

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.02.019

液晶高分子薄膜的热处理及结晶行为

柯霆¹, 韩瑞², 朱文祥², 姚玉元¹

(1. 浙江理工大学纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室, 杭州 310018; 2. 浙江海利得新材料股份有限公司, 浙江嘉兴 314000)

摘要: 为探究液晶高分子(LCP)薄膜在热处理过程中结晶行为,利用差示扫描量热(DSC)仪对LCP薄膜进行热处理,考察了在不同热处理条件下LCP薄膜熔点和熔融焓的变化,并分析其结晶转变。非等温结晶实验结果表明LCP薄膜熔融后的再结晶快过程难以避免,且形成新晶体的熔融特征与降温速率无关。等温结晶实验结果表明慢过程无法完全抑制快过程,且LCP薄膜经慢过程形成新晶体的温度上限为270℃。不同条件的等温热处理实验结果表明,低温段热处理有利于提高熔融焓,熔程上限以下的高温段热处理则更有利于提高熔点,在240℃等温热处理60 min得到最大熔融焓为3.87 J/g,在290℃等温热处理60 min得到最高熔点为306.8℃。通过分峰定性LCP薄膜在不同热处理温度下的结晶趋势,分析得到慢过程中形成新晶体、原晶体生长(包括熔融-再结晶的晶体)与冷却快过程形成新晶体的最佳温度分别为LCP薄膜的结晶温度、熔程下限温度与熔程上限温度。最终,结合LCP薄膜热处理前后的晶体结构模型,总结LCP薄膜在热处理中的结晶转变,为规模化制备高性能LCP薄膜提供参考。

关键词: 液晶高分子薄膜;差示扫描量热;等温热处理;多重熔融行为;结晶行为

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)02-0123-07

Heat treatment and crystallization behavior of liquid crystal polymer films

KE Ting¹, HAN Rui², ZHU Wenxiang², YAO Yuyuan¹

(1. National Engineering Laboratory for Textile Fiber Materials & Processing Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. Zhejiang Hailide New Materials Co., Ltd., Jiaxing 314000, China)

Abstract : In order to investigate the crystalline behavior of liquid crystal polymer (LCP) films during heat treatment, LCP films were heat-treated using differential scanning calorimetry (DSC), and the changes in melting point and enthalpy were investigated under different heat treatment conditions, and the crystalline transition was analyzed. The results of the non-isothermal crystallization experiments show that the recrystallization fast-processes after the melting of LCP films is difficult to avoid, and that the melting characteristics of new crystals are independent of the cooling rate. The results of isothermal crystallization experiments show that the slow-processes cannot completely inhibit the fast-processes, and the upper temperature limit for the formation of new crystals in LCP films by the slow-processes is 270 °C. The results of isothermal heat treatment experiments under different conditions show that heat treatment in the low-temperature section is favorable to increase the melting enthalpy, while heat treatment in the high-temperature section below the upper limit of the melting range is more favorable to increase the melting point. The maximum melting enthalpy is obtained as 3.87 J/g by isothermal heat treatment at 240 °C for 60 min, and the maximum melting point is obtained as 306.8 °C by isothermal heat treatment at 290 °C for 60 min. The crystallization tendency of LCP films at different heat-treatment temperatures was obtained by split-peak-treatment. The optimal temperatures for the formation of new crystals and the growth of original crystals (including melt-recrystallization) in the slow-processes, and the formation of new crystals in the fast-processes were obtained to be the crystallization temperature, the lower limit of the melting range, and the upper limit of the melting range for the LCP films, respectively by analyzing. Ultimately, combining with the crystal structure model of LCP films before and after heat treatment, the crystallization transformation of LCP films during heat treatment was summarized. It can provide reference for large-scale preparation of high performance LCP films.

Keywords : liquid crystal polymer film ; differential scanning calorimetry ; isothermal heat treatment ; multiple melting behavior ; crystalline behavior

基金项目: 浙江省“尖兵”“领雁”研发攻关计划项目(2022C01197, 2023C01203)

通信作者: 姚玉元, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为功能化、差别化纤维

收稿日期: 2023-10-18

引用格式: 柯霆, 韩瑞, 朱文祥, 等. 液晶高分子薄膜的热处理及结晶行为[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(2): 123-129.

KE Ting, HAN Rui, ZHU Wenxiang, et al. Heat treatment and crystallization behavior of liquid crystal polymer films[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(2): 123-129.

