



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104530429 B

(45)授权公告日 2017.02.01

(21)申请号 201410853090.9

C07D 209/48(2006.01)

(22)申请日 2014.12.31

审查员 刘铭霞

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104530429 A

(43)申请公布日 2015.04.22

(73)专利权人 东华大学

地址 201620 上海市松江区松江新城人民  
北路2999号

(72)发明人 胡祖明 宇平 王彦 诸静  
于俊荣

(74)专利代理机构 上海泰能知识产权代理事务  
所 31233

代理人 黄志达

(51)Int.Cl.

C08G 73/12(2006.01)

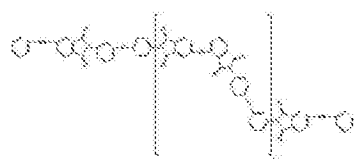
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

一种高流动性和宽加工窗口的聚酰亚胺预  
聚体及其制备方法

(57)摘要

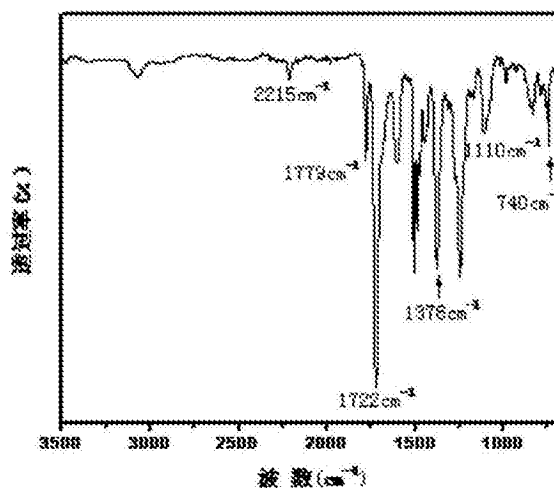
本发明涉及一种高流动性和宽加工窗口的  
聚酰亚胺预聚体及其制备方法,结构式:



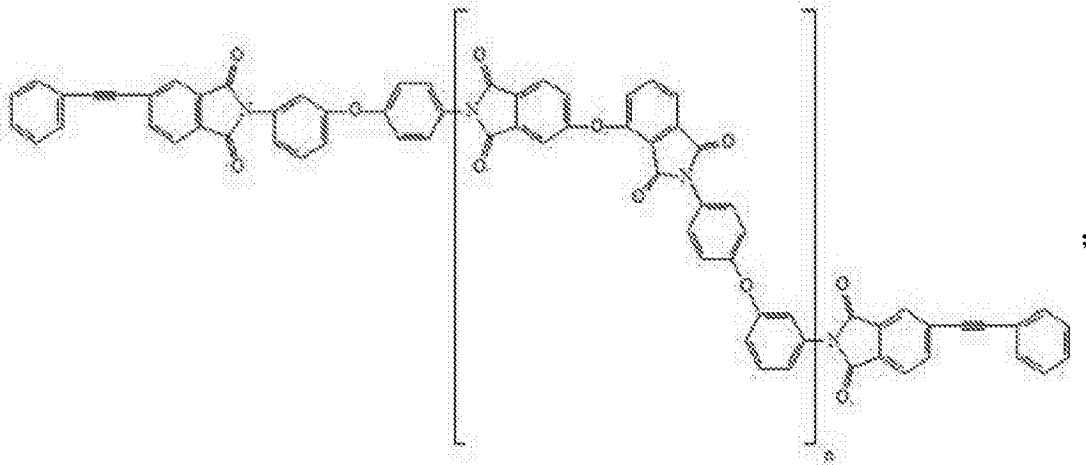
其中n=1~20,

且为整数。制备:在氮气保护下,将3,4'-二氨基  
二苯醚3,4'-ODA溶于有机溶剂中,待完全溶解  
后,加入2,3,3',4'-二苯醚四甲酸二酐a-ODPA,  
同时加入有机溶剂使得溶液的固含量为10%~  
40%,室温下反应加入封端剂,继续反应毕,然后  
逐滴加入脱水剂,反应,洗涤,烘干、粉碎,即得。  
本发明的预聚体不但可以采用模压成型,而且很  
好地适用于树脂传递成型工艺。该预聚体在制备  
高性能复合材料及耐高温胶黏剂等方面具有潜  
在的应用价值。

CN 104530429 B



1. 一种高流动性和宽加工窗口的聚酰亚胺预聚体,其特征在于:所述聚酰亚胺预聚体的结构式如下:



