

[研究快报]

# 一种新型含萘聚醚酰亚胺的合成与表征

李 鹏, 陈春海, 王冬佳, 周宏伟, 赵晓刚, 党国栋

(吉林大学麦克德尔米德实验室, 长春 130012)

关键词 聚醚酰亚胺; 萘酰亚胺; 双氯单体; 高温缩聚反应

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2010)01-0212-03

芳香族聚醚酰亚胺作为一种高性能聚合物, 已经被广泛应用于航空航天及微电子等领域<sup>[1~4]</sup>. 聚醚酰亚胺作为聚酰亚胺家族中的一员, 是一种易加工、价格低廉且综合性能优良的新型热塑性工程塑料. 1982年美国GE公司成功开发了含有双酚A二酐、苯酐和间苯二胺结构的Ultem聚醚酰亚胺, 其使用温度为150~180℃, 耐热等级较低<sup>[5]</sup>. 传统聚醚酰亚胺的合成都是利用含有醚键的二酐与二胺聚合, 由于含醚二酐的合成困难, 造成聚醚酰亚胺的产品种类少, 成本较高. 为增加产品种类和降低成本, 最好的方法就是研究如何避免直接采用醚酐. 高连勋等<sup>[6,7]</sup>采用先合成双卤酐酰亚胺, 再与双酚在二苯砜中反应合成聚醚酰亚胺, 避免了合成醚酐的过程, 大大降低了生产成本. 但是由于所合成的酐酰亚胺含有的五元环结构在碱性条件下不稳定, 容易发生水解开环反应, 从而导致聚合条件苛刻, 难以得到高分子量的聚合物.

考虑到含六元环结构的聚萘酰亚胺的水解稳定性大大高于五元环结构的聚酰亚胺, 而且具有优异的耐热性<sup>[8~13]</sup>, 因此, 本文合成了一种新型含萘酰亚胺六元环结构的双氯单体BCNPI, 然后将其与双酚A双钠盐在环丁砜中高温缩聚, 得到一种新型含萘聚醚酰亚胺, 并对其基本性能进行表征.

## 1 实验部分

1.1 试剂与仪器 4-氯-1,8-萘酐(鞍山化工厂), 用二甲苯重结晶, m. p. 207~210℃; 4,4'-二氨基二苯醚(A. R. 级, 国药集团化学试剂有限公司); 异喹啉(A. R. 级, 天津化学试剂厂); *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)(A. R. 级, 天津化学试剂厂); 二甲苯(A. R. 级, 天津化学试剂厂); 环丁砜(锦州炼油厂), 用前减压蒸馏; 双酚A双钠盐由实验室制备, <sup>1</sup>H NMR, δ: 1.39(s, 6H), 6.02(d, 4H), 6.61(d, 4H).

用Bruker Vector 22测定红外光谱; <sup>1</sup>H NMR谱由Bruker 510核磁共振仪测定, 溶剂为DMSO, 以四甲基硅(TMS)为内标; 用激光解吸飞行时间质谱仪(TOF-MS)测定分子量, 用DMF作溶剂; 在Mettler Toledo DSC821°热分析仪上测试单体的熔点和聚合物的热性能, 温度50~450℃, 氮气保护, 升温速率20℃/min; 用岛津AG-I型电子万能拉伸机测试拉伸力学性能, 拉伸速率8 mm/min, 薄膜厚度20~40 μm; 用Perkin-Elmer TGA7分析仪测试聚合物的热稳定性, 升温速率5℃/min.

