

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C08G 73/10

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00128254.9

[43]公开日 2001年8月1日

[11]公开号 CN 1306024A

[22]申请日 2000.12.14 [21]申请号 00128254.9  
[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159号  
[72]发明人 王震 丁孟贤

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所  
代理人 曹桂珍

权利要求书1页 说明书4页 附图页数0页

[54]发明名称 聚酰亚胺基体树脂溶液的制备方法

[57]摘要

本发明提供一种聚酰亚胺基体树脂溶液的制备方法,该方法将联苯四酸二甲酯,二胺和封端剂在乙醇和水的混合物中,氮气保护下在室到60℃,搅拌反应4小时就得到可以用来浸渍纤维的树脂溶液。所用溶剂廉价,无毒,能够适用范围更广的单体,同时也能保留PMR技术所固有的优点,如高固含量,低黏度等。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

## 权 利 要 求 书

---

1. 一种聚酰亚胺基体树脂溶液的制备方法，其特征在于所用的四酸二酯有均苯四酸二甲酯（PMDE），均苯四酸二乙酯（PMDEE），联苯四酸二甲酯（BPDE），联苯四酸二乙酯（BPDEE），二苯醚四酸单甲酯（ODPE），二苯醚四酸单乙酯（ODPEE），二苯硫醚四酸单甲酯（TDPE），二苯硫醚四酸单乙酯（TDPEE）；所用的二胺有对苯二胺（p-PDA），间苯二胺（m-PDA），二氨基二苯甲烷（MDA），二氨基二苯醚（ODA）及其混合物；所用的封端剂有马来酸单甲酯（ME），马来酸单乙酯（MEE），降冰片烯二酸单甲酯（NE），降冰片烯二酸单乙酯（NEE），苯乙炔基邻苯二甲酸单甲酯（PEPE），苯乙炔基邻苯二甲酸单乙酯（PEPEE），邻苯二甲酸单甲酯（PE），邻苯二甲酸单乙酯（PEE）；所用的溶剂为甲醇，乙醇，异丙醇，水，醇和水的比例为 8:1—1:4；将联苯四酸二酯，二胺和封端剂在乙醇和水的混合物中，氮气保护下在室到 60℃，搅拌反应 4 小时就得到用来浸渍纤维的树脂溶液。

2. 如权利要求 1 所述的聚酰亚胺基体树脂溶液的制备方法，其特征在于所用混合物为对苯二胺（p-PDA），间苯二胺（m-PDA）。

# 说明书

---

## 聚酰亚胺基体树脂溶液的制备方法

本发明属于聚酰亚胺基体树脂溶液的制备方法。

PMR (单体反应物的聚合, Polymerization of monomer reactants) 方法是美国宇航局 (NASA) 在 1970 年发明的用于制备聚酰亚胺先进复合材料基体树脂的方法 (美国专利 3 528 950), 该方法以二苯酮四酸二酐的二甲酯和二氨基二苯甲烷及降冰片烯二酸单甲酯为原料, 在甲醇中混合后用于碳纤维的浸渍, 以制备单层片用于复合材料的制造。其优点是使聚合反应在复合材料压制过程中现场进行, 利用单体完全聚合前的低熔点和低的熔体黏度, 以得到高性能的复合材料, 典型的品种为 PMR-15。然而该方法并不适用于其它品种的聚酰亚胺, 例如以联苯二酐为原料的树脂, 因为这种原料在甲醇中与其它原料混合后就会出现沉淀。中国专利 951002392 曾对 PMR 方法进行了改进, 使其适合于联苯二酐型聚酰亚胺树脂的制备。

本发明的目的是提供一种聚酰亚胺基体树脂溶液的制备方法, 该方法将联苯四酸二甲酯, 二胺和封端剂在乙醇和水的混合物中, 氮气保护下在室到 60℃, 搅拌反应 4 小时就得到可以用来浸渍纤维的树脂溶液。

本发明利用水的高极性和醇的良好溶解性结合, 以一定的比例, 可以使反应物充分溶解, 达到能够满足浸渍碳纤维/玻璃纤维增强剂的目的。

本发明所用的四酸二酯有均苯四酸二甲酯 (PMDE), 均苯四酸二乙酯 (PMDEE) 联苯四酸二甲酯 (BPDE), 联苯四酸二乙酯 (BPDEE), 二苯醚四酸单甲酯 (ODPE), 二苯醚四酸单乙酯 (ODPEE), 二苯硫醚

