

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08G 73/10 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610010286.7

[45] 授权公告日 2007 年 12 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 100355810C

[22] 申请日 2006. 7. 14

[21] 申请号 200610010286.7

[73] 专利权人 哈尔滨工业大学

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区西
大直街 92 号

[72] 发明人 黄玉东 孟祥丽

[56] 参考文献

JP2006179574A 2006. 7. 6

US5741585A 1998. 4. 21

CN1093366C 2002. 10. 23

审查员 汤冬梅

[74] 专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事务
所
代理人 荣 玲

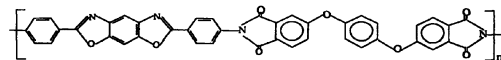
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

[54] 发明名称

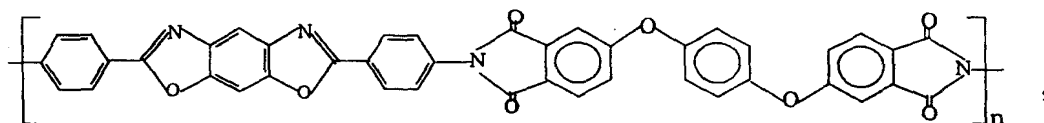
一种含噁唑环聚酰亚胺及其合成方法

[57] 摘要

一种含噁唑环聚酰亚胺及其合成方法，属于有机化学领域，涉及一种高分子聚合物及其合成技术。本发明的目的是提供一种含双噁唑环聚酰亚胺及其合成方法，该方法合成的聚酰亚胺作为航空航天飞行器的一种表面材料，以适应不同星球表面高温、强酸性等的苛刻条件，也弥补了国内在这方面的空白。本发明所述聚酰亚胺的结构式为：制备步骤：将 2, 6 - 二(对氨基苯)苯并 [1, 2 - d; 5, 4 - d] 二噁唑与双醚二酐溶解于 DMAc 中进行聚合反应生成聚酰胺酸，将聚酰胺酸涂膜，在烘箱中进行热酰亚胺化，生成聚酰胺亚胺薄膜。本发明聚酰胺亚胺薄膜具有耐强酸性及高耐热性的优点。



1、一种含双噁唑环聚酰亚胺，其特征在于所述聚酰亚胺的结构式为：



n 为聚合度。

2、权利要求 1 所述含双噁唑环聚酰亚胺的合成方法，其特征在于所述方法为：

一、在洁净、干燥的 100mL 四口瓶中加入 2,6-二(对氨基苯)苯并[1,2-d;5,4-d']二噁唑和适量 N,N' -二甲基乙酰胺溶液，搅拌使二胺单体溶解，然后加入双醚二酐，控制二酐和二胺单体摩尔比为 0.98~1.03，反应温度为 5℃，在 N_2 的保护下进行缩聚反应 40hs，制备聚酰胺酸溶液；

二、将聚酰胺酸溶液倒在光滑、洁净、干燥的玻璃片上，使其流延成膜，在室温下自然干燥，然后在真空干燥器中干燥；

三、将玻璃片放在烘箱中，进行热酰亚胺化；

四、将玻璃片取出，自然冷却至室温，然后水煮脱膜，即得到浅黄色聚酰亚胺薄膜。

3、根据权利要求 2 所述的含双噁唑环聚酰亚胺的合成方法，其特征在于所述将聚酰胺酸热酰亚胺化所用的升温程序为 80℃2h、100℃1h、140℃1h、180℃1h、220℃1h、260℃1h、280℃1h、300℃2h。

