



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101709212 A

(43) 申请公布日 2010.05.19

(21) 申请号 200910218012.0

(22) 申请日 2009.12.15

(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 朱丹阳 吴作林 杨正华

(74) 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任
公司 22001

代理人 马守忠

(51) Int. Cl.

C09J 179/08 (2006.01)

C09J 9/00 (2006.01)

C08G 73/10 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 4 页

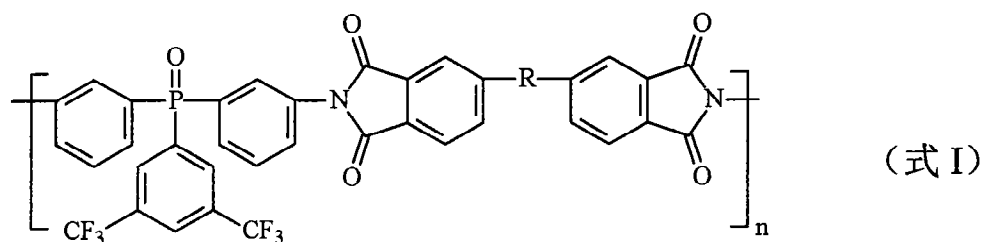
(54) 发明名称

一种耐高温的含磷酰基聚酰亚胺粘合剂及制
法

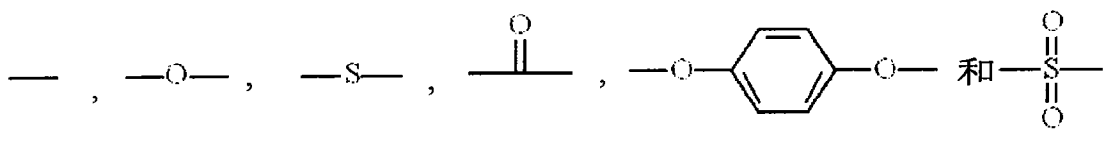
(57) 摘要

本发明提供一种耐高温的含磷酰基聚酰亚胺
粘合剂及制法。一种含磷酰基聚酰亚胺粘合剂,采
用了双(3-氨基苯基)-3,5-二(三氟甲基)苯
基氧化磷作为制备聚酰亚胺粘合剂的关键单体,
可配制成高固含量的胶液。该胶粘剂具有固含
量高、稳定性好等特点,并具有良好的成型性,树
脂的玻璃化温度大于 300℃,5%热失重温度大于
500℃。该粘合剂在钛合金金属片表面经过涂布、
80-200℃烘干、400℃ 10MPa 压合后,试样剪切强
度在室温可达到 22-24MPa,在 250℃的剪切强度
可达到室温的 80%。本发明提供的粘合剂,具有
耐高温、耐原子氧、粘结强度高、高温粘结强度保
持率好等特点,可应用于航空航天等环境特别苛
刻的环境。

1. 一种耐高温的含磷酰基聚酰亚胺粘合剂,所述的含磷酰基聚酰亚胺具有如式 I 所示的结构通式:



式中, R 为下述基团的任意一种:



$n = 10-30$;

将上述含磷酰基聚酰亚胺树脂溶于有机溶剂中得到一种耐高温的含磷酰基聚酰亚胺粘合剂;所述的有机溶剂为 N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc) 和混合甲酚中的任意一种或任意比例的混合物;在该聚酰亚胺粘合剂中,含磷酰基聚酰亚胺的质量分数是 20-50,有机溶剂的质量分数为 80-50。

2. 根据权例要求 1 所述的一种耐高温的含磷酰基聚酰亚胺粘合剂的制备方法如下:

1) 将等摩尔芳香族二胺和芳香族四酸二酐在有机溶剂中搅拌 5-8 小时,形成均相溶液;

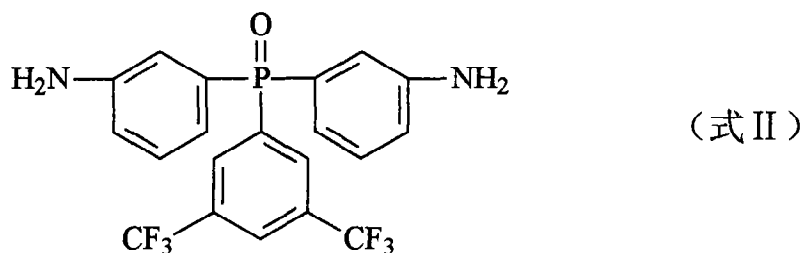
2) 向步骤 1) 的溶液中加入各为芳香族二胺摩尔数 2-4 倍的乙酸酐和三乙胺,继续搅拌 4-8 小时,停止反应;

