



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101845143 B

(45) 授权公告日 2012.05.02

(21) 申请号 201010183317.5

审查员 吴进高

(22) 申请日 2010.05.19

(73) 专利权人 中国科学院化学研究所

地址 100080 北京市海淀区中关村北一街2号

(72) 发明人 刘锋 赵彤 李晓丽 周恒

(74) 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司 11245

代理人 关畅

(51) Int. Cl.

C08G 73/10 (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01)

C08L 81/06 (2006.01)

C08L 71/10 (2006.01)

C08L 81/02 (2006.01)

C09J 179/08 (2006.01)

H01B 3/30 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 2 页

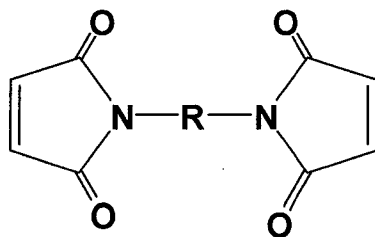
(54) 发明名称

改性双马来酰亚胺树脂及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明公开了一种改性双马来酰亚胺树脂及其制备方法与应用。该制备方法是将乙炔基苯胺、热塑性增韧剂和双马来酰亚胺单体按照一定比例进行高温熔融或溶液预聚,得到均一透明的树脂。本发明的新型改性双马来酰亚胺树脂不仅具有成型工艺性能好的特点,如树脂熔融粘度小、溶剂溶解性好和固化温度低等,而且固化物具有优异的耐高温性能。本树脂体系不仅可用于耐高温复合材料基体树脂,而且可应用于耐高温胶黏剂、电子电器绝缘材料领域。

1. 一种制备改性双马来酰亚胺树脂的方法,包括如下步骤:将乙炔基苯胺加热至 80~120℃后,再加入双马来酰亚胺单体于 80-120℃进行熔融共聚反应至反应体系完全溶解均一,然后进行保温反应,得到所述改性双马来酰亚胺树脂;所述乙炔基苯胺为 2-乙炔基苯胺、3-乙炔基苯胺或 4-乙炔基苯胺,所述双马来酰亚胺单体的结构通式如式 I 所示,



式 I

所述式 I 结构通式中, R 为 $\text{—}\text{C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}$ 、 $\text{—}\text{C}_6\text{H}_4\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—}$ 或 $\text{—}\text{C}_6\text{H}_4\text{—SO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}$;

所述乙炔基苯胺和双马来酰亚胺单体的质量份数比为 5-50 : 50-95。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述乙炔基苯胺和双马来酰亚胺单体的质量份数比为 30 : 55;所述保温反应步骤中,时间为 0-4 小时。

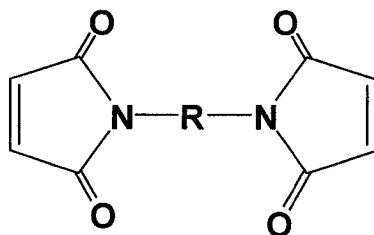
3. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于:所述保温反应步骤中,时间为 1.5 小时。

4. 根据权利要求 1-3 任一所述的方法,其特征在于:在所述将乙炔基苯胺加热至 80~120℃的步骤之后、在所述再加入双马来酰亚胺单体的步骤之前,还加入热塑性增韧剂,使所述热塑性增韧剂与所述乙炔基苯胺混匀后,再加入双马来酰亚胺单体;所述热塑性增韧剂为数均分子量为 5000~100000 的聚芳醚砜、数均分子量 10000-100000 的聚芳醚酮、数均分子量 5000-80000 的聚醚酰亚胺、数均分子量 10000-100000 的聚苯硫醚或数均分子量 5000-100000 的聚酰胺酰亚胺。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其特征在于:所述乙炔基苯胺、热塑性增韧剂和双马来酰亚胺单体的质量份数比为 5-50 : 0-30 : 50-95,其中,所述热塑性增韧剂的质量份数不为 0。

6. 根据权利要求 5 所述的方法,其特征在于:所述乙炔基苯胺、热塑性增韧剂和双马来酰亚胺单体的质量份数比为 30 : 15 : 55。

7. 一种制备改性双马来酰亚胺树脂的方法,包括如下步骤:于溶剂中加入乙炔基苯胺,混匀加热至 80~120℃后,再加入双马来酰亚胺单体于 80-120℃进行溶液共聚反应至反应体系完全溶解均一,然后进行保温反应,得到所述改性双马来酰亚胺树脂;所述乙炔基苯胺为 2-乙炔基苯胺、3-乙炔基苯胺或 4-乙炔基苯胺,所述双马来酰亚胺单体的结构通式如式 I 所示,



式 I

所述式 I 结构通式中, R 为 $\text{—}\text{C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}$ 、 $\text{—}\text{C}_6\text{H}_4\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—}$ 或 $\text{—}\text{C}_6\text{H}_4\text{—SO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}$;

所述乙炔基苯胺和双马来酰亚胺单体的质量份数比为 5-50 : 50-95。

8. 根据权利要求 7 所述的方法,其特征在于:所述乙炔基苯胺和双马来酰亚胺单体的质量份数比为 30 : 55;所述保温反应步骤中,时间为 4-8 小时;所述溶剂选自丁酮、甲苯、二甲苯和二甲基甲酰胺中的至少一种。

9. 根据权利要求 8 所述的方法,其特征在于:所述保温反应步骤中,时间为 8 小时。

10. 根据权利要求 7-9 任一所述的方法,其特征在于:在所述于溶剂中加入乙炔基苯胺混匀加热至 80 ~ 120℃ 的步骤之后、在所述再加入双马来酰亚胺单体的步骤之前,还加入热塑性增韧剂,使所述热塑性增韧剂与所述乙炔基苯胺混匀后,再加入双马来酰亚胺单体;所述热塑性增韧剂为数均分子量为 5000 ~ 100000 的聚芳醚砜、数均分子量 10000-100000 的聚芳醚酮、数均分子量 5000-80000 的聚醚酰亚胺、数均分子量 10000-100000 的聚苯硫醚或数均分子量 5000-100000 的聚酰胺酰亚胺。

