

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2018 年 9 月 20 日 (20.09.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/166242 A1

(51) 国际专利分类号:
C08J 5/18 (2006.01) *C08G 73/10* (2006.01)
C08L 79/08 (2006.01) *C08F 283/12* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/113882

(22) 国际申请日: 2017 年 11 月 30 日 (30.11.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201710149668.6 2017年3月14日 (14.03.2017) CN

(71) 申请人: 华南理工大学 (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。

(72) 发明人: 赵建青 (ZHAO, Jianqing); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。 陈植耿 (CHEN, Zhigeng); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。 刘述梅 (LIU, Shumei); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。 张森 (ZHANG, Sen); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。

(74) 代理人: 广州市华学知识产权代理有限公司 (GUANGZHOU HUAXUE INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号物资大楼首层, Guangdong 510640 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,

(54) Title: METHOD FOR PREPARING POLYIMIDE FILM HAVING LOW DIELECTRIC CONSTANT AND HIGH FRACTURE TOUGHNESS

(54) 发明名称: 具有低介电常数和高断裂韧性聚酰亚胺膜的制备方法

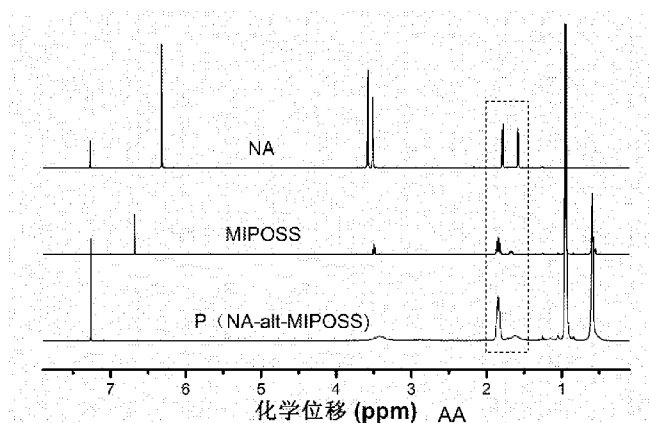


图 3

AA CHEMICAL SHIFT

(57) Abstract: The present invention discloses a method for preparing a polyimide film having a low dielectric constant and high fracture toughness. The method comprises: first preparing an aromatic diamine solution, and then grinding and well mixing a carbic anhydride-maleimido heptaisobutyl polysilsesquioxane alternating copolymer and aromatic dianhydride; adding the mixture to the aromatic diamine solution, and then stirring to obtain a carbic anhydride-maleimido heptaisobutyl polysilsesquioxane alternating copolymer/polyamide acid solution; uniformly applying the carbic anhydride-maleimido heptaisobutyl polysilsesquioxane alternating copolymer/polyamide acid solution to a clean glass sheet, and then placing the glass sheet in a vacuum drying cabinet for treatment; cooling the treated glass sheet to room temperature and then putting same in water for ultrasonic peeling of a film, and vacuum drying the film to obtain a target product. The dielectric constant of the film obtained in the present invention is reduced to 2.2, the breaking elongation is increased by 272%, and the tensile energy is increased by 285%, so that the breaking elongation and tensile energy are greatly increased, and thus the fracture toughness is good.

[见续页]

WO 2018/166242 A1



CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本发明公开了具有低介电常数和高断裂韧性聚酰亚胺膜的制备方法; 该方法先制备芳香族二胺溶液, 然后将降冰片烯二酸酐-马来酰亚胺基七异丁基聚倍半硅氧烷交替共聚物和芳香族二酐研磨混合均匀, 加入到芳香族二胺溶液中, 搅拌, 得到降冰片烯二酸酐-马来酰亚胺基七异丁基聚倍半硅氧烷交替共聚物/聚酰胺酸溶液; 将其均匀涂抹于洁净玻璃片上, 然后放置于真空干燥箱中处理, 冷却至室温, 再放入水中超声剥离薄膜, 真空干燥, 得到目标产物。本发明所得膜介电常数降低至2.2, 而且断裂伸长率提高272%, 拉伸断裂能增加285%, 断裂伸长率和拉伸断裂能大幅度提高, 断裂韧性良好。

具有低介电常数和高断裂韧性聚酰亚胺膜的制备方法

技术领域

本发明涉及一种高性能聚酰亚胺（PI）薄膜的制备方法，具体涉及一种具有低介电常数和高断裂韧性聚酰亚胺膜的制备方法，属于有机高分子材料改性技术领域。

背景技术

聚酰亚胺作为一种介电材料，具有优越的耐高低温性能、力学性能、电学性能、尺寸稳定性、耐化学溶剂性等，但其介电常数约为 3.5，很难满足大规模集成电路制造业介电应用的需求。笼型低聚倍半硅氧烷（POSS）是一类具有纳米尺度的有机无机杂化分子，结构对称好、分子极化率低，近年来被广泛地应用于聚酰亚胺膜的低介电常数、增强等改性。

Leu 等（*Macromolecules*, 2003, 36, 9122-9127）以带两个氨基 POSS、4,4-二氨基二苯醚和均苯四甲酸二酐共聚，制得了主链含 POSS 的 PI，当 POSS 添加量为 5mol% 时，PI 膜的介电常数从 3.26 降至 2.86，有较好的降低 PI 介电常数的作用，但该 PI 膜的拉伸断裂伸长率从 6% 降至了 5%。

Wang 等（*Chinese J Polym Sci*, 2016, 34(11), 1363-1372）利用氨丙基七异丁基 POSS 上氨基的反应性将 POSS 结构悬挂在含氟 PI 链上，当氨丙基七异丁基 POSS 的添加量为 5.8wt% 时，PI 膜的介电常数从纯 PI 膜的 3.21 降至 3.01，但断裂伸长率却从 9.7% 降低到 8.0%；并且随着氨丙基七异丁基 POSS 添加量的增加，PI 膜的断裂伸长率逐渐降低。

Zhang 等（*Compos Part B*, 2014, 56, 808-814）对 POSS/PI 膜中 POSS 含量与 PI 膜断裂伸长率的关系进行了探讨，其认为 POSS 与 PI 基体之间较差的相容性导致了 POSS 的团聚以及相分离现象，从而降低了 PI 膜的断裂伸长率，即降低了断裂韧性。