3) 将步骤 2) 得到的溶液,倒入是该溶液的溶剂质量 10 倍的质量分数为 95%乙醇中形成含磷酰基聚酰亚胺树脂沉淀,用质量分数为 95%的乙醇洗涤,过滤,烘干,得到含磷酰基聚酰亚胺树脂的粉末;

4) 将步骤 3) 得到的含磷酰基聚酰亚胺树脂的粉末,按含磷酰基聚酰亚胺的质量分数是 20-50,有机溶剂的质量分数为 80-50 的配比,把含磷酰基聚酰亚胺溶于有机溶剂中,得到耐高温的含磷酰基聚酰亚胺粘合剂;

所述的有机溶剂包括 N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc) 和混合甲酚中的任意一种或任意比例的混合物;

所述的步骤 1) 中,芳香二胺为双(3-氨基苯基)-3,5-二(三氟甲基)苯基氧化磷 (TFMAD),结构如式 II 所示:



芳香族二酐为 3,3',4,4'-联苯四酸二酐 (BPDA)、3,3',4,4'-二苯醚四酸二酐 (ODPA)、3,3',4,4'-二苯酮四酸二酐 (BTDA)、3,3',4,4'-二苯硫醚四酸二酐 (SDPA)、3,3',4,4'-二

苯砒四酸二酐 (DSDA) 和 3,3' 4,4' - 二苯二醚四酸二酐 (4,4' -HQEDA) 中的一种或任意比例的混合物。

一种耐高温的含磷酰基聚酰亚胺粘合剂及制法

技术领域

[0001] 本发明属于一种耐高温的含磷酰基聚酰亚胺粘合剂及制法。

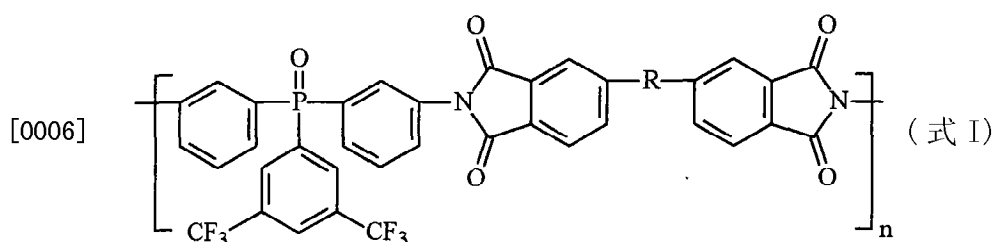
背景技术

[0002] 聚酰亚胺具有非常优良的耐热性、耐辐射性以及阻燃性等特性,同时具有优良的机械强度、尺寸稳定性和电性能,在电器电子设备、产业机械材料及航空航天领域被广泛应用结构材料和绝缘材料。而自 1970 年代为满足航空航天对耐高温粘合剂的需求,美国航天局 (NASA) 和美国休斯等相继开发了 LARC 系列 (U. S. Patent409462) 和 Thermid 系列 (U. S. Patent4100138) 聚酰亚胺胶粘剂,作为结构胶可在 300℃ 以上使用。近年来国内在这方面的研发也屡见报道,如中国专利 CN1334280A 公开了一种聚酰亚胺粘合剂,其主要特征是将有机硅二胺引入聚酰亚胺粘合剂中,用于半导体的装配。中国专利 CN101560371A 公开了一种聚酰亚胺粘合剂及其制备方法,其主要特征是采用苯乙炔基苯酐封端使聚合物的分子量降低,用于航空、航天、精密机械、石油化工等领域的耐高温部件的粘结。