11. 根据权利要求 10 所述的方法,其特征在于:所述乙炔基苯胺、热塑性增韧剂和双马来酰亚胺单体的质量份数比为 5-50 : 0-30 : 50-95,其中,所述热塑性增韧剂的质量份数比不为 0。

12. 根据权利要求 11 所述的方法,其特征在于:所述乙炔基苯胺、热塑性增韧剂和双马来酰亚胺单体的质量份数比为 30 : 15 : 55。

13. 权利要求 1-12 任一所述方法制备得到的改性双马来酰亚胺树脂。

14. 权利要求 13 所述改性双马来酰亚胺树脂在制备树脂基复合材料、胶黏剂或电子电器的绝缘材料中的应用。

改性双马来酰亚胺树脂及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及双马来酰亚胺树脂领域,特别是涉及一种改性双马来酰亚胺树脂及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 双马来酰亚胺(BMI)树脂以其优异的耐热性、电绝缘性、透波性、耐辐射、阻燃性、耐候性,良好的力学性能和尺寸稳定性,成型工艺类似于环氧树脂等特点,被广泛应用于航空、航天、机械、电子等工业领域中先进复合材料的树脂基体、耐高温绝缘材料和胶粘剂等。

[0003] BMI树脂与许多热固性树脂一样,存在着固化后质脆、抗冲击性能和抗应力开裂的能力较差等弱点,从而限制了其在某些领域的推广应用。因此对BMI改性研究一直是材料工作者关注的研究课题,从而发展出来一系列改性BMI的方法,包括二元胺改性BMI、高性能热塑性树脂改性BMI、液晶改性BMI等方法(双马来酰亚胺树脂研究进展,李玲、陈剑南、董风云,华北工学院学报,2003第六期,423-427)。在众多改性方法中,烯丙基化合物改性BMI以其耐热性、耐湿性、电性能优异而引起人们的普遍关注(HD S, Addition polyimides. High Performance Advances in Polymer Science, 1994, 117:165-220)。国内开发的基于二烯丙基双酚A共混改性的QY8911系列树脂,在航空耐热结构复合材料中得到了广泛的应用。近年来,中科院化学姚远等(Yao Y, Zhao T, Yu YZ, Novel Thermosetting Resin with a Very High Glass-Transition Temperature Based on Bismaleimide and Allylated Novolac. Journal of applied polymer science, 2005, 443)研制了一种烯丙基醚化线性酚醛树脂,将其与一定量的双马来酰亚胺单体在一定温度下预聚制备得到一种均一透明的共混树脂。此树脂体系具有优良得成型工艺性能,其固化物玻璃化温度可达300℃以上。

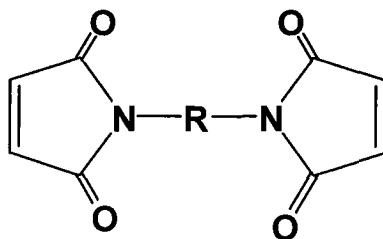
[0004] 综合比较,以上改性双马树脂的方法虽然显著改善了双马来酰亚胺树脂的韧性,但是仍需要较高的温度(如250℃)才能实现完全固化。此外,目前商品化的改性双马来酰亚胺树脂室温下均为固体,制备的预浸料无粘性,铺覆性较差,作为复合材料基体树脂的成型工艺性能还有待进一步提高。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种改性双马来酰亚胺树脂及其制备方法与应用。

[0006] 本发明提供的制备改性双马来酰亚胺树脂的方法,包括如下步骤:将乙炔基苯胺加热至80~120℃后,再加入双马来酰亚胺单体于80-120℃进行熔融共聚反应至反应体系完全溶解均一,然后进行保温反应,得到所述改性双马来酰亚胺树脂;所述乙炔基苯胺为2-乙炔基苯胺、3-乙炔基苯胺或4-乙炔基苯胺,所述双马来酰亚胺单体的结构通式如式I所示,

[0007]



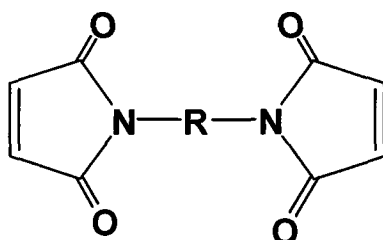
[0008] (式 I)

[0009] 所述式 I 结构通式中, R 为 $\text{—}\text{C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}$ 、 $\text{—}\text{C}_6\text{H}_4\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—}$ 或 $\text{—}\text{C}_6\text{H}_4\text{—SO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}$ 。

[0010] 上述方法中, 所述乙炔基苯胺和双马来酰亚胺单体的质量份数比为 5-50 : 50-95, 优选 30 : 55; 所述保温反应步骤中, 时间为 0-4 小时, 优选 1.5 小时。在所述将乙炔基苯胺加热至 80 ~ 120°C 的步骤之后、在所述再加入双马来酰亚胺单体的步骤之前, 还加入热塑性增韧剂, 使所述热塑性增韧剂与所述乙炔基苯胺混匀后, 再加入双马来酰亚胺单体; 所述热塑性增韧剂为数均分子量为 5000 ~ 100000 的聚芳醚砜 (优选数均分子量为 25000 的聚芳醚砜)、数均分子量 10000-100000 的聚芳醚酮 (优选数均分子量 80000 或 30000 的聚芳醚酮)、数均分子量 5000-80000 的聚醚酰亚胺 (优选数均分子量为 10000 的聚醚酰亚胺)、数均分子量 10000-100000 的聚苯硫醚 (优选数均分子量为 90000 的聚苯硫醚) 或数均分子量 5000-100000 的聚酰胺酰亚胺; 所述乙炔基苯胺、热塑性增韧剂和双马来酰亚胺单体的质量份数比为 5-50 : 0-30 : 50-95, 优选 30 : 15 : 55, 其中, 所述热塑性增韧剂的质量份数比不为 0。

