

二异氰酸酯与偏苯三甲酸酐缩聚合成 聚酰胺酰亚胺*

中国科学院吉林应用化学研究所聚酰胺酰亚胺研究小组**

摘 要

本工作用有关模型化合物、红外分析和 $\ln \eta_r/C$ 初步研究了 MDI 与 TMA 溶液缩聚反应机理,发现反应是一个单向缩聚反应,它的重要特征是酰胺与酰亚胺基团同时形成。在反应中随着 MDI 的过量溶液粘度随之增加以致成为胶冻。凡带活泼氢或含未共享电子的溶剂因可能与 MDI 加成而不适用,当溶剂的水份 $>0.16\%$ 时,缩聚反应不能正常进行。由于反应中不产生易降解的聚酰胺酸,仅逸出 CO_2 ,故缩聚液的贮存稳定性较好。缩聚产物的高温热处理起着继续增长分子量,补充酰亚胺化和改变序态结构的作用。在缩聚体系里加入适量的低分子环氧树脂可使 PAI 的成型温度约降低 80°C 。

六十年代中期发展起来的全芳香型聚酰胺酰亚胺(简称 PAI)是一种性能较全面、成本较低的耐高温电绝缘材料和结构材料,有关它的研究十分活跃。由于酰卤法合成 PAI 尚存在腐蚀、生产周期长与贮存稳定性差等问题,国外又开展了若干新的合成方法的探索^[1-3]。我们研究了 4,4'-二异氰酸酯二苯甲烷等芳香族二异氰酸酯与偏苯三甲酸酐溶液的缩聚反应,所得的研究结果报导如下。

实 验 部 分

原料

三种单体 4,4'-二异氰酸酯二苯甲烷(MDI)、4,4'-二异氰酸酯二苯醚(EDI)和偏苯三甲酸酐(TMA)纯度均 $\geq 98.0\%$ 。溶剂和助剂均系分析纯(成型助剂 618* 环氧树脂系工业品,经苯溶解纯制),含水量均不超过 0.1% (间甲酚含水不大于 0.2%)。其余试剂为化学纯,重新精制,用前经分子筛干燥、含水不超过 0.1% 。

反应装置

条件实验在直径 30 毫米、长 250 毫米磨口玻璃管中进行,上接长 500 毫米的空气冷凝器。外连油封。铝块加热器的温度波动为 $\pm 2^\circ\text{C}$ 。升温速率约 $150^\circ\text{C}/\text{小时}$ 。

每次条件实验的加料量为 0.01—0.02 克分子,单体浓度为 30% ,溶剂为 DMAc 或加 30% 稀释剂的混合溶剂。缩聚物的粘度用乌氏粘度计测定。溶剂 DMAc, 浓度: 0.5 毫

* 1978 年 11 月 1 日收到。

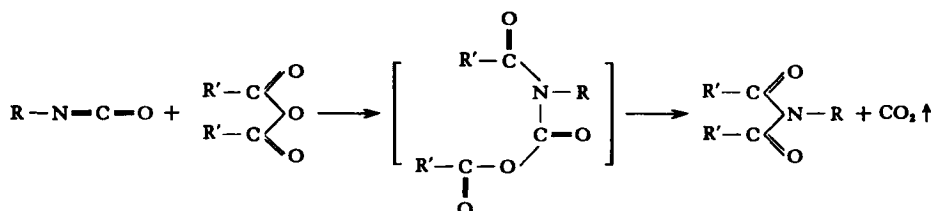
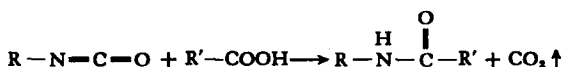
** 执笔人: 郑国栋、刘克静。

克/100 毫升; 温度: $30.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

结 果 与 讨 论

1. 模型化合物

在一定条件下异氰酸酯基可以和羧基、酐基作用, 分别生成酰胺基与酰亚胺基^[1-5]:



有关的模型化合物试验结果列在表 1. 由表看出, 于适当的条件下, MDI 与 TMA 之间的反应可以进行.

表 1 $-\text{NCO}$ 和 $\begin{array}{c} -\text{CO} \\ \diagup \text{O} \\ -\text{CO} \end{array}, -\text{COOH}$ 反应特征

聚合物及模型化合物			MDI+TMA	MDI+苯甲酸	MDI+苯酐	MDI+均苯四酸二酐
反应条件及产物特征						
起始反应温度($^\circ\text{C}$)			90—100	72	<82	<72
反应最剧烈时的温度($^\circ\text{C}$)			140	72—144	82—85	72—76
持续时间(分)			30	90	5	5
红 外 光 谱	仲酰胺特征 吸 收 峰 (厘米 ⁻¹)	1240—1260	中	强	无	无
		1320	中	强	无	无
		1670—1690	中	强	无	无
	酰亚胺特征 吸 收 峰 (厘米 ⁻¹)	730	强	无	极强	极强
		1380	强	无	极强	极强
		1720	强	无	极强	极强
		1780—1790	强	无	极强	极强

