



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102617877 A

(43) 申请公布日 2012. 08. 01

(21) 申请号 201210103613. 9

(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)

C08G 73/10 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

一种聚酰亚胺薄膜的制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种聚酰亚胺薄膜的制备方法为将三苯二醚四甲酸二酐混合物和 2,2' - 双三氟甲基 -4,4' - 联苯二胺在有机溶剂中混合反应,得到聚酰胺酸溶液;所述三苯二醚四酸二酐混合物包括 2,3,3',4' - 三苯二醚四甲酸二酐、3,3',4,4' - 三苯二醚四甲酸二酐和 2,2',3,3' - 三苯二醚四甲酸二酐;所述聚酰胺酸溶液在脱水剂、酰亚胺催化剂作用下充分反应,得到聚酰亚胺溶液;将所述聚酰亚胺溶液流延成膜,得到聚酰亚胺薄膜。本发明制备的聚酰亚胺薄膜具有良好的光透过率及溶解性。

1. 一种聚酰亚胺薄膜的制备方法,包括以下步骤:

A) 将三苯二醚四甲酸二酐混合物和 2,2'-双三氟甲基-4,4'-联苯二胺在有机溶剂中混合反应,得到聚酰胺酸溶液;

所述三苯二醚四甲酸二酐混合物包括 2,3,3',4'-三苯二醚四甲酸二酐、3,3',4,4'-三苯二醚四甲酸二酐和 2,2',3,3'-三苯二醚四甲酸二酐;

B) 所述步骤 A) 中的聚酰胺酸溶液在脱水剂、酰亚胺催化剂作用下充分反应,得到聚酰亚胺溶液;

C) 将所述步骤 B) 中的聚酰亚胺溶液流延成膜,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,所述的有机溶剂为 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,所述的三苯二醚四甲酸二酐混合物与 2,2'-双三氟甲基-4,4'-联苯二胺的摩尔比为 1 : 0.5 ~ 1.5。

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,所述的三苯二醚四甲酸二酐混合物和 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。

5. 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,所述的三苯二醚四甲酸二酐混合物按照以下方法制备:

N-苯基-3-氯代酞酰亚胺、N-苯基-4-氯代酞酰亚胺与对苯二酚钠反应,得到 4,4'-三苯二醚双酞酰亚胺、3,4'-三苯二醚双酞酰亚胺和 3,3'-三苯二醚双酞酰亚胺的混合物;

所述 4,4'-三苯二醚双酞酰亚胺、3,4'-三苯二醚双酞酰亚胺和 3,3'-三苯二醚双酞酰亚胺的混合物水解后,酸化,脱水,得到三苯二醚四甲酸二酐混合物。

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,所述酰亚胺催化剂为异喹啉、 β -甲基吡啶、吡啶或三乙胺。

7. 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,所述脱水剂为乙酸酐或环己基碳二亚胺。

8. 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,所述酰亚胺催化剂与脱水剂的摩尔比为 1 : 1 ~ 4。

9. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 C) 后还包括:

将聚酰亚胺薄膜以 1°C/min ~ 3°C/min 的升温速度从室温加热至 200°C ~ 300°C,自然降至室温后剥离。

10. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述步骤 C) 中,所述流延成膜的温度为 70°C ~ 90°C,所述流延成膜的时间为 1.5h ~ 2.5h。

一种聚酰亚胺薄膜的制备方法

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的制备方法。

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的制备方法,得到的聚酰亚胺薄膜具有良好的光透过率及溶解性。

[0007] 本发明提供了一种聚酰亚胺薄膜的制备方法,包括以下步骤:

[0008] A) 将三苯二醚四甲酸二酐混合物和 2,2'-双三氟甲基-4,4'-联苯二胺在有机

溶剂中混合反应,得到聚酰胺酸溶液;

[0009] 所述三苯二醚四酸二酐混合物包括 2,3,3',4' - 三苯二醚四甲酸二酐、3,3',4,4' - 三苯二醚四甲酸二酐和 2,2',3,3' - 三苯二醚四甲酸二酐;

[0010] B) 所述步骤 A) 中的聚酰胺酸溶液在脱水剂、酰亚胺催化剂作用下充分反应,得到聚酰亚胺溶液;

