



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410011062.9

[43] 公开日 2005年3月23日

[11] 公开号 CN 1597734A

[22] 申请日 2004.8.27

[21] 申请号 200410011062.9

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 王震 刘燕峰 杨慧丽 高连勋
丁孟贤

权利要求书 2 页 说明书 9 页

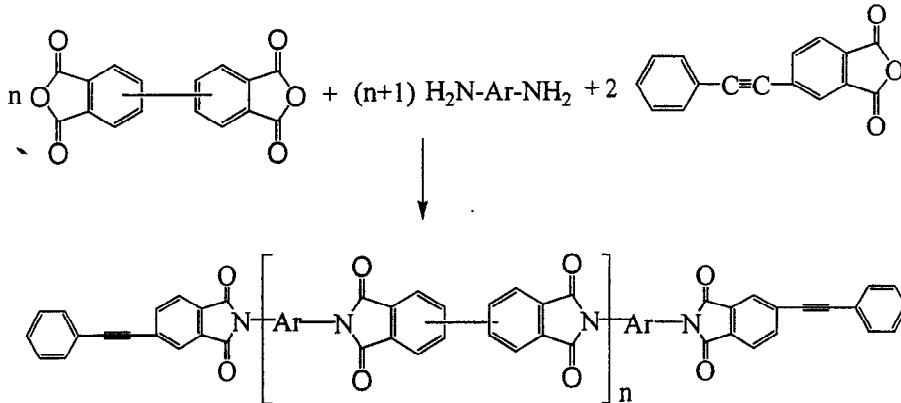
[54] 发明名称 苯乙炔封端的联苯型聚酰亚胺树脂的合成

[57] 摘要

本发明属于苯乙炔封端的联苯型聚酰亚胺树脂的合成方法，以异构联苯二酐和各种二元胺聚合，采用苯乙炔苯酐作为反应封端剂在各种溶剂中合成联苯型的聚酰亚胺树脂，将联苯二酐、二元胺和苯乙炔苯酐按照 $n : (n + 1) : 2$ 的比例加入到极性溶剂中，室温搅拌反应 2 - 10 小时后，加入脱水剂乙酸酐和脱水催化剂三乙胺，再于室温搅拌反应 4 - 12 小时，将其沉入到水中，得到沉淀物，充分洗涤后，干燥沉淀物即得聚酰亚胺树脂。所合成的聚合物具有非常低的熔体粘度，同时也具有很好的热稳定性与机械性能，并且由于采用共聚，降低了 3, 4 - 联苯二酐的使用量，具有很低的成本，因此很适合于发展新型的树脂转移模塑成型工艺用聚酰亚胺树脂。

ISSN 1008-4274

1. 一种苯乙炔封端的联苯型聚酰亚胺树脂的合成, 其制备过程为将二酸酐、二元胺和苯乙炔苯酞加入到极性溶剂中, 室温搅拌反应2—10小时后, 加入脱水剂乙酸酐和脱水催化剂三乙胺, 再于室温搅拌反应4—12小时, 将其沉入到水中, 得到沉淀物, 充分洗涤后, 干燥沉淀物即得聚酰亚胺树脂, 反应过程如下:



n 为树脂聚合物的聚合度, $10 \geq n \geq 1$; 二元胺为 $\text{H}_2\text{N}-\text{Ar}-\text{NH}_2$,

其特征在于采用的二酸酐为4,4'-联苯二酐、3,4'-联苯二酐或3,3'-联苯二酐其中的一种或多种的共混物, 三者的用量不能同时为零, 三者的摩尔百分比为0—100%: 0—100%: 0—100%; 所采用的二元胺为对苯二胺、间苯二胺、4,4'-二氨基二苯醚、3,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基-二苯氧基-1'',4''-苯、4,4'-二氨基-二苯氧基-1'',3''-苯、3,3'-二氨基-二苯氧基-1'',3''-苯或4,4'-二氨基-二苯氧基-4'',4'''-二苯基异丙烷其中的一种或多种的共混物, 这九者的用量不能同时为零, 九者的重量百分比为0—100%: 0—100%: 0—100%: 0—100%: 0—100%: 0—100%: 0—100%

