



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112778140 A

(43) 申请公布日 2021.05.11

(21) 申请号 202011593149.7

(22) 申请日 2020.12.29

(71) 申请人 宁波博雅聚力新材料科技有限公司  
地址 315000 浙江省宁波市宁波高新区沧  
海路189弄2号6号楼311室

(72) 发明人 裴坚 张鹏飞 庄方东

(74) 专利代理机构 北京三聚阳光知识产权代理  
有限公司 11250

代理人 廖慧敏

(51) Int. Cl.

C07C 211/61 (2006.01)

C07C 209/36 (2006.01)

C08G 73/10 (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

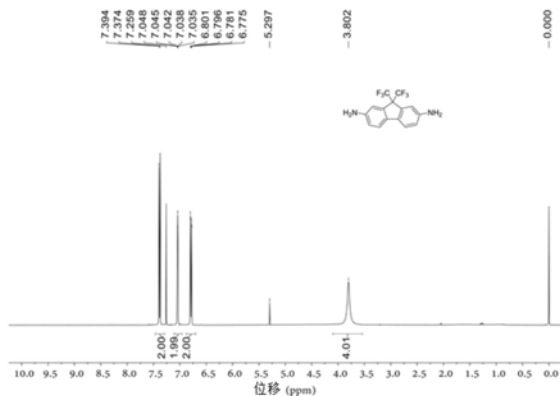
权利要求书8页 说明书20页 附图1页

(54) 发明名称

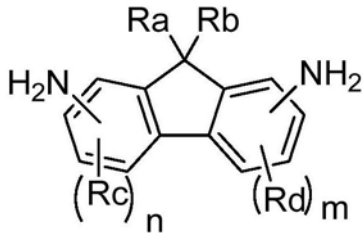
一种含茆二胺单体、聚酰亚胺薄膜及其制备方法和用途

(57) 摘要

本发明涉及有机光电高分子技术领域,具体涉及一种含茆二胺单体、聚酰亚胺薄膜及其制备方法和用途。本发明提供的含茆二胺单体,具有如式I所示的结构,本发明提供的含茆二胺单体与二酐单体聚合可大大提高聚酰亚胺薄膜的耐热性以及降低薄膜的热膨胀系数。



1. 一种含茚二胺单体,其特征在于,具有如下所示的结构:



式 I

其中,Ra、Rb彼此相同或不同,各自独立选自C1-C10的烷基、C6-C30的芳基,所述C1-C10的烷基、C6-C30的芳基任选被一个或多个取代基R<sup>°</sup>取代;每一个R<sup>°</sup>独立的选自氢、氟、氟代C1-C10的烷基;

Rc、Rd彼此相同或不同,各自独立选自氢、C1-C10的烷基;

m、n独立选自1至3的整数,m、n为2以上的整数的情况下,Rc彼此相同或不同,Rd彼此相同或不同。

2. 根据权利要求1所述的含茚二胺单体,其特征在于,所述C1-C10的烷基选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正戊基;

所述C6-C30的芳基选自苯基、萘基、联二苯基;

所述氟代C1-C10的烷基选自三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基。

3. 根据权利要求1或2所述的含茚二胺单体,其特征在于,Ra、Rb彼此相同或不同,各自独立选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、三氟甲基、五氟乙基、苯基;

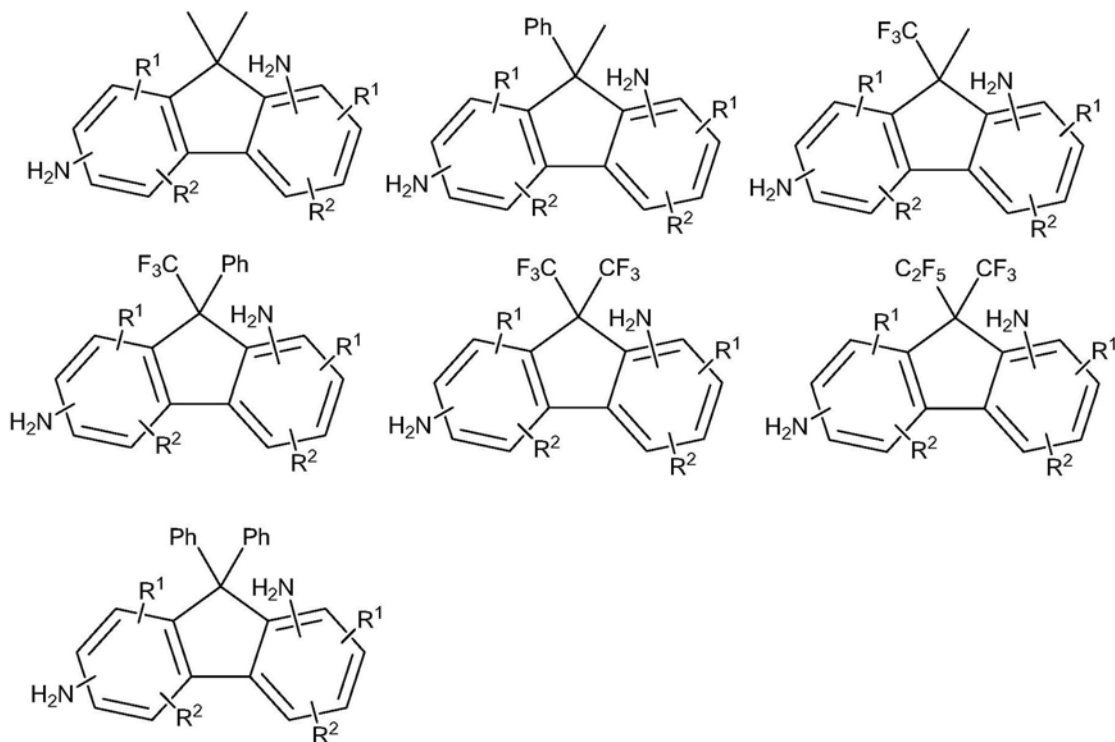
Rc、Rd彼此相同或不同,各自独立选自氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基;

m为2,n为2。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的含茚二胺单体,其特征在于,Ra、Rb彼此相同或不同,各自独立选自甲基、三氟甲基、五氟乙基、苯基;

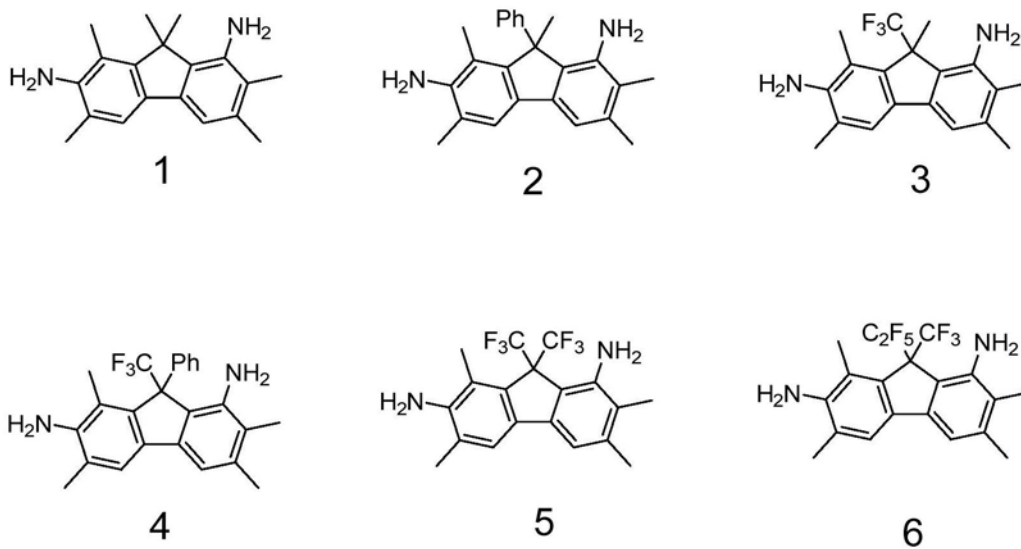
Rc、Rd彼此相同或不同,各自独立选自氢、甲基。

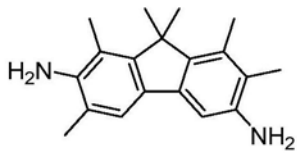
5. 根据权利要求1-4任一项所述的含茚二胺单体,其特征在于,具有如下所示的结构:



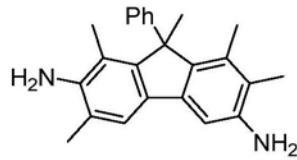
其中 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 彼此相同或不同,各自独立选自氢、甲基。

6. 根据权利要求1-5任一项所述的含茱二胺单体,其特征在于,具有如下所示的结构:

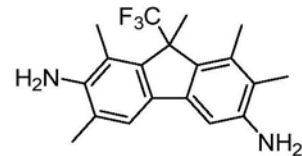




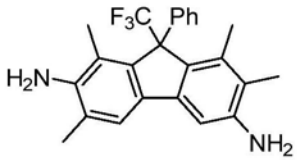
7



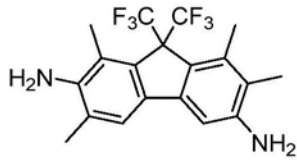
8



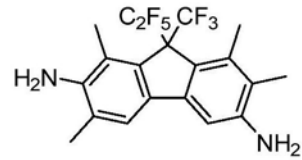
9



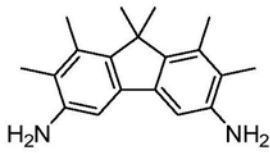
10



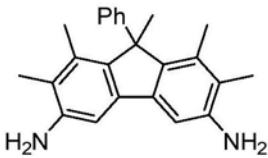
11



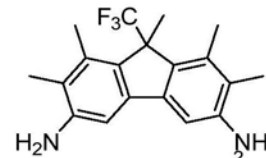
12



13



14



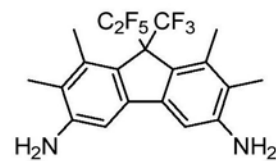
15



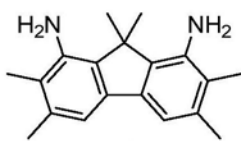
16



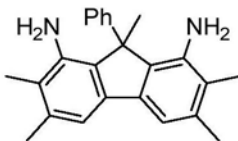
17



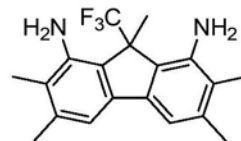
18



19



20



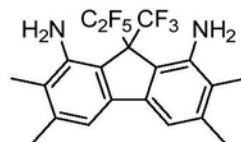
21



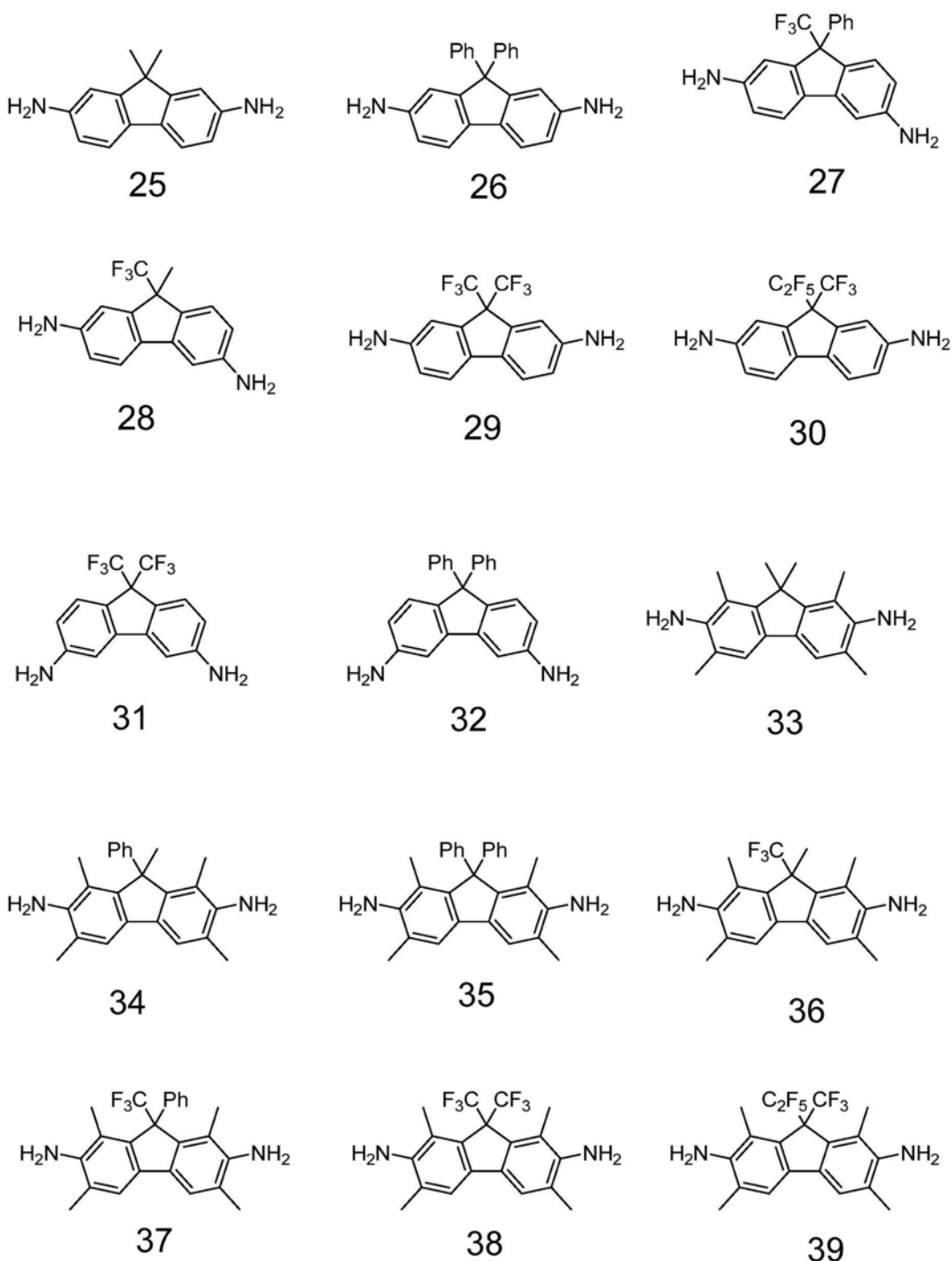
22



23

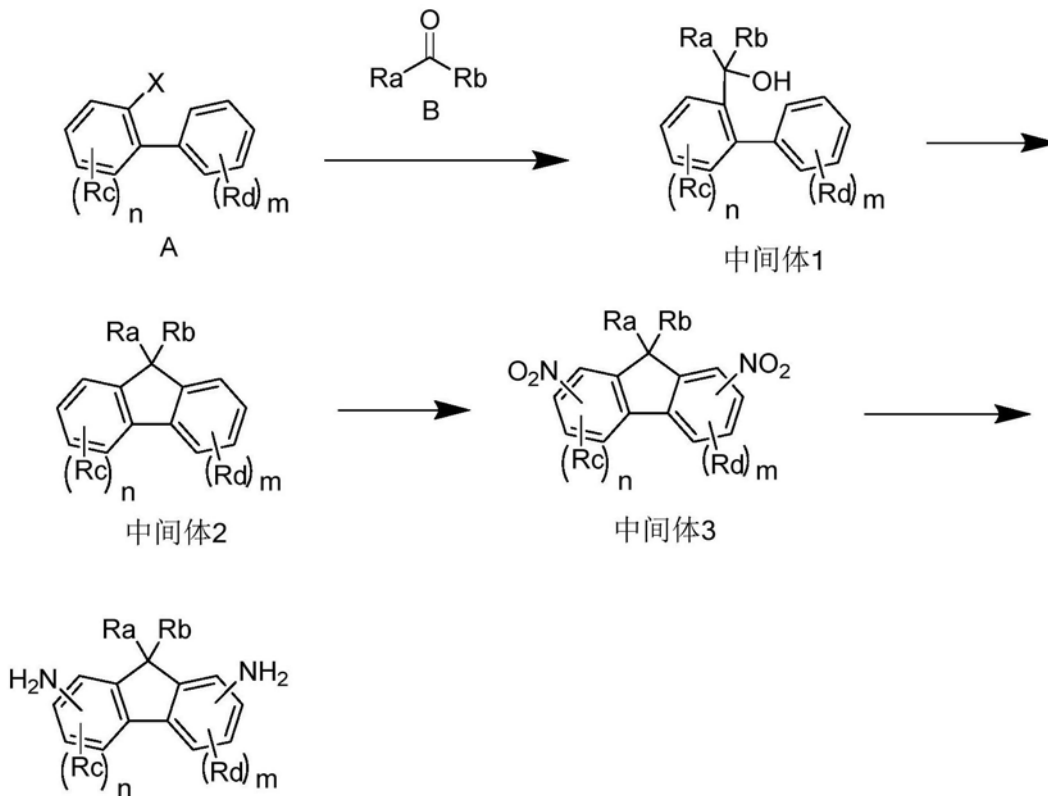


24



7. 一种权利要求1-6任一项所述的含茚二胺单体的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

- 1) 在惰性气体保护下,将式A化合物与式B化合物在烷基金属化合物的作用下反应得到中间体1化合物;
- 2) 中间体1化合物在氯化剂和碱的作用下发生关环反应得到中间体2化合物;
- 3) 对中间体2化合物进行硝化反应得到中间体3化合物;
- 4) 中间体3化合物在催化剂和还原性气体的作用下发生还原反应得到所述式I化合物;所述式I所示化合物的制备路径如下所示:



式 I

其中, X为卤素。

8. 根据权利要求7所述的含茱二胺单体的制备方法, 其特征在于, 步骤1) 中, 烷基金属化合物为丁基锂, 甲基溴化镁;

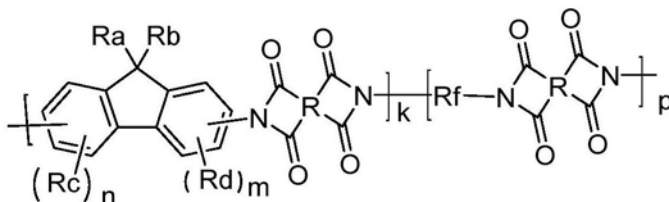
步骤2) 中, 氯化剂为氯化亚砷, 碱选自三乙胺, 乙二胺, 二乙胺, 1, 8-二氮杂二环十一碳-7-烯, 吡啶中的至少一种;

步骤3) 中, 硝化反应所用硝化试剂为浓硫酸和发烟硝酸;

步骤4) 中, 催化剂为钯碳催化剂, 还原性气体为氢气。

9. 一种权利要求1-6任一项所述的含茱二胺单体或者由权利要求7或8任一项所述的制备方法制备得到的含茱二胺单体在制备聚酰亚胺薄膜中的应用。

10. 一种聚酰亚胺薄膜, 其特征在于, 所述聚酰亚胺薄膜中的聚酰亚胺具有式 II 所示的重复结构单元:



式 II

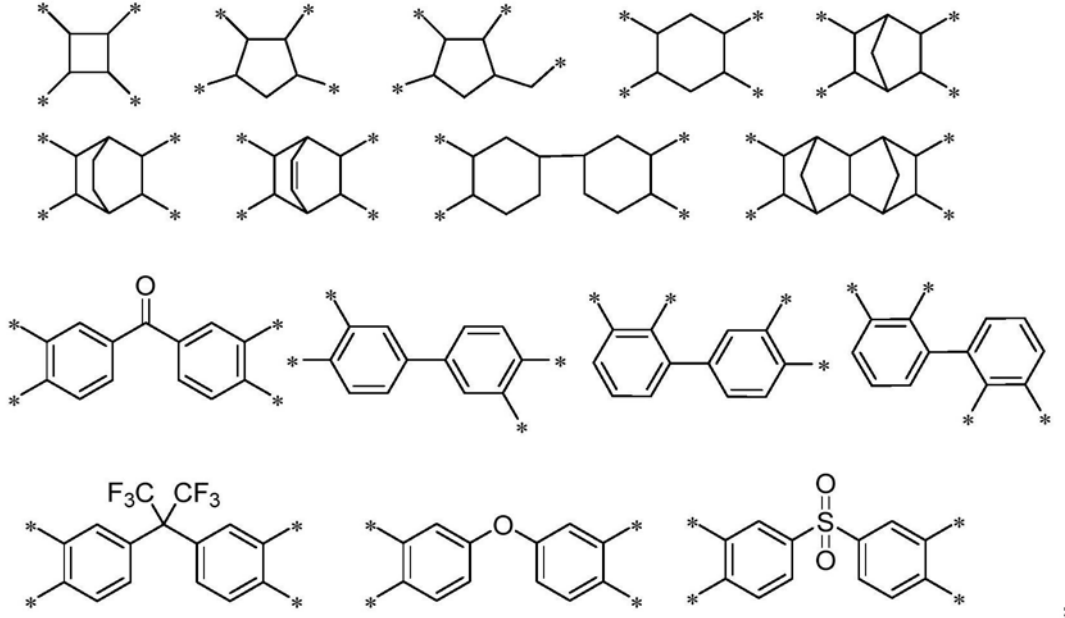
其中, R为四价的芳香族烃基或脂肪族烃基, k和p表示括号内重复结构单元的聚合度,  $k/p=100/0-1/99$ ;

Rf为二价的芳香族烃基或脂肪族烃基;

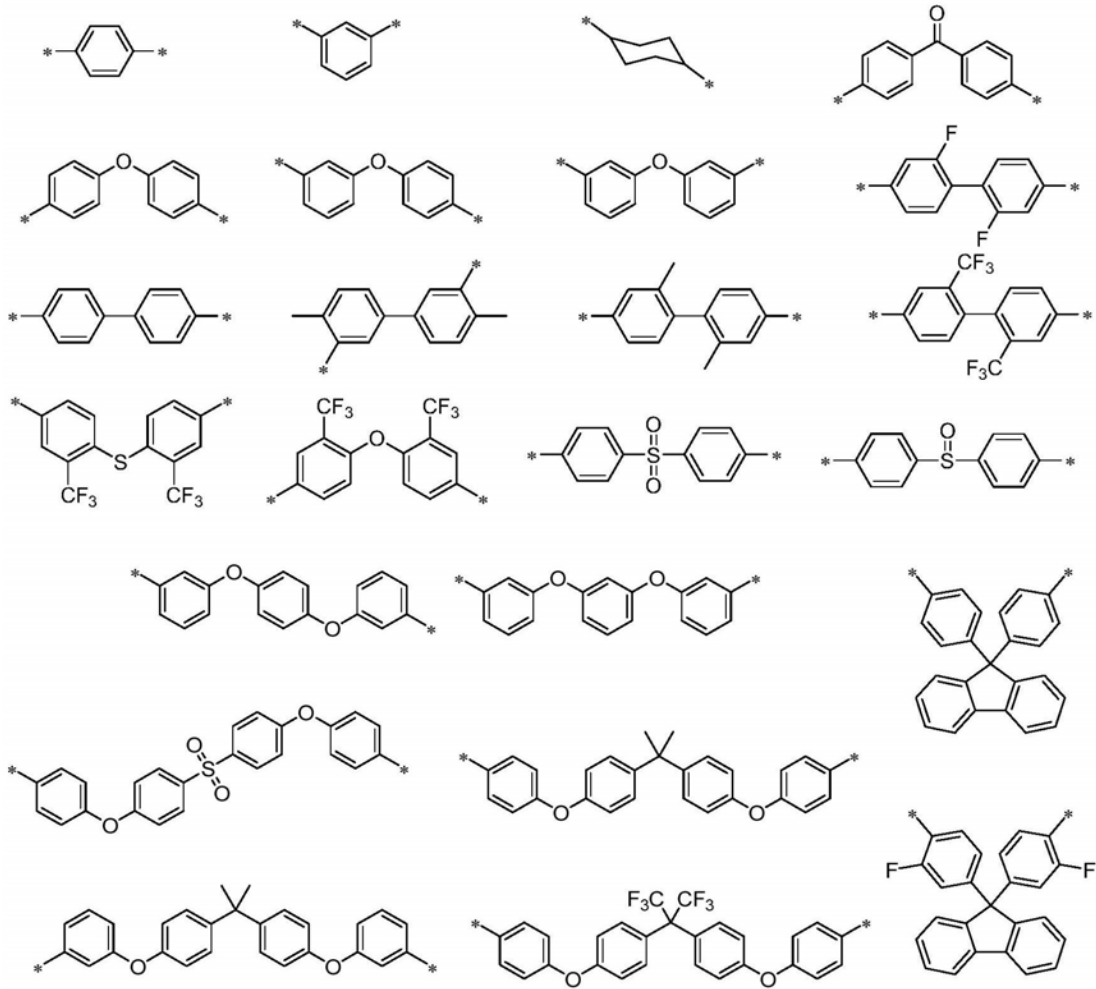
Ra、Rb、Rc、Rd、m、n的定义同权利要求1-6任一项所述的含茆二胺单体中的定义。

11. 根据权利要求10所述的聚酰亚胺薄膜,其特征在于,k为2-1000的整数,p为0-1000的整数。

12. 根据权利要求10或11所述的聚酰亚胺薄膜,其特征在于,R选自如下基团中的至少一种:



Rf选自如下基团中的至少一种:

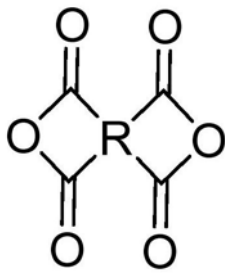


13. 一种权利要求10-12任一项所述的聚酰亚胺薄膜的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:将聚酰胺酸溶液或聚酰亚胺溶液铺膜后,固化,得到所述聚酰亚胺薄膜;

其中,所述聚酰胺酸溶液的制备方法,包括如下步骤:在惰性气氛下,将权利要求1-6任一项所述的含茱二胺单体和式III所示的化合物在极性非质子溶剂中进行聚合反应,得到所述聚酰胺酸溶液;

所述聚酰亚胺溶液的制备方法,包括如下步骤:向上述聚酰胺酸溶液中加入碱性催化剂和脱水剂进行亚胺化反应,反应液经过沉淀、过滤、干燥得到聚酰亚胺固体,然后将聚酰亚胺固体溶解于极性非质子溶剂中,得到所述聚酰亚胺溶液;

