

# 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

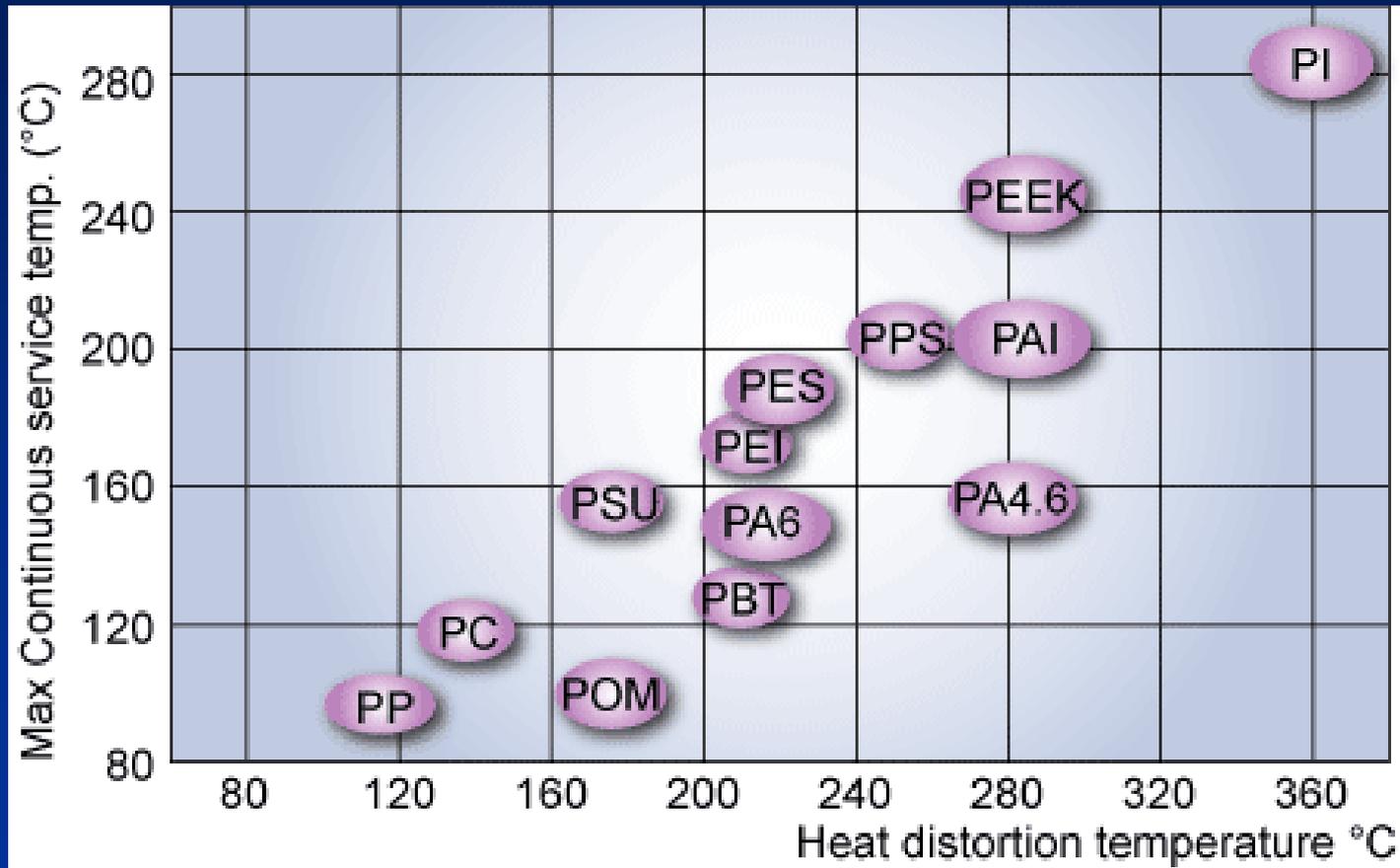
# 内容提要

- 特种工程塑料简介
- 国外聚酰亚胺特种工程塑料的发展
- 聚酰亚胺特种工程塑料在电子行业的应用
- 国内现状及最新进展

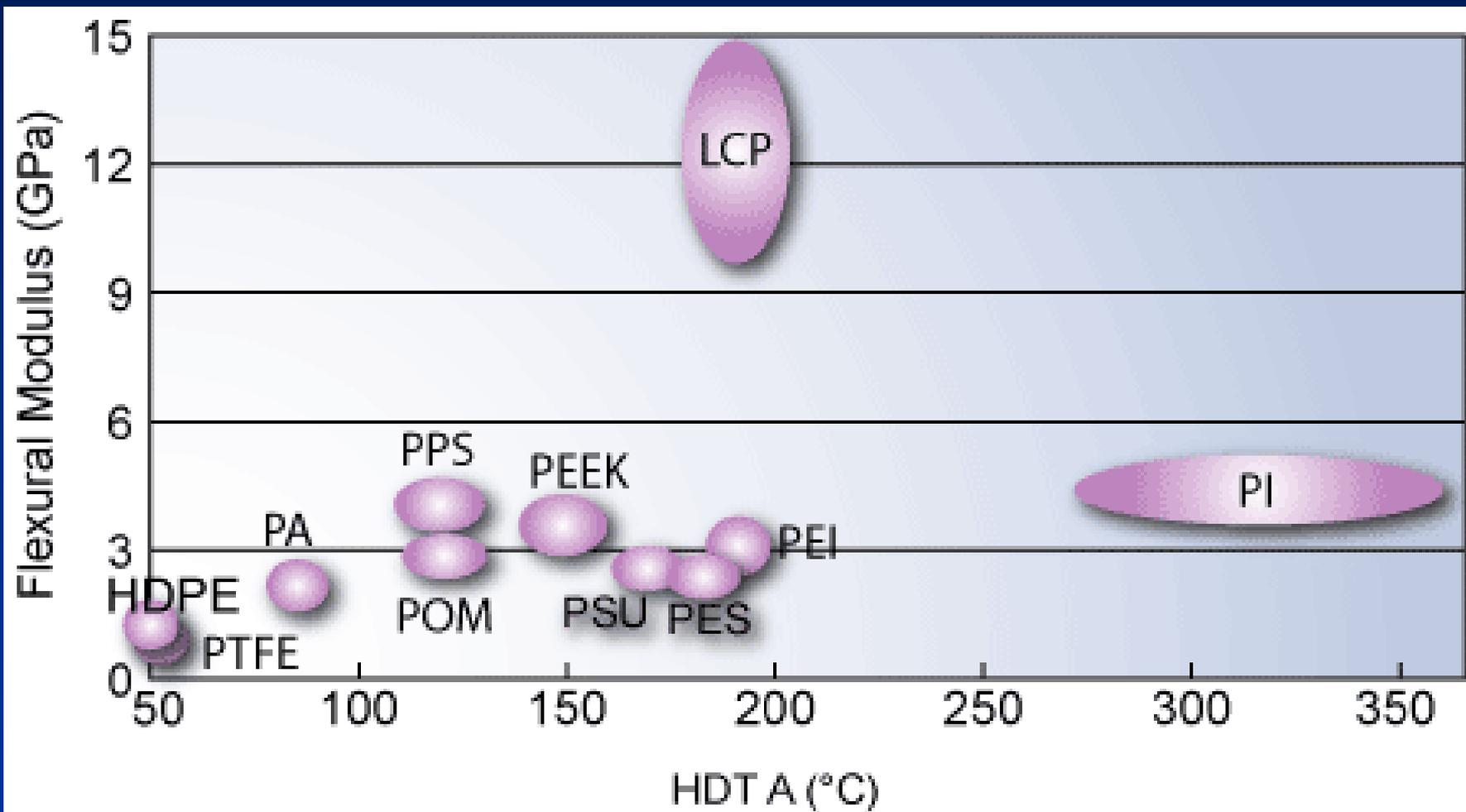
# 特种工程塑料简介（概念、特性）

- 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

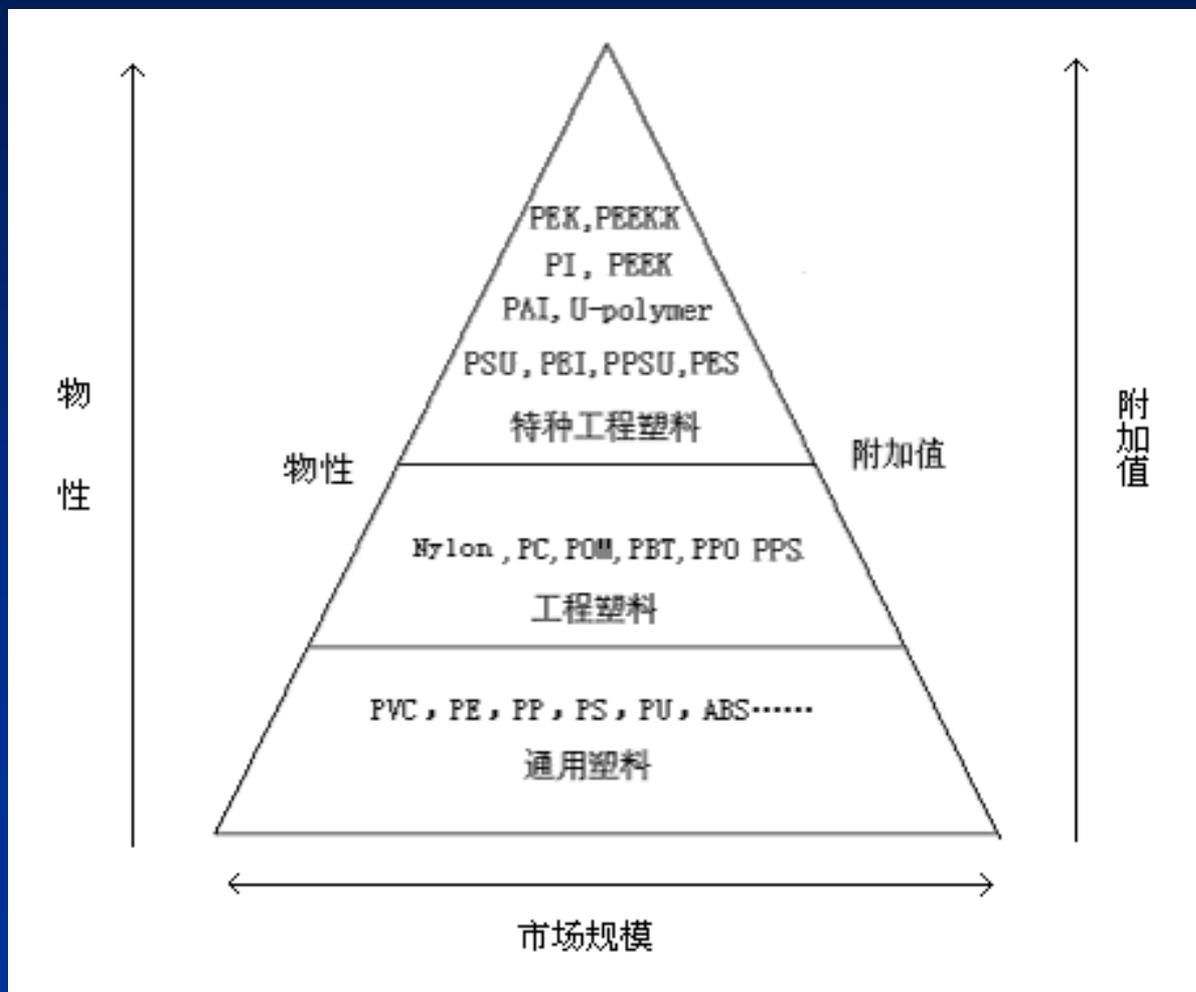
Resistance to UV Radiations			
		PC/ABS	
		PPO	
		PES	
		PET	
		PBT	
		PSU	
	LCP	PC	
	PVDF	PA12	POM
	PEI	PA11	ABS
	PEEK	PA6	PA4,6
PI	PPS	PP	PA6,6
Excellent	Good	Fair	Poor

# 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 PET PPS PBT PSU PC	PA4,6 PPO PA12 PA11 PA6 PA6,6	ABS POM 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)

