



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510016715.7

[43] 公开日 2005 年 10 月 26 日

[11] 公开号 CN 1687188A

[22] 申请日 2005.4.18

[21] 申请号 200510016715.7

[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 张所波 李文木

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 宋天平

权利要求书 2 页 说明书 10 页

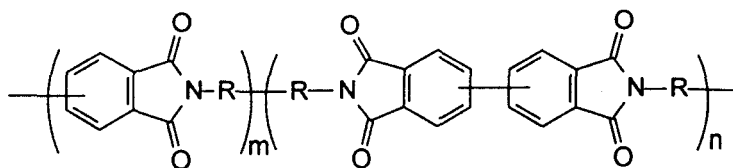
[54] 发明名称 可溶解的、不对称的聚酰亚胺及其制备方法

[57] 摘要

本发明属于可溶解的、不对称的聚酰亚胺及其制备方法，由容易制备的单体 I，在过渡金属 Ni 催化下，聚合得到溶解的聚酰亚胺，聚酰亚胺在聚合过程中，聚合单体上的碳-碳键的连接有头-头-A 取代基上的碳，尾-尾-Y 取代基上的碳，头-尾连接方式共存引起的，改进的溶解性来源于聚酰亚胺的不对称结构，通过偶联反应直接合成不对称聚酰亚胺，既省去合成二酐和二胺的步骤，同时改善了聚合物的性能，降低了生产成本。

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

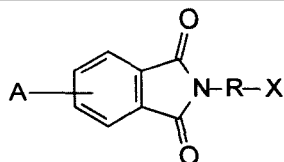
1. 一种可溶解的、不对称聚酰亚胺，具有如下结构：



R 是一个有机基团，选自：2-三氟甲基苯基，2-甲基苯基，2-三氟甲氧基苯基，2-甲氧基苯基，2-三氟甲基-4-苯氧基苯基，3-三氟甲基-4-苯氧基苯基，2-甲基-4-苯氧基苯基，3-甲基-4-苯氧基苯基，5-三氟甲基-2-苯氧基苯基，2-三氟甲基-5-苯氧基苯基，2-甲基-3-苯氧基苯基或 2-甲基-5-苯氧基苯基其中的一种或两种以上。

2. 一种制备如权利要求 1 所述可溶解的、不对称聚酰亚胺的方法，合成步骤如下：将 3~30mmol 催化剂，12~150mmol 三苯基膦，3~30mmol 2,2'-联吡啶和 70~400mmol 锌粉一起加入到反应瓶中，充氮除氧，加入 25~90ml 非质子性溶剂，在 60~125℃ 搅拌反应，待溶液变成红褐色，再加入 120~650ml 非质子溶剂和不对称酰亚胺双卤单体，继续反应 2~8h，HCl/乙醇溶液中 HCl 的浓度为 25%，搅拌 20~40min，过滤，收集沉淀，以 250~800ml 乙醇回流洗涤 4~8h，过滤，100~120℃ 干燥得产物，产率为 96~100%，以混合甲酚为溶剂，在 30℃ 下测定比浓对数粘度为 0.32~1.45dl/g。

3. 如权利要求 2 所述的可溶解的、不对称聚酰亚胺的方法，其特征在于所述不对称酰亚胺双卤代单体是指具有如下分子结构的双卤代酰亚胺：



其中 A 选自 Cl 或 Br，取代位置可以是 3 或 4；

X 选自 Cl 或 Br，取代位置可以是 3 或 4；

R 是一个有机基团，选自：2-三氟甲基苯基，2-甲基苯基，2-三氟甲氧基苯基，2-甲氧基苯基，2-三氟甲基-4-苯氧基苯基，3-三氟甲基-4-苯氧基苯基，2-甲基-4-苯氧基苯基，3-甲基-4-苯氧基苯基，5-三氟甲基-2-苯氧基苯基，2-三氟甲基-5-苯氧基苯基，2-甲基-3-苯氧基苯基或 2-甲基-5-苯氧基苯基其中的一种或两种以上。

4. 如权利要求 2 所述的可溶解的、不对称聚酰亚胺的方法，其特征在于所述的催化剂选自：二-三苯基膦基-二溴化镍、二-三苯基膦基-二氯化镍、溴化镍与三苯基膦、氯化镍与三苯基膦或 2,2'-联吡啶其中的一种或两种以上的混合物。

