

高性能聚酰亚胺工程塑料的发展及在 电子行业的应用

方省众

中科院宁波材料技术与工程研究所

2012-8-16

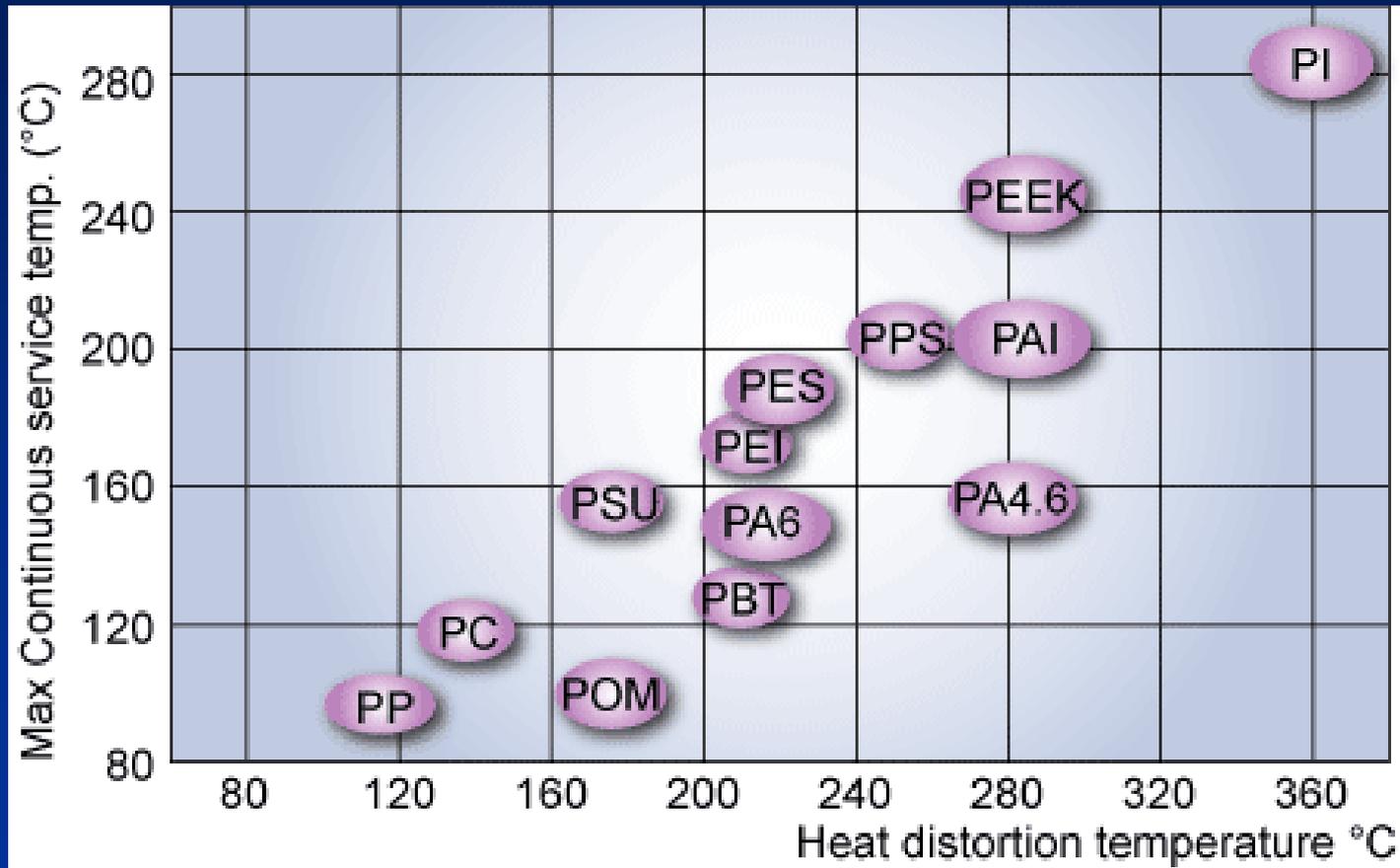
内容提要

- 特种工程塑料简介
- 聚酰亚胺特种工程塑料的发展和最新进展
- 聚酰亚胺特种工程塑料在电子行业的应用

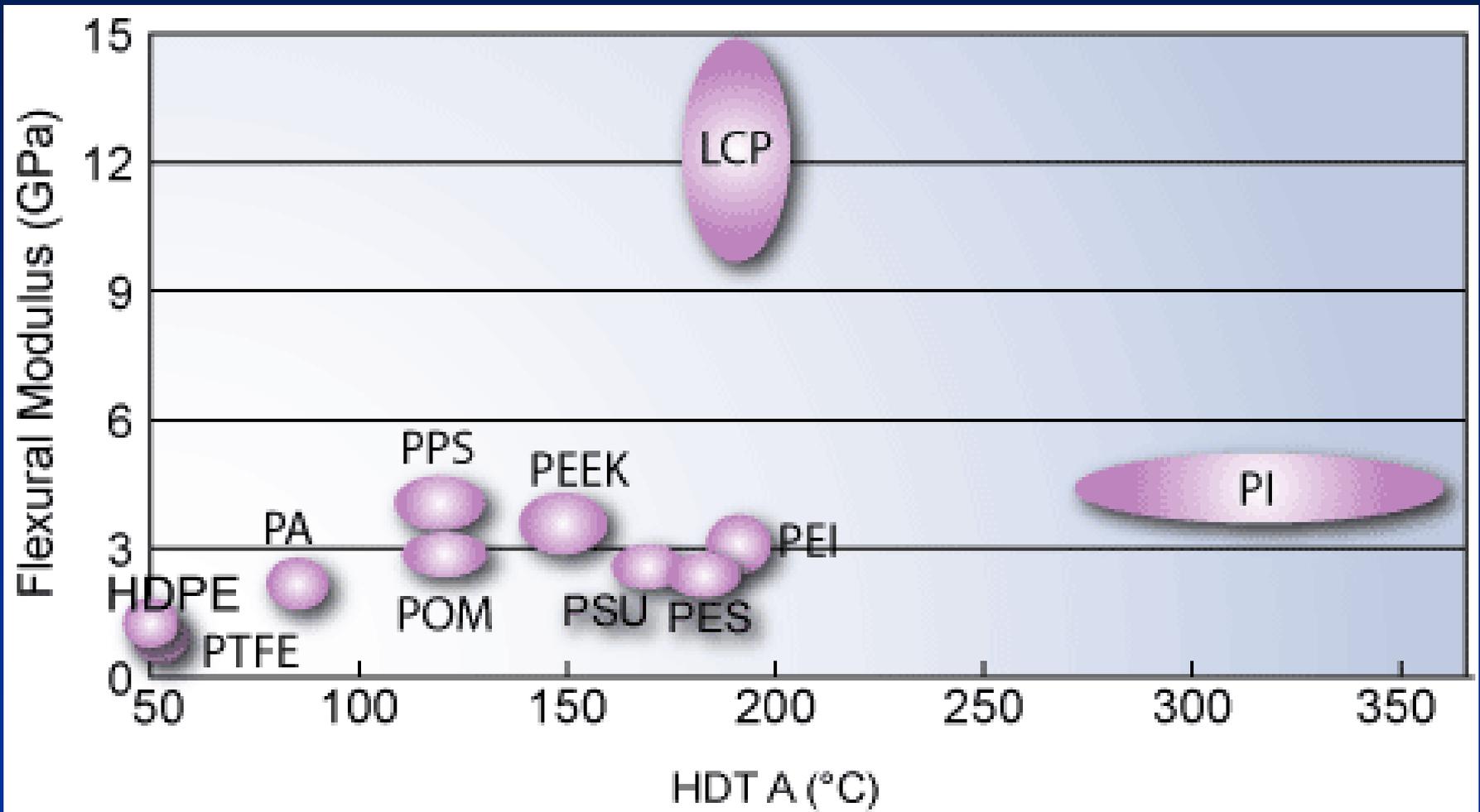
特种工程塑料简介（概念、特性）

- 特种工程塑料通常是指在机械、汽车、电子电气和航空航天等工业上可以替代某些金属作为结构材料,且某些性能和用途又常常是非一般金属所能比拟和替代的塑料。