



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103524767 B

(45) 授权公告日 2016. 07. 06

(21) 申请号 201310528491. 2

C08K 7/10(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 10. 30

C08K 7/08(2006. 01)

(73) 专利权人 宏威高新材料有限公司

C08K 7/06(2006. 01)

地址 638000 四川省广安市经济开发区新桥
园区

C08K 3/36(2006. 01)

专利权人 黄渝鸿

C08K 3/22(2006. 01)

C08K 3/24(2006. 01)

(72) 发明人 李晓敏 袁萍 黄渝鸿 李旺

(56) 对比文件

曹君 袁彬彬 杨帆 陈凤 阳龔
黄小诚 李涛 韩青霞

CN 101407589 A, 2009. 04. 15,

CN 102666728 A, 2012. 09. 12,

审查员 崔明

(74) 专利代理机构 四川力久律师事务所 51221

代理人 曹晋玲 刘雪莲

(51) Int. Cl.

C08J 5/18(2006. 01)

C08L 79/08(2006. 01)

C08G 73/10(2006. 01)

C08K 9/06(2006. 01)

C08K 9/04(2006. 01)

权利要求书3页 说明书15页

(54) 发明名称

一种低线胀系数的新型电子级聚酰亚胺薄膜
及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及一种低线胀系数聚酰亚胺薄膜生
产方法,其特征在于:(1)通过分步缩合共聚技术
或共混复合技术制得同时含有刚性结构和柔性结
构,刚柔各异的两种或多种聚酰胺酸胶液;(2)将
经表面有机化改性的超细无机晶须(如氧化锌晶
须、碳化硅晶须、钨酸锆晶须)和/或纳米粒子材
料,借助高能量密度超声波的粉碎和空化作用,实
现上述功能填料同本发明所述多元聚酰胺酸形成
原位微纳复合;(3)上述复合胶液经过滤、真空脱
泡、挤出流延成膜、化学亚胺化或热亚胺化、红外
完全亚胺化、高温热定型处理、电晕处理、卷取工
序,生产出厚度为(7.5~125)μm、线胀系数为
5~18ppm/°C,且具有优良物理机械性能的电子
级聚酰亚胺薄膜。

1. 一种低线胀系数聚酰亚胺薄膜生产方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1)、在极性非质子溶剂中,将等摩尔比二酐和二胺通过分步缩合聚合,制得在分子链中同时含有刚性链段和柔性链段的多元嵌段共聚聚酰胺酸胶液;

(2)、在极性非质子溶剂中,将等摩尔比二酐和二胺缩合聚合,分别得到具有刚性链段的聚酰胺酸胶液和具有柔性链段的聚酰胺酸胶液,然后将具有刚性链段的聚酰胺酸胶液和具有柔性链段的聚酰胺酸胶液共混复合,得到固含量为16~20%的共混聚酰胺酸胶液;

(3)、将(1)得到的共聚聚酰亚胺酸胶液或(2)得到的共混聚酰胺酸胶液,加入超细无机晶须和/或纳米粒子材料,超声处理,形成原位微纳复合,经搅拌分散、过滤和真空脱泡制得稳定、高品质的可流延成膜的复合胶液,低温储存备用;

(4)、将(3)得到的复合胶液经挤出模头流延成膜、化学亚胺化或热亚胺化、双向拉伸、高温热定型处理、电晕处理、卷取工序,生产出厚度为7.5~125 μm 、线胀系数为5~18ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 的电子级聚酰亚胺薄膜;

上述聚酰胺酸胶液中的刚性链段是指,由刚性结构二酐和/或刚性结构二胺缩合反应得到的分子链中的刚性结构的链段;

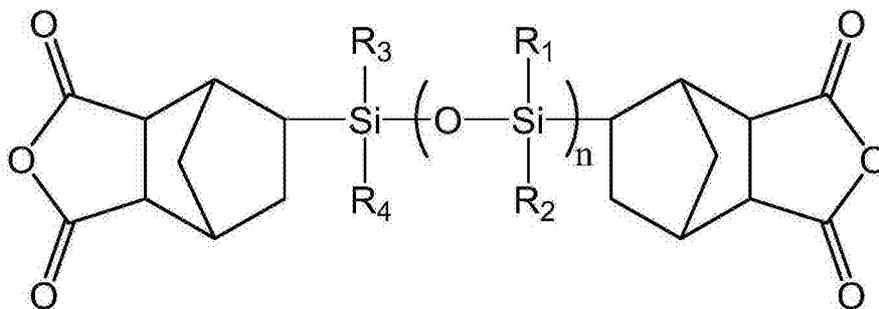
上述聚酰胺酸胶液中的柔性链段是指,由柔性结构二酐和/或柔性结构二胺缩合反应得到的分子链中的柔性结构的链段。

2. 根据权利要求1所述的低线胀系数聚酰亚胺薄膜生产方法,其特征在于:

其中刚性结构二酐单体是选自下列的单体、其低聚体、其衍生物及其任意比例组合物:均苯四甲酸二酐、三苯二酐二酐、2,3,6,7-萘二酐、3,3',4,4'-联苯二酐、2,2'-双(1,3-二氟甲基-4-苯基)-3,3',4,4'-联苯二酐、2,2'-双(1-甲基-4-苯基)-3,3',4,4'-联苯二酐、2,2'-双(1-三氟甲基-2-苯基)-3,3',4,4'-联苯二酐、2,2'-双(1-三氟甲基-3-苯基)-3,3',4,4'-联苯二酐、2,2'-双(1-三氟甲基-4-苯基)-3,3',4,4'-联苯二酐、2,2'-二溴-3,3',4,4'-联苯二酐、2,2'-双(3,4-二羧酸)六氟丙烷二酐。

3. 根据权利要求1所述的低线胀系数聚酰亚胺薄膜生产方法,其特征在于:

其中柔性结构二酐单体是选自下列的单体、其低聚体、其衍生物及其任意比例组合物:3,3',4,4'-二苯酮二酐、3,3',4,4'-二苯基甲烷二酐、3,3',4,4'-二苯醚二酐、3,3',4,4'-二苯硫醚二酐、3,3',4,4'-二苯亚砷二酐、3,3',4,4'-二苯砷二酐、3,3',4,4'-二甲基二苯基硅烷酸二酐、9,9'-双(三氟甲基)-2,3,6,7-萘二酐、3,3'-氧联二邻苯二甲酸二酐、双酚A型二酐二酐、式I所示含硅氧烷四甲酸二酐;



式I

式中:R₁~R₄选自C₁~C₅烷基、C₇~C₁₂的亚芳基或亚芳烷基及其任意组合,n=1~10。

4. 根据权利要求1所述的低线胀系数聚酰亚胺薄膜生产方法,其特征在于:

在合成聚酰胺酸胶液时所采用的全部二酐单体中,刚性结构二酐单体与柔性结构二酐单体两者之间的摩尔比为1:(0.25~0.6)。

5. 根据权利要求4所述的低线胀系数聚酰亚胺薄膜生产方法,其特征在于:

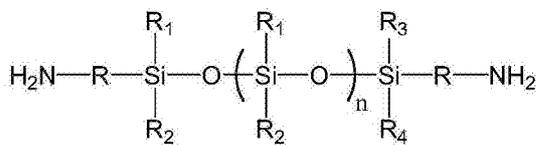
其中均苯四甲酸二酐和含硅氧烷二酐两者之间的摩尔比分别为(0.75~0.95)、(0.05~0.25)。

6. 根据权利要求1所述的低线胀系数聚酰亚胺薄膜生产方法,其特征在于:

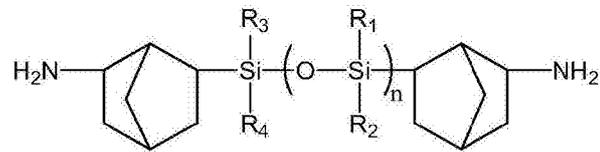
其中所述刚性结构二胺是选自下列的单体、其低聚体、其衍生物及其任意比例组合物:对苯二胺、间苯二胺、联苯二胺、1,5-二氨基萘。

7. 根据权利要求1所述的低线胀系数聚酰亚胺薄膜生产方法,其特征在于:

其中所述柔性结构二胺是选自下列的单体、其低聚体、其衍生物及其任意比例组合物:4,4'-二氨基二苯醚、二氨基二苯甲烷、二氨基二苯砜、二氨基二苯硫醚、对苯二酚二醚二胺和双酚A二醚二胺和下图两类结构的含硅氧烷二氨:



式 II



式 III

式中:R选自C₁~C₅的亚烷基,R₁~R₄各自独立的选自H或C₁~C₅烷基、C₇~C₁₂的亚芳基或亚芳烷基,但R₁-R₄中至少有一个为H原子,n=1~10。

8. 根据权利要求1所述的低线胀系数聚酰亚胺薄膜生产方法,其特征在于:

在合成聚酰胺酸胶液时所采用的全部二胺单体中,刚性结构二胺单体与柔性结构二胺单体两者之间的摩尔比为1:(0.6~2.0)。

9. 根据权利要求8所述的低线胀系数聚酰亚胺薄膜生产方法,其特征在于:

其中对苯二胺、4,4'-二氨基二苯醚、含硅氧烷二氨和4,4'-二氨基二苯砜四者之间的摩尔比分别为(0.10~0.35)、(0.55~0.65)、(0.05~0.20)和(0.10~0.35)。

10. 根据权利要求1所述的低线胀系数聚酰亚胺薄膜生产方法,其特征在于:

所述的无机晶须和/或纳米粒子材料为氧化硅晶须、氧化锌晶须、钨酸锆晶须,以及碳纳米管超细纤维。

11. 根据权利要求10所述的低线胀系数聚酰亚胺薄膜生产方法,其特征在于:

粒径为10nm~1.0μm的氧化硅晶须、氧化锌晶须、钨酸锆晶须,以及碳纳米管超细纤维。

12. 根据权利要求10所述的低线胀系数聚酰亚胺薄膜生产方法,其特征在于:

无机晶须用量为聚酰亚胺薄膜的(0.5~5.0)wt%。

13. 根据权利要求10所述的低线胀系数聚酰亚胺薄膜生产方法,其特征在于:

钨酸锆晶须的用量为聚酰亚胺薄膜的(2.0~10.0)wt%。

14. 根据权利要求1所述的低线胀系数聚酰亚胺薄膜生产方法,其特征在于:

所述的超细无机晶须和/或纳米粒子材料,是用乙烯基硅烷偶联剂和/或钛酸酯偶联剂进行改性处理的。

15. 根据权利要求14所述的低线胀系数聚酰亚胺薄膜生产方法,其特征在于:

所述的乙烯基硅烷偶联剂是乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷。

16. 根据权利要求14所述的低线胀系数聚酰亚胺薄膜生产方法,其特征在于:
偶联剂用量为聚酰胺酸复合胶液重量的(0.5~3)%。

17. 根据权利要求14所述的低线胀系数聚酰亚胺薄膜生产方法,其特征在于:
偶联剂用量为聚酰胺酸复合胶液的(0.8~1.5)wt%。

18. 根据权利要求1-9任意一项所述的低线胀系数聚酰亚胺薄膜生产方法制备得到的聚酰亚胺薄膜,其特征是:

薄膜厚度为(7.5~125) μm ;厚度均匀性为 $\pm 0.2\mu\text{m}$;

薄膜产品幅宽为514~2056mm;

在50~300 $^{\circ}\text{C}$ 下具有5~17ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 的平均线性膨胀系数;

拉伸模量 $\geq 4.0\text{GPa}$ 、拉伸强度 $\geq 240\text{MPa}$ 和伸长率 $\geq 75\%$;

吸湿率 $\leq 1.7\%$ 、吸湿膨胀系数 $\leq 13\text{ppm}/^{\circ}\text{C}$;

体积电阻 $\geq 10^{16}\Omega\cdot\text{cm}$ 、介电强度 $\geq 8\text{kV}/\text{mm}$;

耐折性 ≥ 100000 次。

一种低线胀系数的新型电子级聚酰亚胺薄膜及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种主要满足高端柔性印刷电路板所需低线胀系数聚酰亚胺薄膜及其生产方法,特别涉及一种低线胀系数的聚酰亚胺,属于高分子工程材料技术领域。

背景技术

[0002] 聚酰亚胺(PI)是指主链上含有酰亚胺环的一类芳杂环聚合物,在高温状态下具有卓越的机械、介电、耐辐射、耐腐蚀等性能,是有机高分子材料中综合性能最好的材料之一,被誉为高新材料“皇冠上的明珠”和二十一世纪解决超大规模集成电路等微电子技术的“能手”,其在航空航天、电子信息、汽车工业等领域有着广阔的应用空间。

[0003] 聚酰亚胺薄膜由于其优异的耐高温、尺寸稳定性、耐辐照性、电气性能等被广泛用于微电子领域,如柔性印制电路板、自粘带、超大规模集成电路的绝缘隔层、电子包装等,近年来还被用于太空探测领域的研究,如用于柔性太阳能电池基板、人造卫星、太阳帆、太空望远镜等。

[0004] 伴随着超大规模集成电路制造与封装等高新技术的发展,我国对高性能聚酰亚胺薄膜的需求日益增加。聚酰亚胺薄膜仍是目前制造挠性覆铜板(FCCL)不可或缺的重要薄膜材料之一,其在柔性覆铜板使用的绝缘基膜中的用量占总消费量的85%以上。较低热线胀系数(CTE)及优良的柔韧性聚酰亚胺薄膜是其能否满足柔性印刷线路最重要的技术指标之一,只有聚酰亚胺薄膜的CTE值不大于铜箔或硅片的CTE值,才能有效降低柔性覆铜板内因各材料热膨胀系数较大差异而引起的内应力,避免卷曲或线路断路等使用缺陷的产生。同时,低的CTE也可防止铜和基层之间在热循环时尺寸变化不匹配,其通过减少图案化的铜迹线的应力和疲劳而增加最终柔性线路的使用寿命。目前已知铜箔及硅片的热线胀系数为16~17ppm/°C,而聚酰亚胺薄膜的CTE一般在40~65ppm/°C不等。据测算,当聚酰亚胺薄膜的热膨胀系数小于18ppm/°C时,即可有效避免上述内应力的聚集,因此开发出CTE低于18ppm/°C的低热线胀系数的聚酰亚胺薄膜工业产品具有广阔的市场前景。

[0005] 发明人根据电子级聚酰亚胺薄膜的产业化开发过程中积累的工程经验,从聚酰亚胺薄膜材料的结构性能关系研究发现:影响聚酰亚胺的CTE的因素主要有:(1)采用刚性棒状结构的单体可制备得到低CTE的薄膜,且双向固定亚胺化得到薄膜的CTE要比自由亚胺化得到的低。(2)采用高沸点溶剂会导致刚性结构聚合物具有高的CTE。因为在高沸点溶剂中,热环化过程中分子链的高活动性使其无规取向,引起较高的残余应力。(3)干燥条件,如预烘的温度越高,时间越短则残余应力越大,而残余应力又会随亚胺化温度的提高而降低。酰亚胺化条件如温度、时间、升温速率及薄膜厚度都与薄膜的最终残余应力有关。高的固化温度、低的升温速率、多步酰亚胺化过程都会使最终薄膜的CTE降低。(4)牵伸的影响:单向或双向拉伸是获得低CTE和面内各向同性的必须手段。在高度单轴取向的高分子膜中,延伸方向的CTE往往会降至负值。由于完全酰亚胺化的聚酰亚胺具有高的玻璃化温度和刚性的结构,使得亚胺化薄膜很难进行拉伸,因此多在聚酰胺酸薄膜阶段进行拉伸。牵伸比、牵伸温度、牵伸时薄膜的溶剂含量及退火条件等都会影响最终材料的CTE。

[0006] 目前,降低电子级聚酰亚胺薄膜线胀系数的有效技术途径主要包括下述四类方法:

[0007] (1)在聚酰亚胺分子主链中引入刚性或棒状结构,这类特殊结构具有两个特征:(a)二胺单体是由键合在对位上的苯环(如对苯二胺)或氮杂环(吡啶环二胺)组成的,不含有醚键和亚甲基等挠性键;(b)四羧酸二酐组分主要由均苯四甲酸二酐或联苯四甲酸二酐等刚性结构二酐组成。但上述特殊结构的聚酰亚胺大分子链一般呈棒状结构,薄膜刚性较强,柔韧性相对较差,且与无机材料的粘接性不好,需要与一定柔性链结构组合使用才能满足柔性印刷电路板用聚酰亚胺薄膜使用要求。