2. 缩聚反应主要参数的影响

(1) 单体纯度、克分子比与单体浓度的影响: $-\text{NCO}$ 易与含活泼氢的有机化合物或水起反应, 因光、热或与其它有害杂质的作用, MDI 又易产生二聚和异构化, 从而影响缩聚反应进程和产物性能. TMA 受潮或含有金属离子, 将导致缩聚液粘度降低甚至不能成膜. 所以单体的纯度均控制在 98.0% 以上. 试验结果列于表 2. 如图 1 所示, 当 MDI:TMA > 1.00 (克分子比) 时, 缩聚物的 $\ln \eta_r / C$ 随之增加, 比数太大 (≥ 1.10) 易生成胶冻, 而异于一般缩聚反应的规律, 这是因为 MDI 十分活泼, 体系中过量的 MDI 除继续参加链增长之外, 还产生交联反应. 但 MDI:TMA < 1.00 时, 不仅粘度低, 而且也易出现胶冻, 于是取克分子比 1.00—1.02 为宜.

表 2 单体纯度的影响

项目 编号	MDI	TMA	$\ln\eta_r/C$	薄膜性能	
	(-OCN)基含量(%)	酐含量(%)		抗张强度 (公斤/厘米 ²)	断裂伸长(%)
1	98—100	>98	0.24—0.37	1000—1200	15—25
2	94	>98	缩聚液室温贮放易出胶冻 不成粘液	膜脆	
3	85	>98		不能成膜	
4	纯 MDI 室温贮放半年以上	>98	0.363	960	13
5	上料经 180℃ 低温真空热处理	>98	0.274—0.342	1020—1130	23—33
6	新蒸 MDI, 0℃ 贮放	>98	0.387	1040	23
7	99.7	88	0.199	膜脆	
8	99.7	99	0.328	1120	17
9	99.7	96.6	0.266	1140	22
注	溶剂: DMAc; 氯苯=70:30, 单体浓度 30%, 140℃/2 小时				

在 20—50% 浓度范围内,当缩聚溶液中单体浓度低到 20% 时,粘度不高,成膜性差。而浓度为高限时,虽粘度有上升趋势,但物性却稍有下降,大概是支化所致。因此,一般用 30—40%, 图 2 所示为实验结果。

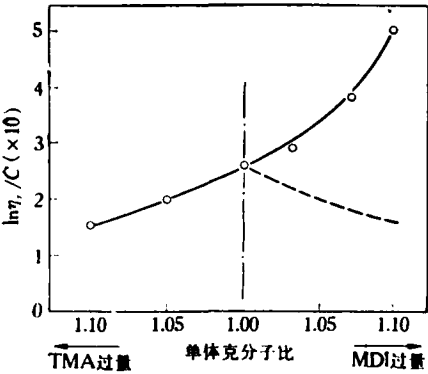


图 1 单体克分子比对比 $\ln\eta_r/C$ 的影响
-----理论曲线

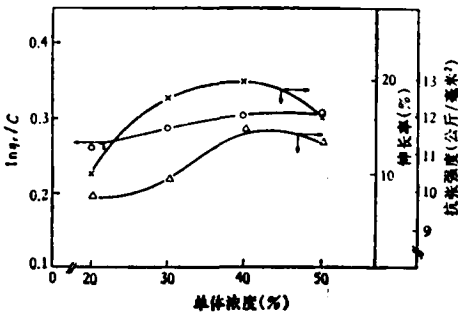


图 2 单体浓度的影响 (DMAc:氯苯=7:3)
—x—伸长度 —Δ—抗张强度

(2) 溶剂与水份含量的影响

溶剂影响的试验结果列于表 3。MDI 与 TMA 缩聚反应对溶剂的选择性较强,分子上带活泼氢或含有未共享电子的溶剂均有可能与异氰酸酯基加成而对缩聚起阻滞作用。在 DMAc 和 N-MP 或其与二甲苯、氯苯和丙酮的混合溶剂中反应能够在试验条件下顺利进行,在其它如 DMF 及 DMSO 中反应明显受阻。

缩聚体系中水份的存在会导致二类不利的副反应: ① 水使 $-NCO \rightarrow -NH_2$, 然后在 $-NH_2$ 与 $-NCO$ 反应产生聚脲的同时,还可能促使 MDI 自聚; ② 水使 TMA 水解为三酸,破坏了体系的单体克分子比,导致交联反应,从而改变了缩聚产物的结构与性能。带进水份的主要媒介是溶剂,如表 4 所示,当 DMAc 的水份含量 $>0.10\%$ 、二元混合溶剂的水份 $>0.16\%$ 时,缩聚液的粘度低易产生胶冻。所以严格控制溶剂的水份与隔绝大气湿分的影响是使反应顺利进行的重要条件之一。

