

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08G 73/10 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680026839.6

[43] 公开日 2008年7月23日

[11] 公开号 CN 101228208A

[22] 申请日 2006.7.13

[21] 申请号 200680026839.6

[30] 优先权

[32] 2005.7.22 [33] DE [31] 102005034969.2

[86] 国际申请 PCT/EP2006/006840 2006.7.13

[87] 国际公布 WO2007/009652 德 2007.1.25

[85] 进入国家阶段日期 2008.1.22

[71] 申请人 赢创纤维有限责任公司

地址 奥地利伦琴

[72] 发明人 H·罗格尔 M·昂格兰克

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
代理人 林柏楠 黄革生

权利要求书4页 说明书18页 附图4页

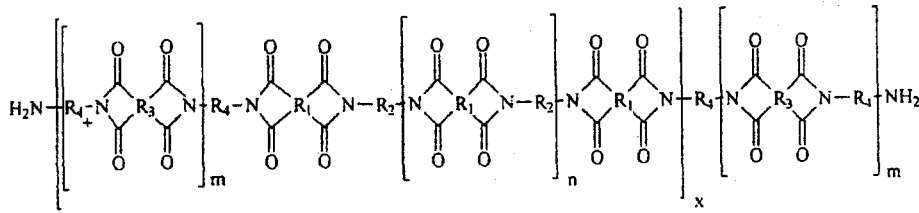
[54] 发明名称

由聚酰亚胺制备嵌段共聚物的方法以及嵌段共聚物用于生产粉末和模塑品的用途

[57] 摘要

本发明涉及一种制备粉状聚酰亚胺-聚酰亚胺嵌段共聚物的方法。所得的聚酰亚胺-聚酰亚胺嵌段共聚物以及使用这些共聚物生产的复合材料通过直接成型方法或通过热压模方法压成模塑品。可以通过常规机械和热机械和成型方法生产聚合物模塑品。

1. 一种制备式 (I) 的粉状聚酰亚胺-聚酰亚胺嵌段共聚物的方法, 该共聚物具有 0.4-70 微米的粒径 d_{50} 并具有由以下结构单元组成的结构:

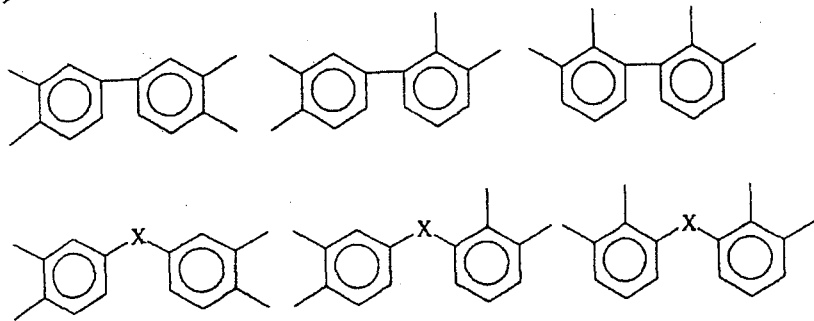
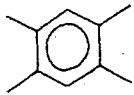


(I)

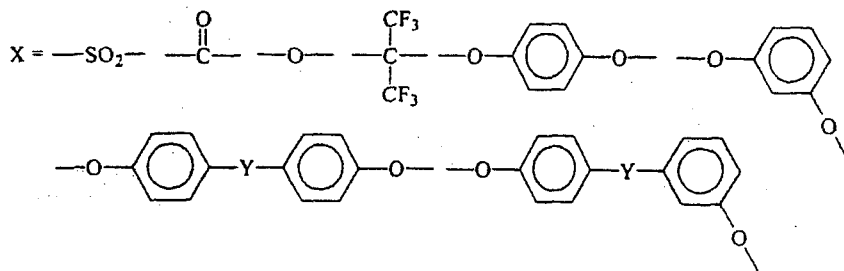
其中: n 和 $m=2-20$,

$x=1-300$,

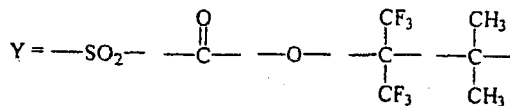
其中 R_1 和 R_3 如下定义:



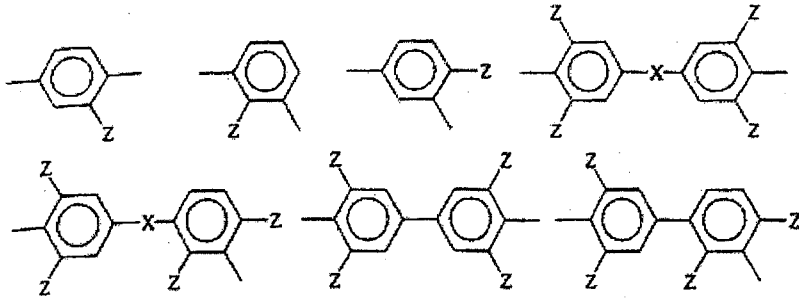
其中



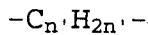
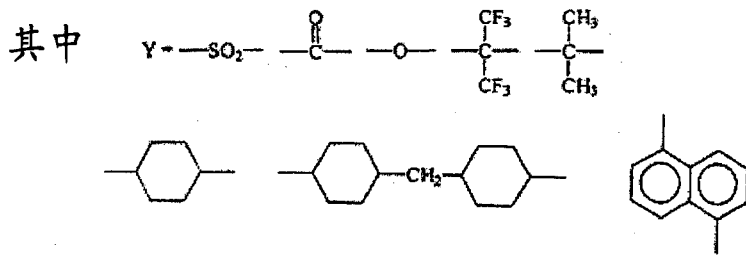
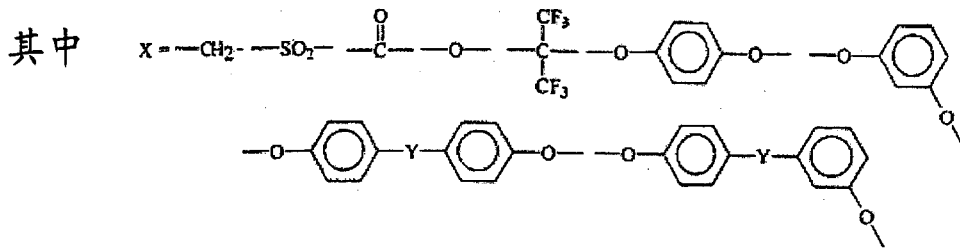
其中



R_2 和 R_4 如下定义:



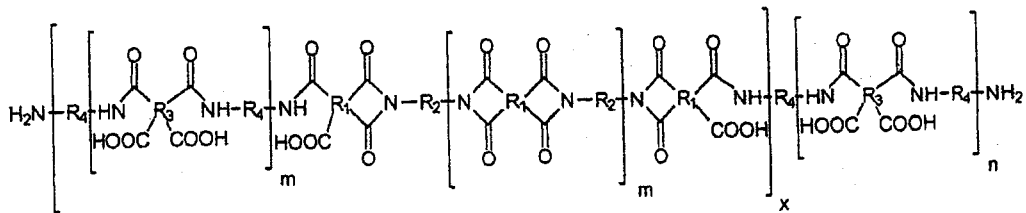
其中 Z=H、CH₃、CF₃、OCH₃



其中 n'=1-12,

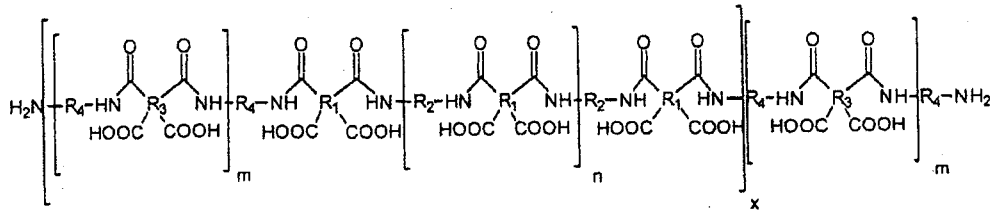
前提是 R₁ 和 R₃ 以及 R₂ 和 R₄ 可以不同时具有相同的含义,

其特征在于将具有如下结构的聚酰亚胺-聚酰胺羧酸嵌段共聚物的溶液



其中 n、m、x、R₁、R₂、R₃、R₄ 如上定义,

或具有如下结构的聚酰胺羧酸-聚酰胺羧酸嵌段共聚物的溶液



其中 n 、 m 、 x 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 如上定义，

连续地通入沸腾的非质子极性溶剂中，从而通过热酰亚胺化和清除水将嵌段共聚物的聚酰胺羧酸部分转化成聚酰亚胺，由此所得的聚酰亚胺-聚酰亚胺嵌段共聚物变成不溶性的并沉淀，并从体系中除去所得的反应水。