[0011] 本发明还提供了一种制备改性双马来酰亚胺树脂的方法, 该方法包括如下步骤: 于溶剂中加入乙炔基苯胺, 混匀加热至 80 ~ 120°C 后, 再加入双马来酰亚胺单体于 80-120°C 进行溶液共聚反应至反应体系完全溶解均一, 然后进行保温反应, 得到所述改性双马来酰亚胺树脂; 所述乙炔基苯胺为 2-乙炔基苯胺、3-乙炔基苯胺或 4-乙炔基苯胺, 所述双马来酰亚胺单体的结构通式如式 I 所示,

[0012]



[0013] (式 I)

[0014] 所述式 I 结构通式中, R 为 $\text{—}\text{C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}$ 、 $\text{—}\text{C}_6\text{H}_4\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—}$ 或 $\text{—}\text{C}_6\text{H}_4\text{—SO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}$ 。

[0015] 上述方法中, 所述乙炔基苯胺和双马来酰亚胺单体的质量份数比为 5-50 : 50-95, 优选 30 : 55; 所述保温反应步骤中, 时间为 4-8 小时, 优选 8 小时; 所述溶剂选自丁酮、甲苯、二甲苯和二甲基甲酰胺中的至少一种。在所述于溶剂中加入乙炔基苯胺混匀加热至 80 ~ 120°C 的步骤之后、在所述再加入双马来酰亚胺单体的步骤之前, 还加入热塑性增韧剂, 使所述热塑性增韧剂与所述乙炔基苯胺混匀后, 再加入双马来酰亚胺单体; 所述热塑性增韧剂为数均分子量为 5000 ~ 100000 的聚芳醚砜 (优选数均分子量为 25000 的聚芳醚砜)、数均分子量 10000-100000 的聚芳醚酮 (优选数均分子量 80000 或 30000 的聚芳醚酮)、数均分子量 5000-80000 的聚醚酰亚胺 (优选数均分子量为 10000 的聚醚酰亚

胺)、数均分子量 10000-100000 的聚苯硫醚(优选数均分子量为 90000 的聚苯硫醚)或数均分子量 5000-100000 的聚酰胺酰亚胺;所述乙炔基苯胺、热塑性增韧剂和双马来酰亚胺单体的质量份数比为 5-50 : 0-30 : 50-95,优选 30 : 15 : 55,其中,所述热塑性增韧剂的质量份数比不为 0。

[0016] 按照上述方法制备得到的改性双马来酰亚胺树脂及该改性双马来酰亚胺树脂在制备树脂基复合材料(如导弹雷达天线罩、飞机蒙皮和结构件)、胶黏剂或电子电器绝缘材料(如高性能印刷电路板、电子封装材料和耐高温浸渍绝缘漆等)中的应用,也属于本发明的保护范围。

[0017] 本发明提供的改性双马来酰亚胺树脂,为乙炔基苯胺、热塑性增韧剂与双马来酰亚胺形成的共聚树脂体系,由于该树脂体系独特的结构组成,赋予树脂体系熔融温度低、粘度小和固化温度低的特点。从根本上改善了改性双马来酰亚胺树脂的成型工艺性能,实现了双马来酰亚胺树脂的低温固化。本发明提供的改性双马来酰亚胺树脂储存稳定性好,具有良好的工艺性能,室温为粘稠液体,易溶于丙酮、四氢呋喃等有机溶剂,既可湿法(即溶液共聚法)制备预浸料,亦可熔融干法制备预浸料,同时也可树脂传递模塑工艺(RTM)成型。树脂及其预浸料固化温度低,最高固化温度为 200℃。固化后树脂具有优异的耐高温性能,其玻璃化转变温度可达 350℃以上。采用本发明提供的改性双马来酰亚胺树脂制备的高强玻璃布复合材料,按照 DqES80-98 标准测试该复合材料的高温力学性能,可知其复合材料在 25℃和 300℃具有优良力学性能。

附图说明

[0018] 图 1 为实施例 1 制备得到的改性双马来酰亚胺树脂的 DSC 曲线(其中,曲线 a 为通用的二烯丙基双酚 A 改性双马来酰亚胺树脂;曲线 b 为本发明实施例 1 提供的改性双马来酰亚胺树脂)。

[0019] 图 2 为实施例 1 制备得到的改性双马来酰亚胺树脂的 DMA 曲线(N₂,升温速率 5℃/min)。

[0020] 图 3 为实施例 1 制备得到的改性双马来酰亚胺树脂热失重曲线(N₂,升温速率 10℃/min)。

具体实施方式

[0021] 本发明提供的制备改性双马来酰亚胺树脂,具体可按以下两种方法进行:

[0022] 1、熔融共聚法:

[0023] (1) 反应容器配备回流冷凝装置、温度计和加热设备。将乙炔基苯胺加入反应容器,加热至 80 ~ 120℃,然后根据实际需要加入或不加入指定量的热塑性增韧剂,保温搅拌至增韧剂完全溶解。

[0024] (2) 保持反应体系温度在 80 ~ 120℃之间,加入指定量双马来酰亚胺,恒温反应至树脂体系完全溶解均一后,再保温反应 0 ~ 4 小时,即得到最终改性双马来酰亚胺树脂。

[0025] 2、溶液共聚法:

[0026] (1) 反应容器配备回流冷凝装置、温度计和加热设备。首先反应容器中加入溶剂,再加入指定量乙炔基苯胺,充分搅拌并加热至 80 ~ 120℃,然后根据实际需要加入或不加

入指定量增韧剂,恒温反应至完全溶解。

[0027] (2) 保持反应体系温度在 80 ~ 120°C 之间,加入指定量双马来酰亚胺,恒温反应至双马来酰亚胺完全溶解,树脂体系透明均一后,再保温反应 4 ~ 8 小时。减压蒸馏除去反应体系中的溶剂,即得到最终改性双马来酰亚胺树脂。

[0028] 下面结合具体实施例对本发明作进一步说明,但本发明并不限于以下实施例。下述实施例中所述方法如无特别说明,均为常规方法。

[0029] 实施例 1

[0030] 500ml 三口瓶配备回流冷凝管、温度计和机械搅拌。首先加入 80g 4-乙炔基苯胺,加热至 90°C,然后加入 40g 数均分子量为 25000 的聚芳醚砜,恒温搅拌至反应体系完全溶解。

