

## “PMR”聚酰亚胺的封端剂\*

李家泽 黄志镗

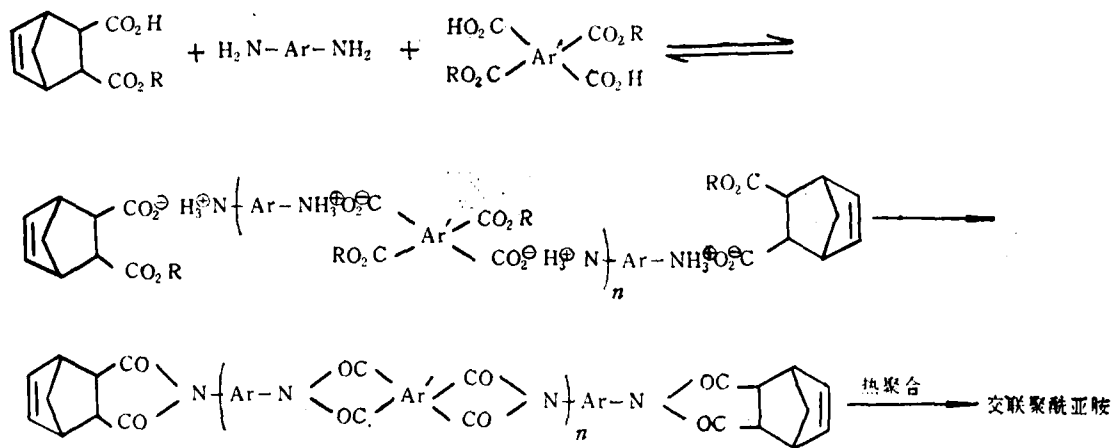
(中国科学院化学研究所,北京)

### 摘 要

研究了十四种不饱和羧酸酐的N-苯基二酰亚胺的热聚合反应,以此作为“PMR”聚酰亚胺封端剂的选择,对结构与热聚合活性的关系进行了讨论,对其中五种热聚合速度较快的化合物,研究了它们的酸酐与苯胺在无乙醇浓溶液中的反应动力学,求得反应速度常数、活化能和半衰期。

**关键词** “PMR”聚酰亚胺、封端剂、二酰亚胺

“PMR” (in Situ Polymerization of Monomer Reagent) 聚酰亚胺是将单体二胺、二酸二酯和作为封端剂的不饱和羧酸酯共溶在溶剂之中,配制成酯胺盐的醇溶液,然后在加工成型工艺过程中缩合成交联结构的聚酰亚胺。常用的二胺及二酸二酯皆为芳香族的,封端剂为双环[2,2,1]庚-5-烯-2,3-二羧酸酐(NA),因此此类聚酰亚胺可用下式表示

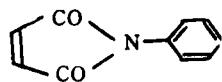


有关 NA 封端的“PMR”聚酰亚胺在文献上已有报道<sup>[1-4]</sup>,前文<sup>[5-7]</sup>曾对此类树脂的制备、溶液的稳定性、复合材料的性能及反应机理作过研究<sup>[5-7]</sup>。为了解决高温成型的问题,本文对作为“PMR”聚酰亚胺封端剂的不饱和羧酸酐进行了探索,以求降低材料的成型温度。

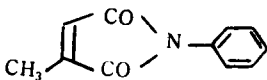
\* 1987年4月18日收到。

## 结果与讨论

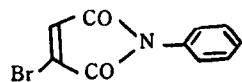
实验以不饱和羧酸酐的 N-苯基二酰亚胺作为模型化合物进行。所采用的酰亚胺为三类,第一类为 N-苯基顺丁烯二酰亚胺及其取代物或类似物 1-6:



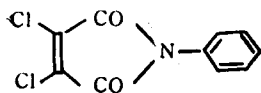
1



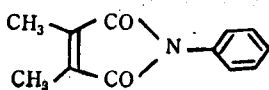
2



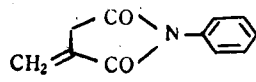
3



4

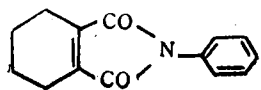


5

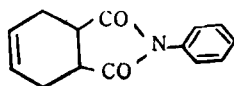


6

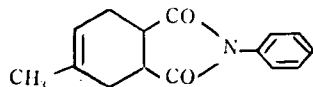
第二类为 N-苯基环己烯二甲酰亚胺及其取代物 7-9:



7

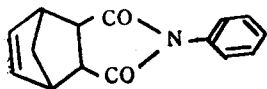


8

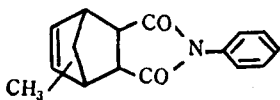


9

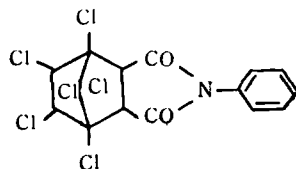
第三类为具有桥键的环己烯 N-苯基二甲酰亚胺 10-14:



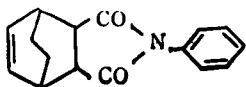
10



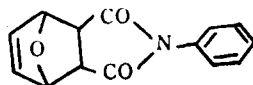
11



12



13



14

这些 N-苯基二酰亚胺皆以相应的羧酸酐与苯胺反应制得。

将二酰亚胺 1-14 分别在 150—300°C 热聚合 2 小时,聚合物的收率见表 1,可以看出,在第一类二酰亚胺中, N-苯基顺丁烯二酰亚胺(1)具有很好的热聚合活性,它在 180°C 即有部分聚合,在 220°C 即大部分聚合,在 250°C 聚合物收率达最大值,在 300°C 时反而

略有减少,说明这种结构在此温度已开始发生裂解。在 **1** 上有一个取代基团时,聚合反应活性有所下降,而被两个基团取代时,如 **4** 和 **5**,则活性大大降低。**3** 在 300°C 及 250°C 聚合时,聚合物的收率分别为 65.4 和 68.0%,单体回收率分别为 0 和 10%,说明在聚合过程中 **3** 发生脱溴化氢的反应,因为聚合物的收率与脱溴化氢后的理论值(67.9%)是吻合的。**6** 的结构虽与 **1** 不同,但它在 220°C 已有较大的聚合活性,这是值得注意的。

第二类二酰亚胺 **7—9** 它们的热聚合活性都很差。

第三类二酰亚胺中,**10** 在 300°C 具有很好的聚合活性,但在 250°C 却急剧下降,而 **11** 亦具有相似的性质。**12** 在 300°C 时的聚合物收率虽只有 68.5%,其单体回收率也只有 7.3%,但也说明在 300°C 时聚合活性还是较好的。收率低可能是有部分氯原子被脱除。应该指出,在双环烯经二甲酰亚胺 **10—12** 中,与顺丁烯二烯亚胺不同,取代基的引入并不降低反应的活性。但一个碳的桥键换成两个碳的桥键,如 **13**,则热聚合活性大大下降。具有氧桥的 **14**,其聚合活性也很好。虽然在 300°C 和 250°C 聚合时,收率分别为 80% 和 72.6%,但单体回收率接近于零,说明由于逆双烯加成反应而脱去呋喃所致。

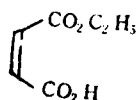
表 1 N-苯基二酰亚胺热聚合时聚合物的收率(%)

化合物	300°C 2h	250°C 2h	220°C 2h	180°C 2h	150°C 2h	化合物	300°C 2h	250°C 2h	220°C 2h
<b>1</b>	92.3	96.8	82.6	25.2	8.3	<b>8</b>	18.1	6.2	8.4
<b>2</b>	88.8	88.7	73.5	9.4		<b>9</b>	10.0	8.1	10.7
<b>3</b>	65.4	68.0				<b>10</b>	92.2	35.6	16.8
<b>4</b>	8.9	1.1				<b>11</b>	88.7	38.3	
<b>5</b>	11.2					<b>12</b>	68.5		
<b>6</b>	74.8	74.6	59.4			<b>13</b>	6.9	1.4	
<b>7</b>	27.1	9.8				<b>14</b>	80.0	72.6	62.7

