(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 101768269 A
(43)申请公布日 2010.07.07

(21)申请号 200810231548.1

(22)申请日 2008.12.29

(71)申请人 冯星起
地址 454583 河南省焦作市山阳区环城东路风动厂院 35 号楼

(72)发明人 冯星起

(74)专利代理机构 郑州中原专利事务所有限公司 41109
代理人 张绍琳

(51)Int.Cl.
C08G 73/12(2006.01)
C08F 222/40(2006.01)
C08F 216/12(2006.01)
C08F 4/12(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54)发明名称

一种双马来酰亚胺树脂预聚物的制备方法

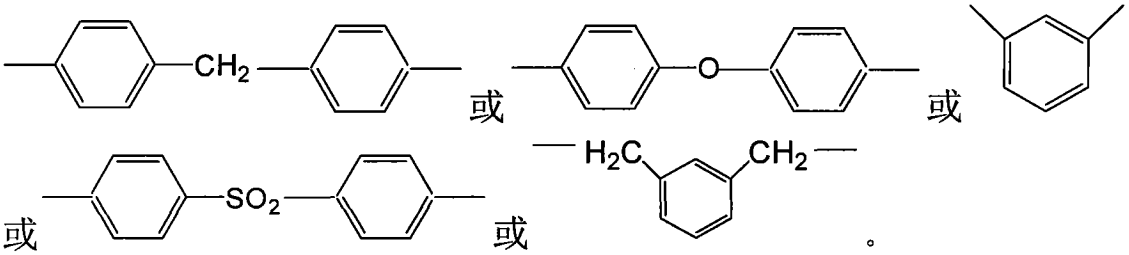
(57)摘要

一种双马来酰亚胺树脂预聚物的制备方法，其方法主要是以烯丙基苯基醚化合物和具有 NH2-R-NH2 结构的二胺与马来酸酐合成的双马来酰亚胺，在稀土氧化物作用下，采用熔融聚合工艺，制备形成双马来酰亚胺树脂预聚物。采用该方法制备的双马来酰亚胺树脂预聚物，在丙酮等有机溶剂中具有良好的溶解性和储存稳定性，可在常温下放置三个月无任何沉淀析出，且树脂的凝胶化时间也保持基本无变化，这对用于耐高温复合材料领域的应用是非常有利的。

CN 101768269 A

1. 一种双马来酰亚胺树脂预聚物的制备方法，其特征在于：以烯丙基苯基醚化合物和双马来酰亚胺为原料，在稀土氧化物存在下，采用熔融聚合工艺，制备形成双马来酰亚胺树脂预聚物。

2. 根据权利要求 1 所述的双马来酰亚胺树脂预聚物的制备方法，其特征在于：所述的双马来酰亚胺是由具有 NH_2-R-NH_2 结构的二胺与马来酸酐合成，R 基团为：



。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的双马来酰亚胺树脂预聚物的制备方法，其特征在于：所述的烯丙基苯基醚化合物选自烯丙基苯基醚、烯丙基（邻甲基）苯基醚、烯丙基 (2,6- 二甲基）苯基醚、烯丙基 (2,3,5- 三甲基）苯基醚、烯丙基 (2、3、6- 三甲基）苯基醚、双烯丙基醚双酚 A、双烯丙基醚双酚 S、双烯丙基醚四溴双酚 A、烯丙基醚酚醛树脂中的任意一种或一种以上。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的双马来酰亚胺树脂预聚物的制备方法，其特征在于：所述的稀土氧化物选用镧系元素所对应的稀土氧化物中的一种或一种以上。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的双马来酰亚胺树脂预聚物的制备方法，其特征在于：烯丙基苯基醚化合物与双马来酰亚胺的摩尔比在 0.6 ： 1 ～ 2.0 ： 1 之间。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的双马来酰亚胺树脂预聚物的制备方法，其特征在于：稀土氧化物的用量为双马来酰亚胺重量的 0.5％～ 5％。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的双马来酰亚胺树脂预聚物的制备方法，其特征在于：熔融聚合的温度为 120℃～ 180℃，聚合时间为 30 ～ 50min。

一种双马来酰亚胺树脂预聚物的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种耐高温聚合物的制备方法，具体涉及一种双马来酰亚胺树脂预聚物的制备方法。