一种含噁唑环聚酰亚胺及其合成方法

技术领域

本发明属于有机化学领域，涉及一种高分子聚合物及其合成技术。

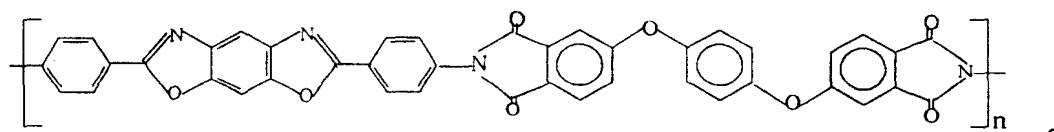
背景技术

随着航天技术的发展，新近研制的各种飞行器对材料的耐高温性能提出了更高的要求。例如，高马赫数（2.5~3.0）的超音速飞机在高空飞行时，表面温度可以达到 260~316℃，发动机隔热舱内温度达 400℃以上，这就要求构成飞机的材料具有高耐热性，并能在高温下长期使用。目前作为航天用的耐高温树脂主要有聚酰亚胺(PI)、聚苯并咪唑(PBI)、聚四氟乙烯 (PTFE) 和有机硅树脂等几种。其中 PI 以其优异的热性能和力学性能脱颖而出。由于聚酰亚胺大分子中含有酰亚胺结构，芳环密度较大，因此具有耐高温、耐化学腐蚀、耐辐射、耐燃、高强高模的特性。在耐高温聚酰亚胺的研究中，耐热性的提高主要是从设计聚酰亚胺的分子结构上入手的，而对于分子结构的设计主要是从合成聚酰亚胺的二胺、二酐单体的结构展开研究的。如采用含有耐热性较好的苯基，联苯基的二酐作反应单体，能够显著的提高聚酰亚胺的耐热性；近年来，为了提高聚酰亚胺的耐热性，化学工作者通过合成的方法向 PI 分子中引入了含有硫、氮、氧等原子的杂环，如苯并噁唑、苯并咪唑、吡咯、喹恶啉等。向二胺单体中引入噁唑环，可以提高聚酰亚胺的热性能，如 Dow 公司开发的 PIBO。该聚酰亚胺是由含噁唑环的二胺与均苯四甲酸二酐合成的，二胺分子结构中含有两个苯并噁唑单元提高了单体的耐热性，使其形成的聚酰亚胺耐热性极佳。经测试该种聚酰亚胺的玻璃化温度高达 390℃，Td 也达到 500℃左右；同时，在 460℃高温下仍能保持良好的力学性能。目前，国内对这种含噁唑环的聚酰亚胺尚未见报道。

发明内容

本发明的目的是提供一种含双噁唑环聚酰亚胺及其合成方法，该方法合成的聚酰亚胺作为航空航天飞行器的一种表面材料，以适应不同星球表面高温、强酸性等的苛刻条件，也弥补了国内在这方面的空白。

本发明的含双噁唑环聚酰亚胺的结构式为：



具体合成步骤如下：

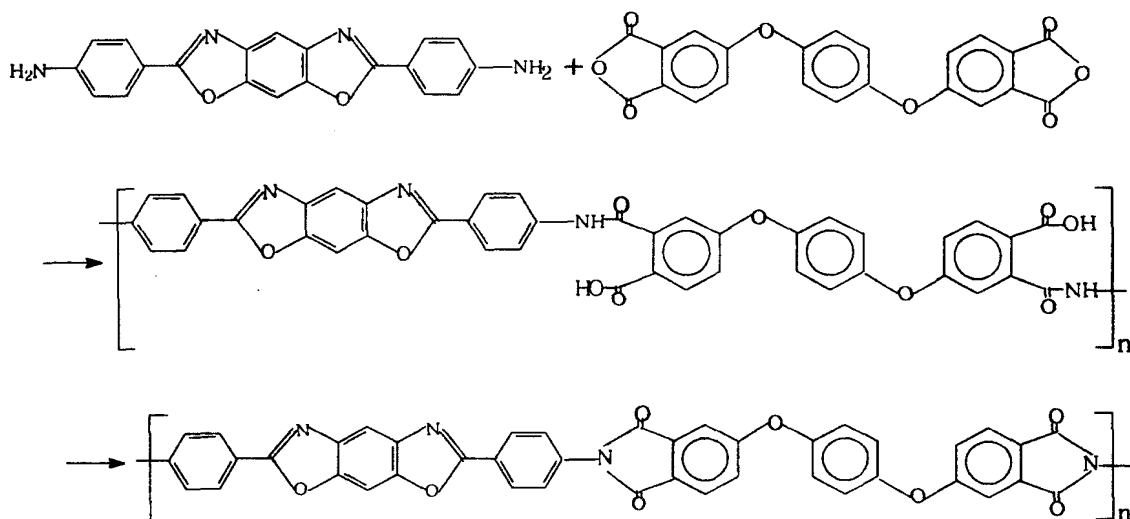
一、在洁净、干燥的 100mL 四口瓶中加入 2,6-二(对氨基苯)苯并[1,2-d;5,4-d']二噁唑、适量 N,N'-二甲基乙酰胺 (DMAc) 溶液，搅拌使二胺单体溶解。加入双酞二酐 (HQDPA)，控制二酐和二胺单体摩尔比为 0.98~1.03，反应温度为 5℃，在 N₂ 的保护下进行缩聚反应 40hs，制备聚酰胺酸 (PAA) 溶液。