[0031] 将反应体系升温至 120°C,加入 147g N, N' - 二苯甲烷型双马来酰亚胺,恒温反应至树脂体系完全溶解均一后,再保温反应 60 分钟,得到本发明提供的改性双马来酰亚胺树脂。该树脂室温为棕红色粘稠液体。

[0032] 以示差量热扫描仪 (DSC) 对所得改性双马来酰亚胺树脂的固化行为进行表征,测试气氛为 N₂,升温速率取 10°C /min。图 1 为该改性双马来酰亚胺树脂的 DSC 曲线。由图 1 可知,传统的二烯丙基双酚 A 改性双马来酰亚胺树脂固化反应放热峰发生在 200 ~ 300°C 之间,峰值温度 250°C。本发明制备的改性双马来树脂的固化反应放热峰发生在 160 ~ 240°C 之间,峰值温度 200°C,固化反应温度显著低于传统的二烯丙基双酚 A 改性双马来酰亚胺树脂。

[0033] 以热失重分析 (TGA) 和动态机械力学性能 (DMA) 分析对上述本发明提供的改性双马来酰亚胺树脂的耐热性能进行评价。采用 TGA 表征 5% 失重温度和 900°C 的残重表征耐热性能,采用 DMA 的 Tan (δ) 峰值来表征固化树脂的玻璃化温度。将所得改性双马来酰亚胺树脂在电热鼓风烘箱中依次按照如下固化温度和固化时间进行固化:140°C 2 小时、170°C 2 小时、200°C 2 小时,固化后得到棕色致密浇铸体。图 3 即为该改性双马来酰亚胺树脂的热失重曲线。从图 2 可知,该树脂在 N₂ 气氛中 5% 失重温度为 407°C,在 900°C 时的残重为 52%,表明本树脂体系具有优良的高温热稳定性。图 2 为该改性双马来酰亚胺树脂的 DMA 曲线,由图 2 可知,该树脂浇铸体的储能模量 E' 高于 350°C 之后才出现显著下降,Tan (d) 定义的玻璃化温度达到 372°C。以上结果表明本树脂具有优异的耐高温性能。

[0034] 采用 AS2851 型 Q 表在 1MHZ 常温时对本发明提供的改性双马来酰亚胺树脂进行介电性能测定,可知,该改性双马来酰亚胺树脂浇铸体的室温介电常数为 3.1,介电损耗为 0.01,表明本发明提供的改性双马来酰亚胺树脂具有优异的绝缘性能。

[0035] 将本发明制备的树脂按照熔融浸胶法制备型号为 SW-280F-90A 的高强玻璃布预浸布,通过模压工艺,按照下述温度及保温时间的升温程序在 0.5Mpa 的压力下进行模压预浸布:150°C 2 小时、170°C 2 小时和 200°C 3 小时,得到改性双马来酰亚胺树脂与高强玻璃布复合材料,该复合材料的长 * 宽 * 厚为 200mm × 200mm × 2mm,其中改性双马来酰亚胺树脂的质量百分含量为 30%。按照 GB/T2568-1995 提供的测定方法在 Instron-1122 万能材料试验机上进行力学性能测定,得到该复合材料在室温和 300°C 弯曲强度和弹性模量列于表 1,由此可见,该改性双马来酰亚胺树脂复合材料具有优良的高温力学性能。

[0036] 表 1、改性双马来酰亚胺树脂改性复合材料的力学性能

[0037]

测试温度	弯曲强度 (MPa)	弯曲模量 (GPa)	层剪强度 (MPa)
室温	822	28.0	52.7
300℃	461	22.4	26.6

[0038] 实施例 2

[0039] 500ml 三口瓶配备回流冷凝管、温度计和机械搅拌。首先加入 200g 甲苯,再加入 20g 3-乙炔基苯胺,充分搅拌并加热至甲苯回流温度。加入 10g 数均分子量 80000 的聚芳醚酮,回流反应至完全溶解。

[0040] 加入 40g N, N' - 二苯醚型双马来酰亚胺,回流反应至双马来酰亚胺完全溶解,树脂体系透明均一后,再回流反应 6 小时。减压蒸馏除去反应体系中的溶剂,蒸馏终止温度 90℃,真空度 $\geq 0.096\text{Mpa}$,得到本发明提供的改性双马来酰亚胺树脂。该树脂室温为棕红色粘稠液体。

[0041] 以示差量热扫描仪 (DSC) 对所得改性双马来酰亚胺树脂的固化行为进行表征,测试气氛为 N_2 ,升温速率取 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。结果表明,本发明制备的性双马来酰亚胺树脂的固化反应发生在 $150\text{--}230^\circ\text{C}$ 之间,峰值温度 212°C 。

[0042] 以热失重分析 (TGA) 和动态机械力学性能 (DMA) 分析对改性双马来酰亚胺树脂固化物的耐热性能进行评价。采用 TGA 表征 5% 失重温度和 900°C 的残重表征耐热性能,采用 DMA 的 $\text{Tan}(\delta)$ 峰值来表征固化树脂的玻璃化温度。将所得改性双马来酰亚胺树脂在电热鼓风烘箱中依次按照如下固化温度和固化时间进行固化: 140°C 2 小时、 170°C 2 小时、 200°C 2 小时,固化后得到棕色致密浇铸体。TGA 分析表明,固化树脂的在 N_2 气氛中 5% 失重温度为 412°C ,在 900°C 时的残重为 48%。DMA 分析表明该树脂的玻璃化温度高达 353°C 。

[0043] 采用 AS2851 型 Q 表在 1MHZ 常温时对本发明提供的改性双马来酰亚胺树脂进行介电性能测定,可知,该改性双马来酰亚胺树脂浇铸体的室温介电常数为 3.05,介电损耗为 0.01,表明本发明提供的改性双马来酰亚胺树脂具有优异的绝缘性能。