其中 $n=1\sim 20$ ,且为整数,聚酰亚胺预聚体熔体黏度在 $0.08\text{Pa}\cdot\text{s}\sim 1.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的温度范围为 $223\sim 335^\circ\text{C}$ 。

2. 一种如权利要求1所述的高流动性和宽加工窗口的聚酰亚胺预聚体的制备方法,包括:

在氮气保护下,将3,4'-二氨基二苯醚3,4'-ODA溶于有机溶剂中,待完全溶解后,加入2,3,3',4'-二苯醚四甲酸二酐a-ODPA,同时加入有机溶剂使得溶液的固含量为 $10\%\sim 40\%$ ,室温下反应1~4个小时后加入封端剂,继续反应2~8个小时,得到聚酰胺酸溶液,然后逐滴加入脱水剂,其中脱水剂与3,4'-ODA的摩尔比为 $1\sim 6:1$ ,于室温下反应4~10小时,洗涤,烘干、粉碎,即得高流动性和宽加工窗口的聚酰亚胺预聚体;其中3,4'-二氨基二苯醚、2,3,3',4'-二苯醚四甲酸二酐、封端剂用量的摩尔比为 $n+1:n:2$ ,其中 $n$ 为 $1\sim 20$ 的整数。

3. 根据权利要求2所述的一种高流动性和宽加工窗口的聚酰亚胺预聚体的制备方法,其特征在于:所述有机溶剂均为N,N-二甲基乙酰胺DMAc、N-甲基吡咯烷酮NMP、N,N-二甲基甲酰胺DMF中的一种。

4. 根据权利要求2所述的一种高流动性和宽加工窗口的聚酰亚胺预聚体的制备方法,其特征在于:所述封端剂为苯乙炔苯酐PEPA。

5. 根据权利要求2所述的一种高流动性和宽加工窗口的聚酰亚胺预聚体的制备方法,其特征在于:所述脱水剂为乙酰氯、乙酸酐、吡啶、三乙胺中的一种或几种。

6. 根据权利要求2所述的一种高流动性和宽加工窗口的聚酰亚胺预聚体的制备方法,其特征在于:所述洗涤为蒸馏水洗涤1~5次,至过滤出水的pH值为7。

7. 根据权利要求2所述的一种高流动性和宽加工窗口的聚酰亚胺预聚体的制备方法,其特征在于:所述烘干为在 $80\sim 150^\circ\text{C}$ 真空烘箱中烘干。

## 一种高流动性和宽加工窗口的聚酰亚胺预聚体及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于热固性预聚体材料及其制备领域,特别涉及一种高流动性和宽加工窗口的聚酰亚胺预聚体及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 在过去30多年里,聚酰亚胺由于具有非常高的热氧稳定性、优异的化学性及卓越的机械性能等,使得它在新材料及高科技领域等方面起到了非常重要的作用,已经被制备成了各种各样的产品,包括薄膜、纤维、胶黏剂、工程塑料、涂料及先进复合材料等。

[0003] 为了解决高性能聚合物的溶解度低、熔体黏度高等加工难题,同时满足航空航天及微电子领域对新材料的需求,含有反应性基团的聚酰亚胺预聚体的研发引起了科学家们广泛的关注。这类材料将热塑性材料优异的加工性能和热固性材料良好的热性能及机械性能有机的统一起来,制成的低分子预聚体时具有良好的加工性,在交联后成为高性能耐高温的热固性材料,其复合材料综合性能优异,可以在非常恶劣的环境下长期使用。

[0004] 20世纪80年代,以美国NASA为代表的研究机构开发了超过100种的苯乙炔封端的聚酰亚胺(PETI)系列预聚体,其中PETI-5具有良好的机械性能和加工性是最具有代表性的品种,但是其交联后玻璃化转变温度相对较低只有270℃,同时熔体黏度较大,最低熔体黏度为60000Pa·s(371℃)。在这期间,科研工作者采用了引入低分子量稀释剂、结构的异构化及控制聚合度等方法来改善PETI性能。后来,日本Yokota等人采用了2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐、4,4'-二氨基二苯醚及苯乙炔苯酐制备了非对称的聚酰亚胺(Tri-PI),其固化后玻璃化转变温度达到343℃,预聚体最低熔体黏度为1000Pa·s(320℃)。

