

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710193596.1

[51] Int. Cl.
C08G 73/10 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
H01L 31/02 (2006.01)

[43] 公开日 2008年6月11日

[11] 公开号 CN 101195682A

[22] 申请日 2007.12.21

[21] 申请号 200710193596.1

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街5625号

[72] 发明人 朱丹阳 杨正华 张春华 吴作林
魏玉兰

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 马守忠

权利要求书2页 说明书6页

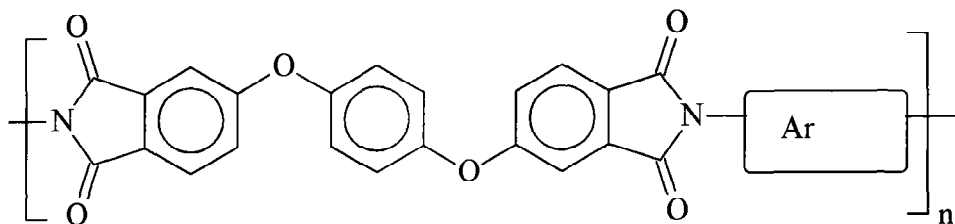
[54] 发明名称

一种柔性透明聚酰亚胺薄膜材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明属于一种柔性透明聚酰亚胺薄膜材料及制备方法。采用4,4'-三苯二醚四酸二酐,与2,2'-双三氟甲基-4,4'-联苯二胺、3,3'-二氨基二苯砜、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷在极性溶剂中聚合生成聚酰胺酸,将其在清洁的玻璃板上流延,放入烘膜箱中在80℃下烘2小时待溶剂挥发掉薄膜固化后,将涂有聚酰亚胺薄膜的玻璃板移入烘箱中,将烘箱以2℃/min的升温速度从室温升到350℃,然后使温度自然降到室温,从烘箱中取出涂有聚酰亚胺薄膜的玻璃板,将其放入水中将水煮至沸腾使聚酰亚胺薄膜从玻璃板上剥离,成为柔性透明聚酰亚胺薄膜材料。聚酰亚胺薄膜紫外光透过截止波长在395-430nm;玻璃化转变温度在254-280℃之间。

1、一种柔性透明聚酰亚胺薄膜材料，具有如下结构式：



式中，Ar 为芳香族二胺残基；n 为大于 15 的整数。

2、如权利要求 1 所述的一种柔性透明聚酰亚胺薄膜材料的制备方法，其特征在于步骤和条件如下：

所用的材料为：

芳香族二酐为 4,4'-三苯二醚四酸二酐；

芳香族二胺为 2,2'-双三氟甲基-4,4'-联苯二胺、3,3'-二氨基二苯砜和 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷中的一种；

溶剂为 γ -丁内酯、二甲基乙酰胺或二甲基甲酰胺中的一种；

芳香族二胺与芳香族二酐为等摩尔配比；生成聚酰胺酸漆的固含量为 20wt%；

先按芳香族二胺与芳香族二酐等摩尔配比称量配料，根据芳香族二胺和芳香族二酐的总量按固含量 20wt%计算出所需溶剂量，将芳香族二胺溶解到溶剂中，在室温下采用机械搅拌待芳香族二胺完全溶解后，再把芳香族二酐加入到上述芳香族二胺的溶液中，在室温下搅拌 48 小时，得到固含量为 20wt%的聚酰胺酸漆；

将所得的聚酰胺酸漆静止放置 24 小时待其中气泡消除后，在清洁的玻璃板上流延，放入烘膜箱中在 80℃ 下烘 2 小时待溶剂挥发掉薄膜固化后，将涂有聚酰亚胺薄膜的玻璃板移入烘箱中，将烘箱以 2℃/min 的升温速度从室温处理到 350℃，然后使烘箱的温度自然降到室温，从烘箱中取出涂有聚酰亚胺的玻璃板，放入水中将水煮至沸腾使聚酰亚胺薄膜从玻璃板上剥离，得到一种柔性透明聚酰亚胺薄膜材料。

一种柔性透明聚酰亚胺薄膜材料及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种柔性透明聚酰亚胺薄膜材料及制备方法。

背景技术

近年来，柔性衬底非晶硅太阳能电池日益受到人们重视。它可以任意弯曲，安装携带方便，在航空、航天领域取得广泛应用，是邻近空间动力飞艇不可或缺的能源组件。

由于金属衬底非晶硅太阳能电池的衬底不透明，透明导电膜只能沉积在非晶硅膜上，很难制备高透过率、低电阻率并且对非晶硅膜无劣化影响的透明导电膜，从而降低了电池的转换效率。采用透明聚合物薄膜作为衬底，在衬底薄膜表面形成ITO透明导电膜、非晶硅、铝电极结构可以使光线高效率照射在非晶硅层，从而获得高光电转换效率。

