



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102617857 A

(43) 申请公布日 2012. 08. 01

(21) 申请号 201210109580. 9

(22) 申请日 2012. 04. 16

(71) 申请人 上海交通大学

地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

(72) 发明人 白静 史子兴 印杰

(74) 专利代理机构 上海新天专利代理有限公司

31213

代理人 张泽纯

(51) Int. Cl.

C08G 73/10 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 4 页

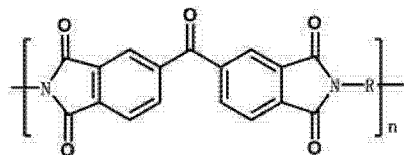
(54) 发明名称

一种聚酰亚胺及其制备方法

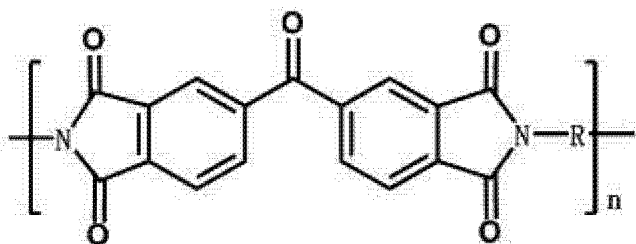
(57) 摘要

本发明涉及一种结构如下式所代表的聚酰亚胺及其制备方法,采用快速的两步聚合方法,由二酸酐与两种二异氰酸酯的混合物共缩聚成聚酰亚胺,反应过程中使用毒性小的溶剂作反应介质,副产物生成较少,不需分离纯化,反应过程简单。最终产物的后处理也十分容易,产物纯度很高。应用领域很广泛,可以用在高温过滤的滤网,防护服,隔热材料以及航空航天领域,以及各种高温

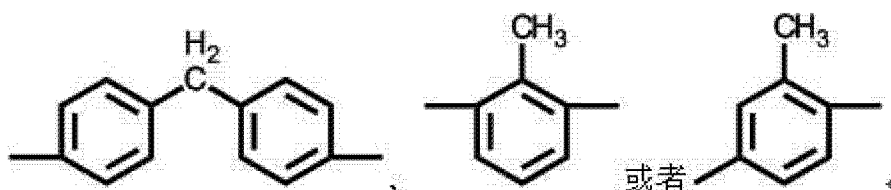
的极端环境。



1. 一种聚酰亚胺,具有如下结构式:

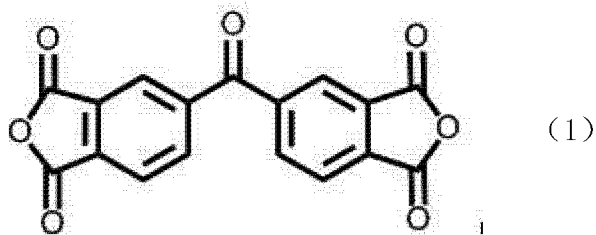


其中 R 的结构为:

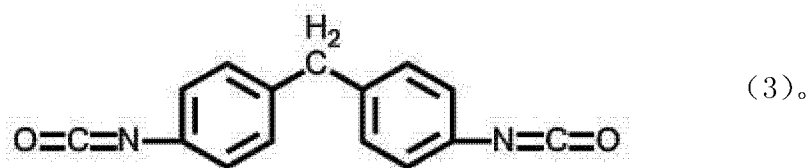


n=1, 2, 3……。

2. 一种制备如权利要求 1 所述的聚酰亚胺的方法,包括化学式(1)所示的二苯甲酮四酸二酐和两种异氰酸的混合物按摩尔比 1:0.97-1.101 为原料,碱和水作为催化剂,进行缩聚反应;



所述的两种异氰酸的混合物是化学式(2)所示的甲苯二异氰酸酯和化学式(3)所示的 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯按摩尔比 4:1 混合



3. 根据权利要求 2 所述的聚酰亚胺的制备方法,具体步骤如下:

将二苯甲酮四酸二酐加入到的有机溶剂中,加碱和水作为催化剂;机械搅拌,通入氮气

保护,加热 60—120℃溶解,溶解之后,首先将 70%—80% 的两种异氰酸的混合物一次性加入反应体系,搅拌反应 45 分钟—1 小时;然后在 1 小时内滴加完剩余的 20%—30% 的两种异氰酸的混合物,再反应 1—2 小时,反应结束后,除去溶剂即可。

4. 根据权利要求 2 或 3 所述的聚酰亚胺的制备方法,其特征在于所述的有机溶剂为, N, N' - 二甲基甲酰胺, N, N' - 二甲基乙酰胺, N- 甲基吡咯烷酮, 四氢呋喃, 二甲基亚砜, 苯, 甲苯或二甲苯。