近年来,5G通信得到了极大的关注。2019年6月6日,工信部发放5G商用牌照,标志着我国正式迈入第五代移动通讯时代。5G网络的频段分为两个范围:FR1(410~7125 MHz)和FR2(24.25~71.0 GHz),高频的通信技术可以满足无人驾驶、即时全息通信、移动云计算、远程医疗等多个领域的需求。然而,传统材料无法满足高频信号传输的要求。为了制造高性能商用高频天线,具有较低介电常数和损耗角正切、低吸湿性、尺寸稳定性、高频和温度稳定性的基板是必不可少的。因此,开发合适的基板材料至关重要。

目前,各种聚合物,包括聚四氟乙烯(PTFE)、改性聚酰亚胺(MPI)、改性聚苯醚(MPPE)、环烯烃共聚物(COC)和液晶聚合物(LCP)^[1],已被用于天线设计。其中,LCP是一种具有高熔点、超低吸湿性(0.04%)、低介电性能(介电常数3.3,28 GHz;介电损耗角正切0.002,28 GHz)和低热膨胀系数($15 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)的芳香族聚酯^[2],制备的薄膜的综合性能优异,被认为是5G高频天线的理性基板材料^[3]。

LCP薄膜的制备方法主要有溶液涂布法、双向拉伸法、熔融流延法及吹塑成膜法。其中,吹塑成膜法因具有设备投资较低和工艺控制难度相对简单的特点受到了最广泛的应用,也是目前最成熟的LCP薄膜生产技术^[4]。然而,吹塑成膜法制备的LCP薄膜也存在一些固有缺陷,如耐磨性差、韧性差、尺寸稳定性不佳等,无法直接作为高频天线基材。

对此,有相关专利报道,对LCP薄膜进一步进行热处理可以改善上述缺点,如:大幡裕之等^[5]通过熔融后的快速升降温提高LCP薄膜的耐热性;中岛崇裕等^[6]通过熔点以上温度热处理得到了具有良好层间结合力的LCP薄膜;Jester等^[7]通过热处理改善LCP薄膜的耐磨性和韧性;小野寺稔等^[8-9]通过熔点以下温度热处理得到了具有良好尺寸稳定性的LCP薄膜。但是,国内外文献对于LCP薄膜热处理的系统研究鲜有报道。因此,笔者通过差示扫描量热(DSC)对LCP薄膜进行热处理,分析其结晶行为,为规模化制备高性能LCP薄膜提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

LCP薄膜:通过吹塑成膜法自制,原料为II型LCP树脂。

1.2 主要仪器及设备

DSC仪:DSC 250,美国TA Instruments公司。

1.3 测试与表征

称取5~10 mg样品装入铝制坩埚,置于DSC样品台上,在干燥氮气下进行以下实验和测试,为避免热历史影响,所有样品均只使用一次。

LCP薄膜DSC测试:升温至330 °C,保温2 min,然后降至室温,再升温到330 °C,升降温速率皆为20 °C/min,记录DSC曲线和数据。

非等温结晶性能测试:以20 °C/min的升温速率升至330 °C,保温2 min,消除热历史,然后分别以5, 10, 15, 20, 25 °C/min的降温速率降至室温,再升温到330 °C,记录降温曲线和第二次升温曲线。

等温结晶性能测试:以25 °C/min升温至330 °C,保温2 min,消除热历史,然后降至特定温度热处理20 min,再降至室温,降温速率为25 °C/min,最后以20 °C/min升到330 °C,记录热处理后的降温曲线和第二次升温曲线。

LCP薄膜的热处理实验及结晶行为测试:以25 °C/min升至一定温度进行热处理,然后以25 °C/min降至室温,再以20 °C/min升温到330 °C,记录热处理后的降温曲线和第二次升温曲线。

2 结果与讨论

2.1 LCP薄膜的DSC测试结果

图1为自制LCP薄膜的DSC曲线。由图1第一次升温曲线可知,自制LCP薄膜的熔点(T_m)为280.3 °C,对应熔融焓值为0.39 J/g。利用第一次升温消除LCP薄膜的热历史,在第一次降温曲线中,LCP薄膜的结晶温度(T_c)出现在237.3 °C,结晶峰尖又窄,说明具有良好的结晶性;在第二次升温曲线中,熔点(T_m^0)出现在279.7 °C,对应的熔融焓值为0.55 J/g,未观察到明显的玻璃化转变和冷结晶,符合II型液晶树脂的典型特征。对比第二次升温曲线,第一次升温曲线中的熔程更宽,这是成膜过程

