DOI:10.11951/j.issn.1005-0299.20170246

共聚制备低热膨胀透明聚酰亚胺薄膜

张明艳[1,2],高 升[1],吴子剑[1,2],崔宏玉[1],高 岩[1]

(1.哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院,哈尔滨 150040;2.工程电介质及其应用技术教育部重点实验室(哈尔滨理工大学),哈尔滨 150080)

摘 要:为了在尽量不影响其透光性的前提下解决含氟聚酰亚胺薄膜热膨胀系数(CTE)过大的问题,以4,4′-(六氟异丙烯)二酐酸酐(6FDA)、4,4′-二氨基-2,2′-双三氟甲基联苯(TFMB)和3,3′,4,4′-联苯四羧酸二酐(BPDA)为原料,通过两步法合成了5种BPDA掺杂量分别为0、10%、20%、30%和40%的共聚PI薄膜,并采用红外光谱分析(IR)、热重分析(TGA)、热机械性能分析(TMA)等方法对其性能进行了表征.分析表明:共聚薄膜的热性能相比均聚薄膜有所提高;薄膜的介电常数与BPDA的含量成正比,而其在可见光领域的透光率与BPDA的含量成反比;在BPDA含量较低时,薄膜的拉伸强度和弹性模量随BPDA含量的增加而增大,但当BPDA摩尔分数超过30%时其力学性能开始降低;随着共聚单体含量的上升,薄膜的热膨胀系数大幅减小.

关键词:PI薄膜;透明;含氟;共聚;热膨胀系数

中图分类号:TQ317.3 **文献标志码**:A **文章编号**:1005-0299(2019)01-0081-06

Preparation and characterization of low expansion transparent copolyimide films

ZHANG Mingyan[1,2], GAO Sheng[1], WU Zijian[1,2], CUI Hongyu[1], GAO Yan[1]

(1. School of Materials Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China; 2. Key Laboratory of Engineering Dielectric and Its Application, Ministry of Education (Harbin University of Science and Technology), Harbin 150080, China)

Abstract: In order to minimize the coefficient of thermal expansion (CTE) of fluorinated polyimide film without reducing its transmittance, 5 kinds of Co-PI thin films whose BPDA content were 0%, 10%, 20%, 30%, and 40% were prepared by copolymerization of 4,4′-(six fluoro isopropenyl) two phthalic anhydride (6FDA), 4,4′- two amino -2,2′- double three trifluoromethyl biphenyl (TFMB), and 3,3′, 4,4′- two four biphenyl carboxylic acid anhydride (BPDA) through a two-step method. Properties of the films were characterized by methods such as Fourier transform infrared spectroscopy (IR), thermogravimetric analysis (TGA), and thermal mechanical analysis (TMA). Results show that compared with homopolymers, copolymer films had better thermal properties. The dielectric constants of films were directly proportional to the content of BPDA, while their transmittances in the visible light zone changed in the opposite way. Tensile test showed that the tensile strength and elastic modulus of the films increased with the increase of the content of BPDA, but when the content of BPDA was more than 30%, the mechanical properties began to decrease. With the increase of comonomer content, the thermal expansion coefficient of the film decreased greatly.

Keywords: polyimide film; transparent; fluorine containing; copolymerization; coefficient of thermal expansion (CTE)

收稿日期:2017-07-10. **网络出版日期**:2017-12-01.
基金项目:国家自然基金面上项目(51677045);黑龙江省博士后面上项目一等资助(LBH-Z16089);中国博士后面上项目一等资助(2017M610212).
作者简介:张明艳(1962—),女,教授,硕士生导师.
通信作者:吴子剑,E-mail:zijian.wu@hrbust.edu.com
期刊网址:http://hit.alljournals.cn/mst_cn/ch/index.aspx

随着人们对便携式智能移动终端、可穿戴设备方面的需求不断增加,柔性显示技术作为未来显示技术发展的方向而受到业界的广泛关注[1].柔性显示技术是指以可弯曲的柔软材料替代易碎的玻璃作为基板的显示技术[2].柔性基板的候选