综上所述，已有技术即使通过氨基的反应将 POSS 分子引入到 PI 分子链上，但在 POSS 的用量较高时，仍然会产生团聚或相分离现象，这样在赋予 PI 较低介电常数的同时降低 PI 的断裂韧性，POSS 改性 PI 膜存在低介电常数与断裂韧性不能兼顾的问题。

发明内容

针对现有技术的不足，本发明提供一种兼顾低介电常数和高断裂韧性聚酰亚胺膜的制备方法。

本发明利用降冰片烯二酸酐与马来酰亚胺基七异丁基聚倍半硅氧烷自由基共聚制备两

者的交替共聚物 (P(NA-alt-MI POSS)), 在交替共聚物中, 降冰片烯二酸酐分子将马来酰亚胺基七异丁基聚倍半硅氧烷分子一个一个地隔开, 使其均匀地“排布”在共聚物链上; 该交替共聚物用作芳香族二酐的共单体, 其酸酐官能团与芳香族二胺反应, 这样并入 PI 链中, 并使 PI 分子链发生轻微交联, 且 POSS 分子悬挂在 PI 链上, 由于降冰片烯的隔离作用避免了 POSS 分子间的团聚, POSS 分子即使在较高用量时在 PI 基体中也有较好的分散; 在拉伸受力过程中, 均匀分散在 PI 基体中的 POSS 分子周围出现应力集中现象, 产生大量的银纹和空穴吸收能量, 从而提高 PI 膜的断裂韧性。

本发明利用自由基共聚将纳米尺度的马来酰亚胺基七异丁基聚倍半硅氧烷分子逐个分隔开, 通过交替共聚物与芳香族二胺的反应, 在较高用量时还能均匀分散在 PI 基体中, 赋予聚酰亚胺低介电常数和高断裂韧性。本发明很好地解决了 POSS 引入到聚酰亚胺中的分散性问题, 获得了高性能的 PI 膜。

本发明目的通过如下技术方案实现:

具有低介电常数和高断裂韧性聚酰亚胺膜的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 在环境湿度低于 50%、冰浴和氮气氛围中, 将芳香族二胺溶于极性有机溶剂中, 保持其质量浓度为 6%~10%, 至芳香族二胺完全溶解后, 再继续搅拌 25~35 分钟, 得到芳香族二胺溶液; 所述芳香族二胺为 4,4'-二氨基二苯醚、对苯二胺或 4,4'-二氨基-2,2'-双三氟甲基联苯;

(2) 将降冰片烯二酸酐-马来酰亚胺基七异丁基聚倍半硅氧烷交替共聚物和芳香族二酐研磨混合均匀, 加入到步骤 (1) 所制备的芳香族二胺溶液中, 搅拌 12~24 小时, 得到降冰片烯二酸酐-马来酰亚胺基七异丁基聚倍半硅氧烷交替共聚物/聚酰胺酸溶液; 控制芳香族二酐与芳香族二胺的摩尔比为 1:1, 降冰片烯二酸酐-马来酰亚胺基七异丁基聚倍半硅氧烷交替共聚物的质量为芳香族二酐和芳香族二胺两者质量和的 1%~6%;

(3) 将步骤 (2) 所制降冰片烯二酸酐-马来酰亚胺基七异丁基聚倍半硅氧烷交替共聚物/聚酰胺酸溶液均匀涂抹于洁净玻璃片上, 然后放置于真空干燥箱中, 在真空下消除气泡 4~6 小时; 按设定程序升温 and 保温: 在 $70\pm 2^{\circ}\text{C}$ 下保持 1.8~2.2 小时, $120\pm 2^{\circ}\text{C}$ 下保持 1~1.2 小时, $150\pm 2^{\circ}\text{C}$ 下保持 1.8~2.2 小时, $200\pm 2^{\circ}\text{C}$ 下保持 1~1.2 小时, $300\pm 2^{\circ}\text{C}$ 下保持 1~1.2 小时; 处理完毕后冷却至室温, 再放入水中超声剥离薄膜, 然后将薄膜真空干燥, 得到具有低介电常数和高断裂韧性聚酰亚胺膜。

为进一步实现本发明目的, 优选地, 步骤 (1) 所述极性有机溶剂为 N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺或四氢呋喃中的一种或多种混合溶剂。

优选地，步骤（2）所述的降冰片烯二酸酐-马来酰亚胺基七异丁基聚倍半硅氧烷交替共聚物的制备方法为：将降冰片烯二酸酐和马来酰亚胺基七异丁基聚倍半硅氧烷按摩尔比 2:1~4:1 溶解到惰性溶剂中，控制溶液中降冰片烯二酸酐和马来酰亚胺基七异丁基聚倍半硅氧烷的总质量浓度为 15%~20%，再加入偶氮二异丁腈引发剂；然后抽成真空状态，再充入氮气，反复抽真空和充氮气，接着升温至 65~75℃发生自由基共聚反应，持续搅拌 12~24 小时后结束反应；将所得溶液倒进甲醇中，析出淡黄色沉淀，过滤，滤渣用甲醇反复洗涤，然后真空干燥后得到粉末状的降冰片烯二酸酐-马来酰亚胺基七异丁基聚倍半硅氧烷交替共聚物。

优选地，所述惰性溶剂为 1,4-二氧六环、氯苯、甲苯或硝基苯。

优选地，所述偶氮二异丁腈引发剂的加入量为降冰片烯二酸酐和马来酰亚胺基七异丁基聚倍半硅氧烷二者总质量 0.1%~1%。

优选地，所述反复抽真空和充氮气的次数为 3 次以上。

优选地，步骤（2）所述的芳香族二酐为 1,2,4,5-均苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐或 4,4'-(六氟异丙烯)二酐酸酐。

优选地，步骤（2）所述降冰片烯二酸酐-马来酰亚胺基七异丁基聚倍半硅氧烷交替共聚物和芳香族二酐混合均匀后加入芳香族二胺溶液时，先将其分成等量的四份，而后每份间隔 25~35 分钟加入。

