



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105567076 A

(43) 申请公布日 2016. 05. 11

(21) 申请号 201610121603. 6

(22) 申请日 2016. 03. 04

(71) 申请人 北京理工大学

地址 100081 北京市海淀区中关村南大街 5  
号北京理工大学

(72) 发明人 赵芸 翟洪涛 矫庆泽 黎汉生

(51) Int. Cl.

*C09D 179/08*(2006. 01)

*C09D 7/12*(2006. 01)

*C09D 7/06*(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

基于含氟聚芳醚酮共聚改性聚酰亚胺的耐高温漆包线漆组合物及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及基于含氟聚芳醚酮共聚改性聚酰亚胺的耐高温漆包线漆组合物及其制备方法。所述漆包线漆组合物包含：10-45%的含氟聚芳醚酮共聚改性聚酰胺酸，30-70%的溶剂，10-60%的稀释剂，1-10%的润滑剂，0.1-2.0%的流平剂，其重量百分数总和为100%。本发明的漆包线漆组合物固含量为15-45%，具有出色的耐热性，满足240级漆包线漆国家标准。

1. 一种基于含氟聚芳醚酮聚改性聚酰亚胺的耐高温漆包线漆组合物,其包含  
(A)10-45%重量百分数的含氟聚芳醚酮共聚改性聚酰胺酸,  
(B)30-70%重量百分数的溶剂,  
(C)10-60%重量百分数的稀释剂,  
(D)1-10%重量百分数的润滑剂,和  
(E)0.1-2.0%重量百分数的流平剂,  
并且(A)-(E)的重量百分数总和为100%。
2. 根据权利要求1所述的基于含氟聚芳醚酮共聚改性聚酰亚胺的耐高温漆包线漆组合物,其特征是所述含氟聚芳醚酮共聚改性聚酰亚胺的分子量为4000-200000,含氟聚芳醚酮共聚改性聚酰亚胺中含氟聚芳醚酮含量为5-50mol%。
3. 根据权利要求1所述的基于含氟聚芳醚酮共聚改性聚酰亚胺的耐高温漆包线漆组合物,其特征是所述含氟聚芳醚酮共聚改性聚酰亚胺中含氟聚芳醚酮为含氟聚醚醚酮、含氟聚醚酮、含氟聚醚酮酮、含氟聚醚醚酮酮。
4. 根据权利要求1所述的基于含氟聚芳醚酮共聚改性聚酰亚胺的耐高温漆包线漆组合物,其特征是所述的溶剂为异丙醇,正丁醇,氯仿,1,2-二氯乙烷、四氢呋喃(THF)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基乙酰胺(DMAc)、二甲基亚砷或其混合物。
5. 根据权利要求1所述的基于含氟聚芳醚酮共聚改性聚酰亚胺的耐高温漆包线漆组合物,其特征是所述的稀释剂是非极性烃类化合物。
6. 根据权利要求5所述的基于含氟聚芳醚酮共聚改性聚酰亚胺的耐高温漆包线漆组合物,其特征是所述的稀释剂是甲苯,己烷,环己烷,庚烷,辛烷或其混合物。
7. 根据权利要求1所述的基于含氟聚芳醚酮共聚改性聚酰亚胺的耐高温漆包线漆组合物,其特征是所述的润滑剂为聚乙烯蜡,聚酯蜡,聚酰胺蜡,棕榈蜡或其混合物。
8. 根据权利要求1所述的基于含氟聚芳醚酮共聚改性聚酰亚胺的耐高温漆包线漆组合物,其特征是所述的流平剂为低分子量丙烯酸共聚物、聚醚改性聚硅氧烷、硅酮聚合物或其混合物。
9. 一种根据权利要求1所述的基于含氟聚芳醚酮共聚改性聚酰亚胺的耐高温漆包线漆组合物的制备方法,其特征在于:将含氟聚芳醚酮共聚改性聚酰亚胺加入溶剂中于20-90℃搅拌0.5-3h使其溶解,然后加入稀释剂继续搅拌,将润滑剂和流平剂加入搅拌0.5-1h。

## 基于含氟聚芳醚酮共聚改性聚酰亚胺的耐高温漆包线漆组合物及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种基于含氟聚芳醚酮共聚改性聚酰亚胺的耐高温漆包线漆组合物，其提供线缆好的漆包表面，达到240级漆包线漆国家标准。

