

DOI: 10.20098/j.cnki.1001-5132.2025.0511

# 表面改性纳米 SiO<sub>2</sub> 掺杂对无色聚酰亚胺薄膜性能的影响

罗亚琨<sup>1</sup>, 金群超<sup>1,2</sup>, 严新稳<sup>1,2</sup>, 罗云杰<sup>1\*</sup>

(1. 宁波大学 材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211; 2. 宁波博雅聚力新材料科技有限公司, 浙江 宁波 315048)

**摘要:** 作为可折叠显示器中柔性盖板的关键材料, 无色聚酰亚胺 (CPI) 薄膜须同时具备较高的表面硬度、良好的光学透明度和柔韧性。当 CPI 薄膜的表面硬度不足时, 通过传统的硬化涂层处理提高表面硬度的方法会面临较大局限。利用 CPI 掺杂纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子来提升复合薄膜的表面硬度, 纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子的表面依次用硅氧烷偶联剂和聚酰胺酸低聚物接枝处理, 使其在复合薄膜中均匀分散, 在提高 CPI 薄膜表面硬度的同时保持良好的透明度和柔韧性。未掺杂的 CPI 薄膜表面铅笔硬度为 B, 掺杂质量分数为 30% 的纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子后, CPI-1/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜的表面铅笔硬度显著提升至 2H。添加纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子几乎不影响复合薄膜的透明度和雾度, 但会降低薄膜的抗拉强度和断裂伸长率。随着纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子质量分数的增加, 复合薄膜的黄度有一定程度上升, 所有复合薄膜均表现出优异的柔韧性。

**关键词:** 无色聚酰亚胺; 柔性显示; 纳米二氧化硅; 表面修饰; 表面硬度

**中图分类号:** O633.5

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1001-5132 (2025) 06-0067-10

自 2018 年底推出可折叠智能手机以来, 柔性电子设备受到广泛关注<sup>[1]</sup>, 柔性显示器是这些设备的关键部件。制造柔性显示器需要大量先进材料, 作为先进材料之一的柔性盖板材料要求能够承受反复弯折, 同时提供化学和机械损伤防护<sup>[2-5]</sup>, 而传统的玻璃盖板材料无法完全满足这些要求。

无色聚酰亚胺 (CPI) 薄膜因其高透光率、热稳定性、介电性能和机械强度而被广泛用作柔性可折叠显示器的基板和盖板材料<sup>[6-8]</sup>。CPI 薄膜须在表面硬度、光学透明度和柔韧性等参数上满足相应的标准, 以确保可折叠设备的耐用性和可靠性<sup>[1]</sup>。其中, 表面硬度是一个关键参数, 通常用作柔性显示器盖板材料的 CPI 薄膜的表面硬度要求为最低铅笔硬度 H~2H<sup>[9]</sup>, 更高的表面硬度 (如 4H) 通常是高级可折叠显示设备在日常使用中抵抗划痕的最低要求<sup>[10]</sup>。CPI 薄膜的光学性能同样重要, 在可见光波长范围内 (400~800 nm), CPI 薄膜的总透光率 (T.T.) 一般要求不低于 88%, 以保持高透明度。

CPI 薄膜的雾度必须小于 1, 以减少光散射从而确保显示屏的清晰度。CPI 薄膜的黄度指数 (YI) 通常要求在 3 以下, 以确保显示屏的颜色为中性, 特别是对于需要准确显示颜色的设备来说<sup>[11]</sup>。此外, 柔韧性也是 CPI 薄膜需要考量的一个重要参数, CPI 薄膜必须在弯折半径  $\leq 1.5$  mm 的条件下弯折循环 20 000 次以上且不发生开裂或分层。

目前, 关于 CPI 薄膜的大多数研究都集中在优化 CPI 的分子结构以获得高热稳定性和光学透明度上<sup>[12]</sup>, 对机械强度的关注则较少。保持 CPI 薄膜的柔韧性和机械强度之间的平衡对于其用作柔性盖板材料是非常重要的<sup>[13]</sup>。与大多数聚合物薄膜类似, CPI 薄膜质地较软, 其表面硬度不足, 无法直接用于可折叠设备。尽管硬质涂层 (HC) 可用于提高 CPI 薄膜的表面硬度, 防止紫外线降解、化学损伤和物理冲击<sup>[14-15]</sup>, 然而, HC 处理的有效性仍依赖于 CPI 薄膜自身具有一定的表面硬度<sup>[16]</sup>。

近年来, 如何提高聚合物薄膜的表面硬度一直

收稿日期: 2025-05-15

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journal.g.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金 (21971130); 宁波市自然科学基金 (2024Z080)

第一作者: 罗亚琨, 硕士研究生, 主要研究方向为聚酰亚胺材料的设计合成。E-mail: 3078792897@qq.com

\*通信作者: 罗云杰, 博士/教授, 主要研究方向为高分子合成化学。E-mail: luoyunjie@nbu.edu.cn

是研究的热点,主流的方法有三种,且每种方法都有其利弊。方法一:向聚合物薄膜中掺入纳米二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )或二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )粒子,这些纳米粒子的刚性结构及其与聚合物链的相互作用可有效提高聚合物薄膜的表面硬度<sup>[17]</sup>。然而,加入的纳米粒子若发生团聚则会显著降低聚合物薄膜的柔韧性与光学透明度,限制其在柔性显示领域的应用。方法二:用高硬度添加剂或刺激响应分子对聚合物表面进行功能化处理,可精确控制聚合物薄膜的机械性能,但该方法涉及复杂的合成过程<sup>[18-19]</sup>。方法三:使用低熔点聚合物或嵌段共聚物的混合界面以平衡柔韧性和表面硬度,但该方法存在加工较复杂以及混合界面的相容性和长期耐久性不足等问题<sup>[20-21]</sup>。其中,方法一因巨大的商业化应用潜力脱颖而出, $\text{SiO}_2$ 和 $\text{TiO}_2$ 等纳米粒子已被证明能够提高复合薄膜的表面硬度,同时保持其柔韧性和透明度<sup>[22-25]</sup>。然而,表面未修饰改性的纳米粒子极易在聚合物薄膜内发生聚集,降低薄膜透明度和柔韧性<sup>[26]</sup>。因此,对纳米 $\text{SiO}_2$ 粒子进行表面修饰改性从而优化纳米粒子-聚合物相互作用对于平衡 CPI 薄膜的柔韧性、光学及机械性能具有重要意义。

本文研究了掺入纳米 $\text{SiO}_2$ 粒子以提高 CPI 薄膜表面硬度的方法。利用分散剂改性,避免了纳米粒子在薄膜中团聚,保持了薄膜的透明度和柔韧性,同时显著提高了复合薄膜的表面硬度。研究了不同纳米 $\text{SiO}_2$ 粒子加入量对复合薄膜的光学性能、表面硬度和力学性能的影响。当纳米 $\text{SiO}_2$ 粒子加入量为 30%时,复合薄膜的表面硬度可显著提升 2H,纳米 $\text{SiO}_2$ 粒子对复合薄膜的透明度和雾度影响很小,所有复合薄膜均表现出优异的柔韧性。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

