

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08G 73/10 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710193589.1

[43] 公开日 2008年7月23日

[11] 公开号 CN 101225168A

[22] 申请日 2007.12.20

[21] 申请号 200710193589.1

[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5625号

[72] 发明人 张春华 杨正华 朱丹阳 吴作林
魏玉兰

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 马守忠

权利要求书1页 说明书8页

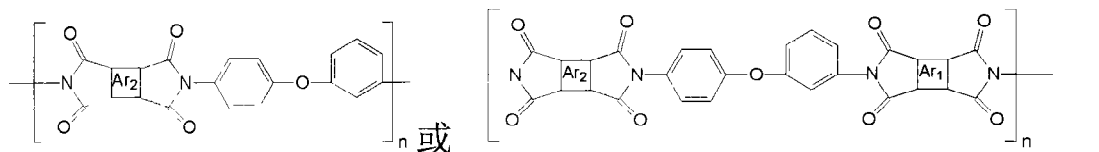
[54] 发明名称

一种低熔体粘度聚酰亚胺模塑粉及制备方法

[57] 摘要

本发明属于一种低熔体粘度聚酰亚胺模塑粉及制备方法，是采用3,4'-二氨基二苯醚同3,3',4,4'-二苯酮四酸二酐、3,3',4,4'-联苯四酸二酐、3,3',4,4'-三苯二醚四酸二酐、3,3',4,4'-二苯醚四酸二酐等单体在100~140℃聚合，获得熔体粘度在1000Pa·s~5000Pa·s范围内的模塑粉。该模塑粉的特性粘度在0.50~0.90dL/克之间，并具备250℃以上的热形变温度，在300℃以下的温度加工，就可以制备成一种高成型性、高性能模塑材料。该模塑材料具有很好的热稳定性和机械性能。

1、一种低熔体粘度聚酰亚胺模塑粉，具有下列结构：



式中，Ar1、Ar2 为二酞残基，n 为大于 15 的整数。

2、如权利要求 1 所述的一种低熔体粘度聚酰亚胺模塑粉的制备方法，其特征在于，步骤和条件如下：

采用材料如下：

(1) 二酞为 3,3',4,4'-二苯酮四酸二酞、3,3',4,4'-二苯硫醚四酸二酞、3,3',4,4'-联苯四酸二酞、3,3',4,4'-三苯二醚四酸二酞或 3,3',4,4'-二苯醚四酸二酞的一种或二种；

(2) 芳香族二胺为 3,4'-二氨基二苯醚；

(3) 溶剂为 γ -丁内酯、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、甲酚、乙二醇单丁醚、乙二醇单丁醚醋酸乙酯或乙二醇单乙醚醋酸乙酯一种或二种；

先按配比称量配料，芳香族二胺与二酞为等摩尔比，芳香族二胺和二酞的总重量与溶剂的重量比为(10-20)：(80-90)，将二酞溶解到溶剂中，在室温下采用机械搅拌条件下再加入芳香族二胺，加热至 100~140℃反应 3-8 小时生成聚酰亚胺树脂，再将聚酰亚胺树脂沉入到所用溶剂重量 8 倍的工业乙醇中，过滤，先用工业乙醇浸洗 2-3 次，而后用去离子水浸洗 2 次，最后再用无水乙醇浸洗一次，自然干燥，获得一种低熔体粘度聚酰亚胺模塑粉。

一种低熔体粘度聚酰亚胺模塑粉及制备方法

技术领域

本发明属于一种低熔体粘度聚酰亚胺模塑粉及制备方法。

背景技术

聚酰亚胺以其优异的耐热性、机械强度和电性能在电子制品、产业机械及航空航天的高性能部件等领域得到广泛应用。但这种由均苯四甲酸二酐和二氨基二苯醚合成的聚酰亚胺具有不溶、不熔的特性，加工性很差。为改善聚酰亚胺的加工性，合成了上百种结构各异的二酐和二胺单体，对聚酰亚胺结构与性能的关系进行了详尽的研究，并开发了十几种热塑性聚酰亚胺商品上市，如美国 GE 公司开发的聚醚酰亚胺 ULTEM，NASA 开发的 LARC-TPI 以及三井东压的 AURUM。产品有用于注塑成型的粒料和模压成型的粉料。在国内，上海树脂研究所开发的 YS-20 型聚酰亚胺模塑粉，长春应化所开发的 PEI-100 聚酰亚胺模塑粉分别在 70-80 年代上市。目前商品化的聚酰亚胺模塑粉料都是采用对称结构的芳香二酐或二胺作为聚合物的基本结构单元，在化学合成上，这类结构单体合成相对容易，但这类聚酰亚胺的熔体粘度比较高，一般在 10000 Pa·s 以上，成型压力一般要达到 20MPa。本专利采用不对称的芳香族二胺(3,4-二氨基二苯醚)同 3,3',4,4'-二苯酮四酸二酐、3,3',4,4'-联苯四酸二酐、3,3',4,4'-三苯二醚四