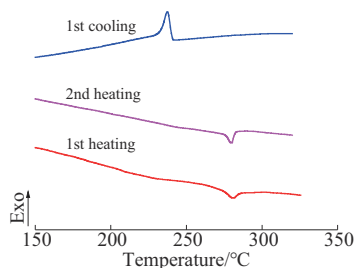


图1 自制LCP薄膜的DSC曲线

Fig. 1 DSC curves of homemade LCP film

中热历史叠加的结果。

2.2 LCP薄膜的结晶性能

目前普遍认为液晶的结晶过程包含两个转变过程^[10-11]:一种是快过程,一般发生在熔体的快速冷却过程;另一种是慢过程,接近传统高分子的结晶,通常发生在后处理过程,具有温度与时间依赖性。通过消除热历史探究LCP薄膜的结晶性能,为LCP薄膜的热处理及结晶行为分析提供基础。

2.2.1 非等温结晶性能

通过LCP薄膜的非等温结晶性能研究其快过程,结晶转变,在消除热历史的情况下对LCP薄膜进行不同降温速率的测试,结果如图2所示。

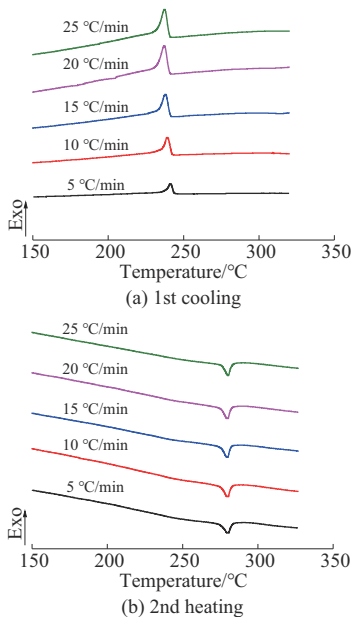


图2 消除热历史的LCP薄膜在不同降温速率下的DSC曲线
Fig. 2 DSC curves of LCP films with thermal history eliminated at different cooling rates

由图2a可以看到,第一次降温曲线上始终存在结晶峰,当降温速率为25 °C/min时,结晶峰出现在236.3 °C,随着降温速率的降低,结晶峰向高温方向偏移,且半峰宽变小。这是因为,降温越慢,快过程中分子链排列进入晶格越容易,所需的结晶温度区间也越小,若分子链运动速度比降温速度慢,则会缺少能量克服成核位垒,也就需要更高的过冷度。这可能与DSC“热信号”的滞后效应相关^[12]。因此,通过改变降温速率可以在一定程度上改变结晶峰的位置,但不能抑制快过程结晶转变的发生。从图2b可以看到,降温速率的变化对非等温结晶后升温曲线中熔融峰的位置与大小都没有明显影响,这是因为快过程发生在分子链排列相对有序的区域^[13],

且液晶高分子的链结构也决定了即使将其淬冷也很难获得真正的非晶样品。由此可见,LCP薄膜熔融后的快过程难以避免,且形成新晶体的熔融特征与冷却条件无关。

2.2.2 等温结晶性能

为了探究LCP薄膜的等温结晶性能,对消除热历史的LCP薄膜进行不同条件热处理,结果如图3所示。

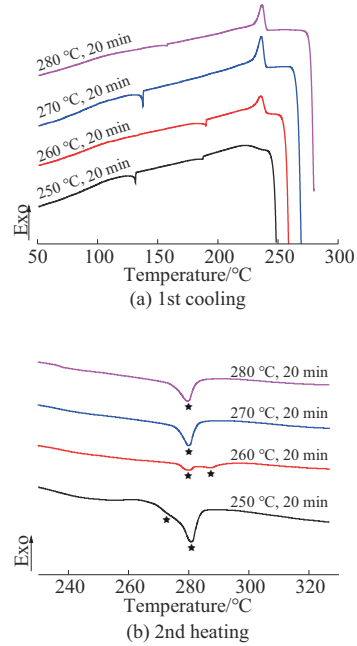


图3 消除热历史的LCP薄膜经不同温度等温热处理20 min的DSC曲线

Fig. 3 DSC curves of LCP films with thermal history eliminated after 20 min isothermal heat treatment at different temperatures