5. 根据权利要求 2 或 3 所述的聚酰亚胺的制备方法,其特征在于所述的碱为碱金属的烷氧基化合物或者碱金属的氢氧化物,碱的加入量相对于每 1mol 异氰酸酯的混合物加入 0.0001—0.2mol 的碱。

6. 根据权利要求 5 所述的聚酰亚胺的制备方法,其特征在于每 g 的碱对应于 0.5—2g 的水。

一种聚酰亚胺及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化学高分子材料制备技术领域，特别是一种高性能的聚酰亚胺及其制备方法。

背景技术

[0002] 一种由芳香族酸酐和芳香族的异氰酸酯反应制得的聚酰亚胺，具有优异的热稳定性和不易熔化性，玻璃化表面温度为 315℃。而且这种材料的纤维炭化温度在 370℃。同时，由于芳环结构的存在，这种聚酰亚胺材料就具有高的防火性能，不易燃烧。氧指数为 38。一般情况下，可以在 260℃ 下使用。这种聚酰亚胺耐多种有机试剂，如醇类，醚类，卤代烃类。但是强的极性，质子性溶剂是可以将其溶解的。如 N, N' - 二甲基甲酰胺 (DMF)，N, N' - 二甲基乙酰胺 (DMAc)，N- 甲基吡咯烷酮 (NMP)，浓硫酸等。由于其优异的化学性能，其的应用领域很广泛，可以用在高温过滤的滤网，防护服，隔热材料以及航空航天的领域，以及各种高温的极端环境。

[0003] 传统的合成方法 (US5066760) 是将二苯甲酮四酸二酐 (BTDI) 加入到溶剂中，机械搅拌，通入氮气保护，加热 80℃ 溶解，溶解之后，滴加两种二异氰酸酯——4, 4' - 二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 和甲苯二异氰酸 (TDI) 的混合物。其中 TDI 与 MDI 的摩尔比为 4:1。滴加过程为控制在 6 小时以上，滴加完成之后反应 1 小时以上。之后停止反应，将混合物倒入到水，丙酮，甲醇等中洗去溶剂即可，缺点是反应时间为 7 小时以上，费时耗能。

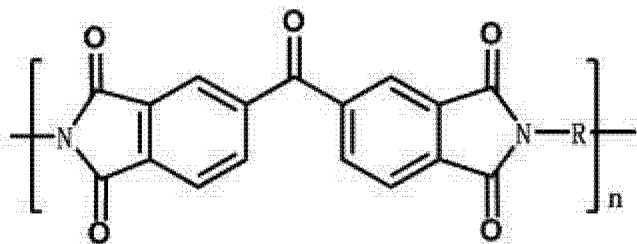
发明内容

[0004] 本发明的目的在于，供合成这种高性能聚酰亚胺的技术路线，这种合成路线大大节省了反应时间，有着节能和提高生产效率的功效。

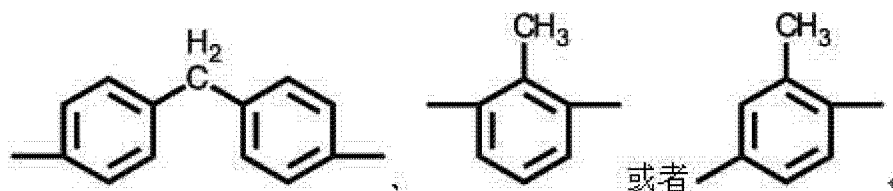
[0005] 为实现这一目的，本发明提供一种聚酰亚胺及其制备方法，采用缩合聚合方法，由二酐与两种二异氰酸酯的混合物共缩聚成聚酰亚胺，反应过程中使用毒性小的溶剂作反应介质，副产物生成较少，不需分离纯化，反应过程简单，速度快，最终产物的后处理也十分容易，产物纯度很高。

