

# 通过含有羟基的聚酰亚胺合成 AB - 型聚苯并噁唑

武迪蒙, 曾科, 杨刚\*

高分子科学与工程学院, 高分子材料工程国家重点实验室, 四川大学, 成都,

610065

**关键词:** 聚苯并噁唑 聚酰亚胺 AB - 型 热重排

聚苯并噁唑(PBO)作为含有刚性杂环的高性能聚合物,它除了表现出高强、高模、高耐热等特点,并且热稳定性和阻燃性也及其优秀。制备PBO的常用方法之一,是用邻羟基型芳香族二胺与芳香族二酸酐缩聚,并酰亚胺化得到聚酰亚胺(P I),再重排转变为PBO<sup>[1,2]</sup>。但至今仍然没有关于AB - 型聚苯并噁唑的文献报道。应用AB - 型单体直接缩聚合成聚合物,官能团A和B可以达到严格的1:1,理论上可以生成大分子量的聚合物。并且AB - 型单体为热聚合和加工提供了可能性,而传统的AA/BB型聚合物是不可能通过热聚合得到。

日本东京工业大学的刘向前博士曾经成功的合成了 AB - 型半晶聚酰亚胺<sup>[3]</sup>。基于这个结论,我们分别以对苯二酚、间苯二酚、邻苯二酚和 4-硝基邻苯二甲腈为原料合成了 4 种新型 AB - 型同分异构单体 4-(3-氨基-4-羟基苯氧基)-3',4'-二羧酸单乙酯(Bp), 4-(4-氨基-3-羟基苯氧基)-3',4'-二羧酸单乙酯(Bm1), 4-(2-氨基-3-羟基苯氧基)-3',4'-二羧酸单乙酯(Bm2)和 4-(3-氨基-2-羟基苯氧基)-3',4'-二羧酸单乙酯(Bo)。本文对随后的直接缩聚、酰亚胺化、热重排反应以及聚合物的热性能和机械性能进行了研究。