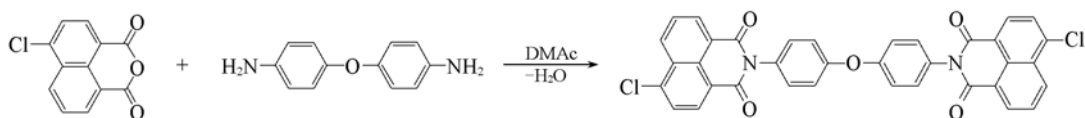
1.2 双氯单体(BCNPI)的制备 在装有机械搅拌、温度计和氮气保护的100 mL三颈瓶中加入4.65 g(20 mmol)4-氯-1,8-萘酐、2.00 g(10 mmol)4,4'-二氨基二苯醚、40 mL *N,N*-二甲基乙酰胺、20 mL 二甲苯和几滴异喹啉. 搅拌, 升温回流6 h, 带水完毕后, 蒸出二甲苯, 升温到163℃继续反应6 h, 趁热过滤析出的固体, 用丙酮和无水甲醇分别洗涤2次, 得到金黄色产物BCNPI, 产率62%. m. p. 388~390℃; *m/z*: 629.8[M+H]<sup>+</sup>, 与理论计算相符. 反应式见Scheme 1.

1.3 聚醚酰亚胺(PENI)的合成 在装有机械搅拌、温度计和氮气保护的100 mL三颈瓶中加入4 g(6.35 mmol)双氯单体BCNPI、1.73 g(6.35 mmol)双酚A双钠盐和30 mL环丁砜(固含量25%), 搅

收稿日期: 2009-09-17.

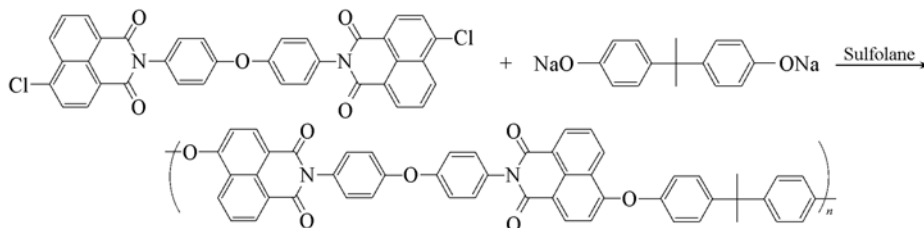
基金项目: 国家“九七三”计划项目(批准号: 2010CB631100)和吉林省杰出青年基金资助.

联系人简介: 党国栋, 男, 博士, 副教授, 主要从事聚醚酰亚胺和聚芳醚酮的研究. E-mail: dgd\_tong@jlu.edu.cn



Scheme 1 Synthesis of BCNPI

拌, 升温至 160 °C 反应 2 h, 180 °C 反应 4 h, 最后升温至 220 °C 反应 6 h, 反应物于冷水中出料, 粗产品经机械粉碎, 用蒸馏水煮沸洗涤 6~8 次以除去环丁砜和无机盐, 最后在 120 °C 干燥 12 h, 得到黄色聚醚酰亚胺粉末. 反应式见 Scheme 2.



Scheme 2 Synthesis of polyethernaphthalimide (PENI)

1.4 聚醚酰亚胺薄膜制备 在室温下将聚醚酰亚胺粉末溶于间甲酚溶液中, 制成质量分数为 6%~8% 的高分子溶液, 然后将其水平铺于玻璃板上, 于 60 °C 放置 2 h, 120 °C 放置 4 h, 然后真空条件下于 180 °C 放置 6 h, 200 °C 放置 12 h, 最终得到琥珀色透明薄膜.

## 2 结果与讨论

2.1 聚合物结构表征 由双氯单体 BCNPI 的 FTIR 光谱可知: 1709 和 1664  $\text{cm}^{-1}$  分别为酰亚胺环上 C=O 的对称伸缩振动峰和非对称伸缩振动峰, 1369  $\text{cm}^{-1}$  为 C—N 伸缩振动峰, 785  $\text{cm}^{-1}$  为酰亚胺环的面振动峰, 1238  $\text{cm}^{-1}$  为 R—O—R 的非对称伸缩振动峰. 图 1 为双氯单体 BCNPI 的  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ) 谱,  $\delta$ : 7.25(d, 4H,  $\text{H}_1$ ), 7.48(d, 4H,  $\text{H}_2$ ), 8.07(t, 2H,  $\text{H}_6$ ), 8.11(d, 2H,  $\text{H}_4$ ), 8.47(d, 2H,  $\text{H}_3$ ), 8.63(d, 2H,  $\text{H}_5$ ), 8.69(d, 2H,  $\text{H}_7$ ). 由红外光谱和核磁共振表征可以看出成功制备了双氯单体 BCNPI.