[0011] C) 将所述步骤 B) 中的聚酰亚胺溶液流延成膜,得到聚酰亚胺薄膜。

[0012] 优选的,所述步骤 A) 中,所述的有机溶剂为 γ -丁内酯、二甲基乙酰胺或二甲基甲酰胺。

[0013] 优选的,所述步骤 A) 中,所述的三苯二醚四甲酸二酐混合物与 2,2' - 双三氟甲基-4,4' - 联苯二胺的摩尔比为 1 : 0.5 ~ 1.5。

[0014] 优选的,所述步骤 A) 中,所述的三苯二醚四甲酸二酐混合物和 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。

[0015] 优选的,所述步骤 A) 中,所述的三苯二醚四甲酸二酐混合物按照以下方法制备:

[0016] N-苯基-3-氯代酞酰亚胺、N-苯基-4-氯代酞酰亚胺与对苯二酚钠反应,得到 4,4' - 三苯二醚双酞酰亚胺、3,4' - 三苯二醚双酞酰亚胺和 3,3' - 三苯二醚双酞酰亚胺的混合物;

[0017] 所述 4,4' - 三苯二醚双酞酰亚胺、3,4' - 三苯二醚双酞酰亚胺和 3,3' - 三苯二醚双酞酰亚胺的混合物水解后,酸化,脱水,得到三苯二醚四甲酸二酐混合物。

[0018] 优选的,所述步骤 B) 中,所述酰亚胺催化剂为异喹啉、 β -甲基吡啶、吡啶或三乙胺。

[0019] 优选的,所述步骤 B) 中,所述脱水剂为乙酸酐或环己基碳二亚胺。

[0020] 优选的,所述步骤 B) 中,所述酰亚胺催化剂与脱水剂的摩尔比为 1 : 1 ~ 4。

[0021] 优选的,所述步骤 C) 后还包括:

[0022] 将聚酰亚胺薄膜以 1°C/min ~ 3°C/min 的升温速度从室温加热至 200°C ~ 300°C,自然降至室温后剥离。

[0023] 优选的,所述步骤 C) 中,所述流延成膜的温度为 70°C ~ 90°C,所述流延成膜的时间为 1.5h ~ 2.5h。

[0024] 与现有技术相比,本发明以三苯二醚四酸二酐混合物和 2,2' - 双三氟甲基-4,4' - 联苯二胺为原料通过化学亚胺化的方法制备了聚酰亚胺薄膜。由于 2,2' - 双三氟甲基-4,4' - 联苯二胺具有阻断共轭结构,因此制备的聚酰亚胺薄膜具有良好的光透过率,紫外光透过截止波长为 387nm ~ 395nm。同时,所述三苯二醚四酸二酐混合物为三种异构体的混合物,以此为原料制备得到的聚酰亚胺分子链不具备对称性和重复规整性,增大了分子链间的距离,减弱了分子链间的相互作用,从而提高了聚酰亚胺薄膜的溶解性。另外,由于所述三苯二醚四酸二酐混合物中存在可以内旋转的单键,因此得到的聚酰亚胺分子链具有了柔性结构单元,从而也提高了聚酰亚胺薄膜的溶解性。实验结果表明,本发明得到的聚酰亚胺薄膜可以溶于 N,N-二甲基甲酰胺,N,N-二甲基乙酰胺,吡咯烷酮, γ -丁内酯,乙酸乙酯,四氢呋喃,丙酮等多种溶剂中。

具体实施方式

[0025] 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。

[0026] 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:

[0027] A) 将三苯二醚四甲酸二酐混合物和 2,2'-双三氟甲基-4,4'-联苯二胺在有机溶剂中混合反应,得到聚酰胺酸溶液;

[0028] 所述三苯二醚四甲酸二酐混合物包括 2,3,3',4'-三苯二醚四甲酸二酐、3,3',4,4'-三苯二醚四甲酸二酐和 2,2',3,3'-三苯二醚四甲酸二酐;

[0029] B) 所述步骤 A) 中的聚酰胺酸溶液在脱水剂、酰亚胺催化剂作用下反应,得到聚酰亚胺溶液;

