



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02158924.0

[43] 公开日 2003 年 6 月 18 日

[11] 公开号 CN 1424340A

[22] 申请日 2002.12.27 [21] 申请号 02158924.0

[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 邓鹏飏 李青璇

权利要求书 1 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 可浇铸成型的聚酰亚胺的制备方法

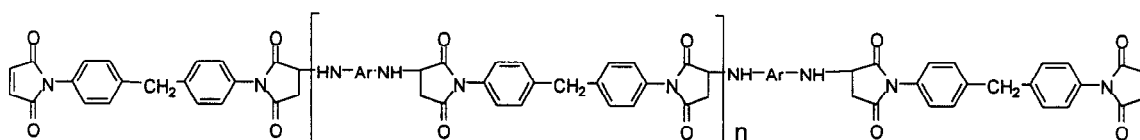
[57] 摘要

本发明属于可浇铸成型的聚酰亚胺的制备方法。采用可交联的活性溶剂与双马来酰亚胺低聚物形成溶液或浆状物，构成可浇铸成型的预聚物料，在室温下以辐照或在引发剂引发温度下聚合，辐照剂量为 10—200Kgy，引发剂为偶氮二异丁腈或过氧化二苯甲酰；利用预聚物溶液低粘度特性，可进行各种复杂聚酰亚胺制件的制备，有效地降低了聚酰亚胺加工的成本以及工艺的难度。

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

1.一种可浇铸成型的聚酰亚胺的制备方法，其特征在于采用的活性溶剂为：N,N'-二甲基丙烯酰胺，丙烯酰胺，N-乙烯基-2-吡咯烷酮，2-乙烯基吡啶，4-乙烯基吡啶，苯乙烯，二乙烯基苯，甲基丙烯酸甲酯或丙烯酸其中的一种或两种以上；

采用的双马来酰亚胺低聚物具有下面的结构通式：



其中 $n \geq 0$ ；

低聚物为双马来酰亚胺和二元胺经缩聚反应而成；

将活性溶剂与双马来酰亚胺的低聚物共混形成溶液或浆状物，双马来酰亚胺的低聚物的质量含量为溶液或浆状物的 5%—80%；采用 ^{60}Co 辐射，剂量为 10—200 KGy；活性固化的引发剂为偶氮二异丁腈或过氧化二苯甲酰；引发剂的用量为溶液或浆状物质量的 0.1%—0.5%；制备的浇铸体后固化温度为 120—220°C；固化时间 2—20h。

2.如权利要求 1 所述的可浇铸成型的聚酰亚胺的制备方法，其特征在于所述双马来酰亚胺低聚物中所包含的二元胺有：对苯二胺、间苯二胺、4,4'-二氨基二苯醚、3,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷、2,2'-二甲基联苯胺、3,3'-二甲基联苯胺、4,4'-二氨基-二苯砜、4,4'-二氨基-二苯氧基-1'',4''-苯、4,4'-二氨基-二苯氧基-1'',3''-苯、3,3'-二氨基-二苯氧基-1'',3''-苯、4,4'-二氨基-二苯氧基-4'',4'''-二苯基异丙烷或 4,4'-二氨基-二苯氧基-4'',4'''-二苯砜。

可浇铸成型的聚酰亚胺的制备方法

技术领域

本发明属于可浇铸成型的聚酰亚胺的制备方法。

背景技术

聚酰亚胺作为一类耐高温的聚合物材料已经在航空、航天、各种电气绝缘、机械、分离膜及微电子工业上得到广泛应用。但是这类材料通常是由溶液或树脂粉末熔融进行加工，从而制成各种产品。如 2000 年的美国专利 6,025,460 中报道了在极性溶液 N-甲基吡咯烷酮中通过高温缩合反应制备纤维增强的复合材料预浸液。1987 年的美国专利 4,640,972 中报道了通过聚酰胺酸溶液来制备高强高模的聚酰亚胺纤维。从溶液制备薄层制件有利于溶液中溶剂的挥发而得到性能优异的产品。2000 年美国专利 6,036,900 和 5,493,002 分别报道了热固性聚酰亚胺树脂的制备，均由于聚酰亚胺树脂较高的软化温度以及较高的熔体粘度而需要在高温高压等条件将其熔融才能得到所需的制品。这些方法虽然也可制得性能优异的材料，但均使得其加工工艺复杂化，同时也导致成本的上升，并且由于种种原因大多只能制备较为简单的制件，难以制备结构较为复杂的制件。而关于在室温下直接进行浇铸成形的聚酰亚胺简便制备方法目前还未见报导。