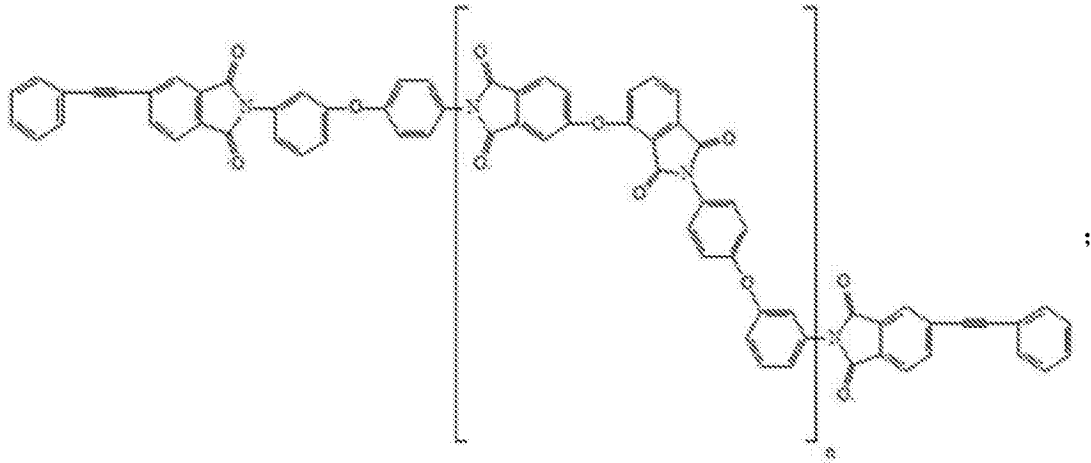
[0005] 多年以来,很多科研工作者一直致力于研究热固性聚酰亚胺材料在固化前能拥有低的熔融温度、低的熔体黏度及良好的溶解性,而固化后具有较高的玻璃化转变温度、热稳定性及良好的韧性,为此已经有不少重要贡献。

### 发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是提供一种高流动性和宽加工窗口的聚酰亚胺预聚体及其制备方法,本发明使用非对称结构的二胺3,4'-二氨基二苯醚,同时二酐的中间引入醚键结构变为2,3,3',4'-二苯醚四甲酸二酐,以此来进一步降低聚酰亚胺分子链的非对称性,进一步提高聚酰亚胺分子链的柔顺性,从而进一步提高了其在有机溶剂中的溶解性,进一步降低了预聚体的熔体黏度,拓宽了其使用时的加工窗口。

[0007] 本发明的一种高流动性和宽加工窗口的聚酰亚胺预聚体,所述聚酰亚胺预聚体的结构式如下:

[0008]

[0009] 其中 $n=1\sim 20$ ,且为整数。

[0010] 本发明的一种高流动性和宽加工窗口的聚酰亚胺预聚体的制备方法,包括:

[0011] 在氮气保护下,将3,4'-二氨基二苯醚3,4'-ODA溶于有机溶剂中,待完全溶解后,加入2,3,3',4'-二苯醚四甲酸二酐a-ODPA,同时加入剩余有机溶剂使得溶液的固含量为10%~40%,室温下反应1~4个小时后加入封端剂,继续反应2~8个小时,得到聚酰胺酸溶液,然后逐滴加入脱水剂,其中脱水剂与3,4'-ODA的摩尔比为1~6:1,于室温下反应4~10个小时,洗涤,烘干、粉碎,即得高流动性和宽加工窗口的聚酰亚胺预聚体;其中3,4'-二氨基二苯醚、2,3,3',4'-二苯醚四甲酸二酐、封端剂的用量的摩尔比为 $n+1:n:2$ ,其中 $n$ 为1~20的整数。