酸二酐、3,3',4,4'-二苯醚四酸二酐等单体在 100~140℃聚合, 获得融体粘度在 1000Pa. s~5000Pa. s 范围内的模塑粉。该模塑粉具备 200℃以上的热形变温度, 在 300℃以下的温度加工, 就可以制备成一种高成型性、高性能模塑材料。该模塑材料具有很好的热稳定性和机械性能。在题目为“一种热塑性聚酰亚胺基空压机滑片及其制备方法”(黄培, 王晓东, 朱鹏; 公开号为 CN1687236A)的文献中, 作者用二酐和二胺聚合成聚酰亚胺粉料, 加工温度在 300℃以上。在题目为“苯乙炔封端的联苯型聚酰亚胺树脂的合成”(王震, 刘燕峰等; 公开号为 CN1597734A)的文献中, 尽管作者所合成的聚合物熔体粘度很低, 但使用的是价格相对昂贵的 2,3,3',4'-联苯二酐。在题目为“聚酰亚胺模塑粉的制备方法”(邱孜学, 贺飞峰, 吴如斌; 公开号为 CN1445260)的文献中, 使用的是对称的 4,4'-二氨基二苯醚, 特性粘度在 1.0dL/克以上。

发明内容

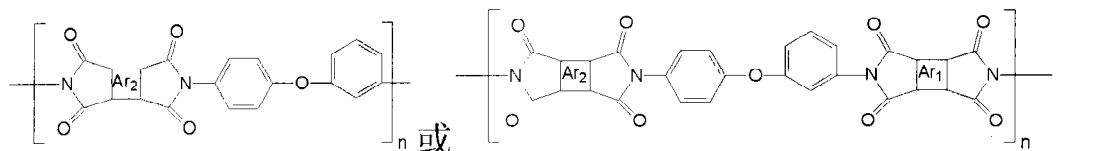
本发明的目的是提供一种低熔体粘度聚酰亚胺模塑粉及制备方法。

本发明采用 3,4'-二氨基二苯醚同 3,3',4,4'-二苯酮四酸二酐、3,3',4,4'-联苯四酸二酐, 3,3',4,4'-三苯二醚四酸二酐、3,3',4,4'-二苯醚四酸二酐单体在 100~140℃反应 4~8 小时, 获得融体粘度在 1000Pa. s~5000Pa. s 范围内的模塑粉。

该模塑粉的特性粘度在 0.50~0.90dL/克之间, 并具备 250℃以上的

热形变温度，在 300℃以下的温度加工，就可以制备成一种高成型性、高性能模塑材料。该模塑材料具有很好的热稳定性和机械性能。

本发明合成的一种低熔体粘度聚酰亚胺模塑粉，具有下列结构式：



式中，Ar1、Ar2 为二酞残基，n 为大于 15 的整数。

一种低熔体粘度聚酰亚胺模塑粉的制备方法，步骤和条件如下：

采用材料如下：

(1) 二酞为 3,3',4,4'-二苯酮四酸二酞(BTDA)、3,3',4,4'-二苯硫醚四酸二酞(DSDA)、3,3',4,4'-联苯四酸二酞(BPDA)、3,3',4,4'-三苯二醚四酸二酞(HQDPA)或 3,3',4,4'-二苯醚四酸二酞(OPDA)的一种或二种；

(2) 芳香族二胺为 3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA)；

(3) 溶剂为 γ -丁内酯、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、甲酚、乙二醇单丁醚、乙二醇单丁醚醋酸乙酯或乙二醇单乙醚醋酸乙酯一种或二种；

先按配比称量配料，芳香族二胺与二酞为等摩尔比，芳香族二胺和二酞的总重量与溶剂的重量比为(10-20):(80-90)，将二酞溶解到溶剂中，在室温下采用机械搅拌条件下再加入芳香族二胺，加热至 100~140℃反应 3-8 小时生成聚酰亚胺树脂，再将聚酰亚胺树脂沉入到所用溶剂重量 8 倍的工业乙醇中，过滤，先用工业乙醇浸洗 2-3 次，而后用去离子水浸洗 2 次，最后再用无水乙醇浸洗一次，自然干燥，获得一种低