材料包括金属箔、超薄玻璃与高分子薄膜,其中,金属箔不透明,因而对柔性显示器的结构有较大限制;超薄玻璃脆弱易碎,难以实现自由弯曲;而高分子薄膜的耐热性、透光性、机械以及阻水阻氧等弱于无机材料,会影响柔性显示器性能[3-4].聚酰亚胺(PI)具有高耐热性、抗氧化性、耐化学腐蚀、机械强度大等优点,在电子电器、航空航天、国防军工、新能源等领域扮演着重要的角色[5-7].但是,PI分子中极易生成电荷转移络合物(charge transfer complex,CTC),令传统的PI薄膜呈现出棕黄色,并且降低了其在可见光范围内的透光率[8].氟原子能够破坏芳香环的共轭结构,抑制CTC的形成,因此,现在已量产的透明PI薄膜大多带有含氟基团[9].

虽然氟原子的引入可大幅提高PI薄膜的透光率,但也存在一些问题[10-11]:1)由于三氟甲基体积较大,扩大了PI分子链的自由体积,导致其线性热膨胀系数(CTE)上升;2)引进氟原子会抑制传荷作用,降低单体的反应活性,造成反应速率低、产物分子量低、力学性能差等问题;3)含氟单体价格昂贵,提高了最终产品成本.目前降低材料热膨胀系数的途径主要有添加低热膨胀系数的填料和引入第3种单体进行共聚2种[12-13].研究表明,添加低热膨胀系数的填料可明显降低聚合物的CTE,但当填料含量超过一定值时会发生团聚,严重影响材料的综合性能[14].共聚可以改变聚合物的分子结构和化学组成,进而改变其宏观性能.Numata等[15]发现,采用对称的对位全芳型二胺与联苯型酸酐聚合得到的PI薄膜具有最低的热膨胀系数,如果苯环上带有甲基,则CTE更低.3,3′,4,4′-联苯四羧酸二酐(BPDA)结构对称且具有较大的刚性刚性,有利于分子链形成规整排列,从而降低材料的CTE,而且其反应活性较高,可以减少合成反应所需的时间,提高成品的质量;且BPDA的生产工艺成熟,市场价格较低,在不大幅降低成品性能的前提下以BPDA代替部分含氟单体有利于削减生产成本.

目前,国内尚无厂家能够量产低热膨胀透明PI薄膜,本文以2种含氟单体为基础,引入第3单体BPDA制备共聚PI薄膜,探讨了共聚对含氟PI薄膜性能的影响,为高性能透明PI薄膜的国产化提供助力.

1 实 验

1.1 主要原料

4,4′-(六氟异丙烯)二酞酸酐(6FDA)、4,4′-二氨基-2,2′-双三氟甲基联苯(TFMB),常州阳光药业有限公司生产;3,3′,4,4′-联苯四羧酸二酐(BPDA),常州市武进临川化工有限公司生产;以上药品使用前需烘干处理;N,N-二甲基乙酰胺(DMAc,分析纯),国药化工科技有限公司生产,使用前需蒸馏提纯.

1.2 PI薄膜的制备

本文以溶液聚合法合成了PI前驱体聚酰胺酸(PAA),然后加入脱水剂和催化剂的方式使其亚胺化,制备了一系列BPDA占比不同的薄膜试样,其组分及试样编号见表1.PI合成原理如图1所示.