[0012] 所述有机溶剂均为N,N-二甲基乙酰胺DMAc、N-甲基吡咯烷酮NMP、N,N-二甲基甲酰胺DMF中的一种。

[0013] 所述3,4'-二氨基二苯醚3,4'-ODA溶于1/5~1/2体积的有机溶剂中。

[0014] 所述封端剂为苯乙炔苯酐PEPA。

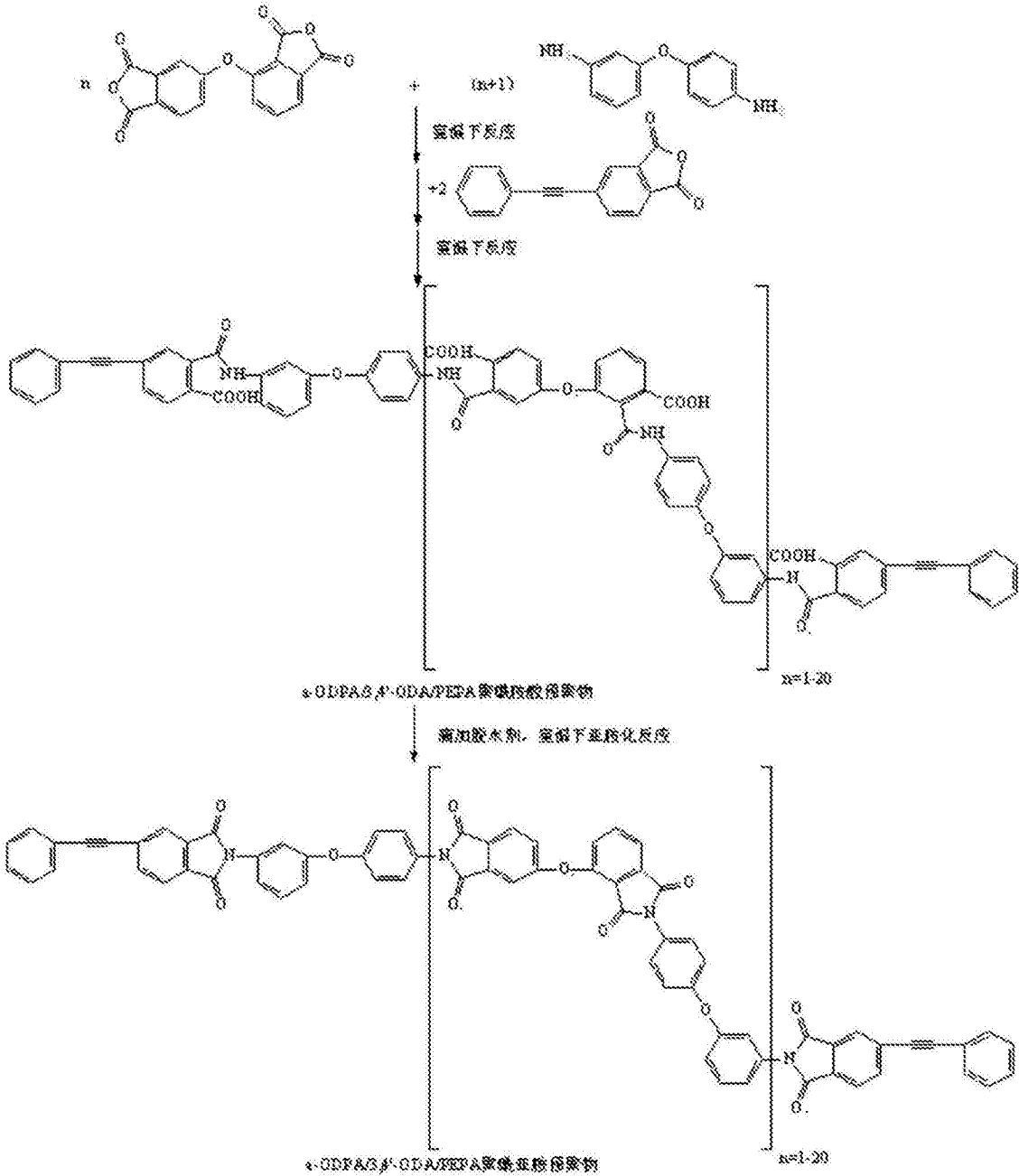
[0015] 所述脱水剂为乙酰氯、乙酸酐、吡啶、三乙胺中的一种或几种。

[0016] 所述洗涤为蒸馏水洗涤1~5次,至过滤出水的PH值为7。

[0017] 所述烘干为在80~150℃真空烘箱中烘干。

[0018] 本发明中的聚酰亚胺预聚体合成反应方程式为:

[0019]



[0020] 有益效果

[0021] 1、本发明采用的二胺和二酐分别为3,4'-二氨基二苯醚和2,3,3',4'-二苯醚四甲酸二酐,分子结构中都引入了柔性基团醚键,可以有效地降低预聚体的玻璃化转变温度,拓宽其加工窗口,同时可以提高其在有机溶剂中的溶解性,从制备出的聚酰亚胺预聚体粉末DSC曲线可以看出其玻璃化转变温度仅为123℃,开始交联温度则高达350℃;

[0022] 2、本发明采用的二胺和二酐均容易获得且价格较低廉,它们的结构都为非对称结构,使得树脂结晶度和分子间作用力下降,熔体黏度降低,其最低熔体黏度仅为0.089Pa·s且熔体黏度在0.08Pa·s~1.0Pa·s的温度范围为223~335℃,具有非常低的熔体黏度和非常宽的加工窗口,减小了加工压力,有利于生产和降低生产成本;