式III所示化合物具有如下所示结构:



其中,R的定义同权利要求10-12任一项所述的聚酰亚胺薄膜中的定义。

14. 根据权利要求13所述的聚酰亚胺薄膜的制备方法,其特征在于,所述固化温度为

60-500°C,所述固化时间为2-10h;

所述极性非质子溶剂选自N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、 $\gamma$ -丁内酯、丙二醇单甲醚、环戊酮、环己酮、醋酸乙酯、甲苯、甲乙酮中的至少一种;

所述含茈二胺单体和式III所示化合物的摩尔比例为(0.6-1.4):1;

所述碱性催化剂选自吡啶、二甲基吡啶、二甲基咪唑、三乙胺、乙二胺、喹啉、异喹啉、氯化钙中的一种或多种;

所述脱水剂选自乙酸酐、丙酸酐、三氟乙酸酐、乙酰氯或亚磷酸苯酯中的一种或多种。

15. 根据权利要求13或14所述的聚酰亚胺薄膜的制备方法,其特征在于,所述聚酰胺酸溶液中聚酰胺酸的质量含量为10%-30%,所述聚酰胺酸溶液的粘度为2000cp-50000cp;

所述聚酰亚胺溶液中聚酰亚胺的质量含量为10%-30%,所述聚酰亚胺溶液的粘度为2000cp-50000cp。

16. 根据权利要求13-15任一项所述的聚酰亚胺薄膜的制备方法,其特征在于,所述含茈二胺单体和式III所示化合物的摩尔比例为(0.9-1.1):1;

所述聚酰胺酸溶液中聚酰胺酸的质量含量为12%-25%,所述聚酰胺酸溶液的粘度为3000cp-30000cp;

所述聚酰亚胺溶液中聚酰亚胺的质量含量为12%-25%,所述聚酰亚胺溶液的粘度为3000cp-30000cp。

17. 一种权利要求10-12任一项所述的聚酰亚胺薄膜或由权利要求13-16任一项所述的制备方法制备的聚酰亚胺薄膜在光电领域中的应用。

## 一种含茆二胺单体、聚酰亚胺薄膜及其制备方法和用途

### 技术领域

[0001] 本发明涉及有机光电高分子技术领域,具体涉及一种含茆二胺单体、聚酰亚胺薄膜及其制备方法和用途。

### 背景技术

[0002] 随着光电技术的发展,可以预见下一代电子设备将变得更加灵活,进而实现可折叠甚至可穿戴,而采用透明的聚合物基板代替传统的玻璃基板是实现设备灵活性的关键因素。目前各种具有优异透明性的塑料基板已广泛用于柔性显示器,但大多数塑料基板具有较低的玻璃化转变温度(Tg),因此在器件的沉积过程中不能承受高温加工过程。而聚酰亚胺(PI)由于优异的综合性能,在柔性基板上显示出巨大潜力,有望满足光电子应用的光学透明性和耐高温特性的挑战性要求,然而应用于柔性电子显示器的盖板或基板材料必须满足高度的光学透明性、优异的耐热性以及一定的极性特性。

[0003] 传统的芳香聚酰亚胺通常为浅黄色或深红色,光学透明性较差,大大限制了作为柔性基材的应用范围。此外聚酰亚胺聚合物基板在生产制造过程中要经历高温处理工艺,比如电极沉积和薄膜晶体管的生成,由于基板存在热应力和机械应力,而有机器件对于尺寸的稳定性要求尤为敏感,因此需要聚酰亚胺薄膜具有较低的热膨胀系数(CTE)以满足器件对于尺寸稳定性的设计要求。

[0004] 为了获得高光学透明性、低热膨胀系数的聚酰亚胺薄膜,现有技术中多采用4,4'-二氨基-2,2'-双三氟甲基联苯(TFMB)作为二胺单体与二酐聚合形成聚酰亚胺,并在聚合物主链上引入氟或大的不共面的侧基取代基,虽然氟或大的不共面的侧基取代基的引入会提高聚酰亚胺薄膜的光学性能,但是由于含氟基团,尤其是三氟甲基,或大的侧基取代基的体积较大,进而会扩大聚酰亚胺分子链的自由体积,使得聚酰亚胺薄膜的热膨胀系数上升,因此,如何在提高聚酰亚胺薄膜的光学透明性的同时获得较低的热膨胀系数成为一大研究难点。

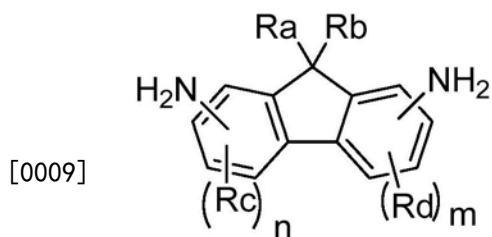
[0005] 鉴于此,急需设计开发一种具有高光学透明性、低热膨胀系数的聚酰亚胺薄膜。

### 发明内容

[0006] 针对现有技术的不足,本发明的目的在于克服在现有以TFMB作为二胺单体制备的聚酰亚胺薄膜上由于聚合物主链上引入了氟或大的侧基取代基虽然会提高聚酰亚胺薄膜的光学性能,但同时会使得聚酰亚胺薄膜的热膨胀系数上升的问题,进而提供一种含茆二胺单体、聚酰亚胺薄膜及其制备方法和用途。

[0007] 本发明所采用的方案如下:

[0008] 一种含茆二胺单体,具有如下所示的结构:



式 I

[0010] 其中, Ra、Rb彼此相同或不同,各自独立选自C1-C10的烷基、C6-C30的芳基,所述C1-C10的烷基、C6-C30的芳基任选被一个或多个取代基R<sup>e</sup>取代;每一个R<sup>e</sup>独立的选自氢、氟、氟代C1-C10的烷基;

[0011] Rc、Rd彼此相同或不同,各自独立选自氢、C1-C10的烷基;

[0012] m、n独立选自1至3的整数,m、n为2以上的整数的情况下,Rc彼此相同或不同,Rd彼此相同或不同。可选的,m为1,2,3;n为1,2,3。

[0013] 优选的,所述C1-C10的烷基选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正戊基;

[0014] 所述C6-C30的芳基选自苯基、萘基、联二苯基;

[0015] 所述氟代C1-C10的烷基选自三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基。

[0016] 优选的,Ra、Rb彼此相同或不同,各自独立选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、三氟甲基、五氟乙基、苯基;

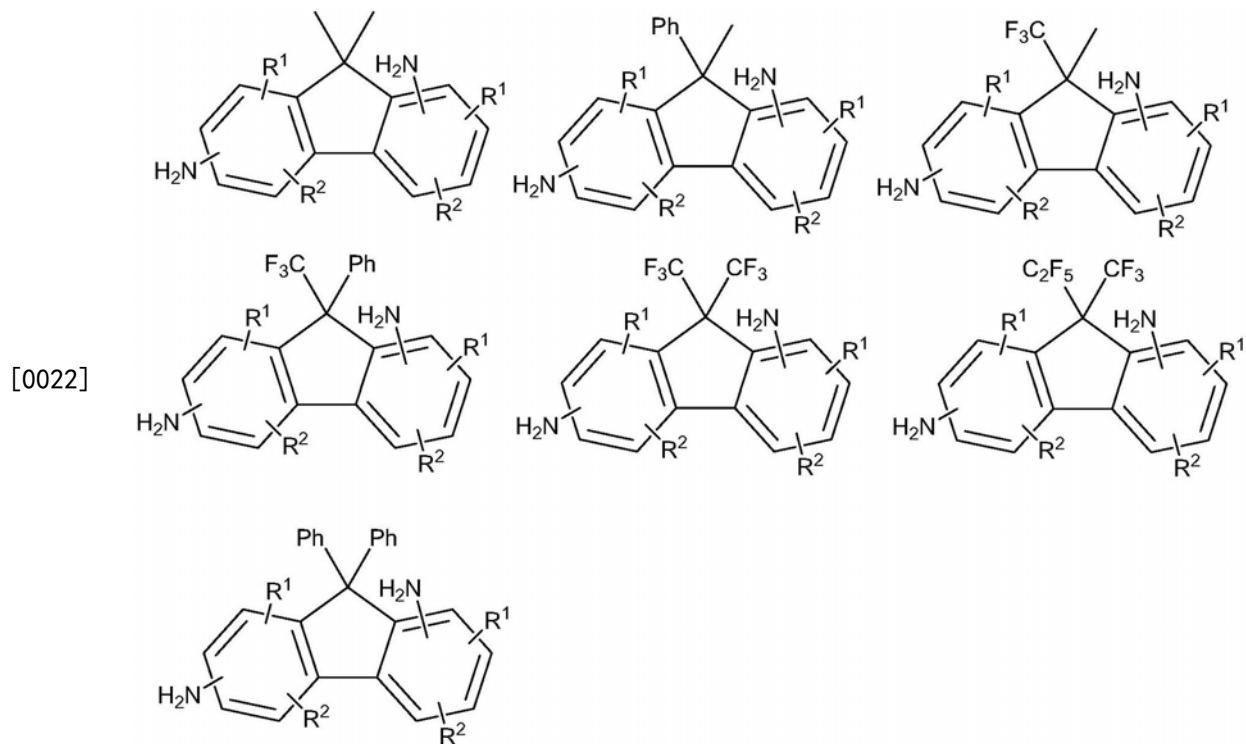
[0017] Rc、Rd彼此相同或不同,各自独立选自氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基;

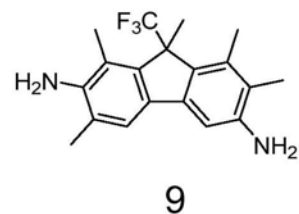
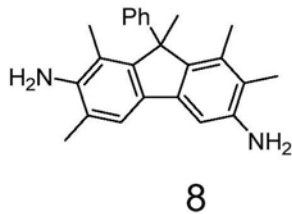
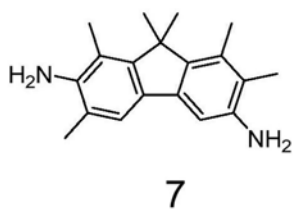
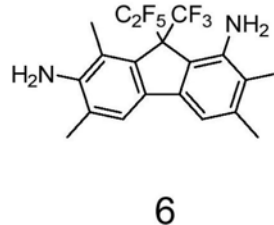
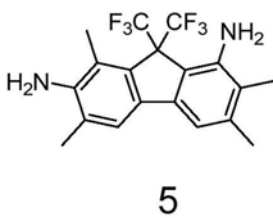
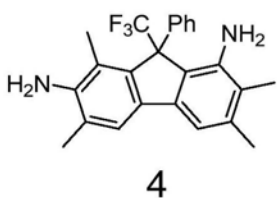
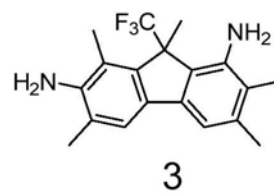
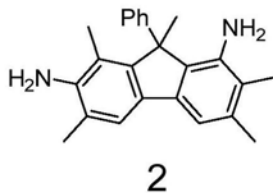
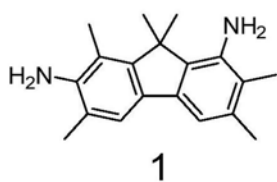
[0018] m为2,n为2。

[0019] 优选的,Ra、Rb彼此相同或不同,各自独立选自甲基、三氟甲基、五氟乙基、苯基;

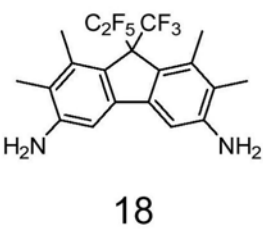
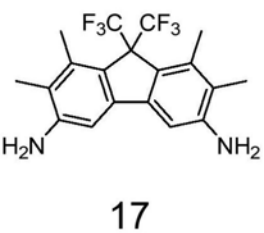
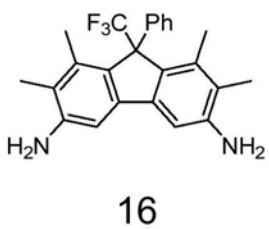
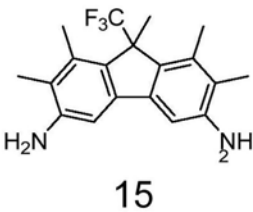
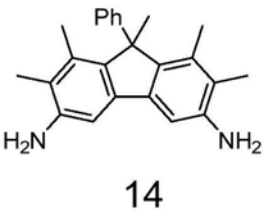
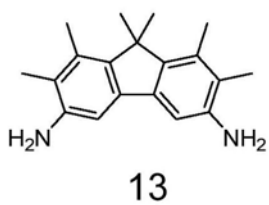
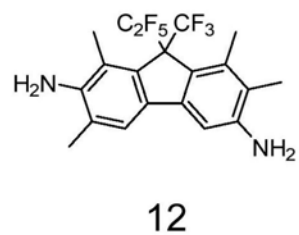
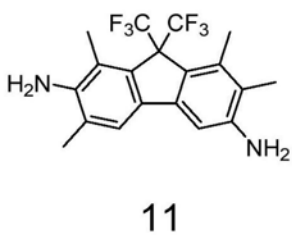
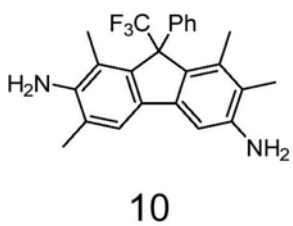
[0020] Rc、Rd彼此相同或不同,各自独立选自氢、甲基。