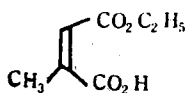
二酰亚胺化合物 **1—14** 在 300°C 聚合两小时后,所得聚合物仍含有二酰亚胺基团,单体中羧基的吸收峰在聚合物中仍然保留,仅含卤素的二酰亚胺 **3、4** 及 **12** 的聚合物,其羧基吸收峰较单体向低波数移动,这也进一步说明在高温时有脱卤素的反应发生。

从上述结果看来,具有 **1、6、10、11** 和 **14** 等结构的封端剂在合成“PMR”聚酰亚胺中都是值得考虑的。

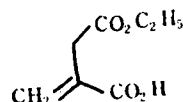
作为“PMR”聚酰亚胺的封端剂,不但对交联聚合反应起着决定性的作用,而且对树脂溶液贮存的稳定性及低聚物的结构有着不可忽视的影响<sup>[6]</sup>。为此将五种热聚合速度较快的不饱和羧酸酯 **15—19** 和苯胺在无水乙醇的浓溶液中进行动力学研究,测定它们在不同温度下的反应速度常数,并计算了活化能和半衰期( $t_{1/2}$ )。其结果见表 2。



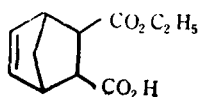
15



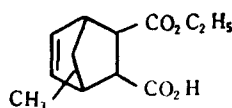
16



17



18



19

表 2 羧酸酯与苯胺在无水乙醇中的反应速度常数及活化能和半衰期

化合物	$k(1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$			$E_a$ (kcal/mol)	$t_{1/2}(\text{s})$	
	80°C	100°C	120°C		25°C	0°C
15	$2.8 \times 10^{-3}$	$6.59 \times 10^{-3}$	$2.11 \times 10^{-4}$	14.0	$1.10 \times 10^7$	$9.56 \times 10^7$
16		$4.79 \times 10^{-4}$	$1.46 \times 10^{-3}$	16.2	$3.29 \times 10^6$	$4.02 \times 10^7$
17	$3.13 \times 10^{-3}$	$8.18 \times 10^{-3}$	$2.17 \times 10^{-4}$	13.4	$6.30 \times 10^6$	$5.00 \times 10^7$
18	$6.22 \times 10^{-3}$	$2.48 \times 10^{-4}$	$6.24 \times 10^{-4}$	15.6	$6.13 \times 10^6$	$6.83 \times 10^7$
19	$9.58 \times 10^{-3}$	$3.85 \times 10^{-4}$	$0.98 \times 10^{-3}$	16.0	$4.73 \times 10^6$	$5.57 \times 10^7$

在表 2 中, 16 与苯胺在无水乙醇中易产生沉淀物, 而使数据不够准确. 由此计算得到的  $t_{1/2}$  亦列于表 2 中. 若粗略地以反应达到一半时为出现粘性沉淀物的标志, 则在 250°C 以 16 为封端剂时的贮存期约为一个月, 17、18 和 19 则为二个月. 而 15 应为四个月; 而在 0°C 时, 则 16、17 及 19 约为一年半, 18 约为二年, 15 约为三年. 表 2 的数据可作为树脂的合成、封端剂的选择, 对树脂稳定性的认识及树脂贮存期的估算, 提供理论依据.

## 实 验 部 分

### 1. N-苯基二酰亚胺的合成

将相应的酸酐和苯胺按等克分子比混合于二甲酰甲酰胺中, 制得相应的酰胺酸, 再在无水醋酸钠催化下用醋酸酐脱水闭环, 完成酰亚胺化反应, 用大量的水洗去未反应物及醋酸, 过滤、干燥, 用乙醇重结晶, 测定熔点.