主要试剂:2,2'-双(三氟甲基)-4,4'-二氨基联苯(TFDB, Macklin, 99%)、2,2'-双(3,4-二羧酸)六氟丙烷二酐(6FDA, Macklin, 99%)、1,2,4,5-环己烷四甲酸二酐(HPMDA, Macklin, 99%)、对苯二甲酰氯(TPAC, Macklin, 98%)、均苯四甲酸二酐(PMDA, Macklin, 99%)、4,4'-二氨基二苯醚(ODA, Macklin, 99%)、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc, 无水, SigmaAldrich, 99.8%)、乙醇

(Adamas, 99.9%)、吡啶(无水, SigmaAldrich, 99.5%)、乙酸酐(SigmaAldrich, 99.5%)、纳米 $\text{SiO}_2$ 溶液(溶剂为 NMP, 质量分数 26%, 宁波博雅聚力新材料科技有限公司)。

主要仪器:磁力加热搅拌器(IKA RCT basic)、电动搅拌器(驰久 D2025W)、真空干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司)、鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司)、膜厚仪(上海光学一厂 JDG-S3)、电子天平(Ohaus PX124ZH)、数显黏度计(BROOKFIELD AMETEK)、万能试验机(UTM, Instron Model 34SC-1)、薄膜光学测试仪(NDK Nippon Denshoku, datacolor spectro 1050)、薄膜弯折测试仪(TK6071iP)、电动铅笔硬度计(广东艾斯瑞仪器科技有限公司)、光学显微镜(NOVEL DN-117M)、凝胶渗透色谱仪(GPC, PL-GPC220)、扫描电子显微镜(SEM, FEI Apreo S LoVac)、紫外可见光光度计(Evolution 201, Thermo Scientific)。

### 1.2 无色聚酰亚胺 1 (CPI-1) 的合成

在氮气气氛下,向圆底烧瓶中加入 300 mL 无水 DMAc 和 TFDB (34.26 g, 0.107 mol), 搅拌溶解后加入 6FDA (8.00 g, 0.018 mol)、HPMDA (7.62 g, 0.034 mol) 和 100 mL DMAc。所得反应液在 25 °C 下搅拌反应 3 h, 随后冷却至 0 °C, 加入 TPAC (11.17 g, 0.055 mol) 和 100 mL DMAc, 所得反应液在 0 °C 下搅拌反应 8 h。反应体系恢复至室温, 加入吡啶 (25.39 g, 0.321 mol) 和乙酸酐 (32.77 g, 0.322 mol), 所得反应液加热至 80 °C 搅拌反应 2 h, 冷却至室温后, 将混合物倒入过量乙醇中。过滤沉淀物, 用乙醇洗涤 3 次, 并在 80 °C 的真空烘箱中干燥 24 h, 得到白色固体 CPI-1 (50.51 g, 产率 91.57%)。

### 1.3 无色聚酰亚胺 2 (CPI-2) 的合成

按照类似程序, 向圆底烧瓶中加入 300 mL 无水 DMAc 和 TFDB (34.26 g, 0.107 mol), 25 °C 下搅拌 10 min, 然后加入 6FDA (6.22 g, 0.014 mol)、HPMDA (6.28 g, 0.028 mol) 和 80 mL DMAc。所得反应液在 25 °C 下搅拌反应 3 h, 然后冷却至 0 °C, 加入 TPAC (13.20 g, 0.065 mol) 和 120 mL DMAc, 反应液在 0 °C 下搅拌反应 8 h。反应体系恢复至室温, 加入吡啶 (25.39 g, 0.321 mol) 和乙酸酐 (32.77 g, 0.322 mol), 反应液加热至 80 °C 并搅拌反应 2 h,

冷却,倒入乙醇中。将沉淀物过滤、洗涤并干燥,得到白色固体 CPI-2 (48.50 g, 产率 90.32%)。

#### 1.4 无色聚酰亚胺 3 (CPI-3) 的合成

同样,向圆底烧瓶中加入 300 mL 无水 DMAc 和 TFDB (34.26 g, 0.107 mol), 25 °C 下搅拌 10 min, 然后加入 6FDA (4.89 g, 0.011 mol)、HPMDA (4.71 g, 0.021 mol) 和 60 mL DMAc。所得反应液在 25 °C 搅拌反应 3 h, 冷却至 0 °C, 加入 TPAC (15.23 g, 0.075 mol) 和 140 mL DMAc。所得反应液在 0 °C 搅拌反应 8 h。反应体系恢复至室温, 加入吡啶 (25.39 g, 0.321 mol) 和乙酸酐 (32.77 g, 0.322 mol), 所得反应液加热至 80 °C 搅拌反应 2 h, 冷却, 倒入乙醇中。将沉淀物过滤、洗涤并干燥, 得到白色固体 CPI-3 (47.61 g, 产率 90.75%)。

#### 1.5 纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子的表面修饰改性

向 1 kg SiO<sub>2</sub> 质量分数为 26% 的纳米 SiO<sub>2</sub> 溶液 (NMP 作溶剂) 中加入 13.0 g 硅氧烷偶联剂, 升温至 60 °C 搅拌反应 24 h。向另一个圆底烧瓶中加入 95 mL 无水 DMAc 和 ODA (9.81 g, 0.049 0 mol), 室温下搅拌 10 min。接着分批加入 PMDA (11.62 g, 0.053 3 mol), 所得反应液在 25 °C 搅拌反应 2 h, 然后加入硅氧烷改性的 SiO<sub>2</sub> 溶液, 混合物在 25 °C 下反应 12 h, 得到聚酰胺酸低聚物改性的纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子。

#### 1.6 CPI/纳米 SiO<sub>2</sub> 复合薄膜的制备

将干燥的 CPI 固体溶解在 DMAc 中, 配制成聚合物质量分数为 20% 的 CPI 溶液。将纳米 SiO<sub>2</sub> 溶液按不同质量百分比加入 CPI 溶液中, 并在室温下搅拌 1 h。将混合均匀的 CPI/纳米 SiO<sub>2</sub> 混合溶液用孔径 2 μm 的聚四氟乙烯 (PTFE) 滤膜过滤, 在干净的玻璃基板上流延成膜, 置于 80 °C 的鼓风烘箱中保持 30 min, 然后升温至 150 °C 保持 1 h, 继

续升温至 220 °C 保持 1 h。冷却至室温后, 浸入热的去离子水中将复合膜与玻璃基板分离, 所得薄膜置于真空烘箱中 75 °C 干燥 3 h。

#### 1.7 表征

凝胶渗透色谱 (GPC) 测定 CPI 聚合物的分子量和聚合物分散指数 (PDI), 通过静态热机械分析法 (TMA) 测试 CPI 聚合物薄膜的玻璃化转变温度 ( $T_g$ )。聚合物薄膜的力学性能由万能试验机 (UTM) 测试。CPI 薄膜的光学性能 (包括总透射率、雾度和黄度指数等) 用薄膜光学测试仪 NDK Nippon Denshoku 和 datacolor spectro 1050 测试。根据 ASTM D3363<sup>[9]</sup> 所描述的方法对 CPI 薄膜进行表面铅笔硬度测试, 并使用薄膜弯折测试仪 (TK6071iP) 对 CPI 薄膜的柔韧性进行测试。