5. 如权利要求 2 所述的可溶解的、不对称聚酰亚胺的方法，其特征在于所述的还原剂是金属锌粉。

6. 如权利要求 2 所述的可溶解的、不对称聚酰亚胺的方法，其特征在于所述的非质子性溶剂是：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、环丁砷或四氢呋喃其中的一种或两种以上。

可溶解的、不对称的聚酰亚胺及其制备方法

技术领域

本发明涉及可溶解的、不对称的聚酰亚胺及其制备方法，属于新型聚酰亚胺及合成技术领域。

背景技术

聚酰亚胺（PI）由于其优良的电性能和机械性能、较高的热稳定、热氧化稳定性和化学稳定性、很好的耐溶剂性和尺寸稳定性，在航空、航天、电子、核动力和汽车工业中得到广泛应用。聚酰亚胺通常由芳香二酐单体和二胺单体缩聚反应制备。如美国专利 U.S. Pat. No. 4,485,140 公开的由均苯四酸二酐与各种二胺聚合制备聚酰亚胺。美国专利 U.S. Pat. No. 4,239,880 报道的由二胺：2,2'-二（对氨基苯氧基）-二苯基与各种二酐聚合制备聚酰亚胺。由于商品化的芳香四酸二酐和芳香二胺价格是贵的，导致聚酰亚胺的生产成本过高，从而使应用范围受到限制。另一方面，由商品化的芳香四酸二酐和芳香二胺制备的聚酰亚胺有较差的溶解性，成型加工性差。由二酐和二胺制备的聚酰亚胺具有二酐结构部分和二胺结构部分交替排列的对称结构特征。

发明内容

本发明的目的是提供一种可溶解的、不对称聚酰亚胺聚合物；

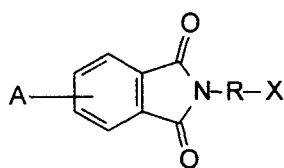
本发明的另一目的是提供一种可溶解的、不对称聚酰亚胺的合成方法。

本发明是由易得的卤代苯酐和卤代苯胺反应以 1:1 的摩尔比合成双卤

代酞酰亚胺，在过渡金属催化剂作用下，通过偶联反应直接合成不对称聚酞亚胺聚合物。既省去了合成联苯二酞的步骤，同时改善了聚合物的性能，降低了生产成本。

本发明采用下列组分合成不对称聚酞亚胺：

单体：



其中 A 选自 Cl 或 Br，取代位置可以是 3 或 4；

X 选自 Cl 或 Br，取代位置可以是 3 或 4；

R 是一个有机基团，选自：2-三氟甲基苯基，2-甲基苯基，2-三氟甲氧基苯基，2-甲氧基苯基，2-三氟甲基-4-苯氧基苯基，3-三氟甲基-4-苯氧基苯基，2-甲基-4-苯氧基苯基，3-甲基-4-苯氧基苯基，5-三氟甲基-2-苯氧基苯基，2-三氟甲基-5-苯氧基苯基，2-甲基-3-苯氧基苯基或 2-甲基-5-苯氧基苯基其中的一种或两种以上。

还原剂：锌粉；

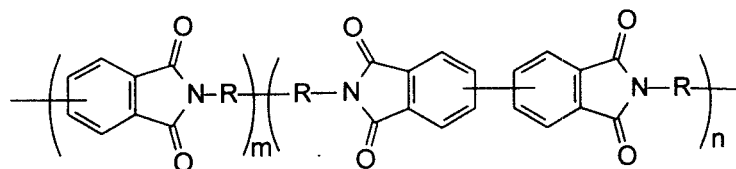
催化剂选自：二-三苯基膦基-二溴化镍、二-三苯基膦基-二氯化镍、溴化镍与三苯基膦、氯化镍与三苯基膦或 2,2'-联吡啶其中的一种或两种以上的混合物。

非质子性溶剂是：N, N-二甲基甲酰胺 DMF、N, N-二甲基乙酰胺 DMAc、N-甲基-2-吡咯烷酮 NMP、二甲基亚砷 DMSO、环丁砷或四氢呋喃 THF 其中的一种或两种以上。