表3 溶剂的影响

试样序号	溶 剂 体 系		缩聚产物的 $\ln\eta_r/C$	成 膜 性
	组 份	重 量 比		
S-1	DMAc		0.269	良好
S-2	N-甲基吡咯烷酮		0.246	良好
S-3	二甲基甲酰胺		0.164	劣
S-4	六甲基磷酰胺		0.092	劣
S-5	硝基苯		0.103	劣
S-6	二甲基亚砜/DMAc	50/50	0.088	劣
S-7	间甲酚/DMAc	30/70	0.135	差
S-8	DMAc/二甲苯	60/40	0.315	良好
S-9	DMAc/二甲苯	70/30	0.324	良好
S-10	DMAc/二甲苯	80/20	0.332	良好
S-11	DMAc/丙酮	50/50	0.230	良好
S-12	DMAc/丙酮	60/40	0.234	良好
S-13	DMAc/丙酮	70/30	0.274	良好
S-14	DMAc/丙酮	80/20	0.286	良好

表4 溶剂中水分含量的影响

试验序号	溶剂类型	含水量(%)	反应时间 (小时, 140℃)	缩聚产物的 $\ln\eta_r/C$	薄膜性能
S-1*	DMAc	0.01	2	0.262	良好
S-2		0.10	2	0.191—0.30	良好
S-3		0.20	2	0.172	脆
S-4		0.22	2	混浊不能	
S-5		1.00	2	成膜	
S-6	DMAc/氯苯 (70/30)	0.02	2	0.270	良好
S-7		0.12	2	0.275	良好
S-8		0.16	1	0.296	良好
S-9		0.16	1.5	0.320	良好
S-10		0.21	2	0.222	脆
S-11		0.33	2	0.197	脆
S-12		0.50	1	0.199	脆

* S-1—S-5 体系中单体浓度 30%

(3) 其它

在 100—200℃, 随温度升高, 缩聚反应加快, 但当高于 170℃ 时, DMI 会与 DMAc 发生加成, 因此结合红外分析与工艺上的考虑, 选用 130—140℃ 和 1—2 小时的反应条件, 这时只要隔绝湿份, 在空气下与氮气进行反应并无差别。与酰卤法相比具有反应热效应微小, 缩聚工艺粘度较低, 加料次序影响不大及对材料要求较低等优点。

3. 反应过程的初步探讨

(1) 缩聚反应

我们选择 120℃、140℃ 两种反应温度, 观测了反应进程。在升温过程中, 缩聚液由室温时的无色→黄色(60—90℃)→桔红色(120—140℃), 反应终了为红棕色。在 90℃ 附近

开始放出 CO_2 , 随温度升高 CO_2 大量产生, 到达所选反应温度不久, CO_2 逸出量明显减少。红外光谱半定量分析结果 (图 3) 说明: 刚达反应温度时, 仲酰胺基团的特征峰 $1325-1320 \text{ 厘米}^{-1}$ (1680 厘米^{-1} 同) 的相对吸收强度 D 的增长已趋近饱和, 即使在以后高温处理阶段, 也增加极少。以 $1380, 730-725 \text{ 厘米}^{-1}$ 为特征的酰亚胺基团生成趋势, 如曲线 II 所示, 经高温处理后酰亚胺的相对吸收强度 D 的增长仍不超过缩聚期形成的 $1/6 \sim 1/4$ (图 3 中 $\blacktriangle$ 表示)。图 4 表示粘度的增长趋势, 当反应刚到 140°C 时缩聚液的粘度尚很低, 但在短时间内 (约 30 分钟) 却急剧上升, 然后减慢, 至 1 小时达到平稳。因此, 可认为: ① 反应温度到 120°C 之前, 主要是链节生成的反应阶段, 形成大量具有酰胺和酰亚胺结构的低分子链 (齐聚物), 这种酰胺化和酰亚胺化同时产生的现象是二异氰酸酯法合成 PAI 缩聚反应的最大特点之一, 即反应过程中不产生稳定性差的中间产物聚酰胺酸。② 在 140°C 和 120°C 的最初半小时内, 链节的生成因链增长而减缓, 但由于许多齐聚物间进一步缩合成长链的趋势增大, 于是粘度以较快的速度继续增高。1 小时后, 链的生成与增长均接近完成。