[0008] (2)降低聚酰亚胺分子链的均方回转半径。如通过化学交联、物理交联(添加可与聚酰亚胺分子链进行物理交联或分子链缠结、或与聚酰亚胺分子间形成氢键的超细无机晶须或纳米纤维),或通过聚酰亚胺的共聚、共混形成互穿聚合物网络或微相分离结构等。

[0009] (3)添加适量的 ZrW_2O_8 等负线胀系数填料。

[0010] (4)优化成膜工艺,提高聚酰亚胺薄膜分子链的有序性。在聚酰胺酸溶液成膜、初步亚胺化的凝胶薄膜进行一定程度的拉伸取向,增加分子链排列的有序度。

[0011] 国内外专利或公开文献也对上述方法进行了单一研究,由于其未能综合考虑现代信息技术对柔性印刷电路板所需高端聚酰亚胺薄膜基材的特殊综合性能需求,特别是未能解决好极低线胀系数与聚酰胺酸的优良成膜性,以及聚酰亚胺薄膜材料的柔韧性、粘接性、抗湿膨胀性和较高力学性能等要求。

[0012] 本发明基于未来信息技术及超大规模集成电路等行业对聚酰亚胺电子薄膜提出的越来越高的综合性能应用需求进行总体设计,从聚酰亚胺的分子结构设计、微观结构调控到工业化生产工艺的优化等多层次、全方位进行技术创新,形成的创新方法成功地解决了聚酰亚胺电子级薄膜的线胀系数与其柔韧性、粘接性之间的矛盾,又使其兼有现有聚酰亚胺薄膜材料的优良力学性能和优异绝缘介电性能。可较好满足极大规模集成电路等电子信息领域对高端聚酰亚胺薄膜的应用需求。可以预见,随着科学技术的发展,综合性能优良的低热膨胀PI必将从微电子技术到航空航天等各领域获得更广泛的应用。

发明内容

[0013] 本发明的目的在于克服现有技术中聚酰亚胺薄膜的热膨胀系数较大难以适用于超高密度柔性印刷线路的需要,提供一种具有低线胀系数聚酰亚胺薄膜。本发明所制造的聚酰亚胺薄膜在线胀系数、粘接性能、柔韧性及力学与电学性能等方面皆能较好满足挠性印刷电路板(FPC)所需高端绝缘基膜的发展需求。

[0014] 为了实现上述发明目的,本发明提供了以下技术方案:

[0015] 一种低线胀系数聚酰亚胺薄膜生产方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0016] (1)、在极性非质子溶剂中,将等摩尔比二酐和二胺通过分步缩合聚合,制得在分子链中同时含有刚性链段和柔性链段的多元嵌段共聚聚酰胺酸胶液;

[0017] (2)、在极性非质子溶剂中,将等摩尔比二酐和二胺缩合聚合,分别得到具有刚性链段的聚酰胺酸胶液和具有柔性链段的聚酰胺酸胶液,然后将具有刚性链段的聚酰胺酸胶液和具有柔性链段的聚酰胺酸胶液共混复合,得到固含量为16~20%的共混聚酰胺酸胶液;

[0018] (3)、将(1)得到的共聚聚酰亚胺酸胶液或(2)得到的共混聚酰胺酸胶液,加入超细

无机晶须和/或纳米粒子材料,超声处理,形成原位微纳复合,经搅拌分散、过滤和真空脱泡制得稳定、高品质的可流延成膜的复合胶液,低温储存备用;

[0019] (4)、将(3)得到的复合胶液经挤出模头流延成膜、化学亚胺化或热亚胺化、双向拉伸、高温热定型处理、电晕处理、卷取等工序,生产出厚度为7.5~125 μm 、线胀系数为5~18ppm/ $^{\circ}\text{C}$ 的电子级聚酰亚胺薄膜;

[0020] 上述聚酰胺酸胶液中的刚性链段是指,由刚性结构二酐和/或刚性结构二胺缩合反应得到的分子链中的刚性结构的链段;

[0021] 上述聚酰胺酸胶液中的柔性链段是指,由柔性结构二酐和/或柔性结构二胺缩合反应得到的分子链中的柔性结构的链段。

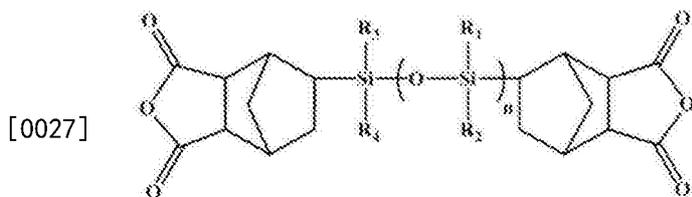
[0022] 本发明方法制备聚酰亚胺综合应用如下措施生产低线胀系数聚酰亚胺薄膜,优选无机晶须和/或纳米粒子材料等填料,将其与聚酰亚胺复合形成大量物理缠结或交联结构,或利用钨酸锆材料的负线胀系数特性进一步降低聚酰亚胺薄膜的线胀系数;同时,由于上述超细晶须粉体对聚酰亚胺有优良的补强作用,即使添加较少的晶须也可有效改善聚酰亚胺薄膜的力学性能。

[0023] 进一步,所述的极性非质子溶剂是:N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、N-环己基吡咯烷酮、二甲基亚砷、环丁砷、四氢呋喃、二苯甲酮、环己酮、邻二氯苯、氯苯、吡啶、离子液体中的任意一种或几种任意比例的组合物。

[0024] 所述离子液体是指:在室温或室温附近温度下呈液态的离子化合物,具有较低的熔点,一般由有机阳离子和无机阴离子组成,常见的阳离子有季铵盐离子、季磷盐离子、咪唑盐离子和吡咯盐离子等,阴离子有卤素离子、四氟硼酸根离子、六氟磷酸根离子等。由于其溶解能力强、不挥发等特点,使其成为良好的绿色溶剂,并且由于良好的高温稳定性,适用于缩聚反应体系。离子液体在聚酰亚胺的合成过程中可能起到某种活化剂的作用,其化学结构对缩聚过程和产物分子量均有较大影响,具有对称结构的离子液体有利于获得高分子量聚合物。如:1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑二氰胺盐、1-丁基-3-甲基咪唑溴化物、1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐和1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐。

[0025] 进一步,其中刚性结构二酐单体是选自下列的单体、其低聚体、其衍生物及其任意比例组合物:均苯四甲酸二酐、三苯二醚二酐、2,3,6,7-萘二酐、3,3',4,4'-联苯二酐、2,2'-双(1,3-二氟甲基-4-苯基)-3,3',4,4'-联苯二酐、2,2'-双(1-甲基-4-苯基)-3,3',4,4'-联苯二酐、2,2'-双(1-三氟甲基-2-苯基)-3,3',4,4'-联苯二酐、2,2'-双(1-三氟甲基-3-苯基)-3,3',4,4'-联苯二酐、2,2'-双(1-三氟甲基-4-苯基)-3,3',4,4'-联苯二酐、2,2'-二溴-3,3',4,4'-联苯二酐、2,2'-双(3,4-二羧酸)六氟丙烷二酐。

[0026] 进一步,其中柔性结构二酐单体是选自下列的单体、其低聚体、其衍生物及其任意比例组合物:3,3',4,4'-二苯酮二酐、3,3',4,4'-二苯基甲烷二酐、3,3',4,4'-二苯醚二酐、3,3',4,4'-二苯硫醚二酐、3,3',4,4'-二苯亚砷二酐、3,3',4,4'-二苯砷二酐、3,3',4,4'-二甲基二苯基硅烷酸二酐、9,9'-双(三氟甲基)-2,3,6,7-萘醚二酐、3,3'-氧联二邻苯二甲酸二酐、双酚A型二醚二酐、式I所示含硅氧烷四甲酸二酐;