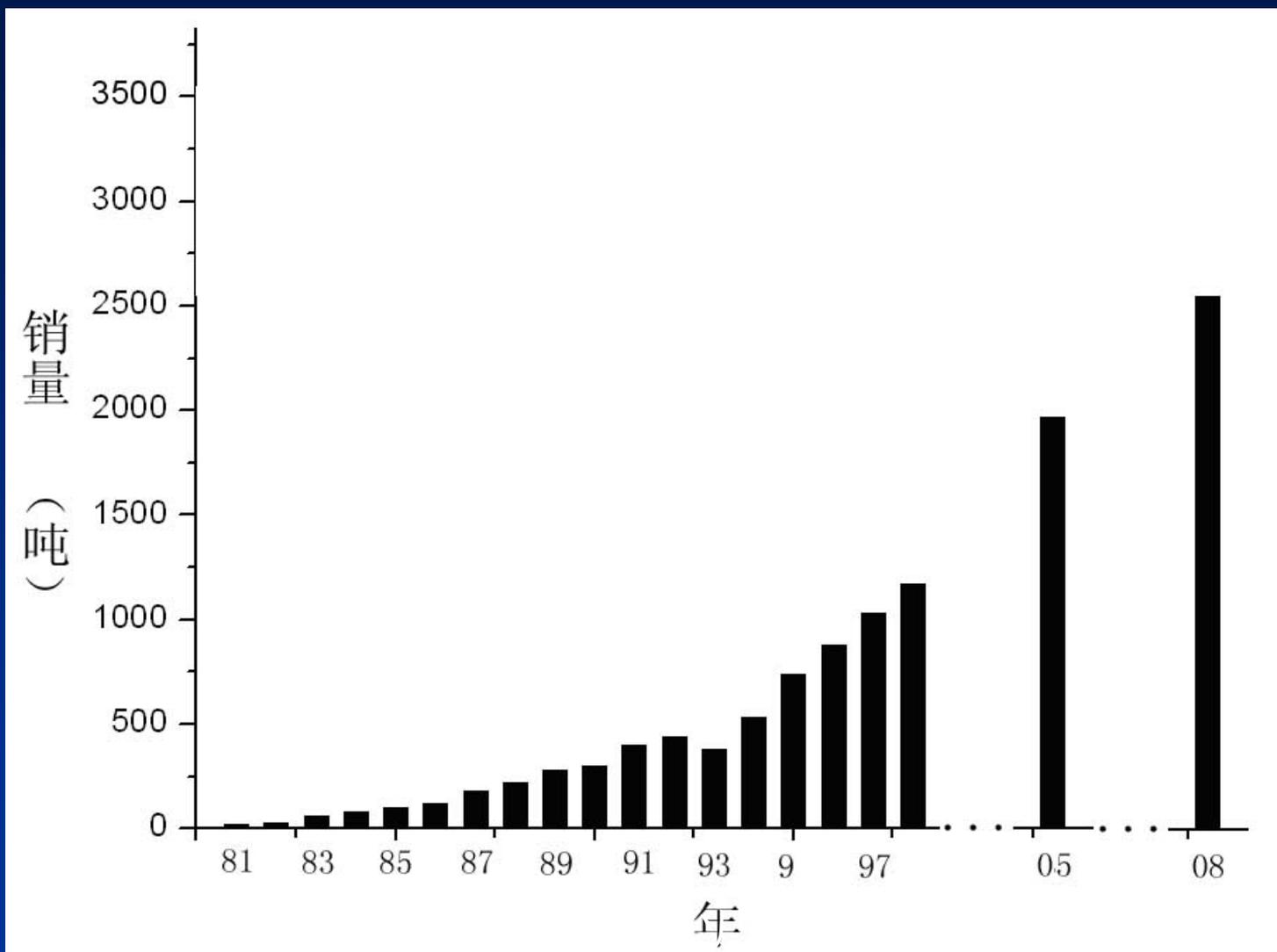
# 特种工程塑料的特性

- **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

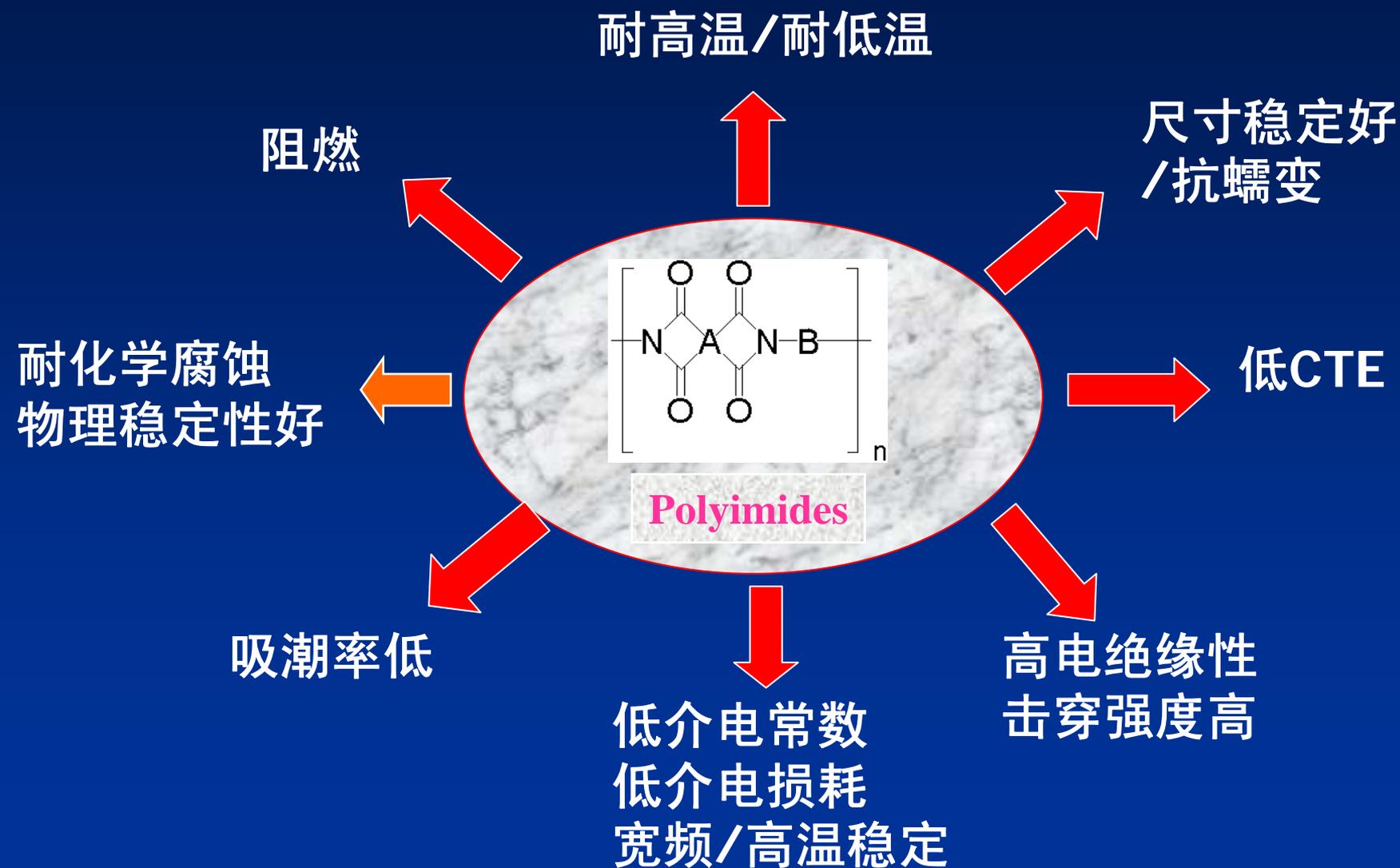


其它品种特种树脂具有类似的趋势

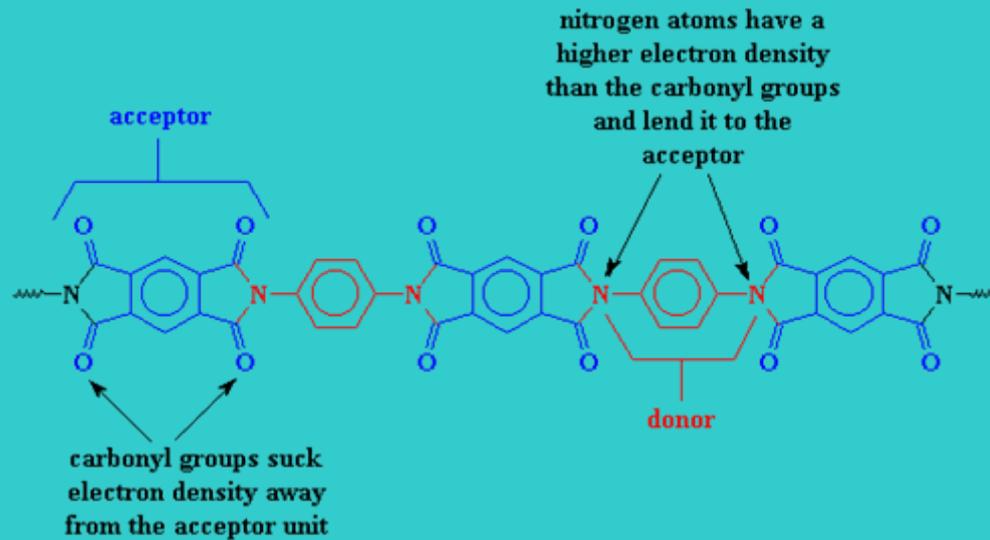
# 主要特种工程塑料品种国际国内年产量估计

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