表1 单体配比与试样编号

Table 1 Monomer ratio and specimen number

Film	Monomer Molar Ratio	Relative content of BPDA/%
PI-0	n(6FDA):n(TFMB)=1:1	0
PI-1	n(6FDA):n(BPDA):n(TFMB)=9:1:10	10
PI-2	n(6FDA):n(BPDA):n(TFMB)=8:2:10	20
PI-3	n(6FDA):n(BPDA):n(TFMB)=7:3:10	30
PI-4	n(6FDA):n(BPDA):n(TFMB)=6:4:10	40

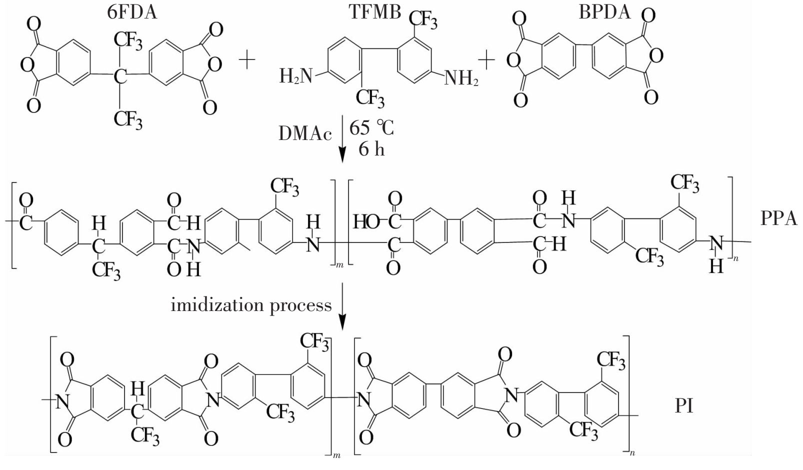

图1 PI合成反应式

Fig. 1 Synthetic reaction of polyimide

现以 PI－1 的合成过程为例说明 PI 薄膜的制备方法．首先，计算好各项药品的用量，精确称量药品，放入烘箱中 110 ℃烘干 1 h 后取出，向洁净干燥的三口瓶中通入氮气；然后，加入适量溶剂与 TFMB，开启搅拌器使 TFMB 完全溶解于溶剂中，分 3 次加入 6FDA，在油浴中加热至 70 ℃并持续搅拌，反应 3 h 后分 3 次加入 BPDA，每次间隔 20 min，继续反应 3 h 后停止加热和搅拌，将聚合物溶液真空抽滤以除去杂质，静置以除去气泡；最后，冷藏待用．

将溶液均匀涂覆到干燥洁净的聚脂薄膜上，浸入乙酸酐与吡啶的混合溶液（V（乙酸酐）：V（吡啶）＝2：1）中 30 min，然后取出薄膜并将其放入烘箱内加热到 150 ℃烘干．冷却后将聚脂薄膜浸入去离子水中揭下 PI 薄膜．

1.3　测试与表征

红外光谱（IR）：采用德国 BRUKER 公司的 TENSOR 27 型傅里叶变换红外光谱仪测定，扫描范围 600～4 000 cm^{-1}；紫外－可见光谱（UV－Vis）：采用日本岛津公司的 UV2550 型紫外可见分光光度计测定，扫描范围 200～800 nm；热重分析（TGA）采用德国耐驰公司 TG209 F3 型热重分析仪测定，测试氛围为 N_2 气氛，升温速率为20 ℃/min，测试温度范围为 400～800 ℃；介电性能：采用德国 Novocontrol 公司的Alpha－A型宽频介电谱分析仪（broad band dielectric spec strum-BDS）．电极类型：Φ＝25 μm；采用深圳瑞格尔仪器有限公司的电子万能材料试验机，薄膜试样尺寸为 100 mm×10 mm，拉伸速率为 10 mm/min；热膨胀系数测定采用 Q400 EM 热机械分析仪，气氛为 N_2，升温速率为 5 ℃/min，温度范围 25～250 ℃．用乌氏粘度计（毛细管内径为 0.5 mm）测试特性粘度，测试温度为 25 ℃，以二甲基乙酰胺为溶剂，溶液质量浓度为 0.5 g/dL．

