

拉应力退火提高聚酰亚胺/颗粒复合膜最大应变的研究

何兴伟^{1,2,3*}, 周 杨³, 卫华荣³, 吕碧飞¹, 刘法勇¹, 高明霞²

¹浙江山蒲照明电器有限公司, 浙江 丽水

²浙江大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州

³丽水学院光电工程系, 浙江 丽水

收稿日期: 2025年7月1日; 录用日期: 2025年8月1日; 发布日期: 2025年8月11日

摘 要

本文系统地分析了不同退火温度、退火应力以及退火时间对聚酰亚胺/颗粒复合膜最大应变的影响。实验结果表明, 在130℃退火温度下, 复合膜的最大应变达到峰值; 适当增加退火应力同样可以显著提升样品的最大应变, 改善其延展性; 此外, 长时间(480分钟)退火有助于分子链的深度松弛及沿应力方向取向, 形成更规整的非晶区结构, 从而进一步提高材料的最大应变。这些发现为优化聚酰亚胺复合材料的力学性能提供了理论依据和技术支持。

关键词

聚酰亚胺, 拉应力退火, 最大应变

Study on Improving the Maximum Strain of Polyimide/Particle Composite Films via Tensile Stress Annealing

Xingwei He^{1,2,3*}, Yang Zhou³, Huarong Wei³, Bifei Lyu¹, Fayong Liu¹, Mingxia Gao²

¹Zhejiang Super Lighting Electric Appliance Co., Ltd., Lishui Zhejiang

²School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou Zhejiang

³Department of Optoelectronic Engineering, Lishui University, Lishui Zhejiang

Received: Jul. 1st, 2025; accepted: Aug. 1st, 2025; published: Aug. 11th, 2025

Abstract

This paper systematically analyzes the effects of different annealing temperatures, annealing stresses,

*通讯作者。

文章引用: 何兴伟, 周杨, 卫华荣, 吕碧飞, 刘法勇, 高明霞. 拉应力退火提高聚酰亚胺/颗粒复合膜最大应变的研究[J]. 材料科学, 2025, 15(8): 1583-1590. DOI: 10.12677/ms.2025.158168

and annealing times on the maximum strain of polyimide/particle composite films. The experimental results show that the maximum strain of the composite film reaches a peak value at an annealing temperature of 130°C; appropriately increasing the annealing stress can also significantly enhance the maximum strain of the sample and improve its ductility. Additionally, long-term annealing (480 minutes) facilitates the deep relaxation of molecular chains and their orientation along the stress direction, leading to the formation of a more regular amorphous region structure, thereby further improving the maximum strain of the polyimide composite film. These findings provide a theoretical basis and technical support for optimizing the mechanical properties of polyimide composite materials.

Keywords

Polyimide, Stress Annealing, Maximum Strain

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

聚酰亚胺(PI)是一类主链由酰亚胺环与芳香环交替构成的高性能聚合物[1]。热固性聚酰亚胺树脂基复合材料凭借长期耐温性和超高机械强度,成为航空发动机热端部件的核心材料[2]。聚酰亚胺膜因具备卓越介电性能和柔性特质,被广泛用于柔性印刷电路板[3]和芯片封装[4]。依托抗化学腐蚀性和热稳定性,聚酰亚胺膜成为动力锂电池耐高温隔膜的理想选择,显著提升电池安全性与循环寿命[5]。

聚酰亚胺因其优异的光学透明性和耐高温特性,被广泛应用于LED照明领域[6]。以PI为基板的LED灯丝灯可以实现全周发光,使光效提升至150 lm/W [7]。然而,纯PI基板的本征热导率仅约为0.1 W/(m·K),难以满足高功率LED芯片的散热需求,导致芯片结温过高,加速光衰和器件失效[8] [9]。为解决这一矛盾,研究者通过引入Al₂O₃、SiO₂等颗粒构建聚酰亚胺/颗粒复合材料,实验表明当掺杂颗粒含量达59.8 wt%时,热导率可提升至0.38 W/(m·K) [10]。但掺杂颗粒的引入会显著改变材料力学性能,PI基体的最大应变值从10%骤降至0.7% [10],降低了灯丝的弯折性能,严重制约LED灯丝的曲面成型工艺。

