

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
C08G 73/12



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01107012.9

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1155646C

[22] 申请日 2001.1.5 [21] 申请号 01107012.9

[71] 专利权人 四川大学

地址 610065 四川省成都市磨子桥

[72] 发明人 雷 勇 江璐霞 曾 敏 樊渝江

高国伟 雷 毅

审查员 石腾飞

[74] 专利代理机构 成都科海专利事务有限责任公
司

代理人 邓继轩

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称 可用于传递模塑的改性双马来酰亚胺树脂及其制备方法

[57] 摘要

一种可用于树脂传递模塑成型的改性双马来酰亚胺树脂及其制备方法，其特点是该树脂是以二苯甲烷双马来酰亚胺为基础，通过分子设计引入活性稀释剂和增韧剂，制得可用于传递模塑成型的高韧性耐高温改性双马来酰亚胺树脂。该树脂通过传递模塑成型工艺制备的结构件，广泛用于航空、航天、航海、汽车、电子电气领域，有显著的经济效益和社会效益。

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

1. 可用于传递模塑的改性双马来酰亚胺树脂，其特征在于该树脂的配方组分（按重量计）为：

二苯基甲烷双马来酰亚胺	100 份
N-苯基马来酰亚胺	30-60 份
稀释剂	50-110 份
增韧剂	10-30 份
环氧树脂	60-110 份

2. 按照权利要求 1 所述可用于传递模塑的改性双马来酰亚胺树脂，其特征在于稀释剂为 o,o'-二烯丙基双酚 A、o,o'-二烯丙基醚双酚 A、邻苯二甲酸二烯丙基酯、间苯二甲酸二烯丙基酯或/和苯乙烯至少一种。

3. 按照权利要求 1 所述可用于传递模塑的改性双马来酰亚胺树脂，其特征在于增韧剂为羟基封端的液体丁腈橡胶、羧基封端的液体丁腈橡胶或/和液体丙烯酸酯橡胶至少一种。

4. 按照权利要求 1 所述可用于传递模塑的改性双马来酰亚胺树脂的制备方法，其特征在于：

- 将稀释剂 40-90 份和增韧剂 10-30 份，于温度 120-150℃进行预聚，制得预聚物 I，
- 将二苯基甲烷双马来酰亚胺 100 份、N-苯基马来酰亚胺 30-60 份和其余稀释剂 10-20 份，于温度 100-140℃进行预聚，制得预聚物 II，
- 再将预聚物 I 和 II 混合，降温至 100-120℃加入环氧树脂 60-110 份，并在温度 100-120℃和真空度 500-650mmHg 减压处理 15-25 分钟，制得传递模塑用改性双马来酰亚胺树脂。

5. 按照权利要求 1 所述可用于传递模塑的改性双马来酰亚胺树脂的用途，其特征在于该树脂的塑料制品用于航空、 航天、航海、电子电气和汽车工业领域的复合材料构件。

可用于传递模塑的改性双马来酰亚胺树脂及其制备方法

一、技术领域

本发明涉及一种高分子特种工程塑料及其成型加工。具体而言，本发明涉及一种可用于传递模塑(RTM)的改性双马来酰亚胺树脂及其制备方法。

二、背景技术

作为一种新的复合材料成型工艺，RTM成型是将低粘度树脂注入到预先装有纤维预成型件的模具型腔中浸渍纤维，再升温固化，固化后降温出模。与传统的复合材料成型工艺相比较，该工艺有如下的优点：(1)可成型大型构件和带凸台、加强筋及局部加厚的部件；(2)制品表面光洁，尺寸精度高，力学性能突出；(3)所采用的增强材料种类繁多，在制件中含量可严格控制，而且纤维预成型件的制备具有很好的可设计性；(4)为一种闭模操作，大大减少对环境的污染；(5)RTM具有经济、快速的特点。但是，RTM成型对基体树脂的工艺性要求十分苛刻，不仅要求压注粘度低，易流动，有较长实用期，而且能在一定温度下迅速固化成型，在固化成型中不放出或很少放出挥发性低分子(Frank C Robertson, *British Polymer Journal*, 1988, 20, 417-429)。适合于RTM技术的高性能基体树脂有环氧树脂和双马来酰亚胺树脂。环氧树脂使用温度不高，耐湿热性能欠佳。双马来酰亚胺树脂具有优良的湿热稳定性，耐久性和可靠性都明显优于环氧树脂，适用于制作高性能领域使用的复合材料。通用的二苯基甲烷双马来酰亚胺(BMDPM)是唯一实现国产化和商品化的双马来酰亚胺单体，熔点高(158—161℃)，其树脂因其在较宽的温度范围内具有优良而稳定的电绝缘性能和力学性能，但要将BMDPM树脂制成低熔点、低粘度、易流动、无挥发物的RTM成型用树脂，必须改善其流动性和固化物韧性。

三、发明内容

本发明的目的是针对现有技术的不足而提供一种可用于传递模塑的改性双马来酰亚胺树脂及其制备方法，其特点是制备的树脂在注射温度下粘度低，易流动，实用期长，在固化温度下能迅速固化，而不放出低分子物，固化物具有好的韧性和耐热性。

本发明的目的由以下措施来实现,其中所述原料份数除特殊说明外,均为重量份数:

可用于传递模塑的改性双马来酰亚胺树脂的配方组分为:

二苯基甲烷双马来酰亚胺 100份

N-苯基马来酰亚胺 30-60份

稀释剂(可用 o,o'-二烯丙基双酚 A、o,o'-二烯丙基醚双酚 A、邻苯二甲酸二烯

丙基酯、间苯二甲酸二烯丙基酯或/和苯乙烯至少一种)	50-110 份
增韧剂(可用羟基封端的液体丁腈橡胶、羧基封端的液体丁腈橡胶或/和液体丙烯酸酯橡胶至少一种)	10-30 份
环氧树脂	60-110 份

可用于传递模塑的改性双马来酰亚胺树脂的制备方法:

1. 将稀释剂 40-90 份和增韧剂 10-30 份于温度 120-150℃进行预聚制得预聚物 I,
2. 二苯基甲烷双马来酰亚胺 100 份、N-苯基马来酰亚胺 30-60 份和其余稀释剂 10-20 份于温度 100-140℃进行预聚制得预聚物 II,
3. 将预聚物 I 和 II 混合, 降温至 100-120℃加入环氧树脂 60-110 份, 并在温度 100-120℃和真空度 500-650mmHg 减压处理 15-25 分钟; 制得可用于传递模塑的改性双马来酰亚胺树脂。

本发明具有如下优点:

1. 原料来源广泛, 生产不需特殊设备、成本低。
2. 本发明提供的树脂是在二苯甲烷双马来酰亚胺树脂的基础上改性得到的, 改性剂的加入有效改善了二苯甲烷双马来酰亚胺的固化行为, 详见表 1 所示。
3. 本发明提供的改性双马来酰亚胺树脂有很好的 RTM 成型工艺性和优良的综合力学性能, 详见表 2 所示。
4. 该改性双马来酰亚胺树脂采用 RTM 成型工艺制备高性能复合材料结构件, 有广阔的应用实施前景。

四、具体实施方式

以下是通过实施例对本发明进行的具体描述。有必要再次指出的是, 以下实施例只用于对本发明进行进一步说明, 不能理解为对本发明保护范围的限制。该领域的技术人员可以根据本发明的上述内容作出一些非本质的改进和调整。

1. 在反应器中加入 o, o' 一二烯丙基双酚 A 90 克和羧基封端的液体丁腈橡胶 10 克, 升温至 130℃, 搅拌 2 小时, 得预聚物 I; 在反应器中加入 o, o' 一二烯丙基双酚 A 30 克和 N-苯基马来酰亚胺 30 克, 升温至 110℃, 搅拌下加入二苯基甲烷双马来酰亚胺 100 克, 继续升温至 120℃, 反应 20 分钟, 得预聚物 II; 将预聚物 I 趁热加入到预聚物 II 中, 降温至 110-120℃时加入环氧树脂 70 克。于温度为 110℃和真空度为 600mmHg 减压处理 15 分钟, 得到改性双马来酰亚胺树脂产品。

2. 在反应器中加入 o,o' 一二烯丙基醚双酚 A 70 克和羟基封端的液体丁腈橡胶 20 克，升温至 130℃，搅拌 2 小时，得预聚物 I；在反应器中加入 o,o' 一二烯丙基醚双酚 A 20 克和 N-苯基马来酰亚胺 40 克，升温至 110℃，搅拌下加入二苯基甲烷双马来酰亚胺 100 克，继续升温至 120℃，反应 30 分钟，得预聚物 II；将预聚物 I 趁热加入到预聚物 II 中，降温至 110-120℃时加入环氧树脂 60 克。于温度为 110℃和真空度为 620mmHg 减压处理 20 分钟，得到改性双马来酰亚胺树脂产品。
3. 在反应器中加入邻苯二甲酸二烯丙基酯 80 克和液体丙烯酸酯橡胶 30 克，升温至 130℃，搅拌 2 小时，得预聚物 I；在反应器中加入邻苯二甲酸二烯丙基酯 20 克和 N-苯基马来酰亚胺 60 克，升温至 110℃，搅拌下加入二苯基甲烷双马来酰亚胺 100 克，继续升温至 120℃，反应 40 分钟，得预聚物 II；将预聚物 I 趁热加入到预聚物 II 中，降温至 110-120℃时加入环氧树脂 80 克。于温度为 110℃和真空度为 580mmHg 减压处理 25 分钟，得到改性双马来酰亚胺树脂产品。
4. 采用该传递模塑成型的改性双马来酰亚胺树脂，成功制备了三维编织纤维增强的结构件。将该 3Kg 树脂在 80℃烘箱中预热 60 分钟，再将树脂转入 RTM 设备的料桶中加热到 90℃，减压处理 30 分钟，将树脂注入已预热到 100℃的预成型件中，待在出口处有树脂溢出时停止注射。升温固化后降至室温取出制件。

表 1 树脂的 DSC 分析结果*

项 目	二苯甲烷双马来酰亚胺 树脂	RTM 用改性双马来酰亚胺 树脂
起始固化温度, °C	220	150-160
固化峰温度, °C	253	175-180
后固化温度, °C	300	210-230

*采用 Dupont2100 热分析仪，升温速度为 5℃/分。

表 2 改性双马来酰亚胺树脂的性能

项 目	测试温度	测试值
粘度, 厘泊	90℃	200-300
适用期, 小时	90℃	>6
凝胶时间, 分钟	195℃	4-6
拉伸强度, MPa	室温	50-70
拉伸模量, GPa	室温	3.0-3.7
拉伸断裂伸长率, %	室温	2.0-2.6
弯曲强度, MPa	室温	>90
玻璃化转变温度 (TMA), °C		270-300