

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08G 73/10

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99127546.2

[43]公开日 2001年7月4日

[11]公开号 CN 1301779A

[22]申请日 1999.12.29 [21]申请号 99127546.2

[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 丁孟贤 高连勋 杨琦 张仲华

[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

权利要求书2页 说明书4页 附图页数0页

[54]发明名称 联苯基聚酰亚胺超高温工程塑料专用料的制备方法

[57]摘要

本发明属于可以直接用来压制精密零件的超高温工程塑料专用料的制备方法。该方法是用联苯二酐为基本原料和二胺及封端剂共聚,在辅以添加剂,利用较低分子量的预聚物具有的较大的流动性可以提高其加工性能,再利用聚酰亚胺端基可以再反应的特性或利用活性端基彼此反应在模压条件下发生分子量增长或交联,最后得到既具有超高热稳定性和优良机械性能又具有加工性的联苯型聚酰亚胺专用料。

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

知识产权出版社出版

权利要求书

1.一种联苯基聚酰亚胺超高温工程塑料专用料的制备方法，其特征在于所用的原料为：二酐类：3,3',4,4'-联苯二酐，均苯二酐，3,3',4,4'-二苯硫醚二酐，3,3',4,4'-二苯酮二酐及三苯二醚二酐。所用的二酐类化合物也可以使用其衍生物，如四酸及四酸的二元酯；二胺类：对苯二胺，间苯二胺，4,4'-二氨基二苯醚，4,4'-二氨基二苯甲烷；封端剂类：降冰片烯二酸酐，马来酸酐，衣康酸酐，4-苯炔基邻苯二甲酸酐，间乙炔基苯胺，苯酐，苯胺；酐类化合物也可以使用其衍生物，如二酸、二酸的单元酯；所用的添加剂有：石墨、二硫化铝、碳纤维、玻璃纤维、玻璃粉、各种晶须、粉煤灰、聚四氟乙烯粉、炭黑、二氧化硅；所用的为溶剂：N,N-二甲基甲酰胺，N,N-二甲基乙酰胺，N-甲基吡咯烷酮，间甲酚，对氯苯酚及苯酚，环己酮，苯乙酮；沉淀剂：乙醇、异丙醇、丙酮和水；所用的原料配比为：如以酐为封端剂：二酐/二胺/封端剂=0-15/1-16/2；以胺为封端剂：二酐/二胺/封端剂=1-16/0-15/2，酐与胺的总官能团比例为1:1；制备步骤是：将单体按照上述的原料配比加入到溶剂中，使固含量达到10-50%，在室温-220℃搅拌聚合，待得到均匀溶液后，加入添加剂，加入添加剂的总量为树脂基的5-100%，搅拌均匀后，在沉淀剂中沉淀析出，过滤后用沉淀剂洗涤或萃取后干燥，粉碎、过筛，再在真空下150-300℃热处理，即得到可以直接热压成精密零件的超

高温聚酰亚胺专用料。

2.如权利要求 1 所述的联苯基聚酰亚胺超高温工程塑料专用料的制备方法，其特征在于所用的原料为：联苯二酐、均苯二酐、联苯四酸二甲酯、二氨基二苯醚、二氨基二苯基甲烷、间苯二胺。

3. 如权利要求 1 所述的联苯基聚酰亚胺超高温工程塑料专用料的制备方法，其特征在于所用的封端剂为：降冰片烯二酸酐、降冰片烯二酸单甲酯 4-苯炔基苯酐、4-苯炔基苯二甲酸单甲酯。

4. 如权利要求 1 所述的联苯基聚酰亚胺超高温工程塑料专用料的制备方法，其特征在于所用的溶剂为：环己酮、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、间甲酚、对氯苯酚。

5. 如权利要求 1 所述的联苯基聚酰亚胺超高温工程塑料专用料的制备方法，其特征在于所用的添加剂为：石墨、碳纤维、二硫化钼、聚四氟乙烯、玻璃纤维。

6. 如权利要求 1 所述的联苯基聚酰亚胺超高温工程塑料专用料的制备方法，其特征在于所用的反应温度为 100—220℃。

7. 如权利要求 1 所述的联苯基聚酰亚胺超高温工程塑料专用料的制备方法，其特征在于所用的热处理温度为 150—300℃。

8. 如权利要求 1 所述的联苯基聚酰亚胺超高温工程塑料专用料的制备方法，其特征在于所用的原料配比为：如以酐为封端剂：二酐/二胺/封端剂=0—15/1—16/2；以胺为封端剂：二酐/二胺/封端剂=1—16/0—15/2，酐与胺的总官能团比例为 1:1。

说明书

联苯基聚酰亚胺超高温工程塑料专用料的制备方法

本发明属于联苯基聚酰亚胺超高温工程塑料专用料的制备方法。

超高温工程塑料是指可以在 300℃以上长期使用的塑料。目前世界上主要是美国杜邦公司的 Vespel(美国专利: 3,179,631)和日本宇部兴产公司的 Upimol。前者是以均苯二酐和 4,4'-二苯醚二胺为原料合成,后者以联苯二酐为主要原料。这两家公司都只能提供棒、板或管材之类的毛坯,不能供应模压专用料。因此用户必须购买毛坯再经机械加工才能得到所需的零件。Vespel 的平均价格为 \$250/磅,由于在机械加工中材料利用率很低(30—5%)还须耗费大量工时,精度也难以保证。

本发明的目的是提供一种联苯基聚酰亚胺超高温工程塑料专用料的制备方法,该方法以联苯二酐作为基本原料,再辅以其它二酐和另一类单体二胺和或不和封端剂在溶剂中聚合而得到基体树脂,在聚合时加入添加剂而制得预聚物,最后经过热处理得到可以直接模压成精密零件的聚酰亚胺专用料。