2　结果与分析

2.1　薄膜的结构表征

图 2 给出了 5 种 PI 薄膜的红外吸收谱图，可以看出，5 个试样拥有一些共同的特征峰：在波数 1 780 cm^{-1}附近的 C═O 不对称伸缩振动吸收峰和 1 720 cm^{-1}附近的 C═O 对称伸缩振动吸收峰，由于羰基的电偶极矩较大，所以其吸收较强；波数 1 600 cm^{-1} 的是 C—C 伸缩振动吸收峰，1 500 cm^{-1}处是苯环的骨架振动，1 375 cm^{-1}附近的是酰亚胺环 C—N 键的伸缩振动吸收峰，1 200 cm^{-1}处是苯环上 C—H 的面内弯曲振动吸收峰，1 410 cm^{-1} 处是 C—F 键的变形振动峰，1 170 cm^{-1}处是 C—F 键的伸缩振动峰，这些特征峰表明通过以上方法成功合成了含氟 PI．

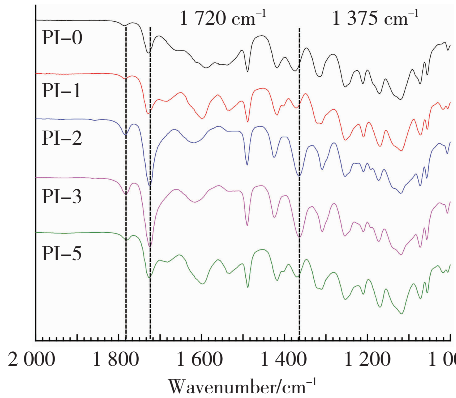

图 2　PI 薄膜的红外吸收光谱

Fig. 2　Infrared absorption spectra of polyimide films

2.2　PAA 的黏度

特性黏度（intrinsic viscosity）是高分子溶液粘度的最常用的表示方法，定义为当高分子溶液浓度趋于零时的比浓粘度，常以［η］表示．由于特性粘度与高分子 η 的相对分子质量存在着定量的关系，所以可以使用［η］的数值来作为分子量的量度．增比黏度（η_{sp}）表示溶液黏度（η_r）较溶剂黏度（η_0）增加的倍数，即

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{rl}.$$

［η］计算公式为

$$[\eta] = \lim_{c\to 0} \frac{\eta_{sp}}{C}.$$

表 2 是 5 种 PAA 溶液的黏度数据，其中，t_0为溶剂的流出时间，t 为 PAA 溶液的流出时间．

表 2　PAA 溶液的黏度数据

Table 2　Viscosity data of PAA solutions

Film	t_0/s	t/s	[η]/(dL·g^{-1})	η_{sp}/(dL·g^{-1})
PI－0	144.38	281.54	1.34	0.95
PI－1	144.38	301.75	1.47	1.09
PI－2	144.38	317.64	1.58	1.20
PI－3	144.38	333.52	1.67	1.31
PI－4	144.38	355.17	1.80	1.46

传统芳香族二胺和二酐缩聚生成 PAA 的反应通常被认为是酐基与氨基之间形成了传荷络合物，这一反应在室温下具有很大的平衡常数，因此很容易获得分子量较高的 PAA[16]．含氟基团的引入抑制了分子间的传荷作用，同时也抑制了单体

的反应活性,导致产物分子量降低. 如表 2 所示,在添加部分 BPDA 后,共聚体系的反应活性上升,PAA 溶液的特性黏度和 PAA 的分子量也随之上升,这会改善薄膜的综合性能.

2.3 薄膜的热性能

表 3 为 5 种 PI 薄膜的热性能. 其中,$T_{d5\%}$ 为试样失重 5% 时的温度,$T_{d10\%}$ 为试样失重 10% 时的温度,T_g 为试样的玻璃化转变温度.