其拉伸强度50MPa 以上,弯曲模量2GPa 以上,冲击强度60J / m 以上; 其基本长期使用温度在150 °C 以上,有的可能在150 °C ~ 250 °C,甚至在300 °C 以上长期使用。

填充30%玻璃纤维的特种聚合物的最大工作温度和热变形温度



特种聚合物材料的硬度和热变形温度



特种聚合物材料的耐紫外辐射性能

Resistance to UV Radiations

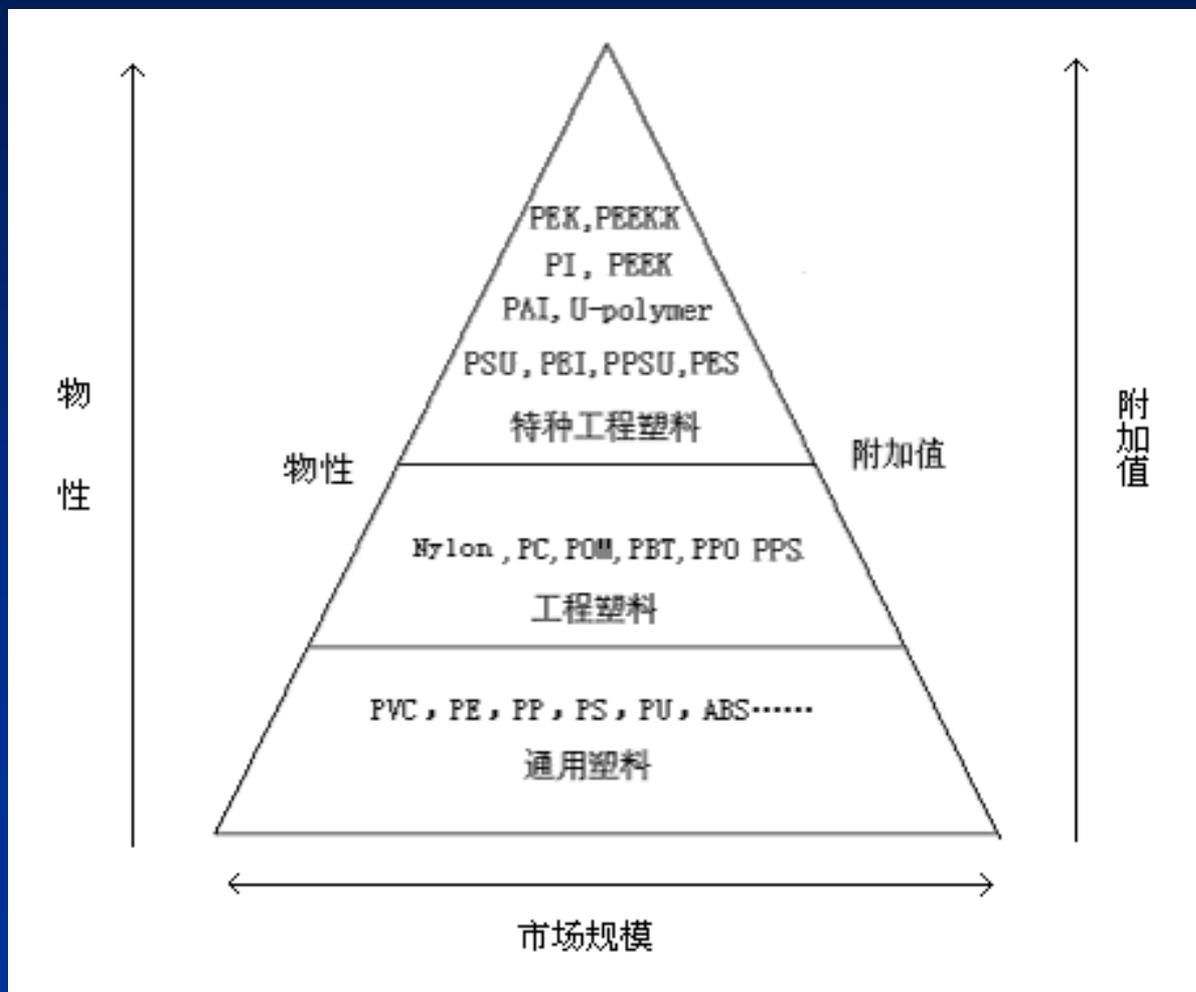
Excellent	Good	Fair	Poor
PI	LCP	PC/ABS	
	PVDF	PPO	
	PEI	PES	
	PEEK	PET	
	PPS	PBT	
		PSU	
		PC	
		PA12	POM
		PA11	ABS
		PA6	PA4,6
		PP	PA6,6