作为太阳能电池衬底的聚合物薄膜必须满足以下几个条件。首先薄膜必须有良好的透光性，厚度在25微米对500nm以上波长光线透过率大于90%；其次要有良好的耐热性，非晶硅镀膜工艺温度在200℃，这就要求薄膜的玻璃化转变温度最好在250℃以上，以保证薄膜具有足够的机械强度；另外特别要求薄膜表面光洁、平整、无针孔，以防止薄膜电池断路或短路现象发生。

目前已有许多聚合物应用于柔性衬底方面的研究，如聚酯（PET）、聚碳酸酯（PC）、高温尼龙（PPA）等，但由于不耐紫外线、吸水率太高、不

能满足高温加工工艺或与无机材料机械性能不匹配等原因在应用上受到限制。聚酰亚胺 (PI) 在耐热性、介电性、柔韧性、轻质、高强度方面所表现出的优秀性能, 使其在航空、航天、微电子及电工绝缘方面得到非常广泛的应用。但传统的聚酰亚胺薄膜为黄色, 对 500nm 光线透过率不到 40%, 这严重限制了其在光电领域应用。聚酰亚胺带色被认为是由于在大分子主链中交替的二酰残基羰基中的吸电子作用和二胺残基的给电子作用产生的分子内与分子间的电荷转移络合物 (CTC) 所引起的。这样给电子能力越强的二胺与吸电子能力越强的二酰聚合所形成的聚酰亚胺的颜色越深。改变分子结构降低或消除电荷转移复合物的形成, 就可以获得浅色甚至无色的聚酰亚胺薄膜。从上世纪 80 年代开始, 通过引入含氟结构、脂肪侧基、脂环结构等方法合成了上百种不同结构的聚酰亚胺, 对其透光性与分子结构之间关系已比较明晰, 通过阻断共轭、引入桥连结构, 可以得到透光性非常好的聚酰亚胺薄膜。

在题目为 “Polyimide Derived from 2,2’ -Bis(trifluoromethyl)-4,4’ -diaminobiphenyl. 1. Synthesis and Characterization of polyimide with 2,2-Bis(3,4-dicarboxyphenyl)hexafluoropropane Dianhydride or Pyromellitic Dianhydride(*Macromolecules* 1991, 24, 5001-5005) 文献中, 作者将含有六氟二酰与含有六氟的二胺聚合, 将形成的聚酰胺漆进行涂膜制备出透明的聚酰亚胺薄膜。这种薄膜在可见光区有很高的透明度, 在近红外区光的损耗低, 同时具有低的介电常数, 低的折光率, 高的溶解性及低的吸水率。

在题目为 Perfluorinated polyimide Synthesis(*Macromolecules*

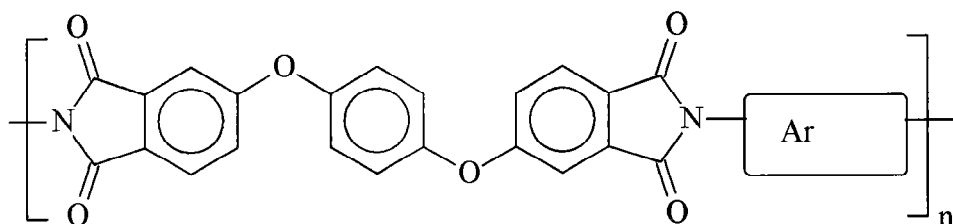
1992,

25, 5858-5860) 文献中, 作者用全氟代的二酐和二胺聚合制备聚酰亚胺薄膜, 这种薄膜在整个光通信波长范围有很高的透明度, 同时玻璃化转变温度在 300°C 以上。但这种全氟代的聚酰亚胺是橙色或褐色的, 因此, 使用高氟代的原料并不一定能得到无色的聚酰亚胺。而且这种高氟代的聚酰亚胺薄膜的力学强度较差。

发明内容

本发明的目的是提供一种柔性透明聚酰亚胺薄膜材料及制备方法。

本发明的柔性透明聚酰亚胺薄膜材料, 具有如下结构式:



式中, Ar 为芳香族二胺残基; n 为大于 15 的整数。

本发明提供的一种柔性透明聚酰亚胺薄膜材料的制备方法的步骤和条件如下:

所用的材料为:

芳香族二酐为 4, 4'-三苯二醚四酸二酐 (HQDPA);

芳香族二胺为 2, 2'-双三氟甲基-4, 4'-联苯二胺 (TFDB)、3, 3'-二氨基二苯砜 (DDS) 和 3, 3'-二甲基-4, 4'-二氨基二苯基甲烷 (DMMDA) 中的一种;

溶剂为 γ -丁内酯、二甲基乙酰胺或二甲基甲酰胺中的一种;

芳香族二胺与芳香族二酐为等摩尔配比; 生成聚酰胺酸漆的固含量

为 20wt%。

先按芳香族二胺与芳香族二酐等摩尔配比称量配料，根据芳香族二胺和芳香族二酐的总量按固含量 20wt%计算出所需溶剂量，将芳香族二胺溶解到溶剂中，在室温下采用机械搅拌待芳香族二胺完全溶解后，再把芳香族二酐加入到上述芳香族二胺的溶液中，在室温下搅拌 48 小时，得到固含量为 20wt%的聚酰胺酸漆；