针对此问题,本文提出拉应力退火调控策略,系统研究退火温度、退火应力与退火时间对聚酰亚胺/颗粒复合膜最大应变值的影响。

2. 实验部分

2.1. 实验材料

均苯四甲酸二酐(PMDA, 98.5%), 国药集团化学试剂有限公司; 4,4'-二氨基二苯醚(ODA, 99%), 国药集团化学试剂有限公司; N-甲基吡咯烷酮(NMP, 99%), 国药集团化学试剂有限公司; 氧化铝粉末(Al₂O₃, 98.5%), 国药集团化学试剂有限公司; 掺铈铝石榴石荧光粉(YAG: Ce, 99.2%), 三安光电股份有限公司; 双酚 A (BPA, 99.5%), 国药集团化学试剂有限公司。

2.2. 聚酰亚胺复合膜的制备

先采用一步法制备聚酰亚胺凝胶。将0.2 mol ODA 和 1 L NMP 加入到三口烧瓶中, N₂ 保护条件下机械搅拌至溶解。加入0.2 mol PMDA 后, 将溶液升温至180℃。继续机械搅拌反应3 h, 得到PI凝胶。

将聚酰亚胺凝胶、 Al_2O_3 (散热粒子, 平均粒径 $12\ \mu\text{m}$)、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (荧光粉)、BPA (热固化剂)按质量比 10:40:1:1 混合, 并通过涂布和烘干制成聚酰亚胺/颗粒复合膜。膜的厚度为 $150 \pm 10\ \mu\text{m}$ 。

2.3. 拉应力退火处理及拉伸试验

裁出尺寸为 $120\ \text{mm} \times 10\ \text{mm} \times 145\ \mu\text{m}$ 的聚酰亚胺复合膜样品备用。将聚酰亚胺复合膜样品放入空气氛围的退火炉中沿纵向施加拉应力进行退火。拉应力退火样品分为温度、应力、时间三个系列。温度系列对应的退火温度分别为 100 、 130 、 150 、 180 、 200°C , 退火应力为 $318.8\ \text{kPa}$, 退火时间为 120 分钟; 应力系列对应的退火应力分别为 0 、 318.8 、 637.6 、 956.4 、 $1570\ \text{kPa}$, 退火温度为 130°C , 退火时间为 120 分钟; 时间系列对应的时间分别为 120 、 180 、 240 、 360 、 480 分钟, 退火温度为 130°C , 退火应力为 $956.4\ \text{kPa}$ 。本文采用 ISO527-3: 1995 标准进行膜的拉伸试验, 拉伸速度为 $650\ \mu\text{m}/\text{min}$ 。同一退火参数样品的测试数量为 10 个, 铸态样品的测试数量为 92 个。

3. 结果与讨论

3.1. 铸态聚酰亚胺复合膜的最大应变

由于聚酰亚胺复合膜中添加的粉末的质量占比 78.8% , 粉末分散的均匀性较难控制。因此, 铸态样品的最大应变具有一定的波动性。图 1 通过直方图展示了 92 个聚酰亚胺复合膜铸态样品的最大应变分布特性。样品的最大应变主要集中在 $0.5\%\sim 1.5\%$ 之间, 其中 1% 附近的样品数量最多。图中红色曲线为高斯拟合曲线。可见, 最大应变的分布接近正态分布。峰值处对应的最大应变值为 1.1% , 标准差为 0.5% 。取 95% 的置信水平, 置信区间为 $[0.87\%, 1.13\%]$ 。