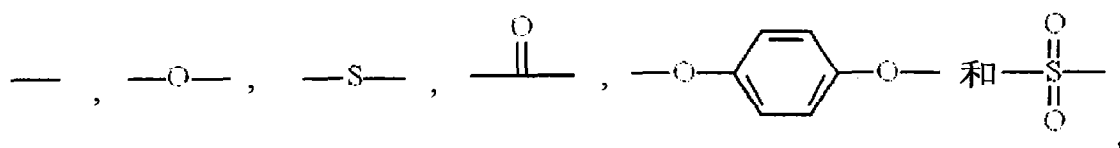
[0003] 含磷酰基聚酰亚胺近年来被广泛关注 (Polym. Prepr., 1995, 36 (1) :205),其特点是具有高的耐火性,在空气中热分解有高的残碳率,同时具有高的耐原子氧的性能。在高度为 160 ~ 800km 的近地轨道上存在原子氧 (AO),紫外 (UV) 及真空紫外 (VUV) 辐射。这些粒子的辐射在浓度和能量上都可以引起有机键的断裂。键的断裂可以使聚合物分解或交联,因而使材料的物理、机械和光学性能都发生改变。磷酰基在聚酰亚胺主链中的引入,可以使聚酰亚胺的玻璃化温度超过 300℃ 以上,而且能够显著提高聚酰亚胺材料耐 AO 及等离子氧的性能,是航天器在近地轨道运行不受原子氧侵蚀的最佳材料之一 (Polym. J., 1998, 30 : 492)。在航天领域有广泛的应用空间。

[0004] 本发明目的是提供一种耐高温的含磷酰基聚酰亚胺粘合剂及制法。

[0005] 本发明提供的一种耐高温的含磷酰基聚酰亚胺粘合剂,所述的含磷酰基聚酰亚胺具有如式 I 所示的结构通式:



[0007] 式中, R 为下述基团的任意一种:



[0008] $n = 10-30$;

[0009] 将上述含磷酰基聚酰亚胺树脂溶于有机溶剂中得到一种耐高温的含磷酰基聚酰亚胺粘合剂;所述的有机溶剂为 N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、N,N-二

甲基乙酰胺 (DMAc) 和混合甲酚中的任意一种或任意比例的混合物 ; 在该聚酰亚胺粘合剂中, 含膦酰基聚酰亚胺的质量分数是 20-50, 有机溶剂的质量分数为 80-50。

[0010] 一种耐高温的含膦酰基聚酰亚胺粘合剂的制备方法如下 :

[0011] 1) 将等摩尔芳香族二胺和芳香族四酸二酐在有机溶剂中搅拌 5-8 小时, 形成均相溶液 ;

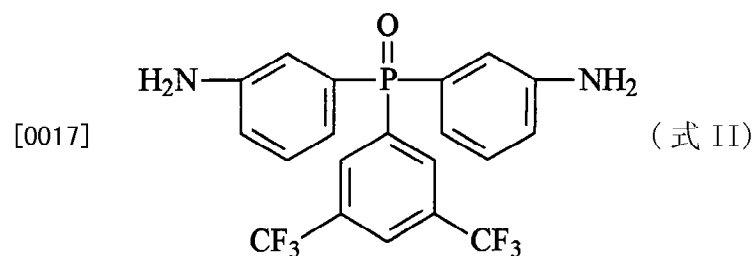
[0012] 2) 向步骤 1) 的溶液中加入各为芳香族二胺摩尔数 2-4 倍的乙酸酐和三乙胺, 继续搅拌 4-8 小时, 停止反应 ;

[0013] 3) 将步骤 2) 得到的溶液, 倒入是该溶液的溶剂质量 10 倍的质量分数为 95% 乙醇中形成含膦酰基聚酰亚胺树脂沉淀, 用质量分数为 95% 的乙醇洗涤, 过滤, 烘干, 得到含膦酰基聚酰亚胺树脂的粉末 ;

[0014] 4) 将步骤 3) 得到的含膦酰基聚酰亚胺树脂的粉末, 按含膦酰基聚酰亚胺的质量分数是 20-50, 有机溶剂的质量分数为 80-50 的配比, 把含膦酰基聚酰亚胺溶于有机溶剂中, 得到耐高温的含膦酰基聚酰亚胺粘合剂 ;

[0015] 所述的有机溶剂包括 N- 甲基吡咯烷酮 (NMP)、N,N- 二甲基甲酰胺 (DMF)、N,N- 二甲基乙酰胺 (DMAc) 和混合甲酚中的任意一种或任意比例的混合物 ;