发明内容

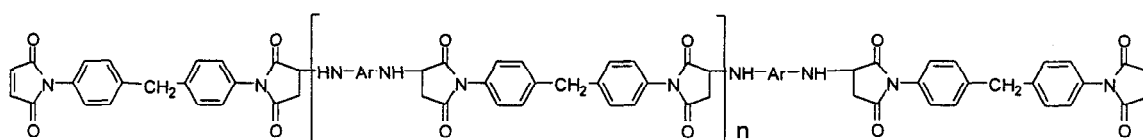
本发明的目的是提供一种可浇铸成型的聚酰亚胺的制备方法。

本发明采用可交联的活性溶剂与双马来酰亚胺低聚物形成溶液或浆状物，构成可浇铸成型的预聚物料，利用预聚物溶液低粘度特性，在较低温度下成型，可进行各种复杂聚酰亚胺制件的制备，该体系在模具

中浇铸后，可以在室温下以辐照或在引发剂引发温度下聚合，得到所需的制品，有效的降低了聚酰亚胺加工的成本以及工艺的难度。

本发明所采用的活性溶剂为：N,N'-二甲基丙烯酰胺，丙烯酰胺，N-乙烯基-2-吡咯烷酮，2-乙烯基吡啶，4-乙烯基吡啶，苯乙烯，二乙烯基苯，甲基丙烯酸甲酯或丙烯酸其中的一种或两种以上；

本发明所采用的双马来酰亚胺低聚物具有下面的结构通式：



其中 $n \geq 0$;

低聚物为双马来酰亚胺和二元胺经缩聚反应而成，双马来酰亚胺低聚物中所包含的二元胺有：

对苯二胺、间苯二胺、4,4'-二氨基二苯醚、3,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷、2,2'-二甲基联苯胺、3,3'-二甲基联苯胺、4,4'-二氨基-二苯砜、4,4'-二氨基-二苯氧基-1'',4''-苯、4,4'-二氨基-二苯氧基-1'',3''-苯、3,3'-二氨基-二苯氧基-1'',3''-苯、4,4'-二氨基-二苯氧基-4'',4''-二苯基异丙烷或4,4'-二氨基-二苯氧基-4'',4''-二苯砜。

将活性溶剂与双马来酰亚胺的低聚物共混形成溶液或浆状物，双马来酰亚胺的低聚物的质量含量为溶液或浆状物的5%—80%；采用⁶⁰Co辐射，剂量为10—200 KGy；活性固化的引发剂为偶氮二异丁腈或过氧化二苯甲酰；引发剂的用量为溶液或浆状物质量的0.1%—0.5%；制备的浇铸体后固化温度为120—220°C；固化时间2—20h。

具体实施方式

实施例 1:

将 10g 4,4'-二氨基二苯甲烷与 N,N'-双马来酰亚胺-4,4'-二苯基甲烷以 3: 2 (摩尔比) 的比例所制备的低聚物与 10g N,N'-二甲基丙烯酰胺混合搅拌溶解后, 减压脱气, 倒入由玻璃板做成的模具中, 在 ^{60}Co 源中室温下辐照至剂量达到 50KGy, 脱模后在 180℃后固化 6h, 得到琥珀色透明板材。5%的热失重为 340℃, 抗弯强度为 151MPa, 抗弯模量为 3.05GPa, 抗压强度为 129MPa, 抗压模量为 1.49MPa, 抗冲强度为 35KJ/m², 饱和吸水率为 7%。

实施例 2:

将 10g 4,4'-二氨基二苯甲烷与 N,N'-双马来酰亚胺-4,4'-二苯基甲烷以 4: 3 (摩尔比) 的比例所制备的低聚物与 10g N,N'-二甲基丙烯酰胺混合搅拌溶解后, 减压脱气, 倒入由玻璃板做成的模具中, 在 ^{60}Co 源中室温下辐照至剂量达到 100KGy, 脱模后在 180℃后固化 6h, 得到琥珀色透明板材。5%的热失重为 362℃, 抗弯强度为 114MPa, 抗弯模量为 2.86GPa, 抗压强度为 116MPa, 抗压模量为 0.98MPa, 抗冲强度为 24KJ/m², 饱和吸水率为 10%。