由图3可以看到,降温曲线中始终存在结晶峰,说明慢过程不能完全抑制快过程的发生,这是因为快过程发生区域的分子链仅需微小的调整就能排入晶格,因此升温曲线上也始终存在280 °C的熔融峰。在图3b中还发现,消除热历史后LCP薄膜在250 °C热处理20 min的DSC升温曲线出现双峰合一的现象,在260 °C热处理20 min后出现明显的双峰,微弱的高温熔融峰出现在287.8 °C。这是因为消除热历史后LCP薄膜在250 °C与260 °C下具有一定的慢过程结晶转变能力,双峰的不连续性说明等温的慢过程与冷却的快过程是两个独立的结晶转变过程^[14]。而在270 °C与280 °C热处理20 min后只存在280 °C的熔融峰,说明270 °C开始不再存在稳定的晶核,即消除热历史后的LCP薄膜经慢过程形成新晶体的温度上限为270 °C。

表1为消除热历史的LCP薄膜在不同等温热处理下的熔融焓。可以看到,250℃热处理后的熔融焓远大于热处理前LCP薄膜的熔融焓,说明250℃下的LCP薄膜具有较强的慢过程结晶转变能力。然而,260℃热处理后的熔融焓只有0.35 J/g,结合微弱的结晶峰,可以解释为该温度下慢过程形成的晶体在一定程度上阻碍了热处理后冷却快过程的发生。

表1 消除热历史的LCP薄膜经等温热处理的熔融焓

Tab. 1 Melting enthalpy (ΔH) of LCP films with thermal history eliminated after isothermal heat treatment

Item	Heat treatment temperature/°C			
	250	260	270	280
$\Delta H/(J \cdot g^{-1})$	1.47	0.35	0.66	0.63

2.3 LCP薄膜等温热处理结果及其结晶行为分析

实际上,笔者通过相关专利了解到,LCP薄膜的热处理大多是等温过程。因此,研究LCP薄膜的等温热处理及其结晶行为具有重要意义。由2.2.2可知,慢过程形成新晶体的温度上限为270℃。因此,以下热处理实验结果以270℃为界分为两个温段分别加以叙述。

2.3.1 低温段的等温热处理

图4为低温段LCP薄膜经不同等温热处理的DSC曲线。整体来看,热处理后LCP膜的DSC曲线出现两个熔融峰,即具有多重熔融行为。其中经慢过程形成的新熔融峰的峰值温度较低,说明形成的晶体结构不完善。随着热处理温度或时间的增加,低温熔融峰向高温方向移动,表明LCP薄膜中的分子链在慢过程中不断排入晶格,形成更完善的晶体。而高温熔融峰始终处于280℃附近,不随低温热处理温度或时间变化,这是因为低温段内,成膜后冷却快过程中形成的结晶微区附近的分子链运动受限,难以继续结晶。如图4c和图4d所示,由于低温熔融峰持续向高温方向移动,而高温熔融峰的峰温基本不变,双峰逐渐演变为单峰。可以看到,在260℃热处理60 min后,LCP薄膜DSC升温曲线上的双峰完全演变为单峰。这是因为等温热处理时慢过程形成的新晶体持续完善所致,说明低温熔融峰依赖于等温热处理的条件。

表2为低温段LCP薄膜经不同等温热处理的熔融焓。由表2可以看出,低温段等温热处理后LCP薄膜的熔融焓皆大于热处理前LCP薄膜的熔融焓,说明低温段的热处理有利于得到高熔融焓。在相

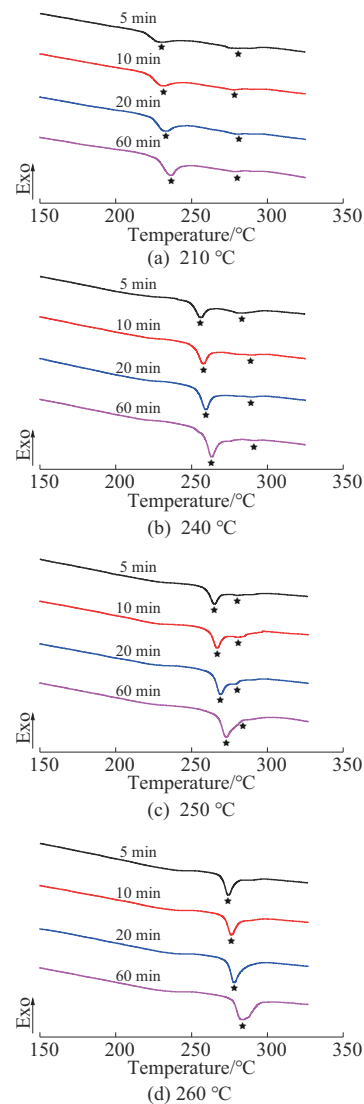


图4 低温段LCP薄膜在不同温度和时间下等温热处理的DSC曲线

Fig. 4 DSC curves of LCP films subjected to different isothermal thermal treatments in low-temperature section at different temperatures and times