## 2 结果与讨论

图 1 所示为聚合物 CPI-1、CPI-2 和 CPI-3 的合成路线, 单体 TFDB、6FDA 和 HPMDA 发生聚合反应生成聚合物链端带有氨基的聚酰胺酸-1 (Poly(amic acid)-1)。随后, 加入 TPAC 与链端的氨基反应以延长聚合物链, 所得聚酰胺酸-2 (Poly(amic acid)-2) 在吡啶和乙酸酐的作用下发生酰亚胺化反应, 从而得到无色聚酰亚胺化合物。通过调节上述 4 种单体的投料比, 可以调节聚合物 CPI-1、CPI-2 和 CPI-3 的力学性能和光学性能。凝胶渗透色谱用来测定所得 CPI 聚合物的分子量, 结果见表 1, CPI-2 和 CPI-3 具有相近的数均分子量 ( $M_n$ ), 约为 80.0 kg/mol, CPI-1 的  $M_n$  则为 94.3 kg/mol, 这 3 种聚合物都表现出相近的聚合物分散指数 (约 2.00)。GPC 测试结果表明, 这些 CPI 聚合物均具有足够高的分子量, 可以赋予相应薄膜优异的机械性能。

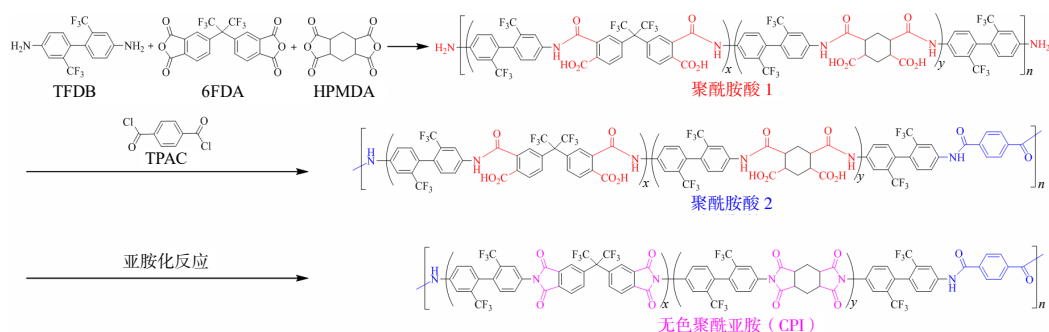


图1 CPI的合成路线

表 1 聚合物 CPI-1、CPI-2、CPI-3 的单体组成和分子量

| CPIs  | 物质的量/mol |       |       |       | $M_n/(10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$ | $M_w/(10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$ | PDI  |
|-------|----------|-------|-------|-------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|------|
|       | TFDB     | TPAC  | HPMDA | 6FDA  |                                              |                                              |      |
| CPI-1 | 0.107    | 0.055 | 0.034 | 0.018 | 9.43                                         | 1.88                                         | 1.99 |
| CPI-2 | 0.107    | 0.065 | 0.028 | 0.014 | 7.68                                         | 1.39                                         | 1.81 |
| CPI-3 | 0.107    | 0.075 | 0.021 | 0.011 | 8.01                                         | 1.73                                         | 2.16 |

注:  $M_n$  为数均分子量,  $M_w$  为重均分子量;  $\text{PDI} = M_w/M_n$ 。

将 CPI 薄膜制成柔性可折叠显示屏一般要经过高温加工过程,合格的 CPI 薄膜需要具有良好的耐高温性能。通过静态热机械分析法测试了 3 种 CPI 薄膜的玻璃化转变温度,测试结果(图 2)显示, CPI-1、CPI-2 及 CPI-3 薄膜的  $T_g$  均为  $360^\circ\text{C}$  左右,表明这 3 种 CPI 薄膜都具有良好的耐高温性能。为了提高 CPI 薄膜的表面硬度,将纳米  $\text{SiO}_2$  粒子以不同的质量比掺入聚酰胺酸-2 溶液中,以制备复合薄膜。纳米  $\text{SiO}_2$  粒子因其小尺寸、高表面能以及粒子表面的大量活性基团极易发生团聚,对纳米粒子进行表面修饰改性可以避免团聚。图 3 显示了对纳米  $\text{SiO}_2$  粒子表面进行修饰改性的过程,其中硅氧烷偶联剂与纳米  $\text{SiO}_2$  粒子表面的羟基反应,从而将反应性基团引入到粒子表面。随后, PMDA 和 ODA 聚合生成低聚物,低聚物链端的活性基团与纳米  $\text{SiO}_2$  粒子表面的活性基团反应,从而连接在纳米  $\text{SiO}_2$  粒子表面,有效地避免了纳米粒子在溶液中团聚。

透射电子显微镜(TEM)图片证实,纳米  $\text{SiO}_2$  粒子均匀分散,粒径为  $15\sim 20 \text{ nm}$ (图 4(a))。CPI/纳米  $\text{SiO}_2$  复合溶液经过  $2 \mu\text{m}$  PTFE 滤膜过滤以去除杂质,然后在干净的玻璃基板上流延成膜,再经过程序升温干燥得到 CPI/纳米  $\text{SiO}_2$  复合薄膜。将所得复合薄膜置于液氮中冷冻淬断以露出横截面,用扫描电子显微镜(SEM)观察横截面的微观形貌。如图 4(b)~(d)所示,即使复合薄膜中纳米  $\text{SiO}_2$  粒子质量分数高达 30%,纳米  $\text{SiO}_2$  粒子依然能保持均匀分散,粒径不超过  $30 \text{ nm}$ 。粒子在复合薄膜中的均匀分散有助于复合薄膜保持优异的光学性能,表 2 列出了 CPI-1/ $\text{SiO}_2$ 、CPI-2/ $\text{SiO}_2$  和 CPI-3/ $\text{SiO}_2$  复合薄膜在可见光范围内的光学性能,所有薄膜的厚度为  $18\sim 23 \mu\text{m}$ 。在未掺杂纳米  $\text{SiO}_2$  粒子时, CPI-1 和 CPI-2 的 T.T. 约为 89.50%,而 CPI-3 略低,为 89.08%,这可能是由于其主链中 HPMDA 和 6FDA 的比例较低。纳米  $\text{SiO}_2$  粒子的加入使 CPI-1/ $\text{SiO}_2$  复合薄膜的 T.T. 从 89.42% 略微降低到 89.08%,