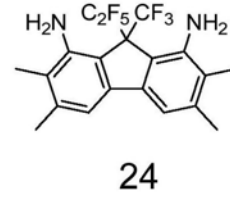
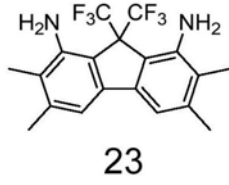
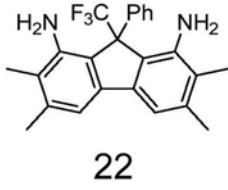
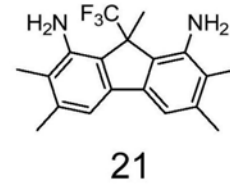
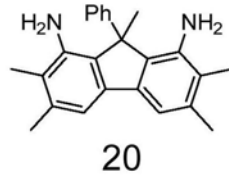
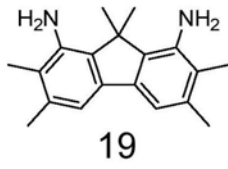
[0021] 优选的,具有如下所示的结构:



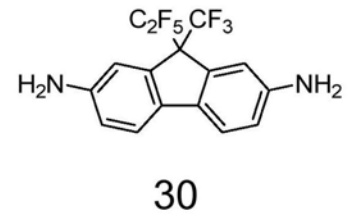
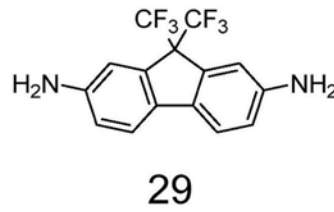
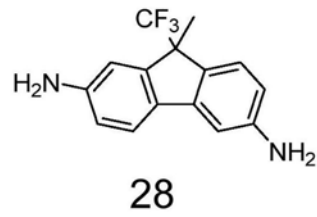
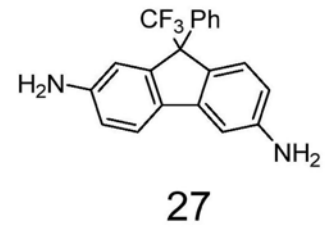
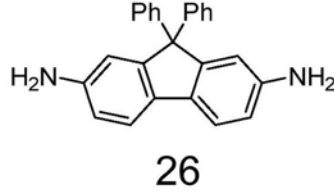
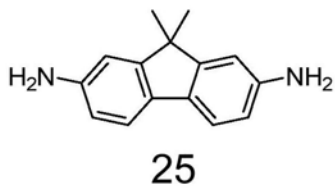


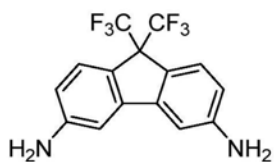
[0025]



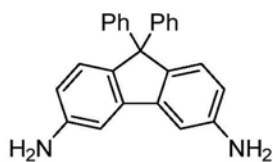


[0026]

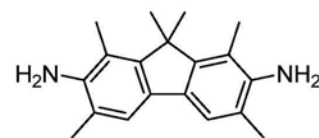




31

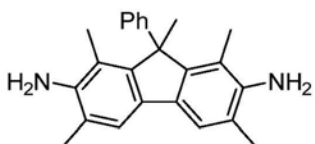


32

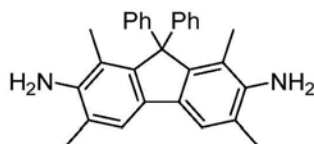


33

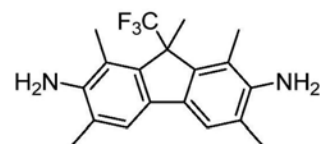
[0027]



34



35



36



37



38



39

[0028] 本发明还提供一种上述所述的含芴二胺单体的制备方法,包括如下步骤:

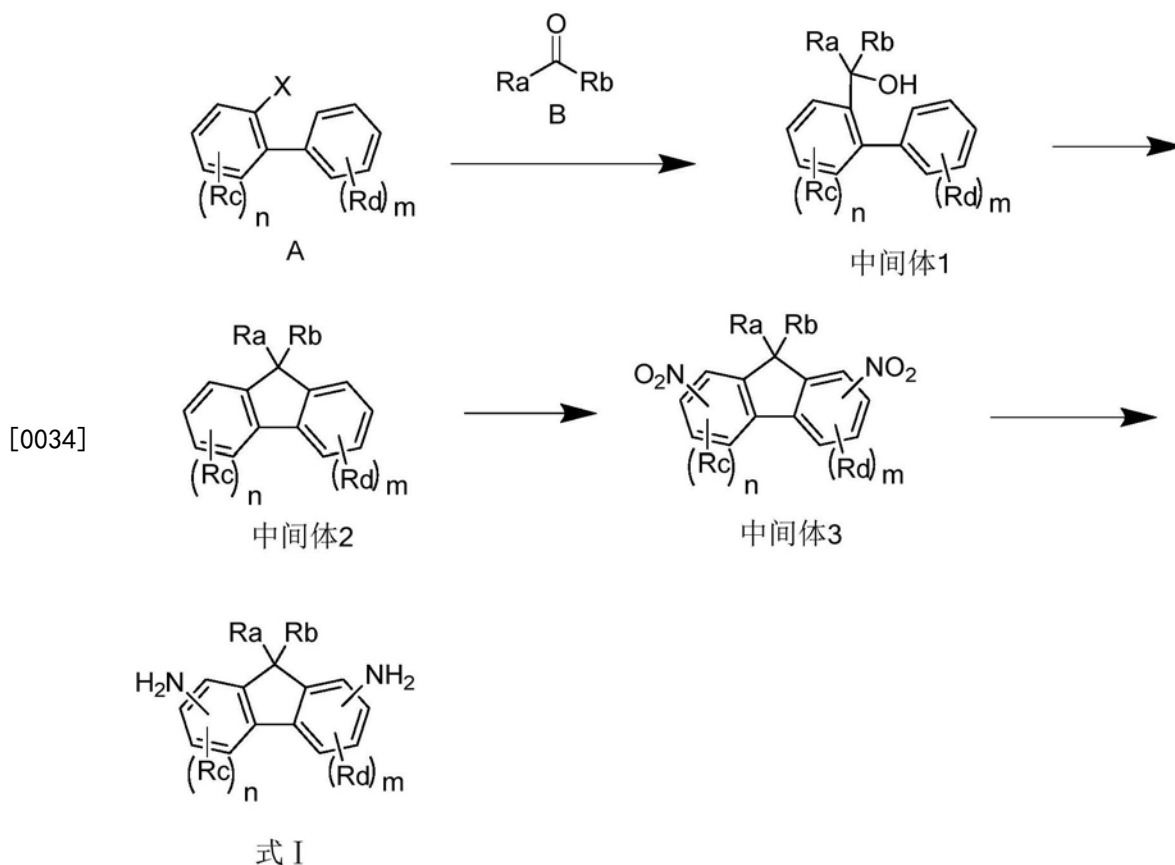
[0029] 1) 在惰性气体保护下,将式A化合物与式B化合物在烷基金属化合物的作用下反应得到中间体1化合物;

[0030] 2) 中间体1化合物在氯化剂和碱的作用下发生关环反应得到中间体2化合物;

[0031] 3) 对中间体2化合物进行硝化反应得到中间体3化合物;

[0032] 4) 中间体3化合物在催化剂和还原性气体的作用下发生还原反应得到所述式I化合物;

[0033] 所述式I所示化合物的制备路径如下所示:



[0035] 其中,X为卤素。可选的,所述卤素为氟、溴、碘,优选为溴。

[0036] 优选的,步骤1)中,在氮气保护下,将式A化合物加入到无水THF内,滴加烷基金属化合物,滴加完毕后,搅拌反应,随后向反应体系中加入式B化合物继续反应,反应结束后,淬灭反应,除去反应液溶剂后,分离提纯即可得到白色固体中间体1化合物;

[0037] 步骤2)中,将中间体1化合物加入到反应瓶中,加入氯化亚砷和碱,搅拌反应,反应结束后,去除反应液中过量的氯化亚砷,剩余物分离提纯得白色固体中间体2化合物;

[0038] 步骤3)中,将中间体2化合物加入到浓硫酸中,缓慢向体系中滴加发烟硝酸,随后在室温下反应,反应结束后将反应液倒入到冰水中,通过有机溶剂萃取,有机相干燥后浓缩,得白色固体产物,白色固体产物分离提纯后即可得到中间体3化合物。

[0039] 步骤4)中,将中间体3化合物加入到反应瓶内,加入乙酸乙酯和乙醇,随后加入Pd/C,经过氮气置换后通入氢气,室温搅拌反应,反应结束后过滤反应液,除去溶剂后得白色固体式I化合物。

[0040] 优选的,步骤1)中,烷基金属化合物为丁基锂,甲基溴化镁;所述滴加温度为-30至-78℃,更优选的为-78℃,滴加完毕后,维持反应体系温度搅拌反应30min-2h,更优选的维持反应体系温度为30min,然后缓慢升至室温后再反应30~1h,然后再次降温至-78℃,向反应体系中加入式B化合物,加入式B化合物时维持反应体系温度在-30~-78℃,更优选为-78℃,加入式B化合物完毕后维持体系反应温度搅拌反应30min~2h,更优选为搅拌反应30min后缓慢升至室温后再反应30min~1h。

[0041] 步骤2)中,氯化剂为氯化亚砷,碱选自三乙胺,乙二胺,二乙胺,1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯,吡啶中的至少一种;优选的,反应温度为50~110℃,更优选为90~100℃,反应时间为1-3小时。优选的,氯化剂与碱的体积比为(3~10):1,更优选为(4~6):1。

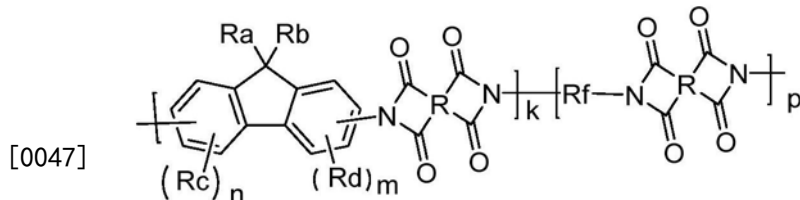
[0042] 步骤3)中,硝化反应所用硝化试剂为浓硫酸和发烟硝酸;硝化反应温度为-10~10℃,更优选为-5~5℃;硝化反应时间为1-3小时。

[0043] 步骤4)中,催化剂为钨碳催化剂,还原性气体为氢气。

[0044] 所用溶剂乙酸乙酯与乙醇的体积比(3~0.5):1,更优选为(1.5~0.8):1。

[0045] 本发明还提供一种上述所述的含茈二胺单体或者由上述所述的制备方法制备得到的含茈二胺单体在制备聚酰亚胺薄膜中的应用。

[0046] 本发明还提供一种聚酰亚胺薄膜,所述聚酰亚胺薄膜中的聚酰亚胺具有式II所示的重复结构单元:



式II

[0048] 其中,R为四价的芳香族烃基或脂肪族烃基,k和p表示括号内重复结构单元的聚合度, $k/p=100/0-1/99$ ;

[0049] Rf为二价的芳香族烃基或脂肪族烃基;

[0050] Ra、Rb、Rc、Rd、m、n的定义同上述所述的含茈二胺单体中Ra、Rb、Rc、Rd、m、n的定义。

[0051] 可选的,Ra、Rb彼此相同或不同,各自独立选自C1-C10的烷基、C6-C30的芳基,所述C1-C10的烷基、C6-C30的芳基任选被一个或多个取代基R<sup>e</sup>取代;每一个R<sup>e</sup>独立的选自氢、氟、氟代C1-C10的烷基;

[0052] Rc、Rd彼此相同或不同,各自独立选自氢、C1-C10的烷基;

[0053] m、n独立选自1至3的整数,m、n为2以上的整数的情况下,Rc彼此相同或不同,Rd彼此相同或不同。

[0054] 优选的,所述C1-C10的烷基选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、正戊基;

[0055] 所述C6-C30的芳基选自苯基、萘基、联二苯基;

[0056] 所述氟代C1-C10的烷基选自三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基。

[0057] 优选的,Ra、Rb彼此相同或不同,各自独立选自甲基、乙基、正丙基、异丙基、三氟甲基、五氟乙基、苯基;

[0058] Rc、Rd彼此相同或不同,各自独立选自氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基;

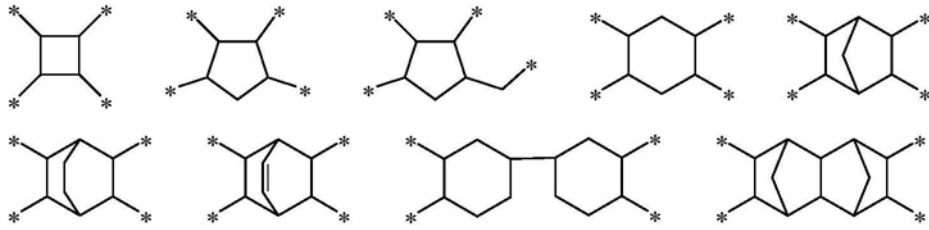
[0059] m为2,n为2。

[0060] 优选的,Ra、Rb彼此相同或不同,各自独立选自甲基、三氟甲基、五氟乙基、苯基;

