



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106536597 A

(43)申请公布日 2017.03.22

(21)申请号 201580035000.8

(22)申请日 2015.06.30

(30)优先权数据

10-2014-0081403 2014.06.30 KR

10-2015-0091870 2015.06.29 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.12.27

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2015/006666 2015.06.30

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/003146 KO 2016.01.07

(71)申请人 可隆工业株式会社

地址 韩国京畿道

(72)发明人 闵雄基 朴晓准 郑鹤基 洪起一

(74)专利代理机构 北京鸿元知识产权代理有限公司 11327

代理人 李静 黄丽娟

(51)Int.Cl.

C08G 73/10(2006.01)

C08J 5/18(2006.01)

C08L 79/08(2006.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54)发明名称

高耐热聚酰胺酸溶液和聚酰亚胺膜

(57)摘要

本发明涉及一种高耐热的聚酰胺酸溶液和一种具有提高的热尺寸稳定性的聚酰亚胺膜,其中,所述聚酰胺酸溶液包含二胺化合物和二酐化合物的聚合物,基于全部量的二胺,所述二胺化合物包含1mol%至10mol%的含羧酸官能团的二胺化合物,所述聚酰亚胺膜包含聚酰亚胺,该聚酰亚胺是聚酰胺酸溶液的酰亚胺化产物并且形成其主链通过酰胺键(-CONH-)交联的结构。

1. 一种聚酰胺酸溶液, 该聚酰胺酸溶液包含二胺化合物和二酐化合物的聚合物, 其中, 基于二胺化合物的总摩尔量, 所述二胺化合物包含1mol%至10mol%的含羧酸官能团的二胺化合物。

2. 如权利要求1所述的聚酰胺酸溶液, 其中, 所述聚合物通过使所述二胺化合物与二酐化合物以1:0.95至1:1范围内的摩尔比反应获得。

3. 如权利要求1所述的聚酰胺酸溶液, 其中, 所述含羧酸官能团的二胺化合物包括选自1,3-二氨基苯甲酸(DABA)、3,5-二氨基苯二甲酸(DAPA)和4,4-二氨基联苯-3,3-四羧酸(DATA)中的至少一种。

4. 如权利要求1所述的聚酰胺酸溶液, 其中, 基于二胺化合物的总摩尔量, 所述二胺化合物包含90mol%至99mol%的芳香族二胺化合物。

5. 如权利要求4所述的聚酰胺酸溶液, 其中, 所述芳香族二胺化合物包括选自二氨基二苯醚(ODA)、对苯二胺(pPDA)、间苯二胺(mPDA)、对亚甲基双苯胺(pMDA)和间亚甲基双苯胺(mMDA)中的任意一种或两种以上的混合物。

6. 如权利要求1所述的聚酰胺酸溶液, 其中, 所述二酐化合物包括选自均苯四甲酸二酐(1,2,4,5-苯四甲酸二酐(PMDA))、二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)、联苯四羧酸二酐(BPDA)、双羧基苯基二甲基硅烷二酐(SiDA)、氧二邻苯二甲酸二酐(ODPA)、双二羧基苯氧基二苯硫醚二酐(BDSPA)和磺酰基二邻苯二甲酸二酐(SO₂DPA)中的任意一种或两种以上的混合物。

7. 如权利要求1所述的聚酰胺酸溶液, 其中, 所述聚合物具有100,000至150,000范围内的重均分子量。

8. 如权利要求1所述的聚酰胺酸溶液, 其中, 所述聚酰胺酸溶液具有50ps至200ps的粘度。

9. 一种聚酰亚胺膜, 该聚酰亚胺膜包含聚酰亚胺, 所述聚酰亚胺是权利要求1所述的聚酰胺酸溶液的酰亚胺化产物并且形成其主链通过酰胺键(-CONH-)交联的结构。

10. 如权利要求9所述的聚酰亚胺膜, 其中, 所述聚酰亚胺膜在50°C至500°C的温度范围内具有5ppm/°C以下的热膨胀系数(CTE)以及如下面等式1定义的10以下的CTE增加指数:

<等式1>

$$\text{CTE增加指数} = 2^{\text{nd}} \text{ CTE} / 1^{\text{st}} \text{ CTE}$$

其中, 1st CTE是根据TMA方法在50°C至500°C的温度范围内第一次测定的热膨胀系数, 且2nd CTE是通过将第一次测定的样品冷却至室温然后在与第一次测定相同的条件下进行第二次测定获得的热膨胀系数(其中, 满足1st CTE ≤ 2nd CTE)。

11. 如权利要求9所述的聚酰亚胺膜, 其中, 根据ASTM D882, 所述聚酰亚胺膜具有250MPa至350MPa的拉伸强度、7.0GPa至10.0GPa的弹性模量和13%至15%的伸长率。

高耐热聚酰胺酸溶液和聚酰亚胺膜

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高耐热聚酰胺酸溶液和聚酰亚胺膜,更具体地,涉及一种利用具有羧酸的二胺聚合的聚酰胺酸溶液以及一种具有提高的热尺寸稳定性的高耐热聚酰亚胺膜。

背景技术

[0002] 聚酰亚胺表现出优于其它常规树脂或工程塑料的耐热性、机械性能和电性能,且因此有效地用于需要高耐热性的包括电气和电子部件的产品的制造中。由于其性能,聚酰亚胺树脂已经用于各种领域,包括先进的耐热材料例如汽车材料、飞机材料,航天器材料等,以及电子材料例如绝缘涂层材料、绝缘膜、半导体、用于TFT-LCD的电极保护膜等。近来,这种树脂用于显示材料例如光学纤维或液晶取向层,并且还以与膜中的导电填料一起包含的方式或以应用在其表面上的方式用于透明电极膜。

[0003] 通常,聚酰亚胺以使二酐和二胺在溶剂的存在下聚合得到聚酰胺酸然后将其加热脱水 and 环化的方式,或者以使用脱水剂进行化学脱水过程从而进行脱水和环化的方式合成。

[0004] 聚酰亚胺膜基于聚酰亚胺的合成原理制备,并且具体地通过将聚酰亚胺前体即聚酰胺酸衍生物应用在载板上然后固化的浇铸法形成。该浇铸法包括将树脂溶液应用在载板上,干燥树脂以从树脂中除去溶剂,并且使聚酰亚胺前体树脂酰亚胺化以制备聚酰亚胺。

[0005] 同时,聚酰亚胺在制备成膜时的性能例如耐热性优异,但是由于其刚性杆结构而难以形成膜,并且易于断裂,使得难以进行制备过程。具体地,当将包含对苯二胺和均苯四酸二酐的组合物应用在载体上然后进行热处理时,会起泡沫,难以形成膜或者无法分离。当聚酰亚胺膜在高温下经过温度变化时,由于膜的性能,其会收缩或膨胀。此处,膜的收缩或膨胀的程度不是恒定的,因此在需要热尺寸稳定性的领域中其使用受到限制。

[0006] 因此,当聚酰亚胺膜用作近来活跃使用的显示装置的衬底时,其必须在高温处理的过程中具有热稳定性。在通常用于显示器衬底的玻璃衬底的情况下,其热膨胀系数约为4ppm/°C,并且为了替换玻璃衬底,聚酰亚胺膜应满足热膨胀系数为10ppm/°C以下。

[0007] 聚酰亚胺的热膨胀系数或热尺寸稳定性的技术包括韩国专利申请公开号10-2012-0073909(名称为“具有优异的高温稳定性的聚酰亚胺膜及使用该聚酰亚胺膜的显示装置的衬底”)和国际专利公开号W02010/113412(名称为“低热膨胀嵌段聚酰亚胺、其前体及其用途”)。