背景技术

[0002] 双马来酰亚胺树脂是近几年发展起来的一种新型耐高温聚合物，它广泛用于航天、航空和机电等高技术等领域，双马来酰亚胺树脂不仅具有聚酰亚胺树脂的耐热性、耐侯性、耐湿热性的优点，而且具有类似于环氧树脂的成型工艺性，是目前备受青睐的高性能聚合物之一。但是，未改性的双马来酰亚胺树脂的熔点高，溶解性差，其固化物脆性较大，其韧性差是限制它应用与发展的关键因素。因此，国内外学者先后采用二元胺对双马来酰亚胺进行扩链，高性能热塑性树脂对双马来酰亚胺进行增韧以及合成新型结构的双马来酰亚胺树脂等方法以改善它的韧性。1984 年，Giby-Geigy 推出 XU292 体系，开创了烯丙基苯基化合物改性双马来酰亚胺树脂的新方法，并在相应的高技术领域获得广泛地应用。用这种方法改性的双马来酰亚胺树脂预聚物易溶于丙酮等有机溶剂，预浸料粘附性好，固化物具有坚韧的特性，以其耐热性、耐湿热性、电性能和机械性能优异而引起人们的普遍关注。

[0003] 烯丙基苯基化合物改性双马来酰亚胺树脂在高性能复合材料领域获得广泛应用，但到目前为止所达到的技术而言，树脂预聚物在稳定性方面还存在许多不足。第一，树脂预聚物必须要在低温下（＜ 10℃）保存，即使这样树脂的凝胶化时间随着存放时间的延长而缩短很多，使它在丙酮等有机溶剂中溶解性变差而无法使用。第二，树脂预聚物的丙酮等有机溶液体系稳定性差，一般放置 7 天以上，就会出现沉淀现象，严重时 2-3 天就会出现沉淀现象。

[0004] 梁国正等在所编著的《双马来酰亚胺树脂》（化学工业出版社）P_{58} 讲到，XU292 体系在丙酮溶液中的稳定期为 7 天左右。

[0005] 但国内的学者所发表的论文大都回避了此问题，只是对有关的力学性能等进行了论述。这样根本无法使双马来酰亚胺树脂的应用获得大的进步。

[0006] 以上弊端的存在，使该树脂体系根本无法满足现代化的覆铜板生产及耐高温复合材料生产的要求。

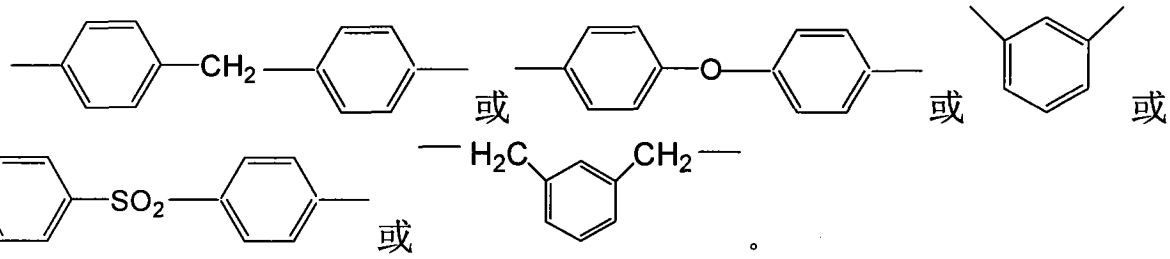
发明内容

[0007] 本发明要解决的技术问题是现有双马来酰亚胺树脂预聚物存储稳定性差的技术问题，提供一种新的双马来酰亚胺树脂预聚物的制备方法。

[0008] 本发明解决上述技术问题采用的技术方案如下：

[0009] 本发明双马来酰亚胺树脂预聚物的制备方法：以烯丙基苯基醚化合物和双马来酰亚胺为原料，在稀土氧化物存在下，采用熔融聚合工艺，制备形成双马来酰亚胺树脂预聚物。