特种聚合物材料的耐伽玛射线能力

Resistance to Gamma Radiations

Excellent	Good	Fair	Poor
PI	PES		
	PVDF		
	LCP		
	PC/ABS		
	PEEK		
	PEI	PA4,6	
	PET	PPO	
	PPS	PA12	
	PBT	PA11	ABS
	PSU	PA6	POM
	PC	PA6,6	PP

特种工程塑料在塑料中的位次



特种工程塑料的主要品种

- (1) 聚酰亚胺 (PI)
- (2) 聚酰胺酰亚胺 (PAI)
- (3) 聚醚酰亚胺 (PEI)
- (4) 聚砜 (PSF)
- (5) 聚醚砜 (PES)
- (6) 聚苯硫醚 (PPS)
- (7) 聚醚醚酮 (PEEK)
- (8) 液晶聚合物 (LCP)

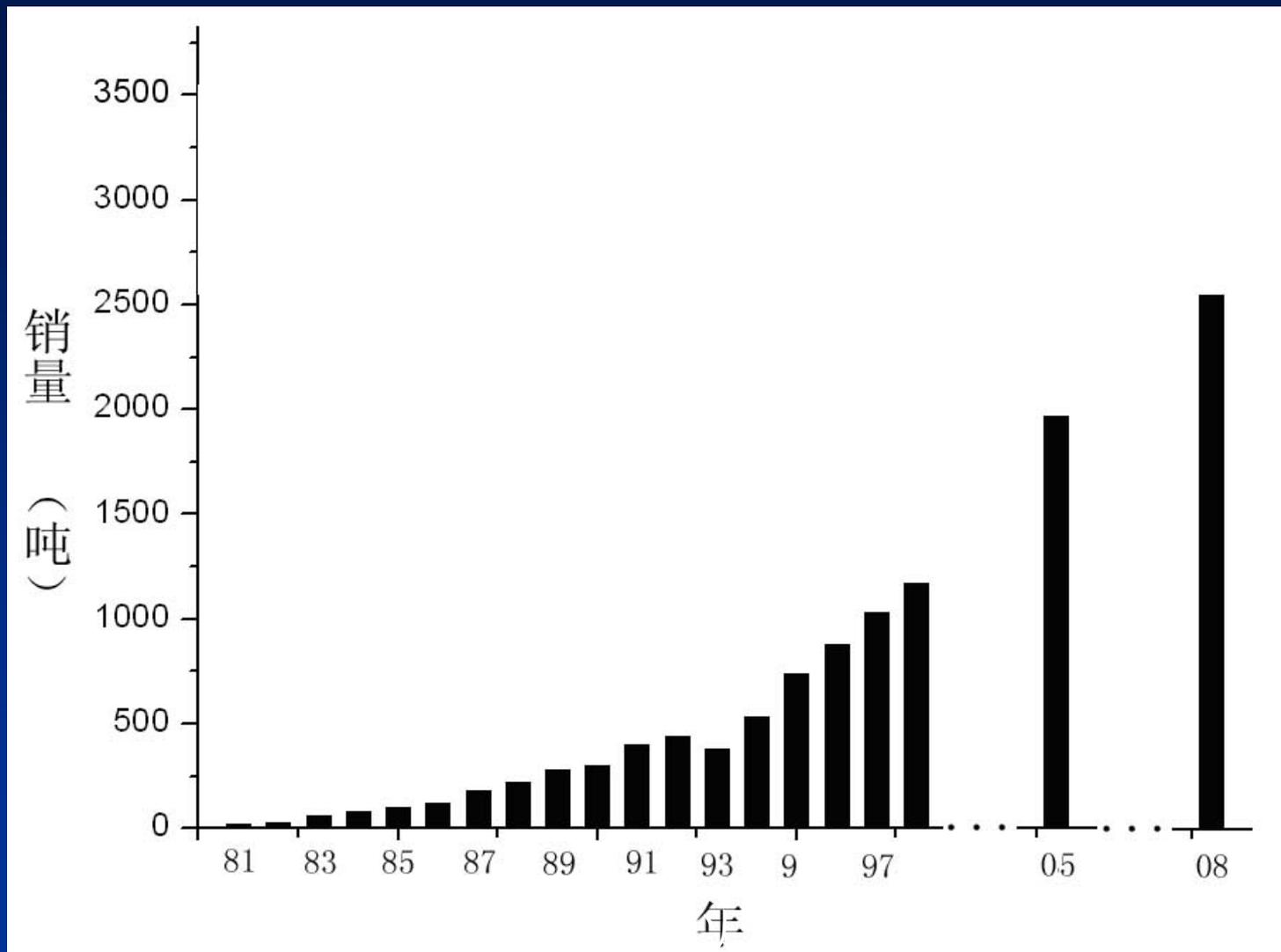
特种工程塑料的特性

- **性能：**具有优异的热力学性能、电气绝缘性能、耐辐射腐蚀性等。
- **加工：**
 - a. 加工温度高（一般在300-400℃）
 - b. 注射压力大（一般需要120MPa-160MPa）
 - c. 模具必须加热（与通用塑料的冷却正相反）
 - d. 以热流道为佳
- **价格：**售价高。此外,特种工程塑料的售价通常为10美元/kg,某些品种甚至达到40~100 美元/kg,而通用工程塑料的价格一般为4~7美元/kg。
- **市场：**开发周期长,开拓诱导期较长（技术强度大）,投资回报期很长,以PEEK为例大约经历了10年以上;市场规模较小（百吨级、千吨级、万吨级）;从事各个品种研发的都是有实力的大公司如Dupont, ICI, GE, 各公司都集中优势发展自己专长的品种某一个品种。
- **应用：**最初主要应用在国防军工领域,目前在国民经济中具有广泛的应用领域如机械、汽车、电子电气和航空航天等工业上。
- **地位：**是与国民经济持续发展和国防安全密切相关的关键材料,在发达国家早已形成了一个规模庞大的高新技术产业,并成为衡量一个国家工业发达程度的重要标志。

