

[19] 中华人民共和国专利局

[51] Int.Cl.⁴
C08J 5/24



[12] 发明专利申请公开说明书

[11] CN 87 1 00641 A

CN 87 1 00641 A

[43] 公开日 1988年8月17日

[21] 申请号 87 1 00641

[22] 申请日 87.2.7

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 吉林省长春市斯大林街 109 号

[72] 发明人 刘克静 张泽义 李平生 褚有栋
袁雅桂

[74] 专利代理机构 中科院长春专利事务所
代理人 廖玉珍 曹桂珍

[54] 发明名称 以双端炔基芳醚砜(酮)制无气穴层压材

[57] 摘要

本发明属于高分子芳杂环化合物中交联型聚芳醚砜(酮)的制备方法及其复合材料的压制工艺。

本发明利用芳醚砜(酮)两端带有的活性炔基进行固化,形成以苯环为交联点的无气穴、耐高温水解、耐腐蚀的层压材。此层压材可广泛用于航天、核工业、机电、电子及化学工业的绝缘材料、结构件、零部件及密封材料等。

881A 04611 / 21-153

权 利 要 求 书

1、聚芳醚砜(酮)材料,其特性在于利用模型物4,4'-双(乙炔基本氧基苯基)砜、4,4'-双(乙炔基本氧基苯砜基苯氧基苯基)砜、4,4'-双(乙炔基苯氧基苯基)酮的双端炔基成环制成层压材或复合材料。

2、按权利要求1所述的材料,其特征在于,各种模型物可单独使用,也可混合使用。

3、按权利要求1所述的材料,其特征在于模型物溶于二氯甲烷(或丙酮)及二甲基甲酰胺中(其配比为5~15:50~90:2~20),成为浸渍液。

4、按权利要求1所述的材料,其特征在于经浸渍过的玻璃布,按要求剪切好后,在模具中,在1~10 MPa压力下,于170~210℃温度下保持2~15小时后,升温到240~280℃,保持4~16小时,最后在300℃停留3~15分钟。

说 明 书

以双端炔基芳醚砜(酮)制无气穴层压材

本发明属于高分子芳杂环化合物中交联型聚芳醚砜(酮)复合材料的压制工艺。

利用单、双炔基苯作成环三聚反应研究,七四年苏联及罗马尼亚均有报导(ВЫСОКОМОДЕК, Соед., 16(5), 926(1974)),但产物性能过脆,难以实用,其后C. S. Marvel以及J. K. Stille (J. Polym, Sci., Polym. Chem. Ed., 13, 1095 (1975)及Macromol., 9, 516(1976).)等人以炔基预聚物进行类似反应,但终因结构与Tg及性能均难控制,至今未有深入研究与发展,更未产生实用效果。一九七八年本申请人总结了上述研究工作之不足,设计了在4, 4'-双端炔基间引入不等链节长度的芳醚砜(酮)的模型物,后者是耐高温、耐水解、耐腐蚀的支柱结构,而前者则可满足作层压材、复合材料及粘结剂的活性基的结构要求。在本工作进行过程中于一九八〇年见到美国空军材料实验室在研究3, 3'-双端炔基芳醚砜的合成与该齐聚物在161°C下的反应(一九七九年投稿)。

本工作则是探讨了4, 4'-双端炔基芳醚砜(酮)模型物的热、催化固化反应规律,以红外、紫外、核磁、溶解度等测试方法综合探讨,推导出反应机理,由此可从固化温度并由各种模型物单独或者混合使用来调节固化产物的Tg温度(与环交联密度有关)及性能,从而获得有实际应用价值的交联型聚芳醚砜(酮)新材料。所制得的层压材及复合材料的内部结构由于系经炔基加成反应,最终以苯环作交