[0044] 将本发明制备的树脂按照熔融浸胶法制备 SW-280F-90A 型号的高强玻璃布的预浸布,通过模压工艺,按照下述温度及保温时间的升温程序在 0.5Mpa 的压力下进行模压预浸布: 150°C 2 小时、 170°C 2 小时和 200°C 3 小时,得到改性双马来酰亚胺树脂与高强玻璃布复合材料,该复合材料的长 * 宽 * 厚为 $200\text{mm} \times 200\text{mm} \times 2\text{mm}$,其中改性双马来酰亚胺树脂的质量百分含量为 30%。按照 GB/T2568-1995 提供的测定方法在 Instron-1122 万能材料试验机上进行力学性能测定,得到该复合材料在室温和 300°C 弯曲强度和弹性模量列于表 2,由此可见,该改性双马来酰亚胺树脂复合材料具有优良的高温力学性能。

[0045] 表 2、改性双马来酰亚胺树脂改性复合材料的力学性能

[0046]

测试温度	弯曲强度 (MPa)	弯曲模量 (GPa)	层剪强度 (MPa)
室温	740	29.4	53.6

300℃	400	19.8	24.8
------	-----	------	------

[0047] 实施例 3

[0048] 500ml 三口瓶配备回流冷凝管、温度计和机械搅拌。首先加入 150g 丁酮,再加入 20g 2-乙炔基苯胺,充分搅拌并加热至丁酮回流温度。加入 15g 数均分子量为 30000 的聚芳醚酮,回流反应至完全溶解。

[0049] 加入 50g N, N' - 二苯砜型双马来酰亚胺,回流反应至双马来酰亚胺完全溶解,树脂体系透明均一后,再回流反应 8 小时。减压蒸馏除去反应体系中的溶剂,蒸馏终止温度 80℃,真空度 $\geq 0.096\text{Mpa}$,得到本发明提供的改性双马来酰亚胺树脂。该树脂室温为棕红色粘稠液体。

[0050] 以示差量热扫描仪 (DSC) 对所得改性双马来酰亚胺树脂的固化行为进行表征,测试气氛为 N_2 ,升温速率取 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。结果表明,本发明制备的改性双马来酰亚胺树脂的固化反应发生在 160-240℃之间,峰值温度为 198℃。

[0051] 以热失重分析 (TGA) 和动态机械力学性能 (DMA) 分析对改性双马来酰亚胺树脂固化物的耐热性能进行评价。采用 TGA 表征 5% 失重温度和 900℃ 的残重表征耐热性能,采用 DMA 的 $\text{Tan}(\delta)$ 峰值来表征固化树脂的玻璃化温度。将所得改性双马来酰亚胺树脂在电热鼓风烘箱中依次按照如下固化温度和固化时间进行固化:140℃ 2 小时、170℃ 2 小时、200℃ 2 小时,固化后得到棕色致密浇铸体。TGA 分析表明,固化树脂的在 N_2 气氛中 5% 失重温度为 421℃,在 900℃ 时的残重为 43%。DMA 分析表明该树脂的玻璃化温度高达 385℃。

[0052] 采用 AS2851 型 Q 表在 1MHZ 常温时对本发明提供的改性双马来酰亚胺树脂进行介电性能测定,可知,该改性双马来酰亚胺树脂浇铸体的室温介电常数为 3.1,介电损耗为 0.01,表明本发明提供的改性双马来酰亚胺树脂具有优异的绝缘性能。

[0053] 将本发明制备的树脂按照熔融浸胶法制备型号为 SW-280F-90A 的高强玻璃布的预浸布,通过模压工艺,按照下述温度及保温时间的升温程序在 0.5Mpa 的压力下进行模压:150℃ 2 小时、170℃ 2 小时和 200℃ 3 小时,得到改性双马来酰亚胺树脂与高强玻璃布复合材料,该复合材料的长 * 宽 * 厚为 200mm × 200mm × 2mm,其中改性双马来酰亚胺树脂的质量百分含量为 30%。按照 GB/T2568-1995 提供的测定方法在 Instron-1122 万能材料试验机上进行力学性能测定,得到该复合材料在室温和 300℃ 弯曲强度和弹性模量列于表 3,由此可见,该改性双马来酰亚胺树脂复合材料具有优良的高温力学性能。

[0054] 表 3、改性双马来酰亚胺树脂改性复合材料的力学性能

[0055]

测试温度	弯曲强度 (MPa)	弯曲模量 (GPa)	层剪强度 (MPa)
室温	697	34.2	59.7
300℃	340	24.5	52.9

[0056] 实施例 4

[0057] 500ml 三口瓶配备回流冷凝管、温度计和机械搅拌。首先加入 200g 二甲苯,再加入 20g 4-乙炔基苯胺,充分搅拌并加热至 110℃。加入 20g 数均分子量为 10000 的聚醚酰亚

胺,保温反应至完全溶解。

[0058] 加入 50g N, N' - 二苯甲烷型双马来酰亚胺,回流反应至双马来酰亚胺完全溶解,树脂体系透明均一后,在 110℃ 反应 5 小时。减压蒸馏除去反应体系中的溶剂,蒸馏终止温度为 110℃,真空度 $\geq 0.096\text{Mpa}$,得到本发明制备的改性双马来酰亚胺树脂。该树脂室温为棕红色粘稠液体。

[0059] 以示差量热扫描仪 (DSC) 对所得改性双马来酰亚胺树脂的固化行为进行表征,测试气氛为 N_2 ,升温速率取 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。结果表明,本发明制备的改性双马来酰亚胺树脂的固化反应发生在 164-238℃ 之间,峰值温度为 202℃。

[0060] 以热失重分析 (TGA) 和动态机械力学性能 (DMA) 分析对改性双马来酰亚胺树脂固化物的耐热性能进行评价。采用 TGA 表征 5% 失重温度和 900℃ 的残重表征耐热性能,采用 DMA 的 $\text{Tan}(\delta)$ 峰值来表征固化树脂的玻璃化温度。将所得改性双马来酰亚胺树脂在电热鼓风烘箱中依次按照如下固化温度和固化时间进行固化:140℃ 2 小时、170℃ 2 小时、200℃ 2 小时,固化后得到棕色致密浇铸体。TGA 分析表明,固化树脂的在 N_2 气氛中 5% 失重温度为 408℃,在 900℃ 时的残重为 42%。DMA 分析表明该树脂的玻璃化温度高达 364℃。