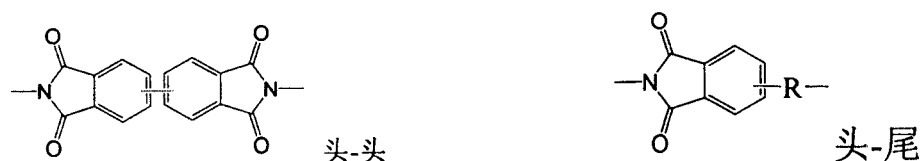
合成步骤如下：将 3~30mmol 催化剂，12~150mmol 三苯基膦，3~30mmol 2,2'-

联吡啶和 70~400mmol 锌粉一起加入到反应瓶中，充氮除氧，加入 25~90ml 非质子性溶剂，在 60~125℃ 搅拌反应，待溶液变成红褐色，再加入 120~650ml 非质子溶剂和不对称酰亚胺双卤单体，继续反应 2~8h，然后将反应物倒入 1000~2500ml HCl/乙醇溶液中，HCl/乙醇溶液中 HCl 的浓度为 25%，搅拌 20~40min，过滤，收集沉淀，以 250~800ml 乙醇回流洗涤 4~8h，过滤，100~120℃ 干燥得产物，产率为 96~100%，以混合甲酚为溶剂，在 30℃ 下测定比浓对数粘度为 0.32~1.45dl/g。

本发明的聚酰亚胺有如下结构：



这种不规整结构的聚酰亚胺的产生，是由于在聚合过程中，聚合单体上的碳-碳键的连接有头-头—A 取代基上的碳，尾-尾—Y 取代基上的碳—R—R—，头-尾连接方式共存引起的，结构连接方式如下：



这种反应有传统的芳香四酸二酐和芳香二胺聚合制备的聚酰亚胺，有二酐结构与二胺结构交替存在的对称结构特征。

本发明采用的聚合单体是二卤取代的酰亚胺单体，它们很容易由卤代的苯酐和卤代的苯胺制备，不需要用芳香四酸二酐和芳香二胺。

本发明制备的聚酰亚胺溶解在 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、环丁砷或四氢呋喃等极性非质子

溶剂中。改进聚酰亚胺的溶解性来源于它的不对称结构。本发明的聚酰亚胺具有突出的综合性能，如：高的热稳定性、很好的溶解性、突出的电子及机械性能。这些聚酰亚胺能形成具有低吸水性、低介电常数、低线膨胀系数的薄膜。因而，特别适合于在微电子领域的应用。也适合于制备气体及分子分离膜。

本发明首次将不对称酰亚胺双氯单体在非质子性溶剂中，以过渡金属镍为催化剂，用偶联的方法直接合成分子主链结构规整性差的不对称聚酰亚胺。与传统合成方法相比，既改善了聚合物的性能，又降低了生产成本。

具体实施方式

实施例 1:

将 8mmol 氯化镍，50mmol 三苯基膦及 90mmol 锌粉加入到反应瓶中，充氮除氧，加入 25ml DMAc，在 70℃搅拌反应，待体系变为红褐色后，加入 150ml DMAc 及 N-(4-氯-2-甲氧基苯基)-4-氯代邻苯二甲酰亚胺 50mmol，反应 8h，然后将反应物倒入 1500ml 25% HCl/乙醇溶液中，搅拌 30min，过滤，将沉淀物以 400ml 乙醇回流 4h，过滤，110℃烘干，得 12.10g 产物，产率 96.4%，混合甲酚为溶剂，30℃时测定比浓对数粘度为 0.87dl/g。

实施例 2:

将 20mmol 溴化镍，100mmol 三苯基膦及 300mmol 锌粉加入到反应瓶中，充氮除氧，加入 50ml DMF，在 120℃搅拌反应，待体系变为红褐色后，加入 500ml DMF 及 70mmol N-(4-氯-2-甲基苯基)-4-氯代邻苯二甲酰亚胺，反应 5h，然后将反应物倒入 2000ml 25% HCl/乙醇溶液中，搅拌 40min，过滤，将沉淀物以 500ml 乙醇回流 6h，过滤，105℃烘干，得 11.26g 产物，

产率 98.9%，混合甲酚为溶剂，30℃下测定比浓对数粘度 1.02dl/g。

实施例 3:

将 12mmol 溴化镍，90mmol 三苯基膦及 150mmol 锌粉加入到反应瓶中，充氮除氧，加入 40ml NMP，在 105℃搅拌反应，待体系变为红褐色后，加入 400ml NMP 及 N-(4-氯-2-甲基苯基)-4-溴代邻苯二甲酰亚胺 60mmol，反应 2h，然后将反应物倒入 1500ml 25%HCl/乙醇溶液中，搅拌 30min，过滤，将沉淀物以 400ml 乙醇回流 8h，过滤，100℃烘干，得 13.85g 产物，产率 98.2%，混合甲酚为溶剂，30℃时测定比浓对数粘度为 1.00dl/g。

实施例 4:

将 3mmol 溴化镍，15mmol 三苯基膦及 100mmol 锌粉加入到反应瓶中，充氮除氧，加入 25ml DMAc，在 115℃搅拌反应，待体系变为红褐色后，加入 160ml DMAc 及 N-(4-溴-2-甲基苯基)-4-氯代邻苯二甲酰亚胺 40mmol，反应 6h，然后将反应物倒入 900ml 25%HCl/乙醇溶液中，搅拌 30min，过滤，将沉淀物以 250ml 乙醇回流 5h，过滤，120℃烘干，得 9.12g 产物，产率 97.0%，混合甲酚为溶剂，30℃时测定比浓对数粘度为 0.95dl/g。

实施例 5:

将 5mmol 二-三苯基膦基-二溴化镍，10mmol 2,2'-联吡啶及 100mmol 锌粉加入到反应瓶中，充氮除氧，加入 30ml 环丁砜，在 100℃搅拌反应，待体系变为红褐色后，加入 150ml 环丁砜及 N-[2-甲基-4-(4'-氯苯氧基)苯基]-4-氯代邻苯二甲酰亚胺 50mmol，反应 8h，然后将反应物倒入 1500ml 25%HCl/乙醇溶液中，搅拌 30min，过滤，将沉淀物以 400ml 乙醇回流 7h，过滤，100℃烘干，得 15.75g 产物，产率 96.3%，混合甲酚为溶剂，30℃时

测定比浓对数粘度为 0.77dl/g。

实施例 6:

将 5mmol 溴化镍, 12mmol 三苯基膦及 160mmol 锌粉加入到反应瓶中, 充氮除氧, 加入 40ml DMAc, 在 95℃搅拌反应, 待体系变为红褐色后, 加入 150ml DMAc 及 N-[3-甲基-4-(4'-氯苯氧基)苯基]-4-氯代邻苯二甲酰亚胺 50mmol, 反应 4h, 然后将反应物倒入 1000ml 25% HCl/乙醇溶液中, 搅拌 30min, 过滤, 将沉淀物以 400ml 乙醇回流 6h, 过滤, 110℃烘干, 得 15.71g 产物, 产率 96.1%, 混合甲酚为溶剂, 30℃时测定比浓对数粘度为 0.80dl/g。

实施例 7:

将 5mmol 氯化镍, 12mmol 三苯基膦及 160mmol 锌粉加入到反应瓶中, 充氮除氧, 加入 40ml DMAc, 在 95℃搅拌反应, 待体系变为红褐色后, 加入 150ml DMAc 及 N-[2-甲基-3-(4'-氯苯氧基)苯基]-4-氯代邻苯二甲酰亚胺 25mmol, 反应 4h, 然后将反应物倒入 800ml 25% HCl/乙醇溶液中, 搅拌 30min, 过滤, 将沉淀物以 400ml 乙醇回流 6h, 过滤, 110℃烘干, 得 7.83g 产物, 产率 97.0%, 混合甲酚为溶剂, 30℃时测定比浓对数粘度为 0.35dl/g。

实施例 8:

将 20mmol 溴化镍, 100mmol 三苯基膦及 300mmol 锌粉加入到反应瓶中, 充氮除氧, 加入 60ml DMAc, 在 90℃搅拌反应, 待体系变为红褐色后, 加入 250ml DMAc 及 N-[2-甲基-5-(4'-氯苯氧基)苯基]-4-氯代邻苯二甲酰亚胺 100mmol, 反应 6h, 然后将反应物倒入 2500ml 25% HCl/乙醇溶液

中, 搅拌 30min, 过滤, 将沉淀物以 800ml 乙醇回流 2h, 过滤, 100℃烘干, 得 31.72g 产物, 产率 97.0%, 混合甲酚为溶剂, 30℃时测定比浓对数粘度为 0.53dl/g。

实施例 9:

将 30mmol 二-三苯基膦基-二氯化镍, 150mmol 三苯基膦及 400mmol 锌粉, 30mmol 2,2'-联吡啶加入到反应瓶中, 充氮除氧, 加入 80ml NMP, 在 115℃搅拌反应, 待体系变为红褐色后, 加入 650ml NMP 及 N-(4-氯-2-三氟甲基苯基)-4-氯代邻苯二甲酰亚胺 90mmol, 反应 5h, 然后将反应物倒入 3500ml 25% HCl/乙醇溶液中, 搅拌 30min, 过滤, 将沉淀物以 800ml 乙醇回流 8h, 过滤, 100℃烘干, 得 26.8g 产物, 产率 100%, 混合甲酚为溶剂, 30℃时测定比浓对数粘度为 1.45dl/g。

实施例 10:

将 10mmol 溴化镍, 15mmol 三苯基膦及 100mmol 锌粉加入到反应瓶中, 充氮除氧, 加入 50ml THF, 在 60℃搅拌反应, 待体系变为红褐色后, 加入 250ml THF 及 N-(4-氯-2-三氟甲基苯基)-3-氯代邻苯二甲酰亚胺 50mmol, 反应 6h, 然后将反应物倒入 1500ml 25% HCl/乙醇溶液中, 搅拌 30min, 过滤, 将沉淀物以 400ml 乙醇回流 7h, 过滤, 100℃烘干, 得 14.6g 产物, 产率 98.0%, 混合甲酚为溶剂, 30℃时测定比浓对数粘度为 0.32dl/g。

实施例 11:

将 15mmol 溴化镍, 80mmol 三苯基膦及 150mmol 锌粉加入到反应瓶中, 充氮除氧, 加入 50ml DMAc, 在 70℃搅拌反应, 待体系变为红褐色后, 加入 150ml DMAc 及 N-[2-三氟甲基-4-(4'-氯苯氧基)苯基]-4-氯代邻苯二

甲酰亚胺 50mmol，反应 8h，然后将反应物倒入 1500ml 25% HCl/乙醇溶液中，搅拌 30min，过滤，将沉淀物以 400ml 乙醇回流 6h，过滤，100℃烘干，得 19.38g 产物，产率 98.6%，混合甲酚为溶剂，30℃时测定比浓对数粘度为 0.83dl/g。

实施例 12:

将 15mmol 溴化镍，80mmol 三苯基膦及 150mmol 锌粉加入到反应瓶中，充氮除氧，加入 60ml DMSO，在 105℃搅拌反应，待体系变为红褐色后，加入 350ml DMSO 及 N-(4-氯-2-三氟甲基苯基)-4-溴代邻苯二甲酰亚胺 50mmol，反应 4h，然后将反应物倒入 1500ml 25% HCl/乙醇溶液中，搅拌 30min，过滤，将沉淀物以 400ml 乙醇回流 8h，过滤，100℃烘干，得 14.5g 产物，产率 97.3%，混合甲酚为溶剂，30℃时测定比浓对数粘度为 1.35dl/g。

实施例 13:

将 15mmol 溴化镍，90mmol 三苯基膦及 140mmol 锌粉加入到反应瓶中，充氮除氧，加入 60ml DMAc，在 125℃搅拌反应，待体系变为红褐色后，加入 150ml DMAc 及 N-[3-三氟甲基-4-(4'-氯苯氧基)苯基]-4-氯代邻苯二甲酰亚胺 50mmol，反应 7h，然后将反应物倒入 1500ml 25% HCl/乙醇溶液中，搅拌 30min，过滤，将沉淀物以 600ml 乙醇回流 8h，过滤，100℃烘干，得 19.0g 产物，产率 97.4%，混合甲酚为溶剂，30℃时测定比浓对数粘度为 1.11dl/g。

实施例 14:

将 10mmol 溴化镍，50mmol 三苯基膦及 150mmol 锌粉加入到反应瓶中，充氮除氧，加入 40ml DMF，在 105℃搅拌反应，待体系变为红褐色后，

加入 150ml DMF 及 N-[5-三氟甲基-2-(4'-氯苯氧基)苯基]-4-氯代邻苯二甲酰亚胺 50mmol, 反应 8h, 然后将反应物倒入 1500ml 25% HCl/乙醇溶液中, 搅拌 60min, 过滤, 将沉淀物以 600ml 乙醇回流 8h, 过滤, 100℃ 烘干, 得 19.0g 产物, 产率 97.4%, 混合甲酚为溶剂, 30℃ 时测定比浓对数粘度为 1.13dl/g。