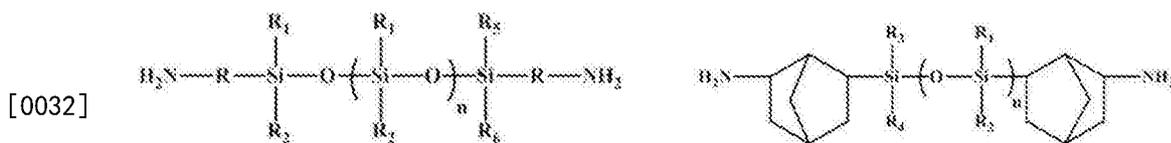
式 I

[0028] 式中:R1~R4选自C1~C5烷基、C7~C12的亚芳基或亚芳烷基及其任意组合,n=1~10。

[0029] 进一步,在合成聚酰胺酸胶液时所采用的全部二酐单体中,刚性结构二酐单体与柔性结构二酐单体两者之间的摩尔比为1:(0.25~0.6),其中均苯四甲酸二酐和含硅氧烷二酐两者之间的摩尔比分别为(0.75~0.95)、(0.05~0.25)。

[0030] 进一步,其中所述刚性结构二胺单体是选自下列的单体、其低聚体、其衍生物及其任意比例组合物:对苯二胺、间苯二胺、联苯二胺、1,5-二氨基萘。

[0031] 进一步,其中所述柔性结构二胺单体是选自下列的单体、其低聚体、其衍生物及其任意比例组合物:4,4'-二氨基二苯醚、二氨基二苯甲烷、二氨基二苯砜、二氨基二苯硫醚、对苯二酐二酐二胺和双酚A二酐二胺和式II,式III所示的含硅氧烷二氨;



式 II

式 III

[0033] 式中:R选自C1~C5的亚烷基,R1~R4各自独立的选自H、C1~C5烷基、C7~C12的亚芳基或亚芳烷基,R1-R4中至少有一个为H,n=1~10。上述式II、式III结构所示的二氨基硅氧烷单体购自商业产品或采用美国专利US3185719、US4808686合成。

[0034] 进一步,在合成聚酰胺酸胶液时所采用的全部二胺单体中,刚性结构二胺单体与柔性结构二胺单体两者之间的摩尔比为1:(0.6~2.0),其中对苯二胺、4,4'-二氨基二苯醚、含硅氧烷二氨和4,4'-二氨基二苯砜四者之间的摩尔比分别为(0.10~0.35)、(0.55~0.65)、(0.05~0.20)和(0.10~0.35)。

[0035] 进一步,所述的无机晶须和/或纳米粒子材料等物质为粒度直径为100nm~1.0μm的亚微米级或粒度直径为10nm~100nm的纳米级的氧化硅晶须、氧化锌晶须、钨酸锆晶须,以及碳纳米管等超细纤维。优选的,无机晶须用量为聚酰亚胺薄膜的(0.5~5.0)%,优选的,钨酸锆晶须的用量为聚酰亚胺薄膜的(2.0~10.0)%。

[0036] 借助高速、高功率超声波辅助分散,使上述功能改性剂与聚酰胺酸胶液形成稳定的原位复合胶液,经流延成薄及亚胺化工序处理,获得不同线胀系数的聚酰亚胺复合薄膜。

[0037] 进一步,所述的超细无机晶须和/或纳米粒子材料,是用乙烯基硅烷偶联剂和/或钛酸酯偶联剂进行改性处理的。优选的,适用于聚酰亚胺体系所用的乙烯基硅烷偶联剂是乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷等。优选的,偶联剂用量一般为聚酰胺酸复合胶液重量的0.5~3%,更优选的,推荐使用量为0.8~1.5%。

[0038] 进一步,通过共缩聚或共混复合技术获得的原位微纳复合聚酰胺酸胶液经过滤、真空脱泡、挤出模头流延至无端不锈钢带成膜,热亚胺化或化学亚胺化得到聚酰胺酸固含

量约28~35%的部分亚胺化的聚酰胺酸凝胶薄膜,在温度为120~160℃先后进行1.18~1.25拉伸比的横向与纵向拉伸,双向拉伸薄膜再经350~450℃的红外箱中进行15min~25min的高温完全亚胺化、250~300℃的高温箱内热定型5min~8min,电晕处理后自然冷却、裁边、卷取可得到低线胀系数的新型电子级聚酰亚胺薄膜。

[0039] 上述方法制备得到的聚酰亚胺薄膜:薄膜厚度为(7.5~125) μm ;厚度均匀性为 $\pm 0.2\mu\text{m}$ 薄膜产品幅宽为514~2056mm;在50~300℃下具有5~17ppm/℃的平均线性膨胀系数;拉伸模量 $\geq 4.0\text{GPa}$ 、拉伸强度 $\geq 240\text{MPa}$ 和伸长率 $\geq 75\%$;吸湿率 $\leq 1.7\%$ 、吸湿膨胀系数 $\leq 13\text{ppm}/\text{℃}$;体积电阻 $\geq 10^{16}\Omega\cdot\text{cm}$ 、介电强度 $\geq 8\text{kV}/\text{mm}$;耐折性 ≥ 100000 次。

[0040] 与现有技术相比,本发明的有益效果:本发明提供制备聚酰亚胺薄膜制备方法显著改善了聚酰亚胺薄膜的线胀系数和粘接性能,又使它兼有几种聚酰亚胺材料的优良特性,具有工艺过程简单、可控性好、成本低、线胀系数低和柔韧性好等特点,且能实现大规模工业化生产,所制造的低线胀系数聚酰亚胺薄膜主要作为柔性印刷电路板(FPC)的基材,满足FPC制造要求,实现FPC低成本化、高性能化发展,具有较高的工业应用价值。

[0041] 所述聚酰亚胺薄膜特别具有极低的线胀系数以及高的尺寸稳定性、较低的吸湿率、优良的粘接性能、良好的力学性能和电学性能,可广泛应用于各种电气/电子器件的绝缘膜、半导体封装膜、磁记录膜,特别是高端柔性印刷电路板的基材薄膜等领域。

具体实施方式

[0042] 一种低线胀系数聚酰亚胺薄膜制备方法,包括以下内容和工序步骤:

[0043] (1)分步缩合聚酰胺酸树脂的合成:本发明用两种以上的二胺单体和四羧酸二酐为原料,采用多阶分步聚合的“聚合物釜内互穿复合”技术合成多元嵌段共聚聚酰胺酸树脂。即先采用通用的聚酰胺酸合成技术合成具有设计粘度的聚酰胺酸A,接着按设计摩尔比再加入另一种或多种二胺和二酐单体,进行反应一段时间,得到在原聚酰胺酸A的分子链上接入聚酰胺酸B的A-B-C...型大嵌段共聚聚酰胺酸。该聚酰胺酸树脂的突出优点是两种结构的聚酰胺酸链段“合二为一”形成均匀胶液,同时保持了各自的分子极性及其刚柔链节结构,有利于在聚酰亚胺薄膜微观结构上构造互穿聚合物网络或半互穿聚合物网络或微相分离结构,从而降低聚酰亚胺分子链的均方回转半径,有效降低聚酰亚胺薄膜的线胀系数。

[0044] (2)共混复合聚酰胺酸树脂的合成:分两类阐述如下:(1)参照传统的低温缩聚合成聚酰胺酸方法,分别合成一种或多种具有较多刚性链的聚酰胺酸A和一种或多种含有较多柔性链的聚酰胺酸B,将两类聚酰胺酸以1.0:(0.25~75)的比例共混复合,得到多元聚酰胺酸复合溶液;(2)参照传统的低温缩聚合成聚酰胺酸方法,用逐步添加二胺和二酐原料的方法合成由多种刚性链酸酐与两种以上醚键或硅氧烷键的二胺嵌段共聚的聚酰胺酸复合溶液。

[0045] (3)高功率超声波辅助粉碎和原位分散复合技术:将优选的无机粉体、晶须或纳米纤维用乙烯基硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂经溶液表面改性技术,按设计配方采用高速分散机以1500~3000r/min的速率预先分散于聚酰亚胺聚合溶剂中,再用100W/cm²的高功率超声波辅助分散大约60~150s,获得稳定的超细粉体分散液。最后再采用相同的分散方法将该分散液与上述(1)或(2)中合成的聚酰胺酸进行原位复合,制得聚酰胺酸复合胶液,低温储存备用。