[0030] C) 将所述步骤 B) 中的聚酰亚胺溶液流延成膜,得到聚酰亚胺薄膜。

[0031] 本发明以三苯二醚四甲酸二酐混合物和 2,2'-双三氟甲基-4,4'-联苯二胺为原料,所述三苯二醚四甲酸二酐混合物为三种异构体的混合物,包括 2,3,3',4'-三苯二醚四甲酸二酐、3,3',4,4'-三苯二醚四甲酸二酐和 2,2',3,3'-三苯二醚四甲酸二酐。所述三苯二醚四甲酸二酐混合物优选按照以下方法制备:

[0032] N-苯基-3-氯代酞酰亚胺、N-苯基-4-氯代酞酰亚胺与对苯二酚钠反应,得到 4,4'-三苯二醚双酞酰亚胺、3,4'-三苯二醚双酞酰亚胺和 3,3'-三苯二醚双酞酰亚胺的混合物;

[0033] 所述 4,4'-三苯二醚双酞酰亚胺、3,4'-三苯二醚双酞酰亚胺和 3,3'-三苯二醚双酞酰亚胺的混合物脱酰胺化处理后,经脱水得到三苯二醚四甲酸二酐混合物。

[0034] 在所述三苯二醚四甲酸二酐混合物的制备过程中,以 N-苯基-3-氯代酞酰亚胺、N-苯基-4-氯代酞酰亚胺与对苯二酚钠为原料。本发明对所述 N-苯基-3-氯代酞酰亚胺的来源没有特殊限制,可以购买获得,也可以按照本领域技术人员熟知的方法制备获得,优选为按照以下步骤制备:

[0035] 在惰性气体中,将 3-氯代苯酞和苯胺反应,得到 N-苯基-3-氯代酞酰亚胺。

[0036] 本发明在制备 N-苯基-3-氯代酞酰亚胺的过程中,以 3-氯代苯酞和苯胺为原料,与二甲苯共沸除水后,温度降至室温后反应得到粗产物。所述共沸除水的时间优选为 3h~8h,更优选为 4h~6h。所述反应对温度没有特别限制,优选为室温。所述惰性气体优选为氮气或氩气。

[0037] 得到的粗产物优选按照以下方法对其进行纯化:

[0038] 将粗产物过滤,得到的固体用乙醇洗涤 3~6 次,70°C~90°C 真空干燥,得到 N-苯基-3-氯代酞酰亚胺。

[0039] 在所述三苯二醚四甲酸二酐混合物的制备过程中,对所述 N-苯基-4-氯代酞酰亚胺的来源没有特殊限制,可以购买获得,也可以按照本领域技术人员熟知的方法制备获得,优选按照以下步骤制备:

[0040] 在惰性气体中,将 4-氯代苯酞和苯胺反应,得到 N-苯基-4-氯代酞酰亚胺。

[0041] 本发明在制备 N-苯基-4-氯代酞酰亚胺的过程中,以 4-氯代苯酞和苯胺为原料,与二甲苯共沸除水后,温度降至室温后反应得到粗产物。所述共沸除水的时间优选为 3h~8h,更优选为 4h~6h。所述反应对温度没有特别限制,优选为室温。所述惰性气体优选为

氮气或氩气。

[0042] 得到的粗产物优选按照以下方法对其进行纯化：

[0043] 将粗产物过滤，得到的固体用乙醇洗涤 3～6 次，70℃～90℃真空干燥，得到 N- 苯基 -4- 氯代酞酰亚胺。

[0044] 在所述三苯二醚四甲酸二酞混合物的制备过程中，对于对苯二酚钠的来源没有特殊限制，可以购买获得，也可以按照本领域技术人员熟知的方法制备获得，优选为按照以下步骤制备：