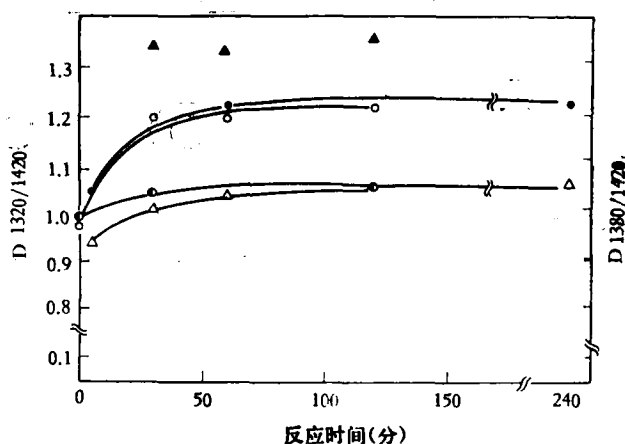


图 3 反应过程中仲酰胺和酰亚胺基团形成趋势

● 140°C ($D_{1320/1420}$) $\triangle$ 120°C ($D_{1320/1420}$) $\circ$ 140°C ($D_{1380/1420}$)
● 120°C ($D_{1380/1420}$) $\blacktriangle$ 250°C 热处理

表 5 热处理对聚合物的影响

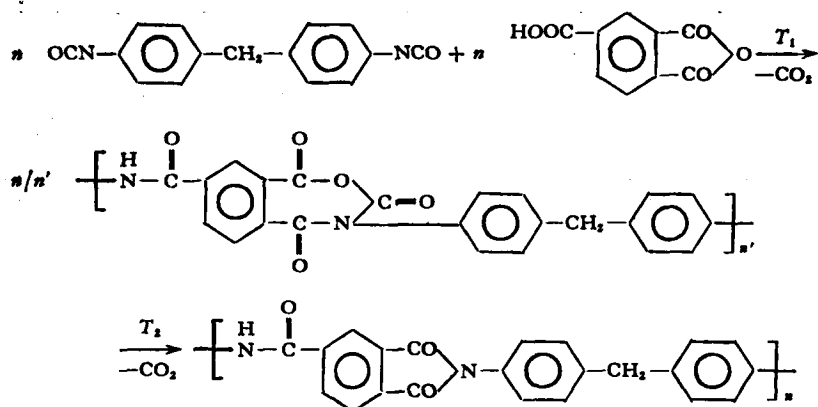
性能指标		试 样	未经热处理	热 处 理 后		
聚合物的 $\ln \eta_r / C$			0.252	170°C DMAc 抽提后	可溶级分	0.432
					不溶物	冻胶态
低温成膜性 ($160^\circ\text{C}/1$ 小时)			龟裂	良好 (可溶级分)		
热失重 (升温速率 $150^\circ\text{C}/1$ 小时)	到 425°C 时的失重率 (%)		20.0	4.5		
	失重 50% 的温度 ($^\circ\text{C}$)		560	600		

(2) 热处理

溶液缩聚产生的聚合物须进一步高温 ($\geq 250^\circ\text{C}$) 热处理后才能使用, 热处理主要有三个作用: ① 使大分子链继续增长, 可从表 5 中热处理试样再热溶于 DMAc 部分的粘度

($\ln \eta_r/C = 0.432$) 远高于未热处理的粘度 ($\ln \eta_r/C = 0.252$) 来证明; ② 使酰亚胺化臻于完全, 从图 5 所示的两种试样在 425°C 前的热失重差别表明, 未处理的失重大, 是由于它在高温下继续酰亚胺化所致, 而在 425°C 之后两者的失重行为又趋于接近; ③ 使大分子间产生交联和链聚集态结构的改变, 这可从产物在沸腾的 DMAc 中不溶级分增多、X 光衍射图的改变得到证实。由此可见, 热处理对产物结构与特性的影响颇大。

基于上述试验和 Meyers 的假设^[6], MDI 与 TMA 的缩聚反应可能按下式进行:



式中: $2n' > n > n'$, $T_2 > T_1$

以 EDI 代替 MDI 与 TMA 缩聚, 反应进程基本不变, 但缩聚反应速度加快, 对溶剂的选择性更强。

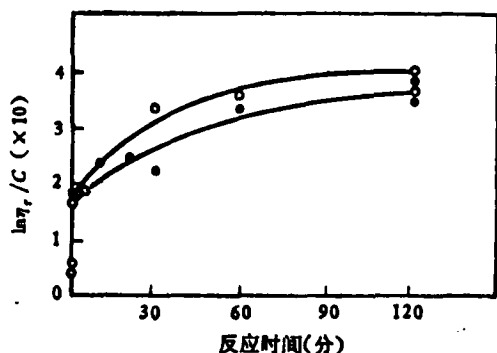


图 4 缩聚反应过程中 $\ln \eta_r/C$ 随反应时间的变化

○ DMAc + 氯苯 ● DMAc + 二甲苯
反应温度 140°C

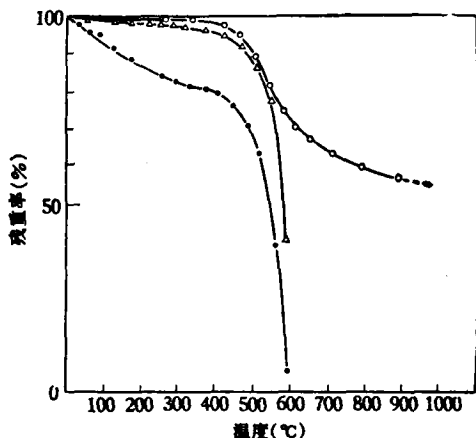


图 5 PAI 薄膜的热失重曲线(升温速率 150°C/小时)

○ 热处理后 N_2 下 ▲ 热处理后试样
(空气) ● 未热处理试样(空气)

4. 环氧基团对缩聚产物的影响

在所试验的条件下, 溶液缩聚反应结束时, 产物的酰亚胺化已完成, 酰亚胺化进程接近 70%, 分子量较低, 分子链中除有较多的仲酰胺基团之外, 尚保留少量的一NCO 和

$\begin{matrix} \text{—CO} \\ \text{—CO} \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \text{O}$ 等端基。研究表明,于适当的条件下,环氧化合物能与产物的上述基团反应,产生开环加成增长和交联,从而使产物的成型行为发生重大变化^[7]。扭辨测试的结果(图 6)也证实了这个变化,于 60—80℃ 的曲线形状表征了几种反应的产生,对应的 $1/\rho^2$ 和 Δ 随温度明显的变化。所以引入环氧化合物的缩聚溶液可在 100℃ 成膜得到一定机械强度。于 160—180℃ 热处理,薄膜的物性已达到较高的水平,比空白的成型温度几乎降低 80℃,而且成膜性和贮存稳定性也有所改善(表 6)。

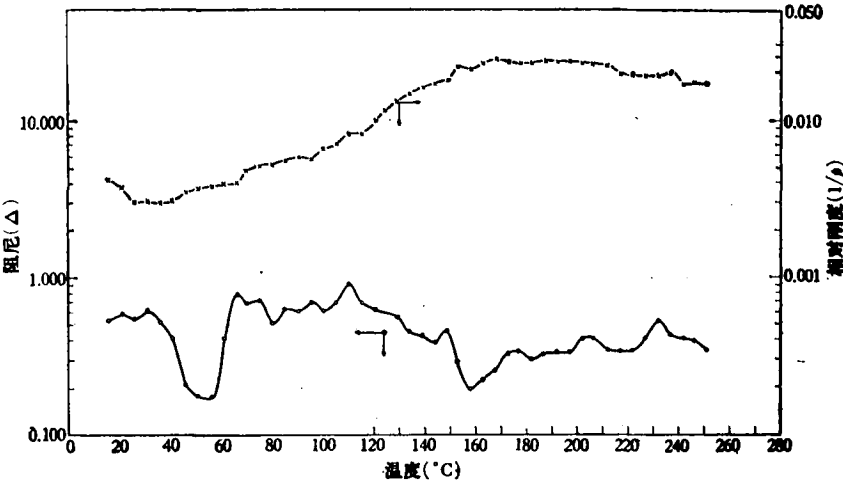


图 6 环氧改性 PAI 的扭辨图谱 (升温速度: 2℃/分, 空气)

表 6 成型条件对环氧改性 PAI 机械性能的影响

缩聚溶液序号	热成型条件		产品机械性能		注
	温度(℃)	时间(小时)	抗张强度 (公斤/厘米 ²)	断裂伸变(%)	
未加环氧树脂 1	160	1	龟裂	—	不能成膜
未加环氧树脂 2	250	0.5	1000—1200	15—25	$\ln \eta_r / C = 0.25 - 0.30$
3	100	2	980	10	$\frac{\text{环氧树脂}}{\text{PAI 树脂}} = 0.20$
4	120	0.5	1000	10	
5	140	0.5	980	10	
加环氧树脂 6	160	0.5	1140	15	
7	180	0.5	1210	15	
8	220	0.5	1240	15	$\ln \eta_r / C = 0.30$
9	240	0.5	1260	15	