熔体粘度聚酰亚胺模塑粉。其粒度为 80~100 目。

有益效果：由于采用具有不对称结构的 3,4'-二氨基二苯醚，得到的聚酰亚胺由于分子链间作用力减小，使得熔体粘度降低。可以获得熔体粘度在 1000Pa. s~5000Pa. s 范围内的模塑粉。

具体实施方式

实施例 1 将精制的 6.44 克 BTDA(0.020 摩尔)溶于 45 克 N,N-二甲基乙酰胺中，搅拌下加入 4.00 克 3,4'-ODA(0.020 摩尔)，在 100℃下反应 8hr，获得聚酰亚胺树脂溶液。

将上述聚酰亚胺树脂溶液沉入 360 克工业乙醇中，过滤，获得细粉状固体。先用工业乙醇浸洗 2-3 次，而后用去离子水浸洗 2 次，最后再用无水乙醇浸洗一次，自然干燥，获得 80 目超细粉末固体，测得该粉末固体特性粘度为 0.58dL/克，熔体粘度为 2700Pa. s。

实施例 2 将精制的 5.88 克 BPDA(0.02 摩尔)溶于 19.8 克 N,N-二甲基乙酰胺及 19.8 克乙二醇单丁醚醋酸乙酯混合溶液中，搅拌下加入 4.00 克 3,4'-ODA(0.020 摩尔)，在 120℃下反应 6hr，获得聚酰亚胺树脂溶液。

将上述聚酰亚胺树脂溶液沉入 316.8 克工业乙醇中，过滤，获得细粉状固体。先用工业乙醇浸洗 2-3 次，而后用去离子水浸洗 2 次，最后再用无水乙醇浸洗一次，自然干燥，获得 80 目超细粉末固体，测得该粉末固体特性粘度为 0.76dL/克，熔体粘度为 5000Pa. s。

实施例 3 将精制的 8.05 克 HQDPA(0.020 摩尔)溶于 108.5 克 N-甲基吡咯烷酮中，搅拌下加入 4.00 克 3,4'-ODA(0.020 摩尔)，在 110℃

下反应 7hr，获得聚酰亚胺树脂溶液。

将上述聚酰亚胺树脂溶液沉入 868 克工业乙醇中，过滤，获得细粉状固体。先用工业乙醇浸洗 2—3 次，而后用去离子水浸洗 2 次，最后再用无水乙醇浸洗一次，自然干燥，获得 90 目超细粉末固体，测得该粉末固体特性粘度为 0.68dL/克，熔体粘度为 1000Pa. s。

实施例 4 将精制的 6.20 克 ODPA (0.020 摩尔)溶于 57.8 克 N-甲基吡咯烷酮中，搅拌下加入 4.00 克 3,4'-ODA (0.020 摩尔)，在 130℃下反应 5hr，获得聚酰亚胺树脂溶液。

将上述聚酰亚胺树脂溶液沉入 462.4 克工业乙醇中，过滤，获得细粉状固体。先用工业乙醇浸洗 2—3 次，而后用去离子水浸洗 2 次，最后再用无水乙醇浸洗一次，自然干燥，获得 100 目超细粉末固体，测得该粉末固体特性粘度为 0.50dL/克，熔体粘度为 1500Pa. s。

实施例 5 将精制的 6.52 克 DSDA (0.020 摩尔)溶于 30 克 N-甲基吡咯烷酮及 30 克乙二醇单乙醚醋酸乙酯的混合溶液中，搅拌下加入 4.00 克 3,4'-ODA (0.020 摩尔)，在 130℃下反应 5hr，获得聚酰亚胺树脂溶液。

将上述聚酰亚胺树脂溶液沉入 480 克工业乙醇中，过滤，获得细粉状固体。先用工业乙醇浸洗 2—3 次，而后用去离子水浸洗 2 次，最后再用无水乙醇浸洗一次，自然干燥，获得 80 目超细粉末固体，测得该粉末固体特性粘度为 0.75dL/克，熔体粘度为 2300Pa. s。

实施例 6 将精制的 1.62 克 BTDA (0.010 摩尔)和 3.10 克 ODPA (0.010 摩尔)溶于 40 克甲酚中，搅拌下加入 4.00 克 3,4'-ODA (0.020 摩尔)，

在 140℃下反应 3hr，获得聚酰亚胺树脂溶液。

将上述聚酰亚胺树脂溶液沉入 320 克工业乙醇中，过滤，获得细粉状固体。先用工业乙醇浸洗 2—3 次，而后用去离子水浸洗 2 次，最后再用无水乙醇浸洗一次，自然干燥，测得该粉末固体特性粘度为 0.61dL/克，熔体粘度为 3400Pa. s。