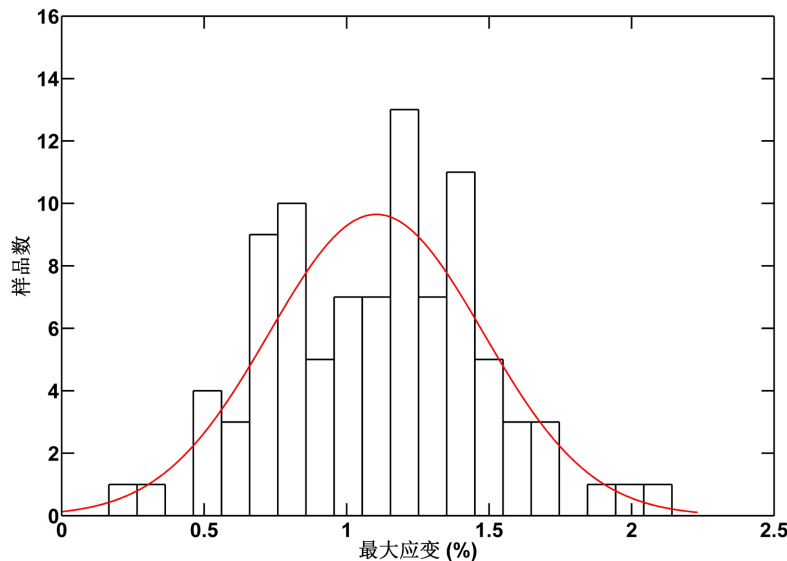


Figure 1. Histogram of the maximum strain distribution of as-cast polyimide composite film samples
图 1. 聚酰亚胺复合膜铸态样品最大应变分布直方图

3.2. 退火温度对聚酰亚胺复合膜最大应变的影响

图 2 是不同退火温度下应力退火聚酰亚胺复合膜拉伸试验曲线。当退火温度较低(小于 150°C)时, 样品的最大应变随退火温度的增加而增大, 由 100°C 时的 2.1% 增加到 130°C 时的 2.7% 。低温样品(100°C)具有明显的屈服平台, 说明此阶段掺杂颗粒与基体界面结合强度增强, 塑性形变主导应变提升。随着退火

温度继续升高,样品的最大应变随退火温度的增加而减小。温度为 200℃时,样品的最大应变减小为 0.2%。高温样品(200℃)呈现脆性断裂特征。该现象可能与非晶区玻璃化转变引起的脆性增强有关[11]。

图 3 是不同退火温度下应力退火聚酰亚胺复合膜拉伸试验最大应变与退火温度之间的关系图。当退火温度从 100℃提升至 130℃时,复合膜的最大拉伸应变由 2.1%线性增长至 2.7%,增幅达 28.6%。在 150℃至 200℃区间,应变呈现非线性下降趋势。当温度达到 200℃时,最大应变骤降至 0.2%,仅为 130℃时的 7.4%。

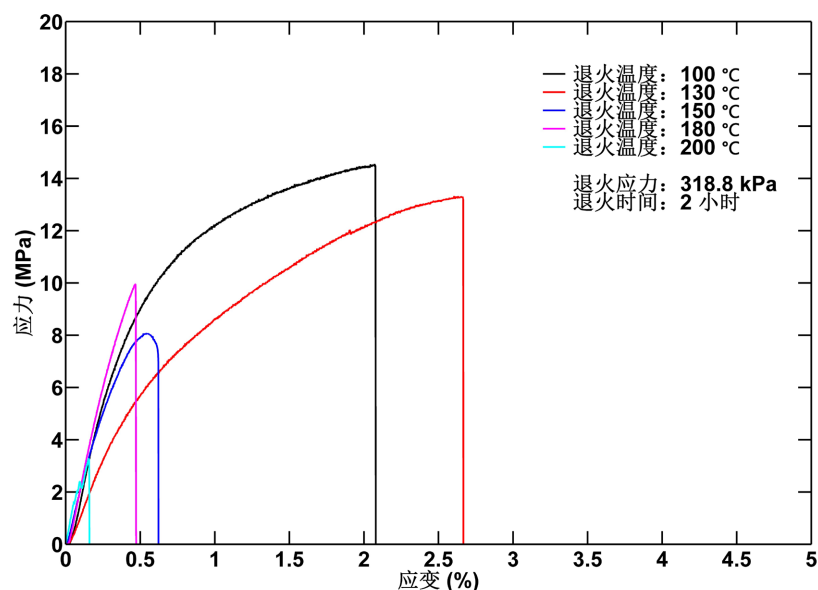


Figure 2. Stress-strain curves of polyimide composite films stress-annealed at different annealing temperatures
图 2. 不同退火温度下应力退火处理的聚酰亚胺复合膜拉伸试验曲线

