

# AB - 型半晶聚酰亚胺的合成和表征

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

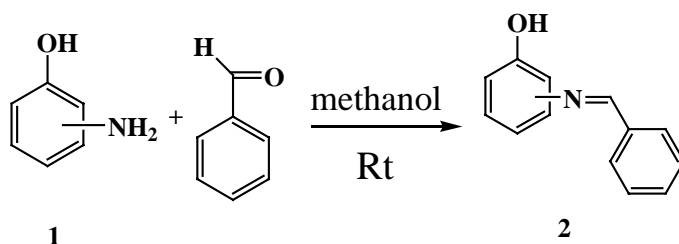
**关键词:** AB - 型 聚酰亚胺

本文分别以邻氨基苯酚、间氨基苯酚、对氨基苯酚和 4-硝基邻苯二甲腈为原料合成了三种 AB - 型聚酰亚胺。AB - 型聚酰亚胺的合成通过亲核取代、水解酸化、聚合、酰亚胺化反应制备。中间单体经过 FTIR, MS, 元素分析, <sup>1</sup>HNMR, 等进行表征。得到的聚酰亚胺经过拉伸应力, 热重 (TG), 差示扫描量热分析 (DSC), 动态力学分析 (DMA) 和广角 X - 射线衍射的测试。

芳香族聚酰亚胺是一类重要的高性能聚合物, 由于其良好的热稳定性、介电性能、高温机械性能和化学稳定性, 长期以来在先进技术行业中应用广泛。近年来半晶芳香族聚酰亚胺成为聚酰亚胺研究领域的一个焦点。半晶聚酰亚胺与常规的聚酰亚胺相比有更好的耐溶剂和耐碱性能, 并且在玻璃化转变温度以上保持其机械性能和热氧化稳定性。如果能实现聚酰亚胺的熔融加工将是既经济又环保的。因此能否合成出热塑性并且热稳定的聚酰亚胺就成为关键的问题。本文采取了在主链中引入醚键和间位取代的苯环以及几种不同单体共缩聚方法合成聚酰亚胺, 这些都是降低聚合物玻璃化转变温度的常规有效方法。

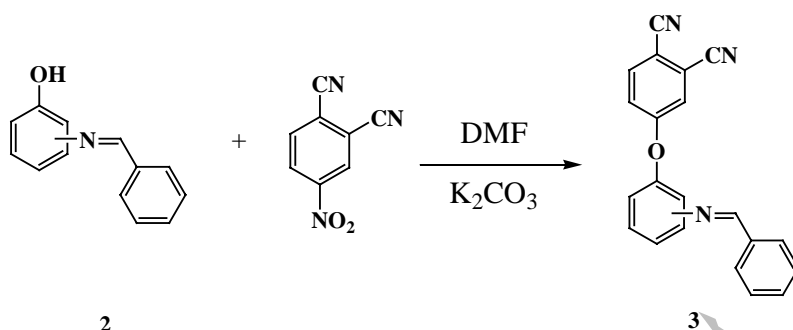
所有工业化的热塑性芳香族聚酰亚胺都是由 AA/BB 型单体缩聚的方法制得, 而这种方法难于保证官能团比 1:1, 因此很难得到高分子量的聚合物。而采取 AB-型聚酰亚胺单体聚合的方法, 反应中的官能团比是严格的 1:1, 理论上可以生成大分子量的聚合物。同时, AA/BB 型的单体缩聚方法是无法得到热聚合的聚酰亚胺, 采用 AB - 型单体缩聚可以实现热聚合<sup>[1]</sup>, 这种工艺将更加环保而且大大降低工业生产成本。

2 的合成: 对氨基苯酚(间氨基苯酚或对氨基苯酚)溶解在甲醇中, 苯甲醛滴加进反应器, 室温搅拌至淡黄色晶体产生, 静置过夜, 将甲醇旋转蒸发得到 2。



3 的合成: 2 和碳酸钾在 DMF 中 80 °C 反应 2h, 降至室温。加入 4-硝基邻苯

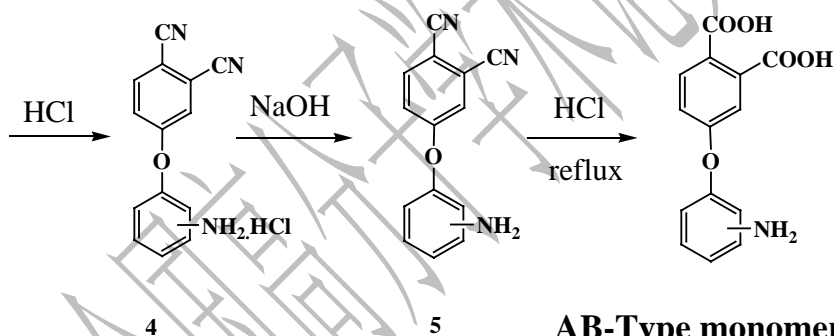
二甲腈，85 反应 5h。冷却至室温，倒入冷稀盐酸中，生成沉淀。过滤，水洗干燥。



4 的合成：3 溶解在氯仿中，加入冷浓盐酸。得到沉淀。过滤，真空干燥。

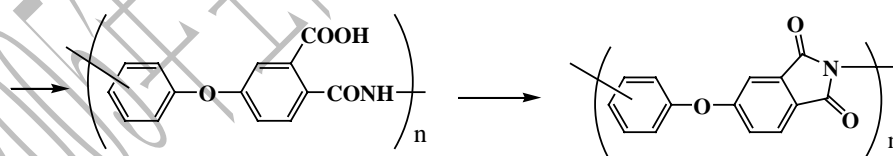
5 的合成：4 加入等 mol 量 NaOH 水溶液中，氯仿萃取。纯水洗涤至中性。分液，旋转蒸发氯仿，甲苯重结晶。

6 的合成：5 在含有  $\text{SnCl}_2$  的浓盐酸中 60 反应 5h，80 3h。收集上层清液，在冰水浴中滴加氨水，生成白色沉淀。过滤，大量水洗，再以丙酮洗涤。真空干燥。



**AB-Type monomer 6**

聚酰亚胺的合成：



**Poly(amic acid)s**

**AB-Type Polyimides**

Synthesis and properties of AB-type semi crystalline polyimides

Keywords: polyimide AB-type

ABSTRACT:

---

Aromatic polyimides are one of the most important high-performance polymers. Because of their excellent electrical, thermal, and high-temperature mechanical properties, aromatic polyimides have found many applications in advanced technologies. Three A-B type polyimides with para-, meta-, and ortho-linked main chain unit based on 4-aminophenol, 3-aminophenol and 2-aminophenol, were synthesized and characterized. The polyimides were prepared in two steps by the direct polycondensation of isomeric monomers, 4-(4-aminophenoxy)phthalic acid (6p), 4-(3-aminophenoxy)phthalic acid (6m), 4-(2-aminophenoxy)phthalic acid (6o) to form poly(amic acid)s followed by thermal or chemical imidization. The resultant PIs were analyzed by tensile tests, thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical analysis (DMA), and wide-angle X-ray diffraction measurements.

#### Reference :

- [1] Xiang-Qian Liu, Mitsutoshi Jokei, Masa-aki Kakimoto, *Macromolecules*, 2001, 34:3146-3154