

[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 200510011871.4

[45] 授权公告日 2006 年 8 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1269874C

[22] 申请日 2005.6.6

[21] 申请号 200510011871.4

[71] 专利权人 北京航空航天大学

地址 100083 北京市海淀区学院路 37 号

[72] 发明人 詹茂盛 鲁云华

审查员 李丽

权利要求书 5 页 说明书 12 页

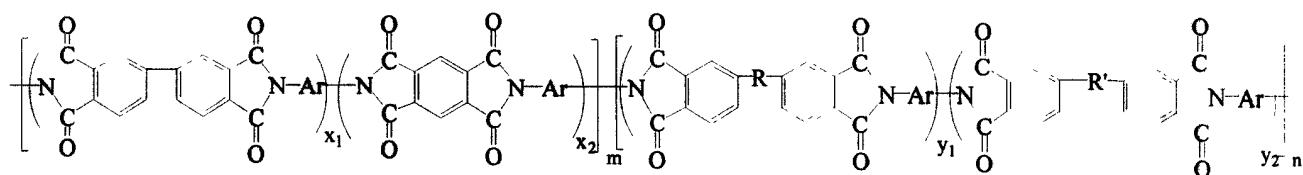
[54] 发明名称

一种新型共聚聚酰亚胺及其制备方法

[57] 摘要

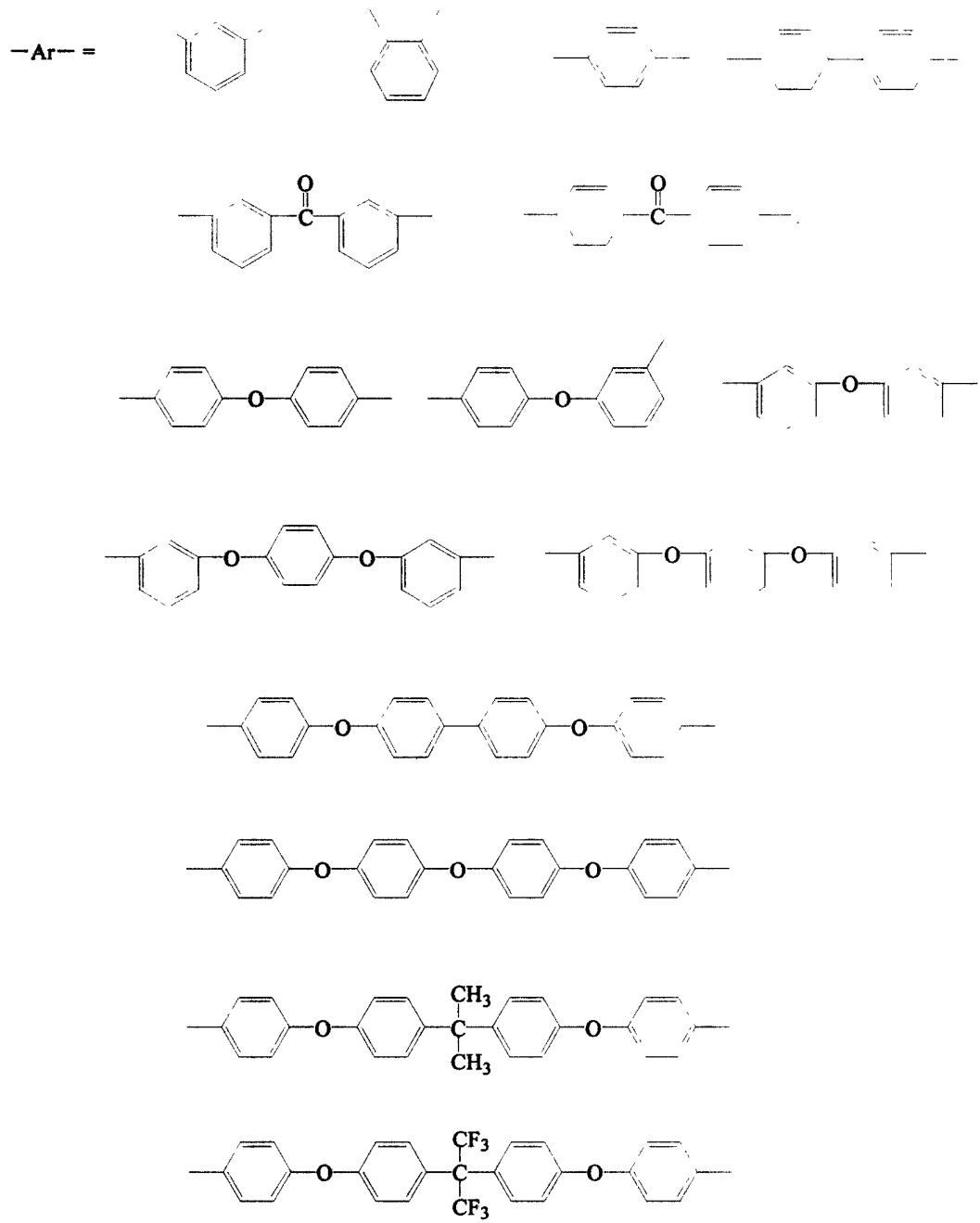
本发明涉及一种多嵌段共聚聚酰亚胺(copolyimides, CPI)及其制备方法，所述 CPI 由一种以上的二酐与一种以上的二胺合成。本发明均以联苯四酸二酐(对称及不对称异构体)和/或均苯四甲酸二酐作为固定二酐，与其他二酐和二胺在强极性溶剂中进行多元共聚合，刚性段和柔性段比例任意可调。合成的共聚聚酰胺酸可经热酰亚胺化制得薄膜，或者经化学酰亚胺化制得粉末。该共聚聚酰亚胺的玻璃化转变温度在 200 ~ 400°C，加工性能良好。