发明内容

[0008] 技术问题

[0009] 因此,本发明旨在提供一种用于高耐热膜的形成中的高耐热聚酰胺酸溶液,并且还旨在提供一种具有优异的热尺寸稳定性的聚酰亚胺膜。

[0010] 技术方案

[0011] 本发明的一个优选实施方案提供了一种聚酰胺酸溶液,该聚酰胺酸溶液包含二胺化合物和二酐化合物的聚合物,其中,基于二胺化合物的总摩尔量,所述二胺化合物包含1mol%至10mol%的含羧酸官能团的二胺化合物。

[0012] 在根据该实施方案的聚酰胺酸溶液中,所述聚合物可以通过使二胺化合物与二酐化合物以1:0.95至1:1范围内的摩尔比反应来获得。

[0013] 在根据该实施方案的聚酰胺酸溶液中,所述含羧酸官能团的二胺化合物可以包括选自1,3-二氨基苯甲酸(DABA)、3,5-二氨基苯二甲酸(DAPA)和4,4'-二氨基联苯-3,3'-二羧酸(DATA)中的至少一种。

[0014] 在根据该实施方案的聚酰胺酸溶液中,基于二胺化合物的总摩尔量,所述二胺化合物可以包含90mol%至99mol%的芳香族二胺化合物。

[0015] 在根据该实施方案的聚酰胺酸溶液中,所述芳香族二胺化合物可以包括选自二氨基二苯醚(ODA)、对苯二胺(pPDA)、间苯二胺(mPDA)、对亚甲基双苯胺(pMDA)和间亚甲基双苯胺(mMDA)中的任意一种或两种以上的混合物。

[0016] 在根据该实施方案的聚酰胺酸溶液中,所述二酐化合物可以包括选自均苯四甲酸二酐(1,2,4,5-苯四羧酸二酐(PMDA))、二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)、联苯四羧酸二胺(BPDA)、双羧基苯基二甲基硅烷二酐(SiDA)、氧二邻苯二甲酸二酐(ODPA)、双二羧基苯氧基二苯硫醚二酐(BDSPA)和磺酰基二邻苯二甲酸酐(SO₂DPA)中的任意一种或两种以上的混合物。

[0017] 在根据该实施方案的聚酰胺酸溶液中,所述聚合物可以具有100,000至150,000范围内的重均分子量。

[0018] 在根据该实施方案的聚酰胺酸溶液中,所述聚酰胺酸溶液可以具有50ps至200ps范围内的粘度。

[0019] 本发明的另一个实施方案提供了一种聚酰亚胺膜,所述聚酰亚胺膜包含聚酰亚胺,该聚酰亚胺是上述聚酰胺酸溶液的酰亚胺化产物并且形成其主链通过酰胺键(-CONH-)交联的结构。

[0020] 根据该实施方案的聚酰亚胺膜可以在50°C至500°C的温度范围内具有5ppm/°C以下的热膨胀系数(CTE)以及如下面等式1定义的10以下的CTE增加指数。

[0021] <等式1>

[0022] $CTE增加指数 = 2^{nd} CTE / 1^{st} CTE$

[0023] 在等式1中,1st CTE是根据TMA方法在50°C至500°C的温度范围内第一次测定的热膨胀系数,且2nd CTE是通过将第一次测定的样品冷却至室温然后在与第一次测定相同的条件下进行第二次测定获得的热膨胀系数(其中,满足1st CTE ≤ 2nd CTE)。

[0024] 此外,根据ASTM D882,所述聚酰亚胺膜可以具有250MPa至350MPa的拉伸强度、7.0GPa至10.0GPa的弹性模量和13%至15%的伸长率。

[0025] 有益效果

[0026] 根据本发明,可以提供一种用于高耐热膜的形成中的高耐热聚酰胺酸溶液,以及一种使用该聚酰胺酸溶液制备的显示优异的热尺寸稳定性的聚酰亚胺膜。

具体实施方式

[0027] 本发明的一方面提出了一种聚酰胺酸溶液,该聚酰胺酸溶液包含二胺化合物和二酐化合物的聚合物,其中,基于二胺化合物的总摩尔量,所述二胺化合物包含1mol%至10mol%的含羧酸官能团的二胺化合物。