2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于该方法连续地用两个或更多个级联排列的搅拌釜进行，并包括将聚酰亚胺-聚酰胺羧酸嵌段共聚物溶液或聚酰胺羧酸-聚酰胺羧酸嵌段共聚物溶液连续地加入在第一个搅拌釜中的沸腾的非质子极性溶剂中，通过蒸馏除去一部分溶剂以除去酰亚胺化反应产生的水，使所得的悬浮液通入第二搅拌釜中，在那里再次取出一部分溶剂以除去酰亚胺化反应产生的水，并从搅拌釜级联的最后一个搅拌釜中除去最终的悬浮液。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于作为沸腾的非质子极性溶剂，使用 N,N -二甲基甲酰胺、 N,N -二甲基乙酰胺、 N -甲基吡咯烷酮或它们的混合物。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法，其特征在于无水的酸用作酰亚胺化反应的催化剂。

5. 一种生产由如权利要求 1 制备的嵌段共聚物和其它助剂组成的复合材料的方法，其特征在于嵌段共聚物以干燥形式或以悬浮液的形式与助剂按照 1: 100 至 100: 1 的重量比混合。

6. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法，其特征在于为了生产复合材料，反应在其它助剂的存在下进行，并使所得的嵌段共聚物包封助剂。

7. 根据权利要求 6 的方法，其特征在于通过嵌段共聚物包封助剂的厚度是 0.1-10 微米。

8. 由按照权利要求 1 制备的嵌段共聚物或由按照权利要求 5-7 获得的

复合材料生产的模塑品。

9. 一种生产按照权利要求 8 的模塑品的方法，其特征在于模塑通过直接成型工艺进行，将材料在 2000-10000 巴的高压下在 0-200℃ 的温度下压制，所得的密度大于 1.20g/ml 的压制部件然后在大气压下在高于玻璃化转变温度的温度下烧结几小时。

10. 根据权利要求 9 的方法，其特征在于模塑和压制在 10-100℃ 的温度下进行。

11. 根据权利要求 10 的方法，其特征在于模塑和压制在 20-50℃ 的温度下进行。

12. 一种生产按照权利要求 8 的模塑品的方法，其特征在于模塑通过热压模工艺进行，将材料在 100-1000 巴的压力下在高于玻璃化转变温度的温度下压制直到出现完全烧结。

13. 如权利要求 8 所述的模塑品用于通过涉及机械加工或涉及成型的常规机械和热工艺生产模制塑料产品的用途。

由聚酰亚胺制备嵌段共聚物的方法以及 嵌段共聚物用于生产粉末和模塑品的用途

本发明涉及一种制备粉状聚酰亚胺-聚酰亚胺嵌段共聚物的方法以及由所述共聚物制备的复合材料，该复合材料可以通过直接成型工艺和热压模工艺压制，得到模塑品。

DE 699 13 969 (3M) 涉及一种制备多孔的煅烧聚酰亚胺的方法。模制塑料产品的孔隙率允许使用掺杂以适应模制塑料产品的物理性能，例如介电常数。这些孔经由聚乙二醇的热分解产生。

DE 697 28 384 (Teijin) 描述了一种包含非晶聚酰亚胺和芳族聚酯的组合物。聚酰亚胺用于改进聚酯的性能，例如可模塑性和气密性。

美国专利 5,773,559 (Japan Synthetic Rubber Co.) 描述了制备由两种不同聚酰胺羧酸单元组成的嵌段共聚物，其中第一种聚酰胺羧酸单元是由四羧酸和二胺形成的，并且第一种聚酰胺羧酸单元具有游离氨基端基；第二种聚酰胺羧酸单元相似地也是由四羧酸和二胺形成的，并且第二种聚酰胺羧酸单元具有游离羧酸端基；这两种不同的聚酰胺羧酸单元反应得到聚酰胺羧酸嵌段共聚物。在酰亚胺化后，得到聚酰亚胺嵌段共聚物。该方法也相似地用聚酰亚胺嵌段共聚物进行，然后不需要额外的酰亚胺化步骤就得到高分子量的聚酰亚胺嵌段共聚物。此外，该方法可以用二异氰酸酯作为封端胺进行，该方法也相似地用聚酰胺和聚酰亚胺进行。所形成的聚酰亚胺嵌段共聚物在酰亚胺化步骤之后是溶解的形式，必须在额外的步骤中沉淀。以此方式获得的嵌段共聚物用于液晶配料中。

高温聚酰亚胺（软化点高于 300℃）可以以粉末或模塑品的形式从商业获得。来自 DuPont 的 Vespel®、来自 Saint Gobain 的 Meldin 7000®、来自 Daelim 的 Plavis®和来自 UBE 的 Upimol®仅仅在市场上以模塑品的形式获得，而产品 P84®在市场上作为粉末从 HP Polymer 获得。Ensinger

公司将这种粉末用于生产商品名为 SINTIMID®的 Sintimid 模塑品。前三种产品在化学上是相同的，由苯均四酸二酐和 4,4'-二氨基二苯基醚制备。Upimol®是从二苯基四酸二酐和二氨基二苯基醚制备的。P84®的组成与前三种产品不同，并具有软化点。但是，在玻璃化温度之上的高粘度仅仅允许通过热压模方法加工，不能通过注塑或挤出加工。

所有产品具有能进一步改进的性能：

- 例如，P84®不能在室温直接形成（直接形成的含义是指在施加高压（例如在室温下的 2000-10000 巴）和在室温下的“绿色”产品），
- 由 P84®组成的模塑产品是脆且硬的，所以不容易进行涉及机械操作的加工；角落和边缘容易断裂；表面是无光的；
- 在烧结期间容易产生夹杂物。

Vespel®及其衍生物和 Upimol®具有以下缺陷：

- 在开放市场上不能获得粉末，
- 半成品可以通过热等压压制工艺生产，所以生产是复杂和昂贵的，
- 认为生产工艺是复杂的多步工艺。

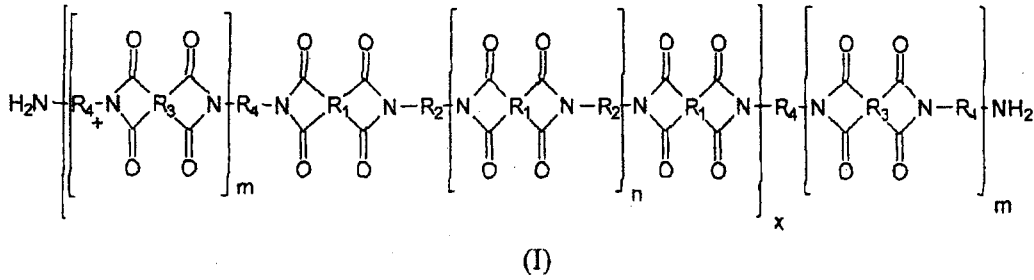
根据所讨论的现有技术以及所述的缺陷，一个目的是提供一种聚酰亚胺粉末及其制备方法，

- 所述聚酰亚胺粉末是可热压模的，
- 其玻璃化转变温度高于 320°C（检测值=在 1Hz 以 3 点挠曲模式从动态力学检测得到的 $\tan \delta$ 的最大峰值）
- 在涉及机械操作的工艺中的性能好于 Sintimid®（更高的切口冲击强度，更好的表面质量，更小的边缘半径，在涉及研磨、车削或钻孔的机械工艺中更高的速度），
- 产品应当允许烧结，且没有气泡和夹杂物，
- 可以使用的成型工艺包括直接成型工艺，
- 所得的模塑塑料产品的表面具有高品质，
- 模塑塑料产品的边缘具有小曲率半径，并且不会断裂。