上述 N-苯基二酰亚胺(1—14)中, 十一个已有文献报道, 本文所得化合物熔点与其相符. 文献中未报道的三个熔点及元素分析如下:

7 熔点: 136.5—137.5°C;  $C_{14}H_{13}NO_2$ , 计算值(%): C, 73.99, H, 5.76, N, 6.16; 实验值(%): C, 73.94, 73.44, H, 5.75, 5.73, N, 5.83, 5.83. 9 熔点: 94—96°C;  $C_{15}H_{15}NO_2$ , 计算值(%): C, 74.67, H, 6.27, N, 5.81; 实验值(%): C, 74.66, 74.53, H, 6.26, 6.23, N, 5.95, 5.91. 11 熔点: 152—156°C;  $C_{16}H_{15}NO_2$ , 计算值(%): C, 75.87, H, 5.97, N, 5.53; 实验值(%): C, 75.53, 75.42, H, 6.05, 6.04, N, 5.60, 5.48.

### 2. 不饱和羧酸酯的合成

将 1 克分子不饱和羧酸酐溶解于 2—3 克分子的无水乙醇中, 在搅拌下加热回流约 2—3 小时, 蒸去过量的乙醇, 得到糖浆状的羧酸酯, 测定其中和当量. 如果羧酸酯为固体, 进行重结晶, 并测定其熔点. 17 和 18 的熔点分别为 55—56°C 和 74—75°C.

上述 5 个羧酸酯 15—19 中, 仅 19 在文献上未见报道, 其分析数据如下: 19  $C_{12}H_{16}O_4$ , 计算值(%): C, 64.27, H, 7.19; 实验值(%): C, 63.77, 63.53, H, 7.25, 7.25. 中和

当量：计算值 224.25，实验值 224.16，224.07。

### 3. N-苯基二酰亚胺的热聚合

将 50—70 毫克的酰亚胺样品袋装入封管中，在恒温为  $\pm 1^\circ\text{C}$  的加热炉中加热 2 小时，打开封管，样品、封管一起装入升华装置中，在  $200^\circ\text{C}/10^{-2}\text{mm Hg}$  条件下升华 30min，分别称量升华物及残余物重量，计算出聚合物收率。

### 4. 羧酸与苯胺反应速度的测定

配制羧酸酯和苯胺的 1.5M 无水乙醇溶液，每个封管装入 1ml 溶液，分别在 80、100、120 $^\circ\text{C}$ （精确到  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ）恒温在不同时间取样，用 0.1 N 的标准溶液滴定，以酚酞为指示剂，测定羧基浓度变化。反应后期颜色变深时，改用电位滴定。由羧基浓度变化，计算其反应速度常数。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Serafini, T. T., Delvigs, P. and Lightsey, G. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1972, 16, 905.
- [ 2 ] Delvigs, P. et al., *NASA TND-6877*, 1972.
- [ 3 ] Serafini, T. T. and Vannucci, R. D., *SPI 30th Ann. Conf. Reinf. Plast.*, 1975, 14E.
- [ 4 ] Winters, W. E. and Serafini, T. T., *Natl. SAMPE Symp. Exhib.*, 1975, 20, 629.
- [ 5 ] 王 东、吴瑶曼、李家泽、张崇立、喻商英、金鉴溶、黄志镗，*高分子通讯*，1980，(3)，152.
- [ 6 ] 张崇立、黄志镗，*高分子通讯*，1980，(4)，198.
- [ 7 ] 王 东、黄志镗，*高分子通讯*，1981，(3)，212.

## THE CAPPING AGENTS OF “PMR” POLYIMIDES

LI Jiaze and HUANG Zhitang

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing*)

### ABSTRACT

The polymerization of fourteen N-phenyl unsaturated dicarboximides were studied for the selection of capping agents of “PMR” polyimides. The correlation between the polymerization activities and the structure of dicarboximides was discussed. The kinetics of five monoethyl ester of unsaturated dicarboxylic acids possessing higher polymerization activities with aniline in absolute ethanol were also investigated and their rate constants, activation energies and half lives were obtained.

**Key words** “PMR” polyimides, capping agent, dicarboximide