[0045] 将对苯二酚与氢氧化钠在 N, N- 二甲基乙酰胺和二甲苯的混合溶液中反应，得到对苯二酚钠。

[0046] 本发明在制备对苯二酚钠的过程中，所述反应的时间优选为 3h～5h，所述反应对温度没有特殊限制，优选为室温。所述反应后优选经过加热除去二甲苯。

[0047] 本发明在制备所述三苯二醚四甲酸二酞混合物的过程中，首先将所述 N- 苯基 -3- 氯代酞酰亚胺、N- 苯基 -4- 氯代酞酰亚胺与对苯二酚钠混合，反应后得到 4,4'- 三苯二醚双酞酰亚胺、3,4'- 三苯二醚双酞酰亚胺和 3,3'- 三苯二醚双酞酰亚胺的混合物。所述反应的温度优选为 140℃～180℃，更优选为 150℃～170℃；所述反应的时间优选为 16h～25h，更优选为 18h～22h。所述反应后得到粗产物，所述粗产物优选经过滤、乙醇洗涤，去离子水洗涤，70℃～90℃真空干燥，乙酸乙酯中重结晶，得到 4,4'- 三苯二醚双酞酰亚胺、3,4'- 三苯二醚双酞酰亚胺和 3,3'- 三苯二醚双酞酰亚胺的混合物。

[0048] 得到 4,4'- 三苯二醚双酞酰亚胺、3,4'- 三苯二醚双酞酰亚胺和 3,3'- 三苯二醚双酞酰亚胺的混合物后，将其水解后，酸化，脱水，得到三苯二醚四甲酸二酞混合物。本发明对所述水解没有特殊限制，优选为在碱性条件下水解，具体为将 4,4'- 三苯二醚双酞酰亚胺、3,4'- 三苯二醚双酞酰亚胺和 3,3'- 三苯二醚双酞酰亚胺的混合物与氢氧化钠溶液反应，得到中间产物；所述酸化优选为将所述中间产物与盐酸反应，得到 4,4'- 三苯二醚四甲酸、3,4'- 三苯二醚四甲酸和 3,3'- 三苯二醚四甲酸的混合物。所述的 4,4'- 三苯二醚四甲酸、3,4'- 三苯二醚四甲酸和 3,3'- 三苯二醚四甲酸的混合物经脱水得到三苯二醚四甲酸二酞混合物。所述脱水优选在乙酸酐中进行，所述脱水的时间优选为 0.5h～1h。

[0049] 在本发明中，首先将三苯二醚四甲酸二酞混合物和 2,2'- 双三氟甲基 -4,4'- 联苯二胺在有机溶剂中混合反应，所述三苯二醚四甲酸二酞混合物与 2,2'- 双三氟甲基 -4,4'- 联苯二胺的摩尔比优选为 1：0.5～1.5，更优选为 1：1。

[0050] 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。为了使三苯二醚四甲酸二酞混合物和 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，继续边搅拌边加入三苯二醚四甲酸二酞混合物。所述三苯二醚四甲酸二酞混合物和 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。

[0051] 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 40h～55h，更优选为 45h～50h。

[0052] 所述反应结束后,得到聚酰胺酸溶液。所述聚酰胺酸溶液在脱水剂、酰亚胺催化剂作用下充分反应,得到聚酰亚胺溶液。所述酰亚胺催化剂可以为但不限于异喹啉、 β -甲基吡啶、吡啶或三乙胺,优选为三乙胺。所述脱水剂可以为但不限于丙酸酐、丁酸酐、乙酸酐或环己基碳二亚胺,优选为乙酸酐或环己基碳二亚胺。所述酰亚胺催化剂与脱水剂的摩尔比优选为 1 : 1 ~ 4,更优选为 1 : 2。所述反应的时间优选为 6h ~ 10h,更优选为 8h。

[0053] 所述反应结束后,优选经过纯化处理,得到聚酰亚胺溶液。所述纯化处理优选按照以下方法进行:

[0054] 将所述反应后的溶液在 40% ~ 60% 的乙醇溶液中沉淀,过滤后得到固体;

[0055] 将所述固体经洗涤、烘干,得到聚酰亚胺固体;

[0056] 将所述聚酰亚胺固体溶解于有机溶剂中,得到聚酰亚胺溶液。

[0057] 所述纯化处理中,对所述有机溶剂没有特殊限制,能够溶解聚酰亚胺固体即可,可以与步骤 A) 中所述的有机溶剂相同,也可以不同,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。