根据本发明方法生产的粉末以及由其形成的复合材料达到了这些目的

以及其它没有特意说明的目的。

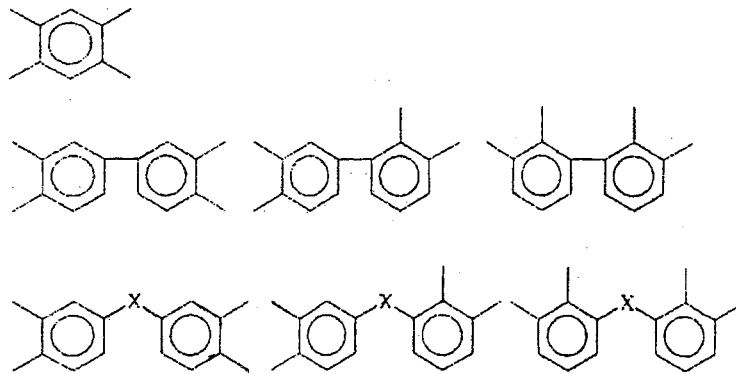
这些目的是通过权利要求 1 的方法实现的，其中制备式 (I) 的粉状聚酰亚胺-聚酰亚胺嵌段共聚物，该共聚物具有 0.4-70 微米的粒径 d_{50} 并具有由以下结构单元组成的结构：



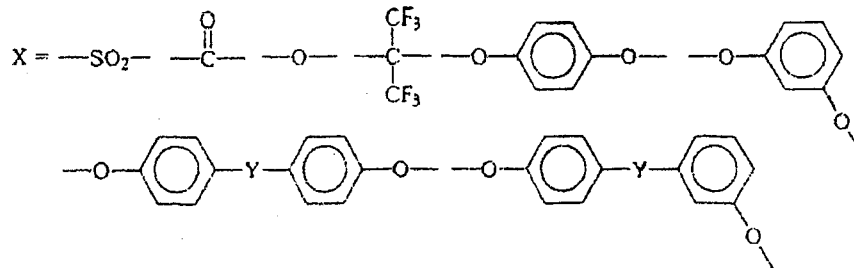
其中：n 和 m=2-20，

x=1-300，

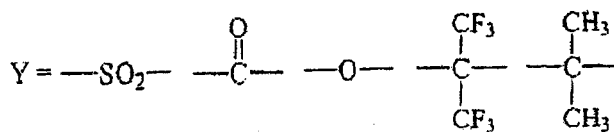
其中 R_1 和 R_3 如下定义：



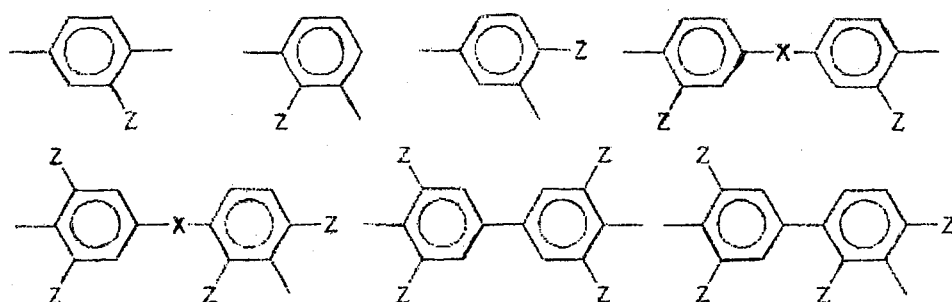
其中



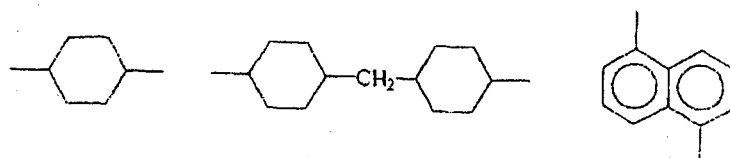
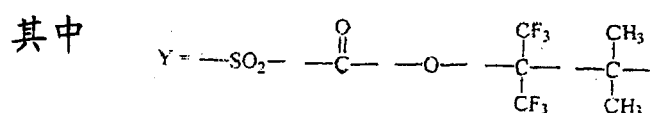
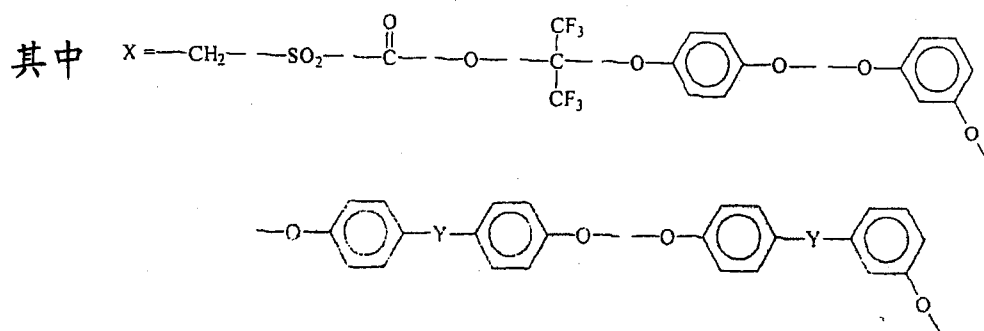
其中



R_2 和 R_4 如下定义:



其中 $Z=H$ 、 CH_3 、 CF_3 、 OCH_3

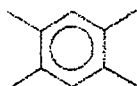


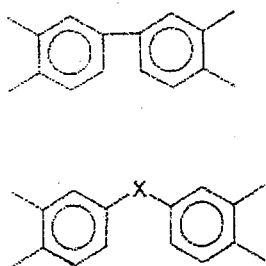
$-C_nH_{2n}-$

其中 $n'=1-12$,

前提是 R_1 和 R_3 以及 R_2 和 R_4 可以不同时具有相同的含义。

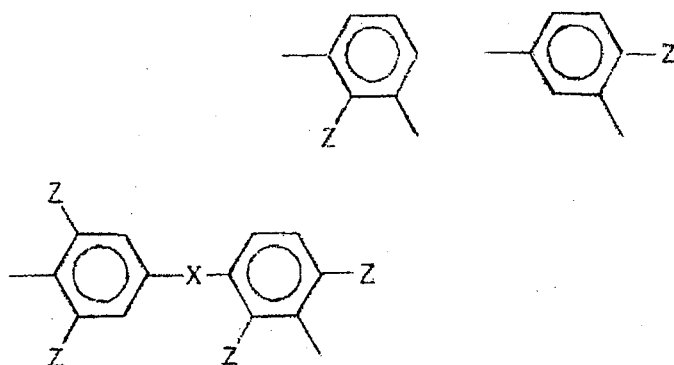
优选的基团 R_1 和 R_3 如下:



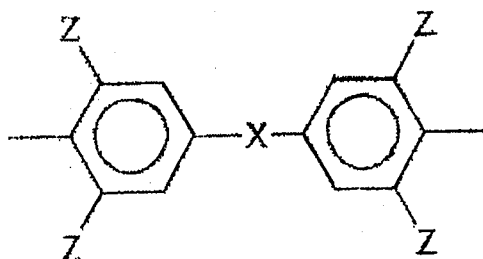


其中 $X = -CO-$ 。

优选的基团 R_2 和 R_4 如下：



其中 $Z = CH_3$ ，和



其中 $Z = H$ ， $X = -CO-$ 或 $-CH_2-$ 。

具有基团 R_1 和 R_2 的嵌段 1 具有能允许通过热压模工艺加工嵌段共聚酰亚胺的软化点，并同时允许该材料具有更高的刚度和机械强度。软化点通过动态机械检测方法检测弹性模量来确定。弹性模量的降低如此大，使得施加特定时间的压力足以允许实现在热压模工艺中的成型。