表 3 PI 薄膜的热性能

Table 3 Thermal properties of polyimide films

Film	$T_{d5\%}$/℃	$T_{d10\%}$/℃	Residual mass/%	T_g/℃
PI－0	498.51	533.10	48.12	290.44
PI－1	525.53	552.17	53.91	303.28
PI－2	525.33	552.53	51.90	310.60
PI－3	525.29	552.17	51.78	315.75
PI－4	525.33	552.45	51.83	317.36

高分子材料的起始热分解温度是一个很难准确测量的量,但其质量分解 5% 时的温度($T_{d5\%}$)较容易测定,而且此时材料的整体性能尚未发生大的变化,所以本文用 $T_{d5\%}$ 来代替高分子材料的热分解温度. 从表 3 可以看出,添加少量 BPDA 即可大幅提高薄膜的热分解温度,但随着共聚单体摩尔分数的增加,共聚薄膜的热分解温度并没有出现明显上升. 高分子材料的热分解温度与其分子间作用力和分子链刚性成正比. 由于 CF_3 具有高电负性和大体积等特点,将其引入 PI 分子中能够破坏分子的共轭结构,进而削弱了苯环连接处的强度,导致其热稳定性下降. 采用 BPDA 进行共聚可以有效增强分子间作用力和链段的刚性,从而提高其热分解温度. 但由于材料的起始热分解温度是由其结构中最薄弱的环节决定的,增大 BPDA摩尔分数并不能增加分子中化学键的强度,因此其热分解温度不随 BPDA 含量的上升而上升.

柔性显示器需要经过高温加工过程,这对柔性基板的耐热性提出了很高的要求. 从表 3 可以看出,随着 BPDA 摩尔分数的升高,薄膜的玻璃化转变温度(T_g)也不断上升. BPDA 分子结构规整,共聚薄膜中 BPDA 含量越高,其分子链堆积越紧密,从而减少了分子链的自由体积,限制了高分子链段的运动;另一方面,由 PAA 的特性黏度可以看出,BPDA 的引入增大了 PI 的相对分子质量,从而减少了其体系中端链的比例,因为端链的活动能力比普通链段强,因此,较少的端链使得高分子链段实现热运动需要消耗更多能量,表现为薄膜的 T_g 上升.

2.4 薄膜的介电性能

随着电子设备的体积越来越小,其内部导线之间的距离也越来越小,要保持电子设备的性能,要求其绝缘层的介电常数也必须大幅减少. 图 3 是室温下薄膜的介电常数随频率变化的曲线.

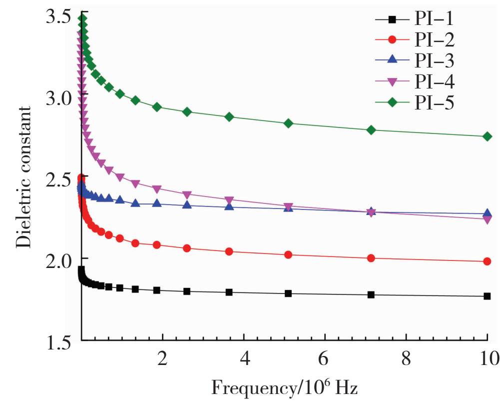

图 3 薄膜的介电常数与频率的关系

Fig. 3 Relationship between dielectric constant and frequency of thin films

材料的介电常数与其分子上携带的极性基团的数量和极化程度有关. 氟原子具有电负性强、体积大等特点,这一方面抑制了分子链上的极性基团的极化,另一方面增大了分子链间的距离,降低了整个体系内部极性基团的密度. 在以上 2 个原因的共同作用下,含氟 PI 的介电常数相比传统 PI 大幅降低,如图 3 所示,PI－0 的介电常数最低可以达到 1.9. 将 BPDA 其引入共聚体系减少了薄膜中含氟基团的数量,从而导致薄膜的介电常数随 BPDA 含量的上升而上升. 但在 BPDA 的摩尔分数低于 20% 时,薄膜的介电常数仍然小于 2.5,可以满足新型电子设备的性能要求.

2.5 薄膜的光学性能

对 5 种 PI 薄膜进行紫外可见光谱表征,结果如图 4 所示,部分数据列于表 4. 图 5 为几种薄膜的照片,PI－5 为市场上常见的 PI 薄膜.