%：0—100%；其中任意一种占二元胺共混物的摩尔百分比为0—100%；溶剂为N,N'-二甲基甲酰胺、N,N'-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基亚砷、甲酚或苯酚；脱水剂为乙酸酐，用量为二元胺摩尔数的2-4倍；脱水催化剂为三乙胺或吡啶，用量为乙酸酐摩尔数的0.1-1倍。

苯乙炔封端的联苯型聚酰亚胺树脂的合成

技术领域

本发明属于苯乙炔封端的联苯型聚酰亚胺树脂的合成方法。

背景技术

热固性聚酰亚胺是一类先进复合材料基体树脂，具有很高的耐热氧化性、机械性能和高的玻璃化转变温度，在航空航天材料领域有很重要的应用。苯乙炔苯酐封端的聚酰亚胺树脂具有非常低的熔体粘度，有望用于树脂转移模塑（RTM）成型加工工艺，该工艺具有高效低成本的特点，并且能够加工各种复杂的复合材料制件。近年来美国NASA将其逐步应用到RTM用聚酰亚胺树脂上来，联苯基的聚酰亚胺树脂具有很高的玻璃化温度以及高的机械性能，具有非常广的用途，性能也明显由于基于酮酐或者醚型二酐的聚酰亚胺树脂。因此近年来基于联苯的苯乙炔封端的树脂发展很快，主要也是研究其作为树脂转移模塑工艺上的应用(美国专利, 5493002; 5567800; 6133401; 6350817, 文献, journal of composite materials, 2002,36(19),2255,)，其中涉及了大量采用尚未商品化的较为昂贵的3,4-联苯二酐，也使得树脂最终的成本较高。

发明内容

本发明的目的是提供一种苯乙炔封端的联苯型聚酰亚胺树脂的合成。

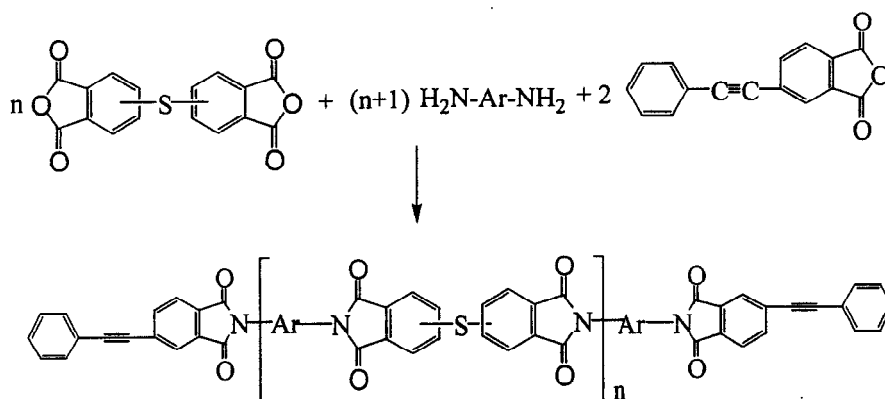
所合成的聚合物具有非常低的熔体粘度，同时也具有很好的热稳定性与机械性能，并且由于采用共聚，降低了3,4-联苯二酐的使用量，具

有很低的成本，因此很适合于发展新型的树脂转移模塑成型工艺用聚酰亚胺树脂。本发明以异构联苯二酐和各种二元胺聚合，采用苯乙炔苯酐作为反应封端剂在各种溶剂中合成联苯型的聚酰亚胺树脂。

制备过程如下：

将联苯二酐、二元胺和苯乙炔苯酐按照 $n:(n+1):2$ 的比例加入到极性溶剂中，室温搅拌反应2—10小时后，加入脱水剂乙酸酐和脱水催化剂三乙胺，再于室温搅拌反应4—12小时，将其沉入到水中，得到沉淀物，充分洗涤后，干燥沉淀物即得聚酰亚胺树脂。