[0028] 在所述二胺化合物与二酐化合物的聚合物中,当二胺化合物包含含羧酸官能团的二胺化合物时,所得到的聚酰胺酸溶液经过常规的酰亚胺化和膜形成过程,从而容易获得具有高热尺寸稳定性的聚酰亚胺膜。

[0029] 具体地,当在聚酰胺酸的共聚过程中使用含羧酸官能团的二胺化合物时,包含在二胺化合物的分子链中的羧酸官能团不直接参与与其他二胺的聚合,而是保留在聚合物的侧链之间。照此,在通过酰亚胺化和膜形成过程制备聚酰亚胺膜的过程中,这种羧酸官能团可以在酰亚胺化的高温下进行部分热分解,而形成具有交联键的网络结构,即,所述交联键是酰亚胺化聚合物的主链之间的酰胺键(-CONH-)。

[0030] 此处,与具有未交联的主链的聚酰亚胺相比,其主链交联的聚酰亚胺的耐热性,特别是热尺寸稳定性会显著增强。此外,机械性能也会提高。

[0031] 基于所述二胺化合物的总摩尔量,在形成这种交联结构中起作用的含羧酸官能团的二胺的加入量优选为1mol%至10mol%。如果其量小于1mol%,主链之间的连接部分(连接点或交联键)的数目会少于原本预期,使得难以实现所需的性能提高。另一方面,如果其量超过10mol%,膜的主链排列会以阶梯型线性排列的形式呈现,但主链不会相互连接而形成类似网格结构,因此聚合物的溶解性会劣化。在恶劣的情况下,所述聚合物会在溶液中沉淀成固体,并且会部分交联,使所得到的膜断裂,这是不希望的。当上述二胺的mol%在上述范围内增加时,聚酰亚胺膜的热尺寸稳定性进一步提高,而且羧酸官能团是在膜中形成交联结构的原因,最终使所得到的膜的拉伸强度和弹性模量增加。

[0032] 根据本发明的一个优选方面,所述含羧酸官能团的二胺化合物可以包括选自1,3-二氨基苯甲酸(DABA)、3,5-二氨基苯二甲酸(DAPA)和4,4-二氨基联苯-3,3-四甲酸(DATA)中的至少一种。其中,就提高热膨胀系数和机械性能而言,由于其主链中存在两种以上的可交联官能团,使用4,4-二氨基联苯-3,3-四甲酸(DATA)是有利的。

[0033] 根据本发明的一个优选方面,除了所述含羧酸官能团的二胺化合物以外,所述二胺还包含90mol%至99mol%的芳香族二胺化合物。所述芳香族二胺化合物可以包括选自二氨基二苯醚(ODA)、对苯二胺(pPDA)、间苯二胺(mPDA)、对亚甲基双苯胺(pMDA)和间亚甲基双苯胺(mMDA)中的任意一种或两种以上的混合物。

[0034] 根据本发明的一个优选方面,所述二胺与二酐的摩尔比在1:0.95至1:1,优选地1:0.96至1:0.99以及更优选地1:0.97至1:0.98的范围内。对于每摩尔的二胺,如果所述二酐的摩尔量小于0.95,分子量会降低且因此膜的基本性能会不理想地劣化。另一方面,如果所述二酐的摩尔量超过1,粘度变得过高,且因此变得无法进行膜加工。

[0035] 根据本发明的一个优选方面,所述二酐化合物可以包括选自均苯四甲酸二酐(1,2,4,5-苯四羧酸二酐(PMDA)、二苯甲酮四羧酸二酐(BTDA)、联苯四羧酸二酐(BPDA)、双羧基苯基二甲基硅烷二酐(SiDA)、氧二邻苯二甲酸二酐(ODPA)、双二羧基苯氧基二苯硫醚二酐(BDSPA)和磺酰基二邻苯二甲酸二酐(SO₂DPA)中的任意一种或两种以上的混合物。