优选地，步骤（3）所述放入水中超声剥离聚酰亚胺薄膜的时间为 5~10 分钟。

优选地，所述将薄膜真空干燥是在 60~80℃烘箱中将薄膜真空干燥 12 小时以上。

本发明与现有技术相比，具有以下效果：

本发明通过将降冰片烯二酸酐-马来酰亚胺基七异丁基聚倍半硅氧烷交替共聚物作为芳香族二酐的共单体，引入到 PI 中，可使其介电常数降低至 2.2，而且断裂伸长率提高 272%，拉伸断裂能增加 285%，断裂伸长率和拉伸断裂能大幅度提高，断裂韧性好。

附图说明

图 1(a) 为具体实施例 1 中所用的马来酰亚胺基七异丁基聚倍半硅氧烷单体的结构式；

图 1(b) 为具体实施例 1 中所制备的降冰片烯二酸酐-马来酰亚胺基七异丁基聚倍半硅氧烷交替共聚物的结构式；

图 2 为具体实施例 1 中所制备的 6FDA-ODA 型 PI 膜的结构式；

图 3 为具体实施例 1 中所用的降冰片烯二酸酐 (NA) 和马来酰亚胺基七异丁基聚倍半硅氧烷 (MIPOSS) 以及所制备的降冰片烯二酸酐-马来酰亚胺基七异丁基聚倍半硅氧烷交

替共聚物(P(NA-alt-MIPOSS))的 ^1H NMR 谱图;

图4 为具体实施例1所制备的降冰片烯二酸酐-马来酰亚胺基七异丁基聚倍半硅氧烷交替共聚物的 GPC 图。

图5 为具体实施例1所制备的 6FDA-ODA 型 PI 膜拉伸断面的 SEM 图。

具体实施方式

为了更好地理解本发明的内容,下面结合附图和实施例对本发明作进一步说明,但实施例并不构成对本发明保护范围的限定。

下面实施例所用的降冰片烯二酸酐(NA)、4,4'-二氨基二苯醚(ODA)、对苯二胺(PDA)、4,4'-二氨基-2,2'-双三氟甲基联苯(TFMB)、1,2,4,5-均苯四甲酸二酐(PMDA)、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐(BPDA)和 4,4'-(六氟异丙烯)二酞酸酐(6FDA)均为上海阿达玛斯试剂有限公司(Adamas)产品;马来酰亚胺基七异丁基聚倍半硅氧烷(MIPOSS)为美国 Hybrid Plastics 公司产品,其结构式如附图1(a),该单体为单官能度的 POSS,即其只含有一个马来酰亚胺基团可以参与反应;重结晶的偶氮二异丁腈(AIBN)为阿拉丁化学试剂公司产品;1,4-二氧六环、氯苯、甲苯、硝基苯、甲醇、四氢呋喃(THF)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)和 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为江苏市强盛功能化学股份有限公司(Enox)产品;氢化钙(CaH)和五氧化二磷(P_2O_5)为广州化学试剂厂产品。

NMP 在使用前进行除水处理,具体方法为:加入适量 P_2O_5 ,密封,室温下放置 12 小时后,减压蒸馏,得到无水 NMP;DMF 或 THF 使用前加入适量 CaH 搅拌 12 小时后,减压蒸馏得到;ODA、PDA 和 TFMB 置于真空烘箱中,60℃下真空干燥 48 小时;PMDA、BPDA 和 6FDA 置于真空烘箱中,140℃下真空干燥 48 小时。

玻璃片(170 mm×150 mm×3 mm)采用去离子水清洗干净后置于 80℃烘箱中干燥 12 小时后备用。

实施例 1

(1) 在 50 mL 的反应瓶中依次加入 10 mmol 降冰片烯二酸酐、5 mmol 马来酰亚胺基七异丁基聚倍半硅氧烷、6.5 mg AIBN 和 25.6 g 1,4-二氧六环,搅拌均匀,然后将反应瓶抽成真空状态,再充入氮气,反复抽真空和充氮气步骤 3 次以上,接着将反应瓶放入 75℃的恒温油浴锅中反应 24 小时,结束反应;将溶液倒入约 300 mL 甲醇中析出沉淀,过滤得到固体产物,用甲醇充分洗涤,然后在 60℃烘箱中干燥 8 小时以上得到粉末状产物,为降冰片烯二酸酐-马来酰亚胺基七异丁基聚倍半硅氧烷交替共聚物,记为 P(NA-alt-MIPOSS),其结构式如附图 1(b),降冰片烯二酸酐将 MIPOSS 一个一个的分隔开,从而避免在制备

聚酰亚胺的过程中 POSS 在基体中出现团聚；取少量该产物 P(NA-alt-MIPOSS)溶于三氯甲烷氘代试剂中进行 ^1H NMR 测试，结果如附图 3，从图上可以看到在化学位移 6.5 ppm 附近没有与双键相连氢的吸收峰，表明产物中不含未反应单体，由化学位移 1.85 ppm 和 1.63 ppm 处峰面积积分强度比值，计算得到降冰片烯二酸酐在产物中的摩尔分数为 52%，由此确定降冰片烯二酸酐与马来酰亚胺基七异丁基聚倍半硅氧烷为交替型共聚物；将产物溶于四氢呋喃进行 GPC 测试，所得结果如附图 4，从图可知该交替共聚物的 $M_w=4087$ ， $PDI=1.39$ ，该交替共聚物的重复单元平均约为 3 个；

(2) 将 0.1542 g 所制 P(NA-alt-MIPOSS)和 5 mmol 的 6FDA 混合，用研钵研磨均匀得到混合酸酐；

(3) 在 40%湿度、0 °C 下，通入氮气，于 50 mL 的三口瓶中加入 5 mmol 的 ODA、10 g 的 DMF 和 6.7 g 的 THF，至 ODA 完全溶解后，在机械搅拌下，将步骤 (2) 的混合酸酐分成等量的四份，每间隔 30 分钟加入到上述三口瓶中；至混合酸酐加入完毕后，继续搅拌 12 小时，得到 P(NA-alt-MIPOSS)/6FDA-ODA 型聚酰胺酸溶液；

