



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102617876 A

(43) 申请公布日 2012. 08. 01

(21) 申请号 201210103579. 5

(22) 申请日 2012. 04. 10

(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
韩宝春

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.

C08J 5/18 (2006. 01)

C08L 79/08 (2006. 01)

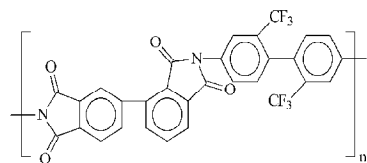
权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种聚酰亚胺薄膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种聚酰亚胺薄膜的制备方法为将 2,3,3',4'-联苯四酸二酐和 2,2'-双三氟甲基-4,4'-联苯二胺在有机溶剂中混合反应,得到聚酰胺酸胶液;将所述聚酰胺酸胶液流延成膜,得到聚酰胺酸膜;将所述聚酰胺酸膜热亚胺化,得到聚酰亚胺薄膜。本发明还提供了一种聚酰亚胺薄膜,具有式 (I) 结构,紫外光透过截止波长为 390nm ~ 400nm,玻璃化温度为 306℃ ~ 324℃。本发明制备的聚酰亚胺薄膜既有良好的光透过率及优异的耐温性能。



(1)

1. 一种聚酰亚胺薄膜的制备方法,包括以下步骤:

A) 将 2,3,3',4'-联苯四酸二酐和 2,2'-双三氟甲基-4,4'-联苯二胺在有机溶剂中混合反应,得到聚酰胺酸胶液;

B) 将步骤 A) 所述聚酰胺酸胶液流延成膜,得到聚酰胺酸膜;

C) 将步骤 B) 所述聚酰胺酸膜热亚胺化,得到聚酰亚胺薄膜。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 A) 中,所述有机溶剂为 γ -丁内酯、二甲基乙酰胺或二甲基甲酰胺。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 A) 中,所述 2,3,3',4'-联苯四酸二酐和 2,2'-双三氟甲基-4,4'-联苯二胺的总质量与有机溶剂的质量比为 1 : 3.5 ~ 4.5。

4. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 A) 中,所述 2,3,3',4'-联苯四酸二酐与 2,2'-双三氟甲基-4,4'-联苯二胺的摩尔比为 1 : 0.5 ~ 2。

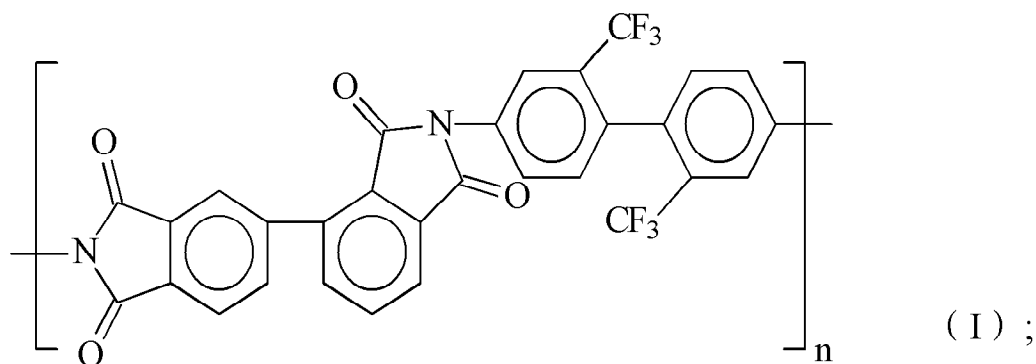
5. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 B) 中,所述流延成膜的温度为 70°C ~ 90°C。

6. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 B) 中,所述流延成膜的时间为 1.5h ~ 2.5h。

7. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 C) 具体为:

将步骤 B) 所述聚酰胺酸膜以 1°C /min ~ 4°C /min 的升温速度从室温加热到 300°C ~ 400°C,然后自然降至室温。

8. 一种聚酰亚胺薄膜,具有式 (I) 结构,紫外光透过截止波长为 390nm ~ 400nm,玻璃化温度为 306°C ~ 324°C ;



n 为聚合度, $n \geq 10$ 。

一种聚酰亚胺薄膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及聚合物材料领域,特别涉及聚酰亚胺薄膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 柔性衬底非晶硅太阳能电池日益受到人们的重视。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。柔性衬底非晶硅太阳能电池的衬底可以为金属也可以为透明聚合物薄膜。由于金属衬底不透明,导电膜只能沉积在非晶硅膜上,得到的导电膜透过率低、电阻率高,并且对非晶硅膜会产生劣化影响,从而会降低电池的转换效率。而采用透明聚合物薄膜作为衬底,可以直接在透明聚合物薄膜表面形成纳米铟锡金属氧化物(ITO)导电膜,不会对非晶硅膜产生影响,从而获得高光电转换效率。

[0003] 作为太阳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°C,这就要求薄膜的玻璃化转变温度最好在 250°C 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。

[0004] 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(PIs)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。从上世纪 80 年代开始,研究人员通过引入含氟结构、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,透光率得到改善。其中,引入含氟结构的聚酰亚胺最为常见。

[0005] Tohru Matsuura 等(Macromolecules,1991,24:5001~5005)将含有六氟二酐与含有六氟的二胺聚合,形成聚酰胺漆后进行涂膜,制备出透明的聚酰亚胺薄膜。这种薄膜在可见光区的透明度高,在近红外区光的损耗低,同时介电常数低,折光率低,溶解性好且吸水率低。ShijiA 等(Macromolecules,1992,25:5858-5860)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内透明度高,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为橙色或褐色,光透过率不佳。

发明内容

[0006] 本发明解决的技术问题在于提供一种聚酰亚胺薄膜,具有良好的光透过率及优异的耐温性能。

[0007] 本发明公开了一种聚酰亚胺薄膜的制备方法,包括以下步骤:

[0008] A) 将 2,3,3',4'-联苯四酸二酐和 2,2'-双三氟甲基-4,4'-联苯二胺在有

机溶剂中混合反应,得到聚酰胺酸胶液;

[0009] B) 将步骤 A) 所述聚酰胺酸胶液流延成膜,得到聚酰胺酸膜;

[0010] C) 将步骤 B) 所述聚酰胺酸膜热亚胺化,得到聚酰亚胺薄膜。

[0011] 优选的,所述步骤 A) 中,所述有机溶剂为 γ -丁内酯、二甲基乙酰胺或二甲基甲酰胺。

[0012] 优选的,所述步骤 A) 中,所述 2,3,3',4'-联苯四酸二酐和 2,2'-双三氟甲基-4,4'-联苯二胺的总质量与有机溶剂的质量比为 1 : 3.5 ~ 4.5。

[0013] 优选的,所述步骤 A) 中,所述 2,3,3',4'-联苯四酸二酐与 2,2'-双三氟甲基-4,4'-联苯二胺的摩尔比为 1 : 0.5 ~ 2。

[0014] 优选的,所述步骤 B) 中,所述流延成膜的温度为 70°C ~ 90°C。

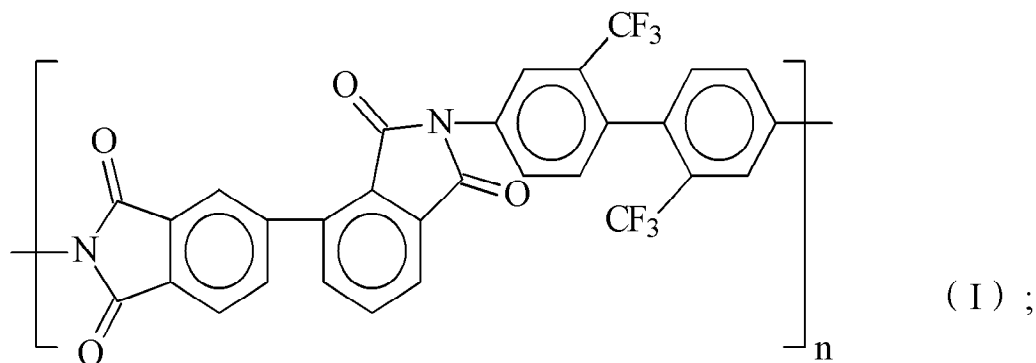
[0015] 优选的,所述步骤 B) 中,所述流延成膜的时间为 1.5h ~ 2.5h。