实施例 3:

将 12g 3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷与 N,N'-双马来酰亚胺-4,4'-二苯基甲烷以 2: 1 (摩尔比) 的比例所制备的低聚物与 10g N,N'-二甲基丙烯酰胺混合搅拌溶解后, 减压脱气, 倒入由玻璃板做成的模具中, 在 ^{60}Co 源中室温下辐照至剂量达到 100KGy, 脱模后在 180℃后固化 6h, 得到琥珀色透明板材。

实施例 4:

将 10g 4,4'-二氨基-二苯氧基-4'', 4'''-二苯基异丙烷与 N,N'-双马来酰亚胺-4,4'-二苯基甲烷以 3: 2 (摩尔比) 的比例所制备的低聚物与 10g

N,N'-二甲基丙烯酰胺混合搅拌溶解后，减压脱气，倒入由玻璃板做成的模具中，在⁶⁰Co源中室温下辐照至剂量达到150KGy，脱模后在180℃后固化4h，得到琥珀色透明板材。

实施例 5:

将10g 4,4'-二氨基二苯醚与N,N'-双马来酰亚胺-4,4'-二苯基甲烷以6:5（摩尔比）的比例所制备的低聚物与7g N,N'-二甲基丙烯酰胺、3g 丙烯酰胺混合搅拌溶解后，减压脱气，倒入由玻璃板做成的模具中，在⁶⁰Co源中室温下辐照至剂量达到200KGy，脱模后在180℃后固化10h，得到琥珀色透明板材。

实施例 6:

将10g 4,4'-二氨基二苯甲烷与N,N'-双马来酰亚胺-4,4'-二苯基甲烷以3:2（摩尔比）的比例所制备的低聚物与12g N,N'-二甲基丙烯酰胺和3g 甲基丙烯酸甲酯混合搅拌溶解后，减压脱气，倒入由玻璃板做成的模具中，在⁶⁰Co源中室温下辐照至剂量达到50KGy，脱模后在180℃后固化6h，得到琥珀色透明板材。

实施例 7:

将10g 4,4'-二氨基二苯甲烷与N,N'-双马来酰亚胺-4,4'-二苯基甲烷以3:2（摩尔比）的比例所制备的低聚物与10g N,N'-二甲基丙烯酰胺和3g 丙稀氰混合搅拌溶解后，减压脱气，倒入由玻璃板做成的模具中，在⁶⁰Co源中室温下辐照至剂量达到50KGy，脱模后在180℃后固化6h，得到琥珀色透明板材。

实施例 8:

将10g 3,4'-二氨基二苯醚与N,N'-双马来酰亚胺-4,4'-二苯基甲烷以3:2（摩尔比）的比例所制备的低聚物与5g N,N'-二甲基丙烯酰胺和5g 4-乙烯基吡啶混合搅拌溶解后，减压脱气，倒入由玻璃板做成的模具中，

在⁶⁰Co源中室温下辐照至剂量达到150KGy,脱模后在180℃后固化6h,得到琥珀色透明板材。

实施例 9:

将10g间苯二胺与N,N'-双马来酰亚胺-4,4'-二苯基甲烷以3:2(摩尔比)的比例所制备的低聚物与8g N,N'-二甲基丙烯酰胺和2g二乙烯基苯混合搅拌溶解后,减压脱气,倒入由玻璃板做成的模具中,在⁶⁰Co源中室温下辐照至剂量达到150KGy,脱模后在180℃后固化6h,得到琥珀色透明板材。

实施例 10:

将10g 4,4'-二氨基-二苯砜与N,N'-双马来酰亚胺-4,4'-二苯基甲烷以3:2(摩尔比)的比例所制备的低聚物与10g N,N'-二甲基丙烯酰胺混合搅拌溶解后,减压脱气,倒入由玻璃板做成的模具中,在⁶⁰Co源中室温下辐照至剂量达到150KGy,脱模后在180℃后固化6h,得到琥珀色透明板材。