(4) 将所制备的 P(NA-alt-MIPOSS)/6FDA-ODA 型聚酰胺酸溶液倒于洁净玻璃片上，用自动涂膜机涂覆均匀后放置于真空干燥箱中，在真空下消除气泡 5 小时；按设定程序升温，即在 70 °C 下保持 2 小时、120 °C 下保持 1 小时、150 °C 下保持 2 小时、200 °C 下保持 1 小时、300 °C 下保持 1 小时进行热亚胺化；处理完毕后冷却至室温，再放入水中超声 5 分钟使薄膜脱落，然后将该薄膜置于 60 °C 烘箱中真空干燥 12 小时，得到低介电常数和高断裂韧性 6FDA-ODA 型 PI 膜，膜厚度为 68 μm ，其中 P(NA-alt-MIPOSS)理论含量是 6wt%，该 PI 薄膜的结构式如附图 2，P(NA-alt-MIPOSS)中的酸酐官能团可以与 ODA 发生反应，从而把 POSS 分子“悬挂”在了 PI 分子链上，增加了 POSS 与 PI 分子链的相互作用，有利于提高薄膜力学性能；该薄膜在拉伸测试后，拉伸样品的拉伸断面扫描电镜照片如附图 5（放大 4 万倍），从图可见断面变得粗糙，并出现许多孔径小于 1 μm 的孔洞，这些微孔的形成可以在样品拉伸测试过程中吸收大量的能量，从而导致膜的断裂韧性提高。

实施例 2

(1) 在 50 mL 的反应瓶中依次加入 10 mmol 降冰片烯二酸酐、5 mmol 马来酰亚胺基七异丁基聚倍半硅氧烷、6.5 mg AIBN 和 25.6 g 1, 4-二氧六环，搅拌均匀，然后将反应瓶抽成真空状态，再充入氮气，反复抽真空和充氮气步骤 3 次以上，接着将反应瓶放入 75 °C 的恒温油浴锅中反应 24 小时，结束反应；将溶液倒入约 300 mL 甲醇中析出沉淀，过滤得到固体产物，用甲醇充分洗涤，然后在 60 °C 烘箱中干燥 8 小时以上得到粉末状产物，为

P(NA-alt-MIPOSS);

(2) 将 0.1028 g 所制备的 P(NA-alt-MIPOSS)和 5 mmol 的 6FDA 混合,用研钵研磨均匀得到混合酸酐;

(3) 在 40%湿度、0℃下,通入氮气,于 50 mL 的三口瓶中加入 5 mmol 的 ODA、10 g 的 DMF 和 6.7 g 的 THF,至 ODA 完全溶解后,机械搅拌下,将步骤(2)制得的混合酸酐分成等量的四份,每间隔 30 分钟加入到上述三口瓶中,至混合酸酐加入完毕后,继续搅拌 12 小时,得到 P(NA-alt-MIPOSS)/6FDA-ODA 型聚酰胺酸溶液;

(4) 将所制备的 P(NA-alt-MIPOSS)/6FDA-ODA 型聚酰胺酸溶液倒于洁净玻璃片上,用自动涂膜机涂覆均匀后放置于真空干燥箱中,在真空下消除气泡 5 小时;按设定程序升温,即在 70℃下保持 2 小时、120℃下保持 1 小时、150℃下保持 2 小时、200℃下保持 1 小时、300℃下保持 1 小时进行热亚胺化;处理完毕后冷却至室温,再放入水中超声 5 分钟使薄膜脱落,然后将该薄膜置于 60℃烘箱中真空干燥 12 小时,得到低介电常数和高断裂韧性 6FDA-ODA 型 PI 膜, P(NA-alt-MIPOSS)理论含量是 4wt%,膜厚度为 63μm。

实施例 3

(1) 在 50 mL 的反应瓶中依次加入 10 mmol 降冰片烯二酸酐、5 mmol 马来酰亚胺基七异丁基聚倍半硅氧烷、6.5 mg AIBN 和 25.6 g 硝基苯,搅拌均匀,然后将反应瓶抽成真空状态,再充入氮气,反复抽真空和充氮气步骤 3 次以上,接着将反应瓶放入 75℃的恒温油浴锅中反应 24 小时,结束反应;将溶液倒入约 300 mL 甲醇中析出沉淀,过滤得到固体产物,用甲醇充分洗涤,然后在 60℃烘箱中干燥 8 小时以上得到粉末状产物,为 P(NA-alt-MIPOSS);

(2) 将 0.0257 g 所制备的 P(NA-alt-MIPOSS)和 5 mmol 的 6FDA 混合,用研钵研磨均匀得到混合酸酐;

(3) 在 40%湿度、0℃下,通入氮气,于 50 mL 的三口瓶中加入 5 mmol 的 ODA、10 g 的 DMF 和 6.7 g 的 THF,至 ODA 完全溶解后,在机械搅拌下,将步骤(2)的混合酸酐分成等量的四份,每间隔 30 分钟加入到上述三口瓶中,至混合酸酐加入完毕后,继续搅拌 12 小时,得到 P(NA-alt-MIPOSS)/6FDA-ODA 型聚酰胺酸溶液;

(4) 将步骤(2)所制备的 P(NA-alt-MIPOSS)/6FDA-ODA 型聚酰胺酸溶液倒于洁净玻璃片上,用自动涂膜机涂覆均匀后放置于真空干燥箱中,在真空下消除气泡 5 小时;按设定程序升温,即在 70℃下保持 2 小时、120℃下保持 1 小时、150℃下保持 2 小时、200℃下保持 1 小时、300℃下保持 1 小时进行热亚胺化;处理完毕后冷却至室温,再放入水

中超声 5 分钟使薄膜脱落,然后将该薄膜置于 60℃烘箱中真空干燥 12 小时,得到低介电常数和高断裂韧性 6FDA-ODA 型 PI 膜,膜厚度为 66 μ m,其中 P(NA-alt-MIPOSS)理论含量是 1wt%。

实施例 4

(1) 在 50 mL 的反应瓶中依次加入 20 mmol 降冰片烯二酸酐、5 mmol 马来酰亚胺基七异丁基聚倍半硅氧烷、65 mg AIBN 和 45.6 g 氯苯,搅拌均匀,然后将反应瓶抽成真空状态,再充入氮气,反复抽真空和充氮气步骤 3 次以上,接着将反应瓶放入 75℃的恒温油浴锅中反应 12 小时,结束反应;将溶液倒入约 300 mL 甲醇中析出沉淀,过滤得到固体产物,用甲醇充分洗涤,然后在 60℃烘箱中干燥 8 小时以上得到粉末状产物,为 P(NA-alt-MIPOSS);