[0016] 优选的,所述步骤 C) 具体为:

[0017] 将步骤 B) 所述聚酰胺酸膜以 1°C /min ~ 4°C /min 的升温速度从室温加热到 300°C ~ 400°C,然后自然降至室温。

[0018] 本发明还公开了一种聚酰亚胺薄膜,具有式 (I) 结构,紫外光透过截止波长为 390nm ~ 400nm,玻璃化温度为 306°C ~ 324°C ;

[0019]



[0020] n 为聚合度, $n \geq 10$ 。

[0021] 与现有技术相比,本发明以 2,3,3',4'-联苯四酸二酐和 2,2'-双三氟甲基-4,4'-联苯二胺为原料制备了聚酰亚胺薄膜。由于 2,3,3',4'-联苯四酸二酐具有富电子桥连结构,2,2'-双三氟甲基-4,4'-联苯二胺具有阻断共轭结构,两者聚合后制备的聚酰亚胺薄膜紫外光透过截止波长为 390nm ~ 400nm,具有良好的光透过率。同时,2,3,3',4'-联苯四酸二酐具有刚直结构,因此与 2,2'-双三氟甲基-4,4'-联苯二胺反应得到的分子链不易发生卷曲、缠结,具有一定的刚直性,制备的聚酰亚胺薄膜玻璃化温度为 306°C ~ 324°C,耐温性能好,应用范围广。

具体实施方式

[0022] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。

[0023] 本发明实施例公开了一种聚酰亚胺薄膜的制备方法,包括以下步骤:

[0024] A) 将 2,3,3',4'-联苯四酸二酐和 2,2'-双三氟甲基-4,4'-联苯二胺在有机溶剂中混合反应,得到聚酰胺酸胶液;

[0025] B) 将步骤 A) 所述聚酰胺酸胶液流延成膜,得到聚酰胺酸膜;

[0026] C) 将步骤 B) 所述聚酰胺酸膜热亚胺化,得到聚酰亚胺薄膜。

[0027] 在本发明中,首先将 2,3,3',4'-联苯四酸二酐和 2,2'-双三氟甲基-4,4'-联苯二胺在有机溶剂中混合反应,得到聚酰胺酸胶液。所述反应对有机溶剂没有特殊要求,能够溶解聚酰胺酸即可,可以为但不限于 γ -丁内酯、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、间甲酚、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亚砷、丙酮或二乙基醋酸酯,优选为 γ -丁内酯、二甲基乙酰胺或二甲基甲酰胺。为了使 2,3,3',4'-联苯四酸二酐和 2,2'-双三氟甲基-4,4'-联苯二胺充分反应,本发明优选在搅拌条件下,先溶解 2,2'-双三氟甲基-4,4'-联苯二胺,待其充分溶解后继续边搅拌边加入 2,3,3',4'-联苯四酸二酐。所述 2,3,3',4'-联苯四酸二酐和 2,2'-双三氟甲基-4,4'-联苯二胺的总质量与有机溶剂的质量比优选为 1 : 3.5 ~ 4.5,更优选为 1 : 4。

[0028] 所述 2,3,3',4'-联苯四酸二酐与 2,2'-双三氟甲基-4,4'-联苯二胺的摩尔比优选为 1 : 0.5 ~ 2,更优选为 1 : 1。

[0029] 所述反应对温度没有特殊限制,在室温下进行即可。所述反应的时间优选为 20h ~ 30h,更优选为 22h ~ 25h。

[0030] 得到聚酰胺酸胶液后,将所述聚酰胺酸胶液流延成膜,得到聚酰胺酸膜。为了使最后制备的聚酰亚胺薄膜表面光洁、平整、无针孔,本发明优选将聚酰胺酸胶液静止放置后再进行流延成膜,对所述静止放置的时间没有特殊限制,待聚酰胺酸胶液中的气泡消除即可,优选为 20h ~ 30h,更优选为 23h ~ 26h。本发明对所述流延成膜的支持物没有特殊限制,优选为清洁的玻璃板,所述流延成膜的温度优选为 70°C ~ 90°C,更优选为 80°C;所述流延成膜的时间优选为 1.5h ~ 2.5h,更优选为 2h。所述流延成膜后,得到聚酰胺酸膜。