5. 缩聚溶液的贮存稳定性

由于二异氰酸酯与 TMA 的缩聚反应过程中不形成易降解的聚酰胺酸, 仅脱出惰性的 CO_2 , 使缩聚溶液的贮存稳定具备了必要条件 (图 7)。

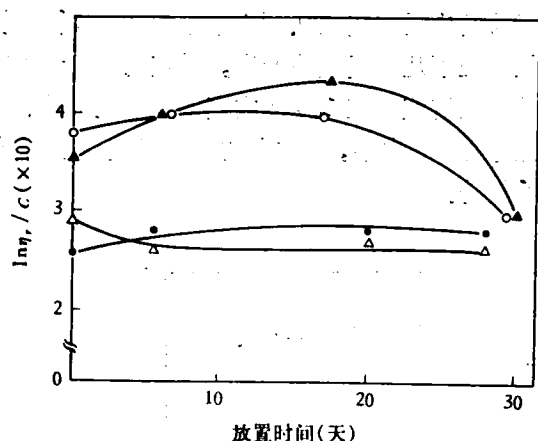


图 7 50°C 缩聚溶液的贮存稳定性

▲DMAC+ 氯苯 (7:3) 反应 1 小时
○DMAC+ 氯苯 (7:3) 反应 2 小时
●DMAC+ 二甲苯 (7:3)
△纯 DMAC

又因为缩聚溶液中尚残留少量的一NCO 和其它活性端基, 它们之间或与外界因素作用而产生缔合与交联, 使有些缩聚溶液室温放置一定时间后出现沉析或凝胶。呈现凝胶一般有两种情况 ① 缩聚溶液中大分子链发生交联, 则形成无法用稀释加热所能重溶的不可逆冻胶, 呈黄褐色的不透明体; ② 在溶液里由于大分链分散不良, 卷曲成团, 链间产生氢键缔合而引起的沉析或凝胶可经稀释加热而能热溶复用, 保持基本特性不变。因此, 在缩聚溶液中加入适量的间甲酚之类一NCO 基的潜伏性封

端剂, 可使缩聚溶液的贮存稳定性获得进一步的改善。另外随缩聚溶液浓度提高, 溶剂水份增加, 或单体纯度降低, 则贮存稳定性下降; 有关实验结果列于表 7、8。外界因素中以水汽、高温与金属离子的影响最为严重。

表 7 外界因素对缩聚溶液贮存性的影响

外 界 因 素	贮 存 时 间	外 观	结 构 式 说 明
溶剂水分 > 0.2%	反应时即生成胶冻或贮存期 > 1 个月	浅黄色乳块	红外光谱中出现次脲基团
放置过程中进入水汽	> 1 个月	黄色不透明冻胶	
接触金属铝、钢、铜、锡	2 个月	深褐色不透明冻胶	铜的影响最大
日 光	> 6 个月	红棕色透明液	日光无影响

表 8 添加剂对缩聚溶液贮存性的影响

性 能	缩 聚 液	空 白	添 加 剂		
			间甲酚	三乙胺	二乙胺
薄膜抗张强度 (公斤/厘米 ²)		1340	1210	990	1060
伸长率 (%)		28	25	14	15
$\ln \eta_r / C$		0.30	0.29	0.33	0.29
室温贮存期		≥ 70 天	> 半年	> 半年	> 半年

6. 缩聚产物的结构与加工应用的关系

(1) 缩聚产物经高温热处理后, 它的红外光谱出现了明显的仲酰胺基特征吸收峰 1690—1670、1320 厘米⁻¹, 酰亚胺基的特征峰 1790、1730、1380 和 730 厘米⁻¹, 而表征单

体官能团的吸收峰消失了(见图8)。在加环氧热处理的产物中,虽然表征单体和环氧基吸收峰(910 厘米^{-1})消失,酰亚胺的特征峰同样明显,但仲酰胺的吸收强度却略有降低,此外,还出现苯基或芳香取代醚的吸收峰 1190 和 1250 厘米^{-1} ,而未观察到 —NCO 可能与 —CH—CH_2 反应生成的 2-噁唑烷酮的特征吸收峰 1739 和 1412 厘米^{-1} (见图9)。经 260°C 以上高温热处理的试样、用小角散射可看出近程区内仍是较明晰的晶区分布,而且随处理温度提高,晶区特征越明显。