特种工程塑料研发现状及趋势

- 大公司纷纷竞相进入这一领域，由单一化并逐渐向集约化生产多品种方向发展，如瑞士的Solvay公司则开始集约生产PSU、PES、PPSU，并已开始涉足PEEK。德国的Degussa公司（收购中国的专利技术）涉足PEEK。
- 市场用量逐年增加，不断扩大生产规模，并大力开发新品种和新牌号；
- 优化现有聚合物的性能，同时积极寻求进一步降低成本的新方法；
- 改性与复合材料的开发与应用是当前一个重要方向。

例子：PEEK树脂的市场用量变化

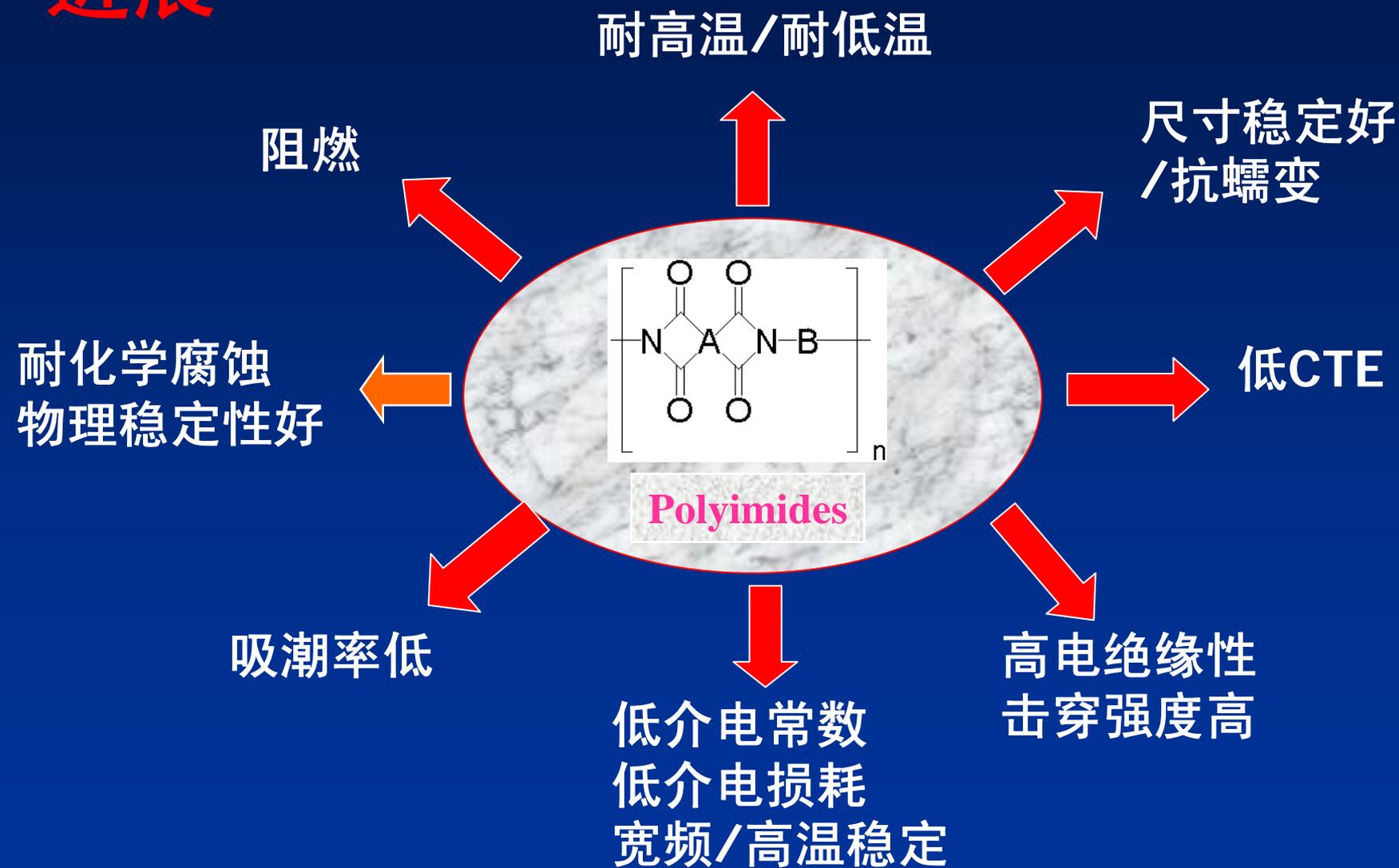


其它品种特种树脂具有类似的趋势

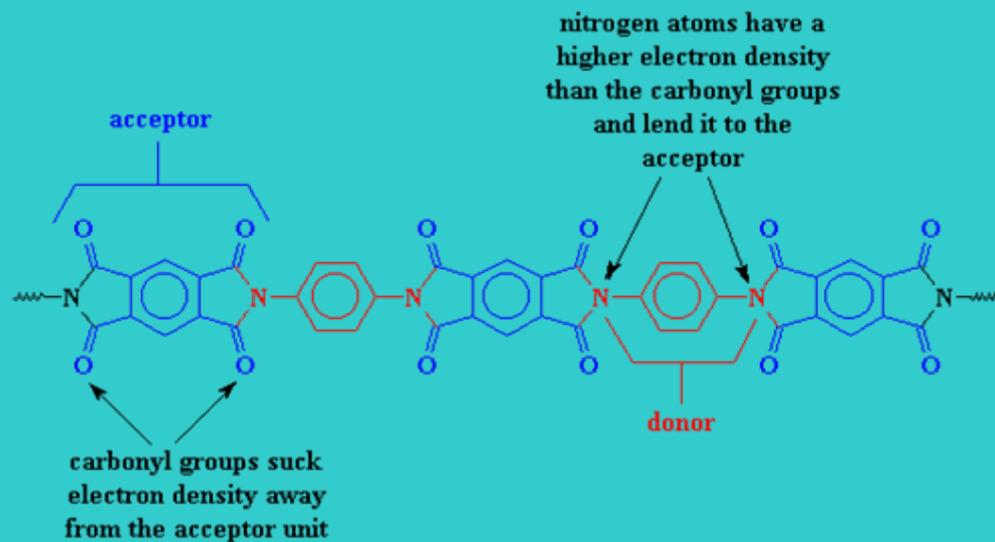
主要特种工程塑料品种国际国内年产量估计

品种	国外产量（吨）	国内产量（吨）
聚酰亚胺	30000	20
聚醚醚酮	6000	300
聚苯硫醚	80000	2000
聚醚砜	20000	200

聚酰亚胺特种工程塑料的发展和最新进展



PI分子内和分子间强相互作用



分子内相互作用

分子间相互作用

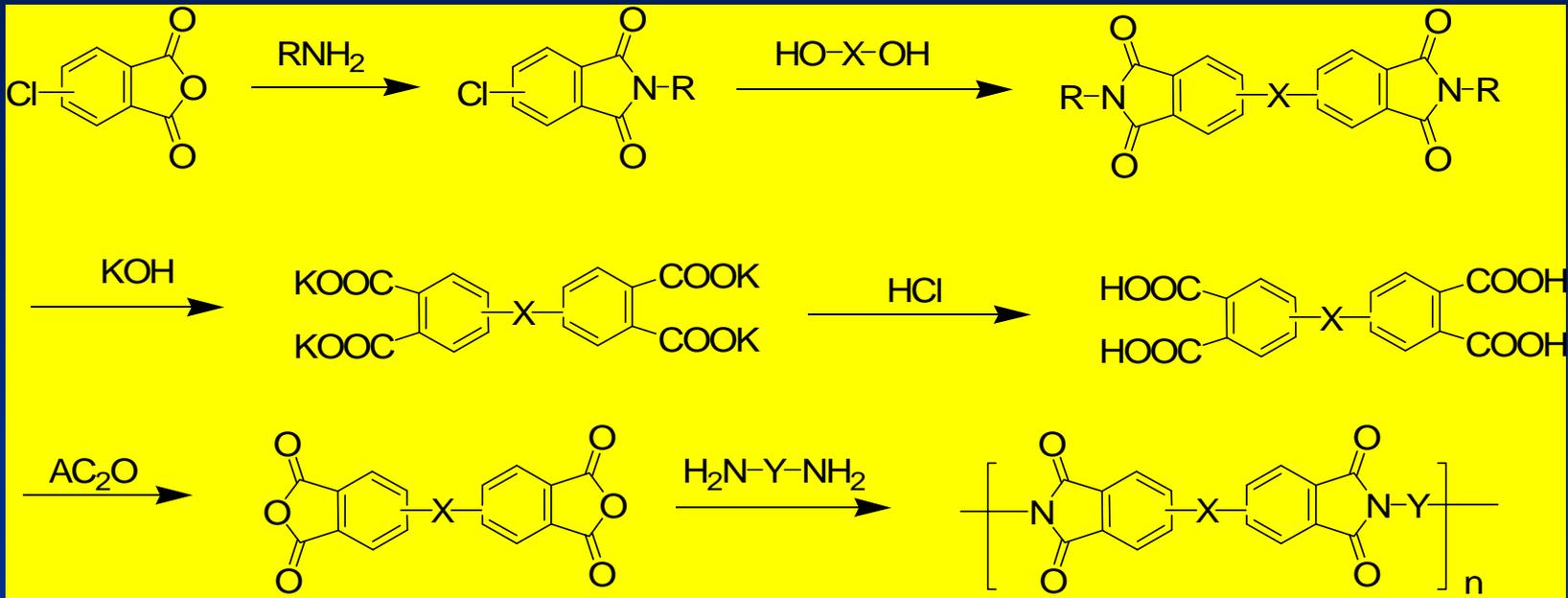