合成路线为：



其中S的位置可在苯环的3位或4位；二酸酐为4,4'-联苯二酐、3,4'-联苯二酐或3,3'-联苯二酐其中的一种或多种的共混物，三者的用量不能同时为零，三者的摩尔百分比为1—100%：0—100%：0—100%。

n 为树脂聚合物的聚合度， $10 \geq n \geq 1$ ；

二元胺为 $\text{H}_2\text{N}-\text{Ar}-\text{NH}_2$ ，为间苯二胺、4,4'-二氨基二苯醚、3,4'-二氨基二苯醚、4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基-二苯氧基-1'',4''-苯、4,4'-二氨基-二苯氧基-1'',3''-苯、3,3'-二氨基-二苯氧基-1'',3''-苯或4,4'-二氨基-二苯氧基-4'',4'''-二苯基

异丙烷其中的一种或多种，这九者的用量不能同时为零，九者的摩尔百分比为0—100%：0—100%：0—100%：0—100%：0—100%：0—100%：0—100%：0—100%：0—100%。

本发明所采用的溶剂为N,N'-二甲基甲酰胺、N,N'-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基亚砷或甲酚。

本发明所采用的脱水剂为乙酸酐，用量为二元胺摩尔数的2-4倍。

本发明所采用的脱水催化剂是三乙胺或吡啶，用量为乙酸酐摩尔数的0.1-1倍。

本发明的特点是所合成的聚酰亚胺是在具有低的熔体粘度，可应用到RTM成型工艺中。

具体实施方式

实施例1将4,4'-联苯二酐0.1mol (32.6g)、1,6-己二胺 (23.2g, 0.2mol) 和苯乙炔苯酐0.1mol (24.8g) 加入到N,N'-二甲基甲酰胺 (3000ml) 中，室温下搅拌反应12h后，加入脱水剂乙酸酐0.4mol (40g) 和催化剂三乙胺0.04mol (4g) 继续搅拌反应12h，然后将其倾入大量乙醇中，析出淡黄色沉淀，过滤收集沉淀，并用乙醇充分洗涤，干燥后得73g苯乙炔封端的聚酰亚胺树脂。

实施例2

将3,4'-联苯二酐0.2mol (65.2g)、对苯二胺0.3mol (32.4g) 和苯乙炔苯酐0.2mol (49.6g) 加入到N,N'-二甲基甲酰胺 (300mL) 中，室温下搅拌反应12h后，加入脱水剂乙酸酐1.5mol (153g) 和催化剂三乙胺1mol (101g) 继续搅拌反应12h，然后将其倾入大量乙醇中，析出沉淀，过滤收集沉淀，并用乙醇充分洗涤，干燥后即得苯乙炔封端的聚酰亚胺树脂。

实施例3

将3,3'-联苯二酐0.1mol (32.6g)、间苯二胺0.11mol (11.9g) 和苯乙炔苯酐0.02mol (5g) 加入到N,N'-二甲基甲酰胺 (110ml) 中, 室温下搅拌反应12h后, 加入脱水剂乙酸酐0.44mol (44g) 和催化剂三乙胺0.44mol (44g) 继续搅拌反应12h, 然后将其倾入大量乙醇中, 析出沉淀, 过滤收集沉淀, 并用乙醇充分洗涤, 干燥后即得苯乙炔封端的聚酰亚胺树脂。

实施例4

将4,4'-联苯二酐0.1mol (32.6g)、3,3'-联苯二酐0.1mol (32.6g)、4,4'-二氨基二苯醚0.3mol (60g) 和苯乙炔苯酐0.2mol (49.6g) 加入到N-甲基-2-吡咯烷酮 (700ml) 中, 室温下搅拌反应12h后, 加入脱水剂乙酸酐1.2mol (122g) 和催化剂三乙胺0.5mol (50g) 继续搅拌反应12h, 然后将其倾入大量乙醇中, 析出沉淀, 过滤收集沉淀, 并用乙醇充分洗涤, 干燥后即得苯乙炔封端的聚酰亚胺树脂。

实施例5

将4,4'-联苯二酐0.01mol (3.26g)、3,4'-联苯二酐0.99mol (323g)、4,4'-二氨基二苯基甲烷2mol (397g) 和苯乙炔苯酐1mol (248g) 加入到N-甲基-2-吡咯烷酮 (1500ml) 中, 室温下搅拌反应12h后, 加入脱水剂乙酸酐5mol (510g) 和催化剂三乙胺1mol (101g) 继续搅拌反应12h, 然后将其倾入大量乙醇中, 析出沉淀, 过滤收集沉淀, 并用乙醇充分洗涤, 干燥后即得苯乙炔封端的聚酰亚胺树脂。