[0023] 3、本发明采用苯炔基作为封端剂,其在高温条件下可以发生固化交联反应,无小

分子释放,且固化后得到的高性能聚酰亚胺具有良好的热稳定性,其在氮气气氛下质量损失5%时温度高达533℃;

[0024] 4、本发明采用脱水剂进行聚酰胺酸的化学环化来制备聚酰亚胺,该反应在室温下便可以进行;

[0025] 5、本发明制备得到的预聚体具有非常好的熔体流动性,其熔体黏度在120℃就开始急剧并持续下降,直至316℃时为最低熔体黏度0.089Pa·s,之后熔体黏度随着温度升高开始增大,但是直到336℃其熔体黏度才开始大于1.0Pa·s,因此该预聚体同样具有非常宽的加工窗口,这种预聚体不但可以采用模压成型,而且很好地适用于树脂传递成型工艺。该预聚体在制备高性能复合材料及耐高温胶黏剂等方面具有潜在的应用价值。

### 附图说明

[0026] 图1所示是实施例2制备得到的聚酰亚胺预聚体的红外光谱图;

[0027] 图2所示是实施例2制备得到的聚酰亚胺预聚体的DSC一次扫描图;

[0028] 图3所示是实施例2制备得到的聚酰亚胺预聚体的流变测试曲线;

[0029] 图4所示是实施例2制备得到的聚酰亚胺预聚体交联后在氮气中的热失重曲线。

### 具体实施方式

[0030] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而并不用于限制本发明的范围。此外应理解,在阅读了本发明讲授的内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

#### [0031] 实施例1

[0032] 氮气保护下,在带有机械搅拌的三口圆底烧瓶中加入经过减压蒸馏后的N,N-二甲基乙酰胺(DMAc,20g),然后加入3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA,0.04mol,8g),待其完全溶解后,准确称量2,3,3',4'-二苯醚四甲酸二酐(a-ODPA,0.02mol,6.2g),再加入DMAc,控制反应浓度(二胺和二酐的和为溶质)在30%,反应温度在室温下反应4个小时后加入封端剂苯乙炔苯酐(PEPA,0.04mol,9.92g),继续反应2小时,然后在生成的聚酰胺酸溶液中逐滴加入三乙胺(0.08mol,8.08g)和乙酸酐(0.12mol,12.24g),于室温下反应5小时,最后将得到的溶液用1000mL的蒸馏水清洗2次直至过滤出水的PH值约等于7,同时把得到的产品置于120℃真空烘箱中充分烘干并粉碎,最终得到灰白色粉末状的聚酰亚胺预聚体22.51g,产率为99.3%,聚合物的聚合度为1。本例中,二胺:二酐:封端剂摩尔比=2:1:2。

#### [0033] 实施例2

[0034] 氮气保护下,在带有机械搅拌的三口圆底烧瓶中加入经过减压蒸馏后的N,N-二甲基乙酰胺(DMAc,20g),然后加入3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA,0.04mol,8g),待其完全溶解后,准确称量2,3,3',4'-二苯醚四甲酸二酐(a-ODPA,0.027mol,8.27g),再加入DMAc,控制反应浓度(二胺和二酐的和为溶质)在30%,反应温度在室温下反应4个小时后加入封端剂苯乙炔苯酐(PEPA,0.02mol,6.61g),继续反应2小时,然后在生成的聚酰胺酸溶液中逐滴加入三乙胺(0.08mol,8.08g)和乙酸酐(0.12mol,12.24g),于室温下反应5小时,最后将得到的溶液用1000mL的蒸馏水清洗2次直至过滤出水的PH值约等于7,同时把得到的产品置于

120℃真空烘箱中充分烘干并粉碎,最终得到灰白色粉末状的聚酰亚胺预聚体20.18g,产率为95.1%,聚合物的聚合度为2。本例中,二胺:二酐:封端剂摩尔比=2:3:2。

[0035] 图1为制备得到的聚酰亚胺预聚体的红外光谱图,可以看出,1779 $\text{cm}^{-1}$ 和1722 $\text{cm}^{-1}$ 为羰基吸收峰,1378 $\text{cm}^{-1}$ 、1110 $\text{cm}^{-1}$ 及740 $\text{cm}^{-1}$ 为亚胺环的吸收峰,而2215 $\text{cm}^{-1}$ 为苯乙炔基的特征吸收峰;

[0036] 由图2制备得到的聚酰亚胺预聚体的DSC一次扫描图,可以看出,其玻璃化转变温度约为123℃,224~260℃为预聚体的熔融峰,350~470℃为炔基的交联放热峰。