二、将 PAA 溶液倒在光滑、洁净、干燥的玻璃片上，使其流延成膜。在室温下自然干燥，使溶剂挥发出去，然后在真空干燥器中干燥。

三、将玻璃片放在烘箱中进行热酰亚胺化。

四、将玻璃片取出，自然冷却至室温，然后水煮脱膜，即得到浅黄色聚酰亚胺薄膜。

反应方程式为：



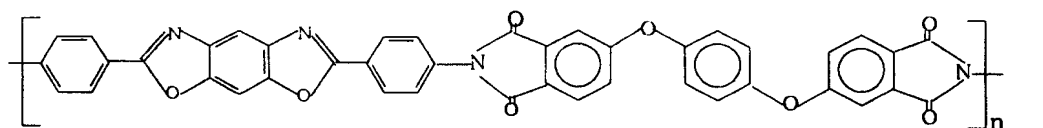
本发明具有合成工艺简单，成膜性好，聚合物可耐 600℃ 高温，耐酸性能好等优点。常规的聚酰亚胺，玻璃化转变温度为 210-260℃，热分解温度在 450℃ 左右。而这种含噁唑环的聚酰亚胺玻璃化温度为 280℃，提高了 20℃；它的热分解温度可达 582℃，提高了 130℃，因此耐热性能优异。

附图说明

图 1 为含双噁唑环聚酰亚胺的红外谱图。

具体实施方式

具体实施方式一：本实施方式的含双噁唑环聚酰亚胺的结构式为：



n 为聚合度。

具体实施方式二：本实施方式按照如下步骤制备含双噁唑环聚酰亚胺：

一、在洁净、干燥的 100mL 四口瓶中加入 2,6-二(对氨基苯)苯并[1,2-d;5,4-d']二噁唑、适量 N,N'-二甲基乙酰胺 (DMAc) 溶液，搅拌使二胺单体溶解。加入双酐二酐 (HQDPA)，控制二酐和二胺单体摩尔比为 0.98~1.03，反应温度为 5℃，在 N₂ 的保护下进行缩聚反应 40hs，制备聚酰胺酸 (PAA) 溶液。

二、将 PAA 溶液倒在光滑、洁净、干燥的玻璃片上，使其流延成膜。在室温下自然干燥，使溶剂挥发出去，然后在真空干燥器中干燥。

三、将玻璃片放在烘箱中进行热酰亚胺化。

四、将玻璃片取出，自然冷却至室温，然后水煮脱膜，即得到浅黄色聚酰亚胺薄膜。

本实施方式中所述 2,6-二(对氨基苯)苯并[1,2-d;5,4-d']二噁唑单体用 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 重结晶，抽滤得到黄色针状结晶，室温下自然晾干，放入烘箱中，按照 80℃0.5h、100℃0.5h、120℃1h、160℃1h、180℃1h、200℃2h、220℃5h 的程序升温烘干，以除去 NMP。所述 DMAc 溶液要重新蒸馏精制，然后加入 4Å 分子筛密封保存。体系中一定不能含有水，因为聚酰胺酸溶液不稳定，对水汽很敏感，遇水会发生分解，这样得不到高分子量的聚酰胺酸，也得不到高分子量的聚酰亚胺。所述二酐和二胺单体摩尔比为 0.98~1.03。当二酐与二胺的配比小于 1 时，溶液的粘度值很低；随着二酐配比的增加，溶液粘度值逐渐增大；当二酐稍过量，配比达到 1.02 时，溶液的粘度值可达最大；此后，继续增加二酐的比例，溶液的粘度开始下降。理论上讲，当二酐与二胺的摩尔比为 1:1 时，所得的聚酰胺酸的粘度最高，相对分子质量最大。实际上，反应体系不可