实施例6

将3,4'-联苯二酐0.1mol (32.6g)、3,3'-联苯二酐0.1mol (32.6g)、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷0.3mol (68g) 和苯乙炔苯酐0.2mol (50g) 加入到二甲基亚砷 (600ml) 中, 室温下搅拌反应12h后, 加入脱水剂乙

酸酐2.4mol (245g) 和催化剂三乙胺2mol (202g) 继续搅拌反应12h, 然后将其倾入大量乙醇中, 析出沉淀, 过滤收集沉淀, 并用乙醇充分洗涤, 干燥后即得苯乙炔封端的聚酰亚胺树脂。

实施例7

将4,4'-联苯二酐0.3mol (97.8g)、3,4'-联苯二酐0.3mol (97.8g)、3,3'-联苯二酐0.1mol (32.6g)、4,4'-二氨基-二苯氧基-1'',4''-苯0.8mol (234g) 和苯乙炔苯酐0.2mol (50g) 加入到甲酚 (400ml) 中, 室温下搅拌反应12h后, 加入脱水剂乙酸酐3.2mol (326g) 和催化剂三乙胺0.5mol (50g) 继续搅拌反应12h, 然后将其倾入大量乙醇中, 析出沉淀, 过滤收集沉淀, 并用乙醇充分洗涤, 干燥后即得苯乙炔封端的聚酰亚胺树脂。

实施例8

将4,4'-联苯二酐0.2mol (65.2g)、3,3'-联苯二酐0.1mol (32.6g)、4,4'-二氨基-二苯氧基-1'',3''-苯0.4mol (117g) 和苯乙炔苯酐0.2mol (50g) 加入到N,N'-二甲基甲酰胺 (3L) 中, 室温下搅拌反应12h后, 加入脱水剂乙酸酐1.2mol (122g) 和催化剂三乙胺0.5mol (50g) 继续搅拌反应12h, 将其倾入大量乙醇中, 析出沉淀, 过滤收集沉淀, 并用乙醇充分洗涤, 干燥后即得苯乙炔封端的聚酰亚胺树脂。

实施例9

将4,4'-联苯二酐0.2mol (65.2g)、3,3'-联苯二酐0.5mol (163g)、3,3'-二氨基-二苯氧基-1'',3''-苯0.8mol (234g) 和苯乙炔苯酐0.2mol (50g) 加入到N,N'-二甲基甲酰胺 (2000ml) 中, 室温下搅拌反应12h后, 加入脱水剂乙酸酐3.2mol (326g) 和催化剂三乙胺3mol (303g) 继续搅拌反应12h, 将其倾入大量乙醇中, 析出沉淀, 过滤收集沉淀, 并用乙醇充分洗涤, 干燥后即得苯乙炔封端的聚酰亚胺树脂。

实施例10

将3,3'-联苯二酐0.2mol (65.2g)、4,4'-联苯二酐0.5mol (163g)、3,3'-二氨基-二苯氧基-1'',3''-苯0.8mol (234g) 和苯乙炔苯酐0.2mol (50g) 加入到N,N'-二甲基甲酰胺 (2000ml) 中, 室温下搅拌反应12h后, 加入脱水剂乙酸酐3.2mol (326g) 和催化剂三乙胺3mol (303g) 继续搅拌反应12h, 将其倾入大量乙醇中, 析出沉淀, 过滤收集沉淀, 用乙醇充分洗涤, 干燥后得苯乙炔封端的聚酰亚胺树脂。

实施例11

将4,4'-联苯二酐0.1mol (32.6g)、3,4'-联苯二酐0.2mol (65.2g)、4,4'-二氨基-二苯氧基-4'',4'''-二苯基异丙烷0.4mol (164g) 和苯乙炔苯酐0.2mol (50g) 加入到N,N'-二甲基乙酰胺 (600ml) 中, 室温下搅拌反应6h后, 加入脱水剂乙酸酐6mol (612g) 和催化剂三乙胺0.6mol (60g) 继续搅拌反应20h, 然后将其倾入大量乙醇中, 析出沉淀, 收集沉淀, 并用乙醇充分洗涤, 干燥后得苯乙炔封端的聚酰亚胺树脂。