[0037] 图3所示是实施例2制备得到的聚酰亚胺预聚体的流变测试曲线;

[0038] 图4所示是实施例2制备得到的聚酰亚胺预聚体交联后在氮气中的热失重曲线,由图可以看出,交联后的树脂在氮气气氛下质量损失5%时温度高达533℃,质量损失10%时温度高达558℃,因此这种树脂具有较高的热稳定性。

[0039] 实施例3

[0040] 氮气保护下,在带有机械搅拌的三口圆底烧瓶中加入经过减压蒸馏后的N,N-二甲基乙酰胺(DMAc,20g),然后加入3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA,0.04mol,8g),待其完全溶解后,准确称量2,3,3',4'-二苯醚四甲酸二酐( $\alpha$ -ODPA,0.032mol,9.2g),再加入DMAc,控制反应浓度(二胺和二酐的和为溶质)在30%,反应温度在室温下反应4个小时后加入封端剂苯乙炔苯酐(PEPA,0.016mol,3.968g),继续反应2小时,然后在生成的聚酰胺酸溶液中逐滴加入三乙胺(0.08mol,8.08g)和乙酸酐(0.12mol,12.24g),于室温下反应5小时,最后将得到的溶液用1000mL的蒸馏水清洗2次直至过滤出水的PH值约等于7,同时把得到的产品置于120℃真空烘箱中充分烘干并粉碎,最终得到灰白色粉末状的聚酰亚胺预聚体18.67g,产率为96.6%,聚合物的聚合度为4。本例中,二胺:二酐:封端剂摩尔比=5:4:2。

[0041] 实施例4

[0042] 氮气保护下,在带有机械搅拌的三口圆底烧瓶中加入经过减压蒸馏后的N,N-二甲基乙酰胺(DMAc,20g),然后加入3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA,0.04mol,8g),待其完全溶解后,准确称量2,3,3',4'-二苯醚四甲酸二酐( $\alpha$ -ODPA,0.035mol,10.85g),再加入DMAc,控制反应浓度(二胺和二酐的和为溶质)在30%,反应温度在室温下反应4个小时后加入封端剂苯乙炔苯酐(PEPA,0.01mol,2.48g),继续反应2小时,然后在生成的聚酰胺酸溶液中逐滴加入三乙胺(0.08mol,8.08g)和乙酸酐(0.12mol,12.24g),于室温下反应5小时,最后将得到的溶液用1000mL的蒸馏水清洗2次直至过滤出水的PH值约等于7,同时把得到的产品置于120℃真空烘箱中充分烘干并粉碎,最终得到灰白色粉末状的聚酰亚胺预聚体18.98g,产率为95.4%,聚合物的聚合度为7。本例中,二胺:二酐:封端剂摩尔比=8:7:2。

[0043] 实施例5

[0044] 氮气保护下,在带有机械搅拌的三口圆底烧瓶中加入经过减压蒸馏后的N,N-二甲基乙酰胺(DMAc,20g),然后加入3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA,0.04mol,8g),待其完全溶解后,准确称量2,3,3',4'-二苯醚四甲酸二酐( $\alpha$ -ODPA,0.036mol,11.16g),再加入DMAc,控制反应浓度(二胺和二酐的和为溶质)在30%,反应温度在室温下反应4个小时后加入封端剂苯乙炔苯酐(PEPA,0.008mol,1.984g),继续反应2小时,然后在生成的聚酰胺酸溶液中逐滴加入三乙胺(0.08mol,8.08g)和乙酸酐(0.12mol,12.24g),于室温下反应5小时,最后将得到的溶液用1000mL的蒸馏水清洗2次直至过滤出水的PH值约等于7,同时把得到的产品置

于120℃真空烘箱中充分烘干并粉碎,最终得到灰白色粉末状的聚酰亚胺预聚体19.09g,产率为96.9%,聚合物的聚合度为9。本例中,二胺:二酐:封端剂摩尔比=10:9:2。

#### [0045] 实施例6

[0046] 氮气保护下,在带有机机械搅拌的三口圆底烧瓶中加入经过减压蒸馏后的N,N-二甲基乙酰胺(DMAc,20g),然后加入3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA,0.04mol,8g),待其完全溶解后,准确称量2,3,3',4'-二苯醚四甲酸二酐(a-ODPA,0.035mol,10.85g),再加入DMAc,控制反应浓度(二胺和二酐的和为溶质)在30%,反应温度在室温下反应4个小时后加入封端剂苯乙炔苯酐(PEPA,0.01mol,2.48g),继续反应2小时,然后在生成的聚酰胺酸溶液中逐滴加入三乙胺(0.08mol,8.08g)和吡啶(0.12mol,9.492g),于室温下反应5小时,最后将得到的溶液用1000mL的蒸馏水清洗2次直至过滤出水的PH值约等于7,同时把得到的产品置于120℃真空烘箱中充分烘干并粉碎,最终得到灰白色粉末状的聚酰亚胺预聚体18.86g,产率为95.8%,聚合物的聚合度为7。本例中,二胺:二酐:封端剂摩尔比=8:7:2。