具有基团 R_3 和 R_4 的嵌段 2 是由不具有软化点的不溶性聚酰亚胺组成的，并同时吸收冲击应力和机械操作的能量。

所述制备方法和各嵌段的结合可以以各种方式进行。

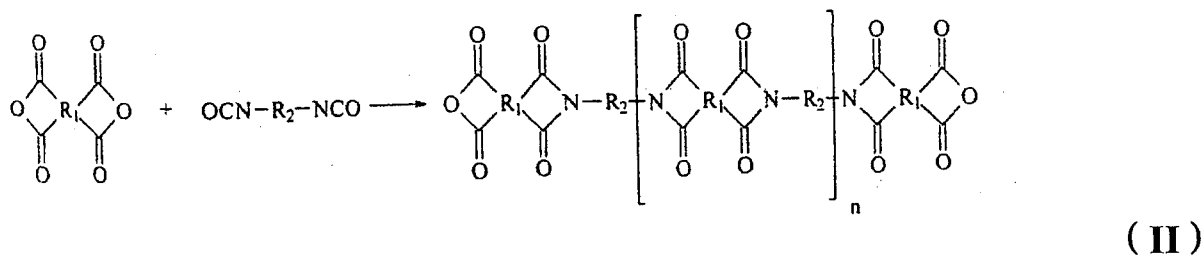
嵌段共聚物制备方法 1:

在此方法中，在嵌段 1 中，具有酸酐端基的可溶性聚酰亚胺是通过异氰酸酯路线制备的。嵌段 2 由具有端胺的聚酰胺酸组成。这两种嵌段可以彼此反应，形成聚酰亚胺-聚酰胺酸嵌段共聚物。

嵌段共聚物制备方法 1，嵌段 1 的制备:

为了制备第一种嵌段，芳族四羧酸二酐或由两种或多种四羧酸二酐组成的混合物与脂族或芳族二异氰酸酯或由两种或多种二异氰酸酯组成的混合物在非质子极性溶剂中在约 50-150℃ 的温度下反应，得到具有二羧酸酐端基的低聚可溶性聚酰亚胺。如果合适的话，在这里使用碱性催化剂，例如芳族叔胺、碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、碱金属醇盐、碱土金属醇盐或由上述化合物组成的混合物。非质子极性溶剂的例子特别是 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮或由上述溶剂组成的混合物。

此反应得到了具有通式 (II) 的嵌段 1:

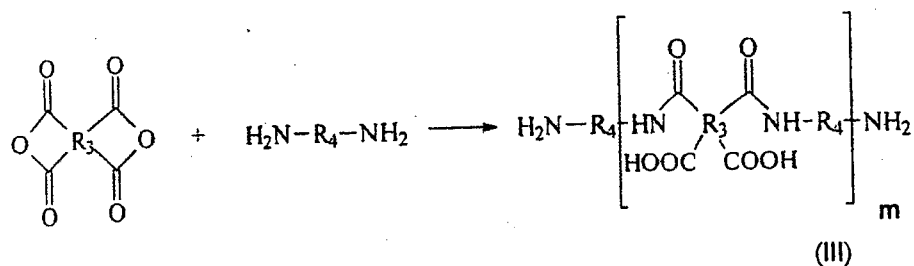


其中 R₁、R₂ 和 n 如上定义。

嵌段共聚物制备方法 1，嵌段 2 的制备:

为了制备第二种嵌段，芳族四羧酸二酐或由两种或多种四羧酸二酐组成的混合物与脂族或芳族二胺或由两种或多种二胺组成的混合物在非质子极性溶剂（例如 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺或 N-甲基吡咯烷酮）中在约 0-30℃ 的温度下反应，得到具有胺端基的式 (III) 的低聚可溶

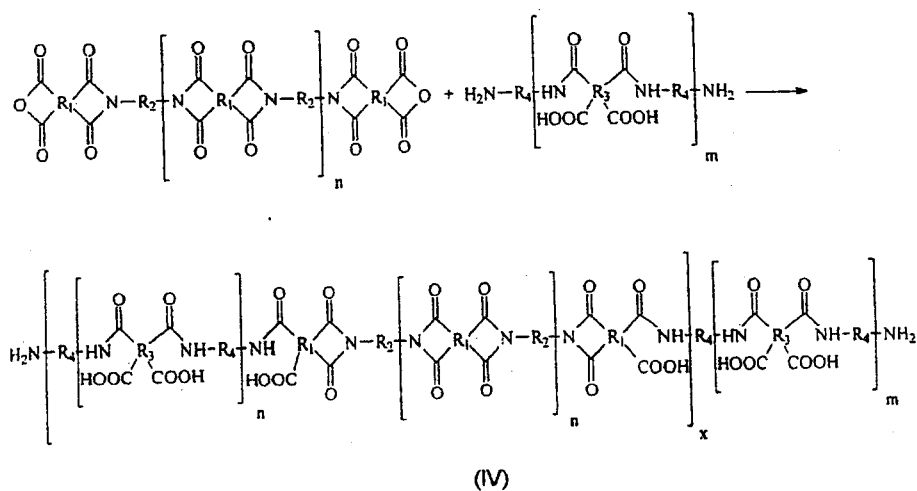
性聚酰胺羧酸。



其中 R_3 、 R_4 和 m 如上定义。

高分子量聚酰亚胺-聚酰胺羧酸嵌段共聚物的制备，方法 1:

将嵌段 1 (式 II) 的溶液加入具有氨基端基的低聚嵌段 2 (式 III) 的溶液中。在嵌段 1 中仍然游离的酸酐与在嵌段 2 中仍然游离的胺反应，得到通式 (IV) 的高分子量聚酰亚胺-聚酰胺羧酸嵌段共聚物。在这里，重要的因素是游离氨基端基的数目与游离羧酸酐端基的数目相同，从而允许达到高分子量。



在式 (IV) 中，基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 m 、 n 和 x 如上定义。

嵌段长度和嵌段的百分比组成可以变化。 n 和 m 可以在 2-20 的范围内变化，嵌段 1: 嵌段 2 的摩尔比可以是 10: 90 至 90: 10。

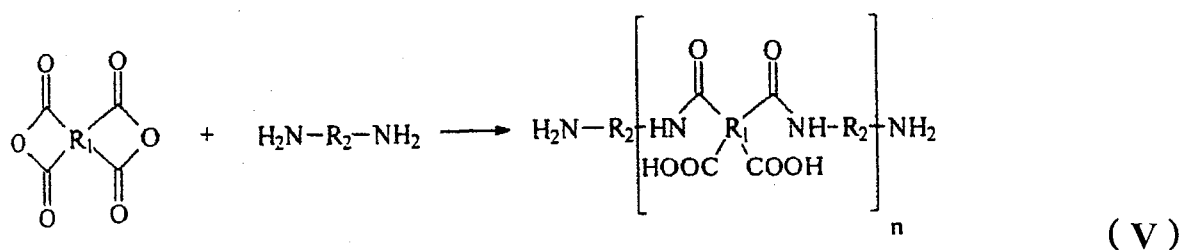
嵌段共聚物制备方法 2:

与方法 1 不同，在方法 2 中，制备的嵌段 1 也是具有氨基端基的聚酰

胺羧酸的形式。与方法 1 相同的是，制备的嵌段 2 是具有氨基端基的聚酰胺羧酸的形式。一旦合并了两种溶液，就加入芳族二酐或由两种或多种四羧酸二酐组成的混合物，从而结合两种嵌段。

嵌段共聚物制备方法 2，嵌段 1 的制备：

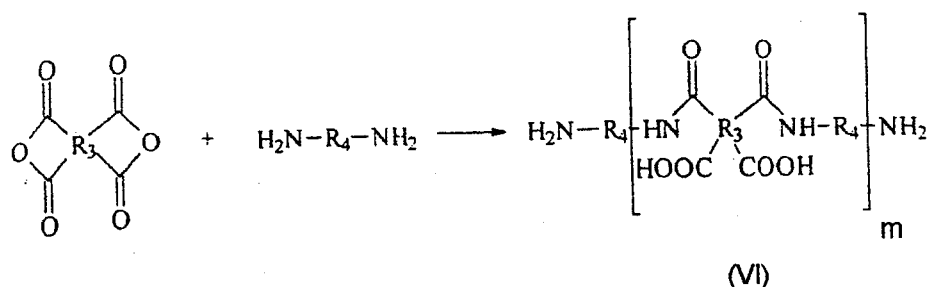
为了制备第一种嵌段，芳族四羧酸二酐或由两种或多种四羧酸二酐组成的混合物与脂族或芳族二胺或由两种或多种二胺组成的混合物在非质子极性溶剂中在约 0-30℃ 的温度下反应，得到具有胺端基的通式 (V) 的低聚可溶性聚酰胺羧酸。