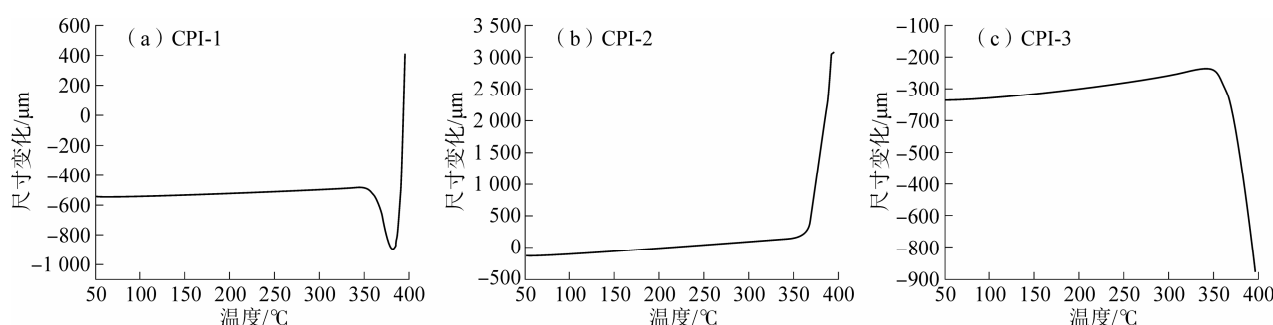
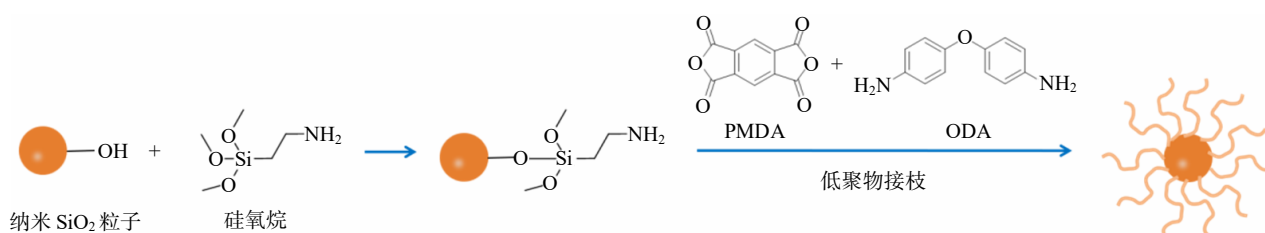


图 2 CPI-1、CPI-2、CPI-3 薄膜的 TMA 曲线

图 3 纳米  $\text{SiO}_2$  粒子表面修饰改性示意图

而 CPI-2/SiO<sub>2</sub> 和 CPI-3/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜的 T.T. 分别在 89.39%~89.94% 和 88.84%~89.61% 范围内波动。即使纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子的质量分数达到 30%, 所有复合薄膜的 T.T. 仍保持在 89% 以上, 表明纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子均匀分散在薄膜中。相比之下, 未经表面修饰改性的纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子在复合薄膜中发生严重的团聚, 纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子质量分数分别为 5%、10% 和 30% 的 CPI-1/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜的 T.T. 分别为 83.73%、63.88% 和 65.52%, 团聚的纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子对入射光的散射导致复合薄膜的 T.T. 显著下降。

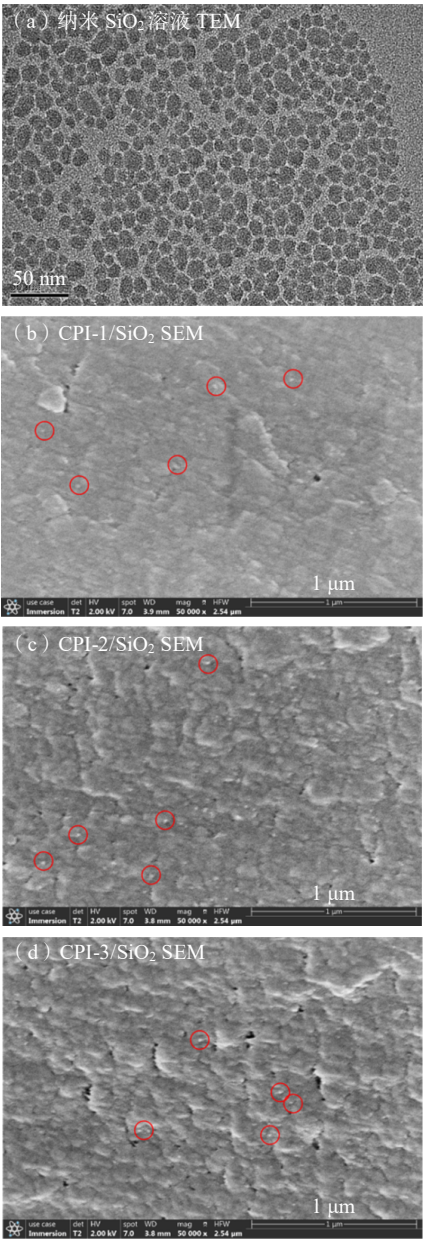


图 4 纳米 SiO<sub>2</sub> 溶液的 TEM 与复合膜的 SEM 图像

表 2 不同纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子掺杂量下 CPI 薄膜的光学性能

| CPIs  | 纳米 SiO <sub>2</sub> 质量<br>分数/% | 膜厚/<br>μm | T.T./% | 雾度    | YI   |
|-------|--------------------------------|-----------|--------|-------|------|
| CPI-1 | 0                              | 20        | 89.42  | 0.20  | 1.49 |
|       | 2.5                            | 21        | 89.29  | 0.41  | 2.22 |
|       | 5                              | 20        | 89.35  | 0.17  | 1.86 |
|       | 7.5                            | 19        | 89.29  | 0.38  | 2.68 |
|       | 10                             | 19        | 89.20  | 0.57  | 3.48 |
|       | 20                             | 21        | 89.08  | 0.53  | 4.46 |
|       | 30                             | 23        | 89.08  | 0.57  | 6.05 |
|       | 5 <sup>①</sup>                 | 22        | 83.73  | 9.61  | 1.70 |
|       | 10 <sup>①</sup>                | 21        | 63.88  | 17.58 | 1.68 |
|       | 30 <sup>①</sup>                | 23        | 65.52  | 29.99 | 1.82 |
|       |                                |           |        |       |      |
| CPI-2 | 0                              | 20        | 89.53  | 0.31  | 1.43 |
|       | 2.5                            | 20        | 89.39  | 0.28  | 1.85 |
|       | 5                              | 18        | 89.56  | 0.28  | 1.88 |
|       | 7.5                            | 20        | 89.49  | 0.35  | 2.60 |
|       | 10                             | 21        | 89.64  | 0.23  | 3.21 |
|       | 20                             | 21        | 89.64  | 0.57  | 3.97 |
|       | 30                             | 23        | 89.94  | 0.73  | 3.98 |
| CPI-3 | 0                              | 20        | 89.08  | 0.59  | 1.80 |
|       | 2.5                            | 18        | 89.10  | 0.45  | 2.69 |
|       | 5                              | 20        | 89.05  | 0.63  | 3.06 |
|       | 7.5                            | 19        | 88.84  | 0.75  | 3.42 |
|       | 10                             | 20        | 88.90  | 0.63  | 3.76 |
|       | 20                             | 20        | 89.11  | 0.45  | 3.94 |
|       | 30                             | 21        | 89.61  | 0.51  | 3.90 |

注: 膜厚使用 JDG-S3 进行测试。  
① 与 CPI 复合的纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子未经表面修饰改性。