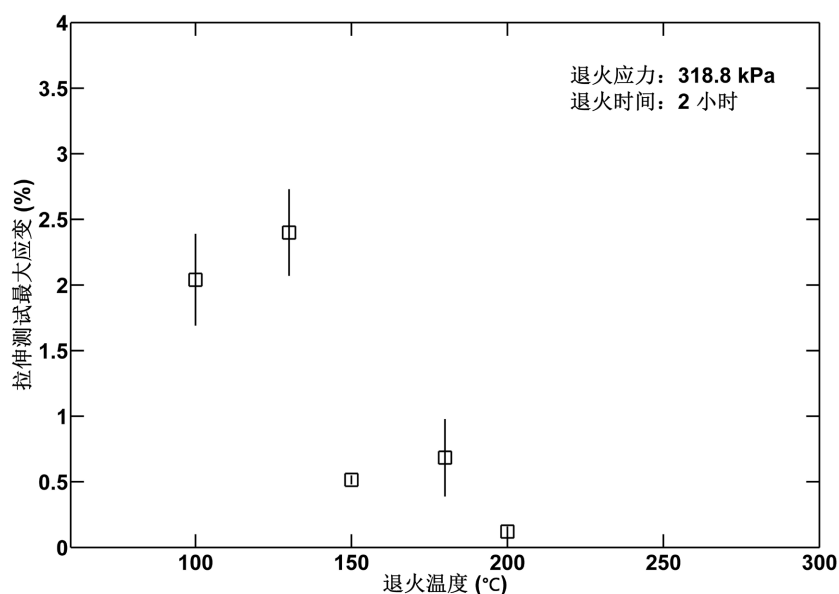


Figure 3. Variation of maximum strain of polyimide composite film with annealing temperature
图 3. 聚酰亚胺复合膜最大应变随退火温度的变化

3.3. 退火应力对聚酰亚胺复合膜最大应变的影响

图 4 是不同退火应力下应力退火聚酰亚胺复合膜拉伸试验曲线。自由退火样品的最大应变值最小，为 1.3%。退火应力为 318.8 kPa 时，最大应变为 2.7%。最大应变相对于自由退火的值提升了近 1 倍。退火应力为 637.6 kPa 时的拉伸试验曲线与退火应力为 318.8 kPa 时的曲线比较接近。当退火应力为 956.4 kPa 时，最大应变降为 1.8%。当退火应力增大到 1570 kPa 时，样品的最大应变增加为 3.55%。1570 kPa 退火应力样品的拉伸试验曲线呈现出明显的平台，塑性形变的占比较高。与自由退火相比，应力退火能提高样品的最大应变。

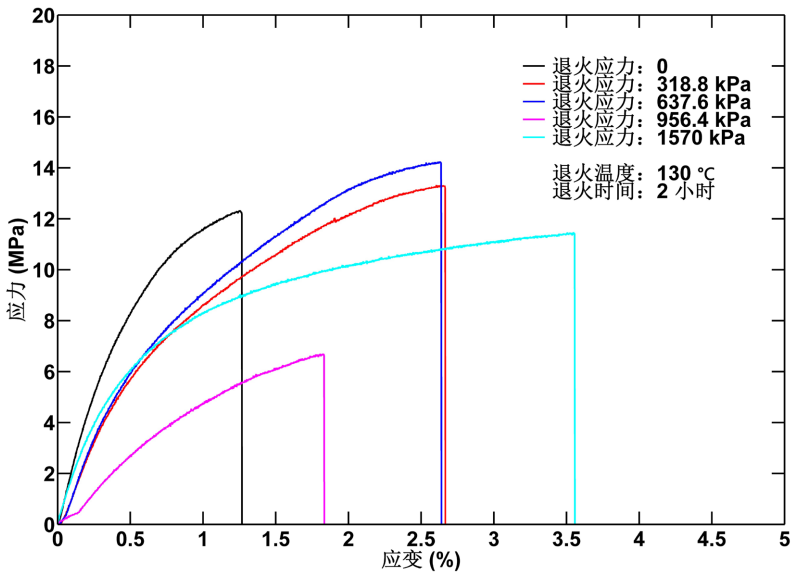


Figure 4. Stress-strain curves of polyimide composite films stress-annealed at different annealing stress
图 4. 不同退火应力下应力退火处理的聚酰亚胺复合膜拉伸试验曲线