其中 R_1 、 R_2 和 n 如上定义。

嵌段共聚物制备方法 2，嵌段 2 的制备：

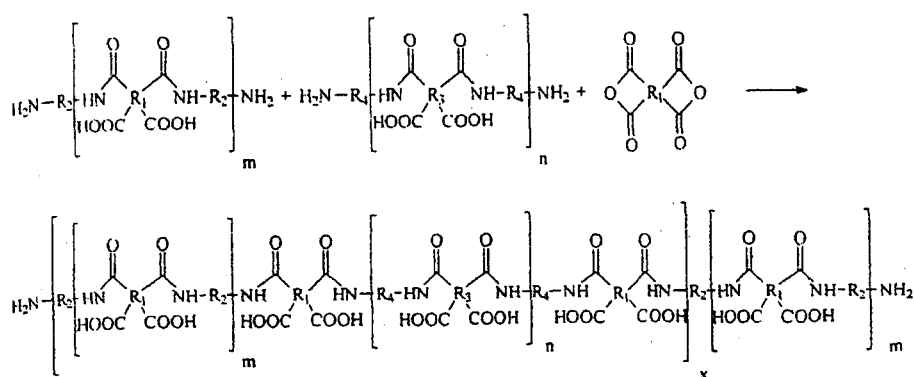
为了制备第二种嵌段，芳族四羧酸二酐或由两种或多种四羧酸二酐组成的混合物与脂族或芳族二胺或由两种或多种二胺组成的混合物在非质子极性溶剂中在约 0-30℃ 的温度下反应，得到具有胺端基的式 (VI) 的低聚可溶性聚酰胺羧酸。



其中 R_3 、 R_4 和 m 如上定义。

方法 2：制备高分子量聚酰胺羧酸-聚酰胺羧酸嵌段共聚物

将具有氨基端基的低聚嵌段 1 (式 V) 的溶液和具有氨基端基的低聚嵌段 2 (式 V) 的溶液合并。这些嵌段通过添加芳族四羧酸二酐或由两种或多种四羧酸二酐组成的混合物结合。在这里, 在嵌段 1 和 2 中仍然游离的胺与四羧酸二酐或与由两种或多种四羧酸二酐组成的混合物反应, 得到式 VII 的高分子量聚酰胺羧酸-聚酰胺羧酸嵌段共聚物。在这里, 重要的因素是游离氨基端基的数目与游离二羧酸酐端基的数目相同, 从而允许达到高分子量。



(VII)

其中基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 m 、 n 和 x 如上定义。

嵌段长度和嵌段的百分比组成可以变化。 n 和 m 可以在 2-20 的范围内变化, 嵌段 1: 嵌段 2 的摩尔比可以是 10: 90 至 90: 10。

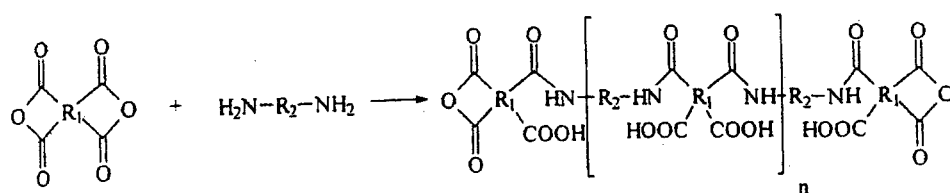
此方法当然不能确保获得 A-B 型的严格交替嵌段共聚物, 而是将存在嵌段的无规分布 (例如 AA-B-A-BBB-AAA-)。

嵌段共聚物制备方法 3:

与方法 2 不同, 在方法 3 中, 制备的嵌段 1 是具有二羧酸酐端基的聚酰胺羧酸的形式。与方法 1 和 2 相同的是, 制备的嵌段 2 是具有氨基端基的聚酰胺羧酸的形式。将嵌段 1 的溶液加入嵌段 2 的溶液中。在这里, 嵌段 1 的酸酐基团与嵌段 2 的胺反应, 得到聚酰胺羧酸-聚酰胺羧酸嵌段共聚物。

嵌段共聚物制备方法 3, 嵌段 1 的制备:

为了制备第一种嵌段, 芳族四羧酸二酐或由两种或多种四羧酸二酐组成的混合物与脂族或芳族二胺或由两种或多种二胺组成的混合物在非质子极性溶剂中在约 0-30℃ 的温度下反应, 得到具有二羧酸酐端基的通式 VIII 的低聚可溶性聚酰胺羧酸。

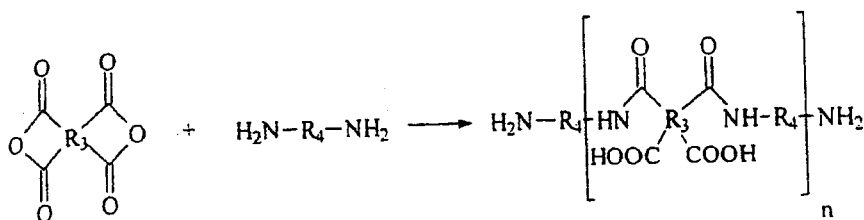


(VIII)

其中 R_1 、 R_2 和 n 如上定义。

嵌段共聚物制备方法 3, 嵌段 2 的制备:

为了制备第二种嵌段, 芳族四羧酸二酐或由两种或多种四羧酸二酐组成的混合物与脂族或芳族二胺或由两种或多种二胺组成的混合物在非质子极性溶剂中在约 0-30℃ 的温度下反应, 得到具有胺端基的式 IX 的低聚可溶性聚酰胺羧酸。



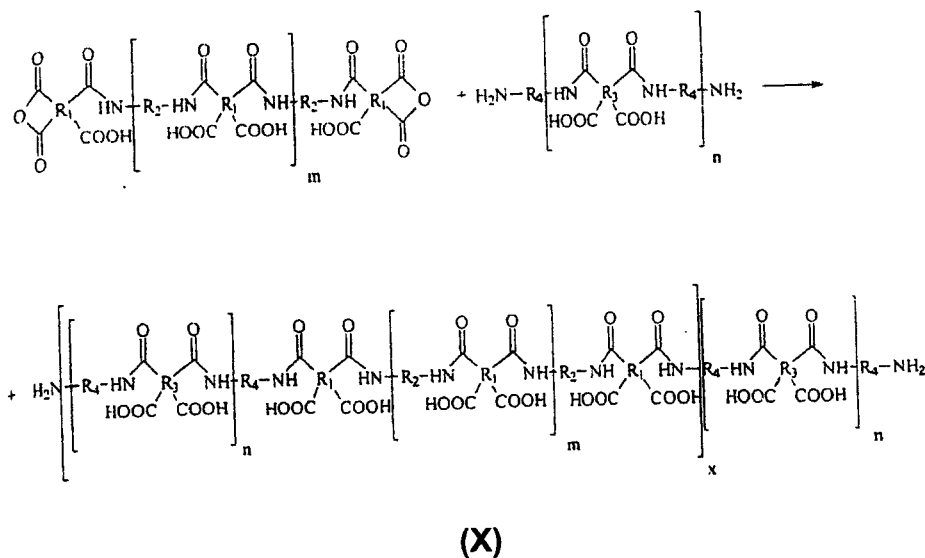
(IX)

其中 R_3 、 R_4 和 m 如上定义。

嵌段共聚物制备方法 3, 制备高分子量聚酰胺羧酸-聚酰胺羧酸嵌段共聚物:

将具有二羧酸酐端基的低聚嵌段 1 (式 VIII) 的溶液和具有氨基端基

的低聚嵌段 2 (式 IX) 的溶液合并。这些嵌段通过嵌段 1 的游离酸酐端基与嵌段 2 的游离氨基端基的反应而结合。形成了式 X 的高分子量聚酰胺羧酸-聚酰胺羧酸嵌段共聚物。在这里, 重要的因素是游离氨基端基的数目与二羧酸酐端基的数目相同, 从而允许达到高分子量。