实施例 7 将精制的 2.94 克 BPDA(0.010 摩尔)和 3.10 克 ODPA(0.010 摩尔)溶于 36 克甲酚及 36 克乙二醇单丁醚混合溶剂中，搅拌下加入 4.00 克 3,4'-ODA(0.020 摩尔)，在 140℃下反应 5hr，获得聚酰亚胺树脂溶液。

将上述聚酰亚胺树脂溶液沉入 576 克工业乙醇中，过滤，获得细粉状固体。先用工业乙醇浸洗 2—3 次，而后用去离子水浸洗 2 次，最后再用无水乙醇浸洗一次，自然干燥，获得 100 目超细粉末固体，测得该粉末固体特性粘度为 0.73dL/克，熔体粘度为 4400Pa. s。

实施例 8 将精制的 8.05 克 HQDPA(0.020 摩尔)溶于 26 克 N-甲基吡咯烷酮及 26 克乙二醇单丁醚中，搅拌下加入 4.00 克 3,4'-ODA(0.020 摩尔)，在 135℃下反应 5.5hr，获得聚酰亚胺树脂溶液。

将上述聚酰亚胺树脂溶液沉入 416 克工业乙醇中，过滤，获得细粉状固体。先用工业乙醇浸洗 2—3 次，而后用去离子水浸洗 2 次，最后再用无水乙醇浸洗一次，自然干燥，获得 100 目超细粉末固体，测得该粉末固体特性粘度为 0.90dL/克，熔体粘度为 1400Pa. s。

实施例 9 将精制的 6.52 克 DSDA(0.020 摩尔)溶 28 克 N,N-二甲基乙酰胺及 28 克乙二醇单丁醚中，搅拌下加入 4.00 克 3,4'-ODA(0.020

摩尔), 在 100℃下反应 8hr, 获得聚酰亚胺树脂溶液。

将上述聚酰亚胺树脂溶液沉入 448 克工业乙醇中, 过滤, 获得细粉状固体。先用工业乙醇浸洗 2—3 次, 而后用去离子水浸洗 2 次, 最后再用无水乙醇浸洗一次, 自然干燥, 获得 80 目超细粉末固体, 测得该粉末固体特性粘度为 0.51dL/克, 熔体粘度为 2100Pa. s。

实施例 10 将精制的 3.22 克 BTDA(0.010 毫摩尔) 和 4.03 克 HQDPA(0.010 摩尔)溶于 41 克 N-甲基吡咯烷酮及 41 克 γ -丁内酯中, 搅拌下加入 4.00 克 3,4'-ODA(0.020 摩尔), 在 125℃下反应 6hr, 获得聚酰亚胺树脂溶液。

将上述聚酰亚胺树脂溶液沉入 656 克工业乙醇中, 过滤, 获得细粉状固体。先用工业乙醇浸洗 2—3 次, 而后用去离子水浸洗 2 次, 最后再用无水乙醇浸洗一次, 自然干燥, 获得 90 目超细粉末固体, 测得该粉末固体特性粘度为 0.69dL/克, 熔融体粘度为 3300Pa. s。

实施例 11 将精制的 4.02 克 HQDPA(0.010 摩尔)和 2.94 克 BPDA(0.010 摩尔)溶于 62 克 N-甲基吡咯烷酮中, 搅拌下加入 4.00 克 3,4'-ODA(0.020 摩尔), 在 120℃下反应 5hr, 获得聚酰亚胺树脂溶液。

将上述聚酰亚胺树脂溶液沉入 496 克工业乙醇中, 过滤, 获得细粉状固体。先用工业乙醇浸洗 2—3 次, 而后用去离子水浸洗 2 次, 最后再用无水乙醇浸洗一次, 自然干燥, 获得 100 目超细粉末固体, 测得该粉末固体特性粘度为 0.89dL/克, 熔体粘度为 4100Pa. s。

测定结果是: 将实施例 1~11 中所获得的粉料均具备 250℃以上的热变形温度及 1000Pa. s~5000Pa. s 的低熔体粘度。将上述粉料分别装入

模具中，在 300℃以下的温度及 10~20MPa 压力下加工，就可以制备成一种高成型性、高性能模塑材料。该模塑材料具有很好的热稳定性和机械性能。

本发明的优点在于，该模塑粉具备 250℃以上的热形变温度及 1000Pa. s~5000Pa. s 的低熔体粘度。在 300℃以下的加工温度，就可以制备成一种高成型性、高性能模塑材料。该模塑材料具有很好的热稳定性和机械性能。