polyimides may stack like this allowing the carbonyls of the acceptor on one chain to interact with the nitrogens of the donor on adjacent chains.

聚酰亚胺 Polyimides (PI)

- 20世纪50年代，由美国DuPont公司首先开发成功
- 广泛应用于航空、航天、电子、电器等高技术领域
- 价格高、加工困难，制约了聚酰亚胺的快速发展

传统聚酰亚胺制备路线



存在的问题：制备路线繁琐，合成加工困难，价格昂贵

聚酰亚胺特种工程塑料

热塑性PI

- 通常 $T_g < 250$ 度
- 可挤出注塑模压成型
- 多用于民用领域
- 产量大

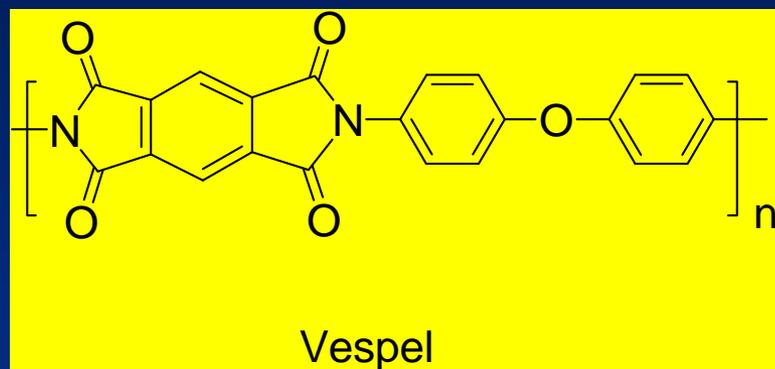
热固性PI

- 通常 $T_g > 250$ 度
- 只能模压成型
- 多用于军工领域
- 产量小

热塑性聚酰亚胺 (TPI)

- Thermoplastic Polyimide (TPI) 是指具有良好的熔体加工性，可采用模压、挤出、注射等常规的塑料成型工艺进行加工的线型聚酰亚胺
- 将柔性单元（或不规则单元）引入到刚性PI主链中 —— 保持原有的各项优异性能
- 拓宽PI的应用领域，尤其在民用领域