避免存在水分，使二酐水解失去活性；因此，二酐稍微过量会使得到的 PAA 的粘度更大；但二酐的量增加太多，没有适量的二胺与其聚合，二酐的水解更严重，进而使溶液的粘度降低。反应温度要在冰水浴中，控制温度 4~5℃。二酐与二胺的反应是一个可逆平衡反应，反应过程中放热，因此低温有利于反应正向进行，进而得到高分子量的聚合物。

具体实施方式三：本实施方式按照如下步骤制备含双噁唑环聚酰亚胺：

一、在洁净、干燥的 100mL 四口瓶中加入 2g 2,6-二（对氨基苯）苯并 [1,2-d;5,4-d']二噁唑、50mL N,N'-二甲基乙酰胺（DMAc）溶液，搅拌使二胺单体溶解。加入 2.4g 双醚二酐（HQDPA），控制温度为 5℃，在 N₂ 的保护下进行缩聚反应 40hs，制备聚酰胺酸（PAA）溶液。

二、将 PAA 溶液倒在光滑、洁净、干燥的玻璃片上，使其流延成膜。在室温下自然干燥，使溶剂挥发出去，然后在真空干燥器中干燥 24h。

三、将玻璃片放在烘箱中，按照 80℃2h，100℃1h，140℃1h，180℃1h，220℃1h，260℃1h，280℃1h，300℃2h 的温度程序在烘箱中进行热酰亚胺化。

四、将玻璃片取出，自然冷却至室温，然后水煮脱膜，即得到浅黄色聚酰亚胺薄膜。

本实施方式制备的聚酰亚胺薄膜的性能指标如下：

- 1、聚酰亚胺预聚体聚酰胺酸的特性粘度为 1.70dL/g。
- 2、聚酰亚胺薄膜的溶解性：只能溶解于浓硫酸，不能溶解于常用的有机溶剂，有很强的耐酸性。
- 3、聚酰亚胺薄膜玻璃化转变温度为 280℃。
- 4、聚酰亚胺薄膜的热分解温度为 582℃，说明薄膜耐热性能优异。

对该聚合物进行红外测定，测定谱图见图 1。从图 1 可以看出，1782、1722 cm⁻¹ 处的吸收峰为 C=O 的不对称和对称伸缩振动峰，1370 cm⁻¹ 为 C-N 伸缩振动峰，1123、742 cm⁻¹ 为亚胺环的变形振动峰。芳香醚键的伸缩振动在 1242 cm⁻¹。1625 cm⁻¹ 处出现的吸收峰为苯并噁唑环的 C=N 特征吸收。1282、1048 cm⁻¹ 处出现的吸收峰为=C-O-C 的面外摇摆振动。以上吸收峰表明产生了含噁唑环的聚酰亚胺。

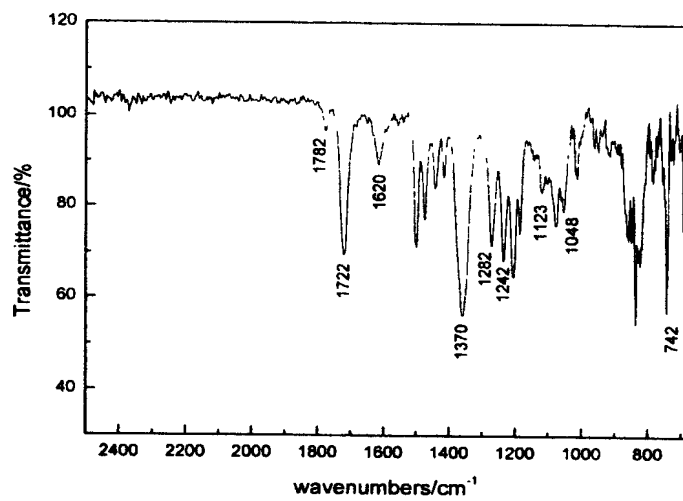


图 1