雾度是无色透明薄膜的另一个关键参数, 反映散射光与总透射光的比例<sup>[26]</sup>, 低雾度对于柔性可折叠显示器的清晰度至关重要<sup>[27-28]</sup>。未掺杂的 CPI-1、CPI-2 和 CPI-3 薄膜的雾度分别为 0.20、0.31 和 0.59, 表明其透明度良好。随着纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子的加入量逐渐增加至 30%, CPI-1/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜的雾度从 0.20 小幅上升至 0.57, CPI-2/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜的雾度则从 0.31 小幅上升至 0.73 (用于柔性显示屏的 CPI 薄膜的雾度通常要求低于 1)。对于 CPI-3/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜, 随着纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子的质量分数从 2.5% 增加到 30%, 薄膜的雾度在 0.45 与 0.75 之间波动。加入纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子不会造成复合薄膜的雾度显著增大, 这进一步证实了纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子在薄膜中的

均匀分散<sup>[29]</sup>。相反,表面未经过修饰的纳米  $\text{SiO}_2$  粒子在 CPI/ $\text{SiO}_2$  复合薄膜中极易发生团聚,含有 5% 未修饰纳米  $\text{SiO}_2$  粒子的 CPI-1/ $\text{SiO}_2$  复合薄膜的雾度显著提升至 9.61,当复合薄膜中纳米  $\text{SiO}_2$  粒子的质量分数增加至 10% 和 30% 时,对应复合薄膜的雾度进一步升高至 17.58 和 29.99。

YI 对于透明薄膜,特别是柔性显示材料来说也是一个非常重要的参数,用于柔性显示材料的透明薄膜通常要求 YI 尽可能低<sup>[11,30]</sup>。未掺杂的 CPI-1、CPI-2 和 CPI-3 薄膜的 YI 分别为 1.49、1.43 和 1.80。随着纳米  $\text{SiO}_2$  粒子的加入,复合薄膜的 YI 都有一定程度增大。当纳米  $\text{SiO}_2$  的质量分数低于 10% 时,CPI-1/ $\text{SiO}_2$  复合薄膜的 YI 保持在 4 以下;当纳米  $\text{SiO}_2$  粒子的质量分数增加至 30% 时,YI 上升至 6.05。相比之下,即使在 30% 的纳米  $\text{SiO}_2$  粒子添加量下,CPI-2/ $\text{SiO}_2$  和 CPI-3/ $\text{SiO}_2$  复合薄膜的 YI 都保持在 4 以下。加入纳米  $\text{SiO}_2$  粒子导致复合薄膜 YI 增大的原因可能是纳米  $\text{SiO}_2$  粒子表面的有机修饰剂在高温下发生黄变。如图 5(a) 所示,未修饰的纳米  $\text{SiO}_2$  溶液为略发雾的无色较透明溶液,纳米  $\text{SiO}_2$  粒子表面经过修饰改性的纳米  $\text{SiO}_2$  溶液则为无色透明溶液。取一定量上述两种纳米  $\text{SiO}_2$  溶液置于 200  $^{\circ}\text{C}$  的干燥箱中烘干,未修饰的纳米  $\text{SiO}_2$  溶液烘干后残留固体为白色,而经过表面修饰的纳米  $\text{SiO}_2$  溶液烘干后残留固体为浅黄色(图 5(b))。由此可以证明,纳米  $\text{SiO}_2$  粒子表面的有机修饰剂在高温下发生黄变是导致复合薄膜 YI 增大的主要原因。

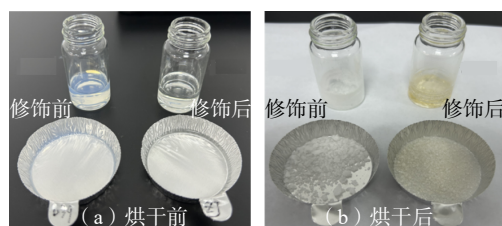


图 5 修饰前和修饰后的纳米  $\text{SiO}_2$  溶液

图 6 为不同纳米  $\text{SiO}_2$  掺量下 CPI-1、CPI-2 和 CPI-3 复合薄膜在 400~800 nm 波长范围内的 UV-vis 透射光谱。从图中可以看出,随着纳米  $\text{SiO}_2$  的质量分数从 2.5% 增加到 30%,所有复合薄膜的透光度在 400~490 nm 范围内逐渐小幅降低,而在 490~800 nm 范围内的透光度则保持不变。加入的

纳米  $\text{SiO}_2$  对复合薄膜透光度的影响很小,进一步证明了纳米  $\text{SiO}_2$  粒子均匀分散在 CPI 复合薄膜中。

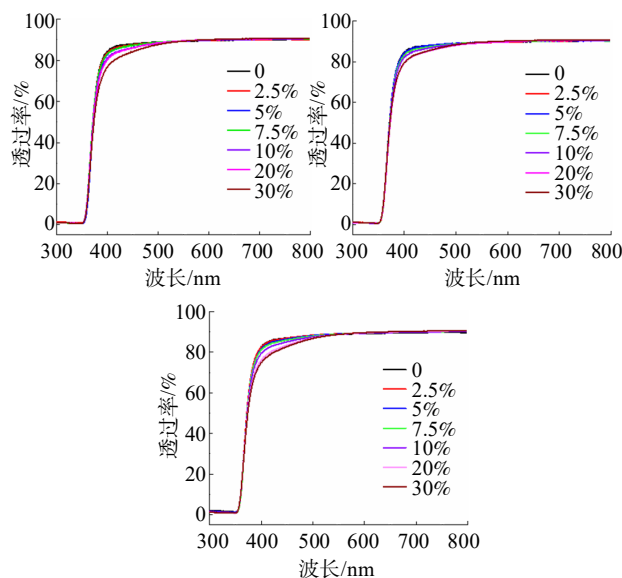


图 6 不同纳米  $\text{SiO}_2$  掺量下 CPI 薄膜的 UV-vis 透射光谱

表 3 详细列出了 CPI 薄膜在不同纳米  $\text{SiO}_2$  掺量下的力学性能。未掺杂的 CPI-1 和 CPI-3 薄膜的抗拉强度分别为 296.4 和 261.7 MPa,断裂伸长率分别为 31.94% 和 26.19%,杨氏模量分别为 7.142 和 6.845 GPa。相比之下,未掺杂的 CPI-2 薄膜的抗拉强度和断裂伸长率都低于 CPI-1 和 CPI-3,分别为 213.9 MPa 和 16.74%,杨氏模量为 6.806 GPa,与未掺杂的 CPI-1 和 CPI-3 薄膜相近。表 3 数据表明,加入纳米  $\text{SiO}_2$  粒子降低了复合薄膜的抗拉强度和断裂伸长率,这是复合材料中常见的现象。有研究表明,界面相互作用变化、聚合物分子链的堆叠状态改变以及应力传递效率改变等因素是加入纳米粒子引起复合薄膜抗拉强度和断裂伸长率下降的主要原因<sup>[31]</sup>。首先,随着纳米  $\text{SiO}_2$  粒子质量分数增加,CPI 分子链与纳米  $\text{SiO}_2$  粒子之间的非键相互作用能(如范德瓦耳斯力)虽然增强,但 CPI 分子链之间的相互作用被削弱。这种削弱会导致材料在受力时更容易发生分子链间的滑移,从而降低抗拉强度和断裂伸长率。其次,高浓度的纳米  $\text{SiO}_2$  粒子减少了周围 CPI 分子链的数量,导致分子链间的相互作用减弱。尽管纳米  $\text{SiO}_2$  粒子与单根 CPI 分子链的非键相互作用能增加,但整体材料中 CPI 分子链之间的协同作用降低,从而影响材料的力学性能。最后,在高纳米  $\text{SiO}_2$  粒子质量分数下,CPI