[0031] 得到聚酰胺酸膜后,将所述聚酰胺酸膜热亚胺化,得到聚酰亚胺薄膜。所述热亚胺化具体为:

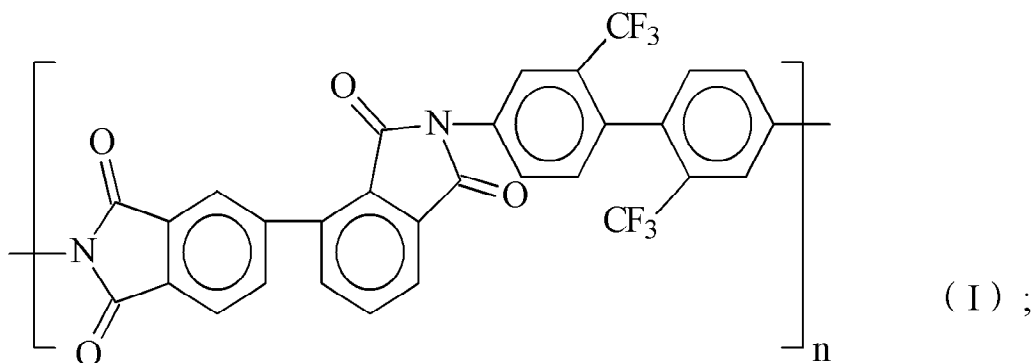
[0032] 将聚酰胺酸膜以 1°C/min ~ 4°C/min 的升温速度从室温加热到 300°C ~ 400°C,然后自然降至室温。

[0033] 所述热亚胺化更优选为将聚酰胺酸膜以 2°C/min 的升温速度从室温加热到 350°C,然后自然降至室温。

[0034] 在本发明中,所述聚酰胺酸膜热亚胺化后,得到聚酰亚胺薄膜,优选的,还包括将附着于支持物上的聚酰亚胺薄膜通过沸水煮制剥离下来。

[0035] 本发明还公开了一种聚酰亚胺薄膜,具有式 (I) 结构,紫外光透过截止波长为 390nm ~ 400nm,玻璃化温度为 306°C ~ 324°C;

[0036]



[0037] n 为聚合度, $n \geq 10$ 。

[0038] 对制备的聚酰亚胺薄膜进行透光性能进行测试,结果表明,得到的聚酰亚胺薄膜紫外光透过截止波长为 390nm ~ 400nm。

[0039] 对制备的聚酰亚胺薄膜进行耐温性能测试,结果表明,得到的聚酰亚胺薄膜玻璃化转变温度为 306°C ~ 324°C。

[0040] 本发明以 2,3,3',4'-联苯四酸二酐和 2,2'-双三氟甲基-4,4'-联苯二胺为原料制备了聚酰亚胺薄膜。由于 2,3,3',4'-联苯四酸二酐具有富电子桥连结构,2,2'-双三氟甲基-4,4'-联苯二胺具有阻断共轭结构,两者反应后制备的聚酰亚胺薄膜具有良好的光透过率。同时,所述 2,3,3',4'-联苯四酸二酐具有刚直结构,与 2,2'-双三氟甲基-4,4'-联苯二胺反应得到的分子链不易发生卷曲、缠结,具有一定的刚直性,因此制备的聚酰亚胺薄膜耐温性能好。

[0041] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明提供的聚酰亚胺薄膜及其制备方法进行说明,本发明的保护范围不受以下实施例的限制。

[0042] 实施例 1

[0043] 在室温下将 6.4052g(0.02mol) 2,2'-双三氟甲基-4,4'-联苯二胺溶解到 49g 二甲基甲酰胺中,机械搅拌至其完全溶解,边搅拌边向其中加入 5.8845g(0.02mol) 2,3,3',4'-联苯四酸二酐,继续搅拌 24h,得到固含量为 20wt% 的聚酰胺酸胶液。