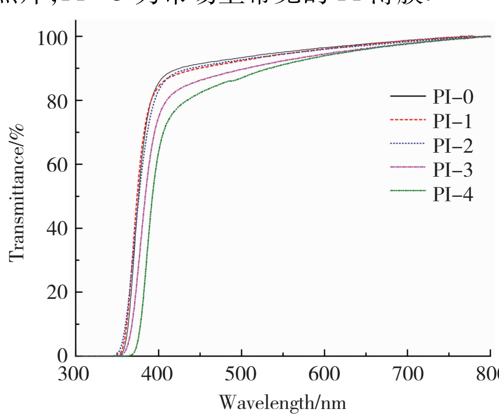

图 4 PI 薄膜的紫外－可见光谱

Fig. 4 UV－Vis spectra of polyimide films

表 4　薄膜的光学性能

Table 4　Optical properties of thin films

Film	λ_0/nm	T_{450}/%	T_{500}/%
PI－0	341	91.48	93.37
PI－1	341	90.06	92.37
PI－2	341	90.66	92.67
PI－3	342	86.29	89.68
PI－4	359	82.38	86.99

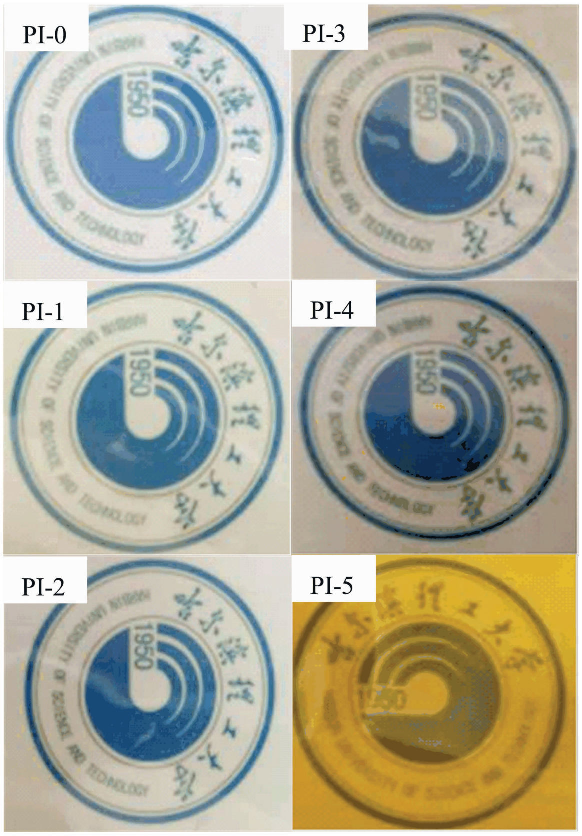

图 5　PI 薄膜的颜色

Fig. 5　Color of polyimide films

作为柔性基板，在可见光范围内的透光率是一项非常重要的指标. 从图 5 可直观地看出，随着 BPDA 含量的增加，共聚薄膜的颜色逐渐变深，但仍远远优于传统 PI 薄膜. 传统 PI 分子容易生成电子转移络合物，这是造成其在可见光范围内的透光性不佳且多带有棕黄色的主要原因. 氟原子具有独特的性能，将其引入 PI 分子破坏了芳香环与五元环的共轭结构，并且令 PI 分子链变得扭曲而分散，从而切断了高分子链的电子云，减少了分子内和分子间 CTC 的形成，避免薄膜在可见光范围内对光线的吸收. 而在加入部分BPDA后，PI 分子内和分子间 CTC 增加，其透光性略有下降. 在 BPDA 含量较低时，共聚薄膜与均聚薄膜透光性的差异较小，且在 450 nm 处的透光率均超过 90%，具有优良的光学性能；但当 BPDA 摩尔分数超过 30% 后，薄膜在可见光范围内的透光率大幅下降，这不可避免地影响柔性显示器的性能.

