



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 92104956.0

[51]Int.Cl⁵

C08J 5/04

[43]公开日 1994年1月5日

[22]申请日 92.6.20

[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022吉林省长春市斯大林大街109号

[72]发明人 何天白 周江 丁孟贤 张劲

[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 宋天平

// C08L79:08

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 热塑性聚酰亚胺复合材料及制备方法

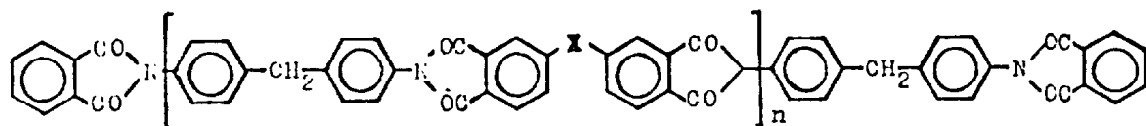
[57]摘要

本发明是关于原位聚合方法制备连续纤维增强的热塑性聚酰亚胺复合材料及制备方法。

本发明用甲醇、乙醇、异丙醇、正丁醇、以及这些醇间任意混合物作溶剂,得到连续纤维增强的热塑性聚酰亚胺复合材料。

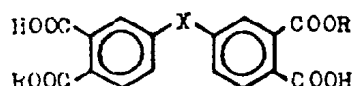
权 利 要 求 书

1. 一种热塑性聚酰亚胺复合材料，其特征是该材料具有下列结构：



2. 一种热塑性聚酰亚胺复合材料的制备方法，其特征是在于该材料使用的原料单体为：

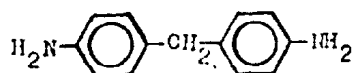
a



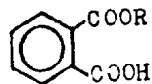
$X = S, O$

其中 $R = C_nH_{2n+1}$, $n = 1-6$;

b



c



其中 $R = C_nH_{2n+1}$, $n = 1-6$ 。原料c在原料a、b和c 中的重量百分数为0至5%。

3. 如权利要求2所述的制备方法，其特征在于采用甲醇、乙醇、异丙醇和正丁醇，以及这些醇之间任意混合物如甲醇/乙醇、甲醇/正

权 利 要 求 书

丁醇、乙醇/异丙醇、异丙醇/正丁醇等作溶剂，得到溶有原料a、b和c的溶液。

4. 如权利要求2所述的制备方法，其特征在于，该材料制备过程如下：

1) 将纤维在溶有a、b和c的溶液中浸渍得到单层片。

2) 在20—230℃的温度范围和760mmHg到小于1mmHg的真空范围内，单层片中的原料a、b和c经化学反应生成聚酰亚胺。

3) 在230—450℃的温度范围，0.5—30MPa的压力下，经3-200分钟，得到连续碳纤维增强的热塑性聚酰亚胺复合材料。

热塑性聚酰亚胺复合材料及制备方法

本发明是关于原位聚合方法制备连续纤维增强的热塑性聚酰亚胺复合材料及制备方法。

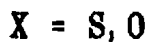
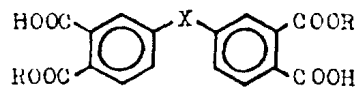
连续纤维，尤其是连续碳纤维增强的热塑性聚酰亚胺复合材料，以其冲击韧性好，耐温等级高，在热塑性树脂基复合材料中占有重要地位。当采用原位聚合（即单体反应物聚合）的方法制备时，则大大改进了这类热塑性聚酰亚胺复合材料的制备工艺条件。其中具有代表性的是美国DuPont公司研制的Avimid K III。然而由于使用了高沸点的 N-甲基吡咯烷酮，增加了Avimid K III 制备工艺的复杂性，也给质量控制带来了困难。