[0061] 采用 AS2851 型 Q 表在 1MHZ 常温时对本发明提供的改性双马来酰亚胺树脂进行介电性能测定,可知,该改性双马来酰亚胺树脂浇铸体的室温介电常数为 3.2,介电损耗为 0.01,表明本发明提供的改性双马来酰亚胺树脂具有优异的绝缘性能。

[0062] 将本发明制备的树脂按照熔融浸胶法制备 SW-280F-90A 型号的高强玻璃布的预浸布,通过模压工艺,按照下述温度及保温时间的升温程序在 0.5Mpa 的压力下进行模压预浸布:150℃ 2 小时、170℃ 2 小时和 200℃ 3 小时,得到改性双马来酰亚胺树脂与高强玻璃布复合材料,该复合材料的长 * 宽 * 厚为 200mm × 200mm × 2mm,其中改性双马来酰亚胺树脂的质量百分含量为 30%。按照 GB/T2568-1995 提供的测定方法在 Instron-1122 万能材料试验机上进行力学性能测定,得到该复合材料在室温和 300℃ 弯曲强度和弹性模量列于表 4,由此可见,该改性双马来酰亚胺树脂复合材料具有优良的高温力学性能。

[0063] 表 4、改性双马来酰亚胺树脂改性复合材料的力学性能

[0064]

测试温度	弯曲强度 (MPa)	弯曲模量 (GPa)	层剪强度 (MPa)
室温	524	29.8	61.4
300℃	385	23.0	43.7

[0065] 实施例 5

[0066] 500ml 三口瓶配备回流冷凝管、温度计和机械搅拌。首先加入 180g 二甲基甲酰胺,再加入 20g 3-乙炔基苯胺,充分搅拌并加热至 100℃。加入 6g 数均分子量为 90000 的聚苯硫醚,保温反应至完全溶解。

[0067] 加入 50g N, N' - 二苯砜型双马来酰亚胺,保温反应至双马来酰亚胺完全溶解,树脂体系透明均一后,再保温反应 7 小时。减压蒸馏除去反应体系中的溶剂,蒸馏终止温度 100℃,真空度 $\geq 0.096\text{Mpa}$,得到本发明提供的改性双马来酰亚胺树脂。该树脂室温为棕红色粘稠液体。

[0068] 以示差量热扫描仪 (DSC) 对所得改性双马来酰亚胺树脂的固化行为进行表征, 测试气氛为 N_2 , 升温速率取 $10^\circ C / min$ 。结果表明, 本发明制备的改性双马来酰亚胺树脂的固化反应发生在 $150-239^\circ C$ 之间, 峰值温度 $227^\circ C$ 。

[0069] 以热失重分析 (TGA) 和动态机械力学性能 (DMA) 分析对改性双马来酰亚胺树脂固化物的耐热性能进行评价。采用 TGA 表征 5% 失重温度和 $900^\circ C$ 的残重表征耐热性能, 采用 DMA 的 $Tan(\delta)$ 峰值来表征固化树脂的玻璃化温度。将所得改性双马来酰亚胺树脂在电热鼓风烘箱中依次按照如下固化温度和固化时间进行固化: $140^\circ C$ 2 小时、 $170^\circ C$ 2 小时、 $200^\circ C$ 2 小时, 固化后得到棕色致密浇铸体。TGA 分析表明, 固化树脂的在 N_2 气氛中 5% 失重温度为 $417^\circ C$, 在 $900^\circ C$ 时的残重为 45%。DMA 分析表明该树脂的玻璃化温度高达 $374^\circ C$ 。

[0070] 采用 AS2851 型 Q 表在 1MHZ 常温时对本发明提供的改性双马来酰亚胺树脂进行介电性能测定, 可知, 该改性双马来酰亚胺树脂浇铸体的室温介电常数为 3.1, 介电损耗为 0.01, 表明本发明提供的改性双马来酰亚胺树脂具有优异的绝缘性能。

[0071] 将本发明制备的树脂按照熔融浸胶法制备 SW-280F-90A 型号的高强玻璃布的预浸布, 通过模压工艺, 按照下述温度及保温时间的升温程序在 0.5Mpa 的压力下进行模压预浸布: $150^\circ C$ 2 小时、 $170^\circ C$ 2 小时和 $200^\circ C$ 3 小时, 得到改性双马来酰亚胺树脂与高强玻璃布复合材料, 该复合材料的长 * 宽 * 厚为 $200mm \times 200mm \times 2mm$, 其中改性双马来酰亚胺树脂的质量百分含量为 30%。按照 GB/T2568-1995 提供的测定方法在 Instron-1122 万能材料试验机上进行力学性能测定, 得到该复合材料在室温和 $300^\circ C$ 弯曲强度和弹性模量列于表 5, 由此可见, 该改性双马来酰亚胺树脂复合材料具有优良的高温力学性能。

[0072] 表 5、改性双马来酰亚胺树脂改性复合材料的力学性能

[0073]

测试温度	弯曲强度 (MPa)	弯曲模量 (GPa)	层剪强度 (MPa)
室温	712	37.5	71.2
$300^\circ C$	444	28.7	46.8

[0074] 实施例 6

[0075] 500ml 三口瓶配备回流冷凝管、温度计和机械搅拌。首先加入 80g 2-乙炔基苯胺, 加热至 $120^\circ C$, 加入 80gN, N' - 二苯甲烷型双马来酰亚胺, 恒温反应至树脂体系完全溶解均一后, 再保温反应 90 分钟, 得到本发明提供的改性双马来酰亚胺树脂。该树脂室温为棕红色粘稠液体。