[0036] 上述二胺化合物和二酐化合物的实例就耐热性和机械性能是优选的,此外,以预定摩尔量与含羧酸官能团的二胺化合物一起使用,得到具有最大化的耐热性、易于形成性

以及优异的机械性能的聚酰亚胺膜。

[0037] 根据本发明的一个优选方面,用于聚酰胺酸溶液的有机溶剂可以包括选自间甲酚、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMAc)、二甲亚砜(DMSO)、丙酮和乙酸乙酯中的至少一种极性溶剂。此处,为了防止性能劣化,溶剂中的水含量必须设定为1000ppm以下,优选为100ppm以下。此外,为了获得适合于膜加工的粘度,基于聚酰胺酸溶液的总重量,所述溶剂的量优选为50wt%至95wt%,更优选地70wt%至90wt%。

[0038] 本发明的聚酰胺酸溶液优选地包含重均分子量为100,000至150,000的聚酰胺酸,并且优选地具有50ps至200ps的粘度。当本发明的聚酰胺酸溶液的分子量和粘度落在上述范围内时,所得到的膜即使在应用于显示器衬底的情况下也可以在加工过程中暴露于高温中时防止翘曲或扭曲,从而使图案化中的错误和加工过程中的尺寸变化最小化。

[0039] 本发明的另一方面提出了一种聚酰亚胺膜,所述聚酰亚胺膜包含聚酰亚胺,该聚酰亚胺是聚酰胺酸溶液的酰亚胺化产物并且形成其主链通过酰胺键交联的结构。

[0040] 本发明的聚酰亚胺膜通过将聚酰胺酸溶液酰亚胺化获得,所述聚酰胺酸溶液是包含含羧酸官能团的二胺的二胺化合物和二酐化合物的聚合物,其中,所述含羧酸官能团的二胺中的羧酸官能团不直接参与聚合反应而是在聚酰胺酸的酰亚胺化的高温加工中起到使待酰亚胺化的主链交联的作用。此处,交联可以仅依靠酰胺键的形成。所述羧酸官能团在高温加工过程中可以进行部分热分解,但大体上仍可以与聚酰亚胺的主链之间的胺官能团反应以在高温下进行交联反应。因此,聚酰亚胺膜的聚合物的交联程度可以提高,因此表现出高强度、高弹性和低收缩率,并且使其容易形成膜。

[0041] 根据本发明的一个优选方面,所述聚酰亚胺膜可以在50°C至500°C的温度范围内具有5ppm/°C以下的热膨胀系数(CTE)以及如下面等式1定义的10以下的CTE增加指数。

[0042] <等式1>

[0043] $CTE\text{增加指数} = 2^{nd} CTE / 1^{st} CTE$

[0044] 在等式1中,所述1st CTE是根据TMA方法在50°C至500°C的温度范围内第一次测定的热膨胀系数,且2nd CTE是通过将第一次测定的样品冷却至室温然后在与第一次测定相同的条件下进行第二次测定获得的热膨胀系数(其中,满足1st CTE ≤ 2nd CTE)。

[0045] 在本发明中,所述CTE(热膨胀系数)是指有机材料的性能,其中用数值表示分子或原子之间的键长随温度升高的变化。在膜的制备过程中,需要小于5ppm/°C的平均CTE,而且对于热尺寸稳定性,等式1中的CTE增加指数优选为10以下。如果,聚酰亚胺膜的CTE超过5ppm/°C或CTE增加指数超过10,当所述膜在加工衬底的过程中暴露于高温中时容易翘曲或扭曲,因此造成图案化中的错误和加工过程中的尺寸变化,使其难以实现实际应用,这是不希望的。