[0010] 所述的双马来酰亚胺是由具有 NH_2-R-NH_2 结构的二胺与马来酸酐合成，R 基团

为：

[0011] 所述的烯丙基苯基醚化合物选自烯丙基苯基醚、烯丙基（邻甲基）苯基醚、烯丙基(2,6-二甲基）苯基醚、烯丙基(2,3,5-三甲基）苯基醚、烯丙基(2、3、6-三甲基）苯基醚、双烯丙基醚双酚A、双烯丙基醚双酚S、双烯丙基醚四溴双酚A、烯丙基醚酚醛树脂中的任意一种或一种以上。

[0012] 所述的稀土氧化物选用镧系元素所对应的稀土氧化物中的一种或一种以上。

[0013] 烯丙基苯基醚化合物与双马来酰亚胺的摩尔比在0.6 ： 1 ～ 2.0 ： 1之间。

[0014] 稀土氧化物的用量为双马来酰亚胺重量的0.5%～5%。

[0015] 熔融聚合的温度为120℃～ 180℃，聚合时间为30 ～ 50min。

[0016] 本发明方法的具体步骤如下：

[0017] (1) 将按配方计量好的烯丙基苯基醚化合物加入到反应器中，放入到加热油浴中，加热升温到所需温度（120℃～ 180℃）并恒温，使烯丙基苯基醚化合物充分融化。启动搅拌，加入按配方计量好的稀土氧化物粉末，使充分分散在其中。

[0018] (2) 将配方计量好的双马来酰亚胺分批加入。

[0019] (3) 在保持恒温和搅拌的条件下，使双马来酰亚胺不断融化反应，当达到所规定的反应时间，迅速移出并快速降温至室温，得到软化点为40℃～ 100℃的双马来酰亚胺树脂预聚物，外观为棕红色透明固体。

[0020] 采用本发明的方法制备的双马来酰亚胺树脂预聚物，在丙酮等有机溶剂中具有良好的溶解性和储存稳定性，可在常温下放置三个月无任何沉淀析出，且树脂的凝胶化时间也基本保持无变化，这对于用作高性能复合材料基体树脂是非常有利的。

具体实施方式

[0021] 下面通过实施例对本发明作详细说明，但并不以任何方式限制本发明。

[0022] 实施例1

[0023] 将134g(1.0mol)烯丙基苯基醚加入到反应器中，放入到加热油浴中，加热升温到130℃并恒温，启动搅拌，加入氧化镧粉末2.36g，使充分分散在熔融液中，分四批加入236g(0.66mol)N，N’-4,4’-二苯甲烷双马来酰亚胺，在保持恒温和搅拌的条件下，使双马来酰亚胺不断融化反应，从最后加完双马来酰亚胺开始记时40分钟。迅速移出并快速降温至室温，得到软化点为75℃的双马来酰亚胺树脂预聚物，外观为棕红色透明固体。

[0024] 将上述树脂预聚物用丙酮溶解，配置成固含量为50%的溶液，凝胶化时间为282秒（171℃，热板，小刀法）。在室温条件下存放100天，无任何沉淀析出，测凝胶化时间为262秒（171℃，热板，小刀法）。

[0025] 实施例2

[0026] 将154g(0.5mol)双酚A双烯丙基醚加入到反应器中，放入到加热油浴中，加热升温到140℃并恒温，启动搅拌，加入氧化钕粉末2.0g，使充分分散在熔融液中，分四批加入

236g(0.66mol)N, N'-4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺,在保持恒温和搅拌的条件下,使双马来酰亚胺不断融化反应,从最后加完双马来酰亚胺开始记时 35 分钟。迅速移出并快速降温至室温,得到软化点为 90℃的双马来酰亚胺树脂预聚物,外观为棕红色透明固体。

[0027] 将上述树脂预聚物用丙酮溶解,配置成固含量为 50%的溶液,凝胶化时间为 260 秒 (171℃,热板,小刀法)。在室温条件下存放 100 天,无任何沉淀析出,测凝胶化时间为 243 秒 (171℃,热板,小刀法)。

[0028] 实施例 3

[0029] 将 148g(1.0mol) 烯丙基 (邻甲基) 苯基醚加入到反应器中,放入到加热油浴中,加热升温到 130℃并恒温,启动搅拌,加入氧化钕粉末 2.0g,使充分分散在熔融液中,分四批加入 236g(0.66mol)N, N'-4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺,在保持恒温和搅拌的条件下,使双马来酰亚胺不断融化反应,从最后加完双马来酰亚胺开始记时 40 分钟。迅速移出并快速降温至室温,得到软化点为 80℃的双马来酰亚胺树脂预聚物,外观为棕红色透明固体。