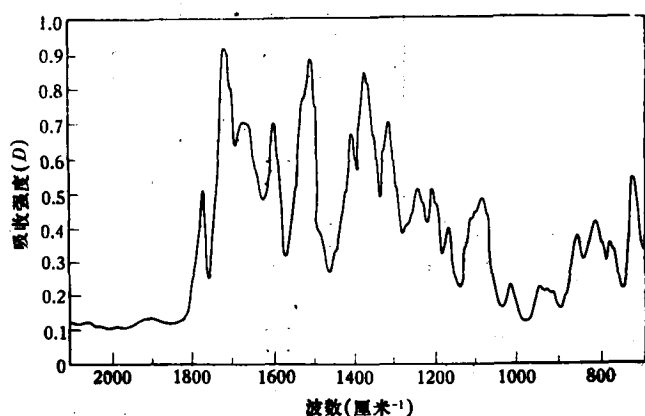


图8 PAI 的红外光谱

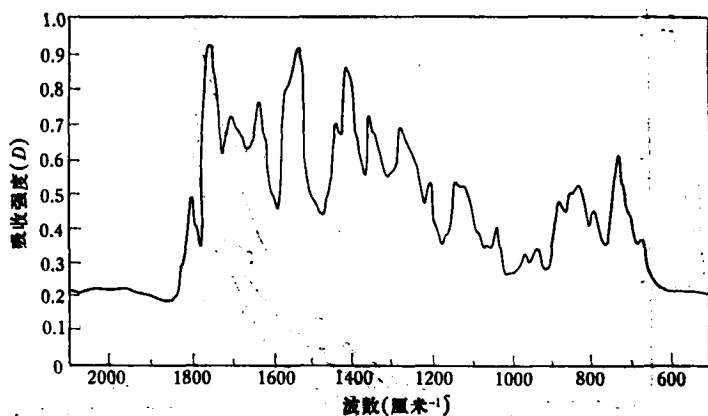


图9 环氧改性 PAI 的红外光谱

(2) 聚合物的热失重曲线如图5所示,在空气及氮气下失重曲线于 500°C 呈现重大差异,表明热氧裂解大于热裂解。在氮气里 900°C 残重率为 55% ,并保持薄膜形状,显示出良好的耐烧蚀性。由热形变测得的 T_g 约为 280°C^* 。聚合物薄膜在 250°C 空气中老化,从红外分析得知,当老化时间超过24小时之后,主链中的次甲基开始产生断裂与被氧化成羧基的趋向,试样的热裂解色谱中出现明显的甲苯峰,这些结果表明:由MDI与TMA

* T_g 随热处理温度的增高而提高

合成的 PAI, 对于热老化的主要弱点是次甲基结构。图 10 为环氧改性 PAI 的热失重曲线, 改性后热失重性能略有降低, 它的热形变曲线如图 11 所示, 当热成型温度从 100°C 上升至 240°C 时, 其相应的 T_g 由 203°C 上升到 231°C , 较改性前低。这是由于成型温度增高有利于分子链的增长与交联的产生, 但它的影响毕竟不如在结构中由环氧化合物带进脂肪链节的影响大。用 EDI 代替 MDI 的聚合物的热失重曲线与 MDI 的十分相近, 但耐热氧化性显著提高。经 $250^{\circ}\text{C}/1$ 周老化后, 力学指标保持不变。试验表明, 分别由二异氰酸酯法和酰卤法合成的同一结构 PAI 它们的力学和热学性能是一致的。

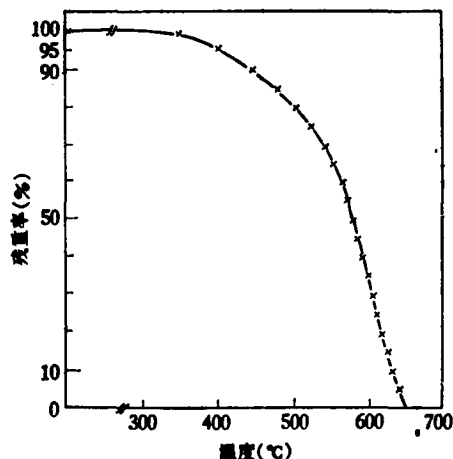


图 10 环氧改性 PAI 的热失重曲线
(空气, 10.0 毫克, 粉末, 升温速率 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$)

(3) 试验测得 PAI 的机械性能与电学性能类同于均苯型聚酰亚胺, 能耐 -196°C 低温; 环氧改性 PAI 在高低温下具有较突出的粘接强度。

(4) 由缩聚产物的热形变曲线和热失重曲线可知它较均苯型聚酰亚胺的加工性能有了很大的改善, 可用来加工制造 H 级高强度电器绝缘材料, 耐高温结构材料和烧蚀材料, 还可

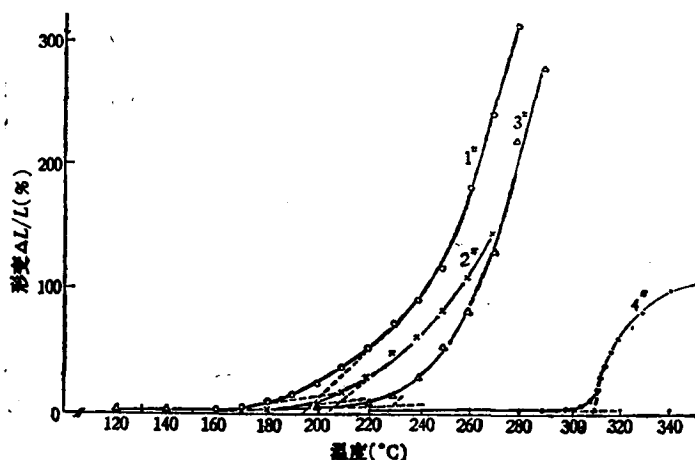


图 11 热处理对环氧改性 PAI 热形变的影响 (升温速率 $4^{\circ}\text{C}/\text{分}$, 负荷 10 公斤/厘米²)
环氧树脂改性 PAI: 1° 热处理条件: $100^{\circ}\text{C} \times 2$ 小时 2° 热处理条件: 100°C 与 140°C 各 1 小时。
3° 热处理条件: 100°C , 1 小时; 160°C , 0.5 小时; 升温到 240°C 停止加热 PAI: 4° 热处理条件:
 $160^{\circ}\text{C} \times 0.5$ 小时, 升温至 270°C 停止加热