[0046] 更具体地,所述CTE以将温度以5°C/min至10°C/min的速率提升至50°C至500°C的方式测定,而且测定所述1st CTE,然后在冷却至室温后立即测定2nd CTE以去除热滞后作用。

[0047] 在上述和下面描述中,所述术语“室温”可以指25°C至50°C范围内的温度。

[0048] 此外,所述2nd CT在与1st CTE相同的测定条件下测定。照此,需要注意的是,当待测膜样品吸收外界水分时,由于在水分蒸发的温度范围内发生收缩行为,因而不能测定CTE。

[0049] 根据本发明的一个优选方面,高强度和高弹性可以通过聚酰亚胺的主链之间的交联满足,并且根据ASTM D882,所述聚酰亚胺膜可以表现出250MPa至350MPa的拉伸强度、7.0GPa至10.0GPa的弹性模量和13%至15%的伸长率。

[0050] 制备所述聚酰亚胺膜的方法没有特别限制,并且可以包括如下步骤:(a)通过使二胺化合物与二酐化合物共聚制备聚酰胺酸溶液,基于二胺化合物的总摩尔量,所述二胺化合物包含1mol%至10mol%的含羧酸官能团的二胺化合物,以及(b)将在步骤(a)中的聚酰胺酸溶液浇铸在载体上并进行酰亚胺化过程。

[0051] 包括制备聚酰胺酸溶液的步骤(a)与上述相同,因此省略其描述,但是优选地在-20℃至80℃的温度范围内以2hr至48hr范围内的反应时间进行步骤(a)中的共聚。此外,所述共聚更优选地在例如氩或氮的惰性气氛中进行。

[0052] 在本发明中,包括将聚酰胺酸溶液浇铸在载体上并进行酰亚胺化过程的步骤(b)可以没有限制地进行,只要其是本领域常规使用的即可,并且可以应用热酰亚胺化、化学酰亚胺化或热酰亚胺化与化学酰亚胺化的组合。优选地,就防止由溶解性的急剧降低即固化造成的膜断裂而言,只进行热酰亚胺化,固化是由于聚合物的分子量即聚合度的瞬间显著增加而发生的。

[0053] 所述聚酰亚胺膜的厚度没有特别限制,但是优选地落在10μm至20μm以及更优选地10μm至15μm的范围内。

[0054] 实施例

[0055] 通过为了说明而提出的下面实施例可以获得对本发明更好的理解,但不能理解为限制本发明。

[0056] 实施例1

[0057] 在氮气通过装备有搅拌器、氮气注入器、滴液漏斗、温度控制器和冷凝器的1L的反应器的同时,向反应器中加入715g的N,N-二甲基乙酰胺(DMAc),将反应器的温度设定为35℃,将43.92g的对苯二胺(p-PDA)(基于二胺的总摩尔量(0.405mol,同样适用于实施例2和3及对比实施例1至3),相当于99mol%)溶解于其中,获得的溶液保持在35℃。

[0058] 此外,向溶液中加入1.02g的4,4-二氨基联苯-3,3-四羧酸(DATA)(基于二胺的总摩尔量,相当于1mol%)和36.18g的联苯四羧酸二酐(BPDA)(基于二酐的总摩尔量,相当于30mol%),反应2hr,加入62.60g的1,2,4,5-苯四羧酸二酐(PMDA)(基于二酐的总摩尔量,相当于67mol%),然后搅拌12hr并由此溶解和进行反应。照此,使溶液的温度保持在35℃,从而得到固含量为17wt%且粘度为140ps的聚酰胺酸溶液。

[0059] 在反应终止后将所得到的溶液应用在载体上,浇铸至厚度为20μm,利用热空气在200℃下热处理30min以初步去除溶剂,另外利用热空气在300℃下干燥1hr然后在500℃下干燥2min,然后缓慢地冷却以从载体上分离所得到的膜,由此获得厚度为12μm的聚酰亚胺膜。