(2) 将 0.1542 g 所制备的 P(NA-alt-MIPOSS)和 5 mmol 的 PMDA 混合,并用研钵研磨均匀得到混合酸酐;

(3) 在 40%湿度、0℃下,通入氮气,于 50 mL 的三口瓶中加入 5 mmol 的 TFMB、10 g 的 DMF 和 6 g 的 THF,至 TFMB 完全溶解后,机械搅拌下,将步骤(2)制得的混合酸酐分成等量的四份,每间隔 30 分钟加入到上述三口瓶中,至混合酸酐加入完毕后,继续搅拌 12 小时,得到 P(NA-alt-MIPOSS)/PMDA-TFMB 型聚酰胺酸溶液;

(4) 将所制备的 P(NA-alt-MIPOSS)/PMDA-TFMB 型聚酰胺酸溶液倒于洁净玻璃片上,用自动涂膜机涂覆均匀后放置于真空干燥箱中,在真空下消除气泡 5 小时;按设定程序升温,即在 70℃下保持 2 小时、120℃下保持 1 小时、150℃下保持 2 小时、200℃下保持 1 小时、300℃下保持 1 小时进行热亚胺化;处理完毕后冷却至室温,再放入水中超声 5 分钟使薄膜脱落,然后将该薄膜置于 60℃烘箱中真空干燥 12 小时,得到低介电常数和高断裂韧性 PMDA-TFMB 型 PI 膜,膜厚度为 59 μ m,其中 P(NA-alt-MIPOSS)理论含量为 6wt%。

实施例 5

(1) 在 50 mL 的反应瓶中依次加入 10 mmol 降冰片烯二酸酐、5 mmol 马来酰亚胺基七异丁基聚倍半硅氧烷、0.08 g AIBN 和 25.6 g 甲苯,搅拌均匀,然后将反应瓶抽成真空状态,再充入氮气,反复抽真空和充氮气步骤 3 次以上,接着将反应瓶放入 65℃的恒温油浴锅中反应 24 小时,结束反应;将溶液倒入约 300 mL 甲醇中析出沉淀,过滤得到固体产物,用甲醇充分洗涤,然后在 60℃烘箱中干燥 8 小时以上得到粉末状产物,为 P(NA-alt-MIPOSS);

(2) 将 0.1542 g 所制备的 P(NA-alt-MIPOSS)和 5 mmol 的 BPDA 混合,用研钵研磨均

匀得到混合酸酐；

(3) 在 40%湿度、0℃下，通入氮气，于 50 mL 的三口瓶中加入 5 mmol 的 PDA、6 g 的 NMP 和 3 g 的 THF，至 PDA 完全溶解后，机械搅拌下，将步骤(2)制得的混合酸酐分成等量的四份，每间隔 30 分钟加入到上述三口瓶中，至混合酸酐加入完毕后，继续搅拌 24 小时，得到 P(NA-alt-MIPOSS)/BPDA-PDA 型聚酰胺酸溶液；

(4) 将所制备的 P(NA-alt-MIPOSS)/BPDA-PDA 型聚酰胺酸溶液倒于洁净玻璃片上，用自动涂膜机涂覆均匀后放置于真空干燥箱中，在真空下消除气泡 5 小时；按设定程序升温，即在 70℃下保持 2 小时、120℃下保持 1 小时、150℃下保持 2 小时、200℃下保持 1 小时、300℃下保持 1 小时进行热亚胺化；处理完毕后冷却至室温，再放入水中超声 5 分钟使薄膜脱落，然后将该薄膜置于 60℃烘箱中真空干燥 12 小时，得到低介电常数和高断裂韧性 BPDA-PDA 型 PI 膜，膜厚度为 63μm，其中 P(NA-alt-MIPOSS)理论含量为 6wt%。

对比例 1

(1) 在 40%湿度、0℃下，通入氮气，于 50 mL 的三口瓶中加入 5 mmol 的 ODA、10 g 的 DMF 和 6.7 g 的 THF，至 ODA 完全溶解后，机械搅拌下，将 5 mmol 的 6FDA 分成等量的四份，每间隔 30 分钟加入到上述三口瓶中，至 6FDA 加入完毕后，继续搅拌 12 小时，得到 6FDA-ODA 型聚酰胺酸溶液；

(2) 采用与实施例 1 步骤(4)相同的方法制得 6FDA-ODA 型 PI 膜，膜厚度为 61μm。

对比例 2

(1) 将 0.1542 g 的 MIPOSS 和 5 mmol 的 6FDA 混合，用研钵研磨均匀得到混合酸酐；

(2) 在 40%湿度、0℃下，通入氮气，于 50 mL 的三口瓶中加入 5 mmol 的 ODA、10 g 的 DMF 和 6.7 g 的 THF，至 ODA 完全溶解后，机械搅拌下，将步骤(1)制得的混合酸酐分成等量的四份，每间隔 30 分钟加入到上述三口瓶中，至混合酸酐加入完毕后，继续搅拌 12 小时，得到 MIPOSS/6FDA-ODA 型聚酰胺酸溶液；

(3) 采用与实施例 1 步骤(4)相同的方法制得 MIPOSS/6FDA-ODA 型 PI 膜，其中 MIPOSS 的理论含量为 6wt%，膜厚度为 63μm。

根据 GB/T 1040.3-2006 标准测量拉伸模量，根据 GB/T1040.3-2006 标准测量拉伸强度，GB/T1040.3-2006 标准测量断裂伸长率，根据 ASTM D882-12 标准测量拉伸断裂能，根据 GB/T 1409-2006 标准测量介电常数。实施例 1~5 与对比例 1~2 所制聚酰亚胺薄膜的力学性能和介电常数结果如表 1。

从上表可知，本发明通过将降冰片烯二酸酐-马来酰亚胺基七异丁基聚倍半硅氧烷交替

共聚物作为芳香族二酐的共单体，引入到聚酰亚胺中，所制得的 6FDA-ODA 型 PI 膜介电常数降低至 2.2，拉伸断裂伸长率达到 30.9%，拉伸断裂能增加到 26.2 MJ/m³；与本体 6FDA-ODA 型 PI 膜相比，不仅介电常数降低了 29%，且断裂伸长率提高了 272%，拉伸断裂能增加了 285%；而采用同样用量的 MIPOSS 所制得的 6FDA-ODA 型 PI 膜（对比例 2）只能将介电常数降低到 2.7，并且拉伸断裂伸长率和拉伸断裂能均低于本体 6FDA-ODA 型 PI 膜；本发明技术与之相比，不仅介电常数更低，而且断裂伸长率和拉伸断裂能提高，断裂韧性良好，具有更高的使用价值。