本发明的目的是提供一种由单体原料溶于低沸点醇类的溶液，将纤维在溶液中浸渍后，经过化学反应得到连续纤维增强的热塑性聚酰亚胺复合材料及该材料的制备方法。

本发明用甲醇、乙醇、异丙醇和正丁醇、以及这些醇的混合物为溶剂，得到溶有单体原材料a、b和c的溶液。

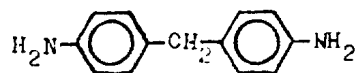
本发明所使用的原料单体为：

a



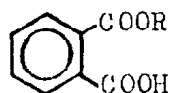
其中 $R = C_nH_{2n+1}$, $n = 1-6$;

b



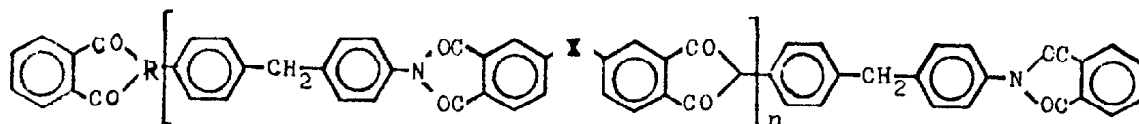
说 明 书

c



其中 $R = C_nH_{2n+1}$, $n = 1-6$ 。原料c在原料a、b和c中的重量百分数为0至5%。

将纤维在上述溶有原料a、b和c的溶液中浸渍后得到单层片，将若干单层片叠在一起，在20-230℃的温度范围和760mmHg到小于1mmHg的真空范围内，单层片中的原料a、b和c经过化学反应生成具有下列结构的聚酰亚胺。



将以上得到的叠在一起的单层片，在230-450℃的温度范围，0.5-30 MPa的压力范围下，经过3-200分钟，得到连续纤维增强的热塑性聚酰亚胺复合材料。

本发明采用低沸点的醇类溶剂，制备工艺明显优于Avimid K III。同时得到的连续碳纤维增强的单向复合材料层压板的玻璃化温度为249-266℃，室温层间剪切强度和I型层间断裂韧性都与Avimid K III相接近或略优。

本发明提供的实施例如下：

实施例1

将3,3',4,4'-二苯硫醚二酐131.98g放入1升的圆底烧瓶中，加入200毫升甲醇，搅拌下回流2小时，待二酐全部溶解后，冷至室温，再加入4,4'-二苯甲烷二胺80.20g，以及甲醇118毫升，搅拌至全部溶解。

说 明 书

将碳纤维连续地通过上述的甲醇溶液, 均匀地缠在圆筒上, 得到浸渍均匀的单层片。单层片中原料a、b和c的总重量与碳纤维的重量之比, 通过改变上述甲醇溶液的固含量和碳纤维的浸渍条件, 可在35:65至65:35的范围内调节。

将得到单层片, 裁成一定大小(例如60x50mm或170x120mm), 一共10层沿纤维方向叠在一起, 放入真空烘箱中, 在最大为700 Pa的压力下, 最长经过7小时, 将真空度由760mmHg变到小于1mmHg, 同时温度由室温逐渐升到230℃。然后将温度降至室温, 得到有一定形状, 比较疏松的复合材料板。

实施例2

将实施例1中的甲醇分别换成乙醇、异丙醇、正丁醇、甲醇/乙醇混合物, 甲醇/正丁醇混合物, 乙醇/异丙醇混合物和异丙醇/正丁醇混合物, 其它同实施例1, 分别得到一定形状的比较疏松的复合材料板。

实施例3

把实施例1得到的复合材料板放入相应的模具内, 于室温下放进热压机中。在热压机的上下加热板与模具的上下表面保持接触的情况下, 将模具逐渐升温, 在此过程中加压除去模具中的空气, 当模具升温至290℃, 在20MPa压力下, 最长恒温、恒压140分钟后, 降温卸压, 由模具中取出表面光滑, 力学性能良好的连续碳纤维增强的热塑性聚酰亚胺复合材料板, 按GB3357-82测得的室温下的层间剪切强度为106MPa。

实施例4

其余步骤同实施例3, 只是用乙醇为溶剂得到有一定形状的比较疏松的复合材料板, 在模具温度380℃和3MPa的压力下, 最长恒温、恒压30分钟后, 得到连续碳纤维增强的热塑性聚酰亚胺复合材料板。按GB3356-82测得到室温和190℃下的弯曲强度分别为1113MPa和630MPa。按文献的方法(J. W. Gillespie Jr., L. A. Carlsson & A. J.