表2 低温段LCP薄膜经不同等温热处理的熔融焓

Tab. 2 Melting enthalpy of LCP films after different isothermal heat treatments in low-temperature section

Heat treatment temperature/°C	Heat treatment time/min				J/g
	5	10	20	60	
210	1.30	1.49	1.70	2.03	
240	2.71	2.96	3.39	3.87	
250	2.47	2.71	2.98	3.43	
260	2.01	2.14	2.39	2.60	

同热处理时间内,随着热处理温度的提高,LCP薄膜的熔融焓呈先增后减趋势,240℃等温60 min时熔融焓达到最大值3.87 J/g,较热处理前的0.39 J/g提高了3.48 J/g。这主要是因为,240℃更接近热处

理前LCP薄膜的结晶温度,更有利于慢过程中的新晶体均相成核与生长。随着热处理时间的延长,LCP薄膜的熔融焓逐渐增大。这是因为LCP薄膜在等温慢过程中不断结晶、完善,形成更多、更稳定的晶体。

2.3.2 高温段的等温热处理

图5为高温段LCP薄膜经不同等温热处理的DSC曲线。整体来看,在高温段,热处理温度未超出LCP薄膜熔程时,随着热处理温度的提高,熔融

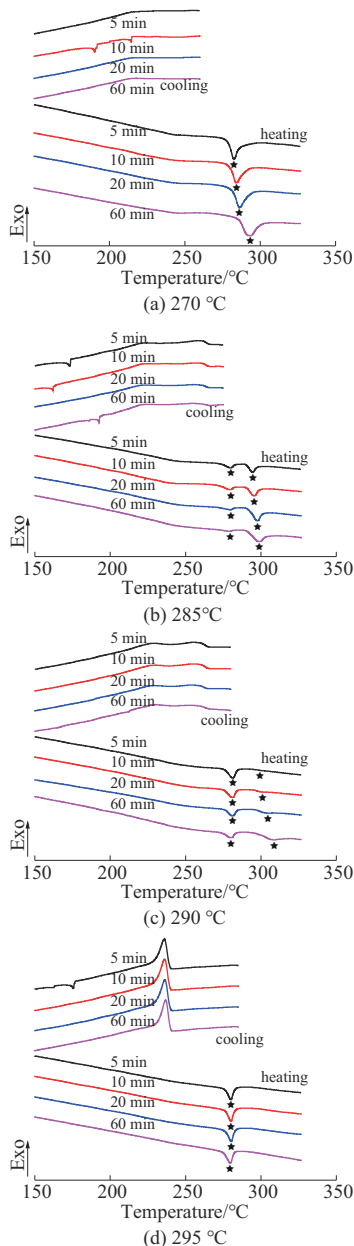


图5 高温段LCP薄膜在不同温度和时间下等温热处理的DSC曲线
Fig. 5 DSC curves of LCP films subjected to different isothermal thermal treatments in the high-temperature section at different temperatures and times

峰向高温移动,290 °C热处理60 min时峰值温度达到306.8 °C,较热处理前提高了26.5 °C,当热处理温度达到295 °C时,高温熔融峰完全消失。在图5a中可以看到,经270 °C等温热处理后LCP薄膜的熔点高于280 °C。这可能是因为热处理温度较高,分子链有一定的运动能力,以LCP薄膜的晶体微区为晶核形成耐热性更佳的晶体。如图5b和图5c所示,当热处理温度处于LCP薄膜熔程内时,280 °C附近出现新的熔融峰,随着热处理温度的增加变得明显,但峰位置几乎不随热处理温度与时间变化。这可以认为是LCP薄膜的原晶体中耐热性较差的部分在较高温度下发生熔融,但分子链保持一定有序,在热处理后的冷却过程中固化形成新的晶体,降温曲线中微弱的结晶峰可以证明这一点,也说明等温热处理过程中的快过程与慢过程是两个独立的结晶转变过程;同时,高于280 °C的熔融峰则是因为未熔融的晶体作为晶核在等温过程中形成耐热性更佳的晶体,可视为熔融-再结晶的过程。如图5d所示,295 °C高于LCP薄膜熔程,原晶体完全熔融,由于热处理温度过高难以形成稳定的晶核,从而阻碍结晶的发生,因此仅存在热处理后冷却的快过程,使得LCP薄膜熔点回到280 °C。