[0060] 实施例2

[0061] 除了使用42.12g的p-PDA(基于二胺的总摩尔量,相当于95mol%)和5.69g的DATA(基于二胺的总摩尔量,相当于5mol%)以外,以与实施例1相同的方法制备聚酰亚胺膜。在实施例2的制备过程中获得的聚酰胺酸溶液具有17wt%的固含量和135ps的粘度。

[0062] 实施例3

[0063] 除了使用39.92g的p-PDA(基于二胺的总摩尔量,相当于90mol%) 和10.20g的DATA(基于二胺的总摩尔量,相当于10mol%) 以外, 以与实施例1相同的方法制备聚酰亚胺膜。在实施例3的制备过程中获得的聚酰胺酸溶液具有17wt%的固含量和138ps的粘度。

[0064] 对比实施例1

[0065] 除了使用44.40g的p-PDA(基于二胺的总摩尔量,相当于99.1mol%) 和0.93g的DATA(基于二胺的总摩尔量,相当于0.9mol%) 以外, 以与实施例1相同的方法制备聚酰亚胺膜。在对比实施例1的制备过程中获得的聚酰胺酸溶液具有17wt%的固含量和136ps的粘度。

[0066] 对比实施例2

[0067] 除了使用39.48g的p-PDA(基于二胺的总摩尔量,相当于89mol%) 和11.22g的DATA(基于二胺的总摩尔量,相当于11mol%) 以外, 以与实施例1相同的方法制备聚酰亚胺膜。在对比实施例2的制备过程中获得的聚酰胺酸溶液具有17wt%的固含量和140ps的粘度。

[0068] 对比实施例3

[0069] 为了获得聚酰亚胺膜, 进行与实施例1相同的步骤, 不同之处是使用39.90g的p-PDA(基于二胺的总摩尔量,相当于85mol%) 和11.398g的DATA(基于二胺的总摩尔量,相当于15mol%)。但是DATA不能溶解在溶剂中, 因此无法得到聚酰胺酸溶液。

[0070] 对比实施例4

[0071] 除了使用727g的N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、43.14g的p-PDA(基于二胺的总摩尔量(0.398mol, 同样适用于对比实施例5), 相当于95mol%)、4.62g的4,4'-二氨基联苯(DABP)(基于二胺的总摩尔量, 相当于5mol%)、37.07g的BPDA(基于二酐的总摩尔量, 相当于30mol%) 和61.37g的PMDA(基于二酐的总摩尔量, 相当于67mol%) 以外, 以与实施例1相同的方法制备聚酰亚胺膜。在对比实施例4的制备过程中获得的聚酰胺酸溶液具有17wt%的固含量和148ps的粘度。

[0072] 对比实施例5

[0073] 与对比实施例4类似, 除了使用738g的N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)、40.87g的p-PDA(基于二胺的总摩尔量, 相当于90mol%)、9.24g的DABP(基于二胺的总摩尔量, 相当于10mol%) 以外, 以与实施例1相同的方法制备聚酰亚胺膜。在对比实施例5的制备过程中获得的聚酰胺酸溶液具有17wt%的固含量和125ps的粘度。

[0074] 性能评价

[0075] 实施例1至3和对比实施例1至5的膜的CTE和机械性能如下测定。其结果在下面表1和2中示出。

[0076] (1) CTE(热膨胀系数)

[0077] CTE利用TMA(Diamond TMA, 由PerkinElmer制造) 通过TMA方法并应用10°C/min的加热速率和100mN的负载测定两次。此处, 待测样品具有4mm的宽度和23mm的长度。在1st CTE的测定中, CTE以在100mN的负载下将50°C的温度保持1min然后以10°C/min的加热速率提升至500°C的方式测定(将其定义为膜的热膨胀系数, 并且基于测定顺序将其称为“1st CTE”)。在1st CTE的测定完成后以5°C/min的速率将样品冷却至室温。此外, 在与1st CTE相同的条件下进行2nd CTE的测定, 并且2nd CTE以在100mN的负载下将50°C的温度保持1min然后以10°C/min的加热速率提升至500°C的方式测定。