[0046] (4)应用挤出模头流延和拉伸技术制造聚酰亚胺薄膜:将(3)所得聚酰胺酸复合胶液经过滤、真空脱泡、挤出模头流延至无端不锈钢钢带成膜,经热亚胺化或化学亚胺化得到固含量约28~36%的部分亚胺化的聚酰胺酸凝胶薄膜,胶膜经剥离辊剥离钢带,由硅胶辊送至120~180℃密闭箱内,按1.18~1.25拉伸比进行纵向拉伸和横向拉伸,双向拉伸所得薄膜再经350~450℃的红外箱中进行15min~25min的高温完全亚胺化,250~300℃的高温箱内热定型5min~8min,电晕表面处理、自然冷却、裁边、卷取得到高性能的低线胀系数聚酰亚胺电子级薄膜产品。

[0047] 本发明设计合成的聚酰亚胺薄膜,在微观结构上,由于刚性链段与柔性链段嵌段,使聚酰亚胺分子链的均方回转半径得到显著降低,从而有效降低聚酰亚胺薄膜的线胀系数和吸湿率,更重要的是能够有效改善聚酰亚胺薄膜与铜箔的粘接性能,符合柔性印刷线路的需要。在聚酰胺酸复合胶液中,聚酰胺酸结构单元本身含有硅氧烷结构,由于硅氢键易于水解形成硅羟基,进而硅羟基易于高温热自缩合或与氨基高温异缩合形成交联结构的特性,有效提高聚酰胺酸复合胶液的储存稳定性,同时改善其酰亚胺薄膜的尺寸稳定性,以及薄膜与铜箔的粘接性能。

[0048] 进一步地,有机化改性的超细无机晶须和/或纳米粒子材料以及加入的偶联剂,与聚酰胺酸复合形成大量物理缠结或交联结构,同时具有负线胀系数特性的无机晶须能显著降低聚酰亚胺薄膜的线胀系数。另外,超细晶须或纳米纤维对聚酰亚胺还具有优良的补强作用,可有效改善聚酰亚胺薄膜的力学性能。最终使制备的聚酰亚胺具有极低的线胀系数和金属粘接性能,适用于超高密度柔性印刷线路的需要。

[0049] 下面结合试验例及具体实施方式对本发明作进一步的详细描述。但不应将此理解为本发明上述主题的范围仅限于以下的实施例,凡基于本发明内容所实现的技术均属于本发明的范围。

[0050] 为了使本领域的技术人员更好地理解本发明,下面结合实施例对发明进行说明。然而,本发明各实施例所描述的具体物料配比、工艺条件,其仅仅为对本发明的目的、技术方案和有益效果进一步进行详细说明的具体个例,本发明并非限于此。凡在本发明的公开的范围之内所做的任何修改、等同替换、改进等,均包含在本发明的保护范围之内。

[0051] 以下各实施例中的各工序步骤都在常压下进行,所有物质的量均基于质量百分数,所有的温度条件均为摄氏度,所有原材料皆为电子级超净高纯化学品,除非另有说明。

[0052] 原材料及其英文缩写和结构式

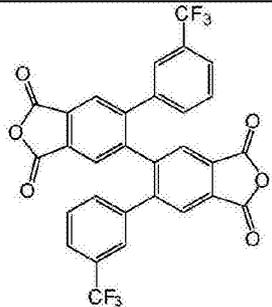
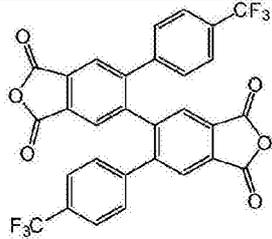
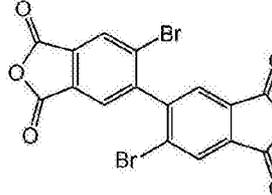
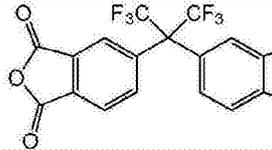
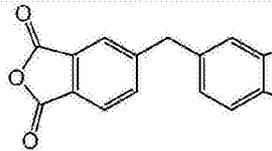
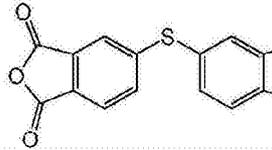
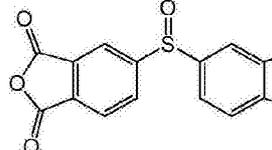
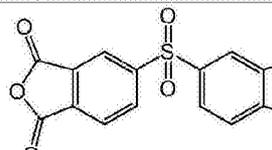
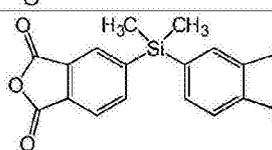
[0053]

CAS号	缩写名称	中文名称	结构式
1)	二酐单体		

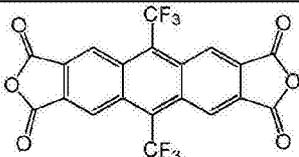
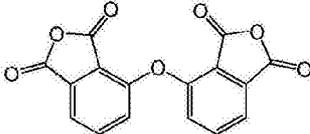
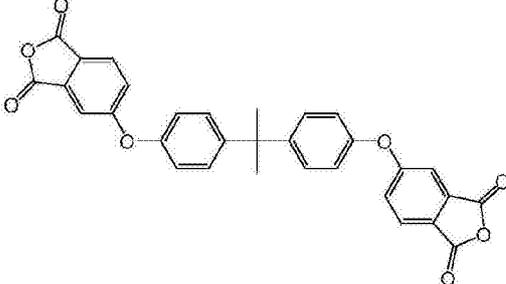
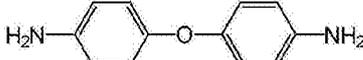
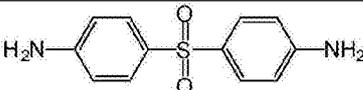
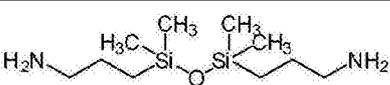
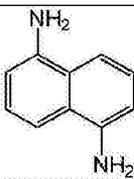
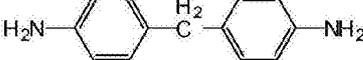
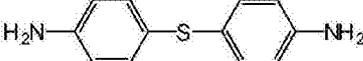
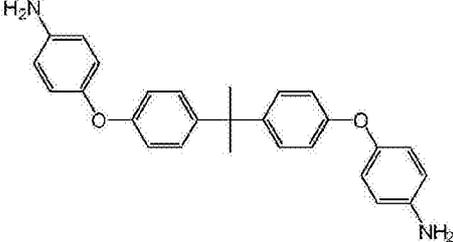
[0054]

89-32-7	PMDA	均苯四甲酸二酐	
2420-87-3	BPDA	3, 3', 4, 4'-联苯四甲酸二酐	
2421-28-5	BTDA	3, 3', 4, 4'-二苯甲酮四甲酸二酐	
1823-59-2	ODPA	3, 3', 4, 4'-二苯醚四甲酸二酐	
17828-53-4	-	三苯二醚二酐	
	-	2, 3, 6, 7-萘二酐	
	-	2, 2'-双(1, 3-二氟甲基-4-苯基)-3, 3', 4, 4'-联苯二酐	
	-	2, 2'-双(1-甲基-4-苯基)-3, 3', 4, 4'-联苯二酐	
	-	2, 2'-双(1-三氟甲基-2-苯基)-3, 3', 4, 4'-联苯二酐	

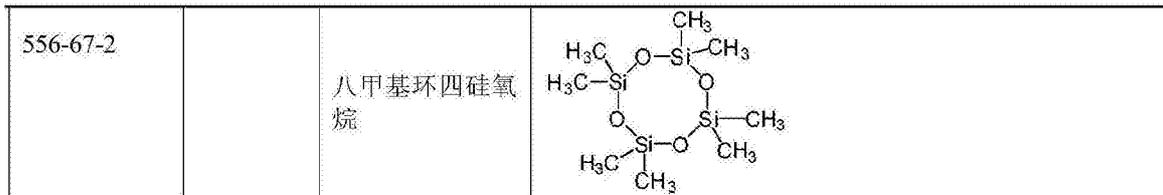
[0055]