实施例 15:

将 10mmol 溴化镍, 45mmol 三苯基膦及 70mmol 锌粉加入到反应瓶中, 充氮除氧, 加入 50ml 环丁砜, 在 70℃ 搅拌反应, 待体系变为红褐色后, 加入 150ml 环丁砜及 N-[2-三氟甲基-4-(3'-氯苯氧基)苯基]-4-氯代邻苯二甲酰亚胺 50mmol, 反应 6h, 然后将反应物倒入 1500ml 25% HCl/乙醇溶液中, 搅拌 30min, 过滤, 将沉淀物以 550ml 乙醇回流 4h, 过滤, 100℃ 烘干, 得 18.5g 产物, 产率 94.9%, 混合甲酚为溶剂, 30℃ 时测定比浓对数粘度为 0.82dl/g。

实施例 16:

将 20mmol 溴化镍, 100mmol 三苯基膦及 300mmol 锌粉加入到反应瓶中, 充氮除氧, 加入 90ml DMAc, 在 125℃ 搅拌反应, 待体系变为红褐色后, 加入 180ml DMAc 及 N-[2-三氟甲基-5-(4'-氯苯氧基)苯基]-4-氯代邻苯二甲酰亚胺 50mmol, 反应 6h, 然后将反应物倒入 1500ml 25% HCl/乙醇溶液中, 搅拌 30min, 过滤, 将沉淀物以 800ml 乙醇回流 8h, 过滤, 100℃ 烘干, 得 18.4g 产物, 产率 96.7%, 混合甲酚为溶剂, 30℃ 时测定比浓对数粘度为 1.08dl/g。

实施例 17:

将 10mmol 溴化镍, 45mmol 三苯基膦及 70mmol 锌粉加入到反应瓶中, 充氮除氧, 加入 50ml NMP, 在 105℃搅拌反应, 待体系变为红褐色后, 加入 150ml NMP 及 N-(4-氯-2,6-二甲基苯基)-4-氯代邻苯二甲酰亚胺 50mmol, 反应 7h, 然后将反应物倒入 1500ml 25% HCl/乙醇溶液中, 搅拌 60min, 过滤, 将沉淀物以 400ml 乙醇回流 8h, 过滤, 100℃烘干, 得 12.1g 产物, 产率 96.8%, 混合甲酚为溶剂, 30℃时测定比浓对数粘度为 0.76dl/g。

实施例 18:

将 5mmol 溴化镍, 20mmol 三苯基膦, 3mmol 2,2'-联吡啶, 及 100mmol 锌粉加入到反应瓶中, 充氮除氧, 加入 30ml DMAc, 在 125℃搅拌反应, 待体系变为红褐色后, 加入 120ml DMAc 及 N-(4-氯-2-三氟甲氧基苯基)-4-氯代邻苯二甲酰亚胺 30mmol, 反应 4h, 然后将反应物倒入 800ml 25% HCl/乙醇溶液中, 搅拌 30min, 过滤, 将沉淀物以 450ml 乙醇回流 8h, 过滤, 100℃烘干, 得 9.30g 产物, 产率 98.6%, 混合甲酚为溶剂, 30℃时测定比浓对数粘度为 1.32dl/g。

实施例 19:

将 10mmol 溴化镍, 40mmol 三苯基膦, 20mmol 2,2'-联吡啶, 及 200mmol 锌粉加入到反应瓶中, 充氮除氧, 加入 60ml DMAc, 在 125℃搅拌反应, 待体系变为红褐色后, 加入 300ml DMAc 及 N-(4-氯-2-三氟甲基苯基)-4-氯代邻苯二甲酰亚胺 40mmol 和 N-(4-氯-2-三氟甲基苯基)-3-氯代邻苯二甲酰亚胺 10mmol, 反应 4h, 然后将反应物倒入 800ml 25% HCl/乙醇溶液中, 搅拌 30min, 过滤, 将沉淀物以 700ml 乙醇回流 8h, 过滤, 100℃烘干, 得 14.89g 产物, 产率 98.6%, 混合甲酚为溶剂, 30℃时测定比浓对数粘度为 0.87dl/g。