本发明利用较低分子量的预聚物具有的较大的流动性可以提高其加工性能的特点,再利用聚酰亚胺端基可以再反应的特性或利用活性端基彼此反应在模压条件下发生分子量增长或交联,最后得到既具有超高热稳定性和优良机械性能又具有加工性的联苯性聚酰亚胺专用料。

所用的原料有:二酐类:3,3',4,4'-联苯二酐,均苯二酐,3,3',

4, 4'-二苯硫醚二酐, 3, 3', 4, 4'-二苯酮二酐及三苯二酐二酐。所用的二酐类化合物也可以使用其衍生物, 如四酸及四酸的二元酯; 二胺类: 对苯二胺, 间苯二胺, 4, 4'-二氨基二苯醚, 4, 4' - 二氨基二苯甲烷; 封端剂类: 降冰片烯二酸酐, 马来酸酐, 衣康酸酐, 4-苯炔基邻苯二甲酸酐, 间乙炔基苯胺, 苯酐, 苯胺; 酐类化合物也可以使用其衍生物, 如二酸、二酸的单元酯; 所用的添加剂有: 石墨、二硫化钼、碳纤维、玻璃纤维、玻璃粉、各种晶须、粉煤灰、聚四氟乙烯粉、炭黑、二氧化硅; 所用的为溶剂: N, N-二甲基甲酰胺, N, N-二甲基乙酰胺, N-甲基吡咯烷酮, 间甲酚, 对氯苯酚及苯酚, 环己酮, 苯乙酮; 沉淀剂: 乙醇、异丙醇、丙酮和水; 所用的原料配比为: 如以酐为封端剂: 二酐/二胺/封端剂=0-15/1-16/2; 以胺为封端剂: 二酐/二胺/封端剂=1-16/0-15/2, 酐与胺的总官能团比例为 1:1; 制备步骤是: 将单体按照上述的原料配比加入到溶剂中, 使固含量达到 10-50%, 在室温-220℃搅拌聚合, 待得到均匀溶液后, 加入添加剂, 加入添加剂的总量为树脂基的 5-100%, 搅拌均匀后, 在沉淀剂中沉淀析出, 过滤后用沉淀剂洗涤或萃取后干燥, 粉碎、过筛, 再在真空下 150-300℃热处理, 即得到可以直接热压成精密零件的超高温聚酰亚胺专用料。

本发明的优点是可以得到粉末状易加工的超高温聚酰亚胺专用料, 经成型后的制品在 400℃下总形变量可以低到 1-2%, 并具有优良的机械性能。

实施例 1

将联苯二酐 17.33 g, 均苯二酐 12.85 g 及二氨基二苯醚 23.59 g 和

322 ml 环己酮混合，搅拌加热至 100℃，半小时后，加入石墨 8.06g 继续搅拌升温至回流，同时将生成的水分蒸出，使温度升到 154℃，2 小时后冷却至 50℃，将反应物在 3 升乙醇中沉淀，过滤后用乙醇洗涤 3 次，滤干后在 100℃烘箱中烘干，再在 300℃真空处理 1 小时，粉碎、过筛得模压专用料。

实施例 2

将联苯二酐 30.62 g 和二氨基二苯醚 23.17 g 在 245 ml 二甲基乙酰胺中搅拌，待单体溶解后，再搅拌 1 小时，加入降冰片烯二酸酐 3.80 g，继续搅拌 2 小时，加入碳纤维 8.6 g，再搅拌半小时，加入醋酐 29.5 ml 三乙胺 10 ml，搅拌过夜。将反应物倒入乙醇中沉淀，过滤后用乙醇萃取 24 小时，烘干后在 200℃真空下处理 1 小时，即得模压粉。

实施例 3

将联苯二酐 17.47 g 和二氨基二苯甲烷 12.84 g 在 172 ml 间甲酚中搅拌加热至 130℃，经 1 小时，待单体溶解后，冷却至 60℃，加入降冰片烯二酸酐 2.13 g 继续搅拌加热至 130℃，1 小时后冷却至 50℃，加入二硫化钼 0.3 g，石墨 0.3 g 及聚四氟乙烯粉末 0.4 g，搅拌 1 小时后，将反应物倒入丙酮中，过滤后用丙酮萃取 24 小时，烘干后在 250℃真空处理 1 小时。

实施例 4

配方和操作同实施例 2，仅用 5.75 g 4-苯炔基苯酐代替 3.80 g 降冰片烯二酸酐，并加入与单体同重的碳纤维，制备聚酰亚胺专用料。

实施例 5

将联苯四酸二甲酯 214.58 g，二氨基二苯甲烷 131.92 g 及降冰片二

酸单甲酯 26.10 g 在 1768 ml 二甲基甲酰胺中加热到 120℃ 搅拌溶解，减压下将溶剂蒸发至干，粉碎，过筛，在 200℃ 真空处理得聚酰亚胺专用料。

实施例 6

将联苯四酸二甲酯 214.58 g 和间苯二胺 97.15 g 在 4790 ml 二氧六环在氮气下回流 1 小时，加入苯炔基苯二甲酸单甲酯 167.86 g 继续回流 1 小时，真空下去除溶剂，干燥、粉碎，在真空下 300℃ 处理 1 小时，即得模压专用料。

实施例 7

配比同实施例 6，溶剂用氯代苯酚代替二氧六环，用量为 480 ml，聚合温度为 220℃，添加剂为石墨 120 g、粉煤灰 120 g 及碳纤维 50g 搅拌均匀后，在乙醇中沉淀，洗涤，干燥，粉碎，在 200℃ 真空处理 1 小时，即得模压专用料。