[0044] 将得到的聚酰胺酸胶液静止放置 24h,在清洁的玻璃板上流延形成聚酰胺酸膜。将聚酰胺酸膜在 80°C 的烘膜箱中放置 2h,膜固化后,将涂有聚酰胺酸膜的玻璃板移入高温烘箱中,将高温烘箱以 2°C/min 的升温速度从室温加热到 350°C,然后关掉高温烘箱使温度自然降到室温,得到聚酰亚胺薄膜。从烘箱中取出涂有聚酰亚胺薄膜的玻璃板,放入煮至沸腾的水中使聚酰亚胺薄膜从玻璃板上剥离。

[0045] 对得到的聚酰亚胺薄膜进行透光性能测试,结果表明,得到的聚酰亚胺薄膜的紫外光透过截止波长为 390nm。

[0046] 对得到的聚酰亚胺薄膜进行耐温性能测试,结果表明,得到的聚酰亚胺薄膜的玻璃化转变温度为 324°C。

[0047] 实施例 2

[0048] 在室温下将 6.4052g(0.02mol) 2,2'-双三氟甲基-4,4'-联苯二胺溶解到 49g 二甲基乙酰胺中,机械搅拌至其完全溶解,边搅拌边向其中加入 5.8845g(0.02mol) 2,3,3',4'-联苯四酸二酐,继续搅拌 24h,得到固含量为 20wt% 的聚酰胺酸胶液。

[0049] 将得到的聚酰胺酸胶液静止放置 24h,在清洁的玻璃板上流延形成聚酰胺酸膜。将

聚酰胺酸膜在 80℃ 的烘膜箱中放置 2h, 膜固化后, 将涂有聚酰胺酸膜的玻璃板移入高温烘箱中, 将高温烘箱以 2℃ /min 的升温速度从室温加热到 350℃, 然后关掉高温烘箱使温度自然降到室温, 得到聚酰亚胺薄膜。从烘箱中取出涂有聚酰亚胺薄膜的玻璃板, 放入煮至沸腾的水中使聚酰亚胺薄膜从玻璃板上剥离。

[0050] 对得到的聚酰亚胺薄膜进行透光性能测试, 结果表明, 得到的聚酰亚胺薄膜的紫外光透过截止波长为 390nm。

[0051] 对得到的聚酰亚胺薄膜进行耐温性能测试, 结果表明, 得到的聚酰亚胺薄膜的玻璃化转变温度为 324℃。

[0052] 实施例 3

[0053] 在室温下将 6.4052g (0.02mol) 2,2'-双三氟甲基-4,4'-联苯二胺溶解到 49g γ -丁内酯中, 机械搅拌至其完全溶解, 边搅拌边向其中加入 5.8845g (0.02mol) 2,3,3',4'-联苯四酸二酐, 继续搅拌 24h, 得到固含量为 20wt% 的聚酰胺酸胶液。

[0054] 将得到的聚酰胺酸胶液静止放置 24h, 在清洁的玻璃板上流延形成聚酰胺酸膜。将聚酰胺酸膜在 80℃ 的烘膜箱中放置 2h, 膜固化后, 将涂有聚酰胺酸膜的玻璃板移入高温烘箱中, 将高温烘箱以 2℃ /min 的升温速度从室温加热到 350℃, 然后关掉高温烘箱使温度自然降到室温, 得到聚酰亚胺薄膜。从烘箱中取出涂有聚酰亚胺薄膜的玻璃板, 放入煮至沸腾的水中使聚酰亚胺薄膜从玻璃板上剥离。

[0055] 对得到的聚酰亚胺薄膜进行透光性能测试, 结果表明, 得到的聚酰亚胺薄膜的紫外光透过截止波长为 400nm。

[0056] 对得到的聚酰亚胺薄膜进行耐温性能测试, 结果表明, 得到的聚酰亚胺的薄膜玻璃化转变温度为 324℃。

[0057] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出, 对于本技术领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明原理的前提下, 还可以对本发明进行若干改进和修饰, 这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0058] 对所公开的实施例的上述说明, 使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的, 本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下, 在其它实施例中实现。因此, 本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例, 而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。