实施例12

将4,4'-联苯二酐0.2mol (65.2g)、3,4'-联苯二酐0.1mol (32.6g)、3,3'-联苯二酐0.1mol (32.6g)、4,4'-二氨基-二苯氧基-1'',4''-苯0.3mol (87.7g)、对苯二胺0.2mol (21.6g) 和苯乙炔苯酐0.2mol (50g) 加入到N,N'-二甲基乙酰胺 (700ml) 中, 室温下搅拌反应12h后, 加入脱水剂乙酸酐 (2mol 204g) 和催化剂三乙胺0.5mol (50g) 继续搅拌反应12h, 然后将其倾入大量乙醇中, 析出沉淀, 过滤收集沉淀, 用乙醇充分洗涤, 干燥后得苯乙炔封端的聚酰亚胺树脂。

实施例13

将3,3'-联苯二酐0.1mol (32.6g)、4,4'-联苯二酐0.1mol (32.6g)、4,4'-

二氨基二苯醚0.1mol (20g)、4,4'-二氨基-二苯氧基-4'',4'''-二苯基异丙烷0.1mol (41g)、1,6-己二胺0.1mol (11.6g)和苯乙炔苯酐0.2mol (50g)加入到N,N'-二甲基甲酰胺(400ml)中,室温下搅拌反应10h后,加入脱水剂乙酸酐1mol (102g)和催化剂三乙胺0.5mol (50g)继续搅拌反应9h,将其倾入大量乙醇中,析出沉淀,过滤收集沉淀,用乙醇充分洗涤,干燥后得苯乙炔封端的聚酰亚胺树脂。

实施例14

将4,4'-联苯二酐0.1mol (32.6g)、3,4'-二氨基二苯醚0.16mol (32g)、4,4'-二氨基-二苯氧基-1'',3'''-苯0.04mol (11.7g)和苯乙炔苯酐0.1mol (24.8g)加入到N,N'-二甲基甲酰胺(300ml)中,室温下搅拌反应7h后,加入脱水剂乙酸酐0.8mol (81.6g)和催化剂三乙胺0.5mol (50g)继续搅拌反应8h,将其倾入大量乙醇中,析出沉淀,过滤收集沉淀,用乙醇充分洗涤,干燥后得苯乙炔封端的聚酰亚胺树脂。

实施例15

将3,4'-联苯二酐0.8mol (261g)、4,4'-二氨基二苯醚0.7mol (140g)、4,4'-二氨基-二苯氧基-1'',3'''-苯0.2mol (58.4g)和苯乙炔苯酐0.2mol (50g)加入到N,N'-二甲基甲酰胺(1000ml)中,室温下搅拌反应12h后,加入脱水剂乙酸酐3mol (306g)和催化剂三乙胺0.5mol (50g)继续搅拌反应6h,将其倾入大量乙醇中,析出沉淀,过滤收集沉淀,并用乙醇充分洗涤,干燥后得苯乙炔封端的聚酰亚胺树脂。

实施例16

将4,4'-联苯二酐0.1mol (32.6g)、3,4'-联苯二酐0.2mol (65.2g)、3,3'-联苯二酐0.1mol (32.6g)、3,4'-二氨基二苯醚0.4mol (80g)、4,4'-二氨基二苯基甲烷0.05mol (9.9g)、3,3'-二氨基-二苯氧基-1'',3'''-苯0.05mol

(14.6g)和苯乙炔苯酐0.2mol(50g)加入到N,N'-二甲基乙酰胺(500ml)中,室温下搅拌反应12h后,加入脱水剂乙酸酐5mol(510g)和催化剂三乙胺0.5mol(50g)继续搅拌反应12h,然后将其倾入大量乙醇中,析出沉淀,过滤收集沉淀,并用乙醇充分洗涤,干燥后即得苯乙炔封端的聚酰亚胺树脂。