### 背景技术

[0002] 漆包线又称为电磁线，由裸导线和包覆在其外面的绝缘漆膜两部分组成，广泛应用于电磁线圈、工业发动机等装置的电能传输。漆包线的性能好坏在很大程度上决定于漆包线漆的性能和质量。漆包线漆是一种特殊用途的绝缘漆，目前世界范围内的电器电机都朝着体积小、功率高的方向发展，线圈在使用过程中将会产生非常大的热量，所以对绝缘材料的耐热等级要求也在不断提高。特别是随着宇航、电子和核能等高新技术的发展，对材料的耐热性提出更高的要求，有的航空电机要求长期在200℃以上工作，瞬间使用温度高达420℃左右，工作环境的温湿度变化都很大，确保电气产品在湿热条件下的绝缘性能，是航空电气产品制造的关键之一。

[0003] 近年来，广泛采用的耐高温绝缘涂料主要包括聚酰亚胺及聚酰胺酰亚胺树脂类，如Du pont公司的聚酰亚胺清漆(Pyre-ML)和Amoco公司的聚酰胺酰亚胺(A1)涂料。聚酰亚胺是目前有机类漆包线中耐热等级最高的绝缘漆，其长期使用温度可达220℃以上。具有高的耐热性，良好的耐溶剂和耐冷冻剂性能。但由于成本昂贵价格高，储存稳定性差和具有毒性，在高温高压下易水解，影响了它的广泛使用。聚酰胺酰亚胺漆是主链上兼有酰胺和酰亚胺基团的芳香族非晶型聚合物，其耐热性高，可在200℃下长期使用，具有良好的力学性能、介电性能、耐化学腐蚀性能和耐低温性能，是当今世界上200级耐高温绝缘漆和漆包线的主要品种之一，漆膜的机械性能和综合性能得到了较好的平衡。但是，这些材料的耐热性能仍较低，限制了它们在航空和宇航等领域的应用。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种基于含氟聚芳醚酮共聚改性聚酰亚胺的耐高温漆包线漆组合物。含氟聚芳醚酮是一类兼具可溶性、优良的电气性能、成膜性和耐高温、耐湿热性、耐辐射的聚芳醚酮新品种，是理想的电绝缘体，在高温高压和高湿度等恶劣的工作环境下，仍能保持良好的电绝缘性，将含氟聚芳醚酮通过共聚反应引入到聚酰亚胺分子链中，可使二者优势互补，从而改善聚酰亚胺漆包线漆及漆包线的性能，以满足国内市场对此类产品的迫切需求。

[0005] 本发明的基于含氟聚芳醚酮共聚改性聚酰亚胺的耐高温漆包线漆组合物，其包含

[0006] (A)10-45%重量百分数的含氟聚芳醚酮共聚改性聚酰胺酸，

[0007] (B)30-70%重量百分数的溶剂，

[0008] (C)10-60%重量百分数的稀释剂，

[0009] (D)1-10%重量百分数的润滑剂，和

- [0010] (E)0.1-2.0%重量百分数的流平剂,
- [0011] 并且(A)-(E)的重量百分数总和为100%。
- [0012] 本发明的基于含氟聚芳醚酮共聚改性聚酰亚胺的耐高温漆包线漆组合物,其特征是所述的含氟聚芳醚酮共聚改性聚酰亚胺的分子量为4000-200000。
- [0013] 本发明的基于含氟聚芳醚酮共聚改性聚酰亚胺的耐高温漆包线漆组合物,其特征是所述的含氟聚芳醚酮共聚改性聚酰亚胺中含氟聚芳醚酮含量为5-50mol%。
- [0014] 本发明的基于含氟聚芳醚酮共聚改性聚酰亚胺的耐高温漆包线漆组合物,其特征是所述含氟聚芳醚酮共聚改性聚酰亚胺中含氟聚芳醚酮为含氟聚醚醚酮、含氟聚醚酮、含氟聚醚酮酮、含氟聚醚醚酮酮。
- [0015] 本发明的基于含氟聚芳醚酮共聚改性聚酰亚胺的耐高温漆包线漆组合物,其特征是所述的溶剂为异丙醇,正丁醇,氯仿,1,2-二氯乙烷、四氢呋喃(THF)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基乙酰胺(DMAc)、二甲基亚砷或其混合物。
- [0016] 本发明的基于含氟聚芳醚酮共聚改性聚酰亚胺的耐高温漆包线漆组合物,其特征是所述的稀释剂是非极性烃类化合物。
- [0017] 本发明的基于含氟聚芳醚酮共聚改性聚酰亚胺的耐高温漆包线漆组合物,其特征是所述的稀释剂是甲苯,己烷,环己烷,庚烷,辛烷或其混合物。
- [0018] 本发明的基于含氟聚芳醚酮共聚改性聚酰亚胺的耐高温漆包线漆组合物,其特征是所述的润滑剂为聚乙烯蜡,聚酯蜡,聚酰胺蜡,棕榈蜡或其混合物。
- [0019] 本发明的基于含氟聚芳醚酮共聚改性聚酰亚胺的耐高温漆包线漆组合物,其特征是所述的流平剂为低分子量丙烯酸共聚物、聚醚改性聚硅氧烷、硅酮聚合物或其混合物。
- [0020] 本发明基于含氟聚芳醚酮共聚改性聚酰亚胺的耐高温漆包线漆组合物的制备方法,其特征在于:将含氟聚芳醚酮共聚改性聚酰亚胺加入溶剂中于20-90℃搅拌0.5-3h使其溶解,然后加入稀释剂继续搅拌,将润滑剂和流平剂加入搅拌0.5-1h。
- [0021] 本发明有益效果是提供的含氟聚芳醚酮共聚改性聚酰亚胺的耐高温漆包线漆组合物耐热等级高,其耐热等级为240级。