其中基团 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 m 、 n 和 x 如上定义。

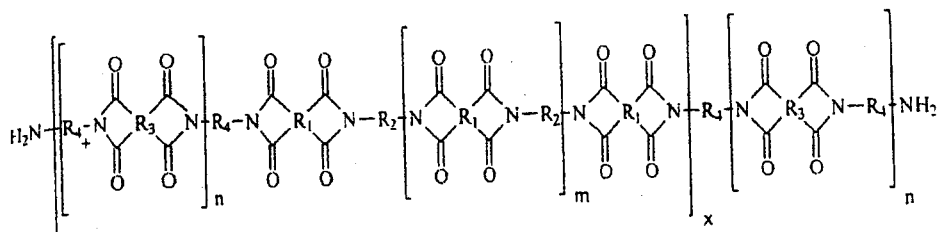
嵌段长度和嵌段的百分比组成可以变化。 n 和 m 可以在 2-20 的范围内变化, 嵌段 1: 嵌段 2 的摩尔比可以是 10: 90 至 90: 10。此方法获得了 A-B 型的严格交替嵌段共聚物。

酰亚胺化反应

在分子量聚酰胺羧酸-聚酰亚胺嵌段共聚物或相应地在任何方法 1-3 中的聚酰胺羧酸-聚酰胺羧酸嵌段共聚物中的聚酰胺羧酸部分必须转化成聚酰亚胺。这是通过在沸腾的非质子极性溶剂中的类似聚合物反应实现的。溶剂可以特别是 N,N -二甲基甲酰胺、 N,N -二甲基乙酰胺或 N -甲基吡咯烷酮。这种反应从酰胺羧酸形成了酰亚胺, 并消除了水, 在这里材料变成不溶性的并从溶液中沉淀出来。沸点是 140-210 $^{\circ}\text{C}$, 优选 145-180 $^{\circ}\text{C}$, 非常特别优选 150-170 $^{\circ}\text{C}$ 。将聚酰胺羧酸嵌段聚合物在搅拌下加入沸腾的非质子极性溶剂中。这包括无水酸作为催化剂, 从而催化酰亚胺化反应。优选使用

无水的无机酸，例如磷酸或苯磷酸。

酰亚胺化反应开始后，下式 I 的嵌段共聚酰亚胺以粒径 d_{50} 为 0.4-7 微米的细小沉积物的形式沉淀。前提是嵌段之一是不溶性聚酰亚胺，导致整个嵌段共聚酰亚胺的沉淀。在酰亚胺化反应期间产生的水优选通过简单的连续蒸馏从体系中除去。在这里不需要能与水形成三元沸腾混合物的任何夹带剂，例如甲苯或二甲苯。从体系取出的溶剂量足以获得反应器的恒定含量，即使连续加入聚酰胺羧酸嵌段共聚物溶液也是如此。与间歇操作（在溶剂中将聚酰胺羧酸加热到沸点）不同，连续添加仅仅在单位时间内产生少量的水，这些少量的水可以快速地通过蒸馏从体系中除去。这种方法显著抑制了聚酰胺羧酸被酰亚胺化反应产生的水所水解。此外，反应条件应当是稀释的，因为总是在溶液中仅仅有少量的聚酰胺羧酸嵌段共聚物。所以，可以产生非常小的颗粒（小于 10μ ）。因此不需要研磨工艺。添加完成并且连续反应的任何时间结束后，冷却悬浮液并进行后处理。所形成的聚酰亚胺-聚酰亚胺嵌段共聚物具有以下结构式 I:



(I)

其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 m 、 n 和 x 如上定义。

后处理、干燥和调节

在酰亚胺化工艺之后，粉末存在于包含溶剂的悬浮液中。必须从溶剂和催化剂分离出粉末。一种方式包括通过喷雾干燥蒸发溶剂，并随后用水萃取粉末从而除去催化剂。另一种方式包括通过稀释洗涤来替代溶剂和催化剂。在此方法中，悬浮液与水混合，并过滤。所得的滤饼或浓缩的悬浮液再次与水混合，再次过滤。重复此工序，直到洗涤已经除去溶剂和催化

剂。可以使用的过滤材料的例子是金属网、玻璃滤料、织物过滤料和膜，但不限于这些。粉末悬浮液或湿滤饼然后通过常规干燥方法干燥，非限定性例子包括薄膜蒸发器、喷雾干燥器、喷雾造粒器、干燥室、卧式干燥器、立式干燥器或可加热的抽滤漏斗。在干燥之后，将材料加热到至少 250℃，从而首先达到完全的后酰亚胺化，并能确保除去挥发性组分。否则，这些挥发性组分将引起在随后热压模工艺中的困难。

根据本发明方法制备的粉末是可直接成型的，也可以通过热压模方法加工。根据实施例 4 获得的粉末具有以下性能：

性能	单位	
体积密度	kg/l	>0.45
d50 粒径	微米	4
聚集体的尺寸	微米	300-630
重量损失, 355℃, 3 小时	%	<0.2*
吸收的水	%	<0.7

*忽略水

通过热压模工艺从按照实施例 4 制备的聚酰亚胺-聚酰亚胺嵌段共聚物生产模塑品。模塑品具有以下性能（在未填充的状态下）：

性能	检测方法	单位	数值
玻璃化转变温度 Tg	动态力学热分析 (tan δ 的最大峰值, 1Hz, 加热速率 2°C/分钟)	°C	370
拉伸强度	ISO 527	MPa	107
断裂拉伸应变	ISO 527	%	3.7
拉伸模量	ISO 527	MPa	3400
弯曲强度	ISO 178	MPa	
23 °C			177
200 °C			136
断裂弯曲应变	ISO 178	%	
23 °C			6.1
200 °C			8.2
弯曲模量	ISO 178	MPa	
23 °C			3750
200 °C			3090
密度	DIN 53479	kg/l	1.38
肖氏 D 硬度	DIN 53505	-	90
洛氏硬度	ISO2039-2 "E"	RH	E 94
却贝切口冲击强度	ISO 179-1/1eA	kJ/m ²	5.9
却贝冲击强度	ISO 179-1/1eU	kJ/m ²	40
热变形温度	1.8 MPa 方法 Af	°C	325
热膨胀的线性系数	DIN 53752	10 ⁻⁶ .K ⁻¹	54
50-200 °C			
热膨胀的线性系数		10 ⁻⁶ .K ⁻¹	61
200-300 °C			
比热		J.g ⁻¹ .K ⁻¹	0.925
热导率	ISO8302, 40 °C	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	0.22
介电强度	ISO 60243-1	kV.mm ⁻¹	21.8
DC			
介电常数	IEC60250	-	
100Hz			4.2
1kHz			4.2
10kHz			4.1
100kHz			4.1

与现有技术的材料对比

与 SINTIMID®和 Vespel®相比, 通过热压模方法生产并且由如实施例 4 所述制备的聚酰亚胺-聚酰亚胺共聚物组成的模塑品具有以下改进的性

能:

力学强度性能优于 Vespel®。在 177MPa 下的弯曲强度显著高于 Vespel®在 110MPa 下的弯曲强度。在材料的刚度方面也有改进(本发明聚合物: 3750MPa; Vespel®: 3100MPa)。却贝切口冲击强度(5.9kJ/m²)也显著优于 Vespel®(3.5kJ/m²)。与 SINTIMID®相比,在机械性能方面有显著改进。本发明聚合物半成品的处理可以显著更快,具有更好的边缘质量和更好的表面质量。这通过进行机械加工并由 SINTIMID®(“P84 HT”)组成和由按照实施例 4 制备的聚酰亚胺-聚酰亚胺嵌段共聚物(在记录图象中的“P84 NT”)组成的半成品的图象可见,如图 1、2 和 3 所示。按照实施例 4 制备的聚酰亚胺-聚酰亚胺嵌段共聚物可以在高速下进行机械操作,没有边缘的断裂(与图 3 对比),并具有表面高质量(在图 1 在车削期间形成沟槽,而 SINTIMID®却是从表面发生断裂,参见图 2)。