	-	2, 2'-双(1-三氟甲基-3-苯基)-3, 3', 4, 4'-联苯二酐	
	-	2, 2'-双(1-三氟甲基-4-苯基)-3, 3', 4, 4'-联苯二酐	
	-	2, 2'-二溴-3, 3', 4, 4'-联苯二酐	
1107-00-2	-	2, 2'-双(3,4-二羧酸)六氟丙烷二酐	
	-	3, 3', 4, 4'-二苯基甲烷二酐	
	TDPA	3, 3', 4, 4'-二苯基硫醚二酐	
	-	3, 3', 4, 4'-二苯基亚砷二酐	
2540-99-0	-	3, 3', 4, 4'-二苯基砷二酐	
	-	3, 3', 4, 4'-二甲基二苯基硅烷二酐	

[0056]

	-	9, 9'-双(三氟甲基)-2, 3, 6, 7-萘醌二酐	
	-	3, 3'-氧联二邻苯二甲酸二酐	
38103-06-9	-	双酚 A 型二酐二酐	
2) 二胺单体			
101-80-4	ODA	4, 4'-二氨基二苯醚	
80-08-0	DDS	4, 4'-二氨基二苯砜	
106-50-3	PPD	对苯二胺	
2469-55-8	APDS	1, 3-二(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷	
2243-62-1		1, 5-二氨基萘	
101-77-9		4, 4'-二氨基二苯甲烷	
139-65-1		4, 4'-二氨基二苯硫醚	
		双酚 A 型二酐二胺	
其它试剂			

[0057]



[0058] 极性非质子溶剂

[0059]

缩写名称	中文名称	缩写名称	中文名称
DMF	N,N-二甲基甲酰胺	DMAc	N,N-二甲基乙酰胺
NMP	N-甲基吡咯烷酮	DMSO	二甲基亚砷
THF	四氢呋喃	BP	二苯甲酮
Py	吡啶		

[0060] 本发明的一个实施方式(工序),高分子量、窄分布聚酰胺酸树脂的合成。

[0061] 将纯化且预先计量于溶剂槽中、质量为二酐和二胺单体总质量4~8倍的非质子极性溶剂(N,N'-二甲基甲酰胺、N,N'-二甲基乙酰胺或N-甲基吡咯烷酮一种或任意比例组合物)放入溶解釜中,(可选用自动计量系统)将1.00摩尔比份的二胺单体(ODA、DDS、PPD、APDS或其组合物)投入其中,启动搅拌机搅拌溶解,溶解时间不少于1.5小时,待二胺单体全部溶解于极性溶剂后,停止搅拌,将二胺单体溶液经过滤器输送到聚合反应釜中(输送过程可选用压缩空气压送,反应釜优选使用不锈钢反应釜),启动其搅拌机,通冷却水,然后分8次逐步添加总量为1.010~1.015摩尔比份的二酐单体(PMDA、BPDA、BTDA或其组合物)。第1~4次以等量、均匀间隔时间控制二酐的加料量,前4次共添加二酐总量的(50~65)%,从第5~8次,每次加料都是余量总数的50%投入,每次投料完毕搅拌反应5~10分钟后检测树脂黏度,当固含量为17~22wt%的聚酰胺酸树脂胶液在20℃黏度达到17.5~35万厘泊时停止添加补充二酐,继续搅拌恒温反应0.5~1小时后,向聚合釜夹套内通入冷却水使釜内聚酰胺酸胶液温度降低至70℃以下,得到的聚酰胺酸胶液经过滤、真空脱泡后于0℃以下低温贮存备用。总计恒温搅拌聚合时间为6~12小时。结束聚合,测试聚酰胺酸的黏度与分子量分布。

[0062] 按照标准ISO3219-1993(塑料、液态或起乳液或分散剂作用的聚合物/树脂使用规定剪切速率的旋转式粘度计测定粘度)测试聚酰胺酸的黏度。

[0063] ISO3219-1993:本标准规定了液态、乳液态或悬浮态聚合物和树脂,包括聚合物分散体系,采用具有标准几何结构的旋转黏度计在规定的剪切速率下黏度测定的一般原则。依据本标准进行的黏度测定是由确定剪切力和剪切速率之间的关系构成的。根据本标准采用不同仪器测定得到的结果是可比的,并且既可以调节测试仪器也可以控制剪切力。

[0064] 实施例1

[0065] 500升DMF放入溶解釜中,加入1.00摩尔比份的ODA,启动搅拌机搅拌溶解,溶解时间1小时,待二胺单体全部溶解于极性溶剂后,停止搅拌,用压缩空气将二胺单体溶液经过滤器压入不锈钢聚合反应釜中,启动其搅拌机,通冷却水,然后分8次逐步添加总量为1.010~1.015摩尔比的二酐单体(PMDA、BPDA、BTDA及其组合物)。第1~4次以等量、均匀间隔时间控制二酐的加料量,前4次共添加二酐总量的50wt%,从第5~8次,每次加料都是余量总数的50wt%投入,每次投料完毕搅拌反应5~10分钟后检测树脂黏度,当固含量为17~22wt%的聚

酰胺酸树脂胶液在20℃黏度达到17.5~35万厘泊时停止添加补充二酐,继续搅拌恒温反应0.5~1小时后,向聚合釜夹套内通入冷却水使釜内聚酰胺酸胶液温度降低至70℃以下,得到的聚酰胺酸树脂溶液经过滤、真空脱泡后于0℃以下低温贮存备用。总计恒温搅拌聚合时间为10小时。结束聚合,测试聚酰胺酸的黏度与分子量分布。

[0066] 实施例1分步缩合嵌段有规共聚刚性/柔性聚酰胺酸(PAA)树脂的合成

[0067] 将纯化且预先计量于溶剂槽中、质量为二酐和二胺单体总量4~8倍的极性非质子溶剂(N,N-二甲基甲酰胺DMF、N,N-二甲基乙酰胺DMAc或N-甲基吡咯烷酮NMP一种或任意比例组合物)放入溶解釜中,通过自动计量系统,使0.50~0.70摩尔比的ODA和0.25~0.20摩尔比的1,3-二(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷(APDS)与0.65~0.75摩尔比的PMDA聚合反应0.5~1.5小时后,再加入0.05~0.15摩尔比的对苯二胺类刚性二胺单体和0.25~0.35摩尔比的联苯二酐单体,于60~65℃恒温搅拌反应3~7小时,得到有利于形成互穿网络或微相分离结构的分步缩合聚酰胺酸。其中,二酐与二胺的摩尔比为1:1.01,ODA、APDS和PPD三种的摩尔比为1:(0.25~0.50):(0.05~0.15),PMDA与BPDA的摩尔比为1:(0.25~0.50),控制聚酰胺酸的平均聚合度为175~250。将得到的共聚聚酰胺酸溶液经过滤、真空脱泡后于0℃以下低温贮存备用。总计恒温搅拌聚合时间为8~15小时。结束聚合,测定聚酰胺酸的粘度与分子量分布。

[0068] 实施例2用逐步添加二胺和二酐原料的方法合成由多种刚性链酸酐与两种以上醚键或硅氧烷键的二胺嵌段共聚的聚酰胺酸

[0069] 首先将纯化且预先计量于溶剂槽中、质量为二酐和二胺单体总量3.5~7倍的极性非质子溶剂(DMF、DMAc或NMP一种或任意比例组合物)放入溶解釜中,通过自动计量系统将0.50~0.70摩尔比的ODA和0.25~0.20摩尔比的1,3-二(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷(APDS)投入其中,启动搅拌机搅拌溶解,溶解时间不少于1.5小时,待二胺单体全部溶解于极性溶剂后,停止搅拌,分5批次、间隔10~30min等量添加0.65~0.75摩尔比的PMDA于聚合釜内,加料完毕继续于60~65℃恒温搅拌聚合0.5~1.5小时后,再加入0.05~0.15摩尔比的对苯二胺(PPD)类刚性二胺单体和0.15~0.30的联苯二酐单体,继续在60~65℃条件下恒温搅拌反应2~5小时,得到有利于形成互穿网络或微相分离结构的含硅氧键和对苯或联苯结构的多元共聚聚酰胺酸。其中,二胺与二酐的摩尔比为1:(1.01~1.015),ODA、APDS和PPD三种的摩尔比为1:(0.15~0.25):(0.15~0.25),PMDA与BPDA的摩尔比为1:(0.25~0.50),控制固含量为18.5%的聚酰胺酸胶液在20℃时的粘度为25±2万厘泊。再将该多元共聚聚酰胺酸溶液同多种功能改性剂原位复合后,成膜、双向拉伸、酰亚胺化及表面改性,获得热膨胀系数为5~17ppm/℃的超低线胀系数聚酰亚胺薄膜,且其柔韧性良好,无龟裂,不倒边翘曲。