[0058] 在本发明中,得到聚酰亚胺溶液后,将所述的聚酰亚胺溶液流延成膜,得到聚酰亚胺薄膜。为了使制备的聚酰亚胺薄膜表面光洁、平整、无针孔,本发明优选将聚酰亚胺溶液静止放置后再进行流延成膜,本发明对所述静止放置的时间没有特殊限制,待聚酰亚胺溶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,得到聚酰亚胺薄膜。

[0059] 为了使得到的聚酰亚胺薄膜具有更好的性能,优选按照以下方法进行处理:

[0060] 将聚酰亚胺薄膜以 1°C/min ~ 3°C/min 的升温速度从室温加热至 200°C ~ 300°C,自然降至室温后剥离。

[0061] 所述升温速度优选为 2°C/min,所述加热的最高温度优选为 250°C。所述剥离优选为沸水煮制。

[0062] 对得到的聚酰亚胺薄膜的透光率进行测试,结果表明,得到的聚酰亚胺薄膜紫外光透过截止波长为 387nm ~ 395nm。

[0063] 对本发明制备的聚酰亚胺薄膜进行溶解性测试,结果表明,得到的聚酰亚胺薄膜可以溶于 N,N-二甲基甲酰胺, N,N-二甲基乙酰胺,吡咯烷酮, γ -丁内酯,乙酸乙酯,四氢呋喃,丙酮等多种溶剂中。

[0064] 本发明以三苯二醚四酸二酐混合物和 2,2'-双三氟甲基-4,4'-联苯二胺为原料通过化学亚胺化的方法制备了聚酰亚胺薄膜。由于 2,2'-双三氟甲基-4,4'-联苯二胺具有阻断共轭结构,因此制备的聚酰亚胺薄膜具有良好的光透过率。同时,所述三苯二醚四酸二酐混合物为三种异构体的混合物,以此为原料制备得到的聚酰亚胺分子链不具备对称性和重复规整性,增大了分子链间的距离,减弱了分子链间的相互作用,从而提高了聚酰亚胺薄膜的溶解性。另外,由于所述三苯二醚四酸二酐混合物中存在可以内旋转的单键,因此得到的聚酰亚胺分子链具有了柔性结构单元,从而也提高了聚酰亚胺薄膜的溶解性。

[0065] 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的制备方

法进行说明,本发明的保护范围不受以下实施例的限制。

[0066] 实施例 1

[0067] 将 109.5g 3-氯代苯酐和 55.9g 苯胺加入到 200ml 二甲苯中,在氮气保护下加热至回流,共沸除水 5h,待无水分蒸出后停止加热,温度降至室温时,析出粗产物。所述粗产物经过滤,用乙醇将产物洗涤三次后,在 80℃ 下真空抽干,得到 146.1g N-苯基-3-氯代酞酰亚胺,收率为 94.5%。

[0068] 将 109.5g 4-氯代苯酐和 55.9g 苯胺加入到 200ml 二甲苯中,在氮气保护下加热至回流,共沸除水 5h,待无水分蒸出后停止加热,温度降至室温时,析出粗产物。所述粗产物经过滤,用乙醇将产物洗涤三次后,在 80℃ 下真空抽干,得到 145.6g N-苯基-4-氯代酞酰亚胺,收率为 94.2%。

[0069] 将 55.0g (0.50mol) 对苯二酐与 40g (1.0mol) 氢氧化钠加到 400ml N,N-二甲基乙酰胺和 160ml 二甲苯的混合溶液中,在氮气保护下搅拌加热至回流除水,反应 3.5h,得到固体对苯二酐钠。继续加热将二甲苯完全蒸出后将温度降至 60℃ 以下,加入 0.5mol N-苯基-3-氯代酞酰亚胺和 0.5mol N-苯基-4-氯代酞酰亚胺,在 160℃ 下搅拌反应 20h,冷却至室温过滤得到粗产物。所述粗产物分别经乙醇和去离子水洗涤后,在 80℃ 下真空抽干,在乙酸乙酯中重结晶得到 219g 4,4'-三苯二酐双酞酰亚胺、3,4'-三苯二酐双酞酰亚胺和 3,3'-三苯二酐双酞酰亚胺的混合物,收率为 79%。