2.6　薄膜的力学性能

对 5 种薄膜的力学性能进行了测试，测试结果如表 5 所示. 高分子材料的力学性能与其相对分子质量和分子间的相互作用力成正比. 由 PAA 的特性黏度可以看出，将 BPDA 引入共聚体系能够增加产物分子链长度；而 BPDA 主要由苯环结构和五元环的共轭结构组成，将其引入共聚体系提高了分子链的刚性，增大了分子间作用力. 在受到拉伸时，应变被刚性键和环的形变消耗，使得薄膜呈现出高模量、高强度、低伸长率的特点，正如表 3 所示. 但是当 BPDA 摩尔分数达到 40% 时，薄膜的拉伸强度与弹性模量反而有所下降. 由于本实验采用的合成方式属于无规共聚，导致分子链上 BPDA 随机排列，造成薄膜不同部位的性能有所不同. 当 BPDA 摩尔分数较大时，TFMB 会优先与反应活性更高的 BPDA 反应，加剧了薄膜不同部分的性能差异，最终导致了材料机械强度的下降. 而加料方式和单体反应活性对 PI 薄膜性能的影响还有待进一步探索.

表 5　薄膜的力学性能

Table 5　Mechanical properties of thin films

Film	σ_b/MPa	δ/%	E/GPa
PI－0	79.62	2.94	1.74
PI－1	85.91	3.49	1.83
PI－2	92.39	3.32	1.95
PI－3	100.74	3.28	2.18
PI－4	84.27	2.56	1.79

2.7　薄膜的尺寸稳定性

5 种 PI 薄膜的线性热膨胀系数如表 6 所示. 通常高分子材料的 CTE 大于无机材料. 作为柔性基板，PI 薄膜经常要与铜、硅等无机材料搭配使用，在温度变化时，2 种材料所产生的尺寸变化量不同. 为避免 PI 薄膜在温度差的作用下与无机材料分离，必须降低 PI 薄膜的 CTE. 从表 6 可以看出，薄膜的 BPDA 含量越高，其 CTE 越小，BPDA 摩尔分数 40% 的 PI－4 的 CTE 相比 PI－0 降低了 50%. 对于各向同性的高聚物，分子链间的相互作用是决定其热膨胀系数的主要原因[14].

根据上文分析可知，氟原子会减小 PI 分子的堆积程度和分子间作用力，增加分子链的自由体积，所以含氟 PI 的 CTE 数高于传统 PI. 含有 BPDA的分子链较长，刚性较大，不易实现自由转动和伸展；而且由于共聚薄膜中存在刚性不同的部分，两种刚性不同的分子链会通过互相穿插形

成网状结构,进一步阻碍高分子链段的运动,使得薄膜CTE下降,令其温度变化时保持尺寸稳定.

表6 薄膜的热膨胀系数

Table 6 CTE of thin films

film	PI-0	PI-1	PI-2	PI-3	PI-4
CTE/10^{-6}℃	53	45	39	35	29

3 结 论

1)共聚薄膜的热性能相比均聚薄膜大幅提升,这使薄膜能够承受高温加工过程.

2)随着BPDA含量的上升,薄膜的介电常数不断增大;薄膜的透光率随着BPDA添加量的上升而降低;在BPDA含量较低时,PAA的黏度和薄膜的力学性能随着BPDA添加量的上升而上升,但当BPDA摩尔分数超过30%后其力学性能有所降低;薄膜的热膨胀系数随着BPDA添加量的上升而降低.

3)通过选择合适的共聚单体和添加量可以制得兼具高透明性、低热膨胀系数以及其他优良性能的PI薄膜,以此拓宽PI的应用领域,加速柔性显示技术的进步.

参考文献:

[1] SONG W G, KWON H, PARK J, et al. Thin film transistors: high-performance flexible multilayer MoS_2 transistors on solution-based polyimide substrates[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(15): 2397-2397.

