

聚酰胺酸贮存稳定性

李秀茹 童跃进* 陈庆华

(福建师范大学化学系 福州 350007)

摘 要 在不同溶剂中合成了一系列均苯二酐(PMDA)、联苯四酸二酐(BPDA)、二苯硫醚二酐(TDPA)、三苯二酐二酐(HQDPA)型和二苯醚二酐(ODPA)型聚酰胺酸(PAA),由 PMDA 和二氨基二苯甲烷(MDA)或 3,3-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷(DMMDA)在 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)中合成的 PAA 在室温下呈凝胶态,而其它 PAA 在室温下均为透明溶液.考察了贮存温度、凝胶态、添加分子筛等条件对 PAA 贮存稳定性的影响.发现 PAA 凝胶的贮存稳定性优于 PAA 溶液,在 PAA 溶液中加入 4A 分子筛时,有利于其贮存期的延长.

关键词 聚酰胺酸,贮存稳定性,分子筛

中图分类号: O631.3.1

文献标识码: A

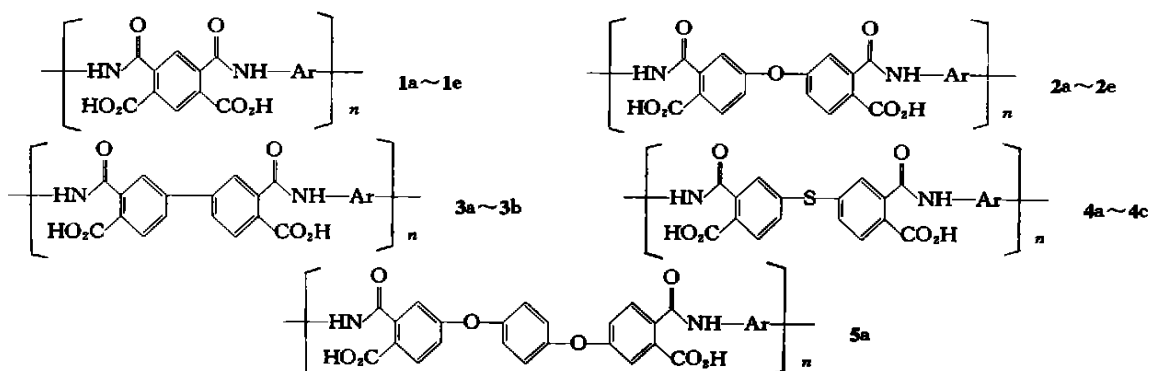
文章编号: 1000-0518(2002)03-0230-04

聚酰亚胺(PI)具有很高的热稳定性、力学强度和优异的电性能,广泛应用于航空航天、电子、电器等高新技术领域.通常,将等量二酐和二胺在二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMAc)或 NMP 等极性非质子溶剂中进行溶液缩聚制得 PAA 溶液,然后进行涂膜,涂制漆包线或用作复合材料的浸渍漆等,待溶剂大部分蒸发后,升温至 300℃左右,使其脱水环化成稳定的聚酰亚胺. PAA 在贮存过程中分子量会不断降低,直至不能再来涂制坚韧的薄膜,因此, PAA 的贮存稳定性引起人们的关注.增大浓度、降低贮存温度、选用对水解稳定的二酐、添加脱水剂或者添加能束缚(或取代)羧基上活泼氢的物质都有利于提高 PAA 的贮存稳定性^[1~10].我们发现,在 PAA 溶液中加入一定量的 4A 分子筛或选用适当的溶剂和原料使其在室温下凝胶,可显著增加 PAA 的贮存稳定性.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

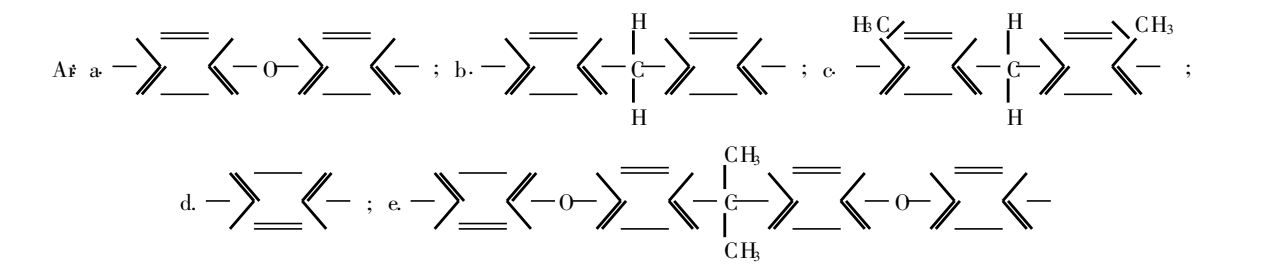
均苯四酸二酐(PMDA)、二苯醚二酐(ODA)、4,4'-二氨基二苯甲烷(MDA)、3,3-二甲基-4,4'-二氨基二苯甲烷(DMMDA)、对苯二胺(PDA)均为化学纯试剂,二苯醚二酐(ODPA)由上海合成树脂研究所提供.二酐和二胺使用前经升华或重结晶精制.*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)和 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)为化学纯试剂,使用前经 P₂O₅ 干燥,减压蒸馏精制提纯.