表3为高温段LCP薄膜经不同等温热处理的熔融焓。由表3可以看出,在高温段,随着热处理时间的延长,LCP薄膜的熔融焓逐渐增大;但在相同热处理时间内,随着热处理温度的提高,LCP薄膜的熔融焓呈减小趋势,主要是因为热处理温度越高,熔融的原晶体越多,所剩的晶核越少,最终形成的晶体也越少。对比2.2.2中消除热历史后在270 °C与280 °C热处理20 min的低焓值,表明LCP薄膜中未熔融晶体在慢过程中起到晶核的作用。经295 °C热处理后LCP薄膜的熔融焓值大于热处理前LCP薄膜去除热历史后的焓值,这是因为在熔点以上等温处理有助于LCP薄膜分子链调整、松弛、滑动,进而提高了分子链排列的有序度,液晶结构也更趋于

表3 高温段LCP薄膜经不同等温热处理的熔融焓

Tab. 3 Melting enthalpy of LCP films after different isothermal heat treatments in high-temperature section

Heat treatment temperature/°C	Heat treatment time/min				J/g
	5	10	20	60	
270	1.60	1.73	1.80	2.00	
285	0.60	0.74	0.75	0.90	
290	0.55	0.56	0.55	0.69	
295	0.66	0.66	0.66	0.66	

完善。

综上所述,可以认为低温段热处理有利于获得更高的熔融焓,而熔程上限以下的高温段热处理则有利于得到更高的熔点。

2.3.3 LCP薄膜在热处理过程中的结晶行为

从2.3.2可知,LCP薄膜在高温段的结晶转变过程受熔程影响较大,而LCP薄膜的熔程因成膜加工的稳定性并不完全相同。因此,分析LCP薄膜在热处理过程中的结晶行为尤为重要。

LCP薄膜在热处理后的DSC升温曲线上的熔融峰在一定程度上体现了不同完善程度的晶体组

成,以熔融焓代表不同比例的晶体,对其进行分峰处理^[15]以定性晶体来源,将等温热处理后熔融峰的分峰结果进行整理汇总,所得结果如图6a至图6d所示。由图6a至图6d可以看出,随着热处理温度提高,慢过程中形成的新晶体与生长的原晶体熔融焓皆呈先增后减趋势,当热处理温度达到280℃后,热处理后的冷却中出现快过程形成的新晶体。最终得到等温慢过程对应晶体的熔点与熔融焓如图6e和图6f所示。由图6e和图6f可以看出,相关结果符合上述低温段热处理有利于提高熔融焓、高温段热处理更有利于提高熔点的规律。