[0030] 将上述树脂预聚物用丙酮溶解,配置成固含量为 50%的溶液,凝胶化时间为 280 秒 (171℃,热板,小刀法)。在室温条件下存放 100 天,无任何沉淀析出,测凝胶化时间为 263 秒 (171℃,热板,小刀法)。

[0031] 实施例 4

[0032] 将 74g(0.5mol) 烯丙基 (邻甲基) 苯基醚和 67g(0.5mol) 烯丙基苯基醚加入到反应器中,放入到加热油浴中,加热升温到 135℃并恒温,启动搅拌,加入氧化钕粉末 1.0g 和 1.0g 氧化铈粉末,使充分分散在熔融液中,分四批加入 236g(0.66mol)N,N'-4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺,在保持恒温和搅拌的条件下,使双马来酰亚胺不断融化反应,从最后加完双马来酰亚胺开始记时 50 分钟。迅速移出并快速降温至室温,得到软化点为 75℃的双马来酰亚胺树脂预聚物,外观为棕红色透明固体。

[0033] 将上述树脂预聚物用丙酮溶解,配置成固含量为 50%的溶液,凝胶化时间为 275 秒 (171℃,热板,小刀法)。在室温条件下存放 100 天,无任何沉淀析出,测凝胶化时间为 258 秒 (171℃,热板,小刀法)。

[0034] 实施例 5

[0035] 将 78g(0.25mol) 双酚 A 双烯丙基醚和 100.5g(0.75mol) 烯丙基苯基醚加入到反应器中,放入到加热油浴中,加热升温到 135℃并恒温,启动搅拌,加入氧化镨粉末 1.0g 和氧化铈 1.0g,使充分分散在熔融液中,分四批加入 236g(0.66mol)N,N'-4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺,在保持恒温和搅拌的条件下,使双马来酰亚胺不断融化反应,从最后加完双马来酰亚胺开始记时 50 分钟。迅速移出并快速降温至室温,得到软化点为 87℃的双马来酰亚胺树脂预聚物,外观为棕红色透明固体。

[0036] 将上述树脂预聚物用丙酮溶解,配置成固含量为 50%的溶液,凝胶化时间为 265 秒 (171℃,热板,小刀法)。在室温条件下存放 100 天,无任何沉淀析出,测凝胶化时间为 243 秒 (171℃,热板,小刀法)。

[0037] 对比例 1

[0038] 将 134g(1.0mol) 烯丙基苯基醚加入到反应器中,放入到加热油浴中,加热升温到 130℃并恒温,启动搅拌,分四批加入 236g(0.66mol)N, N'-4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺,在保持恒温和搅拌的条件下,使双马来酰亚胺不断融化反应,从最后加完双马来酰亚胺开

始记时 40 分钟。迅速移出并快速降温至室温，得到软化点为 75℃的双马来酰亚胺树脂预聚物，外观为棕红色透明固体。

[0039] 将上述树脂预聚物用丙酮溶解，配置成固含量为 50％的溶液，凝胶化时间为 300 秒（171℃，热板，小刀法）。在室温条件下存放 3 天，沉淀析出。

[0040] 对比例 2

[0041] 将 154g(0.5mol) 双酚 A 双烯丙基醚加入到反应器中，放入到加热油浴中，加热升温到 140℃并恒温，启动搅拌，分四批加入 236g(0.66mol)N，N’-4，4’-二苯甲烷双马来酰亚胺，在保持恒温和搅拌的条件下，使双马来酰亚胺不断融化反应，从最后加完双马来酰亚胺开始记时 35 分钟。迅速移出并快速降温至室温，得到软化点为 95℃的双马来酰亚胺树脂预聚物，外观为棕红色透明固体。将上述树脂预聚物用丙酮溶解，配置成固含量为 50％的溶液，凝胶化时间为 280 秒（171℃，热板，小刀法）。在室温条件下存放 5 天，沉淀析出。