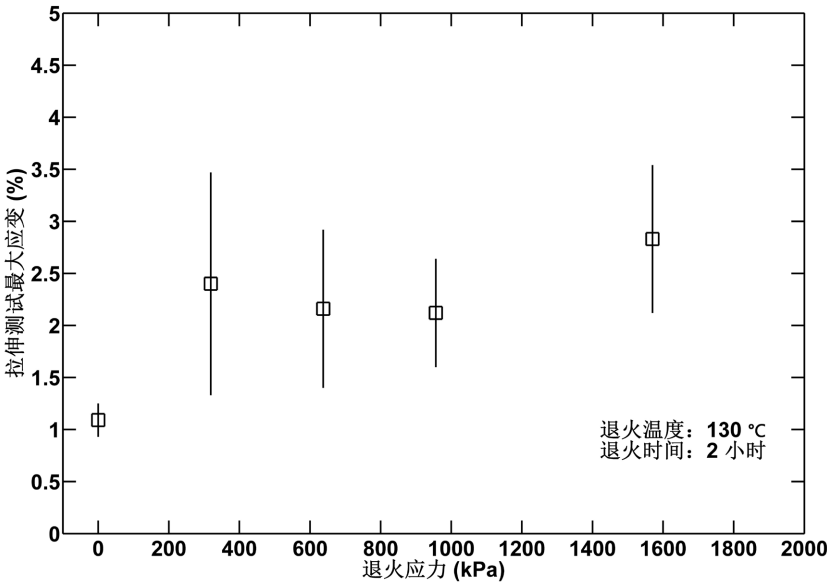


Figure 5. Variation of maximum strain of polyimide composite film with annealing stress
图 5. 聚酰亚胺复合膜最大应变随退火应力的变化

图 5 系统展示了应力退火聚酰亚胺复合膜在不同退火应力条件下的拉伸性能演变规律。自由退火样品的最大应变值均值为 1.1%。当退火应力提升至 318.8 kPa 时,最大应变均值跃升至 2.4%,增幅达 120%。此阶段材料内部可能发生初步分子链重排,掺杂颗粒与基体的界面相互作用开始增强。637.6 kPa 退火应力下,样品的最大应变均值回落至 2.1%,较 318.8 kPa 组下降 12.5%。956.4 kPa 退火应力下,样品的最大应变均值为 2.05%,较 637.6 kPa 应力退火样品基本持平。在 1570 kPa 应力条件下,最大应变显著提升至 2.8%,较 956.4 kPa 应力退火样品增长 33.3%。这一改善可能源于高应力诱导形成更规整的分子链缠结网络[11]。

3.4. 退火时间对聚酰亚胺复合膜最大应变的影响

图 6 展示了不同退火时间对聚酰亚胺复合膜拉伸性能的影响规律。120 分钟退火样品的最大应变与抗拉强度均最小。240 分钟退火样品的拉伸试验曲线均在 120 分钟退火样品的上方。480 分钟退火样品的最大应变与抗拉强度均最大。最大应变与抗拉强度较 120 分钟退火样品分别提升 39.2%和 44.7%。

图 7 展示了应力退火聚酰亚胺复合膜在不同退火时间下的最大应变演变规律。在 120 分钟退火条件下,材料最大应变均值为 1.8%。当退火时间延长至 240 分钟时,应变值均值略微降低。此阶段材料内部的应力释放过程尚未充分展开,掺杂颗粒与 PI 基体之间的界面相互作用仍处于初步建立阶段,分子链重排幅度有限,导致力学性能提升缓慢。退火时间延长至 360 分钟时,最大应变显著跃升至 2.5%,较 240 分钟退火样品增长 25%。此阶段可能对应分子链的协同重排机制[12],即 PI 基体中的柔性链段逐渐解缠结并沿应力方向取向,同时掺杂颗粒在剪切场作用下实现初步均匀分布,两者共同作用提升了材料的延展性。在 480 分钟退火条件下,最大应变达到 3.2%,较 360 分钟退火样品进一步增长 28%。该显著提升可能归因于长时间退火促进了 PI 分子链的深度松弛并沿应力方向取向,形成更规整的非晶区结构,降低了缺陷密度。

Ciftcioglu 等人[13]将聚乙二醇掺杂聚酰亚胺膜进行自由退火处理,样品的最大应变值与铸态样品相比提升 40%~150%。本文采用拉应力退火处理的方式,在合适的退火条件下(如 130℃,956.4 kPa,480 分钟),可以使样品的最大应变值与铸态样品相比提升 200%。可见,拉应力退火相对于自由退火,可以进一步增加改进样品的最大应变值的幅度。