图 1 显示了通过车削由按照本发明方法制备的聚合物生产的模塑品进行机械加工的表面的正面和边缘;

图 2 显示了通过车削由 SINTIMID®(P84 HT)生产的模塑品进行机械加工的表面的正面和边缘;

图 3 显示了通过研磨由按照本发明方法制备的聚合物(P84 NT, 下面)和 SINTIMID®(P84 HT, 上面)生产的模塑品进行机械加工的表面的正面和边缘;

图 4 显示了被按照本发明制备的聚合物涂覆的石墨颗粒。

制备复合材料的方法:

原则上,可以使用任何能经受热压模工艺且没有不利影响的添加剂。可以使用的填料的非限定性例子是:聚四氟乙烯,石墨,二硫化钼,氮化硼,金属氧化物,碳纤维和玻璃纤维,碳酸钙,硫酸钡,金属,二氧化硅,以及由上述物质组成的混合物。填料或填料混合物的量可以是 1-99%,基于聚合物的量计。

有三种制备复合材料的方法。

方法 1:

在此方法中，在酰亚胺化步骤完成之前引入填料。在开始酰亚胺化工艺之前，使填料悬浮在沸腾的溶剂中。可以使用的溶剂是上述非质子的极性溶剂，例如 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮，单独使用或以混合物的形式使用。确实，在一些填料的情况下（例如石墨、二硫化钼、碳纤维），酰亚胺化工艺实现了用本发明聚合物涂覆。这改进了在填料和基质之间的粘合，并提高了复合材料的机械强度。例如参见图 4。

方法 2:

在从聚合物悬浮液中除去溶剂和催化剂后，可以将填料搅拌加入水悬浮液中。在上述早期描述的分选和干燥工艺得到了非常均匀的复合材料。

方法 3:

在干燥聚合物悬浮液之后获得了粉末。可以在合适的干混器中向粉末中加入填料。必须施加大量的剪切以实现良好的混合，从而破碎任何聚集体。

实施例

实施例 1:

通过方法 1 制备嵌段 1:

将 24kg 的 N,N-二甲基甲酰胺和 7.0kg (21.73mol) 的二苯甲酮四羧酸二酐在室温下放入排除水分的搅拌反应器中。向悬浮液中加入 25g (0.245mol) 的 1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷和 5ml 的水。然后将反应混合物加热到约 80℃。在所有固体溶解之后，以恒定的输送速率加入 3.290kg (17.38mol) 的 Lupranat™ VP9227 (可从商业获得的混合物，由 4,4'-二异氰酸基二苯基甲烷、甲苯 2,6-二异氰酸酯和甲苯 2,4-二异氰酸酯组成)。产生的二氧化碳通过冷凝器排出。在异氰酸酯的添加结束之后，使反应混合物继续反应，然后冷却。

实施例 2:**通过方法 1 制备嵌段 2:**

将 47kg 的 N,N-二甲基甲酰胺放入反应器中, 并冷却到约 10℃。然后溶解 3.770kg (18.85mol) 的 4,4'-二氨基二苯基醚。然后分份加入 3.000kg (13.75mol) 的苯均四酸二酐。

实施例 3:**通过方法 1 制备聚酰亚胺-聚酰胺羧酸嵌段共聚物:**

将来自实施例 1 的嵌段 1 的溶液在搅拌下泵送到实施例 2 中制备的含嵌段 2 的溶液中。制备嵌段 1 的反应器用 13kg 的 N,N-二甲基甲酰胺冲洗, 冲洗溶液也加入嵌段 2 的溶液中。然后计量加入溶解在二甲基甲酰胺中的苯均四酸二酐, 直到达到所需的粘度。在这里, 温度总是保持在 10℃。这种聚酰胺酸-聚酰亚胺嵌段共聚物溶液的粘度在 25℃是约 40Pas。

实施例 4: 从聚酰胺羧酸-聚酰亚胺嵌段共聚物制备聚酰亚胺-聚酰亚胺嵌段共聚物:

100kg 的 N,N-二甲基甲酰胺和 1kg 的 85%浓度磷酸用作初始投料, 加入搅拌的可加热的反应器中, 该反应器配备有填装精馏塔, 在塔的顶部有冷凝器; 将物料加热到沸腾。来自实施例 3 的 200kg 的聚酰胺酸-聚酰亚胺嵌段共聚物溶液被连续地引入混合物中。通过塔和冷凝器, 从体系中除去足量的溶剂, 从而保持反应器中的液体水平恒定。在短时间后, 形成聚酰亚胺沉积物。在加料结束后, 冷却混合物。这得到大约 30kg 的在悬浮液中的聚酰亚胺粉末。

实施例 5:**通过方法 3 制备嵌段 1:**

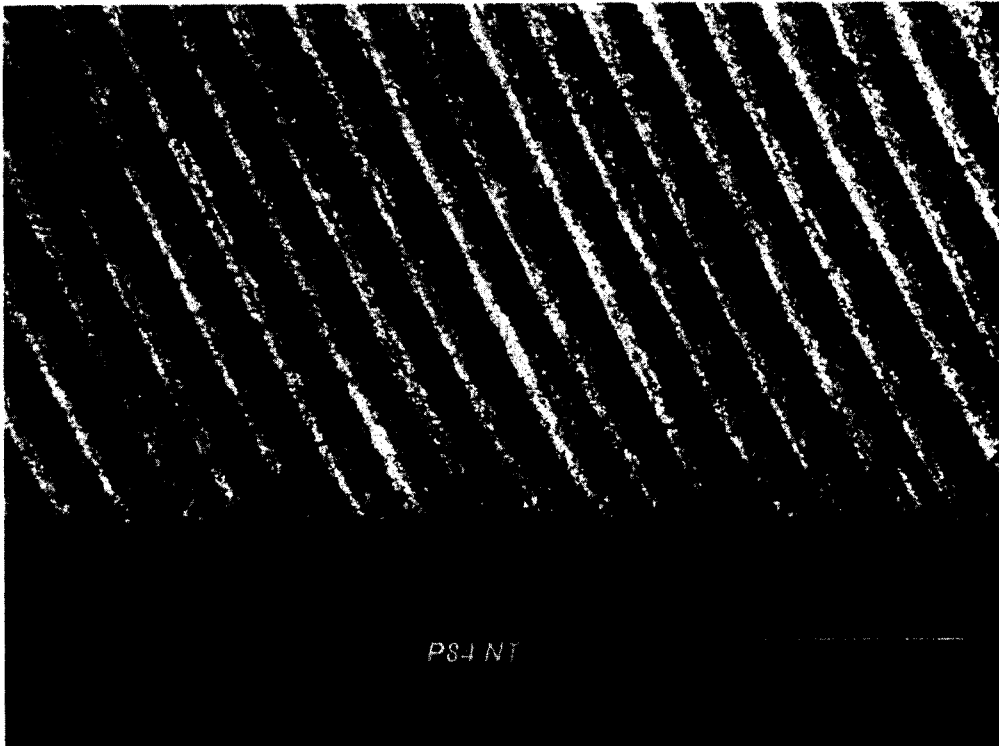
将 24kg 的 N,N-二甲基甲酰胺和 7.0kg (21.73mol) 的二苯甲酮四羧酸二酐放入搅拌的反应器中, 在室温下排除水分。在产生溶液后, 分份加入

由 1.372kg 的 2,4-二氨基甲苯、0.342kg 的 2,6-二氨基甲苯和 0.696kg 的 4,4'-二氨基二苯基甲烷的混合物。在添加结束后，使反应混合物继续反应。

实施例 6:

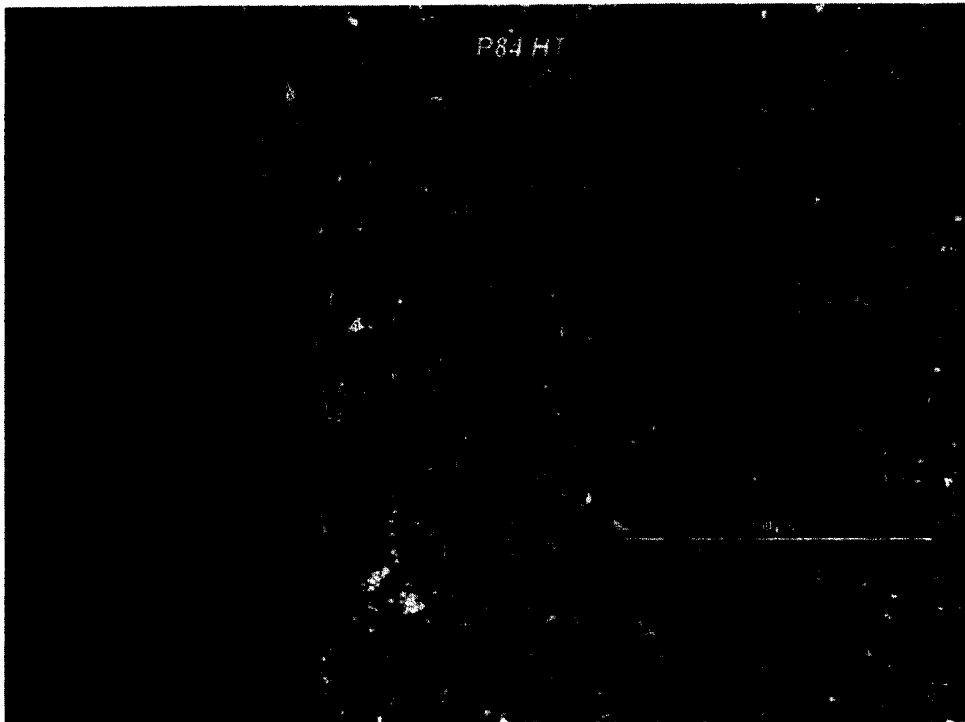
通过方法 3 制备聚酰胺羧酸-聚酰胺羧酸嵌段共聚物:

将来自实施例 5 的嵌段 1 的溶液在搅拌下泵送到实施例 2 中制备的含嵌段 2 的溶液中。制备嵌段 1 的反应器用 13kg 的 N,N-二甲基甲酰胺冲洗，冲洗溶液也加入嵌段 2 的溶液中。然后计量加入溶解在二甲基甲酰胺中的苯均四酸二酐，直到达到所需的粘度。在这里，温度总是保持在 10℃。这种聚酰胺羧酸-聚酰胺羧酸嵌段共聚物溶液的粘度在 25℃是约 40Pas。



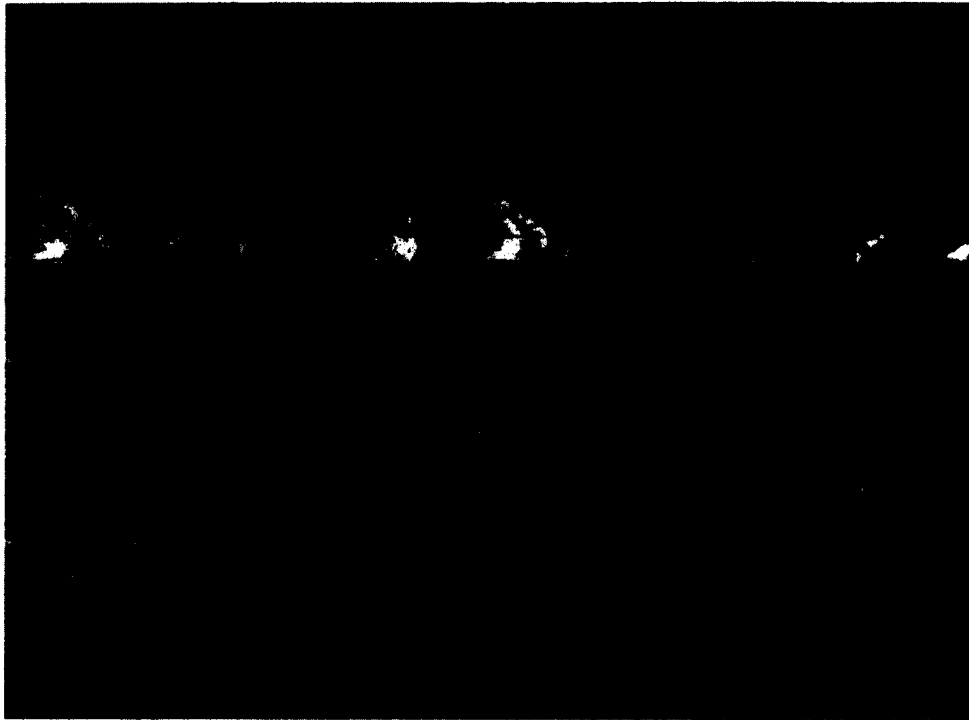
通过车削由按照本发明方法获得的聚合物生产的
模塑品进行机械加工的表面的正面和边缘

图 1



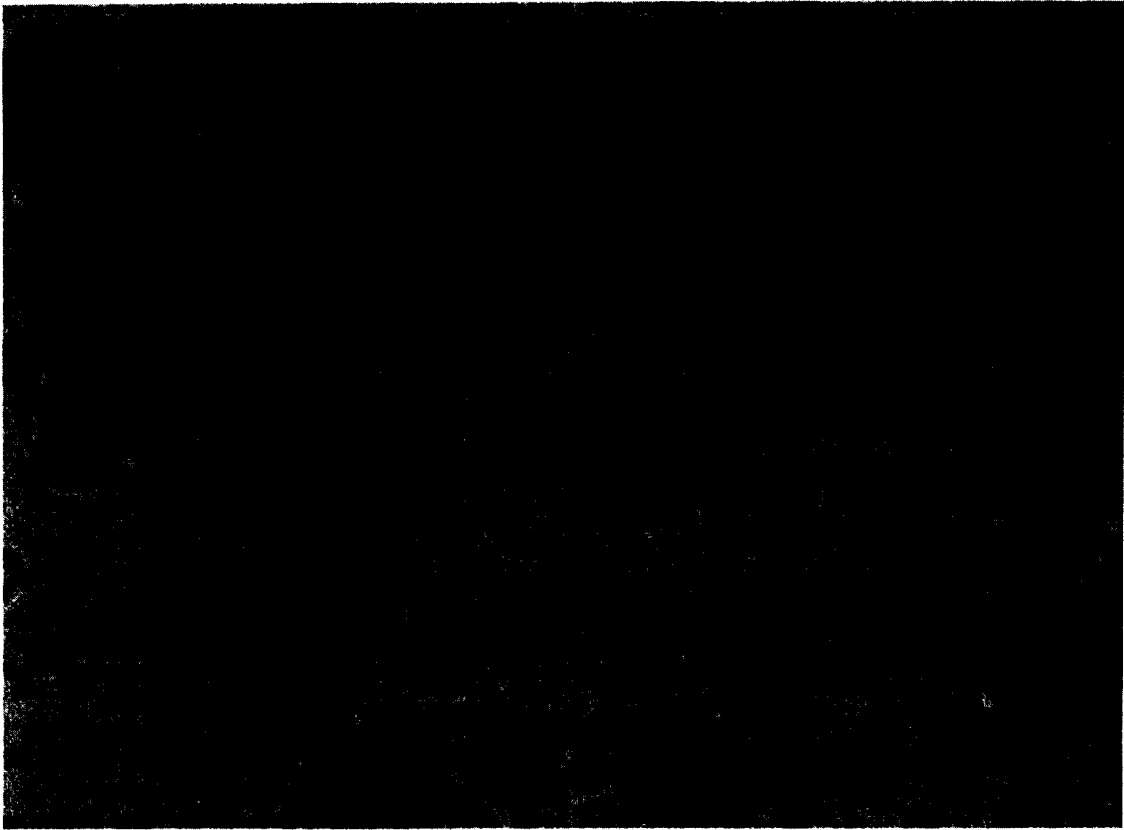
通过车削由 SINTIMID® (P84 HT) 生产的
模塑品进行机械加工的表面的正面和边缘

图 2



通过研磨由按照本发明方法制备的聚合物
(P84 NT, 下面)和 SINTIMID® (P84 HT, 上面)
生产的模塑品进行机械加工的表面的正面和边缘

图 3



被本发明聚合物涂覆的石墨颗粒

图 4