将所得的聚酰胺酸漆静止放置 24 小时待其中气泡消除后，在清洁的玻璃板上流延，放入烘膜箱中在 80℃下烘 2 小时待溶剂挥发掉薄膜固化后，将涂有聚酰亚胺薄膜的玻璃板移入烘箱中，将烘箱以 2℃/min 的升温速度从室温处理到 350℃，然后使烘箱的温度自然降到室温，从烘箱中取出涂有聚酰亚胺的玻璃板，放入水中将水煮至沸腾使聚酰亚胺薄膜从玻璃板上剥离，得到一种柔性透明聚酰亚胺薄膜材料。

有益效果：由于采用的芳香族二酐具有富电子桥联结构、采用的芳香族二胺具有阻断共轭结构，获得的膜具有很好的光透过率。得到聚酰亚胺薄膜紫外光透过截止波长在 395—430nm；玻璃化转变温度在 254-280℃之间。

具体实施方式

实施例 1 在室温下将 6.4052 克 TFDB(0.02mol)溶解到 57.8 克二甲基乙酰胺中，机械搅拌待 TFDB 完全溶解后，在搅拌下向上述溶液中加入 8.0464 克 HQDPA(0.02mol)。继续搅拌 48 小时生成固含量为 20wt%的聚酰胺酸漆。

将所形成的聚酰胺酸漆静止放置 24 小时待其中气泡消除后，在清洁的玻璃板上流延，放入烘膜箱中在 80℃下烘 2 小时待溶剂挥发掉薄膜固化后，

将涂有聚酰亚胺薄膜的玻璃板移入高温烘箱中，将高温烘箱以 2℃/min 的升温速度从室温处理到 350℃。然后关掉高温烘箱使温度自然降到室温，从烘箱中取出涂有聚酰亚胺的玻璃板，放入水中将水煮至沸腾使聚酰亚胺薄膜从玻璃板上剥离。测定薄膜紫外光透过截止波长为 395nm，玻璃化转变温度为 263℃。

实施例 2 在室温下将 4.5266 克 DMMDA (0.02mol) 溶解到 50.3 克二甲基甲酰胺中，机械搅拌待 DMMDA 完全溶解后，在搅拌下向上述溶液中加入 8.0464 克 HQDPA (0.02mol)。继续搅拌 48 小时生成固含量为 20wt% 的聚酰胺酸漆。

将所形成的聚酰胺酸漆静止放置 24 小时待其中气泡消除后，在清洁的玻璃板上流延，放入烘膜箱中在 80℃ 下烘 2 小时待溶剂挥发掉薄膜固化后，将涂有聚酰亚胺薄膜的玻璃板移入高温烘箱中，将高温烘箱以 2℃/min 的升温速度从室温处理到 350℃。然后关掉高温烘箱使温度自然降到室温，从烘箱中取出涂有聚酰亚胺的玻璃板，放入水中将水煮至沸腾使聚酰亚胺薄膜从玻璃板上剥离。测定紫外光透过截止波长为 420nm，玻璃化转变温度为 254℃。

实施例 3 在室温下将 4.9662 克 DDS (0.02mol) 溶解到 52.1 克 γ -丁内酯中，机械搅拌 2 小时，待 DDS 完全溶解后，在搅拌下向上述溶液中加入 8.0464 克 HQDPA (0.02mol)。继续搅拌 48 小时生成固含量为 20wt% 的聚酰胺酸漆。

将所形成的聚酰胺酸漆静止放置 24 小时待其中气泡消除后，在清洁的玻璃板上流延，放入烘膜箱中在 80℃ 下烘 2 小时待溶剂挥发掉薄膜固化后，

将涂有聚酰亚胺薄膜的玻璃板移入高温烘箱中，将高温烘箱以 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度从室温处理到 350°C 。然后关掉高温烘箱使温度自然降到室温，从烘箱中取出涂有聚酰亚胺的玻璃板，放入水中将水煮至沸腾使聚酰亚胺薄膜从玻璃板上剥离。测定紫外光透过截止波长为 410nm ，玻璃化转变温度为 280°C 。

实施例 4 将实施例 1 中所用溶剂由二甲基乙酰胺改为 γ -丁内酯，其它条件不变。得到聚酰亚胺薄膜紫外光透过截止波长为 400nm ，玻璃化转变温度为 263°C 。

实施例 5 将实施例 2 中所用溶剂由二甲基甲酰胺改为 γ -丁内酯，其它条件不变。得到聚酰亚胺薄膜紫外光透过截止波长为 430nm ，玻璃化转变温度为 254°C 。

测定实施例 1~5 柔性透明聚酰亚胺薄膜的光透过率和玻璃化温度及膜的力学强度。

测量结果：

得到聚酰亚胺薄膜紫外光透过截止波长在 $395-430\text{nm}$ ；玻璃化温度在 $254-280^{\circ}\text{C}$ 之间。达到太阳能电池底膜的使用要求。