[0070] 在本发明的一个实施方式中,使用含有硅氧键结构的聚酰胺酸,并对聚酰胺酸的柔性硅氧烷链段进行增链反应。

[0071] 在本发明的一个实施方式中,聚酰胺酸主链结构中含有柔性硅氧烷链段,对柔性硅氧烷链段进行增链反应。

[0072] 在本发明的一个实施方式中,聚酰胺酸侧链上含有柔性硅氧烷链段,对柔性硅氧烷链段进行增链反应。

[0073] 在本发明的一个实施方式中,增长聚酰胺酸主链用八甲基环四硅氧烷进行增链反

应。

[0074] 向含有一种或几种硅氧烷二胺或二酐制备合成的聚酰胺酸中加入八甲基环四硅氧烷,在催化剂的作用下,将聚酰胺酸的侧链上接枝上长链的聚二甲基硅氧烷,和/或增长主链上的硅氧烷链段。

[0075] 进一步,在本发明的一个实施方式中,应用一种具有至少一个主链含硅氧烷的二胺或二酐,将其与其他一种和多种单体聚合得到主链含硅氧烷结构的聚酰胺酸,然后在通过添加四甲基氢氧化铵引发环硅氧烷发生阴离子开环聚合,从而在分子量聚酰胺酸主链上获得较长的硅氧烷柔性链段的聚酰胺酸,将其与含对苯或联苯等刚性主链结构的高分子量聚酰胺酸、各种功能改性剂进行釜内原位共混复合后,再经化学酰亚胺化和高温热处理后,形成具有互穿聚合物网络的微相分离结构聚酰亚胺。

[0076] 在确保聚酰亚胺薄膜柔韧性和物理机械性能地同时,有效地降低了聚酰亚胺薄膜线胀系数和吸湿率。

[0077] 实施例3刚性PAA/柔性PAA共混复合聚酰胺酸树脂的合成

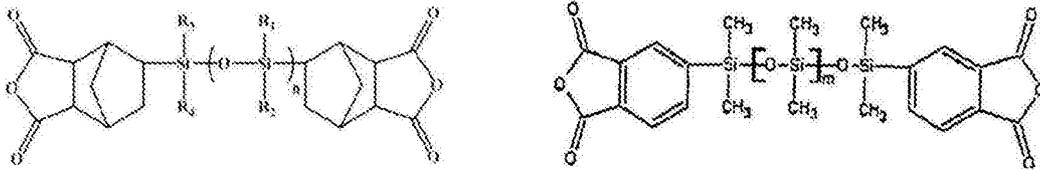
[0078] 将纯化且预先计量于溶剂槽中、质量为二酐和二胺单体总量4~8倍的极性非质子溶剂(N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺或N-甲基吡咯烷酮一种或任意比例组合物)放入溶解釜中,通过自动计量系统将1.00摩尔比的二胺单体(ODA、DDS、PPD、APDS及其组合物)投入其中,启动搅拌机搅拌溶解,溶解时间不少于1.5小时,待二胺单体全部溶解于极性溶剂后,停止搅拌,用压缩空气将二胺溶液经过滤器压入不锈钢聚合反应釜中,启动其搅拌机,通冷却水,然后分8次逐步添加总量为1.010~1.015摩尔比的二酐单体(PMDA、BPDA、BTDA及其组合物)。第1~4次以等量、均匀间隔时间控制二酐的加料量,前4次共添加二酐总量的(50~65)%,从第5~8次,每次加料都是余量总数的50%投入,每次投料完毕搅拌反应5~10分钟后检测树脂粘度,当固含量为17~22wt的聚酰胺酸树脂胶液在20℃粘度达到17.5~35厘泊时停止添加补充二酐,继续搅拌恒温反应0.5~1小时后,向聚合釜夹套内通入冷却水使釜内聚酰胺酸胶液温度降低至70℃以下,将得到聚酰胺酸树脂溶液经过滤、真空消泡后于0℃以下低温贮存备用。总计恒温搅拌聚合时间为6~12小时。结束聚合,测试聚酰胺酸的粘度与分子量分布。

[0079] 参照上述方法各获得一种或多种具有较多刚性链结构的聚酰胺酸A和一种或多种具有较多柔性链的聚酰胺酸B,将上述聚酰胺酸以1.0:(0.25~75)的比例共混复合,得到多元聚酰胺酸复合溶液。

[0080] 在本发明的实施例1、2、3中,所述混合聚酰胺酸胶液中至少一种含有硅氧键结构的聚酰胺酸。所述含有硅氧键结构的聚酰胺酸是,合成过程中二酐和/或二胺中,至少一种使用了,含硅氧烷的二酐单体和/或含硅氧烷的二胺单体,制备得到的聚酰胺酸。

[0081] 所述含硅氧烷的二酐为下述以C-Si-O-Si-C稳定结构的含硅氧烷四甲酸二酐,式中:R1~R4各自独立的选自C1~C5烷基、C7~C12的亚芳基或亚芳烷基,n=1~10,m=0~10。

[0082]

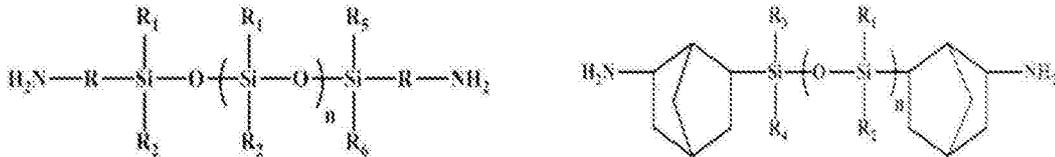


(a) 硅烷化降冰片烯二酞酮

(b) α,β 苯甲酸酞-聚(四甲基二硅氧烷) (PPADS)

[0083] 上述结构的硅氧烷化二酞单体购自商业产品,或参照美国专利US4709054和US4381396方法合成。

[0084] 所述含硅氧烷的二胺单体是指以下含硅氧烷的脂肪族二胺或芳香族二胺,以及含硅氧烷悬垂侧链的芳香族二胺:

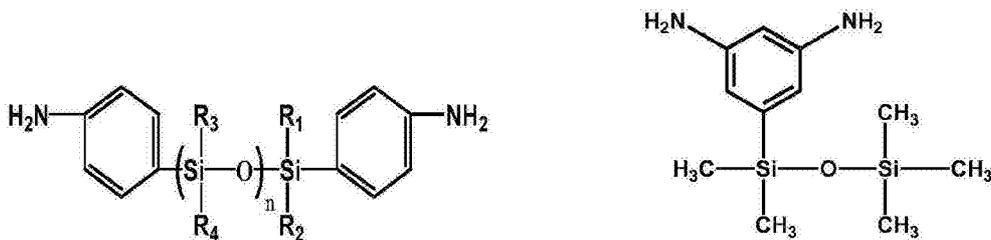


[0085]

(a) α,β (聚)硅氧烷二胺

(b) 硅烷化降冰片烯二胺

[0086]



(c) 双(4-氨基苯基)-1,1,3,3-烷基二硅氧烷

(d) 1-(3,5-氨基苯基)-1,1,3,3,3-五甲基-二硅氧烷

[0087] 式中:R选自C1~C5的亚烷基,R1~R4各自独立的选自H、C1~C5烷基、C7~C12的亚芳基或亚芳烷基,但R1~R4中至少有一个为H原子,n=1~10。上述结构的二氨基硅氧烷单体购自商业产品,或(a),(b)和(c)采用美国专利US3185719和US4808686合成,(d)参照Connel, J.W.; Working, D.C.; St. Clair, T.L.; et, al. Polyimides Contain pendent Siloxane Groups; Presented at Polyimides, Ellenville, NY, 1991文献合成。