#### [0047] 实施例7

[0048] 氮气保护下,在带有机机械搅拌的三口圆底烧瓶中加入经过减压蒸馏后的N-甲基吡咯烷酮(NMP,20g),然后加入3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA,0.04mol,8g),待其完全溶解后,准确称量2,3,3',4'-二苯醚四甲酸二酐(a-ODPA,0.035mol,10.85g),再加入DMAc,控制反应浓度(二胺和二酐的和为溶质)在30%,反应温度在室温下反应4个小时后加入封端剂苯乙炔苯酐(PEPA,0.01mol,2.48g),继续反应2小时,然后在生成的聚酰胺酸溶液中逐滴加入三乙胺(0.08mol,8.08g)和乙酸酐(0.12mol,12.24g),于室温下反应5小时,最后将得到的溶液用1000mL的蒸馏水清洗2次直至过滤出水的PH值约等于7,同时把得到的产品置于120℃真空烘箱中充分烘干并粉碎,最终得到灰白色粉末状的聚酰亚胺预聚体18.9g,产率为95.0%,聚合物的聚合度为7。本例中,二胺:二酐:封端剂摩尔比=8:7:2。

#### [0049] 实施例8

[0050] 氮气保护下,在带有机机械搅拌的三口圆底烧瓶中加入经过减压蒸馏后的N,N-二甲基甲酰胺(DMF,20g),然后加入3,4'-二氨基二苯醚(3,4'-ODA,0.04mol,8g),待其完全溶解后,准确称量2,3,3',4'-二苯醚四甲酸二酐(a-ODPA,0.035mol,10.85g),再加入DMAc,控制反应浓度(二胺和二酐的和为溶质)在30%,反应温度在室温下反应4个小时后加入封端剂苯乙炔苯酐(PEPA,0.01mol,2.48g),继续反应2小时,然后在生成的聚酰胺酸溶液中逐滴加入三乙胺(0.08mol,8.08g)和乙酸酐(0.12mol,12.24g),于室温下反应5小时,最后将得到的溶液用1000mL的蒸馏水清洗2次直至过滤出水的PH值约等于7,同时把得到的产品置于120℃真空烘箱中充分烘干并粉碎,最终得到灰白色粉末状的聚酰亚胺预聚体18.93g,产率为95.2%,聚合物的聚合度为7。本例中,二胺:二酐:封端剂摩尔比=8:7:2。