# 国外聚酰亚胺特种工程塑料的发展

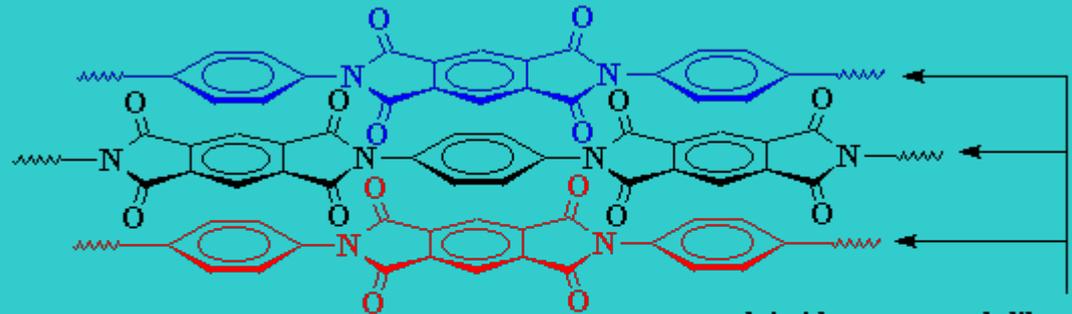


# PI分子内和分子间强相互作用



分子内相互作用

分子间相互作用

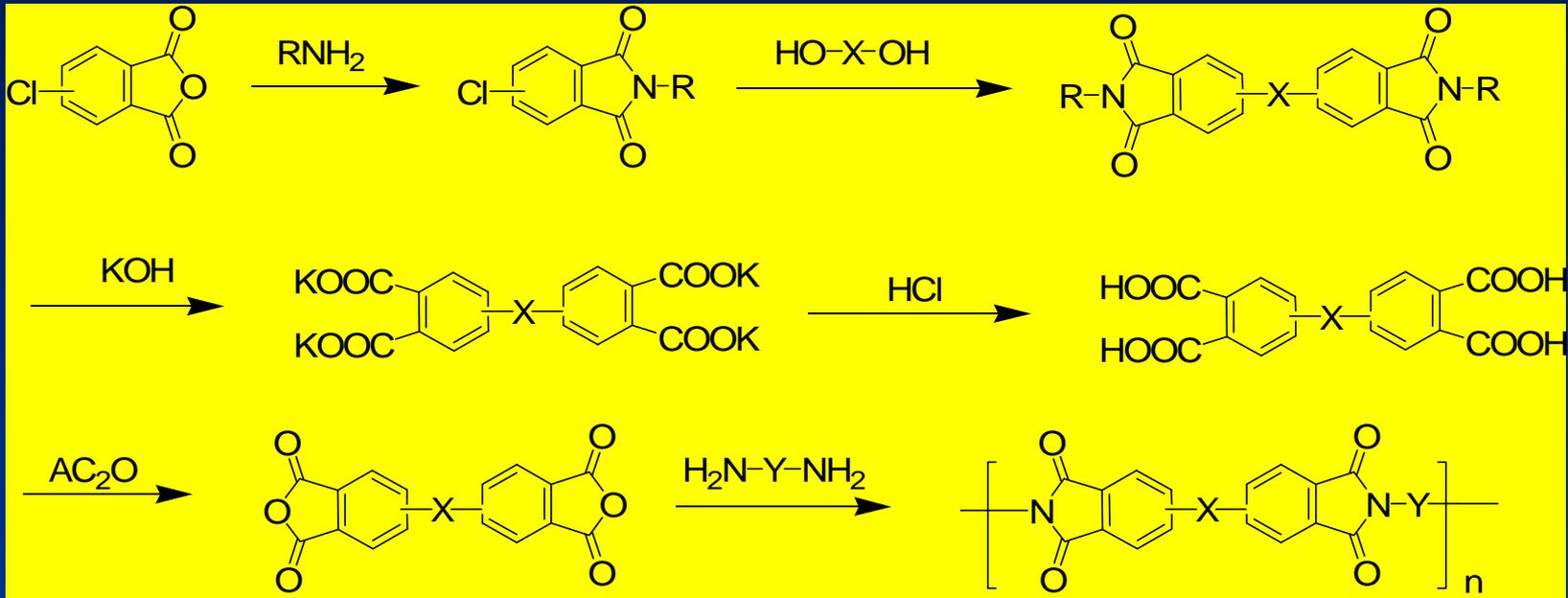


polyimides may stack like this allowing the carbonyls of the acceptor on one chain to interact with the nitrogens of the donor on adjacent chains.