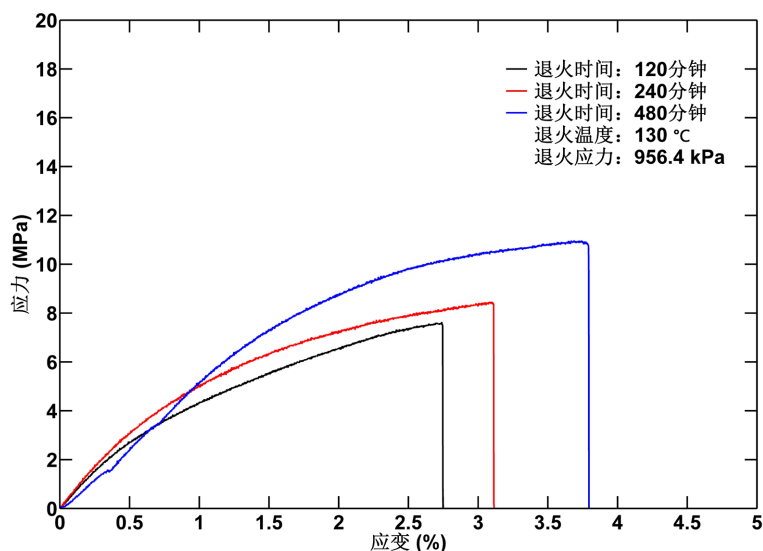


Figure 6. Stress-strain curves of polyimide composite films stress-annealed at different annealing times
图 6. 不同退火时间下应力退火处理的聚酰亚胺复合膜拉伸试验曲线

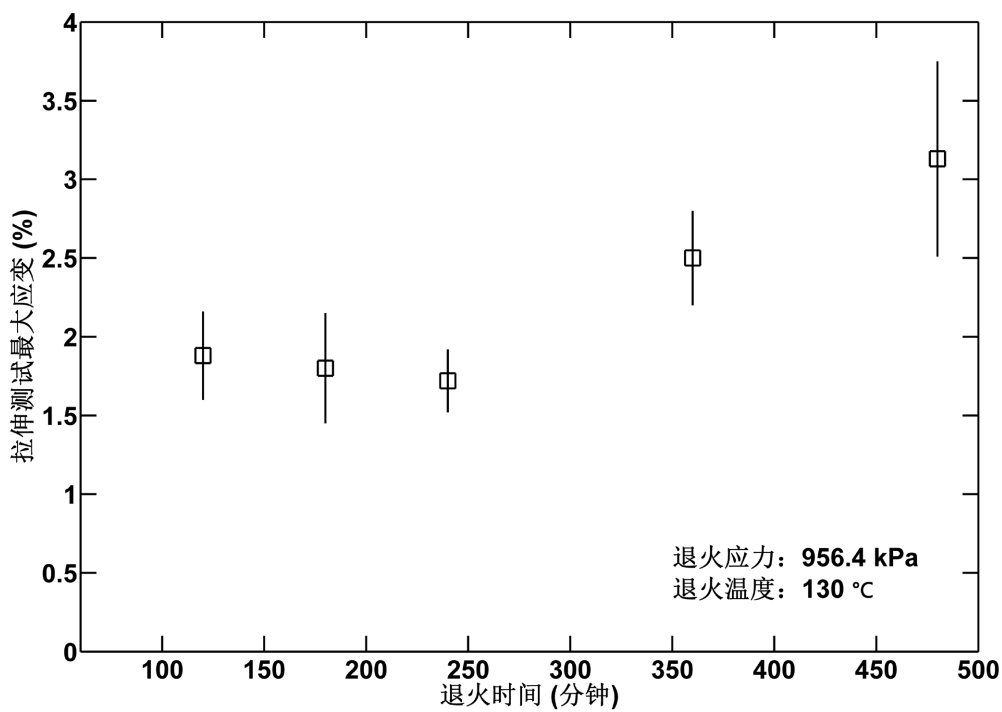


Figure 7. Variation of maximum strain of polyimide composite film with annealing time
图 7. 聚酰亚胺复合膜最大应变随退火时间的变化