[2] LETEMER Y, PINYOL A, GILLERON D, et al. Mechanical failure analysis of thin film transistor devices on steel and polyimide substrates for flexible display applications [J]. Engineering Fracture Mechanics, 2010, 77(4): 660-670.

[3] CHEN J L, LIU C T. Technology advances in flexible displays and substrates[J]. IEEE Access, 2013, 1: 150-158.

[4] LIU J M, LEE T M, WEN C H, et al. High performance organic-inorganic hybrid plastic substrate for flexible display and electronics[J]. Separation & Purification Technology, 2012,41(1): 913-916.

[5] ZHANG L B, WANG J Q, WANG H G, et al. Preparation, mechanical and thermal properties of functionalized graphene/polyimide nanocomposites [J]. Composites Part A: Applied Science & Manufacturing, 2012, 43(9): 1537-1545.

[6] ZHANG F, TUCK C , HAGUE R, et al. Inkjet printing of polyimide insulators for the 3D printing of dielectric materials for microelectronic applications [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133 (18): 51-58.

[7] CHEN Y, LIN B, ZHANG X. Enhanced dielectric properties of amino-modified-CNT/polyimide composite films with a sandwich structure [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(34): 14118-14126.

[8] LU Y H, XIAO G Y, DONG Y, et al. Preparation andproperties of copolyimides containing fluorine and alicyclic group [J]. Advanced Materials Research, 2013, 654: 381-385.

[9] SHI H, LI Y, GUO T. In situ preparation of transparent polyimide nanocomposite with a small load of graphene oxide [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128(5): 3163-3169.

[10] CHOIA H, SOHN B, CHANG J H. Synthesis and characterization of transparent copolyimide films containing CF_3 groups: comparison with copolyimide nanocomposites[J]. Applied Clay Science, 2010, 48 (1/2): 117-126.

[11] LU Y, HAO J, XIAO G, et al. In situ polymerization and performance of alicyclic polyimide/graphene oxide nanocomposites derived from 6FAPB and CBDA[J]. Applied Surface Science, 2017, 394:78-86.

[12] 俞娟, 蒋远媛, 阔正波, 等. 高模量、低热膨胀系数聚酰亚胺杂化薄膜的制备[J]. 材料导报, 2009, 23 (14): 58-60.
YUE Juan, JIANG Yuanyuan, KUO Zhengbo, et al. Preparation of polyimide hybrid films with high modulus, low thermal expansion coefficient [J]. Materials Review, 2009, 23(14):58-60.

[13] 徐庆玉, 范和平, 王洛礼. 低热膨胀PI研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(6):29-31.
XU Qingyu, FAN Heping, WANG Luoli. Prograss of polyimide with low thermal expansion coefficient [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2002, 18 (6): 29-31.

[14] SULLIVAN L M, LUKEHART C M. Zirconium Tungstate (ZrW_2O_8)/Polyimide nanocomposites exhibiting reduced coefficient of thermal exoansion [J]. Chemistry of Materials, 2005, 17: 2136-2141.

[15] NUMATA S, OOHARA S, IMAIZUMI J, et al. Thermal expansion behavior of various aromatic polyimide[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 1(1): 101-110.

[16] MEHRDAD A, TALEB-ABBASIL M. Influence of some inorganic salts on the intrinsic viscosity of poly (acrylic acid) in aqueous solutions[J]. Journal of Molecular Liquids, 2016, 223: 699-706.

(编辑 程利冬)

本文引用格式:

张明艳,高升,吴子剑,等. 共聚制备低热膨胀透明聚酰亚胺薄膜[J]. 材料科学与工艺,2019,27(01):81-86. DOI:10.11951/j.issn.1005-0299.20170246

ZHANG Mingyan, GAO Sheng, WU Zijian, et al. Preparation and characterization of low expansion transparent copolyimide films [J]. Materials Science and Technology, 2019, 27(01):81-86. DOI:10.11951/j.issn.1005-0299.20170246