[0070] 将 219g (0.40mol) 双亚胺和 96g (2.4mol) 氢氧化钠在 500ml 水中加热回流 6h,停止加热。温度降至室温后,将反应液倒入 283ml 质量浓度为 36% 的盐酸中,析出固体。所述固体在水中煮沸三次得到 171.8g 三苯二酐四酸混合物,将所得到的三苯二酐四酸混合物在乙酸酐中回流 0.5h,得到 154.7g 三苯二酐四甲酸二酐混合物。所述三苯二酐四甲酸二酐混合物包括 2,3,3',4'-三苯二酐四甲酸二酐、3,3',4,4'-三苯二酐四甲酸二酐和 2,2',3,3'-三苯二酐四甲酸二酐,收率为 96%。经过液相色谱分析,三苯二酐四甲酸二酐混合物中 2,3,3',4'-三苯二酐四甲酸二酐、3,3',4,4'-三苯二酐四甲酸二酐和 2,2',3,3'-三苯二酐四甲酸二酐的组成比例为 30 : 40 : 30。

[0071] 实施例 2

[0072] 在室温下,将 6.4052 克 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,待其完全溶解后,在搅拌条件下向其中加入 5.8845 克实施例 1 制备的三苯二酐四甲酸二酐混合物。继续搅拌 24 小时生成固含量为 20wt% 的聚酰胺酸胶液。

[0073] 将所得到的聚酰胺酸胶液静止放置 24 小时,待其中气泡消除后,在清洁的玻璃板上流延,在 80℃ 的烘箱中烘烤 2 小时,薄膜固化。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℃,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,放入沸水中使聚酰亚胺薄膜从玻璃板上剥离。

[0074] 对得到的聚酰亚胺薄膜的光透过率进行测定,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。

[0075] 对得到的聚酰亚胺薄膜的溶解性进行测定,结果表明,得到聚酰亚胺薄膜可以完全溶解于 N,N-二甲基甲酰胺, N,N-二甲基乙酰胺,吡咯烷酮,γ-丁内酯,乙酸乙酯,四氢呋喃或丙酮等多种溶剂中。

[0076] 实施例 3

[0077] 在室温下,将 6.4052 克 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,待其完全溶解后,在搅拌条件下向其中加入 5.8845 克实施例 1 制备的三苯二醚四甲酸二酐混合物。继续搅拌 24 小时生成固含量为 20wt% 的聚酰胺酸胶液。

[0078] 将所得到的聚酰胺酸胶液静止放置 24 小时,待其中气泡消除后,在清洁的玻璃板上流延,在 80℃ 的烘箱中烘烤 2 小时,薄膜固化。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℃,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,放入沸水中使聚酰亚胺薄膜从玻璃板上剥离。

[0079] 对得到的聚酰亚胺薄膜的光透过率进行测定,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。

[0080] 对得到的聚酰亚胺薄膜的溶解性进行测定,结果表明,得到聚酰亚胺薄膜可以完全溶解于 N,N-二甲基甲酰胺, N,N-二甲基乙酰胺,吡咯烷酮,γ-丁内酯,乙酸乙酯,四氢呋喃或丙酮等多种溶剂中。

[0081] 实施例 4

[0082] 在室温下,将 6.4052 克 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,待其完全溶解后,在搅拌条件下向其中加入 5.8845 克实施例 1 制备的三苯二醚四甲酸二酐混合物。继续搅拌 24 小时生成固含量为 20wt% 的聚酰胺酸胶液。

[0083] 将所得到的聚酰胺酸胶液静止放置 24 小时,待其中气泡消除后,在清洁的玻璃板上流延,在 80℃ 的烘箱中烘烤 2 小时,薄膜固化。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℃,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,放入沸水中使聚酰亚胺薄膜从玻璃板上剥离。

[0084] 对得到的聚酰亚胺薄膜的光透过率进行测定,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。

[0085] 对得到的聚酰亚胺薄膜的溶解性进行测定,结果表明,得到聚酰亚胺薄膜可以完全溶解于 N,N-二甲基甲酰胺, N,N-二甲基乙酰胺,吡咯烷酮,γ-丁内酯,乙酸乙酯,四氢呋喃或丙酮等多种溶剂中。

[0086] 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。

[0087] 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。