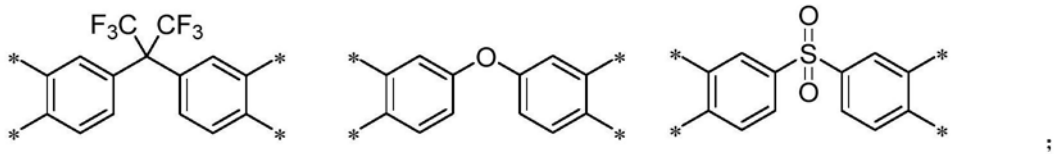
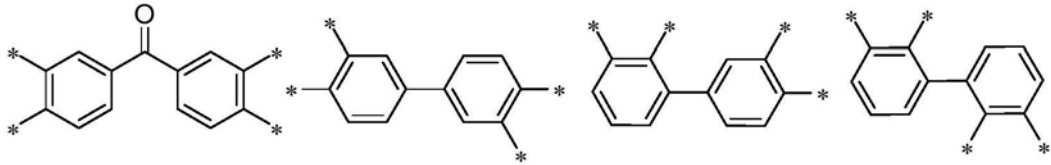
[0061] Rc、Rd彼此相同或不同,各自独立选自氢、甲基。

[0062] 优选的,k为2-1000的整数,p为0-1000的整数。

[0063] 优选的,R选自如下基团中的至少一种:



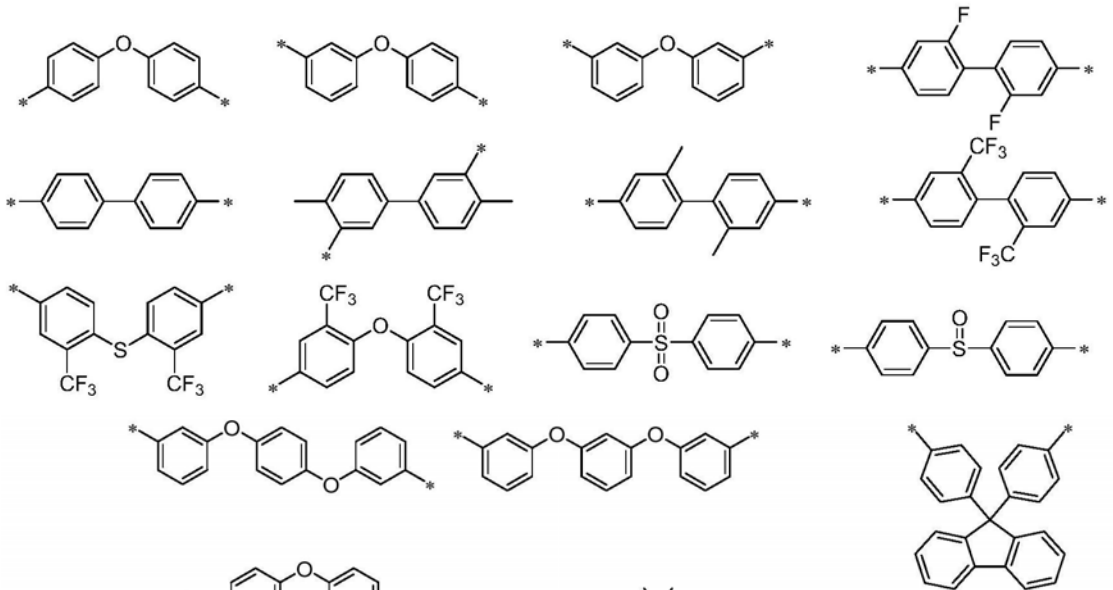
[0064]



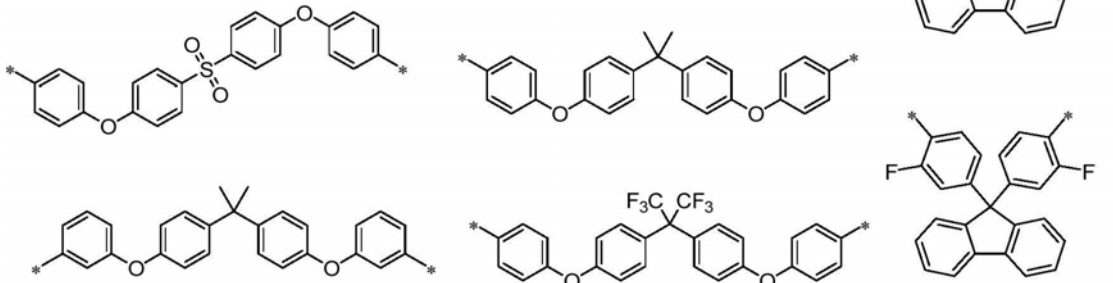
[0065] Rf选自如下基团中的至少一种：



[0066]



[0067]



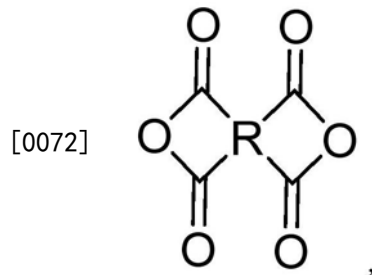
[0068] 本发明还提供一种上述所述的聚酰亚胺薄膜的制备方法,包括如下步骤:将聚酰胺酸溶液或聚酰亚胺溶液铺膜后,固化,得到所述聚酰亚胺薄膜;

[0069] 其中,所述聚酰胺酸溶液的制备方法,包括如下步骤:在惰性气氛下,将上述所述的含茱二胺单体和式III所示的化合物在极性非质子溶剂中进行聚合反应,得到所述聚酰胺

酸溶液；本发明将所述的含茈二胺单体和式Ⅲ所示的化合物在惰性气体保护下进行反应，其目的是为了阻止二胺单体被氧化，同时二酐单体被水解，使得聚合反应顺利的进行，从而制备得到聚酰亚胺。

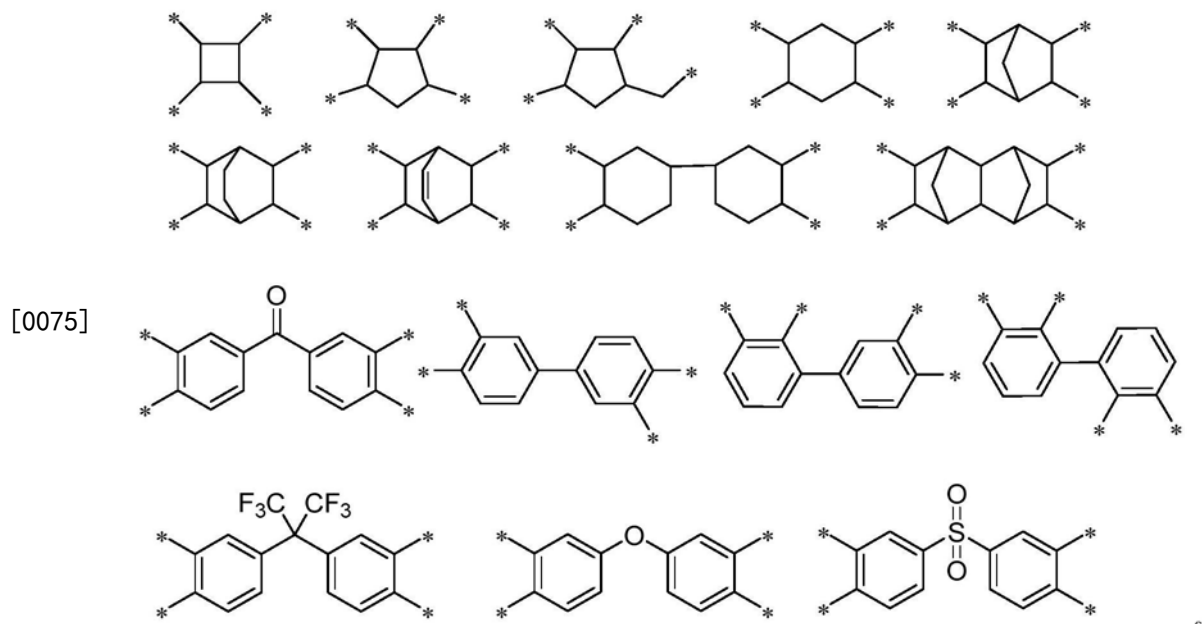
[0070] 所述聚酰亚胺溶液的制备方法，包括如下步骤：向上述聚酰胺酸溶液中加入碱性催化剂和脱水剂进行亚胺化反应，反应液经过沉淀、过滤、干燥得到聚酰亚胺固体，然后将聚酰亚胺固体溶解于极性非质子溶剂中，得到所述聚酰亚胺溶液；

[0071] 式Ⅲ所示化合物具有如下所示结构：



[0073] 其中，R的定义同上述所述的聚酰亚胺薄膜中R的定义。

[0074] 可选的，R为四价的芳香族烃基或脂肪族烃基，可选的，R选自如下基团中的至少一种：



[0076] 优选的，所述固化温度为60-500℃，所述固化时间为2-10h。

[0077] 优选的，

[0078] 将聚酰亚胺溶液或聚酰胺酸溶液消泡后通过涂布或流延的方法制成均匀的液膜，然后梯度升温进行固化，以使反应物在高温下亚胺化及交联，得到交联型低热膨胀系数、高热稳定性和高机械强度的聚酰亚胺薄膜。可选的，所述消泡时间为0.5-24小时。

[0079] 优选的，聚酰亚胺(PI)溶液的制备可以采用下述方法：氮气氛围下，所述的含茈二胺单体和式Ⅲ所示的化合物在极性非质子溶剂中聚合得到质量百分比为12%-30% (更优选为15%-30%)、粘度为2000-50000cp (更优选为3000-30000cp) 的聚酰亚胺酸溶液；随后向反应液中加入碱性催化剂和酸酐脱水剂，发生亚胺化反应，通过沉淀、过滤、干燥得到聚酰

亚胺粉末；随后将其溶解至极性非质子溶剂中，得到质量百分比为10%-30%（更优选为12%-25%）、粘度为2000-50000cp（更优选为3000—30000cp）的聚酰亚胺溶液。

[0080] 优选的，聚酰氨酸(PAA)溶液的制备可以采用下述方法：氮气氛围下，将含茱二胺单体和式III所示的化合物在极性非质子溶剂中聚合得到质量百分比为10%-30%（更优选为12%-25%）、粘度为2000-50000cp（更优选为3000-30000cp）的聚酰氨酸溶液。

[0081] 优选的，所述极性非质子溶剂选自N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、 $\gamma$ -丁内酯、丙二醇单甲醚、环戊酮、环己酮、醋酸乙酯、甲苯、甲乙酮中的至少一种；

[0082] 所述含茱二胺单体和式III所示化合物的摩尔比例为(0.6-1.4):1；

[0083] 所述碱性催化剂选自吡啶、二甲基吡啶、二甲基咪唑、三乙胺、乙二胺、喹啉、异喹啉、氯化钙中的一种或多种；

[0084] 所述脱水剂选自乙酸酐、丙酸酐、三氟乙酸酐、乙酰氯或亚磷酸苯酯中的一种或多种。

[0085] 优选的，

[0086] 所述聚酰氨酸溶液中聚酰氨酸的质量含量为10%-30%，所述聚酰氨酸溶液的粘度为2000cp-50000cp；

[0087] 所述聚酰亚胺溶液中聚酰亚胺的质量含量为10%-30%，所述聚酰亚胺溶液的粘度为2000cp-50000cp。

[0088] 优选的，所述含茱二胺单体和式III所示化合物的摩尔比例为(0.9-1.1):1；

[0089] 所述聚酰氨酸溶液中聚酰氨酸的质量含量为12%-25%，所述聚酰氨酸溶液的粘度为3000cp-30000cp；

[0090] 所述聚酰亚胺溶液中聚酰亚胺的质量含量为12%-25%，所述聚酰亚胺溶液的粘度为3000cp-30000cp。

[0091] 本发明还提供一种上述所述的聚酰亚胺薄膜或由上述所述的制备方法制备的聚酰亚胺薄膜在光电领域中的应用。

[0092] 本发明的有益效果：

[0093] 1) 本发明提供的含茱二胺单体，具有式I所示结构，通过将联苯上的苯环直接相连形成茱环结构，旋转受阻分子变得刚性，同时在Ra、Rb位置处引入C1-C10的烷基、C6-C30的芳基，C1-C10的烷基、C6-C30的芳基任选被一个或多个取代基R<sup>e</sup>取代；每一个R<sup>e</sup>独立的选自氢、氟、氟代C1-C10的烷基；在Rc、Rd位置处引入氢、C1-C10的烷基，进一步提高了聚酰亚胺的耐热性，降低了聚酰亚胺薄膜的热膨胀系数。本发明提供的含茱二胺单体具有结构刚性的芳香性结构，将其与二酐聚合可保证聚酰亚胺薄膜具有优异的光学透明性，同时还可提高薄膜的耐热性，降低薄膜的热膨胀系数。

