

长春应化所联苯二酐单体制备技术获突破

文章来源：长春应用化学研究所

发布时间：2014-07-07

【字号：小 中 大】

聚酰亚胺具有耐高温、耐辐照、高热稳定性和化学稳定性、不燃等卓越的物理化学性质，作为塑料、薄膜或纤维广泛地用于航空航天、汽车、电子、原子能、特种织物等工业领域。不仅如此，聚酰亚胺材料有望在某些领域成为其他高性能聚合物的替代品。然而，制约聚酰亚胺材料应用的一个重要瓶颈是其高昂的价格，特别是聚酰亚胺材料在向民用领域发展时，这一瓶颈尤为突出。制备聚酰亚胺材料广泛使用的一类二酐单体是如图1所示的两种联苯二酐（s-BPDA，a-BPDA），其生产成本长期居高不下成为影响此类聚酰亚胺成本的重要因素，因此如何低成本制备联苯二酐是相关基础与应用研究密切关注的技术焦点之一。

联苯二酐合成的上游原料是氯代邻二甲苯，包括3-氯代邻二甲苯和4-氯代邻二甲苯，由邻二甲苯氯代制备，氯代过程得到的是两种氯代邻二甲苯的混合物，两者的沸点相差3°C，分离带来大量的动力消耗，根据市场价格，单一氯代邻二甲苯价格可达到混合氯代邻二甲苯的五倍甚至更高。原有的联苯二酐合成技术，依赖于氯代邻二甲苯的氧化、酯化、偶联等技术，偶联过程产生大量的含锌、镍等的废弃物。从原子经济学角度考虑，建立高效、全新的合成方法是从根本上解决联苯二酐高成本的唯一途径。

中国科学院长春应用化学研究所聚酰亚胺研究组长期致力于聚酰亚胺材料的制备与应用，以及面向应用的聚酰亚胺关键单体合成技术研究。7月7日，从该研究组获悉，经过近几年的努力，该实验室在联苯二酐单体的制备技术方面，取得了突破性的进展，形成了合成联苯二酐的系列新技术。新技术基于原子经济性的思想，融合了合成化学发展的前沿，重新设计了合成路线。该技术采用氯代邻二甲苯先偶联再氧化成酐的合成过程（图2），该过程以廉价的铁、镍等作为催化剂，应用新的催化偶联和催化氧化反应机制，相比于原有技术，过程简便且不使用额外的碳源，不使用固体还原剂或氧化剂，极大地减少了固体废弃物的产生。新技术不仅可以用于制备对称结构的联苯二酐异构体（s-BPDA和i-BPDA），也可以用于制备非对称的联苯二酐异构体（a-BPDA），而原有技术无法实现该联苯二酐异构体的单独制备。新技术更为显著的特征是可以使用混合氯代邻二甲苯，同步制备三种不同的联苯二酐异构体，避免了混合氯代邻二甲苯的分离要求，这使得新技术具有更广泛的应用前景和更强的竞争力。

围绕上述新技术，该研究组已经申请了系列中国专利（CN201310234457.4，CN201310302428.7，CN201310050630.5，CN201110202366.3，CN201310049837.0）。上述新技术的应用将极大地降低联苯二酐单体成本，为聚酰亚胺材料从成本上获得更高的竞争优势和更为广泛的应用空间奠定了坚实的基础。

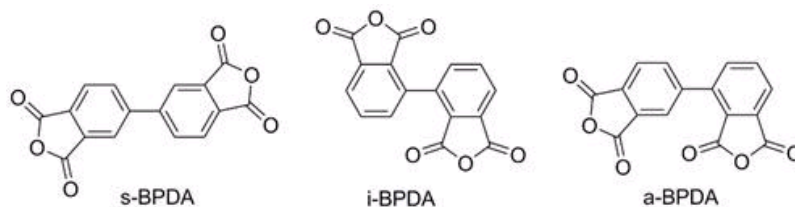


图1. 三种不同的联苯二酐异构体

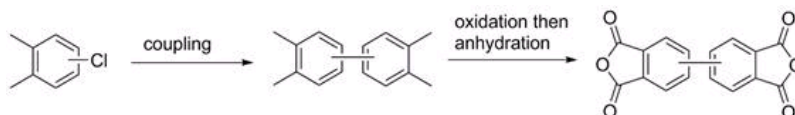


图2. 联苯二酐合成新技术