2001-06-14收稿, 2001-11-29修回

福建省教委资助项目(JA99146)

通讯联系人: 童跃进,男,1958年生,博士,副教授; E-mail: yg-tong@imre.org.sg. 主要从事功能化高分子材料方面的研究



Scheme 1 Structure of PAA

1.2 PAA溶液的制备与表征

把二胺溶于 NMP或 DMAc中,准确称取等物质的量的二酐加入二胺溶液中,室温下搅拌 24 h,使其固含量为 14%~ 15%。PAA的结构如 Scheme 1所示。将 PAA稀释成质量分数为 0.5% 的溶液,在 25℃用乌氏粘度计测定 PAA的粘度。

2 结果与讨论

2.1 凝胶体系与非凝胶体系

表 1为 PAA在室温下的存在状态。在进行 PMDA与 DMMDA的溶液缩聚时,随着反应的进行,逐渐形成凝胶化聚酰胺酸 1c,加热至 70℃左右凝胶转变为溶液。新合成的聚酰胺酸 1b静置过夜后,变成凝胶态,加热至 50℃左右,又恢复流动性。因此,这 2种凝胶 1b和 1c为可逆凝胶,具有触发性,是由范德华力交联形成的网络结构^[11]。

表 1 PAA在室温下的状态

Table 1 Physical state of the PAA at room temperature

PAA	1a~ 5a	1b	1c	1d	1e	2b~ 4b	2c	4c	2d	2e
DM Ac	S	S	S	S	S	S	S	S	S	S
NMP	S	G	G	S	S	S	S	S	S	S

S sol; G gel.

与 C(Ar)—O—C(Ar)相比,C(Ar)—CH₂—C(Ar)的极性较低,与强极性非质子溶剂(NMP)间的相互作用力较小,所以 1b为凝胶态,而 1a为非凝胶态。与 MDA相比,DMMA的氨基邻位多了 2个非极性的甲基,使得 NMP与酰胺基间的相互作用力减弱,因而 1c比 1b更容易形成凝胶。NMP的极性比 DMAc强,更容易与极性的 PAA形成氢键,当 PAA的极性减小时,NMP与其相互作用力明显降低,而形成凝胶;相反,当 PAA的极性减小时,DMAc与 PAA的相互作用力没有较大变化,PAA仍为溶胶态。

2.2 贮存过程中粘度的变化情况

图 1为 1b和 1c凝胶粘度随时间的变化情况,图 2为 1a的 DMAc溶胶粘度随时间的变化情况。表 2为均苯二酐型聚酰胺酸 1a(NMP溶胶)、1b(凝胶)和 1c(凝胶)3个月后的粘度变化情况。凝胶态 PAA由于分子运动受限,抑制了降解反应,所以 1b和 1c的贮存稳定性比 1a好得多。由图 1 2和表 2可见,低温有利于 PAA凝胶和溶胶的长期贮存,而且溶胶态 PAA在不同溶剂中粘度变化规律是相同的。通常认为,在 PAA溶液中存在着 5种反应^[1](Scheme 2)。反应(2)的发生是由于邻位羧基对酰胺起了分子内催化作用的结果^[1]。但是,如果只存在反应(1)和(2),则不会影响聚酰胺酸的稳定性。在较低温度下反应(4)可被显著地抑制。但是,在强极性非质子溶剂中水分的存在是难以避免的,因此(3)和(5)就成为造成聚酰胺酸不稳定的主要因素。因为酞基或酰胺基被水解为酸后不能在常温条件下再与胺反应生成酰胺酸,所以 PAA在贮存过程中粘度不断下降。4A分子筛具有吸附水的能力,可有效地抑制反应(3)。所以在溶胶体系中加入分子筛,PAA粘度变化率都比未加入分子筛在室温下储存的 PAA的粘度变化率小(表 3)。在 1a溶液中加入 4A分子筛后,粘度随时间的变化明显变小,其效果相当于低温贮存(图 2)。