[0094] 2) 本发明提供的含茱二胺单体，进一步的，通过在Ra、Rb位置处引入甲基、三氟甲基、五氟乙基、苯基；在Rc、Rd位置处引入氢、甲基，可进一步在保证聚酰亚胺薄膜具有优异的光学透明性，同时提高薄膜的耐热性，降低薄膜的热膨胀系数。

[0095] 3) 本发明提供的聚酰亚胺薄膜，所述聚酰亚胺薄膜中的聚酰亚胺具有式II所示的重复结构单元，通过主环上茱环片段和四酐片段相互配合，使得聚酰亚胺薄膜具有优异的光学透明性和耐热性以及较低热膨胀系数。

## 附图说明

[0096] 为了更清楚地说明本发明具体实施方式或现有技术中的技术方案,下面将对具体实施方式或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图是本发明的一些实施方式,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0097] 图1为含茈二胺单体化合物29的核磁氢谱图。

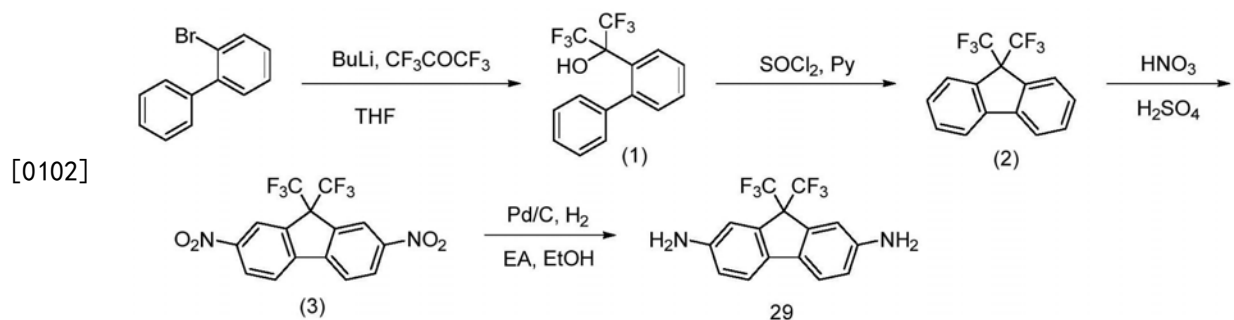
## 具体实施方式

[0098] 提供下述实施例是为了更好地进一步理解本发明,并不局限于所述最佳实施方式,不对本发明的内容和保护范围构成限制,任何人在本发明的启示下或是将本发明与其他现有技术的特征进行组合而得出的任何与本发明相同或相近似的产品,均落在本发明的保护范围之内。

[0099] 实施例中未注明具体实验步骤或条件者,按照本领域内的文献所描述的常规实验步骤的操作或条件即可进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规试剂产品。

[0100] 实施例1

[0101] 本实施例提供一种含茈二胺单体,化合物29的合成路径如下所示:



[0103] 化合物29的制备方法具体包括以下步骤:

[0104] 1) 在氮气保护下将2-溴联苯 (2.33g, 1mmol) 加入到100mL的三口瓶内,加入40ml的无水THF,在 $-78^\circ\text{C}$ 时滴加丁基锂 (5mL, 2.4mol/L),滴加完毕后,在 $-78^\circ\text{C}$ 搅拌反应30min,将反应体系缓慢升至室温,在室温下反应30min,随后将反应体系温度再次降低至 $-78^\circ\text{C}$ ,在 $-78^\circ\text{C}$ 下向反应体系中通入六氟丙酮气体 (10mmol),然后将反应体系维持在 $-78^\circ\text{C}$ 下反应30min,缓慢升至室温后在室温下继续反应30min,反应结束后淬灭反应,除去溶剂后通过柱层析提纯可得到白色固体中间体 (1) (1.8g, 产率为56%);

[0105] 2) 将中间体 (1) (1.8g) 加入到100mL的三口瓶中,加入20mL的氯化亚砷以及4mL的吡啶,  $100^\circ\text{C}$ 下搅拌反应2h,反应结束后,减压蒸馏除去反应液中过量的氯化亚砷,剩余物通过柱层析得到白色固体中间体 (2) (1.6g, 产率为94%);

[0106] 3) 在 $0^\circ\text{C}$ 下将中间体 (2) (1.6g) 加入到6mL的浓硫酸中,然后缓慢滴加发烟硝酸 (4mL),滴加结束后,室温搅拌反应2h,反应结束后,将反应液倒入到冰水混合物中,使用二氯甲烷萃取,有机相干燥后浓缩,得白色固体产物,白色固体产物通过柱层析后即可得到白色中间体 (3) (908mg);

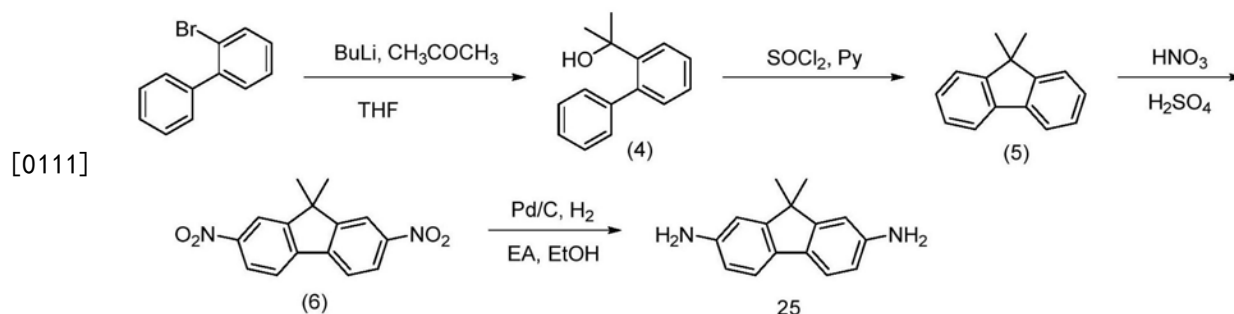
[0107] 4) 将中间体 (3) (908mg) 加入到250mL的单口瓶内,加入20mL的乙酸乙酯和20mL的

乙醇,随后加入100mg的Pd/C催化剂,置换3次氮气后通入氢气,室温反应12h,反应结束后,过滤反应液,旋干溶剂后得白色固体即为目标产物化合物29 (707mg)。

[0108] 化合物29的核磁氢谱如图1所示,质谱数据:HRMS (ESI) :  $[M+H]^+$  理论值  $[C_{15}H_{10}F_6N_2]$  : 333.082094, 实测值: 333.081642。元素分析: 理论值 (%)  $[C_{15}H_{10}F_6N_2]$  : C 54.23, H 3.03, N 8.43; 实测值 (%) : C 54.30, H 2.98, N 8.39。

[0109] 实施例2

[0110] 本实施例提供一种含茚二胺单体,化合物25的合成路径如下所示:



[0112] 化合物25的制备方法具体包括以下步骤:

[0113] 1) 在氮气保护下将2-溴联苯 (2.33g, 1mmol) 加入到100mL的三口瓶内,加入40ml的无水THF,在-78℃时滴加丁基锂 (5mL, 2.4mol/L),滴加完毕后,在-78℃搅拌反应30min,将反应体系缓慢升至室温,在室温下反应30min,随后将反应体系温度再次降低至-78℃,在-78℃下向反应体系中滴加丙酮 (0.58g, 10mmol) 的THF (2mL) 溶液,然后将反应体系维持在-78℃下反应30min,缓慢升至室温后在室温下继续反应30min,反应结束后淬灭反应,除去溶剂后通过柱层析提纯可得到白色固体中间体 (4) (1.54g, 产率为73%) ;

[0114] 2) 将中间体 (4) (1.54g) 加入到100mL的三口瓶中,加入20mL的氯化亚砷以及10mL的吡啶,100℃下搅拌反应2h,反应结束后,减压蒸馏除去反应液中过量的氯化亚砷,剩余物通过柱层析得到白色固体中间体 (5) (1.3g, 产率为92%) ;

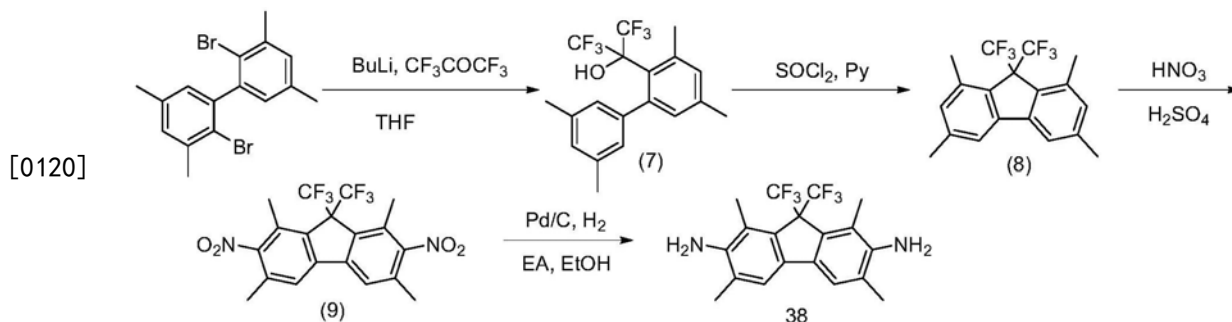
[0115] 3) 在0℃下将中间体 (5) (1.3g) 加入到6mL的浓硫酸中,然后缓慢滴加发烟硝酸 (4mL),滴加结束后,室温搅拌反应2h,反应结束后,将反应液倒入到冰水混合物中,使用二氯甲烷萃取,有机相干燥后浓缩,得白色固体产物,白色固体产物通过柱层析后即可得到白色中间体 (6) (867mg) ;

[0116] 4) 将中间体 (6) (867mg) 加入到250mL的单口瓶内,加入20mL的乙酸乙酯和20mL的乙醇,随后加入100mg的Pd/C催化剂,置换3次氮气后通入氢气,室温反应12h,反应结束后,过滤反应液,旋干溶剂后得白色固体即为目标产物化合物25 (642mg)。

[0117] 化合物25的质谱数据,HRMS (ESI) :  $[M+H]^+$  理论值  $[C_{15}H_{16}N_2]$  : 225.141457, 实测值: 225.142658。元素分析: 理论值 (%)  $[C_{15}H_{16}N_2]$  : C 80.32, H 7.19, N 12.49; 实测值 (%) : C 80.41, H 7.08, N 12.51。

[0118] 实施例3

[0119] 本实施例提供一种含茚二胺单体,化合物38的合成路径如下所示:



[0121] 化合物38的制备方法具体包括以下步骤:

[0122] 1) 在氮气保护下将2,2'-二溴-3,3',5,5'-四甲基-1,1'-联苯(3.65g, 1mmol)加入到100mL的三口瓶内,加入50ml的无水THF,在-78℃时滴加丁基锂(10mL, 2.4mol/L),滴加完毕后,在-78℃搅拌反应30min,将反应体系缓慢升至室温,在室温下反应30min,随后将反应体系温度再次降低至-78℃,在-78℃下向反应体系中通入六氟丙酮气体(3mmol),然后将反应体系维持在-78℃下反应30min,缓慢升至室温后在室温下继续反应30min,反应结束后淬灭反应,除去溶剂后通过柱层析提纯可得到白色固体中间体(7)(1.7g,产率为45%);

[0123] 2) 将中间体(7)(1.7g)加入到100mL的三口瓶中,加入20mL的氯化亚砷以及10mL的吡啶,100℃下搅拌反应2h,反应结束后,减压蒸馏除去反应液中过量的氯化亚砷,剩余物通过柱层析得到白色固体中间体(8)(1.44g,产率为89%);

[0124] 3) 在0℃下将中间体(8)(1.44g)加入到6mL的浓硫酸中,然后缓慢滴加发烟硝酸(4mL),滴加结束后,室温搅拌反应2h,反应结束后,将反应液倒入到冰水混合物中,使用二氯甲烷萃取,有机相干燥后浓缩,得白色固体产物,白色固体产物通过柱层析后即可得到白色中间体(9)(922mg);

[0125] 4) 将中间体(9)(922mg)加入到250mL的单口瓶内,加入20mL的乙酸乙酯和20mL的乙醇,随后加入100mg的Pd/C催化剂,置换3次氮气后通入氢气,室温反应12h,反应结束后,过滤反应液,旋干溶剂后得白色固体即为目标产物化合物38(715mg)。

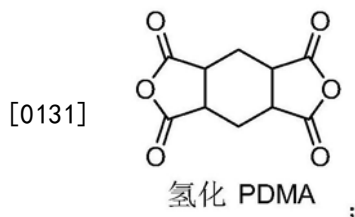
[0126] 化合物38的质谱数据,HRMS(ESI): [M+H]<sup>+</sup>理论值[C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>]: 389.141528,实测值: 389.143513。元素分析:理论值(%) [C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>]: C 58.76, H 4.67, N 7.21;实测值(%) : C 58.80, H 4.61, N 7.23。

[0127] 应用实施例1

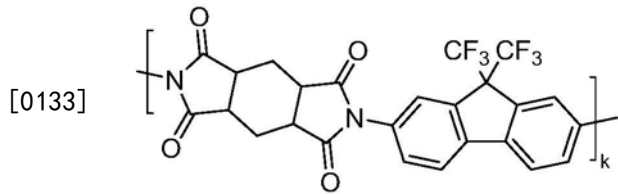
[0128] 本实施例提供一种聚酰亚胺薄膜,其制备方法包括如下步骤:

[0129] 氮气保护下,在反应容器中加入化合物29(3.32g, 10毫摩尔),再加入22.2g无水N,N-乙基甲酰胺作为溶剂,搅拌均匀后,随后加入氢化PMDA 2.24g(10毫摩尔),室温下搅拌反应24小时,得到质量分数20wt%的聚酰胺酸溶液,聚酰胺酸溶液在25℃时粘度为20000cp;将聚酰胺酸溶液过滤,消泡后将其刮涂到玻璃板上进行铺膜,随后在氮气气氛下(氧气浓度低于200ppm)加热固化,加热固化温度为400℃,加热固化时间为3h,固化结束后冷却至室温,然后将得到的涂覆有聚酰亚胺的玻璃板放置于水中进行剥离,得到50μm厚的聚酰亚胺薄膜;将得到的聚酰亚胺薄膜进行傅里叶红外测试,红外图谱中在1789.92cm<sup>-1</sup>, 1721.68cm<sup>-1</sup>出现双峰,证明分子链上的亚胺环的存在。

[0130] 其中,氢化PMDA的结构式如下所示:



[0132] 所述聚酰亚胺薄膜中的聚酰亚胺的重复结构单元如下所示：

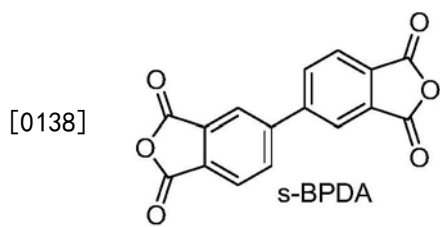


[0134] 应用实施例2

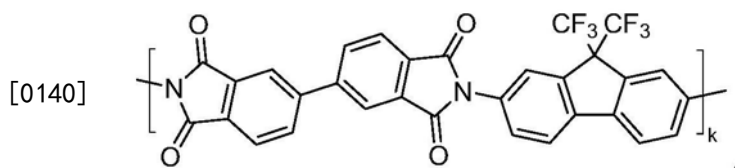
[0135] 本实施例提供一种聚酰亚胺薄膜，其制备方法包括如下步骤：

[0136] 氮气保护下，在反应容器中加入化合物29 (3.32g, 10毫摩尔)，再加入25g无水N,N-乙基甲酰胺作为溶剂，搅拌均匀后，随后加入s-BPDA 2.94g (10毫摩尔)，室温下搅拌反应24小时，得到质量分数20wt%的聚酰胺酸溶液，聚酰胺酸溶液在25℃时粘度为13500cp；将聚酰胺酸溶液过滤，消泡后将其刮涂到玻璃板上进行铺膜，随后在氮气气氛下(氧气浓度低于200ppm)加热固化，加热固化温度为400℃，加热固化时间为3h，固化结束后冷却至室温，然后将得到的涂覆有聚酰亚胺的玻璃板放置于水中进行剥离，得到50μm厚的聚酰亚胺薄膜；将得到的聚酰亚胺薄膜进行傅里叶红外测试，红外图谱中在1787.81cm<sup>-1</sup>, 1728.14cm<sup>-1</sup>出现双峰，证明分子链上的亚胺环的存在。

[0137] 其中，s-BPDA的结构式如下所示：



[0139] 所述聚酰亚胺薄膜中的聚酰亚胺的重复结构单元如下所示：



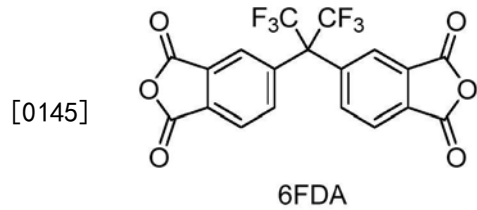
[0141] 应用实施例3

[0142] 本实施例提供一种聚酰亚胺薄膜，其制备方法包括如下步骤：

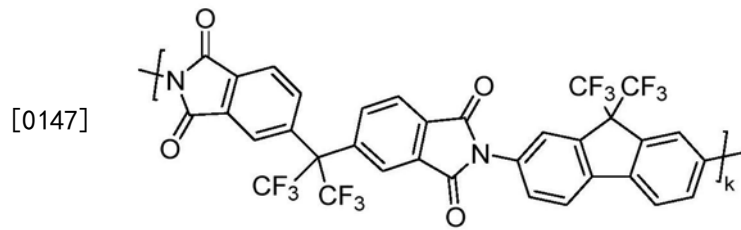
[0143] 氮气保护下，在反应容器中加入化合物29 (3.32g, 10毫摩尔)，再加入31g无水N,N-乙基甲酰胺作为溶剂，搅拌均匀后，随后加入6FDA 4.44g (10毫摩尔)，室温下搅拌反应24小时，得到质量分数20wt%的聚酰胺酸溶液，聚酰胺酸溶液在25℃时粘度为8400cp；将聚酰胺酸溶液过滤，消泡后将其刮涂到玻璃板上进行铺膜，随后在氮气气氛下(氧气浓度低于200ppm)加热固化，加热固化温度为400℃，加热固化时间为3h，固化结束后冷却至室温，然

后将得到的涂覆有聚酰亚胺的玻璃板放置于水中进行剥离,得到50 $\mu\text{m}$ 厚的聚酰亚胺薄膜;将得到的聚酰亚胺薄膜进行傅里叶红外测试,红外图谱中在1791.74 $\text{cm}^{-1}$ ,1733.93 $\text{cm}^{-1}$ 出现双峰,证明分子链上的亚胺环的存在。

[0144] 其中,6FDA的结构式如下所示:



[0146] 所述聚酰亚胺薄膜中的聚酰亚胺的重复结构单元如下所示:

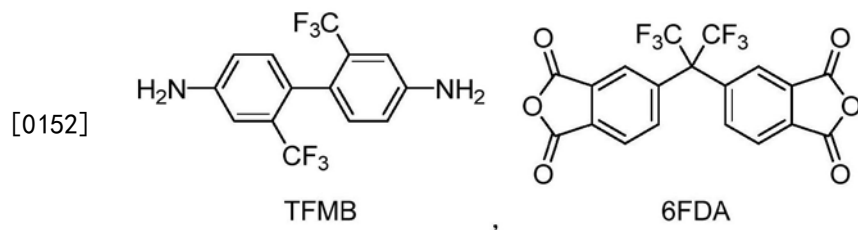


[0148] 应用实施例4

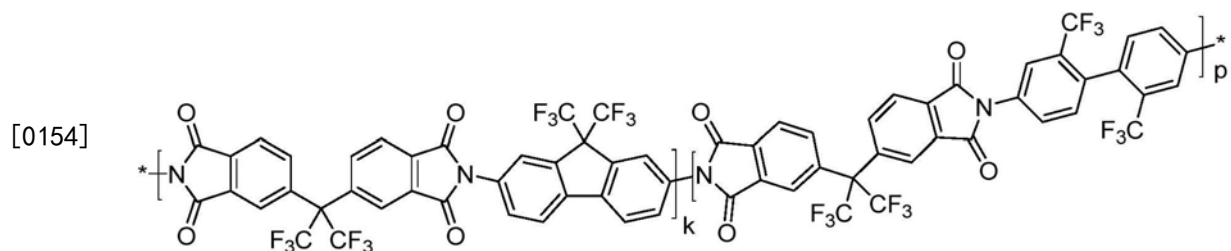
[0149] 本实施例提供一种聚酰亚胺薄膜,其制备方法包括如下步骤:

[0150] 氮气保护下,在反应容器中加入化合物29 (1.66g,5毫摩尔)和TFMB 1.60g (5毫摩尔),再加入30.8g无水N,N-乙基甲酰胺作为溶剂,搅拌均匀后,随后加入6FDA 4.44g (10毫摩尔),室温下搅拌反应24小时,得到质量分数20wt%的聚酰胺酸溶液,聚酰胺酸溶液在25 $^{\circ}\text{C}$ 时粘度为11000cp;将聚酰胺酸溶液过滤,消泡后将其刮涂到玻璃板上进行铺膜,随后在氮气气氛下(氧气浓度低于200ppm)加热固化,加热固化温度为400 $^{\circ}\text{C}$ ,加热固化时间为3h,固化结束后冷却至室温,然后将得到的涂覆有聚酰亚胺的玻璃板放置于水中进行剥离,得到50 $\mu\text{m}$ 厚的聚酰亚胺薄膜;将得到的聚酰亚胺薄膜进行傅里叶红外测试,红外图谱中在1791.22 $\text{cm}^{-1}$ ,1733.33 $\text{cm}^{-1}$ 出现双峰,证明分子链上的亚胺环的存在。

[0151] 其中,TFMB和6FDA的结构式如下所示:



[0153] 所述聚酰亚胺薄膜中的聚酰亚胺的重复结构单元如下所示:

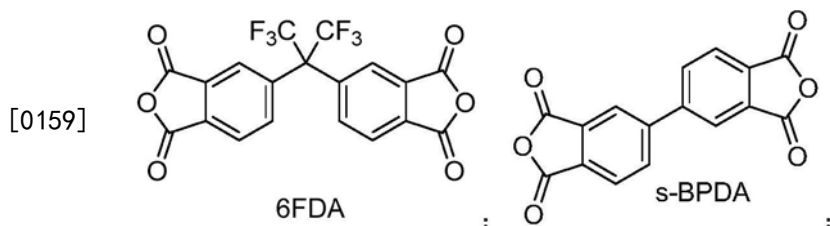


[0155] 应用实施例5

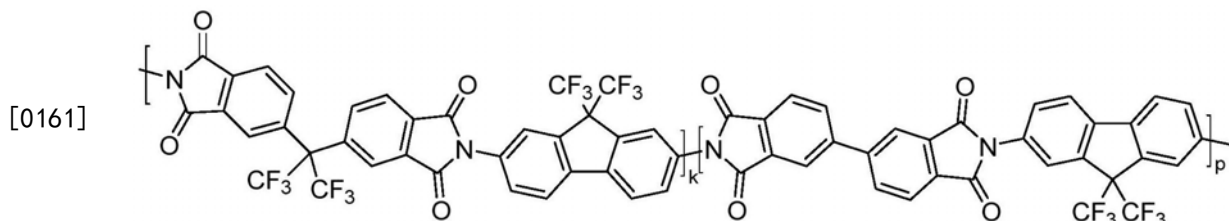
[0156] 本实施例提供一种聚酰亚胺薄膜,其制备方法包括如下步骤:

[0157] 氮气保护下,在反应容器中加入化合物29 (3.32g, 10毫摩尔),再加入28g无水N,N-乙基甲酰胺作为溶剂,搅拌均匀后,随后加入6FDA 2.22g (5毫摩尔)和s-BPDA 1.47g (5毫摩尔),室温下搅拌反应24小时,得到质量分数20wt%的聚酰胺酸溶液,聚酰胺酸溶液在25°C时粘度为15000cp;将聚酰胺酸溶液过滤,消泡后将其刮涂到玻璃板上进行铺膜,随后在氮气气氛下(氧气浓度低于200ppm)加热固化,加热固化温度为400°C,加热固化时间为3h,固化结束后冷却至室温,然后将得到的涂覆有聚酰亚胺的玻璃板放置于水中进行剥离,得到50 $\mu$ m厚的聚酰亚胺薄膜;将得到的聚酰亚胺薄膜进行傅里叶红外测试,红外图谱中在1788.79 $\text{cm}^{-1}$ ,1726.18 $\text{cm}^{-1}$ 出现双峰,证明分子链上的亚胺环的存在。

[0158] 其中,6FDA和s-BPDA的结构式如下所示:



[0160] 所述聚酰亚胺薄膜中的聚酰亚胺的重复结构单元如下所示:



[0162] 应用实施例6

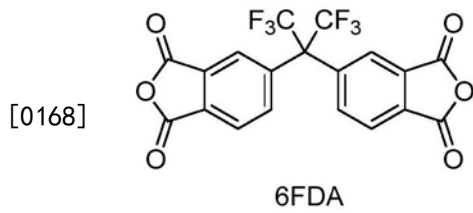
[0163] 本实施例提供一种聚酰亚胺薄膜,其制备方法包括如下步骤:

[0164] 氮气保护下,在反应容器中加入化合物29 (3.32g, 10毫摩尔),再加入31g无水N,N-乙基甲酰胺作为溶剂,搅拌均匀后,随后加入6FDA 4.44g (10毫摩尔),室温下搅拌反应12小时,得到质量分数20wt%的聚酰胺酸溶液,聚酰胺酸溶液在25°C时粘度为13000cp;

