] 将上述聚酰亚胺粉末加入到N,N-二甲基乙酰胺中溶解完全,得到固含量10%的聚酰亚胺溶液,将该聚酰亚胺溶液浇铸在玻璃基板上,在烘箱中升温至100℃干燥0.5h,继续升温至200℃,干燥0.5h,再升温至280℃,干燥1h,降至室温后从烘箱中取出玻璃板,再从玻璃板上分离出膜,得到所述聚酰亚胺薄膜,控制该聚酰亚胺薄膜的厚度约为50μm。

[0099] 上述聚酰亚胺薄膜的相关性能测试结果如下表所示。

[0100] 对比例5

[0101] 一种低双折射聚酰亚胺薄膜,其制备方法包括:

[0102] 氮气保护下,将2.2416g (7mmol) 2,2'-二(三氟甲基)二氨基联苯(TFDB)以及1.0453g (3mmol) 9,9'-双(4-氨基苯基)芴(FDA)加入60mLN,N-二甲基乙酰胺中搅拌溶解完全,再依次加入1.7771g (4mmol) 4,4'-六氟异丙基邻苯二甲酸酐(6FDA)、1.1523g (3mmol) 降苈烷-2-螺内酯- $\alpha$ -环戊酮- $\alpha'$ -螺内酯-2"-降苈烷-5,5'',6,6''-四羧酸二酐(CpODA)以及0.6091g (3mmol) 对苯二甲酰氯(TPC),30℃下搅拌反应10h后,再加入2.25g异喹啉和2.65g乙酸酐,室温下搅拌反应1h,80℃下继续搅拌1h,所得反应液滴加至过量甲醇中沉淀析出,过滤并用大量甲醇冲洗,再将所得沉淀粉碎,并在80℃下真空干燥5h,得到聚酰亚胺粉末;

[0103] 将上述聚酰亚胺粉末加入到N,N-二甲基乙酰胺中溶解完全,得到固含量10%的聚酰亚胺溶液,将该聚酰亚胺溶液浇铸在玻璃基板上,在烘箱中升温至100℃干燥0.5h,继续升温至200℃,干燥0.5h,再升温至280℃,干燥1h,降至室温后从烘箱中取出玻璃板,再从玻璃板上分离出膜,得到所述聚酰亚胺薄膜,控制该聚酰亚胺薄膜的厚度约为50μm。

[0104] 上述聚酰亚胺薄膜的相关性能测试结果如下表所示。

[0105] 将实施例和对比例对应获得的聚酰亚胺薄膜进行下述方法所示的性能测试,结果如表1所示。

[0106] 玻璃化转变温度:使用差式扫描热量计装置,在氮气氛围下,以10℃/min的升温速度,在50-450℃的温度范围内进行DSC测定,求出玻璃化转变温度;

[0107] 双折射率:使用棱镜耦合器(Metricon 2010/M),在594nm的测量波长下,采用TE(横电波)模式和TM(横磁波)模式测量折射率,并将二者差值作为双折射率;

[0108] 波长550nm光透射率:使用紫外分光光度计(X-rite Ci7800)在550nm处测定透射率;

[0109] 黄度指数YI:使用紫外分光光度计(X-rite Ci7800),根据ASTM E313标准测定黄度指数。

[0110] 表1实施例和对比例对应获得的聚酰亚胺薄膜的性能测试结果

	玻璃化转变温度 (°C)	双折射率	550nm 光透射率 (%)	黄度指数
[0111] 实施例 1	374	0.008	92.5	2.0
实施例 2	366	0.012	90.7	2.6
实施例 3	361	0.028	89.9	3.0
实施例 4	381	0.036	90.3	2.4
实施例 5	370	0.025	91.6	2.2
实施例 6	382	0.017	91.8	2.1
实施例 7	363	0.021	90.5	2.5
对比例 1	365	0.077	87.4	3.8
[0112] 对比例 2	378	0.064	84.2	4.7
对比例 3	349	0.121	85.9	4.6
对比例 4	362	0.053	88.3	3.1
对比例 5	371	0.046	87.5	3.5

[0113] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,根据本发明的技术方案及其发明构思加以等同替换或改变,都应涵盖在本发明的保护范围之内。