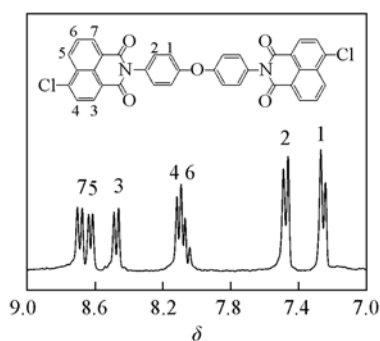
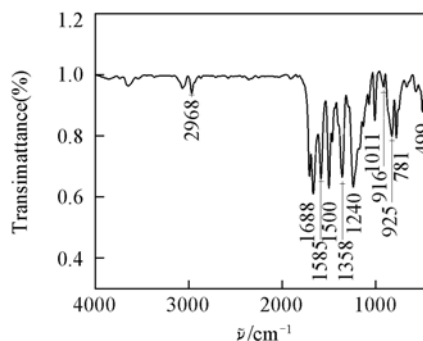
Fig. 1  $^1\text{H}$  NMR spectrum of BCNPI

Fig. 2 FTIR spectrum of PENI

聚醚酰亚胺 PENI 的 FTIR 光谱如图 2 所示. 其中 1708 和 1668  $\text{cm}^{-1}$  分别为酰亚胺环上 C=O 的对称伸缩振动和非对称伸缩振动峰, 1358  $\text{cm}^{-1}$  为 C—N 伸缩振动峰, 781  $\text{cm}^{-1}$  为酰亚胺环的面振动峰, 1240  $\text{cm}^{-1}$  为 R—O—R 的非对称伸缩振动峰, 2968  $\text{cm}^{-1}$  为甲基上 C—H 的伸缩振动峰. 由红外表征可以看出成功合成了含萘结构聚醚酰亚胺.

2.2 聚合物性能 将聚合物溶于间甲酚中制成浓度为 0.5 g/dL 的高分子溶液, 在 25 °C 下进行乌氏黏度测定, 测得其乌氏黏度为 1.45 dL/g. 聚合物在室温下能够很好地溶于间甲酚中, 在 *N*-甲基吡咯烷酮中也有较好的溶解性. 图 3 为聚醚酰亚胺的 DSC 曲线, 其玻璃化转变温度为 320 °C, 表明具有较高的耐热等级, 这主要是由于萘环结构的引入, 增加了聚合物主链刚性, 使聚合物具有较高的玻璃化转变温度. 图 4 为聚合物的 TGA 扫描曲线, 结果表明, 聚合物呈现出较高的热稳定性, 在氮气条件下 5% 热失重温度为 504 °C, 在空气条件下 5% 热失重温度为 497 °C.