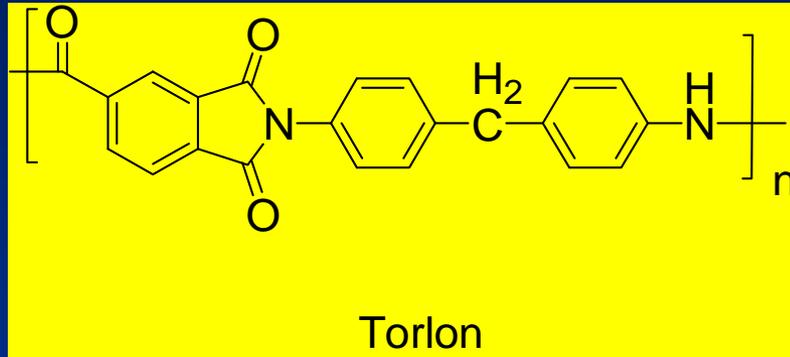
国外 TPI 商品



- 美国DuPont公司于1964年推出；1997年、2005年先后两次扩能
- $T_g=385^{\circ}\text{C}$ ； 315°C 下长期使用

- 呈假热塑性特征，不溶、不熔
- 必须用特殊的烧结法成型，加工成本高

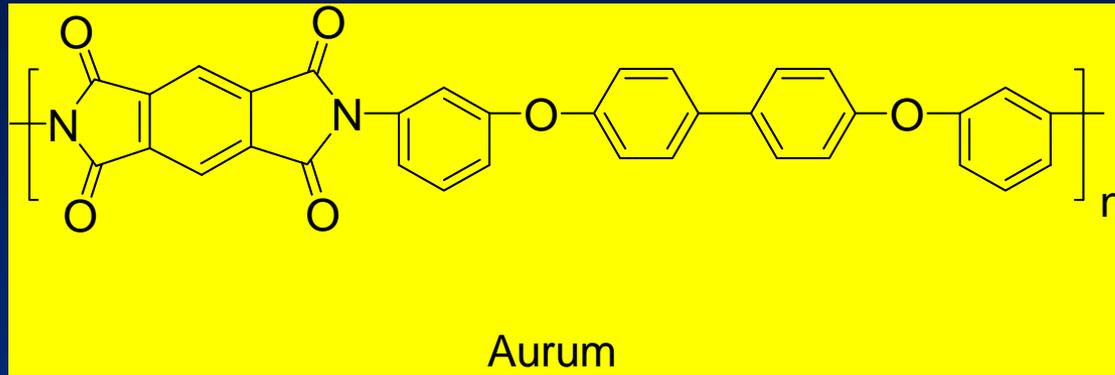
国外 TPI 商品



- 美国Amoco公司于1976年推出
- 可在260°C长期使用（聚酰胺-酰亚胺）
- 粘结性好

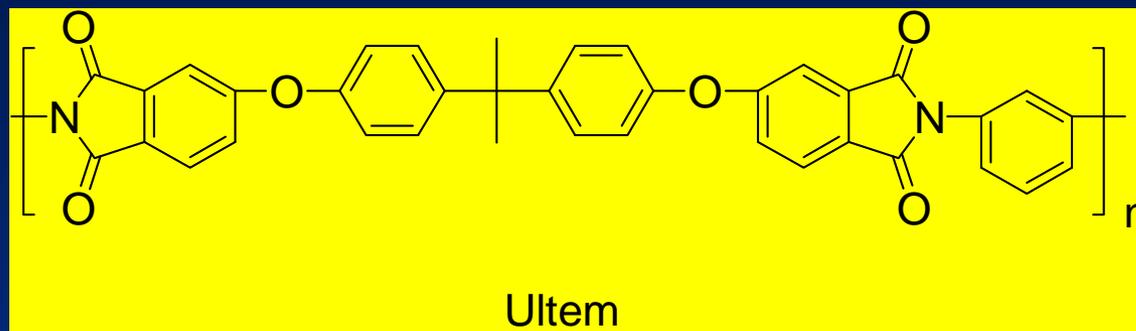
- 可注射成型，但需要二次加工
- 加工效率低、加工成本高

国外 TPI 商品



- 日本Mitsui公司于1993年推出
- $T_g=250^{\circ}\text{C}$; 综合性能很好, 长期使用温度 230°C
- 可注射和挤出成型, 适合加工成复杂部件
- 二胺单体结构特殊, 成本高 (市场价格约 $\$75/\text{kg}$)

国外 TPI 商品



- 美国GE公司于1982年推出；先后数次扩能，是目前唯一达到万吨级规模的聚酰亚胺品种
- $T_g=215^{\circ}\text{C}$ ；耐热性不好（聚醚-酰亚胺），长期使用温度在 170°C 以下
- 可注射和挤出成型，适合加工成复杂部件

Ultem™ & Extrem™

U.S. Consumption for Poly(ether-imide)s—2003
(percent of total)

Electrical/Electronics	35
Consumer/Industrial	25
Automotive	25
Medical	10
Aerospace	3
Other	2
Total	100%

SOURCE: CEH estimates.