[0078] 在上述和下面描述中,CTE表示线性热膨胀系数。

[0079] 将由此得到的1st CTE和2nd CTE值代入下面等式1中以由此计算CTE增加指数。

[0080] <等式1>

[0081] $\text{CTE增加指数} = 2^{\text{nd}} \text{ CTE} / 1^{\text{st}} \text{ CTE}$

[0082] 在等式1中,1st CTE是根据TMA方法在50℃至500℃的温度范围内第一次测定的热膨胀系数,且2nd CTE是通过将第一次测定的样品冷却至室温然后在与第一次测定相同的条件下进行第二次测定获得的热膨胀系数(其中,满足1st CTE ≤ 2nd CTE)。

[0083] (2) 机械性能

[0084] 基于ASTM D882利用Instron 5967测定拉伸强度、弹性模量和伸长率。每个样品具有13mm×100mm的尺寸、负载单元(load cell)是1KN、拉伸速率是50mm/min,并且将其各自性能测定数次,确定其不包括最大值和最小值的平均值。

[0085] [表1]

[0086]

	组分	摩尔比(mol%)	粘度 (Ps)	1 st CTE (ppm/°C)	2 nd CTE (ppm/°C)	CTE 增加 指数 (%)
实施例 1	pPDA+DATA+ BPDA+PDMA	99:1:30:67	140	0.75	3.87	5.16
实施例 2		95:5:30:67	135	1.23	2.59	2.10
实施例 3		90:10:30:67	145	2.37	2.89	1.21
对比实施例 1	pPDA+DATA+ BPDA+PDMA	99.1:0.9:30:67	138	0.35	5.15	14.71
对比实施例 2		89:11:30:67	136	1.38	15.66	11.34
对比实施例 3		85:15:30:67	未评价			
对比实施例 4	pPDA+DABP+	95:5:30:67	148	0.37	5.98	16
对比实施例 5	BPDA+PMDA	99:10:30:67	125	0.26	6.53	25

[0087] 基于性能的测定结果,从表1中明显可见,基于二胺化合物的总摩尔量,当具有羧酸官能团的DATA的量为1mol%至10mol%时,2nd CTE比其中DATA的量不在本发明的范围内的对比实施例1至3低,且因此CTE增加指数显著地低。

[0088] 在对比实施例4和5中,使用不具有羧酸官能团的DABP作为二胺化合物与DATA相比,2nd CTE高,且因此CTE增加指数显著地高。

[0089] 因此,推断本发明的聚酰亚胺膜具有热尺寸稳定性。

[0090] [表2]

[0091]

	组分	摩尔比 (mol%)	厚度 (μm)	拉伸强度 (MPa)	弹性模 量 (GPa)	伸长率 (%)
实施例 1	pPDA+DA	99:1:30:67	13	260	7.3	15
实施例 2	TA+BPDA	95:5:30:67	12	310	8.5	14
实施例 3	+PDMA	90:10:30:67	15	330	9.5	13
对比实施例 1	pPDA+DA	99.1:0.9:30:67	11	258	7.2	10
对比实施例 2	TA+BPDA	89:11:30:67	13	333	9.6	11
对比实施例 3	+PDMA	85:15:30:67	未评价			
对比实施例 4	pPDA+DA	95:5:30:67	13	270	7.2	12
对比实施例 5	BP+BPDA +PMDA	99:10:30:67	14	280	7.3	11

[0092] 基于机械性能的测定结果,从表2中明显可见,主链之间的交联程度随着DATA的摩尔量的增加而增加,使得交联反应能够进行,因此拉伸强度和弹性模量都高。此外,随着具有羧酸官能团的二胺的量的增加,膜由于二胺的联苯结构而略微变脆,因此使其伸长率降低,然而与使用不具有羧酸官能团的二胺相比仍视为优异。如果其量不在本发明的范围内,伸长率急剧降低,因此机械性能劣化。