表 1. 实施例与对比例所制聚酰亚胺薄膜性能

	拉伸模量 (GPa)	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长 率 (%)	拉伸断裂能 (MJ/m ³)	介电常数
实施例 1	2.7	93.6	30.9	26.2	2.2
实施例 2	2.8	95.9	27.5	23.5	2.2
实施例 3	3.4	118	12.7	12.0	2.7
实施例 4	3.1	92.4	24.2	21.3	2.3
实施例 5	3.7	96.6	23.3	21.5	2.4
对比例 1	3.2	107	8.3	6.8	3.1
对比例 2	3.0	85.2	3.7	2.3	2.7

权利要求书

1、具有低介电常数和高断裂韧性聚酰亚胺膜的制备方法，其特征包括以下步骤：

(1) 在环境湿度低于 50%、冰浴和氮气氛围中，将芳香族二胺溶于极性有机溶剂中，保持其质量浓度为 6%~10%，至芳香族二胺完全溶解后，再继续搅拌 25~35 分钟，得到芳香族二胺溶液；所述芳香族二胺为 4,4'-二氨基二苯醚、对苯二胺或 4,4'-二氨基-2,2'-双三氟甲基联苯；

(2) 将降冰片烯二酸酐-马来酰亚胺基七异丁基聚倍半硅氧烷交替共聚物和芳香族二酐研磨混合均匀，加入到步骤 (1) 所制备的芳香族二胺溶液中，搅拌 12~24 小时，得到降冰片烯二酸酐-马来酰亚胺基七异丁基聚倍半硅氧烷交替共聚物/聚酰胺酸溶液；控制芳香族二酐与芳香族二胺的摩尔比为 1:1，降冰片烯二酸酐-马来酰亚胺基七异丁基聚倍半硅氧烷交替共聚物的质量为芳香族二酐和芳香族二胺两者质量和的 1%~6%；

(3) 将步骤 (2) 所制降冰片烯二酸酐-马来酰亚胺基七异丁基聚倍半硅氧烷交替共聚物/聚酰胺酸溶液均匀涂抹于洁净玻璃片上，然后放置于真空干燥箱中，在真空下消除气泡 4~6 小时；按设定程序升温 and 保温：在 $70\pm 2^{\circ}\text{C}$ 下保持 1.8~2.2 小时， $120\pm 2^{\circ}\text{C}$ 下保持 1~1.2 小时， $150\pm 2^{\circ}\text{C}$ 下保持 1.8~2.2 小时， $200\pm 2^{\circ}\text{C}$ 下保持 1~1.2 小时， $300\pm 2^{\circ}\text{C}$ 下保持 1~1.2 小时；处理完毕后冷却至室温，再放入水中超声剥离薄膜，然后将薄膜真空干燥，得到具有低介电常数和高断裂韧性聚酰亚胺膜。

2、根据权利要求 1 所述的具有低介电常数和高断裂韧性聚酰亚胺膜的制备方法，其特征在于，步骤 (1) 所述极性有机溶剂为 N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺或四氢呋喃中的一种或多种混合溶剂。

3、根据权利要求 1 所述的具有低介电常数和高断裂韧性聚酰亚胺膜的制备方法，其特征在于，步骤 (2) 所述的降冰片烯二酸酐-马来酰亚胺基七异丁基聚倍半硅氧烷交替共聚物的制备方法为：将降冰片烯二酸酐和马来酰亚胺基七异丁基聚倍半硅氧烷按摩尔比 2:1~4:1 溶解到惰性溶剂中，控制溶液中降冰片烯二酸酐和马来酰亚胺基七异丁基聚倍半硅氧烷的总质量浓度为 15%~20%，再加入偶氮二异丁腈引发剂；然后抽成真空状态，再充入氮气，反复抽真空和充氮气，接着升温至 $65\sim 75^{\circ}\text{C}$ 发生自由基共聚反应，持续搅拌 12~24 小时后结束反应；将所得溶液倒进甲醇中，析出淡黄色沉淀，过滤，滤渣用甲醇反复洗涤，然后真空干燥后得到粉末状的降冰片烯二酸酐-马来酰亚胺基七异丁基聚倍半硅氧烷交替

共聚物。

4、根据权利要求3所述的具有低介电常数和高断裂韧性聚酰亚胺膜的制备方法，其特征在于，所述惰性溶剂为1,4-二氧六环、氯苯、甲苯或硝基苯。

5、根据权利要求3所述的具有低介电常数和高断裂韧性聚酰亚胺膜的制备方法，其特征在于，所述偶氮二异丁腈引发剂的加入量为降冰片烯二酸酐和马来酰亚胺基七异丁基聚倍半硅氧烷二者总质量0.1%~1%。

6、根据权利要求3所述的具有低介电常数和高断裂韧性聚酰亚胺膜的制备方法，其特征在于，所述反复抽真空和充氮气的次数为3次以上。

7、根据权利要求1所述的具有低介电常数和高断裂韧性聚酰亚胺膜的制备方法，其特征在于，步骤(2)所述的芳香族二酐为1,2,4,5-均苯四甲酸二酐、3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐或4,4'-(六氟异丙烯)二酐酸酐。

8、根据权利要求1所述的具有低介电常数和高断裂韧性聚酰亚胺膜的制备方法，其特征在于，步骤(2)所述降冰片烯二酸酐-马来酰亚胺基七异丁基聚倍半硅氧烷交替共聚物和芳香族二酐混合均匀后加入芳香族二胺溶液时，先将其分成等量的四份，而后每份间隔25~35分钟加入。