[0006] 本发明的技术解决方案如下：

一种聚酰亚胺，具有如下重复结构式：

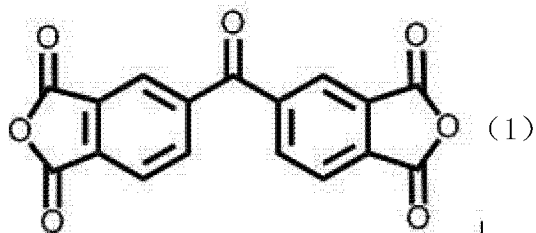


其中 R 的结构为：

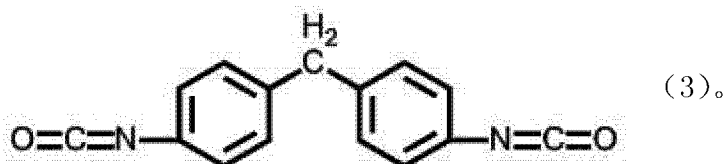
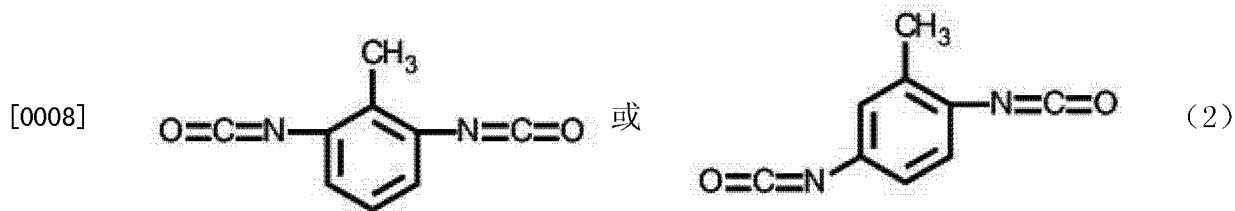


$n=1, 2, 3, \dots$ 。

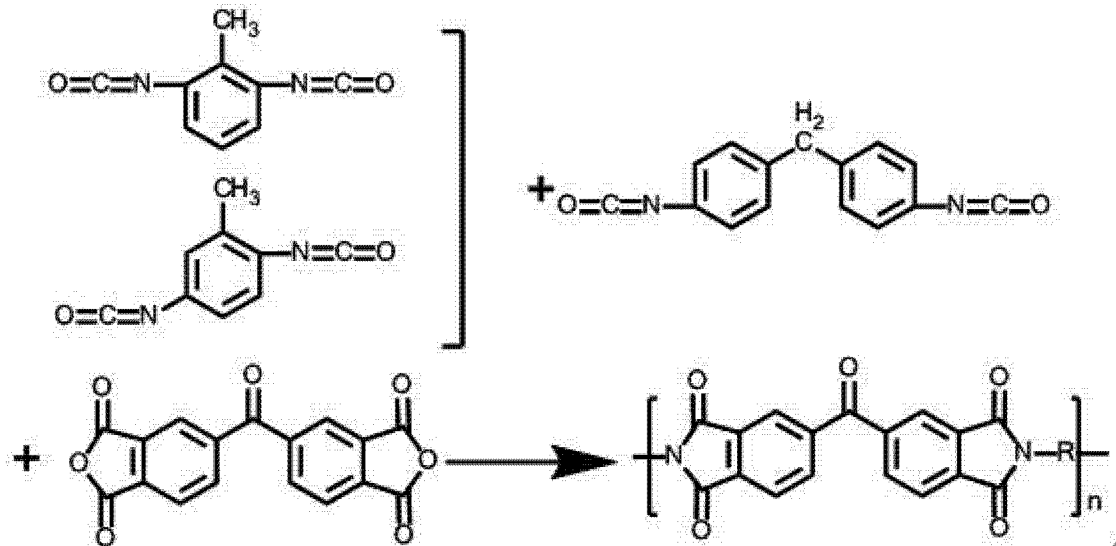
[0007] 一种制备所述的聚酰亚胺的方法, 包括化学式(1)所示的二苯甲酮四酸二酐和两种异氰酸的混合物按摩尔比 1:0.97-1.101 为原料, 碱和水作为催化剂, 进行缩聚反应;



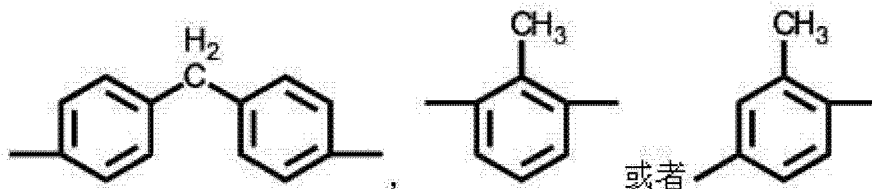
所述的两种异氰酸的混合物是化学式(2)所示的甲苯二异氰酸酯和化学式(3)所示的 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯按摩尔比 4:1 混合。



[0009] 本发明制备聚酰亚胺的整个反应方程式可表示为:



其中 R 的结构为：



[0009] $n=1, 2, 3, \dots$ 。

[0010] 聚酰亚胺的制备方法的具体步骤如下：

将二苯甲酮四酸二酐加入到的有机溶剂中，加碱和水作为催化剂；机械搅拌，通入氮气保护，加热 60—120℃ 溶解，溶解之后，首先将 70%—80% 的两种异氰酸的混合物一次性加入反应体系，搅拌反应 1 小时；然后在 1 小时内滴加完剩余的 20%—30% 的两种异氰酸的混合物，再反应 1—2 小时，反应结束后，除去溶剂即可。