- 由于采取了先进的聚合路线和工艺，Ultem 得以大幅度降低成本
- 随着应用市场不断扩大，全球产能不断提高，已达到万吨级规模！

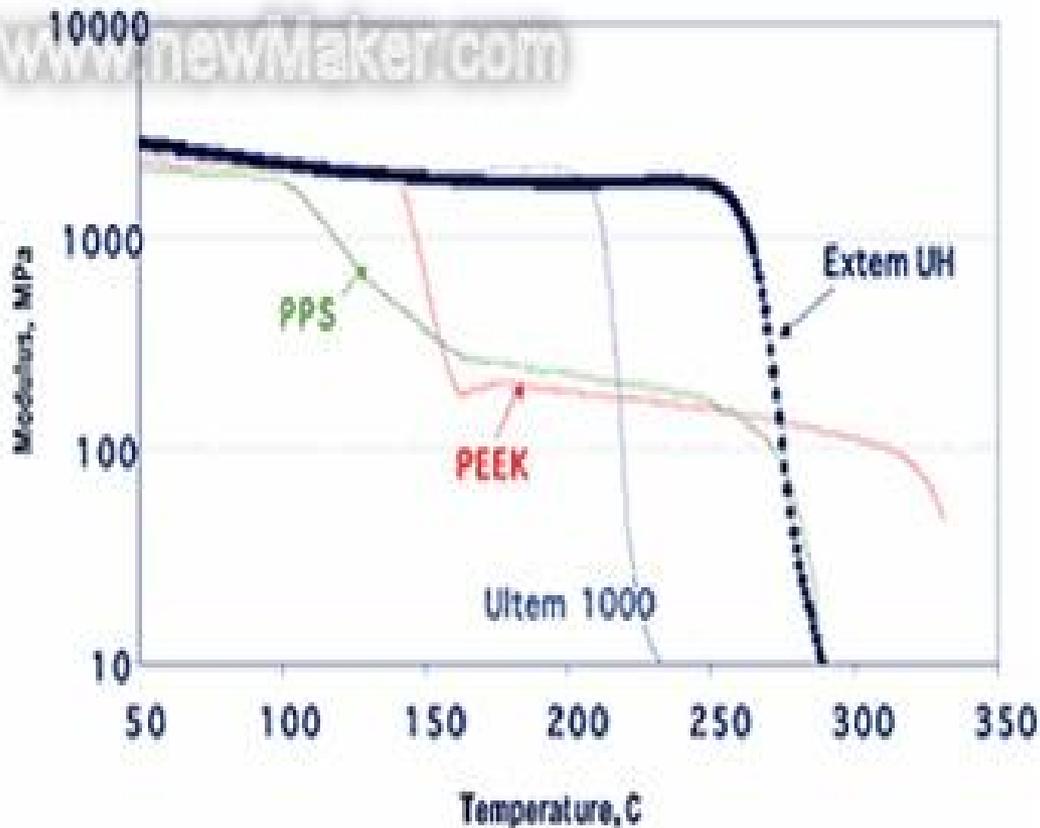
Ultem™ & Extem™



- Extem是GE公司推出的 TPI 新品种（2006年11月）
- 可在230°C下长期使用，具有良好的耐高温性和耐化学腐蚀性
- 本身具备杰出的阻燃性能（低烟雾和低烟毒性），极限氧指数45-47%
- 可在传统的挤出和注塑设备上进行熔融加工



Ultem™ & Extem™

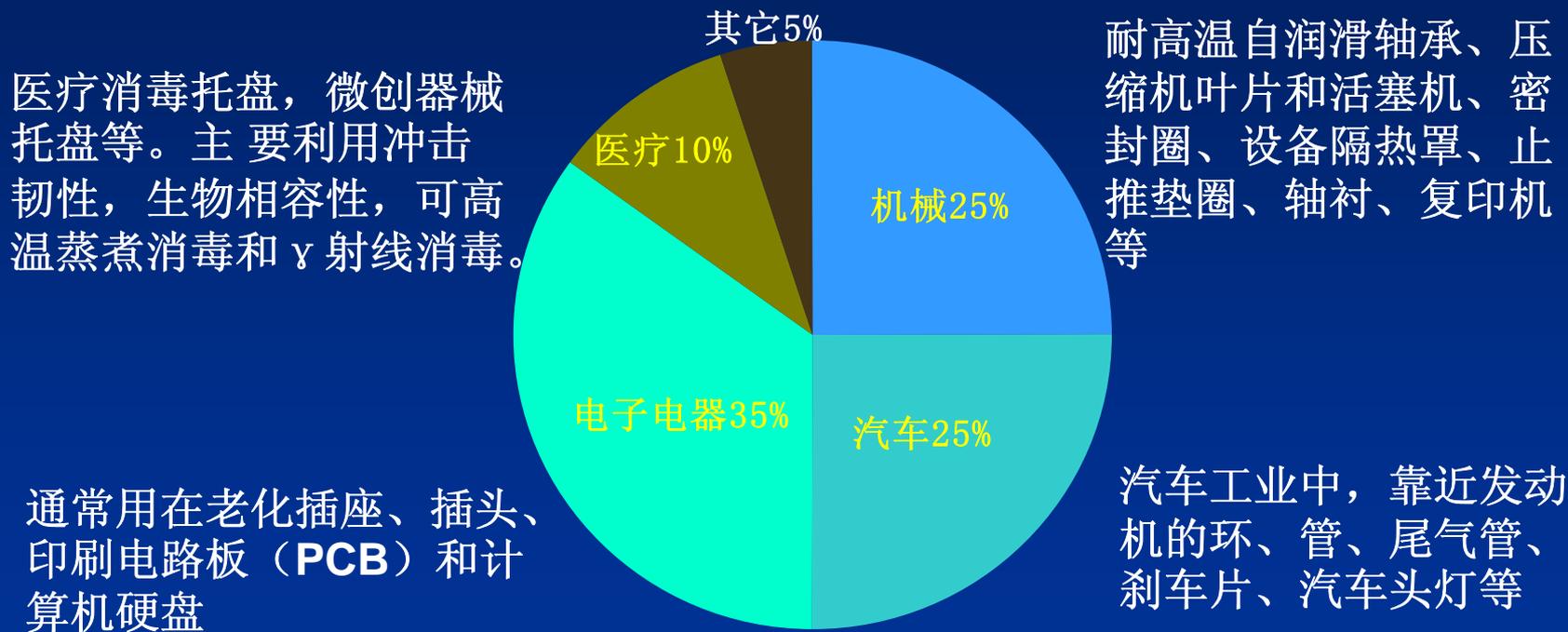


- Extem开辟了 TPI 诸多应用新领域：
 - 包括国防、石油和天然气加工；
 - 航空、汽车、电子、半导体晶片处理；
 - 特种纤维等.....
- 目前市场价格高，大约\$70/kg

GE提供的数据（动态力学分析）试图表明，Extem 较其他高性能树脂而言，耐热性能更高

热塑性聚酰亚胺（TPI）树脂国外市场概况

TPI国外市场用量超过3万吨，仅美国就有约2万吨。主要集中在国外著名大公司如GE、三井化学等。除军工市场外，民用的主要领域如下：



随着中国经济的发展，TPI将成为未来中国塑料产品产业升级不可缺少的军民两用材料之一。

热塑性聚酰亚胺工程塑料树脂国内市场概况及面临的技术瓶颈

我国TPI仅有约20吨规模的产量；
价格昂贵（约80万/吨），无法注塑成型，主要是模压制品；
耐温等级高的TPI树脂长期面临发达国家的禁运；
目前掌握的核心专利技术与国外差距太大。