分子链的减少导致应力传递效率降低,外力无法均匀分散到整个材料中,容易在局部形成应力集中,从而引发断裂。与表面经过修饰改性的纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子相比,未经修饰的纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子对复合薄膜的抗拉强度和断裂伸长率的削弱效果更加显著。当 CPI-1/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜中未修饰的纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子质量分数分别为 5%、10%、30% 时,复合薄膜的抗拉强度分别为 219.63、213.64 和 182.69 MPa,断裂伸长率则显著降低至 6% 左右(表 3)。纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子对复合薄膜杨氏模量的影响相对较小,随着纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子的质量分数从 0 增加到 30%,复合薄膜的杨氏模量保持相对稳定,在 7 GPa 左右波动。

表 3 CPI 薄膜的力学性能和表面铅笔硬度

| CPIs  | 纳米 SiO <sub>2</sub> 掺杂量/% | 膜厚/<br>μm | 抗拉强<br>度/MPa | 断裂伸长<br>率/% | 杨氏模<br>量/GPa | 铅笔<br>硬度 |
|-------|---------------------------|-----------|--------------|-------------|--------------|----------|
| CPI-1 | 0                         | 20        | 296.37       | 31.94       | 7.142        | B        |
|       | 2.5                       | 21        | 275.87       | 28.06       | 7.096        | B        |
|       | 5                         | 20        | 238.35       | 20.35       | 7.197        | HB       |
|       | 7.5                       | 19        | 233.16       | 16.07       | 7.241        | HB       |
|       | 10                        | 19        | 271.65       | 27.05       | 6.952        | H        |
|       | 20                        | 21        | 235.45       | 21.47       | 6.952        | H        |
|       | 30                        | 23        | 196.66       | 14.44       | 6.492        | 2H       |
|       | 5 <sup>①</sup>            | 22        | 219.63       | 6.95        | 6.698        | —        |
|       | 10 <sup>①</sup>           | 21        | 213.64       | 5.54        | 6.747        | —        |
|       | 30 <sup>①</sup>           | 23        | 182.69       | 5.95        | 6.440        | —        |
| CPI-2 | 0                         | 20        | 213.94       | 16.74       | 6.806        | B        |
|       | 2.5                       | 20        | 199.18       | 8.64        | 6.815        | HB       |
|       | 5                         | 18        | 212.66       | 10.57       | 7.167        | HB       |
|       | 7.5                       | 20        | 204.68       | 12.52       | 6.723        | HB       |
|       | 10                        | 21        | 216.3        | 18.68       | 6.683        | HB       |
|       | 20                        | 21        | 185.79       | 6.08        | 6.510        | H        |
| CPI-3 | 30                        | 23        | 187.43       | 10.16       | 6.248        | H        |
|       | 0                         | 20        | 261.70       | 26.19       | 6.845        | B        |
|       | 2.5                       | 18        | 262.40       | 21.61       | 7.578        | B        |
|       | 5                         | 20        | 270.26       | 25.47       | 7.314        | HB       |
|       | 7.5                       | 19        | 261.05       | 27.19       | 6.845        | HB       |
|       | 10                        | 20        | 269.99       | 28.89       | 7.012        | HB       |
|       | 20                        | 20        | 215.77       | 18.95       | 6.642        | H        |
|       | 30                        | 21        | 216.47       | 17.74       | 6.957        | H        |

注:力学性能在万能试验机上以 50 mm/min 的均匀应变速率测试,薄膜样条长 60 mm,宽 10 mm;铅笔硬度使用 ASTM D3363 中描述的程序在 45°下以 9.8 N 的固定压力进行测试。

① 与 CPI 复合的纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子未经表面修饰改性。

用作可折叠智能手机和其他电子设备中柔性显示屏的盖板材料,CPI 薄膜须同时具有玻璃般的表面硬度和聚合物般的柔韧性。掺入纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子的主要目的是提高 CPI/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜的表面硬度,CPI 薄膜的表面硬度根据 ASTM D3363 中描述的测试标准进行测试。如图 7 所示,未掺杂 CPI-1 薄膜的表面经硬度为 B 的铅笔划过后在光学显微镜下未观察到划痕,而经硬度为 HB 的铅笔划过后在光学显微镜下能观察到一条明显的划痕,表明未掺杂 CPI-1 薄膜的表面铅笔硬度为 B。纳米 SiO<sub>2</sub> 质量分数分别为 5%、10%及 30%的 CPI-1/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜的表面分别经硬度为 HB、H、2H 的铅笔划过后在光学显微镜下均未观察到划痕,分别经硬度为 H、2H 及 3H 的铅笔划过后则有一道明显的划痕,表明其表面铅笔硬度分别为 HB、H 和 2H。用同样的方法可测出 CPI-1、CPI-2 及 CPI-3 薄膜在不同纳米 SiO<sub>2</sub> 质量分数时的表面铅笔硬度。