用于粘合剂, 自润滑涂层和压塑料。由流延法成型的 PAI 薄膜是金黄色透明体, 它的物性测试结果列于表 9。用干法压制的 PAI-玻璃布增强材料在 280°C 空气中老化 336 小时后, 抗弯强度不变。累积失重为 1.3%, 于 250°C 老化 1 个月介电性能不变。

表 9 聚酰胺酰亚胺薄膜的性能

性能	项 目		数 据
机械性能	抗张强度(公斤/厘米 ²)	未老化: 老化后: (250℃/24 小时)	1000—1200 1000—1200
	伸长率(%)	未老化: 老化后: (250℃/24 小时)	15—25 5—10
热学性能	热失重(升温速率 150℃/小时)	开始分解温度:	420—450
		失重 50% 时 N ₂ 温度(℃) 空气	>900 560—590
	热形变性能(10 公斤/厘米 ²)	玻璃化温度(℃) 断裂温度(℃)	280—310 480
电学性能	介电常数(ϵ)		3—4
	介电损耗(高频 $\lg \delta \times 10^3$)		5—9
	体积电阻(欧姆·厘米·10 ¹⁷)		1—2
	击穿电压(千伏/毫米)		50—110
低温性能	-196℃/24 小时		取出对折不裂在 液氮中弯曲不断
化学稳定性	10%NaOH、28%H ₂ SO ₄ 、苯、乙醇(25℃/24 小时) 变压器油 (150℃/24 小时)		机械性能和介电性能不变

致谢: 感谢本所二室二组协助测试热性能; 哈尔滨油漆厂参加部分试验工作。

参 考 文 献

- [1] Culbertson, B. M., *U. S. Pat.*, 3,453,236 (1969).
Sherer, T. L. and Flowers, R. G., *ibid*, 3,471,444 (1969).
Nakano, M. and Koyama, *ibid*, 3,541,038 (1970).
- [2] Joerg, S., *Fr. Pat.* 1,498,015 (1967).
Naselow Arthur, et Strugar Daniel, *ibid*, 1,515,066 (1968).
- [3] Kurihara, M., et al., *Japan Pat.*, 7,254,777 (1972).
Dokoshi, N., et al., *ibid*, 7,232,835 (1972).
- [4] 今井淑夫、原重义, 高分子化学, **305** (27), 661—663(1970).
今井淑夫、高桥武义, 高分子化学, **323**(29), 182—185 (1972).
- [5] Жубанов Б. А., Рафиков, С. Р. и Гуцалюк, Е. В. *Высокомолекуляр. соед.*, Б. XIII (3), 208—211(1971).
- [6] Meyers, R. A., *J. Polymer Sci.*, A-1 **7** (10), 2757 (1969).
- [7] Nakano, M., et al., *Japan Pat.*, 7,012,985 (1970).

SYNTHESIS OF PAI BY POLYCONDENSATION OF DIISOCYANATE WITH TRIMELLITIC ANHYDRIDE

PAI Research Group, Jilin Institute of Applied
Chemistry, Academia Sinica

ABSTRACT

The mechanism of solution polycondensation of MDI with TMA was preliminarily studied with model compound, by means of Semi-quantitative analysis of infra-red spectroscopy and viscosity. It is found that the polycondensation is an irreversible reaction and its important characteristic is that amido and imido groups are formed at the same time. The viscosity of the solution increases with the increasing of MDI in excess and eventually gelation takes place. All the solvents which contain active hydrogen or unshared electrons are not suitable for this reaction due to the possibility of addition reaction with MDI. When the water content of the solvent used is over 0.16%, the polycondensation reaction can not normally proceed. Because of the absence of labile polyamide-acid and only CO_2 evolving during the polycondensation, the storage stability of the condensation solution shows good.

The high temperature treatment of the polycondensate induces the further completion of imideization and changing of the structure of molecular aggregation, and thus causes the molecular weight to increase continuously. The addition of a certain amount of epoxide resin of low molecular weight into the polycondensation system not only reduces the fabrication temperature of the PAI about 80°C , but also improves both the property of film formed and its storage stability.