实施例17

将4,4'-联苯二酐0.4mol(130g)、3,4'-联苯二酐0.1mol(32.6g)、3,3'-联苯二酐0.1mol(32.6g)、3,4'-二氨基二苯醚0.4mol(80g)、4,4'-二氨基-二苯氧基-1'',3''-苯0.1mol(29.2g)、间苯二胺0.1mol(10.8g)、4,4'-二氨基二苯基甲烷0.1mol(19.8g)和苯乙炔苯酐0.2mol(50g)加入到N,N'-二甲基甲酰胺(1000ml)中,室温下搅拌反应12h后,加入脱水剂乙酸酐2.1mol(214g)和催化剂三乙胺0.7mol(71g)继续搅拌反应12h,然后将其倾入大量乙醇中,析出沉淀,过滤收集沉淀,用乙醇充分洗涤,干燥后即得苯乙炔封端的聚酰亚胺树脂。

实施例18

将3,4'-联苯二酐0.4mol(130g)、4,4'-联苯二酐0.1mol(32.6g)、3,3'-联苯二酐0.1mol(32.6g)、3,4'-二氨基二苯醚0.4mol(80g)、4,4'-二氨基-二苯氧基-1'',3''-苯0.1mol(29.2g)、间苯二胺0.01mol(1.08g)、4,4'-二氨基二苯基甲烷0.19mol(37.7g)和苯乙炔苯酐0.2mol(50g)加入到N,N'-二甲基甲酰胺(1000ml)中,室温下搅拌反应12h后,加入脱水剂乙酸酐2.1mol(214g)和催化剂三乙胺0.7mol(71g)继续搅拌反应12h,将其倾入大量乙醇中,析出沉淀,过滤收集沉淀,用乙醇充分洗涤,干燥后得苯乙炔封端的聚酰亚胺树脂。

实施例19

将 3,4'-联苯二酐 0.4mol (130g)、4,4'-联苯二酐 0.2mol (65.2g)、3,4'-二氨基二苯醚 0.4mol (80g)、4,4'-二氨基-二苯氧基-1'',3''-苯 0.1mol (29.2g)、间苯二胺 0.01mol (1.08g)、4,4'-二氨基二苯基甲烷 0.19mol (37.7g)和苯乙炔苯酐 0.2mol(50g)加入到 N,N'-二甲基甲酰胺(1000ml)中, 室温下搅拌反应 12h 后, 加入脱水剂乙酸酐 2.1mol (214g) 和催化剂三乙胺 0.7mol (71g) 继续搅拌反应 12h, 将其倾入大量乙醇中, 析出沉淀, 过滤收集沉淀, 用乙醇充分洗涤, 干燥后得苯乙炔封端的聚酰亚胺树脂。

实施例20

将 3,4'-联苯二酐 0.6mol (195.6g)、3,4'-二氨基二苯醚 0.4mol (80g)、4,4'-二氨基-二苯氧基-1'',3''-苯 0.1mol (29.2g)、间苯二胺 0.01mol (1.08g)、4,4'-二氨基二苯基甲烷 0.19mol (37.7g) 和苯乙炔苯酐 0.2mol (50g) 加入到 N-甲基-2-吡咯烷酮 (1000ml) 中, 室温下搅拌反应 12h 后, 加入脱水剂乙酸酐 2.1mol (214g) 和催化剂三乙胺 0.7mol (71g) 继续搅拌反应 12h, 将其倾入大量乙醇中, 析出沉淀, 过滤收集沉淀, 用乙醇充分洗涤, 干燥后得苯乙炔封端的聚酰亚胺树脂。

实施例21

将 3,4'-联苯二酐 0.4mol (130g)、4,4'-联苯二酐 0.1mol (32.6g)、3,3'-联苯二酐 0.1mol (32.6g)、3,4'-二氨基二苯醚 0.7mol (140g) 和苯乙炔苯酐 0.2mol (50g) 加入到 N,N'-二甲基乙酰胺 (1000ml) 中, 室温下搅拌反应 12h 后, 加入脱水剂乙酸酐 2.1mol (214g) 和催化剂三乙胺 0.7mol (71g) 继续搅拌反应 12h, 将其倾入大量乙醇中, 析出沉淀, 过滤收集沉淀, 用乙醇充分洗涤, 干燥后得苯乙炔封端的聚酰亚胺树脂。