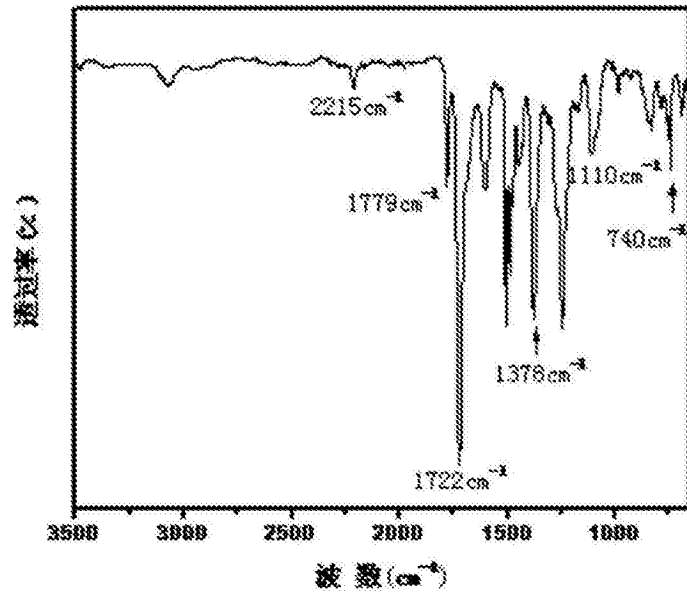


图1

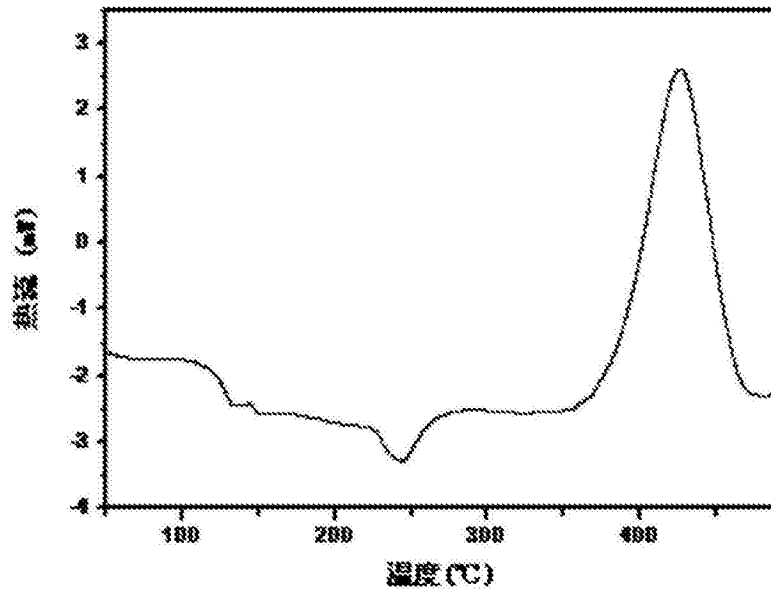


图2

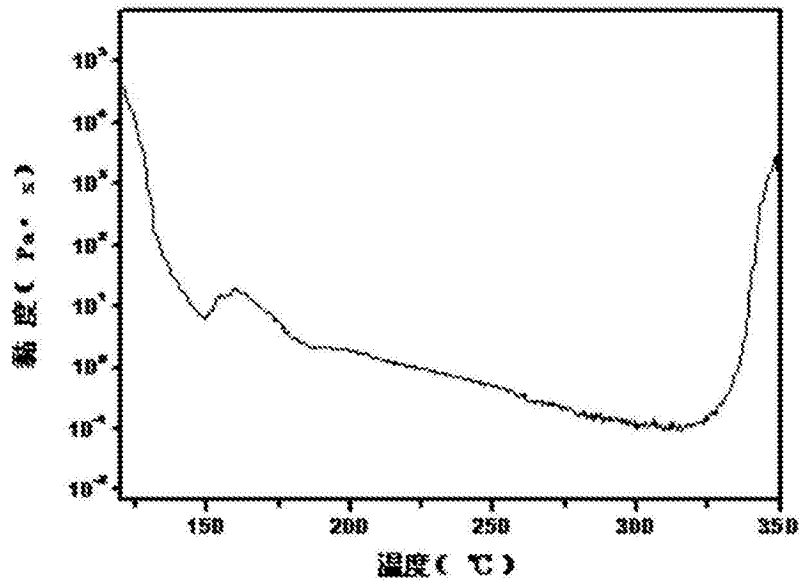


图3

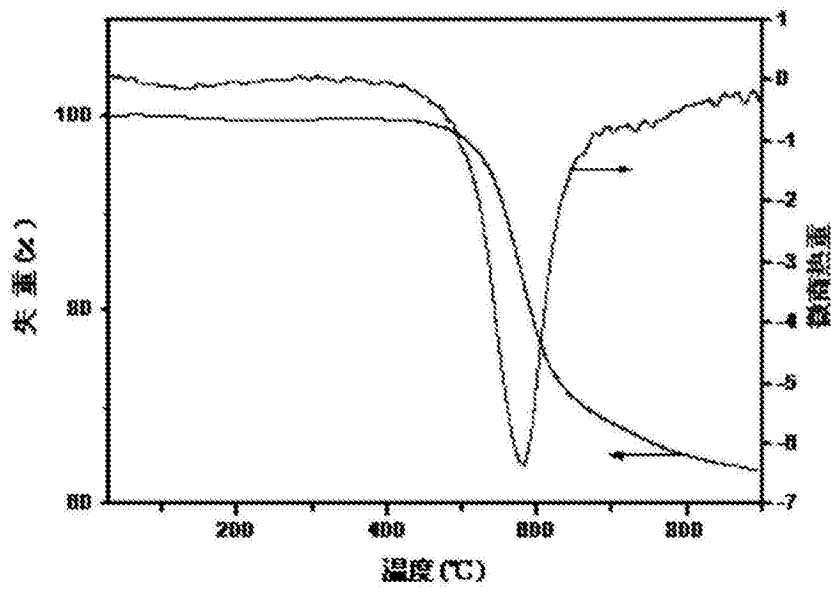


图4