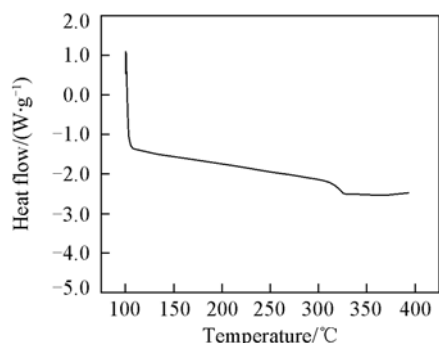


Fig. 3 DSC curve of PENI

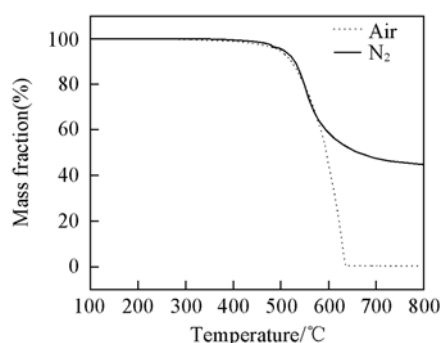


Fig. 4 TGA curves of PENI

经拉伸测试,聚合物的断裂伸长率为14.9%,最大断裂强度为120.0 MPa,拉伸模量为2.4 GPa,表明这种含萘聚醚酰亚胺具有优异的力学性能。

综上所述,这种新型含萘聚醚酰亚胺具有较好的溶解性,萘环结构的引入,使其具有较高的玻璃化转变温度、耐热和热氧化稳定性,拉伸测试数据表明其具有优异的力学性能。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Huang S. J., Hoyt A. E. . Trends Polym. Sci. [J], 1995, **3**(8): 262—271
- [ 2 ] Sroog C. E. . Prog. Polym. Sci. [J], 1991, **16**: 561—694
- [ 3 ] Takekoshi T. . Adv. Polym. Sci. [M], Heidelberg: Springer, 1990, **94**: 1—25
- [ 4 ] Kricheldorf H. R. . Adv. Polym. Sci. [M], Heidelberg: Springer, 1999, **141**: 83—188
- [ 5 ] Florgan D. E., Serfaty I. W. . Modern Plast. Int. [J], 1982, **12**(6): 38—39
- [ 6 ] GAO Chang-Lu(高昌录), DING Meng-Xian(丁孟贤), GAO Lian-Xun(高连勋). Process of Preparing Polyether Imide by Titanium Dichloride Imide and Diphenol(由双氯酞亚胺与双酚制备聚醚酰亚胺的方法), CN 1560113A[P], 2005-01-05
- [ 7 ] SHANG Zhen-Ping(尚振平), DING Meng-Xian(丁孟贤), GAO Lian-Xun(高连勋). Method for Preparing Polyether Imide Copolymer by Bisubstituted Compound and Bisphenol(双取代化合物与双酚制备聚醚酰亚胺共聚物的方法), CN 1803888A[P], 2006-07-19
- [ 8 ] Takuo S., Allan S., Hay. J. Polym. Sci., Polym. Chem. [J], 2001, **39**: 1040—1050
- [ 9 ] Li W. M., Zhang S. B., Chen G., *et al.* . Polymer[J], 2007, **48**: 3082—3089
- [ 10 ] Hossein B., Ashkan J. . J. Appl. Polym. Sci. [J], 2006, **100**: 3203—3211
- [ 11 ] Gao J. P., Wang Z. Y. . J. Polym. Sci., Polym. Chem. [J], 1995, **33**: 1627—1635
- [ 12 ] Sek D., Wanic A., Schab-Balcerzak E. . J. Polym. Sci., Polym. Chem. [J], 1997, **35**: 539—545
- [ 13 ] Zhiyuan W., Qi Y., Gao J. P., *et al.* . Macromolecules[J], 1998, **31**: 2075—2079

## Synthesis and Characterization of Novel Polyetherimide Contained Naphthalene Structure

LI Peng, CHEN Chun-Hai, WANG Dong-Ji, ZHOU Hong-Wei, ZHAO Xiao-Gang, DANG Guo-Dong\*  
(Alan G. MacDiarmid Institute, Jilin University, Changchun 130012, China)

**Abstract** A novel dichloro-monomer 4, 4'-bis(*N*'-phenyl-4-chloro-1,8-naphthalimide) ether (BCNPI) was successfully prepared. We obtain novel polyethernaphthalimide (PENI) from BCNPI and Bisphenol A salt in the presence of sulfolane. The polymer possesses high molecular weight from test of intrinsic viscosity and high  $T_g$  from the differential scanning calorimetry. The polyetherimide exhibited excellent thermal and thermooxidative stabilities, and it has high modulus, strength and elongation from the test of the mechanical properties.

**Keywords** Polyetherimide; Naphthalimide; Dichloro-monomer; High-temperature polymerization

(Ed.: D, Z)