# 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

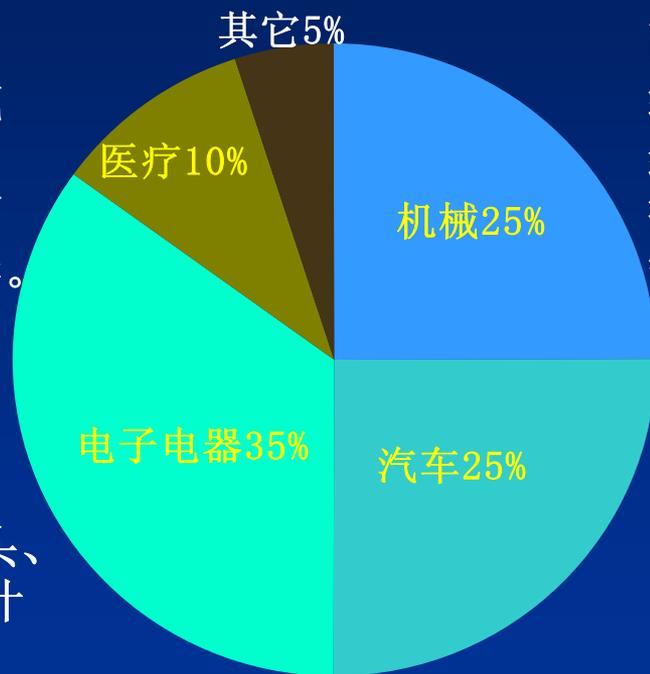
- 通常 $T_g > 250$ 度
- 只能模压成型
- 多用于军工领域
- 产量小

# 热塑性聚酰亚胺（TPI）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：

医疗消毒托盘，微创器械托盘等。主要利用冲击韧性，生物相容性，可高温蒸煮消毒和 $\gamma$ 射线消毒。

通常用在老化插座、插头、印刷电路板（PCB）和计算机硬盘



耐高温自润滑轴承、压缩机叶片和活塞机、密封圈、设备隔热罩、止推垫圈、轴衬、复印机等

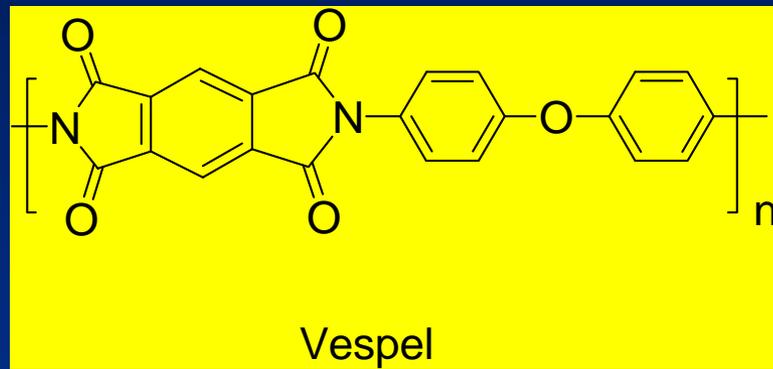
汽车工业中，靠近发动机的环、管、尾气管、刹车片、汽车头灯等

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 (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
- $T_g=385^{\circ}\text{C}$ ； $315^{\circ}\text{C}$ 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