[0016] 所述的步骤 1) 中, 芳香二胺为双 (3- 氨基苯基)-3,5- 二 (三氟甲基) 苯基氧化膦 (TFMAD), 结构如式 II 所示 :



[0018] 芳香族二酐为 3,3',4,4'- 联苯四酸二酐 (BPDA)、3,3',4,4'- 二苯醚四酸二酐 (ODPA)、3,3',4,4'- 二苯酮四酸二酐 (BTDA)、3,3',4,4'- 二苯硫醚四酸二酐 (SDPA)、3,3',4,4'- 二苯砜四酸二酐 (DSDA) 和 3,3',4,4'- 三苯二醚四酸二酐 (4,4'-HQEDA) 中的一种或任意比例的混合物。

[0019] 有益效果 : 本发明提供的一种耐高温的含膦酰基聚酰亚胺粘合剂, 采用了双 (3- 氨基苯基)-3,5- 二 (三氟甲基) 苯基氧化膦作为制备聚酰亚胺粘合剂的关键单体 ; 由于膦酰基的引入, 使得树脂极性增强, 大大增加该粘合剂与底物的粘结性能 ; 另外结构中两个三氟甲基的引入对提高聚酰亚胺树脂的溶解性效果明显, 使得所制备的聚酰亚胺树脂在 N- 甲基吡咯烷酮 (NMP)、N,N- 二甲基甲酰胺 (DMF)、N,N- 二甲基乙酰胺 (DMAc) 和混合甲酚等有机溶剂或任意比例的混合物中可溶, 配制成高固含量的胶液。该粘合剂具有固含量高、稳定性好等特点, 并具有良好的成型性, 树脂的玻璃化温度大于 300℃, 5% 热失重温度大于 500℃。该粘合剂在钛合金金属片表面经过涂布、烘干、压合后, 试样剪切强度在室温可达到 22-24MPa, 在 250℃ 的剪切强度可达到室温的 80%。本发明提供的一种耐高温的含膦酰基聚酰亚胺粘合剂, 具有耐高温、耐原子氧、粘结强度高、高温粘结强度保持率好等特点, 可应用于航空航天等环境特别苛刻的环境。

具体实施方式

[0020] 实施例 1 将精制的 9.67 克 (0.03 摩尔) BTDA 溶于 80 克 DMAc 及 20 克 NMP 中, 搅拌下加入 13.32 克 (0.03 摩尔) TFMAD, 在 25°C 下反应 5 小时, 而后加入 6.07 克三乙胺及 6.13 克乙酸酐, 反应 4 小时, 生成含膦酰基聚酰亚胺树脂; 再将该树脂沉入到 1000 克的质量含量为 95% 乙醇中, 过滤, 用乙醇浸洗 3 次, 自然干燥, 获得一种含膦酰基聚酰亚胺树脂; 把上述 5 克含膦酰基聚酰亚胺树脂溶解在 20 克 DMAc 中, 获得一种耐高温的含膦酰基聚酰亚胺粘合剂。

[0021] 将上述粘合剂在钛合金金属片表面经过涂布、80-200°C 烘干、400°C 10MPa 压合后, 在室温下, 试样剪切强度为 24MPa, 在 250°C 的剪切强度为 19.2MPa。

[0022] 实施例 2 将精制的 5.88 克 (0.02 摩尔) BPDA 溶于 80 克 NMP 中, 搅拌下加入 8.88 克 (0.02 摩尔) TFMAD, 在 25°C 下反应 7 小时, 而后加入 6.07 克三乙胺及 8.17 克乙酸酐, 反应 6 小时, 生成含膦酰基聚酰亚胺树脂, 再将该树脂沉入到 800 克的质量含量为 95% 乙醇中, 过滤, 用乙醇浸洗 3 次, 自然干燥, 获得一种含膦酰基聚酰亚胺树脂; 把 8 克上述树脂溶解在 24 克混合甲酚中, 获得一种耐高温的含膦酰基聚酰亚胺粘合剂。

[0023] 将上述粘合剂在钛合金金属片表面经过涂布、80-200°C 烘干、400°C 10MPa 压合后, 在室温下, 试样剪切强度为 22.8MPa, 在 250°C 的剪切强度可为 18.2MPa。