[0011] 所述的有机溶剂为，N, N' - 二甲基甲酰胺，N, N' - 二甲基乙酰胺，N- 甲基吡咯烷酮，四氢呋喃，二甲基亚砷，苯，甲苯或二甲苯。

[0012] 所述的碱为碱金属的烷氧基化合物或者碱金属的氢氧化物，碱的加入量相对于每 1mol 异氰酸酯的混合物加入 0.0001—0.2mol 的碱。

[0013] 每 g 的碱对应于 0.5—2g 的水。

[0014] 本发明的有益效果如下：

与传统的合成技术相比不同在于：第一、反应分为两步即第一步一次性加入 80% 异氰酸酯混合液进行预聚合反应；第二、将余下的 20% 异氰酸酯滴加入体系中。通过两步法，制备了高分子量的聚酰亚胺纺丝浆液。而传统的反应体系是一步法将异氰酸酯滴加入反应体系中，滴加时间通常在 6—8 小时。与传统反应工艺相比，本专利设计由于将反应分为两步，大大缩短了滴加时间，提高了生产效率，节约了能源。本发明所制得的聚酰亚胺，性能，强度都能满足目前各种领域的应用要求，在实际应用上有着广阔的前景，深远的意义和影响以及可观的经济价值。

具体实施方式

[0015] 以下结合实施例对本发明的技术方案作进一步描述,但不以此限制本发明的保护范围。

[0016] 实施例 1

将 80.5 二苯甲酮四酸二酐(BTDI)加入到 250ml 的 N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)中,加入 0.075gNaOH,溶解在 0.2ml 水中。机械搅拌,通入氮气保护,加热 80℃溶解,溶解之后,一次性加入两种二异氰酸酯——4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和甲苯二异氰酸(TDI)的混合物(其中 TDI 与 MDI 的摩尔比为 4:1)37.88g,反应 1 小时,温度控制在 80℃。接着,将 9.47g 二异氰酸酯混合物通过滴加入反应体系中,滴加时间 1 小时,温度控制在 80℃。滴加完成之后反应 1 小时。将混合物倒入到丙酮中洗去溶剂。比浓粘度测试结果约为 0.8(NMP 为溶剂,C=0.005g/ml)。

[0017] 实施例 2

将 161g 二苯甲酮四酸二酐(BTDI)加入到 500ml 的 N,N'-二甲基乙酰胺(DMAc)中,加入 0.15gNaOH,溶解在 0.4ml 水中。机械搅拌,通入氮气保护,加热 120℃溶解,溶解之后,一次加入两种二异氰酸酯——4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和甲苯二异氰酸(TDI)的混合物(其中 TDI 与 MDI 的摩尔比为 4:1)66.29g,反应 45 分钟,温度控制在 120℃。将 28.41g 二异氰酸酯混合物通过滴加入反应体系中,滴加时间 1 小时,温度控制在 120℃。滴加完成之后反应 2 小时。之后停止反应,将混合物倒入到丙酮中洗去溶剂。比浓粘度测试结果约为 0.8 (NMP 为溶剂,C=0.005g/ml)。

[0018] 实施例 3

将 322g 二苯甲酮四酸二酐(BTDI)加入到 500ml 的 N,N'-二甲基乙酰胺(DMAc)中,加入 0.3gNaOH,溶解在 0.8ml 水中。机械搅拌,通入氮气保护,加热 60℃溶解,溶解之后,一次加入两种二异氰酸酯——4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和甲苯二异氰酸(TDI)的混合物(其中 TDI 与 MDI 的摩尔比为 4:1)151.52g,反应 1 小时,温度控制在 60℃。将 37.88g 二异氰酸酯混合物通过滴加入反应体系中,滴加时间 1 小时,温度控制在 60℃。滴加完成之后反应 1.5 小时。之后停止反应,将混合物倒入到丙酮中洗去溶剂。比浓粘度测试结果约为 0.8 (NMP 为溶剂,C=0.005g/ml)。

[0019] 对比实施例:

将 161g 二苯甲酮四酸二酐(BTDI)加入到 500ml 的 N,N'-二甲基乙酰胺(DMAc)中,加入 0.15gNaOH,溶解在 0.4ml 水中。机械搅拌,通入氮气保护,加热 60—120℃溶解,溶解之后,滴加两种二异氰酸酯——4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和甲苯二异氰酸(TDI)的混合物 94.7g。其中其中 TDI 与 MDI 的摩尔比为 4:1。滴加过程为 7 小时。滴加完成之后反应 1 小时。之后停止反应,将混合物倒入到丙酮中洗去溶剂。比浓粘度测试结果约为 0.8 (NMP 为溶剂,C=0.005g/ml)。

[0020] 由此看出,本发明在缩短了反应时间后,仍能达到较好的结果。聚合物分子量仍能达到要求,大大节约了能源和成本提高了效率。

[0021] 由此看出,本发明在缩短了反应时间后,仍能达到较好的结果。聚合物分子量仍能达到要求,大大节约了能源和成本提高了效率。