### 具体实施方式

- [0022] 下面再举实施例对本发明予以进一步说明。
- [0023] 含氟聚芳醚酮共聚改性聚酰亚胺结构测试:采用美国Thermo Nicolet公司的NEXUS-670的FTIR光谱仪对样品进行结构表征。将少量样品与KBr混合,磨细,压片即得到测试样品。以KBr为参比,进行FTIR谱图采集。测试范围为4000~650 $\text{cm}^{-1}$ 。
- [0024] 用瑞士布鲁克公司的Bruker 510型核磁共振波谱仪对样品进行结构表征。测试条件:溶剂为 $\text{CDCl}_3$ 或DMSO,内标为四甲基硅烷。
- [0025] 用德国耐驰仪器制造公司的Netzch Sta 449c型热重分析仪对样品进行热失重分析。操作条件: $\text{N}_2$ 气氛,升温速率为10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ ,温度范围30 $^\circ\text{C}$ ~900 $^\circ\text{C}$ 。
- [0026] 用美国Waters公司的Waters 1515凝胶渗透色谱仪测定样品的分子量(Mn)。操作条件:进样量为50 $\mu\text{L}$ ,流动相为四氢呋喃,流速为1 $\text{mL}/\text{min}$ ,固定相为聚苯乙烯。
- [0027] 实施例1:
- [0028] 以含氟聚醚醚酮共聚改性聚酰胺酸的合成为例说明含氟聚芳醚酮共聚改性聚酰

胺酸的合成:

[0029] 端羟基含氟聚醚醚酮的合成:250ml环丁砜为溶剂,加入8.0克6F双酚A,5.2g 4,4'-二氟二苯甲酮,2g无水碳酸钾,开动搅拌,通入氮气直至排尽空气,开始加热,升温至120℃,保温2h,然后继续升温至230℃,反应3h,停止加热。降温后将聚合物分离并用煮沸的去离子水洗涤,以除去环丁砜及无机盐。最后将产品于真空烘箱中100℃干燥,并测定羟值。

[0030] 含氟聚醚醚酮共聚改性聚酰胺酸的合成:300ml N,N'-二甲基甲酰胺中,将12克端羟基含氟聚醚醚酮与2.4克均苯四甲酸二酐在0.1g催化剂4-二甲氨基吡啶(DMAP)和0.1g脱水剂1-乙基-(3-二甲氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐(EDC)存在下于80度反应4h,然后降温至室温,加入均苯四甲酸二酐4.8克和4,4'-二氨基二苯醚2.5克反应3h得到含氟聚醚醚酮共聚改性聚酰胺酸产物,将聚合物分离、洗涤、于真空烘箱中100℃干燥。

[0031] 漆包线漆制备:

[0032] 将40克含氟聚醚醚酮共聚改性聚酰胺酸(分子量:10398;含氟聚醚醚酮含量30mol%)加入90毫升N,N-二甲基甲酰胺中,于30℃溶解,搅拌50分钟形成溶液,然后加入1克硅酮聚合物和5克的聚酯蜡,完全溶解后加入10毫升的甲苯,并于30℃保温搅拌3小时,即得漆包线漆。