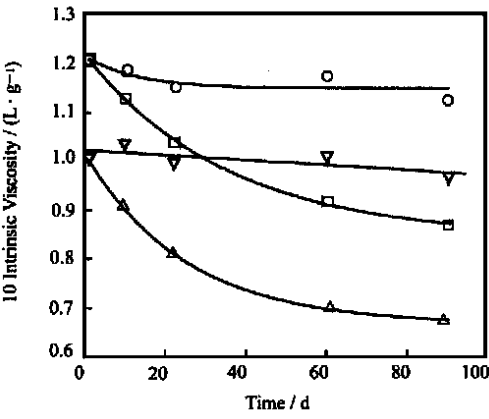


图 1 1b和 1c的特性粘度随时间的变化

Fig. 1 Intrinsic viscosity of 1b and 1c(in NMP) vs time

○: 1b, - 8℃; △: 1c, - 8℃;
□: 1b, R. T.; △: 1c, R. T.

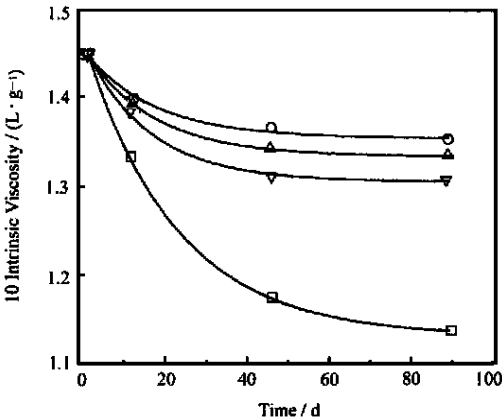


图 2 1a(in DM Ac)的特性粘度在不同条件下随时间的变化

Fig. 2 Intrinsic viscosity of 1a(in DM Ac)

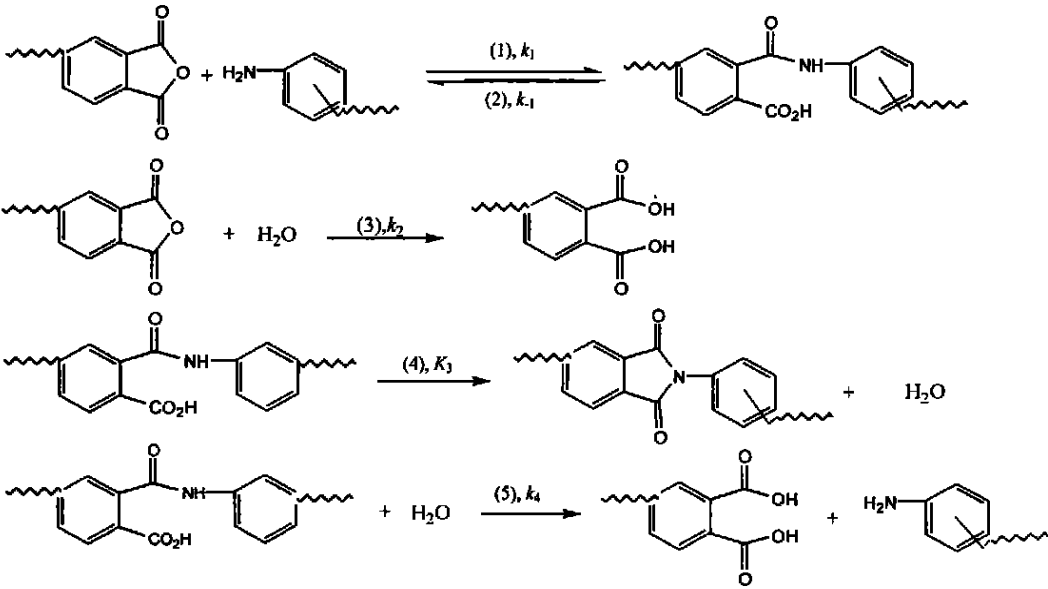
vs time at different condition
○: - 8℃; △: 4℃; □: R. T.;
△: mixed with 4A molecular sieve

表 2 凝胶态和溶胶态 PAA的贮存稳定性

Table 2 Storage stability of PAA gel and solution

PAA	Solvent	Concentration %	Condition	$[Z]_0^a / (L \cdot g^{-1})$	$[Z]_{90}^b / (L \cdot g^{-1})$	$[Z]_{90} / [Z]_0$
1a	NMP	14	R. T.	0.110	0.046	0.42
			4℃	0.110	0.059	0.54
			- 8℃	0.110	0.062	0.56
1b	NMP	14	R. T.	0.121	0.087	0.72
1c	NMP	14	R. T.	0.101	0.066	0.65

a Initial intrinsic viscosity; b Intrinsic viscosity of PAA stored for 90 days. Both a and b were measured at concentration of 0.5 g/dL in DM Ac, 25℃.