4. 结论

本文研究了拉应力退火工艺对聚酰亚胺/颗粒复合膜最大应变的影响。通过对不同退火温度、退火应力以及退火时间条件下聚酰亚胺复合膜的拉伸性能进行系统研究，得出以下结论：

- 1) 退火温度的影响
随着退火温度的升高，复合膜的最大应变呈现先增加后减小的趋势，在 130℃时达到最大值。高温 (≥180℃)处理后的样品表现出脆性断裂特征。
- 2) 退火应力的影响
在一定范围内，随着退火应力的增大，复合膜的最大应变也随之增加。适当的退火应力可以显著提升样品的最大应变，改善其延展性。
- 3) 退火时间的影响
尽管不同退火时间对复合膜应变值的影响相对较小，但长时间(480 分钟)退火有助于提高材料的最大应变，这可能是由于长时间退火促进了分子链的深度松弛及沿应力方向取向，降低了缺陷密度，形成了更规整的非晶区结构。

参考文献

[1] Bessonov, M.I., Koton, M.M., Kudryavtsev, V.V. and Laius, L.A. (1987) Polyimides: Thermally Stable Polymers. Plenum.
[2] 包建文, 陈祥宝. 发动机用耐高温聚酰亚胺树脂基复合材料的研究进展[J]. 航空材料学报, 2012, 32(6): 1-13.
[3] 韩常雨, 刘姣, 张小舟, 马德彪, 王锦艳. 用于柔性基板聚酰亚胺热性能的研究进展[J]. 塑料, 2022, 51(1): 111-116.
[4] 贺娟, 陈文求, 陈伟, 余洋, 范和平. 低介电常数聚酰亚胺薄膜材料的研究进展[J]. 绝缘材料, 2023, 56(9): 1-6.

-
- [5] Sun, B., Zhang, Z., Xu, J., Lv, Y. and Jin, Y. (2022) Composite Separator Based on PI Film for Advanced Lithium Metal Batteries. *Journal of Materials Science & Technology*, **102**, 264-271. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.06.040>
- [6] Nakano, S., Saito, N., Miura, K., Sakano, T., Ueda, T., Sugi, K., *et al.* (2012) Highly Reliable A-IGZO TFTs on a Plastic Substrate for Flexible AMOLED Displays. *Journal of the Society for Information Display*, **20**, 493-498. <https://doi.org/10.1002/jsid.111>
- [7] Yu, J., Zhu, R., Yang, Z., Wang, X. and Guan, R. (2024) Influence of Substrate Size and Gas on Thermal and Optical Performance of LED Filament Bulbs. *Journal of Luminescence*, **269**, Article ID: 120431. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2023.120431>
- [8] 龚三三, 秦会斌. 基于 ANSYS 的 LED 灯丝热仿真分析[J]. 中国照明电器, 2015(1): 18-20, 33.
- [9] 吴林枫, 唐文婷, 陈宝璠, 易翰翔, 李玉珠, 王保兴, 蔡勇. 大功率倒装单片集成 LED 芯片的自隔离散热技术[J]. 半导体技术, 2021, 46(7): 565-571.
- [10] 江涛徐, 卫洪, 秦藤幸广, 邬池勇人, 熊爱明, 徐俊锋. 有机硅改性聚酰亚胺树脂组合物为灯丝基层的 LED 球泡灯[P]. 中国专利, 110145698B. 2020-09-25.
- [11] Volksen, W., Cotts, P. and Yoon, D.Y. (1987) Molecular Weight Dependence of Mechanical Properties of Poly(*p,p'*-Oxydiphenylene Pyromellitimide) Films. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **25**, 2487-2495. <https://doi.org/10.1002/polb.1987.090251205>
- [12] Kim, G., Byun, S., Yang, Y., Kim, S., Kwon, S. and Jung, Y. (2015) Film Shrinkage Inducing Strong Chain Entanglement in Fluorinated Polyimide. *Polymer*, **68**, 293-301. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.05.038>
- [13] Ciftcioglu, G.A. and Frank, C.W. (2021) Influence of Mixed Imide Composition and Thermal Annealing on Ionic Liquid Uptake and Conductivity of Polyimide-Poly(Ethylene Glycol) Segmented Block Copolymer Membranes. *Molecules*, **26**, Article 7450. <https://doi.org/10.3390/molecules26247450>