说 明 书

Smiley, *Composites Science and Technology*, 1987 Vol 28, pp. 1-16)测得的I型层间断裂韧性(G_{Ic})为 1.26KJ/m^2 。

实施例5

其余步骤同实施例3, 只是用异丙醇为溶剂得到有一定形状的比较疏松的复合材料板, 在模具温度 380°C 和 2MPa 的压力下, 最长恒温、恒压40分钟后, 得到连续碳纤维增强的热塑性聚酰亚胺复合材料板。按GB3357-82测得室温下的层间剪切强度 73MPa 。

实施例6

其余步骤同实施例3, 只是用正丁醇为溶剂得到有一定形状的比较疏松的复合材料板, 在模具温度 420°C 和 1MPa 的压力下, 最长恒温、恒压5分钟后, 得到连续碳纤维增强的热塑性聚酰亚胺复合材料板。按GB3357-82测得的室温下的层间剪切强度为 75MPa 。

实施例7

其余步骤同实施例6, 只是在 340°C 和 10MPa 的压力下, 保持90分钟后, 得到连续碳纤维增强的热塑性聚酰亚胺复合材料板。按GB3357-82测得的室温下的层间剪切强度为 98MPa 。

实施例8

其余步骤同实施例3, 只是用甲醇/乙醇混合物为溶剂得到有一定形状的比较疏松的复合材料板, 在模具温度 360°C 和 3MPa 的压力下, 最长恒温、恒压20分钟后, 得到连续碳纤维增强的热塑性聚酰亚胺复合材料板。按GB3357-82测得的室温下的层间剪切强度为 105MPa 。

实施例9

其余步骤同实施例3, 只是用甲醇/正丁醇混合物为溶剂得到有一定形状的比较疏松的复合材料板, 在模具温度 380°C 和 3MPa 的压力下, 最长恒温、恒压30分钟后, 得到连续碳纤维增强的热塑性聚酰亚胺复合材料板。按GB3357-82测得的室温和 190°C 下的层间剪切强度分别为

说 明 书

99MPa和63MPa。按GB3356-82测得的室温和190℃下的弯曲强度分别为1291MPa和768MPa。

实施例10

其余步骤同实施例3，只是用乙醇/异丙醇混合物为溶剂得到有一定形状的比较疏松的复合材料板，在模具温度380℃和4MPa的压力下，最长恒温、恒压40分钟后，得到连续碳纤维增强的热塑性聚酰亚胺复合材料板。按GB3357-82测得的室温下的层间剪切强度为86MPa。

实施例11

其余步骤同实施例3，只是用异丙醇/正丁醇混合物为溶剂得到有一定形状的比较疏松的复合材料板，在模具温度380℃和3MPa的压力下，最长恒温、恒压20分钟后，得到连续碳纤维增强的热塑性聚酰亚胺复合材料板。按GB3357-82测得的室温和190℃下的层间剪切强度分别为97MPa和75MPa。按GB3356-82测得的室温和190℃下的弯曲强度分别为1108MPa和592MPa。按文献的方法(J. W. Gillespie Jr., L. A. Carlsson & A. J. Smiley, Composites Science and Technology, 1987 Vol 28, pp. 1-15)测得的I型层间断裂韧性(G_{Ic})为1.55KJ/m²。

实施例12

将3, 3', 4, 4'-二苯醚二酐67.28g, 苯酐1.65g在80毫升甲醇中回流2小时, 将得到的透明溶液冷至室温, 再加入4, 4'-二苯甲烷二胺41.92g, 搅拌至全部溶解。

将碳纤维连续地通过上述的甲醇溶液, 均匀地缠在圆筒上, 得到浸渍均匀的单层片。单层片中原料a、b和c的总重量与碳纤维的重量之比, 通过改变上述甲醇溶液的固含量和碳纤维的浸渍条件, 可在35:65至65:35的范围内调节。

将得到的单层片, 裁成60x50mm大小, 一共10层沿纤维方向叠在一起, 放入真空烘箱中, 在最大为700Pa的压力下, 最长经过7小时, 将真空度由760mmHg变到小于1mmHg, 同时温度由室温逐渐升到230℃。

说 明 书

然后将温度降至室温，得到有一定形状，比较疏松的复合材料板。

将上述得到有一定形状比较疏松的复合材料板放入相应模具内，于室温下放进热压机中。在热压机的上下加热板与模具的上下表面保持接触的情况下，将模具逐渐升温，在此过程中加压除去模具中的空气，当模具升温至 360°C ，在 2MPa 的压力下，最长恒温、恒压40分钟后，降温卸压，由模具中取出表面光滑，力学性能良好的连续碳纤维增强的热塑性聚酰亚胺复合材料板。按GB3357-82测得的室温下的层间剪切强度 78MPa 。