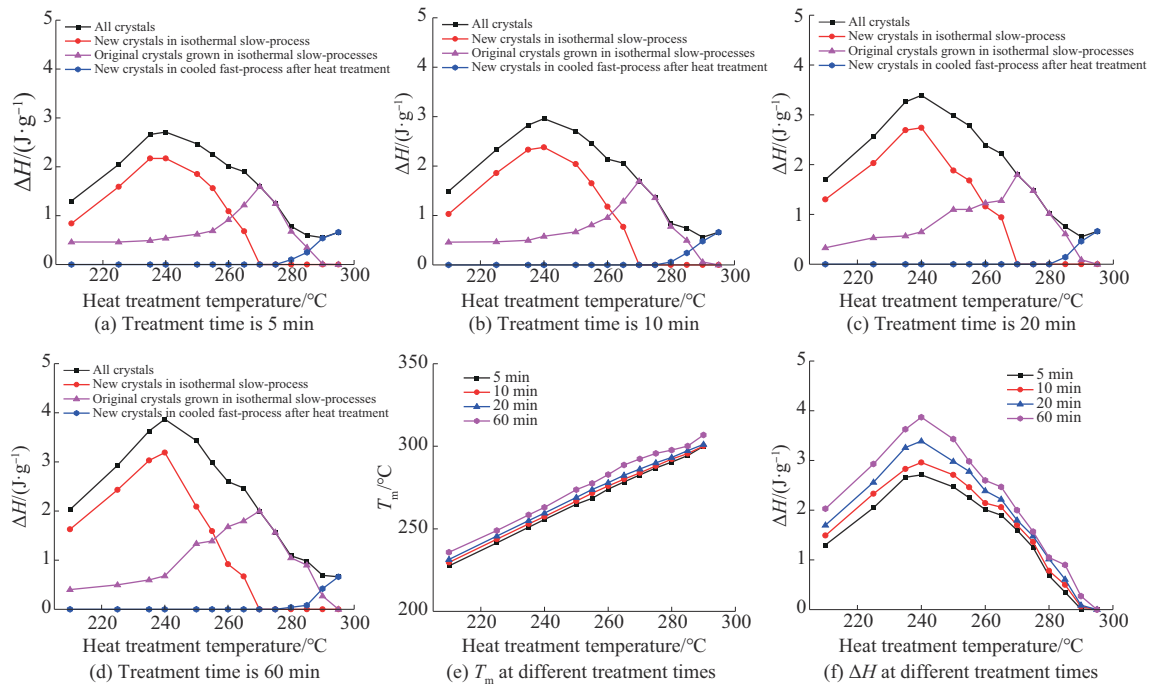


图6 不同热处理条件下LCP薄膜的分峰结果以及等温慢过程对应晶体的熔点(T_m)与熔融焓(ΔH)

Fig. 6 Peak splitting results of LCP films at different heat treatment conditions and melting point (T_m) and melting enthalpy (ΔH) of the corresponding crystals of isothermal slow-processes

基于上述发现,得到如图7所示不同热处理温度下LCP薄膜结晶转变趋势,分析得到最有利于慢过程中形成新晶体与原晶体生长的温度分别为热处理前LCP薄膜的结晶温度与熔程下限,而热处理后冷却快过程形成新晶体的最佳温度则应高于热处理前LCP薄膜熔程。这可以为LCP薄膜热处理过程中的结晶调控提供参考。

图8给出了LCP薄膜等温热处理前后各阶段晶体结构模型,表示LCP薄膜在热处理中的结晶转变。图8a显示了热处理前LCP薄膜的分子链排列,蓝色直线框代表其中被固定下来的局部有序区域,由于从向列相熔体状态快速降温,晶体的有序度相

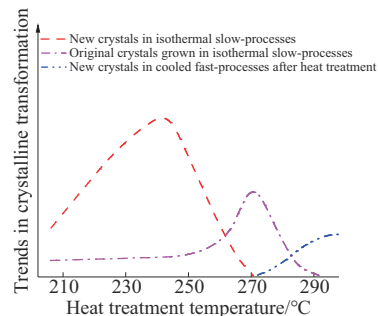


图7 不同热处理温度下LCP薄膜结晶转变趋势

Fig. 7 Crystallization transition trend of LCP films at different heat treatment temperatures

对较高,如同“交联点”一般限制了附近分子链的运动,很难进一步生长^[16]。图8b表示等温热处理中低

温段的慢过程,在已有晶体之外形成较不完善的晶体^[17](红色划线框),这个过程依赖于等温条件。图8c则代表高温段发生的结晶转变,未熔融的晶体作为晶核在慢过程中生长为更完善的晶体,在较高温度熔融(紫色点划线框);熔融的晶体仍存在较高的分子链有序度,在随后的冷却中被固化为晶体(快过程,绿色直线框),如图8d所示。

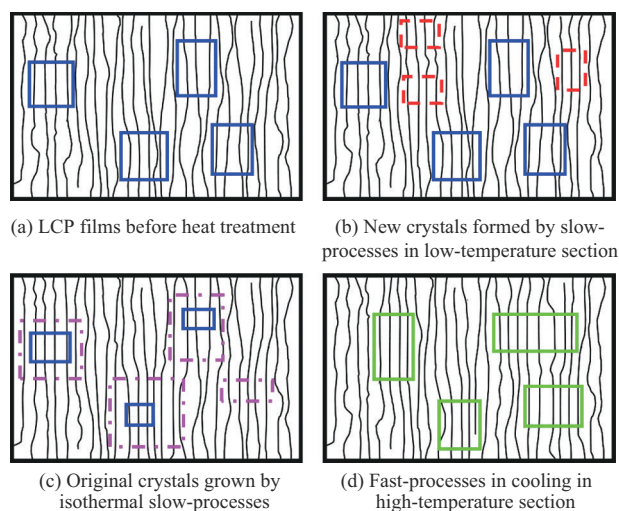


图8 LCP薄膜等温热处理前后的晶体结构模型

Fig. 8 Crystal structure modeling of LCP films before and after isothermal thermal treatment