[0024] 实施例 3 将精制的 12.07 克 (0.03 摩尔) 4,4'-HQEDA 溶于 110 克 DMAc 搅拌下加入 13.32 克 TFMAD (0.03 摩尔), 在 25°C 下反应 8 小时, 而后加入 12.14 克三乙胺及 12.25 克乙酸酐, 反应 8 小时, 生成含膦酰基聚酰亚胺树脂, 再将该树脂沉入到 1100 克的质量含量为 95% 乙醇中, 过滤, 用乙醇浸洗 3 次, 自然干燥, 获得一种含膦酰基聚酰亚胺树脂; 把 10 克上述树脂溶解在 20 克 DMF 中, 获得一种耐高温的含膦酰基聚酰亚胺粘合剂。

[0025] 将上述粘合剂在钛合金金属片表面经过涂布、80-200°C 烘干、400°C 10MPa 压合后, 在室温下, 试样剪切强度为 23.6MPa, 在 250°C 的剪切强度为 18.9MPa。

[0026] 实施例 4 将精制的 12.41 克 (0.04 摩尔) ODPDA 溶于 100 克 NMP 中, 搅拌下加入 17.76 克 (0.04 摩尔) TFMAD, 在 25°C 下反应 6 小时, 而后加入 12.14 克三乙胺及 12.25 克乙酸酐, 反应 7 小时, 生成含膦酰基聚酰亚胺树脂, 再将该树脂沉入到 1000 克的质量含量为 95% 乙醇中, 过滤, 用乙醇浸洗 3 次, 自然干燥, 获得一种含膦酰基聚酰亚胺树脂; 把 15 克上述树脂溶解在 10 克 DMF 及 5 克 NMP 的混合物中, 获得一种耐高温的含膦酰基聚酰亚胺粘合剂。

[0027] 将上述粘合剂在钛合金金属片表面经过涂布、80-200°C 烘干、400°C 10MPa 压合后, 在室温下, 试样剪切强度为 23.2MPa, 在 250°C 的剪切强度为 18.6MPa。

[0028] 实施例 5 将精制的 7.16 克 (0.02 摩尔) DSDA 溶于 70 克 DMF 中, 搅拌下加入 8.88 克 (0.02 摩尔) TFMAD, 在 25°C 下反应 5 小时, 而后加入 4.05 克三乙胺及 8.17 克乙酸酐, 反应 5 小时, 生成含膦酰基聚酰亚胺树脂, 再将该树脂沉入到 700 克的质量含量为 95% 乙醇中, 过滤, 用乙醇浸洗 3 次, 自然干燥, 获得一种含膦酰基聚酰亚胺树脂; 把 10 克上述树脂溶解在 20 克 DMF 中, 获得一种耐高温的含膦酰基聚酰亚胺粘合剂。

[0029] 将上述胶液在钛合金金属片表面经过涂布、80-200°C 烘干、400°C 10MPa 压合后, 在室温下, 试样剪切强度为 22MPa, 在 250°C 的剪切强度为 17.6MPa。

[0030] 实施例 6 将精制的 13.05 克 (0.04 摩尔) SDPA 溶于 130 克混合甲酚中, 搅拌下加入 17.76 克 (0.04 摩尔) TFMAD, 在 25°C 下反应 8 小时, 而后加入 12.25 克三乙胺及 16.33 克

乙酸酐,反应 8 小时,生成含膦酰基聚酰亚胺树脂,再将该树脂沉入到 1300 克的质量含量为 95%乙醇中,过滤,用乙醇浸洗 3 次,自然干燥,获得一种含膦酰基聚酰亚胺树脂;把 15 克上述树脂溶解在 25 克 DMAc 中,获得一种耐高温的含膦酰基聚酰亚胺粘合剂。

[0031] 将上述粘合剂在钛合金金属片表面经过涂布、80-200℃烘干、400℃ 10MPa 压合后,在室温下,试样剪切强度为 23.2MPa,在 250℃的剪切强度为 18.6MPa。

[0032] 测定结果是:将实施例 1~6 中所获得的粘合剂在钛合金金属片表面经过涂布、烘干、压合后,试样剪切强度在室温可达到 22-24MPa,在 250℃的剪切强度可达到室温的 80%。