实施例 11:

将10g 4,4'-二氨基-二苯氧基-1'',4''-苯与N,N'-双马来酰亚胺-4,4'-二苯基甲烷以3:2(摩尔比)的比例所制备的低聚物与10g N-乙基-2-吡咯烷酮混合搅拌溶解后,减压脱气,倒入由玻璃板做成的模具中,在⁶⁰Co源中室温下辐照至剂量达到150KGy,脱模后在180℃后固化16h,得到琥珀色透明板材。

实施例 12:

将10g 4,4'-二氨基-二苯氧基-1'',3''-苯与N,N'-双马来酰亚胺-4,4'-二苯基甲烷以3:2(摩尔比)的比例所制备的低聚物与10g N,N'-二甲基丙烯酰胺混合搅拌溶解后,减压脱气,倒入由玻璃板做成的模具中,在⁶⁰Co源中室温下辐照至剂量达到100KGy,脱模后在180℃后固化4h,

得到琥珀色透明板材。

实施例 13:

将 10g 3,3'-二氨基-二苯氧基-1'',3''-苯与 N,N'-双马来酰亚胺-4,4'-二苯基甲烷以 3: 2 (摩尔比) 的比例所制备的低聚物与 10g N,N'-二甲基丙烯酰胺混合搅拌溶解后, 减压脱气, 倒入由玻璃板做成的模具中, 在 ^{60}Co 源中室温下辐照至剂量达到 50KGy, 脱模后在 180°C 后固化 2h, 得到琥珀色透明板材。

实施例 14:

将 10g 4,4'-二氨基-二苯氧基-4'',4''-二苯基异丙烷与 N,N'-双马来酰亚胺-4,4'-二苯基甲烷以 3: 2 (摩尔比) 的比例所制备的低聚物与 10g N,N'-二甲基丙烯酰胺混合搅拌溶解后, 减压脱气, 倒入由玻璃板做成的模具中, 在 ^{60}Co 源中室温下辐照至剂量达到 20KGy, 脱模后在 180°C 后固化 6h, 得到琥珀色透明板材。

实施例 15:

将 10g 4,4'-二氨基-二苯氧基-4'',4''-二苯砜与 N,N'-双马来酰亚胺-4,4'-二苯基甲烷以 3: 2 (摩尔比) 的比例所制备的低聚物与 10g N,N'-二甲基丙烯酰胺混合搅拌溶解后, 减压脱气, 倒入由玻璃板做成的模具中, 在 ^{60}Co 源中室温下辐照至剂量达到 20KGy, 脱模后在 180°C 后固化 3h, 得到琥珀色透明板材。

实施例 16:

将 10g 4,4'-二氨基二苯甲烷与 N,N'-双马来酰亚胺-4,4'-二苯基甲烷以 3: 2 (摩尔比) 的比例所制备的低聚物与 6g N-乙基-2-吡咯烷酮和 4g 2-乙基吡啶混合搅拌溶解后, 减压脱气, 倒入由玻璃板做成的模具中, 在 ^{60}Co 源中室温下辐照至剂量达到 150KGy, 脱模后在 220°C 后固化 6h, 得琥珀色透明板材。

实施例 17:

将 10g 4,4'-二氨基-二苯氧基-4'', 4'''-二苯基异丙烷与 N,N'-双马来酰亚胺-4,4'-二苯基甲烷以 3: 2 (摩尔比) 的比例所制备的低聚物与 10g N-乙烯基-2-吡咯烷酮混合搅拌溶解后, 减压脱气, 倒入由玻璃板做成的模具中, 在 ^{60}Co 源中室温下辐照至剂量达到 100KGy, 脱模后在 180°C 后固化 6h, 得到琥珀色透明板材。

实施例 18:

将 10g 4,4'-二氨基二苯甲烷与 N,N'-双马来酰亚胺-4,4'-二苯基甲烷以 3: 2 (摩尔比) 的比例所制备的低聚物与 7g N-乙烯基-2-吡咯烷酮及 3g 苯乙烯混合搅拌溶解后, 减压脱气, 倒入由玻璃板做成的模具中, 在 ^{60}Co 源中室温下辐照至剂量达到 100KGy, 脱模后在 150°C 后固化 12h, 得到琥珀色透明板材。