**聚苯并噁唑(PBO)的合成(以对苯二酚为原料的合成路线为例):**

**2b的合成:** 4-硝基邻苯二甲腈和对苯二酚在DMF中在K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>存在的情况下85℃反应5h得到2b。

**3b的合成:** 等mol量硝酸滴加入2b的丙酮溶液,得到3b,乙醇重结晶。

**4b的合成:** 3b在KOH水溶液中回流24h,在稀盐酸中沉淀得到4b。

**5b的合成:** 4b在乙酸酐和甲苯中回流1h,将乙酸和乙酸酐旋转蒸发,甲苯重结晶。

**6b的合成:** 5b在乙醇中回流1h,冷却至室温,反应液倒入冰水中。过滤水洗,真空干燥。

**Monomer Bp的合成:** 10%的Pd/C催化剂和6b的混合物在无水乙醇中,氢气氛围室温强烈搅拌48h。得到Monomer Bp。反应液用硅藻土过滤,乙醇洗涤。旋转蒸发掉乙醇,真空干燥5天。

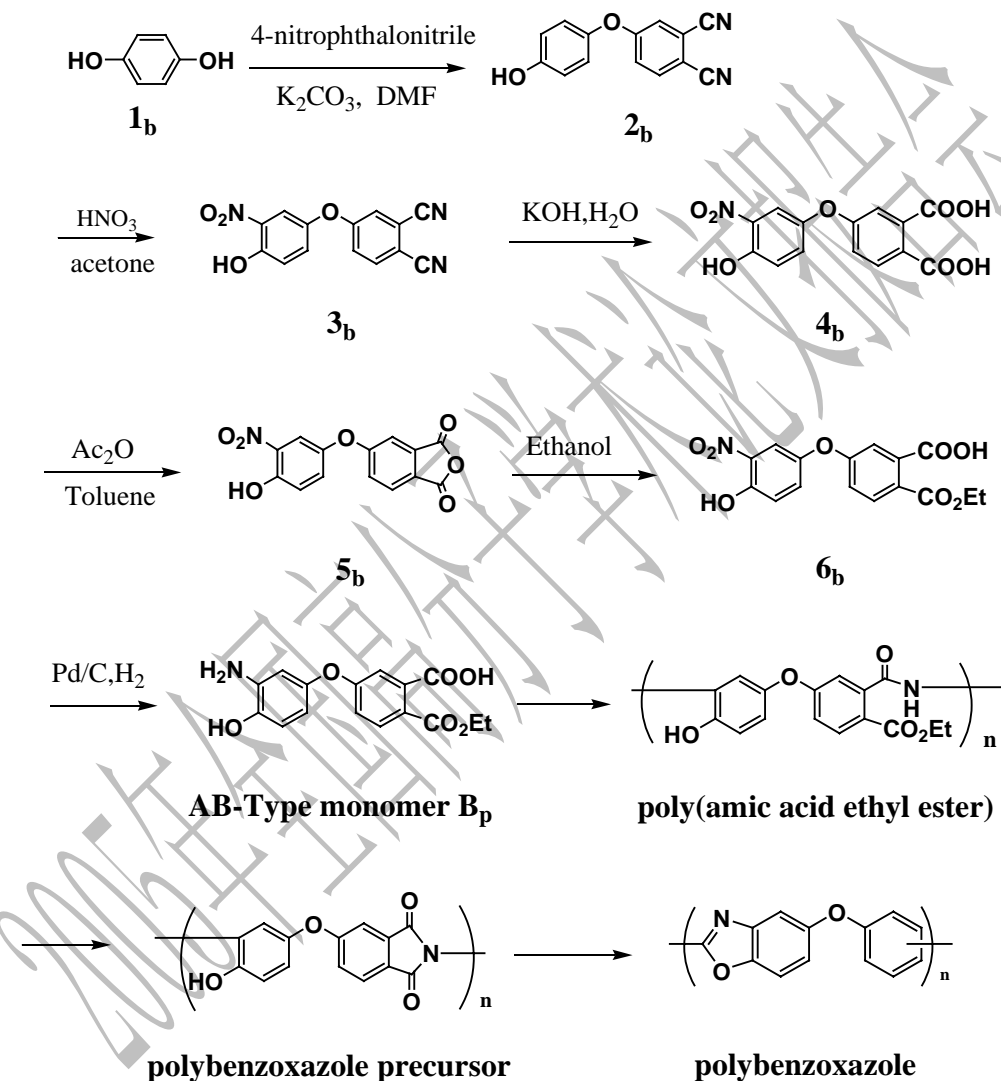
**poly(amic acid ethyl ester)的合成:** Bp、二苯基(2,3-二氢-2-

三氧代 - 3 - 苯并噁唑 (DBOP) 和三乙胺溶解在NMP中。氮气氛围下室温搅拌24h，用NMP稀释，倒入含有0.01%氯化锂的甲醇溶液中。30 真空干燥24h。

**含羟基的聚酰亚胺的合成：**邻苯二甲酸、吡啶、和poly(amic acid ethyl ester) 在NMP中氮气氛围下100 搅拌24h。冷却至室温，倒入甲醇中，过滤甲醇洗涤。250 真空干燥12h，300 干燥1h。

**聚苯并噁唑的合成：**

通过热重排，放出CO<sub>2</sub>, 重排成苯并噁唑 (PBO)



Synthesis and properties of AB-Type polybenzoxazoles prepared from hydroxy-containing polyimides precursors

**ABSTRACT:** Four A-B type polybenzoxazole with para-, meta-, and ortho-linked main chain unit based on hydroquinone, resorcinol and catechol, were synthesized and characterized. The polybenzoxazole were prepared in three steps by the direct

---

polycondensation reactions of isomeric monomers,  
4-(3-amino-4-hydroxyphenoxy)-3',4'-dicarboxylic acid monoethyl ester(Bp),  
4-(4-amino-3-hydroxyphenoxy)-3',4'-dicarboxylic acid monoethyl ester(Bm1),  
4-(2-amino-3-hydroxyphenoxy)-3',4'-dicarboxylic acid monoethyl ester(Bm2),  
and 4-(3-amino-2-hydroxyphenoxy)-3',4'-dicarboxylic acid monoethyl ester ( Bo ) ,to  
form hydroxyl poly(amic acid ethyl ester)s followed by chemical or thermal  
imidization.The resultant polyimides film was converted to polybenzoxazoles via  
thermal rearrangement by decarboxylation. .The resultant polybenzoxazoles were  
analyzed by tensile tests, thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry  
(DSC), dynamic mechanical analysis (DMA), and wide-angle X-ray diffraction  
measurements.

#### Ference :

- [1] Gordon L. Tullos, Lon J. Mathias, *Polymer*, 1999, 40: 3463—3468.
- [2] Gordon L. Tullos, Jason M. Powers, Stacy J. Jeskey, Lon J. Mathias, *Macromolecules*, 1999, 32: 3598-3612
- [3] Xiang-Qian Liu, Mitsutoshi Jokei, Masa-aki Kakimoto, *Macromolecules*, 2001, 34: 3146-3154