[0033] 由本实施例制得的漆包线漆固含量为34%,25℃下旋转粘度为1800mPas。

[0034] 实施例2:

[0035] 将30克含氟聚醚酮共聚改性聚酰胺酸(分子量:4281;含氟聚醚酮含量50mol%;)加入70毫升N-甲基吡咯烷酮中,于90℃溶解,搅拌30分钟形成溶液,然后加入0.3克低分子量丙烯酸共聚物;将0.5克的聚乙烯蜡加入到90℃、20毫升的二甲苯中至完全溶解,然后将磺化聚醚醚酮溶液与聚乙烯蜡的二甲苯溶液混合并加入10毫升正丁醇,于90℃保温搅拌3小时。用30℃的冷水通过内外循环冷却方式迅速将乳液温度降至45℃,即得漆包线漆。

[0036] 由本实施例制得的漆包线漆固含量为25%,25℃下旋转粘度为1380mPas。

[0037] 实施例3:

[0038] 将57克含氟聚醚酮共聚改性聚酰胺酸(分子量:19011;含氟聚醚酮含量5mol%)加入65毫升N-甲基吡咯烷酮和5毫升异丙醇的混合物中,于50℃溶解,搅拌30分钟形成溶液,然后加入3克聚酰胺蜡和0.5克聚醚改性聚硅氧烷,完全溶解后加入15毫升的甲苯,并于50℃保温搅拌3小时。用30℃的冷水通过内外循环冷却方式迅速将乳液温度降至45℃,即得漆包线漆。

[0039] 由本实施例制得的漆包线漆固含量为45%,25℃下旋转粘度为3000mPas。

[0040] 实施例4:

[0041] 将30克含氟聚醚醚酮共聚改性聚酰胺酸(分子量:57147;含氟聚醚醚酮含量20mol%)加入80毫升四氢呋喃中,于40℃溶解,搅拌30分钟形成溶液,然后加入10克的聚酯蜡和1克低分子量丙烯酸共聚物,完全溶解后加入20毫升甲苯,并于40℃保温搅拌3小时,即得漆包线漆。

[0042] 由本实施例制得的漆包线漆固含量为31%,25℃下旋转粘度为2100mPas。

[0043] 实施例5:

[0044] 将20克含氟聚醚醚酮共聚改性聚酰胺酸(分子量:134318;含氟聚醚醚酮含量10mol%)加入60毫升二甲基乙酰胺和10毫升正丁醇的混合物中,于65℃溶解,搅拌30分钟

形成溶液,然后加入0.5克的棕榈蜡和0.2克低分子量丙烯酸共聚物,完全溶解后加入30毫升的己烷,并于65℃保温搅拌3小时。用30℃的冷水通过内外循环冷却方式迅速将溶液温度降至45℃,即得漆包线漆。

[0045] 由本实施例制得的漆包线漆固含量为18%,25℃下旋转粘度为3500mPas。

[0046] 本发明所制得漆包线性能测试:

[0047] 选择直径1.0mm的裸线,采用上述各实施例所制备的漆包线漆,在漆包机上进行漆包线涂漆,高温烘干后成膜物含氟聚芳醚酮共聚改性聚酰胺酸经过热胺化反应转变成含氟聚醚醚酮共聚改性聚酰亚胺。利用螺旋测微器,XYZ—6型针孔试验仪,HTJ—H型回弹角测试仪,HJD—II型漆包线急拉断测试仪,HQX—I型单向刮漆试验仪进行漆包线表面性能和力学性能的测试,利用DCX—3型电磁线电压试验仪和HRJ—11型软化击穿试验仪进行漆包线电性能测试,测试结果汇总于表1。

[0048] 表1实施例制备的漆包线性能

[0049]

指标	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
漆膜厚度 mm	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
热冲: 热冲击(极限) 265℃	-s20%- 2D	-s20%- 2D	-s20%- 2D	-s20%- 2D	-s20%- 2D	-s20%- 2D	-s20%- 2D
软化击穿℃	450	450	460	460	460	460	460
单刮 N	20	20	27	27	27	29	29
电压 v	8000	8000	10000	10000	10000	10000	10000
耐碱 (NaOH5%)	8H	8H	7H	8H	8H	8H	8H
耐酸 (1.20H2SO4)	8H	8H	7H	8H	8H	8H	8H
击穿电压 (水煮 法水煮 30 分钟, KV)	12	12	11	12	12	12	12

[0050] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。