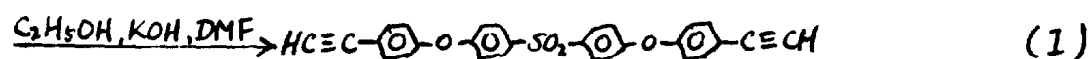
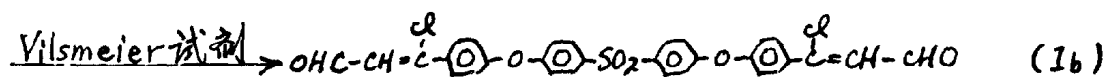
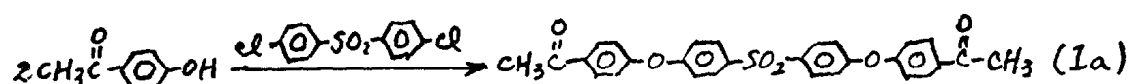
联点而固化，故无低分子挥发物析出，致使层间无气穴、粘结性高、力学性能较以功能团缩聚固化以 $\text{C}-\text{C}$ 交联的材料优越。固化产物的主链结构仍是芳醚砜(酮)，故仍具有聚芳醚砜(酮)的耐高低温、耐水解与耐腐蚀性能，与美国 Hyghen 公司生产的 HR 树脂粘结剂比较，耐温相等而耐水解性更佳，且价格便宜 (HR 600, 80 年价为 175 美元/磅)。 (Chemical and Engineering News, 58(50), 30(1980)。本文所设计结构的固化产物较 HR 有明显的优越性。

本产品既可作航天、核工业等新结构材以取代原用聚酰亚胺及特殊环氧树脂尖端材料，又可用于机电工业、化工仪表等作为新型通用的结构材料、绝缘材料、密封材、其发展前景是广阔的。

一、模型物制备

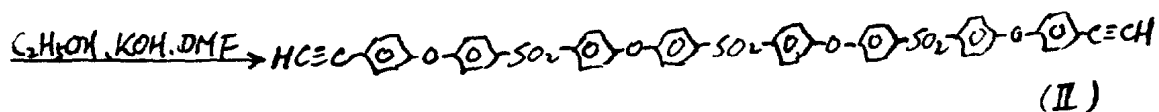
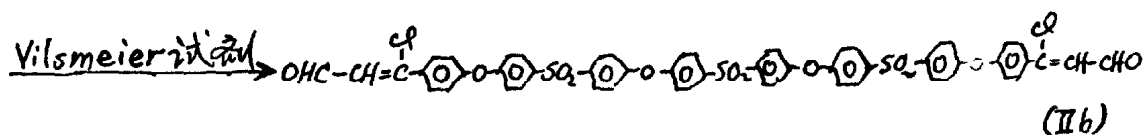
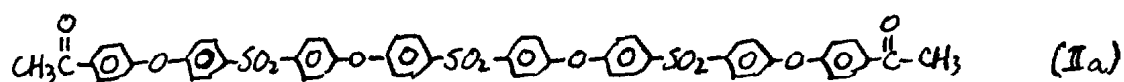
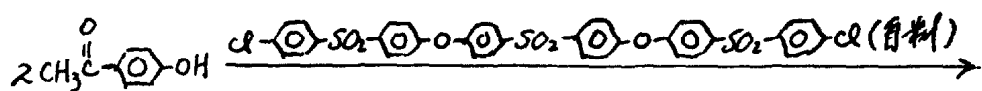
(一)、4, 4'-双(乙炔基苯氧基苯基)砜 (I, 简称 P-BEPPS) 的合成。

反应式:



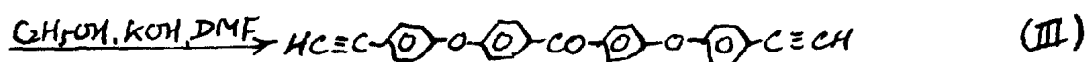
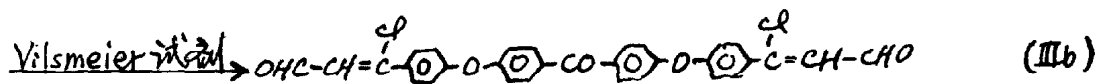
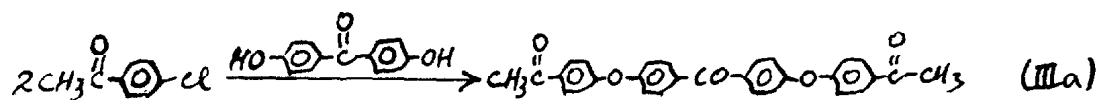
(二)、4, 4'-双(乙炔基苯氧基苯砜基苯氧基苯基)砜 (II, 简称 (P-EPPS)₂SO₂) 的合成。

反应式:



(三) 4, 4'-双(乙炔基苯氧基苯基)酮 (III, 简称 P-BEPPC) 的合成.