[0076] 以示差量热扫描仪 (DSC) 对所得改性双马来酰亚胺树脂的固化行为进行表征, 测试气氛为 N_2 , 升温速率取 $10^\circ C / min$ 。结果表明, 本发明制备的改性双马来酰亚胺树脂的固化反应发生在 $152-226^\circ C$ 之间, 峰值温度 $203^\circ C$ 。

[0077] 以热失重分析 (TGA) 和动态机械力学性能 (DMA) 分析对改性双马来酰亚胺树脂固化物的耐热性能进行评价。采用 TGA 表征 5% 失重温度和 $900^\circ C$ 的残重表征耐热性能, 采用 DMA 的 $Tan(\delta)$ 峰值来表征固化树脂的玻璃化温度。将所得改性双马来酰亚胺树脂在电热鼓风烘箱中依次按照如下固化温度和固化时间进行固化: $140^\circ C$ 2 小时、 $170^\circ C$ 2 小时、 $200^\circ C$ 2 小时, 固化后得到棕色致密浇铸体。TGA 分析表明, 固化树脂的在 N_2 气氛中 5% 失重

温度为 428℃, 在 900℃ 时的残重为 51%。DMA 分析表明该树脂的玻璃化温度高达 392℃。

[0078] 采用 AS2851 型 Q 表在 1MHZ 常温时对本发明提供的改性双马来酰亚胺树脂进行介电性能测定, 可知, 该改性双马来酰亚胺树脂浇铸体的室温介电常数为 3.2, 介电损耗为 0.01, 表明本发明提供的改性双马来酰亚胺树脂具有优异的绝缘性能。

[0079] 将本发明制备的树脂按照熔融浸胶法制备 SW-280F-90A 型号的高强玻璃布的预浸布, 通过模压工艺, 按照下述温度及保温时间的升温程序在 0.5Mpa 的压力下进行模压预浸布: 150℃ 2 小时、170℃ 2 小时和 200℃ 3 小时, 得到改性双马来酰亚胺树脂与高强玻璃布复合材料, 该复合材料的长 * 宽 * 厚为 200mm × 200mm × 2mm, 其中改性双马来酰亚胺树脂的质量百分含量为 30%。按照 GB/T2568-1995 提供的测定方法在 Instron-1122 万能材料试验机上进行力学性能测定, 得到该复合材料在室温和 300℃ 弯曲强度和弹性模量列于表 1, 由此可见, 该改性双马来酰亚胺树脂复合材料具有优良的高温力学性能。

[0080] 表 6、改性双马来酰亚胺树脂改性复合材料的力学性能

[0081]

测试温度	弯曲强度 (MPa)	弯曲模量 (GPa)	层剪强度 (MPa)
室温	432	20.4	34.6
300℃	315	18.7	19.8

[0082] 实施例 7

[0083] 500ml 三口瓶配备回流冷凝管、温度计和机械搅拌。首先加入 150g 丁酮, 再加入 10g 2-乙炔基苯胺, 充分搅拌并加热至丁酮回流温度。再加入 90g N,N'-二苯砜型双马来酰亚胺, 回流反应至双马来酰亚胺完全溶解, 树脂体系透明均一后, 再回流反应 8 小时。减压蒸馏除去反应体系中的溶剂, 蒸馏终止温度 80℃, 真空度 ≥ 0.096 Mpa, 得到本发明提供的改性双马来酰亚胺树脂。该树脂室温为棕红色粘稠液体。

[0084] 以示差量热扫描仪 (DSC) 对所得改性双马来酰亚胺树脂的固化行为进行表征, 测试气氛为 N₂, 升温速率取 10℃ /min。结果表明, 本发明制备的改性双马来酰亚胺树脂的固化反应发生在 160-240℃ 之间, 峰值温度为 187℃。

[0085] 以热失重分析 (TGA) 和动态机械力学性能 (DMA) 分析对改性双马来酰亚胺树脂固化物的耐热性能进行评价。采用 TGA 表征 5% 失重温度和 900℃ 的残重表征耐热性能, 采用 DMA 的 Tan(δ) 峰值来表征固化树脂的玻璃化温度。将所得改性双马来酰亚胺树脂在电热鼓风烘箱中依次按照如下固化温度和固化时间进行固化: 140℃ 2 小时、170℃ 2 小时、200℃ 2 小时, 固化后得到棕色致密浇铸体。TGA 分析表明, 固化树脂的在 N₂ 气氛中 5% 失重温度为 429℃, 在 900℃ 时的残重为 47%。DMA 分析表明该树脂的玻璃化温度高达 393℃。

[0086] 采用 AS2851 型 Q 表在 1MHZ 常温时对本发明提供的改性双马来酰亚胺树脂进行介电性能测定, 可知, 该改性双马来酰亚胺树脂浇铸体的室温介电常数为 3.0, 介电损耗为 0.01, 表明本发明提供的改性双马来酰亚胺树脂具有优异的绝缘性能。

[0087] 将本发明制备的树脂按照熔融浸胶法制备型号为 SW-280F-90A 的高强玻璃布的预浸布, 通过模压工艺, 按照下述温度及保温时间的升温程序在 0.5Mpa 的压力下进行模压: 150℃ 2 小时、170℃ 2 小时和 200℃ 3 小时, 得到改性双马来酰亚胺树脂与高强玻璃布

复合材料,该复合材料的长*宽*厚为 200mm×200mm×2mm,其中改性双马来酰亚胺树脂的质量百分含量为 30%。按照 GB/T2568-1995 提供的测定方法在 Instron-1122 万能材料试验机上进行力学性能测定,得到该复合材料在室温和 300℃弯曲强度和弹性模量列于表 3,由此可见,该改性双马来酰亚胺树脂复合材料具有优良的高温力学性能。

[0088] 表 7、改性双马来酰亚胺树脂改性复合材料的力学性能

[0089]