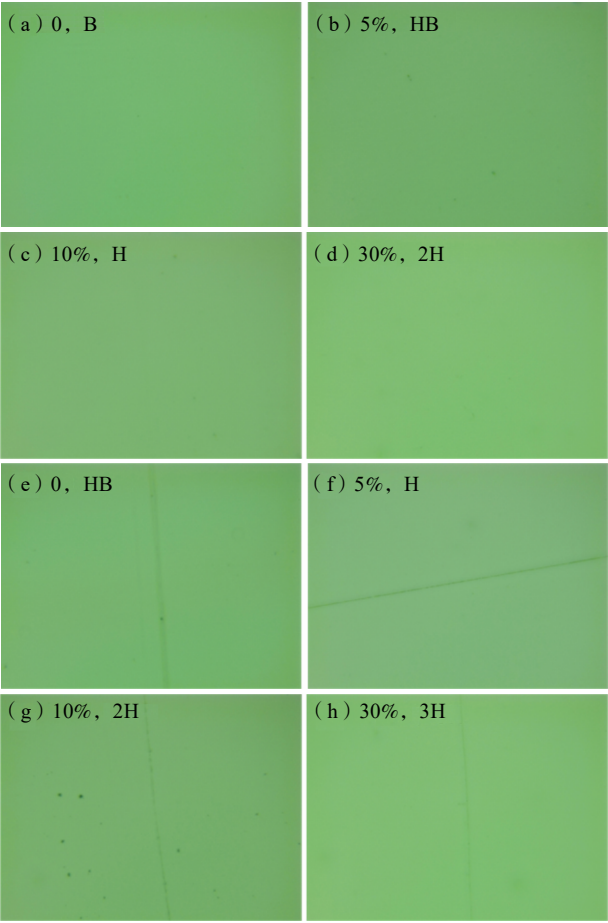


图 7 不同 SiO<sub>2</sub> 质量分数的 CPI-1/SiO<sub>2</sub> 复合薄膜铅笔硬度测试后薄膜表面的光学显微图像

从表 3 中的数据可以看出,未掺杂的 CPI-1、CPI-2 和 CPI-3 薄膜的表面铅笔硬度均为 B。加入纳米  $\text{SiO}_2$  粒子显著提高了复合薄膜的表面硬度,CPI-1/ $\text{SiO}_2$  和 CPI-3/ $\text{SiO}_2$  复合薄膜在 5% 的纳米  $\text{SiO}_2$  掺量下表面硬度提升至 HB, CPI-2/ $\text{SiO}_2$  复合薄膜在 2.5% 的纳米  $\text{SiO}_2$  掺量下表面硬度达到 HB。在 30% 的纳米  $\text{SiO}_2$  掺量下,CPI-1/ $\text{SiO}_2$  复合薄膜的表面硬度达到 2H,而 CPI-2/ $\text{SiO}_2$  和 CPI-3/ $\text{SiO}_2$  复合薄膜的表面硬度则提升至 H。3 种 CPI 薄膜在相同的纳米  $\text{SiO}_2$  掺量下所表现出的表面硬度差异可能归因于纳米  $\text{SiO}_2$  粒子与具有不同分子结构的疏水性 CPI 聚合物之间的相容性不同<sup>[17]</sup>。

最后,使用薄膜弯折测试仪(图 8)测试了 CPI/ $\text{SiO}_2$  复合薄膜的柔韧性。将薄膜在 1.5 mm 的弯折半径下反复弯折 50 000 次,在未掺杂的 CPI 薄膜以及不同纳米  $\text{SiO}_2$  掺量的 CPI/ $\text{SiO}_2$  复合薄膜的膜面上均未观察到折痕(图 9),表明复合薄膜中均匀分散的纳米  $\text{SiO}_2$  粒子在不损害薄膜柔韧性的前提下显著提高了复合薄膜的表面硬度。

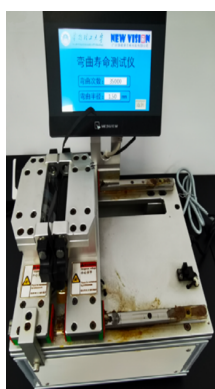


图 8 弯折测试仪

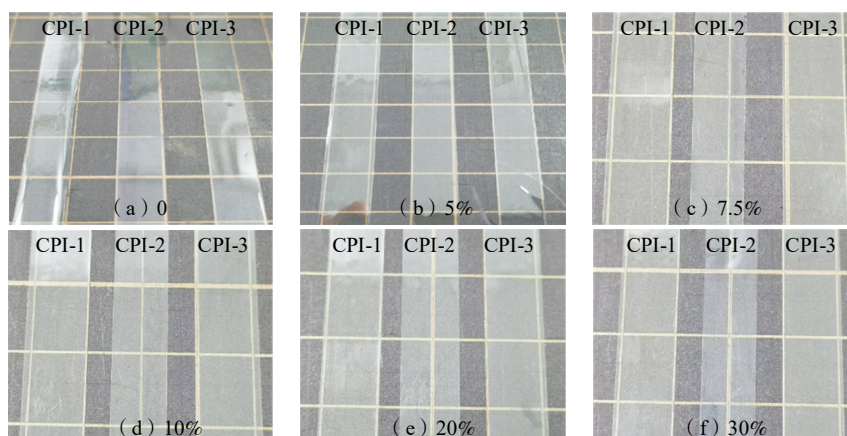


图 9 不同质量分数纳米  $\text{SiO}_2$  的复合薄膜弯折测试后的样条照片

### 3 结论

本文成功地解决了在不损害 CPI 薄膜光学性能和柔韧性的前提下大幅提高其表面硬度的关键挑战。通过用硅氧烷偶联和聚酰胺酸低聚物对纳米  $\text{SiO}_2$  粒子进行表面修饰改性,实现了纳米  $\text{SiO}_2$  粒子在 30% 掺量下在复合薄膜中保持均匀分散,克服了传统方法在表面硬度提高和透明度及柔韧性降低之间的固有矛盾。加入纳米  $\text{SiO}_2$  粒子使 CPI-1 复合薄膜的表面硬度从 B 提高到 2H,同时复合薄膜的 T.T. 保持在 89% 以上,雾度保持在 0.75 以下。值得注意的是,高纳米粒子掺量下复合薄膜仍保持优异的柔韧性(>50 000 次折叠循环),这源于低聚物表面接枝的纳米粒子和 CPI 分子链之间良好的界面相互作用,最大限度地减少了变形过程中的应力集中。加入纳米  $\text{SiO}_2$  粒子导致复合薄膜的 YI 增加以及力学性能的下降则反映了不可避免的纳米粒子表面修饰剂在高温下黄变以及纳米粒子与聚合物基体在外力作用下脱粘。本文方法展示了两个关键的进步:硅氧烷偶联剂与低聚物接枝相结合,实现了高掺量下纳米粒子(粒径 15~20 nm)在复合薄膜中稳定均匀分散,突破了传统单一改性方法的负载限制(质量分数<15%);同时,随着复合薄膜的表面硬度提高至 2H,其 T.T. 和雾度都优于类似的 CPI/ $\text{SiO}_2$  复合材料(通常 T.T.<88%,雾度>1),满足柔性可折叠屏幕盖板材料的光学要求。本研究为制造及大规模生产基于 CPI 薄膜的柔性可折叠屏幕盖板材料提供了一个可扩展的方法,未来的工作应侧重于开发新的表面改性剂(如氟化低聚物)以降低高温黄变,通过分子设计增强纳米粒