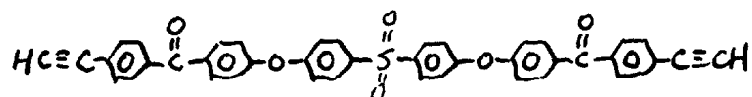
反应式:



以上三种模型物 (I、II、III) 的结构均为本申请人所设计, 但其制备过程 (即由双端乙酰基→双端β-氯烯醛基→双端炔基) 均参照文献 (J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., , 14, 2033及2785(1976)) 进行, 但这两篇文献所合成的产物为带炔基的聚芳醚砜酮, 前者为:



后者为:



按文献需用大量溶剂, 造成废液污染严重, 而且产品价格偏高, 使成果推广应用受到限制。本工作将文献中试剂用量加以改变, 获得了良好效果。即利用改进方法合成 1 公斤 I b 或 III b 比文献节省二甲基甲酰胺 17.3 公斤及三氯氧磷 5.5 公斤; 合成 1 公斤 I 或 III 比文献节省二甲基甲酰胺 5.5 公斤, 经分析鉴定产品质量良好。

二、层压材料制备工艺 (以玻璃布为基材)

(一)、玻璃布的预处理: 将无碱平纹玻璃布 (杭州玻璃厂产, 代号 JC-170-80) 用甲苯浸泡约 3—4 小时, 再用丙酮浸泡约 2—3 小时除蜡, 或 200℃ 处理半小时亦可。

(二)、浸渍液配制与预浸渍: 将 P-BEPPS ((P-EPPS)₂SO₂、P-BEPPC) 模型物溶于二氯甲烷 (或丙酮) 及少量二甲基甲酰胺中 (其配比为 5~15: 50~90: 2~20) 成为浸渍液, 然后将预处理过的玻璃布浸于浸渍液中, 取出风干, 如此反复 5~8 次, 直至浸渍液用尽为止, 最后风干或于低温下除去溶剂。

(三)、叠层压制工艺：将干燥的经浸渍过的玻璃布按规格剪切重叠后装于模具中，在1—10 MPa压力下，于170—210℃温度下保持2—15小时，然后升温到240—280℃，保持4—16小时，最后于300℃停留3~15分钟，脱模剂用滑石粉，卸压温度小于80℃。

实施例：

层压材制备过程：将5份P-BEPPS模型物溶于60份二氯甲烷中3份二甲基甲酰胺中形成浸渍液，然后将预处理过的玻璃布浸于浸渍液中，取出风干，如此反复5—8次，直至浸渍液用尽为止，最后风干或于低温下除去溶剂。将干燥的经浸渍过的玻璃布按规格剪切，重叠后放于模具中，在2MPa压力下，于170—210℃温度下保持4~6小时，然后升温到250—280℃保持4~6小时，最后于300℃保持10分钟即可，用滑石粉作脱模剂，卸压温度<80℃。

三、层压材主要性能

(一)、耐水解性

由模型物P-BEPPS压制的玻璃布层压材(简称CPES)，吸水性很低，室温浸泡一周约吸水0.04%，在220℃水汽下经20小时，弯曲强度仍保留原值的40%以上(121 MPa)，而以P-BEPPC压制的玻璃布层压材(简称CPEK)，在同样条件下其弯曲强度也保留原值的40%(134 MPa)，对照以双醚酞型聚酰亚胺层压材在200℃水汽下经8小时，弯曲强度仅保留原值的15%(89 MPa)，见表1。

表1 CPES、CPEK层压材耐高温水解情况

层压材品种	时间 温度 h' °C	弯曲强度, MPa						
		水解 前	8		20		30	
	测试值		保留%	测试值	保留%	测试值	保留%	测试值
CPES	220	279	131	47	121	43	98	35
CPEK	220	339	155	46	134	40	108	31
可溶性聚酰亚胺	200	586	89	15	—	—	—	—

(二)、力学性能

以P-BEPPG及P-BEPPC所制层压材,其弯曲强度可与全芳型聚酰胺酰亚胺(PAI-I)相媲美,其抗拉强度亦与PAI-I接近,而压缩强度较目前飞机上常用的环氧树脂玻璃钢高约一倍,见表2。

表2 几种复合材料的力学性能

项 目	CPES	CPEK	PAI-I 中国*
比 重 g/cm ³	>1.5	>1.5	1.33
抗拉强度 MPa	252	317	333
弯曲强度 "	245-392	245-372	274-372
压缩强度 "	>65	>15	
剪切强度 "	<9.8		
硬度(布氏)	75	80	58
冲击强度 10 ³ Nm/m ²	490	785	
粘合强度 MPa	37		
摩擦系数 μ	0.23-0.24		

*全芳型聚酰胺酰亚胺。