Scheme 2 Reactions of PAA

表 3 PAA-DMAc溶液室温下和加入 4A分子筛后的特性粘度

Table 3 Intrinsic viscosity of PAA in DMAc or with added 4A molecular sieve at room temperature

PAA		$[Z]_0/(L^{\circ} g^{-1})$	$[Z]_{30}/(L^{\circ} g^{-1})$	$[Z]_{60}/(L^{\circ} g^{-1})$	$[Z]_{90}/(L^{\circ} g^{-1})$	$[Z]_{90}/[Z]_0$
3a		0.205	0.188	0.174	0.158	0.77
	with mol. sieve		0.202	0.194	0.184	0.90
4a		0.184	0.164	0.154	0.153	0.83
	with mol sieve		0.178	0.180	0.182	0.99
5a		0.189	0.167	0.163	0.156	0.82
	with mol. sieve		0.0181	0.183	0.173	0.92
3b		0.129	0.127	0.124	0.120	0.93
	with mol. sieve		0.124	0.126	0.127	0.98
4b		0.102	0.102	0.099	0.100	0.98
	with mol. sieve		0.100	0.103	0.102	1.00
4c		0.151	0.120	0.117	0.116	0.77
	with mol. sieve		0.141	0.137	0.144	0.95

$[Z]_0$ $[Z]_{30}$ $[Z]_{60}$ $[Z]_{90}$ Initial intrinsic viscosity, intrinsic viscosity of PAA stored for 30, 60 and 90 days, respectively.

参 考 文 献

1 DING Meng-Xian(丁孟贤), HONG Wei(洪维), DONG Li-Ping(董立萍). *Polym Mater Sci Eng*(高分子材料科学与工程) [J], 1990, **10**(3): 97

2 Katsuhiko Y, Yasuhiro S, Makoto K, *et al.* DE 2 714 416, 1978

3 Daniel O R, Elbridge O A. US 5 043 418, 1991

4 Nobuyuki M, Tadash K. JP 63 218 734, 1987

5 Gandhi S K, John H P, Ling K R W, *et al.* EP 455 571, 1992

6 Mitsumasa K, Hiroyoshi S, Nintei S. JP 03 243 625, 1991

7 Keitaro S, Masashi O, Isao T, *et al.* JP 09 263 698, 1997

8 Lienert K-W, Blum R, Schmidt G. EP 859 023, 1998

9 Hiroshi Y, Yoshinori Y, Yuuzi N. EP 82 724, 1983

10 Bender M L. *J Am Chem Soc* [J], 1958, **80** 5 380

11 ZHENG Chang-Ren(郑昌仁) Edr(编). *Molecular Weight and Its Distribution of Polymer*(高聚物分子量及其分布) [M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1987 256

On the Storage-stability of Poly(amic acid) s

LI Xiu-Ru, TONG Yue-Jing^{*}, CHEN Qing-Hua

(*Department of Chemistry, Fujian Normal University, Fuzhou 350007*)

Abstract A series of poly(amic acid) s(PAA) based on pyromellitic dianhydride(PMDA), biphenyl tetracarboxylic dianhydride(BPDA), thiodiphthalic dianhydride(TDPA), bis (dicarboxyphenoxy) benzene dianhydride(HQDPA) and oxydiphthalo tetracarboxylic dianhydride(ODPA) were prepared in different solvents. Two poly(amic acid) s, from PMDA with 4, 4'-diaminodiphenyl methane or 4, 4'-diamino-3, 3'-dimethyl diphenyl methane, were found to be gelatinized in *N*-methyl pyrrolidone, and the other PAAs were soluble at room temperature. The storage stability of the poly(amic acid)s were investigated as function of temperature, gel state, addition of molecular sieve. The poly(amic acid) gels showed better storage stability than poly(amic acid) s solutions. 4A molecular sieve could prevent poly(amic acid) s from depolymerization, leading to a long time storage.

Keywords poly(amic acid), gel, storage stability, molecular sieve