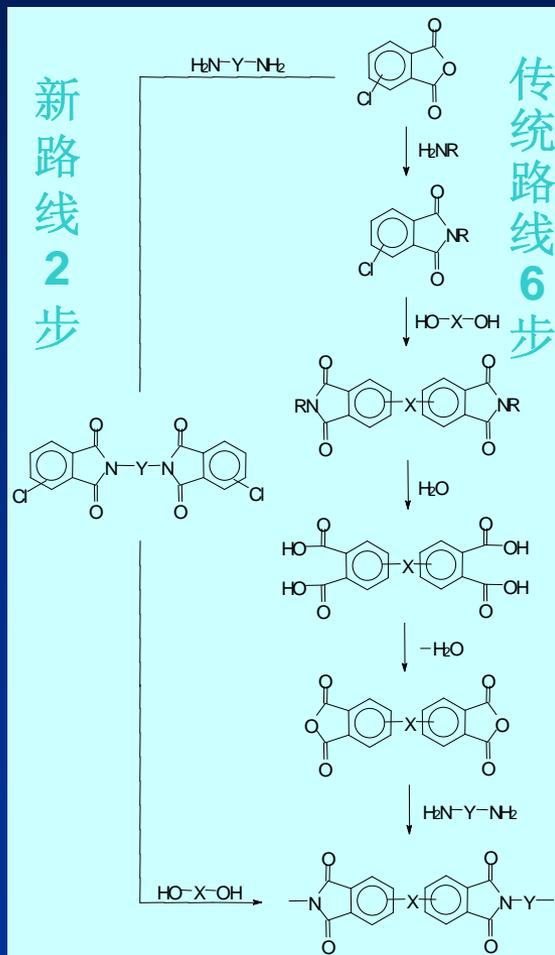


亟待解决TPI树脂规模产业化问题？？？

国内现状的“不完全分析”

- 就 TPI 的R&D而言，已有40余年积累
 - 上海树脂所（YS系列）.....
 - 中科院长春应化所（YHPI系列）.....
 - 南京岳子化工有限公司（YZPI系列）.....
- 产业化问题亟待解决
 - 生产规模小，质量参差不齐，全部年产量（仅TPI）不及美国GE公司的1/1000
 - 近年来，中科院宁波材料所开发出低成本树脂制备工艺

中科院宁波材料所开发出低成本TPI树脂制备工艺



■短流程2步的简便制备工艺，使得成本大幅度降低，为规模产业化奠定基础；

■树脂长期耐温可达220度，而且能够注塑和挤出加工，拉伸强度120MPa，弯曲强度170MPa，压缩强度170MPa；

■该项技术具有自主知识产权，已经申请国内外专利多项，且成功转移到长春高琦聚酰亚胺材料有限公司，50L中试通过验收，公司正在建设年产100吨生产线；

■树脂的改性加工及应用正在开发中。

聚酰亚胺树脂中试样品

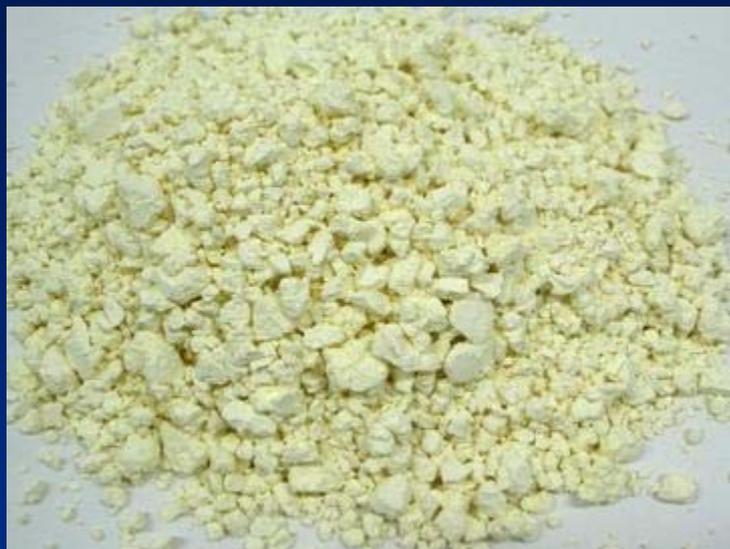


图1 树脂粉末



图3 挤出粒料



图2 挤出样条

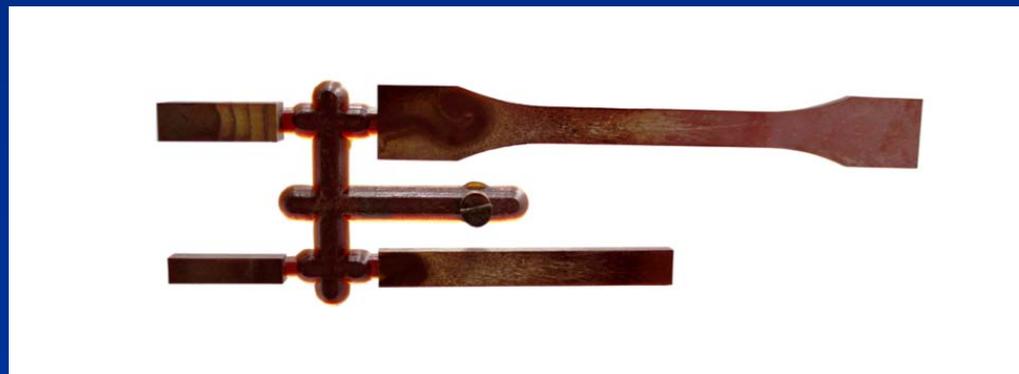


图4 注射样条

中科院宁波所和长春高琦公司实验线



图1：宁波所50L聚合釜实验线



图2：长春高琦500L聚合釜中试线

中科院宁波所已经取得50L成果及样品

50L聚合釜成果：

- (1) 单釜达到公斤级产量；
- (2) 聚合物分子量和分子量分布可控，能满足注塑和挤出要求；
- (3) 注塑样条性能： $T_g=260$ 度，拉伸强度 $>100\text{Mpa}$ ，模量 $>3\text{Gpa}$ 。

长春高琦已经取得500L成果

500L聚合釜成果：

- (1) 单釜可达到几十公斤级产量；
- (2) 聚合物分子量可控，能满足注塑和挤出要求；
- (3) 聚合物树脂的加工和性能全面评价正在进行中。
- (4) 公司正在建设年产100吨5000L釜生产线。

市场分析

- 本项目技术开发的TPI，每吨树脂的制备成本将降低50%以上，为批量规模化生产奠定基础；
- 性价比优异，将来可能代替多种金属和陶瓷材料；
- 树脂具有热塑性，加工成本低，为批量规模化生产奠定基础；
- 良好的性价比，不仅军工领域，而且民用领域如电子电器、机械、汽车、医疗、食品等也成为可能。



期待与下游的改性和制品加工应用公司开展合作

谢谢大家
敬请指正