9、根据权利要求1所述的具有低介电常数和高断裂韧性聚酰亚胺膜的制备方法，其特征在于，步骤(3)所述放入水中超声剥离聚酰亚胺薄膜的时间为5~10分钟。

10、根据权利要求1所述的具有低介电常数和高断裂韧性聚酰亚胺膜的制备方法，其特征在于，所述将薄膜真空干燥是在60~80℃烘箱中将薄膜真空干燥12小时以上。

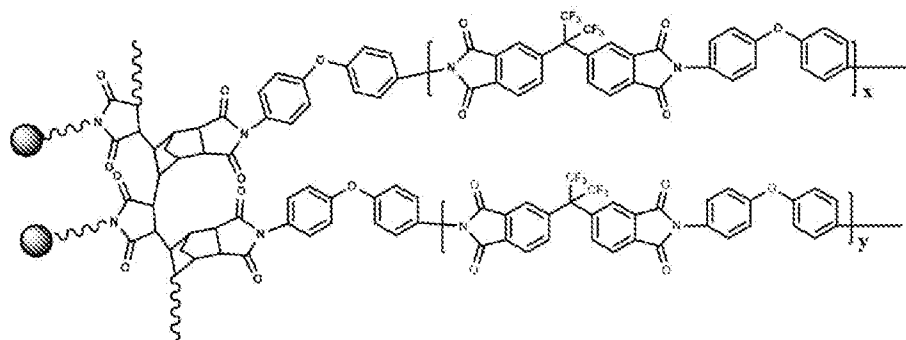
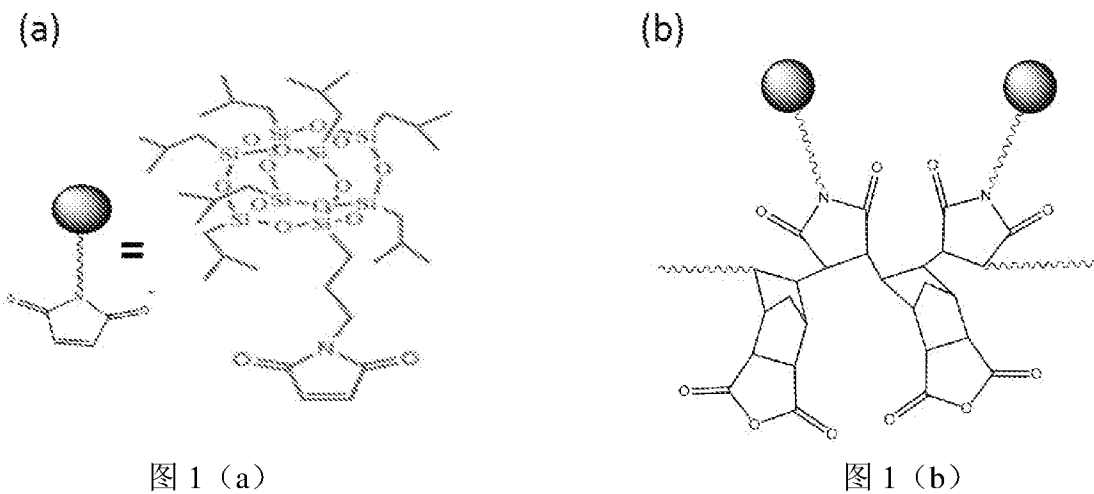