子和聚合物基体界面之间的结合力,以降低机械性能的损失。

#### 参考文献:

- [1] CHEN Z Y, YIN D, FENG J. Materials, structures, and strategies for foldable electroluminescent devices[J]. *Advanced optical materials*, 2023, 11(17):2300282.
- [2] LEE K W, YI J, KIM M K, et al. Transparent radiative cooling cover window for flexible and foldable electronic displays[J]. *Nature communications*, 2024, 15(1):4443.
- [3] PARK J H, KIM C H, LEE J H, et al. Transparent and flexible SiOC films on colorless polyimide substrate for flexible cover window[J]. *Micromachines (Basel)*, 2021, 12(3):233.
- [4] XIE J Y, JIA D M, DIRICAN M, et al. Highly foldable, super-sensitive, and transparent nanocellulose/ceramic/polymer cover windows for flexible OLED displays[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2022, 14(14):16658-16668.
- [5] KIM H, KIM K H, JEONG Y C. Direct coating of transparent and wear-resistant polysilsesquioxane on ultra-thin glass for flexible cover windows[J]. *Progress in organic coatings*, 2024, 187:108162.
- [6] XIA X J, ZHANG S Y, HE X J, et al. Molecular necklace strategy for enhancing modulus and toughness of colorless transparent polyimides for cover window application[J]. *Polymer*, 2022, 259:125358.
- [7] KIM H, KWAK G. Mechanically robust and colorless polyimide films cross-linked with a cycloaliphatic amide linkage[J]. *ACS applied polymer materials*, 2024, 6(18):11479-11486.
- [8] ZHANG S Y, HE X J, XIAO P, et al. Interpretable machine learning for investigating the molecular mechanisms governing the transparency of colorless transparent polyimide for OLED cover windows[J]. *Advanced functional materials*, 2024, 34(49):2409143.
- [9] 美国材料与试验协会. 铅笔试验法测定涂膜硬度的标准试验方法: ASTM D3363-2005[S]. West Conshohocken, USA: ASTM International, 2005.
- [10] 中国国际科技促进会. 柔性/折叠触控屏导电硬化薄膜: T/CI 006-2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- [11] TAPASWI P K, HA C S. Recent trends on transparent colorless polyimides with balanced thermal and optical properties: design and synthesis[J]. *Macromolecular chemistry and physics*, 2019, 220(3):1800313.
- [12] GAO Y Y, PENG W F, WEI J, et al. Synthesis of high-performance colorless polyimides with asymmetric diamine: application in flexible electronic devices[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2024, 16(36):48005-48015.
- [13] LIN X, LI H T, NIE M X, et al. Engineering the properties of transparent hybrid coating toward high hardness, excellent flexibility, and multifunction[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2022, 14(34):39432-39440.
- [14] LEEM J T, SEOK W C, YOO J B, et al. Hard coating materials based on photo-reactive silsesquioxane for flexible application: improvement of flexible and hardness properties by high molecular weight[J]. *Polymers*, 2021, 13(10):1564.
- [15] MUSIL J, SKLENKA J, PROCHAZKA J. Protective over-layer coating preventing cracking of thin films deposited on flexible substrates[J]. *Surface and coatings technology*, 2014, 240:275-280.
- [16] WU Z, XIA J H. Rational design of clear POSS coatings with high hardness, excellent flexibility, and multifunctionality for foldable displays[J]. *ACS applied polymer materials*, 2024, 6(13):7621-7630.
- [17] KIM A Y, EOM Y S, YOUK J H. Improvement of surface hardness of transparent poly(amide-imide) films using fumed silica nanoparticles[J]. *Fibers and polymers*, 2022, 23(10):2699-2706.
- [18] MATSUDA Y, CEN Y J, BU L K, et al. Using an interlayer to toughen flexible colorless polyimide-based cover windows[J]. *Coatings*, 2023, 13(9):1597.
- [19] CAO B, WU P, ZHANG W X, et al. The fabrication of high-hardness and transparent PMMA-based composites by an interface engineering strategy[J]. *Molecules*, 2023, 28(1):304.
- [20] ZHANG Y F, WANG Y Y, LI Y D, et al. The mechanical properties of poly (urea-formaldehyde) incorporated with nano-SiO<sub>2</sub> by molecular dynamics simulation[J]. *Polymers (Basel)*, 2019, 11(9):1447.
- [21] KIM S K, WANG X Y, ANDO S, et al. Highly transparent triethoxysilane-terminated copolyimide and its SiO<sub>2</sub> composite with enhanced thermal stability and reduced thermal expansion[J]. *European polymer journal*, 2015, 64:206-214.
- [22] WU G Y, HE X, XU L, et al. Synthesis and characterization of biobased polyurethane/SiO<sub>2</sub> nanocomposites from natural *Sapium sebiferum* oil[J]. *RSC advances*, 2015, 5(34):27097-27106.
- [23] ZHENG W, TANG C, XIE J F, et al. Micro-scale effects of nano-SiO<sub>2</sub> modification with silane coupling agents on the cellulose/nano-SiO<sub>2</sub> interface[J]. *Nanotechnology*,

- 2019, 30(44):445701.
- [24] JESIONOWSKI T, KRYSZTAFKIEWICZ A. Influence of silane coupling agents on surface properties of precipitated silicas[J]. *Applied surface science*, 2001, 172(1/2):18-32.
- [25] HUANG X J, ZENG X F, WANG J X, et al. Transparent dispersions of monodispersed ZnO nanoparticles with ultrahigh content and stability for polymer nanocomposite film with excellent optical properties[J]. *Industrial & engineering chemistry research*, 2018, 57(12):4253-4260.
- [26] HOU G Y, LIU Y, ZHANG D J, et al. Approaching theoretical haze of highly transparent all-cellulose composite films[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2020, 12(28):31998-32005.
- [27] BLEY K, SEMMLER J, REY M, et al. Hierarchical design of metal micro/nanohole array films optimizes transparency and haze factor[J]. *Advanced functional materials*, 2018, 28(13):1706965.
- [28] YANG Y, PARK J H, JUNG Y, et al. Effect of fluorination on haze reduction in transparent polyimide films for flexible substrates[J]. *Journal of applied polymer science*, 2017, 134(4):44375.
- [29] MENAMPARAMBATH M M, YANG K, KIM H H, et al. Reduced haze of transparent conductive films by smaller diameter silver nanowires[J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(46):465706.
- [30] YI C H, LI W M, SHI S, et al. High-temperature-resistant and colorless polyimide: preparations, properties, and applications[J]. *Solar energy*, 2020, 195:340-354.
- [31] WANG Y, YANG W L, LIU X M, et al. Effect of bonded interfacial structure on mechanical properties of polyimide/SiO<sub>2</sub> composites: molecular dynamics simulations[J]. *Macromolecular theory and simulations*, 2020, 29(1):1900045.

## Effect of surface modified nano-SiO<sub>2</sub> doping on the properties of colorless polyimide films

LUO Yakun<sup>1</sup>, JIN Qunchao<sup>1,2</sup>, YAN Xinwen<sup>1,2</sup>, LUO Yunjie<sup>1</sup>

( 1.School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2.Ningbo Boya Poly Advanced Materials Co., Ltd., Ningbo 315048, China )

**Abstract:** As critical flexible window-covering materials for foldable displays, colorless polyimide (CPI) films require enhanced surface hardness while maintaining optical clarity and flexibility. Traditional hard coating methods face limitations when the base film hardness is insufficient. In this paper, we developed a surface-modified nano-SiO<sub>2</sub> doping strategy to address nanoparticle aggregation. Siloxane coupling agents and oligomer grafting ensured uniform dispersion, enabling simultaneous hardness enhancement and transparency retention. The pristine CPI films exhibited a surface pencil hardness of B. Upon doping with 30% nano-SiO<sub>2</sub> particles, the pencil hardness of the CPI-1 composite film increased to 2H, while those of CPI-2 and CPI-3 composite films reached H. However, the addition of nano-SiO<sub>2</sub> particles compromised the tensile strength as well as the elongation at break of the films. The optical transparency and haze factor remained largely unaffected, but the yellowness index increased significantly with higher nano-SiO<sub>2</sub> content. All composite films demonstrated excellent flexibility.

**Keywords:** colorless polyimide (CPI); flexible display; nano-SiO<sub>2</sub>; surface modification; surface hardness

( 责任编辑 韩 超 )