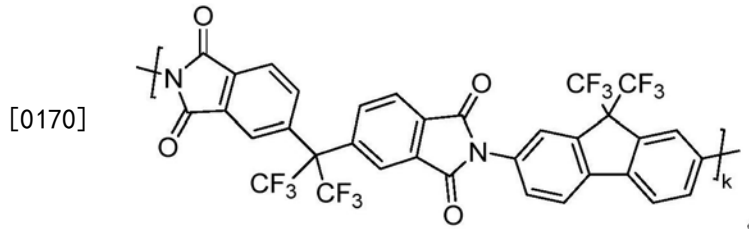
[0165] 向所述聚酰胺酸溶液中加入5.4g吡啶作为酰亚胺化催化剂,待分散均匀后再加入2.5g乙酸酐作为脱水剂,继续搅拌反应12h后将反应液缓慢滴加到盛有乙醇的烧杯中,反应液在乙醇中生成沉淀,过滤,滤饼用热乙醇清洗三次,最后将清洗后的滤饼置于80°C的真空烘箱中干燥12小时,得到白色的聚酰亚胺固体;将上述得到的聚酰亚胺固体溶解到N,N-乙基甲酰胺中,制备得到固含量20wt%的聚酰亚胺溶液;

[0166] 将上述聚酰亚胺溶液消泡后刮涂到玻璃板上进行铺膜,随后在氮气气氛下(氧气浓度低于200ppm)加热固化,加热固化温度为400°C,加热固化时间为3h,固化结束后冷却至室温,然后将得到的涂覆有聚酰亚胺的玻璃板放置于水中进行剥离,得到50 $\mu$ m厚的聚酰亚胺薄膜;将得到的聚酰亚胺薄膜进行傅里叶红外测试,红外图谱中在1791.58 $\text{cm}^{-1}$ ,1733.39 $\text{cm}^{-1}$ 出现双峰,证明分子链上的亚胺环的存在。

[0167] 其中,6FDA的结构式如下所示:



[0169] 所述聚酰亚胺薄膜中的聚酰亚胺的重复结构单元如下所示：

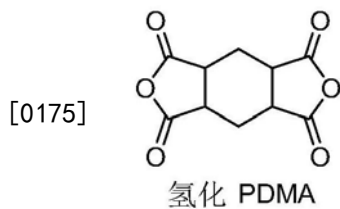


[0171] 应用实施例7

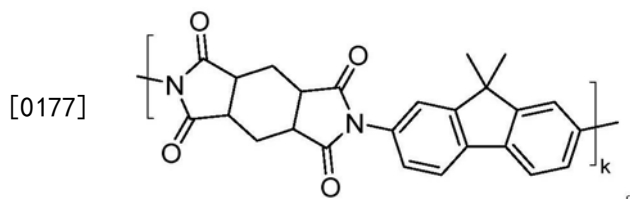
[0172] 本实施例提供一种聚酰亚胺薄膜，其制备方法包括如下步骤：

[0173] 氮气保护下，在反应容器中加入化合物25 (2.24g, 10毫摩尔)，再加入18g无水N,N-乙基甲酰胺作为溶剂，搅拌均匀后，随后加入氢化PMDA 2.24g (10毫摩尔)，室温下搅拌反应24小时，得到质量分数20wt%的聚酰胺酸溶液，聚酰胺酸溶液在25℃时粘度为18400cp；将聚酰胺酸溶液过滤，消泡后将其刮涂到玻璃板上进行铺膜，随后在氮气气氛下(氧气浓度低于200ppm)加热固化，加热固化温度为400℃，加热固化时间为3h，固化结束后冷却至室温，然后将得到的涂覆有聚酰亚胺的玻璃板放置于水中进行剥离，得到50μm厚的聚酰亚胺薄膜；将得到的聚酰亚胺薄膜进行傅里叶红外测试，红外图谱中在1776.89cm<sup>-1</sup>, 1718.59cm<sup>-1</sup>出现双峰，证明分子链上的亚胺环的存在。

[0174] 其中，氢化PMDA的结构式如下所示：



[0176] 所述聚酰亚胺薄膜中的聚酰亚胺的重复结构单元如下所示：



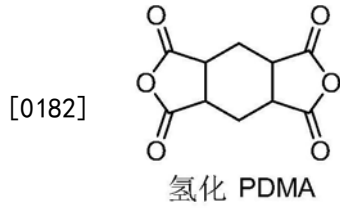
[0178] 应用实施例8

[0179] 本实施例提供一种聚酰亚胺薄膜，其制备方法包括如下步骤：

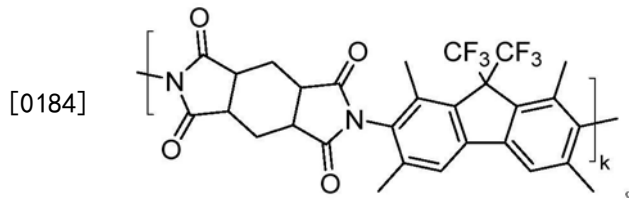
[0180] 氮气保护下，在反应容器中加入化合物38 (3.88g, 10毫摩尔)，再加入24.5g无水N,N-乙基甲酰胺作为溶剂，搅拌均匀后，随后加入氢化PMDA 2.24g (10毫摩尔)，室温下搅拌反应24小时，得到质量分数20wt%的聚酰胺酸溶液，聚酰胺酸溶液在25℃时粘度为15800cp；将聚酰胺酸溶液过滤，消泡后将其刮涂到玻璃板上进行铺膜，随后在氮气气氛下(氧气浓度

低于200ppm) 加热固化, 加热固化温度为400℃, 加热固化时间为3h, 固化结束后冷却至室温, 然后将得到的涂覆有聚酰亚胺的玻璃板放置于水中进行剥离, 得到50μm厚的聚酰亚胺薄膜; 将得到的聚酰亚胺薄膜进行傅里叶红外测试, 红外图谱中在1788.63cm<sup>-1</sup>, 1727.55cm<sup>-1</sup>出现双峰, 证明分子链上的亚胺环的存在。

[0181] 其中, 氢化PDMA的结构式如下所示:



[0183] 所述聚酰亚胺薄膜中的聚酰亚胺的重复结构单元如下所示:

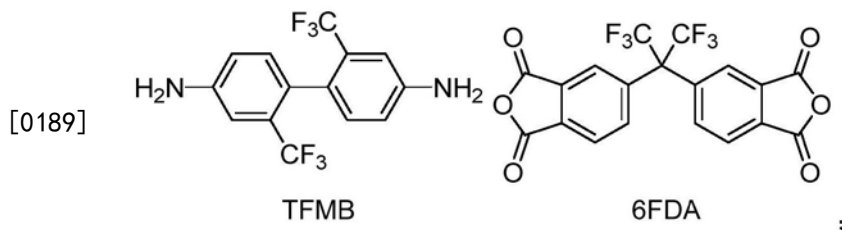


[0185] 对比例1

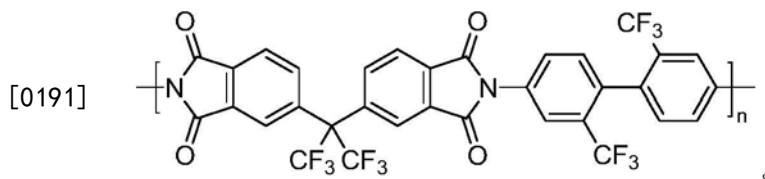
[0186] 本对比例提供一种聚酰亚胺薄膜, 其制备方法包括如下步骤:

[0187] 氮气保护下, 在反应容器中加入TFMB 3.2g (10毫摩尔), 再加入30.6g无水N,N-乙基甲酰胺作为溶剂, 搅拌均匀后, 随后加入6FDA 4.44g (10毫摩尔), 室温下搅拌反应24小时, 得到质量分数20wt%的聚酰胺酸溶液, 聚酰胺酸溶液在25℃时粘度为12000cp; 将聚酰胺酸溶液过滤, 消泡后将其刮涂到玻璃板上进行铺膜, 随后在氮气气氛下(氧气浓度低于200ppm) 加热固化, 加热固化温度为400℃, 加热固化时间为3h, 固化结束后冷却至室温, 然后将得到的涂覆有聚酰亚胺的玻璃板放置于水中进行剥离, 得到50μm厚的聚酰亚胺薄膜; 将得到的聚酰亚胺薄膜进行傅里叶红外测试, 红外图谱中在1798.41cm<sup>-1</sup>, 1721.54cm<sup>-1</sup>出现双峰, 证明分子链上的亚胺环的存在。

[0188] 其中, TFMB和6FDA的结构式如下所示:



[0190] 所述聚酰亚胺薄膜中的聚酰亚胺的重复结构单元如下所示:



[0192] 测试例1

[0193] 聚酰亚胺薄膜的光学透过率测试:

[0194] 按照ASTM E313标准,利用UV分光计,测定500nm时的透过率;按照JIS K7105-1981方法使用日本电色工业制造的积分球式雾度计300A对聚酰亚胺薄膜的全光线透过率进行测定;

[0195] 聚酰亚胺薄膜的热膨胀系数测试:

[0196] 采用美国TA公司制造的Q400 TMA热机械分析仪,输入厚度50 $\mu$ m(样品宽5mm,长16mm),以荷重0.0500N,5 $^{\circ}$ C/分钟升温速率,使样品从10 $^{\circ}$ C升温到300 $^{\circ}$ C,然后冷却到10 $^{\circ}$ C,最后再以5 $^{\circ}$ C/分钟升温速率使样品升温,由第2次升温时50 $^{\circ}$ C到250 $^{\circ}$ C的样品热膨胀系数计算出平均值,即为50-250 $^{\circ}$ C下热膨胀系数。

[0197] 按照上述方法测试上述应用实施例和对比例制备的聚酰亚胺薄膜的光学性能和热膨胀系数,测试结果如表1所示。

[0198] 表1聚酰亚胺薄膜性能测试结果

[0199]	500 nm 透过率 (%)	全光线透过率 (%)	热膨胀系数 (ppm/K)	
			(50-250 $^{\circ}$ C)	
	应用实施例 1	89	90	16
	应用实施例 2	79	89	21
	应用实施例 3	88	89	27
	应用实施例 4	88	90	32
[0200]	应用实施例 5	86	89	25
	应用实施例 6	86	89	23
	应用实施例 7	83	88	21
	应用实施例 8	89	90	14
	对比例 1	89	90	43

[0201] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

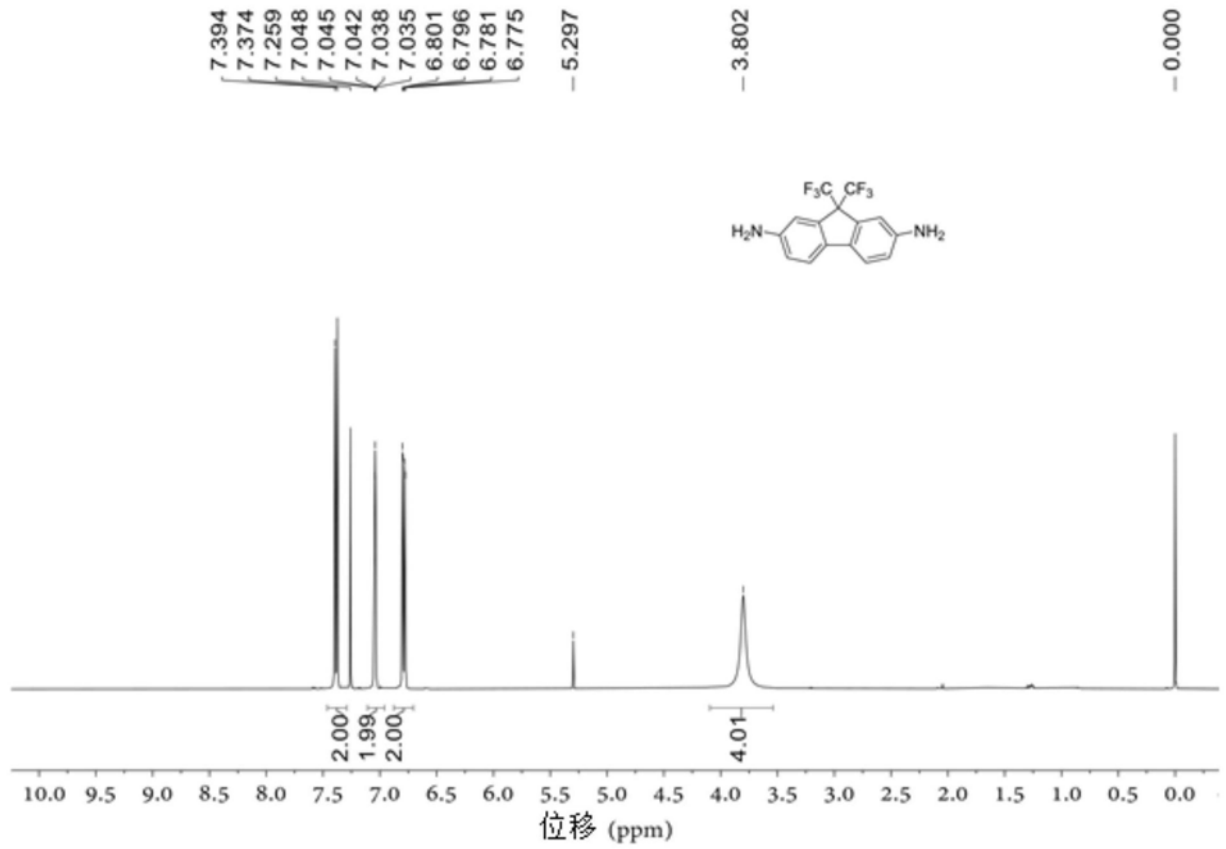


图1