四酸单甲酯(TDPE), 二苯硫醚四酸单乙酯(TDPEE); 所用的二胺有对苯二胺(p-PDA), 间苯二胺(m-PDA), 二氨基二苯甲烷(MDA), 二氨基二苯醚(ODA)及其混合物; 所用的封端剂有马来酸单甲酯(ME), 马来酸单乙酯(MEE), 降冰片烯二酸单甲酯(NE), 降冰片烯二酸单乙酯(NEE), 苯乙炔基邻苯二甲酸单甲酯(PEPE), 苯乙炔基邻苯二甲酸单乙酯(PEPEE), 邻苯二甲酸单甲酯(PE), 邻苯二甲酸单乙酯(PEE); 所用的溶剂有甲醇, 乙醇, 异丙醇, 水, 醇和水的比例为 8:1—1:4; 将联苯四酸二酯, 二胺和封端剂在乙醇和水的混合物中, 氮气保护下在室到 60°C, 搅拌反应 4 小时就得到用来浸渍纤维的树脂溶液。

本发明所用溶剂廉价, 无毒, 能够适用范围更广的单体, 同时也能保留 PMR 技术所固有的优点, 如高固含量, 低黏度等。

本发明提供的实施例如下:

实施例 1:

称取 BPDE 17.912g、p-PDA 4.055g、m-PDA 4.055g、PEPE 14.014g 于反应瓶中, 加入混合溶剂 45mL, 乙醇/水=3/2, N<sub>2</sub> 保护搅拌 8 小时后, 升温至 60°C 继续反应 4 小时, 加热回流后得橙红色 PMR 树脂浸渍液。

实施例 2:

称取 BPDE 17.912g、ODA 15.017g、PEPE 14.014g 于反应瓶中, 加入混合溶剂 45mL, 乙醇/水=8/1, N<sub>2</sub> 保护搅拌 8 小时后, 升温至 60°C 继续反应 4 小时, 加热回流后得 PMR 树脂浸渍液。

实施例 3:

称取 PMDE 14.108g、p-PDA 4.055g、m-PDA 4.055g、PEPE 14.014g 于单口瓶中, 加入混合溶剂 60mL, 甲醇/水=1/4, N<sub>2</sub> 保护室温下搅拌 8 小时, 得橙红色溶液。

实施例 4:

称取 BTDA 19.617g、MDA 14.870g、PEPE 14.014g 于单口瓶中，加入混合溶剂 45mL，异丙醇/水 = 3/2，室温下搅拌 6 小时，得 PMR 树脂浸渍液。

实施例 5:

称取 BPDEE 19.318g、m-PDA 8.110g、PEPE 14.014g 于单口瓶中，加入混合溶剂 45mL，甲醇/水 = 2/3，N<sub>2</sub> 保护搅拌 8 小时后，升温至 60℃继续反应 4 小时，加热回流后得橙红色 PMR 树脂浸渍液。

实施例 6:

称取 TDPEE 20.922g、m-PDA 8.110g、PEPE 14.014g 于单口瓶中，加入混合溶剂 40mL，乙醇/水 = 3/2，N<sub>2</sub> 保护下室温搅拌 8 小时得 PMR 树脂浸渍液。

实施例 7:

称取 PMDEE 15.513g、MDA 14.871g、PEPE 14.014g 于单口瓶中，加入混合溶剂 55mL，乙醇/水 = 3/2，N<sub>2</sub> 保护搅拌 8 小时后，升温至 40℃继续反应 4 小时，得 PMR 树脂浸渍液。

实施例 8:

称取 BPDE 17.912g、p-PDA 4.055g、m-PDA 4.055g、NE 8.210g 于单口瓶中，加入混合溶剂 45mL，乙醇/水 = 3/2，N<sub>2</sub> 保护搅拌 8 小时后，升温至 60℃继续反应 4 小时，再加热到回流，得 PMR 树脂浸渍液。

实施例 9:

称取 BTDE 19.316g、p-PDA 4.055g、m-PDA 4.055g、NE 8.210g 于单口瓶中，加入混合溶剂 45mL，乙醇/水 = 8/1，N<sub>2</sub> 保护搅拌 8 小时后，升温至 60℃继续反应 4 小时，加热回流后得橙红色溶液时，得 PMR 树脂浸渍液。

实施例 10:

称取 BPDE 17.912g、m-PDA 8.110g、NE 8.210g 于单口瓶中，加入混合溶剂 45mL，乙醇/水 = 3/2，N<sub>2</sub> 保

护搅拌 8 小时后，升温至 60℃继续反应 4 小时，加热回流后得橙红色溶液时，得 PMR 树脂浸渍液。

实施例 11:

称取 BPDE 17.912g、m-PDA 8.110、NEE 8.797g 于单口瓶中，加入混合溶剂 40mL，乙醇/水=4/1，N<sub>2</sub> 保护搅拌 8 小时后，升温至 60℃继续反应 4 小时，加热回流后得橙红色溶液时，得 PMR 树脂浸渍液。

实施例 12:

称取 BPDE 17.912g、MDA 14.871g、PEPEE 12.302g 于单口瓶中，加入混合溶剂 60mL，乙醇/水=3/2，N<sub>2</sub> 保护搅拌 8 小时后，升温至 60℃继续反应 4 小时，加热回流后得橙红色溶液时，得 PMR 树脂浸渍液。