实施例 19:

将 10g 4,4'-二氨基-二苯氧基-1'',3''-苯与 N,N'-双马来酰亚胺-4,4'-二苯基甲烷以 3: 2 (摩尔比) 的比例所制备的低聚物与 10g N-乙烯基-2-吡咯烷酮混合搅拌溶解后, 减压脱气, 倒入由玻璃板做成的模具中, 在 ^{60}Co 源中室温下辐照至剂量达到 100KGy, 脱模后在 180°C 后固化 6h, 得到琥珀色透明板材。

实施例 20:

将 10g 4,4'-二氨基二苯甲烷与 N,N'-双马来酰亚胺-4,4'-二苯基甲烷以 5: 4 (摩尔比) 的比例所制备的低聚物与 10g N,N'-二甲基丙烯酰胺混合搅拌溶解后, 减压脱气, 倒入由玻璃板做成的模具中, 在 ^{60}Co 源

中室温下辐照至剂量达到 100K Gy，脱模后在 180℃后固化 6h，得到琥珀色透明板材。

实施例 21:

将 10g 4,4'-二氨基-二苯氧基-1'',3''-苯与 N,N'-双马来酰亚胺-4,4'-二苯基甲烷以 3: 2 (摩尔比) 的比例所制备的低聚物与 20g N,N'-二甲基丙烯酰胺混合搅拌溶解后，减压脱气，倒入由玻璃板做成的模具中，在 ^{60}Co 源中室温下辐照至剂量达到 120K Gy，脱模后在 200℃后固化 15h，得到琥珀色透明板材。

实施例 22:

将 10g 4,4'-二氨基二苯甲烷与 N,N'-双马来酰亚胺-4,4'-二苯基甲烷以 3: 2 (摩尔比) 的比例所制备的低聚物与 5g N,N'-二甲基丙烯酰胺和 5g N-乙烯基-2-吡咯烷酮混合搅拌溶解后，加入 0.03g 过氧化二苯甲酰，减压脱气，倒入模具中，在 80℃放置 12h，再在 150℃后固化 20h，脱模得到琥珀色透明板材。

实施例 23:

将 10g 4,4'-二氨基二苯甲烷与 N,N'-双马来酰亚胺-4,4'-二苯基甲烷以 3: 2 (摩尔比) 的比例所制备的低聚物与 5g N,N'-二甲基丙烯酰胺混合搅拌溶解后，加入 0.03g 偶氮二异丁腈，减压脱气，倒入模具中，在 80℃放置 24h，再在 160℃后固化 12h，脱模得到琥珀色透明板材。

实施例 24:

将 10g 4,4'-二氨基二苯甲烷与 N,N'-双马来酰亚胺-4,4'-二苯基甲烷以 3: 2 (摩尔比) 的比例所制备的低聚物与 5g 苯乙烯与 10g N,N'-二甲

基丙烯酰胺混合搅拌溶解后，减压脱气，倒入由玻璃板做成的模具中，在 ^{60}Co 源中室温下辐照至剂量达到 100KGy，脱模后在 180℃ 后固化 6h，得到琥珀色透明板材。

实施例 25:

将 10g 4,4'-二氨基二苯甲烷与 N,N'-双马来酰亚胺-4,4'-二苯基甲烷以 3: 2 (摩尔比) 的比例所制备的低聚物和 5g 甲基丙烯酸甲酯与 10g N,N'-二甲基丙烯酰胺混合搅拌溶解后，减压脱气，倒入由玻璃板做成的模具中，在 ^{60}Co 源中室温下辐照至剂量达到 100KGy，脱模后在 120℃ 后固化 20h，得到琥珀色透明板材。

实施例 26:

将 10g 4,4'-二氨基二苯甲烷与 N,N'-双马来酰亚胺-4,4'-二苯基甲烷以 3: 2 (摩尔比) 的比例所制备的低聚物、7g 苯乙烯与 8g N,N'-二甲基丙烯酰胺混合搅拌溶解后，减压脱气，加入 0.05g 过氧化二苯甲酰，减压脱气，倒入模具中，在 80℃ 放置 20h，脱模后在 160℃ 后固化 10h，得到琥珀色透明板材。