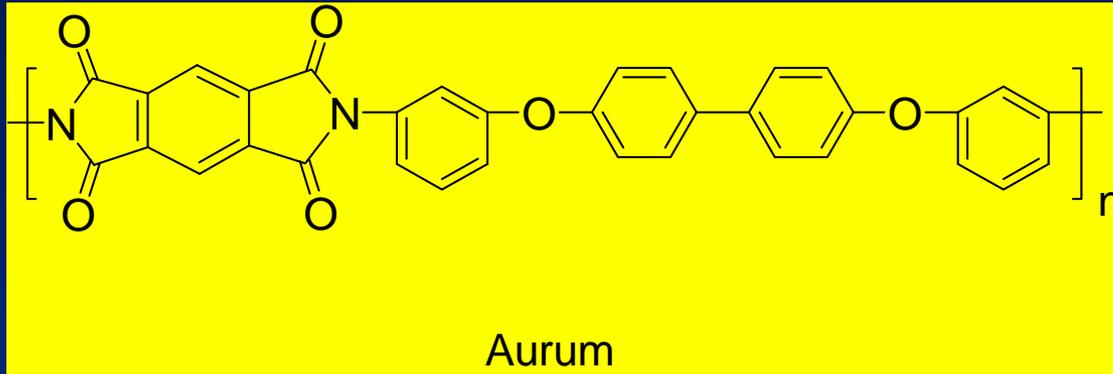
# 国外 TPI 商品



- 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

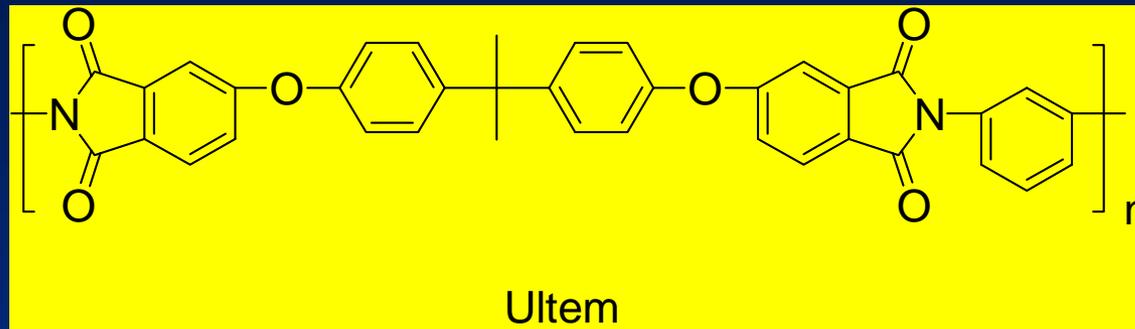
- 可注射成型，但需要二次加工
- 加工效率低、加工成本高

## 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 $230^{\circ}\text{C}$
- 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 $170^{\circ}\text{C}$ 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！