[0088] 实施例4超细无机晶须的表面有机化改性

[0089] 以具有负线胀系数的 ZrW_2O_8 晶须为例,采用乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)硅烷作为表面有机化改性剂,首先在 ZrW_2O_8 晶须中加入质量比为1:10的无水乙醇,超声分散30min后,加入质量比为1:3的乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)硅烷偶联剂在高速分散机中以1500~3000r/min的速率均匀分散1~4h,抽滤后并于120℃干燥研磨得到有机改性的备用 ZrW_2O_8 晶须。

[0090] 在本发明的一个实施方式中,原位复合方法是:将完成表面改性的无机晶须和或纳米材料加入到有机溶剂中分散,形成填料悬浊液。将聚酰胺酸溶液加入到填料悬浊液中,超声分散,制备成原位复合填料的聚酰胺酸胶液,低温储存备用。

[0091] 实施例5超细无机粉体、晶须或纳米纤维在聚酰胺亚胺溶剂中的原位分散复合

[0092] 采用超声强力乳化仪作为分散装置,最大声强可达 $50\text{W}/\text{cm}^2$ 。具体步骤如下:按照各物质的质量配比要求,将按实施例5完成表面改性的无机填料加入DMF溶剂中高速预分散,形成填料悬浊液;再把干燥处理的ODA溶于DMF的中,高速搅拌30min,然后往溶液中加入15%的均苯四甲酸二酐(PDMA),形成聚酰胺酸溶液;开启超声强力乳化仪,设置超声频率为25-40kHz(在应用超声波的分散作用和激发反应作用的同时,还要避免超声波对聚合反应的副作用和影响高聚物的分子量分布。为此,我们寻找较佳的超声频率,使之达到实验的需求),反应30min再向低聚物的溶液中缓慢加入填料悬浊液,大约40min加完,此时的超声的频率为40kHz、反应90min而后分三批加入剩余的PDMA,此时的超声的频率为25kHz到反应末期,再用约5%的PDMA来调解PAA溶液的粘度使之达到要求,制备成原位复合的聚酰胺酸胶液,低温储存备用。

[0093] 在本发明的一个实施方式中,原位复合方法是:按照设计的各物质的质量配比要求,将经过表面改性的无机晶须加入到有机溶剂中预分散,形成填料悬浊液。把干燥处理的二胺溶于有机溶剂中,搅拌分散,然后加入部分(如10wt%-30wt%)的二酐,形成聚酰胺酸溶液。超声处理此聚酰胺酸溶液,同时加入填料悬浊液,然后加入剩余的二酐反应,制备成原位复合填料的聚酰胺酸胶液,低温储存备用。

[0094] 在本发明的一个实施方式中,有机改性的超细无机晶须添加到聚酰胺酸中,晶须用量为聚酰亚胺薄膜的0.5wt%~10wt%(改性前的无机晶须质量或改性后的无机晶须质量比上聚酰亚胺薄膜质量反应原料质量OR反应产物质量,计算方法)。优选的碳化硅晶须、氧化硅晶须或氧化锌晶须用量为0.5wt%~5wt%,钨酸锆晶须用量为聚酰亚胺薄膜的2wt%~10wt%。

[0095] 在本发明的一个实施方式中,有机改性处理过程是:在无机晶须和/或纳米材料中加入有机溶剂,超声分散,然后加入的乙烯基硅烷偶联剂和/或钛酸酯偶联剂,用分散机中分散均匀,过滤,干燥即得经过有机改性处理的无机晶须和/或纳米材料。

[0096] 实施例6应用挤出模头流延和拉伸技术制造聚酰亚胺薄膜

[0097] 将所得聚酰胺酸复合胶液经过滤、真空脱泡、挤出模头流延至无端不锈钢钢带成膜,经热亚胺化或化学亚胺化得到固含量约28~36%的部分亚胺化的聚酰胺酸凝胶薄膜,胶膜经剥离辊剥离钢带,由硅胶辊送至 $120\sim 180^\circ\text{C}$ 密闭箱内,按1.18~1.25拉伸比进行纵向拉伸和横向拉伸,双向拉伸所得薄膜再经 $350\sim 450^\circ\text{C}$ 的红外箱中进行15min~25min的高温完全亚胺化, $250\sim 300^\circ\text{C}$ 的高温箱内热定型5min~8min,电晕表面处理、自然冷却、裁边、卷取得到高性能的低线胀系数聚酰亚胺电子级薄膜产品。

[0098] 实施例7未添加无机晶须或纳米纤维改性制造聚酰亚胺薄膜

[0099] 将上述实施例3合成的复合聚酰胺酸溶液通过挤出模头在无端钢带上流延成膜,经化学亚胺化形成固含量为28~34%的凝胶膜,经剥离辊剥离钢带,由硅胶辊送至纵拉机和横向拉伸机按1.18~1.24拉伸比进行双向拉伸、高温完全亚胺化、电晕处理和卷取,获得热膨胀系数为13~17ppm/ $^\circ\text{C}$ 的超低线胀系数聚酰亚胺薄膜,且其柔韧性良好,无龟裂,不倒边翘曲。

[0100] 实施例8含硅氧烷聚酰亚胺树脂合成及其微相分离聚酰亚胺薄膜的制造

[0101] 45%摩尔比的PMDA、10%摩尔比的BPDA两种四酸二酐单体,以及40%摩尔比的ODA、10%摩尔比的APDS和5%摩尔比的4-氨基苯基三甲氧基硅烷三种氨基单体,在4.5倍于固含量

的DMF溶液中,参照传统聚酰胺酸的合成方法,于30℃条件下无规共聚(10~15)小时,获得粘度为21~28万厘泊的含硅氧烷多元无规共聚聚酰胺酸树脂胶液,再按实施例6的方法制造薄膜,获得热膨胀系数为9~15ppm/℃、具有微相分离结构的聚酰亚胺薄膜,且其吸湿率小于1.0%,抗折性大于16万次,拉伸强度大于240MPa,伸长率大于120%。

[0102] 实施例9掺混复合改性—无机粉体、晶须或纳米纤维杂化聚酰亚胺薄膜的制造

[0103] 表1无机纳米粒子杂化聚酰亚胺薄膜的热性能

[0104]

组分	组分含量及其聚酰亚胺薄膜热性能					
聚酰胺酸	100	100	100	100	100	76
纳米氧化硅	0	5	10	0	0	5
纳米碳化硅	0	0	0	5	10	5
T _d , °C	510	516	527	513	517	521
CTE, ppm/°C	78	54.7	48.1	58.2	53.4	53.6

[0105] 实施例10具有负线胀系数填料的添加改性聚酰亚胺薄膜

[0106] 首先用3-氨基甲氧基硅烷分别对粒径5μm、500nm和65nm的ZrW₂O₈粉末进行表面改性处理,再采用实施例5相同的超声分散、原位复合、流延及化学亚胺化等工序处理后,分别获得ZrW₂O₈体积分数分别为0.5、0.8、1.5、2.0的ZrW₂O₈掺杂聚酰亚胺薄膜,测试表明,随着陶瓷含量的增加,热膨胀系数减少。

[0107] 表2ZrW₂O₈粉体含量对聚酰亚胺薄膜热性能的影响

[0108]

ZrW ₂ O ₈ 粉体中粒径	ZrW ₂ O ₈ 含量,Wt%[Vo1%]	T _g , °C	CTE, ×10 ⁻⁶ /°C
-	0	293	47
5μm	1.875[0.5]	291	44
5μm	2.82[0.75]	290	36
500nm	2.82[0.75]	291	36
65nm	2.82[0.75]	291	37
5μm	3.75[1.0]	289	43
5μm	10[3]	289	42
5μm	25[8]	288	34

[0109] ZrW₂O₈/PI的热膨胀系数很大程度上不取决于ZrW₂O₈平均粒径的大小,而只随ZrW₂O₈含量的增加而减小,但当ZrW₂O₈含量为2.82wt%(0.8vo1%)这个数据点,因为此时ZrW₂O₈/PI的热膨胀系数异常低。这可能与两相界面结合方式有关。