图 2

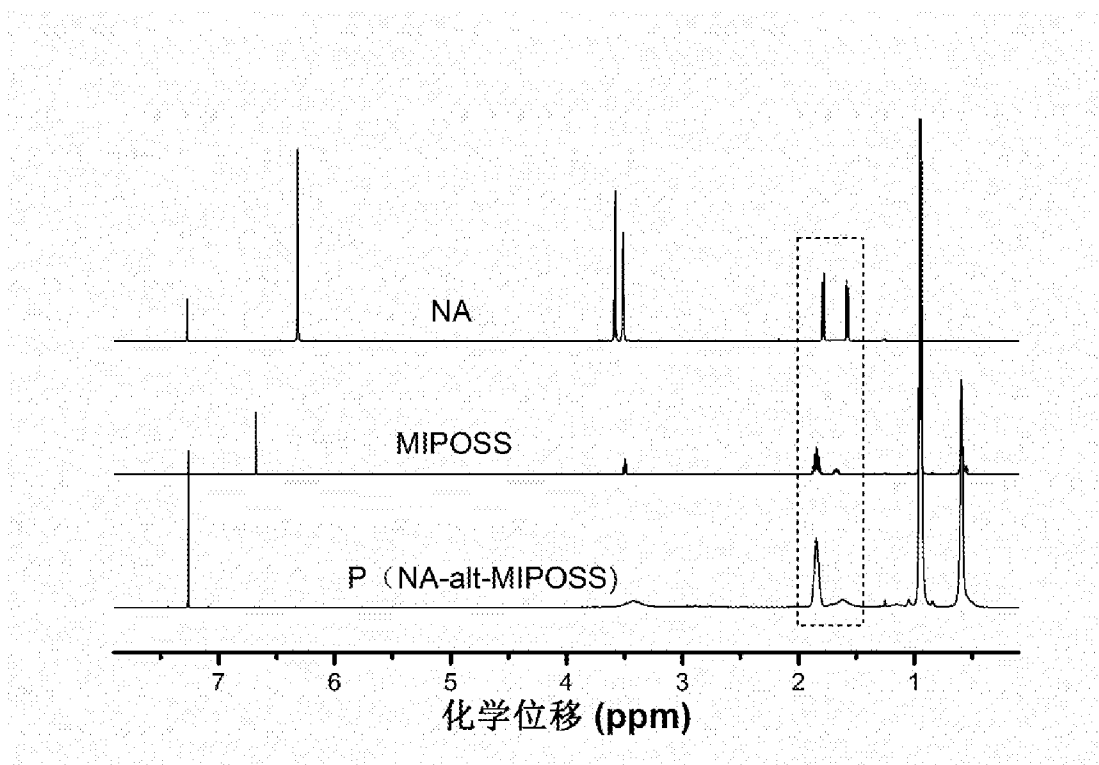


图 3

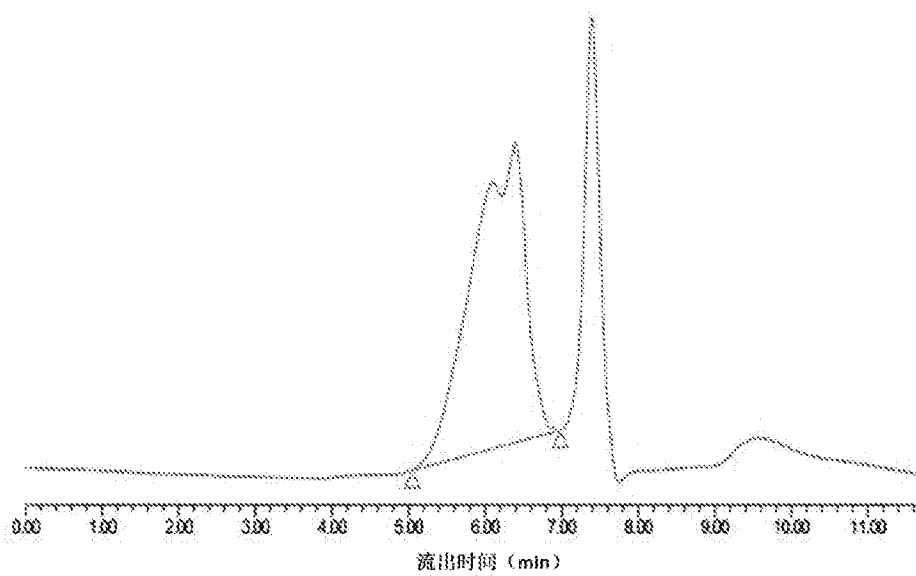


图 4

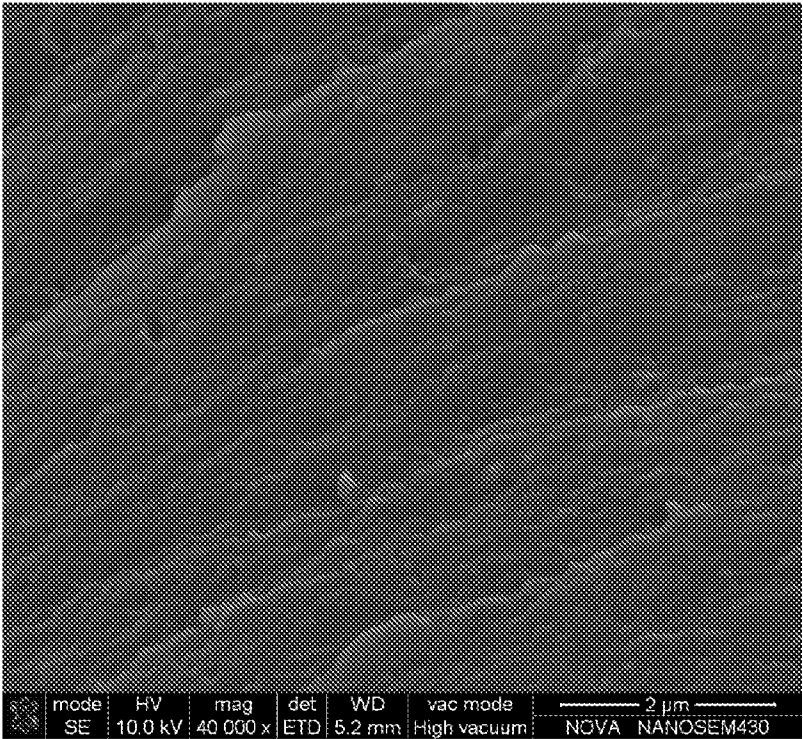


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/113882

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 5/18 (2006.01) i; C08L 79/08 (2006.01) i; C08G 73/10 (2006.01) i; C08F 283/12 (2006.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J 5/-; C08L 79/-; C08G 73/-; C08F 283/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

Database: CNABS; CNKI; WPI; EPODOC; ISI WEB OF KNOWLEDGE; Keywords: 聚酰亚胺, 膜, 聚倍半硅氧烷, 硅氧烷, 笼型, 降冰片烯二酸酐, 马来酰亚胺, 马来, +silsesquioxane, polysilsesquioxane, film, polyimide?, malei +, membrane, maleimide, cage, POSS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 106916324 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 04 July 2017 (04.07.2017), see entire document	1-10
A	CN 104356413 A (NORTHWESTERN POLYTECHNICAL UNIVERSITY) 18 February 2015 (18.02.2015), see claim 1	1-10
A	CN 105400196 A (JILIN UNIVERSITY) 16 March 2016 (16.03.2016), see entire document	1-10
A	JP 2016124157 A (NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEM CO., LTD.) 11 July 2016 (11.07.2016), see entire document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 24 February 2018	Date of mailing of the international search report 02 March 2018
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer SUN, Yuejian Telephone No. (86-10) 62084097

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/113882

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 106916324 A	04 July 2017	None	
CN 104356413 A	18 February 2015	None	
CN 105400196 A	16 March 2016	CN 105400196 B	28 November 2017
JP 2016124157 A	11 July 2016	KR 20160079679 A	06 July 2016

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/113882

A. 主题的分类

C08J 5/18(2006.01)i; C08L 79/08(2006.01)i; C08G 73/10(2006.01)i; C08F 283/12(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C08J 5/-; C08L 79/-; C08G 73/-; C08F 283/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

数据库: CNABS; CNKI; WPI; EPODOC; ISI WEB OF KNOWLEDGE; 关键词: 聚酰亚胺, 膜, 聚倍半硅氧烷, 硅氧烷, 笼型, 降冰片烯二酸酐, 马来酰亚胺, 马来, +silsesquioxane, polysilsesquioxane, film, polyimide?, malei+, membrane, maleimide, cage, POSS

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 106916324 A (华南理工大学) 2017年 7月 4日 (2017 - 07 - 04) 参见全文	1-10
A	CN 104356413 A (西北工业大学) 2015年 2月 18日 (2015 - 02 - 18) 参见权利要求1	1-10
A	CN 105400196 A (吉林大学) 2016年 3月 16日 (2016 - 03 - 16) 参见全文	1-10
A	JP 2016124157 A (NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEM CO LTD) 2016年 7月 11日 (2016 - 07 - 11) 参见全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2018年 2月 24日

国际检索报告邮寄日期

2018年 3月 2日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

孙悦健

电话号码 (86-10)62084097

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/113882

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	106916324	A	2017年 7月 4日	无			
CN	104356413	A	2015年 2月 18日	无			
CN	105400196	A	2016年 3月 16日	CN	105400196	B	2017年 11月 28日
JP	2016124157	A	2016年 7月 11日	KR	20160079679	A	2016年 7月 6日