3 结论

通过DSC对LCP薄膜进行热处理,分析其结晶行为,得到以下结论。

(1) LCP薄膜熔融后的快过程难以避免,且形成新晶体的熔融特征与冷却条件无关;消除热历史后的LCP薄膜经慢过程形成新晶体的温度上限为270℃。

(2) 低温段热处理有利于获得高熔融焓的LCP薄膜,240℃等温60min时熔融焓达到3.87J/g,较热处理前提高了3.48J/g;在熔程上限温度以下的高温段热处理则有利于得到高熔点LCP薄膜,290℃等温60min时熔点达到306.8℃,较热处理前提高了26.5℃。

(3) LCP薄膜热处理后的多重熔融行为表明存在多种晶体组成,分别为慢过程形成的新晶体、慢过程中原晶体生长(包括熔融-再结晶的晶体)与冷却快过程形成的新晶体,通过分峰处理得到LCP薄膜在不同热处理温度下的结晶趋势,分析得到3种晶体的最佳热处理温度分别为LCP薄膜的结晶温度、熔程下限温度与熔程上限温度,并结合LCP薄

膜等温热处理前后的晶体结构模型总结了其在热处理中的结晶转变,为规模化制备高性能LCP薄膜提供参考。

参考文献

- [1] RUSHI V, AMIN R, SWAPAN B, et al. Liquid crystal polymer (LCP): The ultimate solution for low-cost RF flexible electronics and antennas[C]//2007 IEEE Antennas and Propagation Society International Symposium. Honolulu, HI:IEEE,2007:1 729-1 732.
- [2] JI Y, BAI Y, LIU X, et al. Progress of liquid crystal polyester (LCP) for 5G application[J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research,2020,3(4):160-174.
- [3] 李岩,崔继荣. 5G通信用化工新材料国内外市场现状及未来发展重点分析[J]. 化学工业,2020,38(2):29-33.
LI Yan, CUI Jirong. Domestic and international market status and future development focus analysis of new chemical materials in 5G communication[J]. Chemical Industry,2020,38(2):29-33.
- [4] 唐荣芝,罗春明,唐安斌,等. 液晶聚合物薄膜加工及应用进展[J]. 印制电路信息,2021,29(3):13-17.
TANG Rongzhi, LUO Chunming, TANG Anbin, et al. The progress of manufacturing and application for liquid crystal polymer film[J]. Printed Circuit Information,2021,29(3):13-17.
- [5] 大幅裕之,牧野成道. 液晶聚合物膜及其制造方法: CN115087692A[P]. 2022-09-20.
OHATA H, SONDO M. Liquid crystal polymer film and its manufacturing method:CN115087692A[P]. 2022-09-20.
- [6] 中岛崇裕,高桥健,小野寺稔. 覆金属层压板的制造方法及用该制造方法制造的覆金属层压板: CN10750979B[P]. 2020-03-06.
TAKAHIRO N, KEN T, ONOJI M. Method of manufacturing a metal-clad laminate and a metal-clad laminate manufactured by the manufacturing method:CN10750979B[P]. 2020-03-06.
- [7] JESTER R D, PONOYER J A, ROTH D D, et al. Process of treating liquid crystal polymer film: US005529740[P]. 1996-06-25.
- [8] 小野寺稔,吉川淳夫. 覆金属箔层叠体及其制造方法: CN101056758B[P]. 2012-07-04.
ONOJI M, YOSHIKAWA A. Metal-coated foil laminate and method of manufacturing the same: CN101056758B[P]. 2012-07-04.
- [9] 小野寺稔,砂本辰也. 热塑性液晶聚合物薄膜的制造方法: CN100343313C[P]. 2007-10-17.
ONOJI M, SANDERSON T. Method of manufacturing thermoplastic liquid crystal polymer films: CN100343313C[P]. 2007-10-17.
- [10] 潘欣蔚. 热致液晶高分子的组成及合成工艺研究[D]. 上海:复旦大学,2007.
PAN Xinwei. Research on the composition and synthesis process of thermotropic liquid crystal polymers[D]. Shanghai: Fudan University,2007.

(下转第135页)