测试温度	弯曲强度 (MPa)	弯曲模量 (GPa)	层剪强度 (MPa)
室温	435	27.4	39.7
300℃	186	18.3	28.6

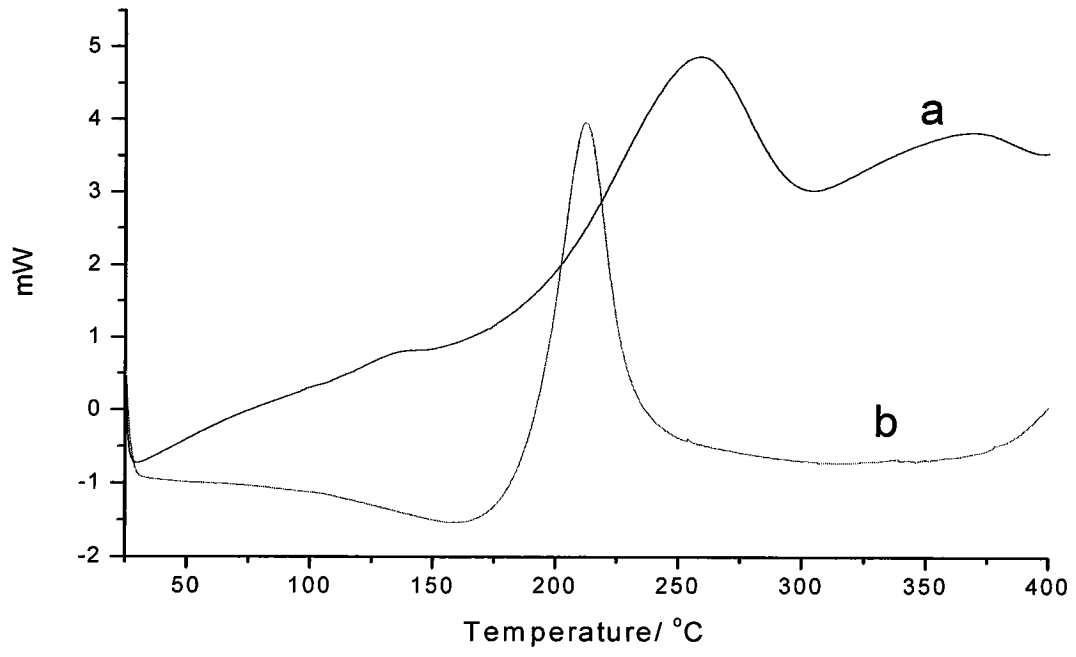


图 1

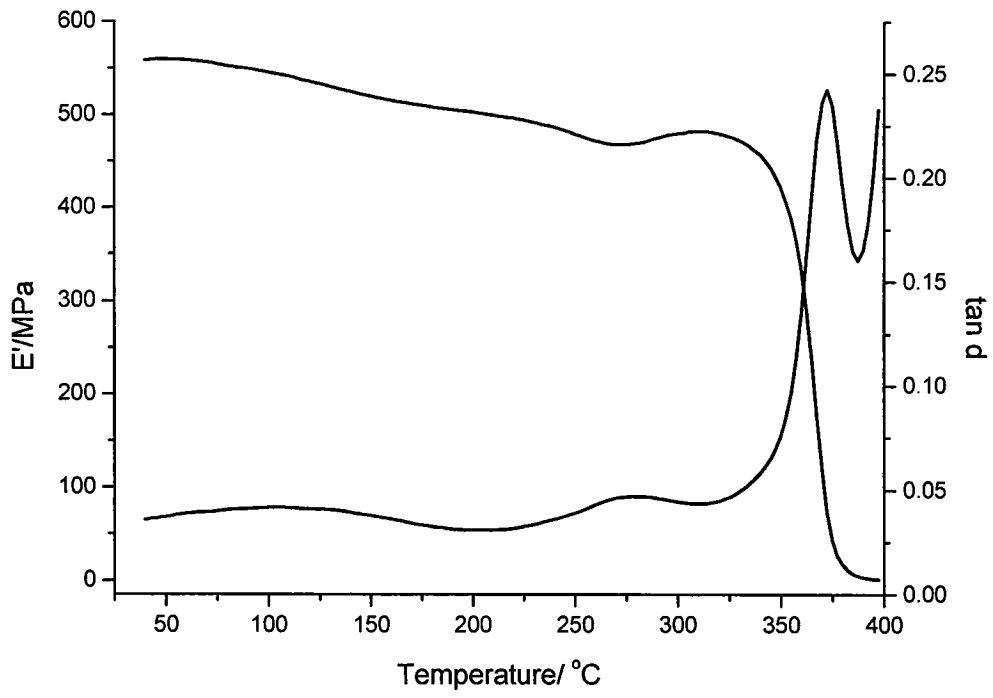


图 2

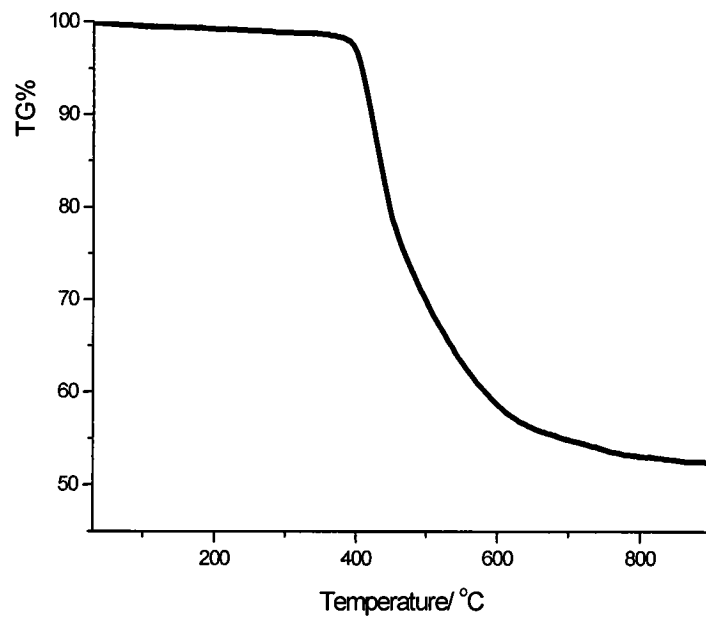


图 3