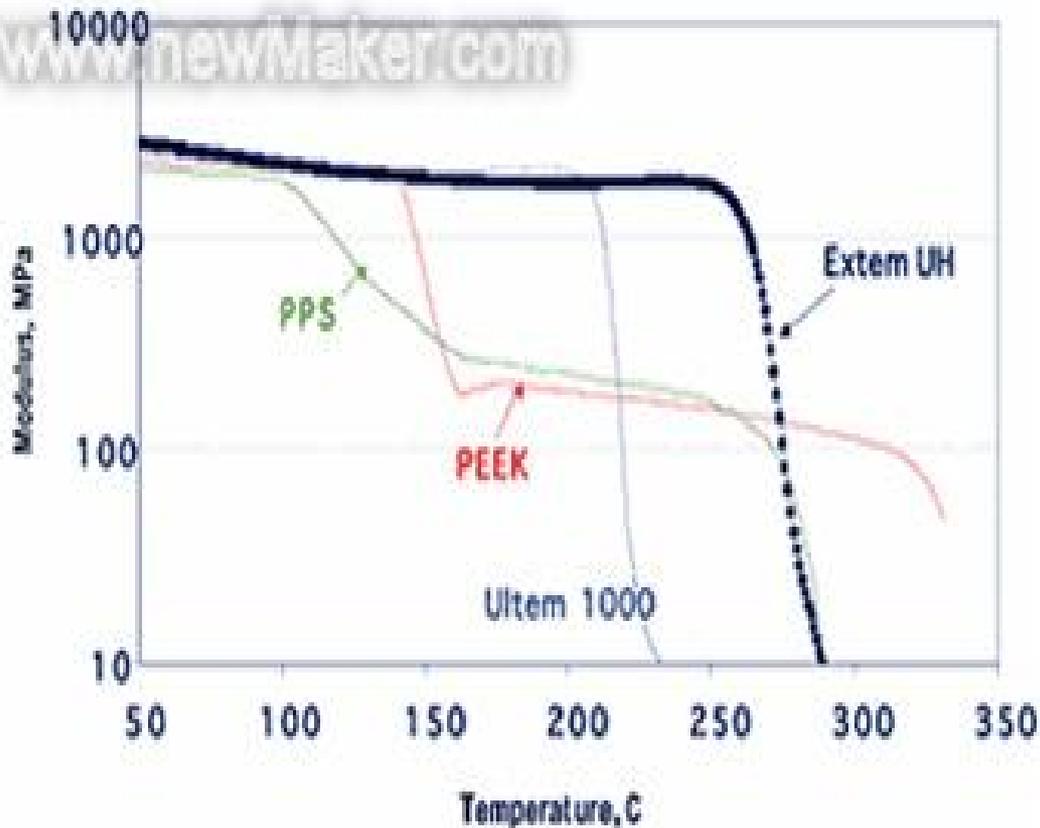
# Ultem™ & Extem™



- 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

# 聚酰亚胺特种工程塑料在电子行业的应用

- 电子设备小型化、轻量化、高性能和高可靠性。
- 电子、电气器件在信息传输与记录中大容量、快速响应且准确无误的要求。
- 减轻电子设备重量，缩小体积以及提高设备的可靠性。



PI塑料年均增长约10%，其中在电子电器占应用领域的35%。

# 聚酰亚胺塑料在电子行业的典型应用及趋势

- **电器工业**：漆包线的包覆材料，耐高温绝缘涂料；
- **电子工业**：继电器外壳、接插件、插座、绝缘线圈、线圈骨架、印刷电路板（PCB）、集成电路底座、接插件、反射镜，光纤连接器等；
- **微电子工业**：IC芯片表面的钝化、应力缓冲内涂层、多层金属互连结构和MCM的层间介电绝缘材料；
- **半导体工业**：晶圆承载器、晶片盘、集成电路芯片载体自粘带（TAB）、高密度磁性记录材料以及各种连接器件等；



- 高导热
- 静电耗散
- 光敏等等

# 聚酰亚胺薄膜在电子行业应用

- **TPI薄膜**主要用于电子条码标签，绝缘磁带、电线电缆护套和柔性电路。
- **聚酰亚胺HF复合薄膜**的主要用于制造H级薄膜导线和航空导线。其中，H级薄膜导线主要用于电气机车和内燃机车的电机中，航空导线主要用于飞机动力线和仪表线的绝缘。可减轻重量缩小体积**30%-50%**。
- **柔性电路板（FPC）**：散热性好，可弯曲、折叠、卷绕，可满足多层设置，基材轻且薄，信息传输与记录容量大，布线密度大、线间距小。

# 国内现状及最新进展

- 就 TPI 的R&D而言，已有40余年积累
  - 上海树脂所（YS系列） .....
  - 长春高琦聚酰亚胺材料有限公司（YHPI系列） .....
  - 南京岳子化工有限公司（YZPI系列） .....
  - 常州尚科特种高分子材料有限公司（SK系列） .....
- 产业化问题亟待解决
  - 生产规模小，质量参差不齐，全部年产量不及国外的1/1000
  - 核心树脂制备技术有待开发
  - 树脂改性加工及设备和市场应用有待加强

# 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？？？

# 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

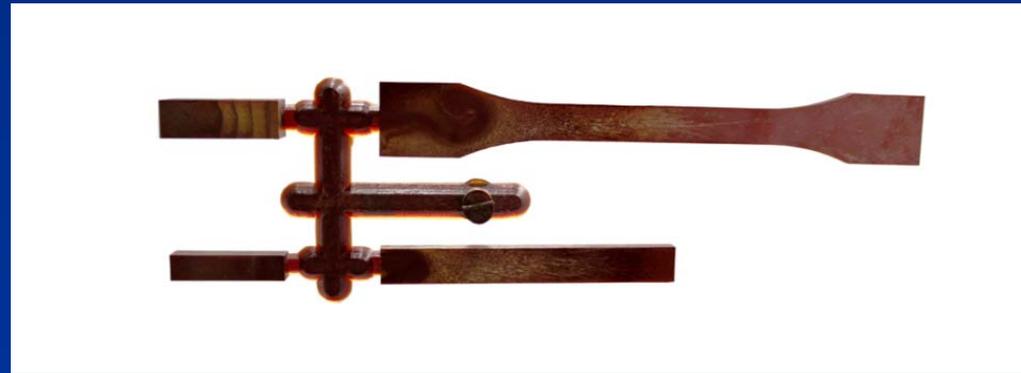


图4 注射样条

# 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