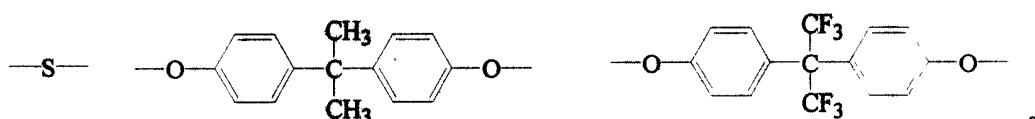
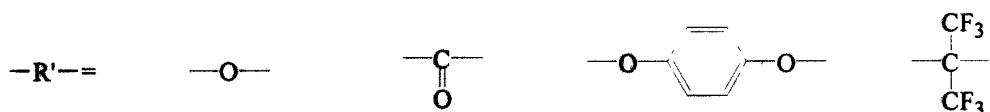
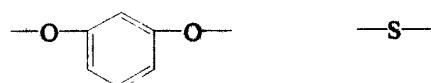
1. 一种多嵌段共聚酰亚胺，其特征在于：所述多嵌段共聚酰亚胺的化学结构式如下：



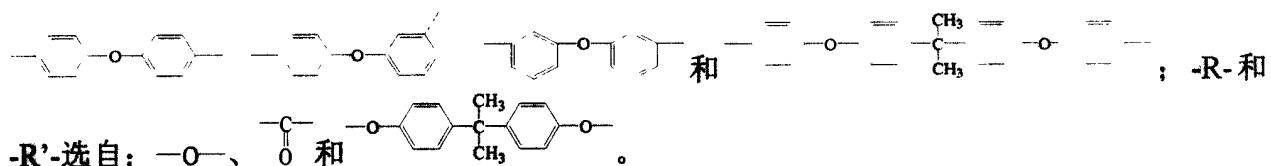
式中： $x_1$ 、 $x_2$ 、 $y_1$ 、 $y_2$ 、 $m$  和  $n$  都表示聚合度， $x_1/x_2=50/50\sim10/90$ ， $y_1/y_2=50/50\sim10/90$ ， $m/n=50/50\sim10/90$ ；

式中：





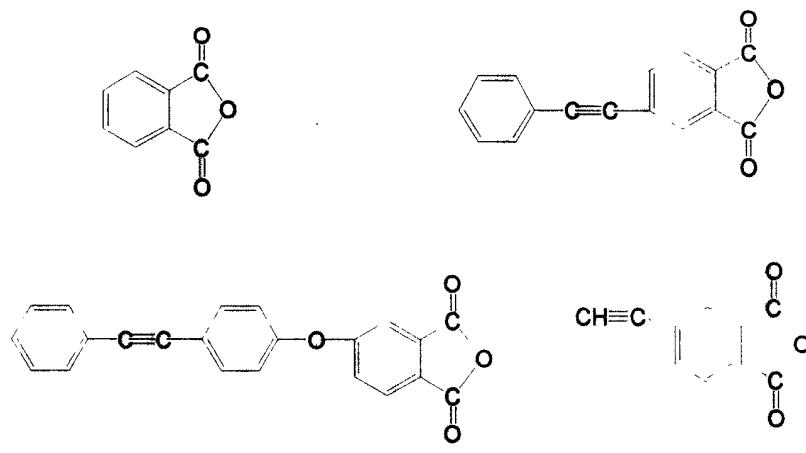
2. 一种如权利要求 1 所述的多嵌段共聚酰亚胺，其特征在于：-Ar- 选自：



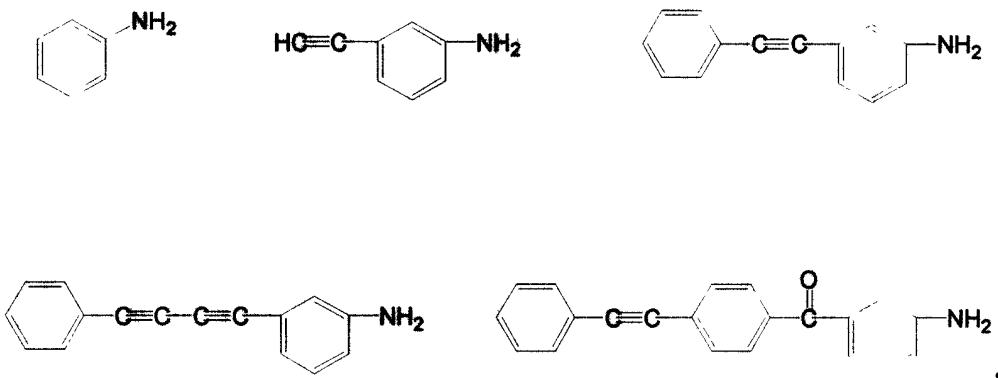
3. 一种如权利要求 1~2 中任一项所述的多嵌段共聚酰亚胺，其特征在于：所述多嵌段共聚酰亚胺用封端剂封端。

4. 一种如权利要求 3 所述的多嵌段共聚酰亚胺，其特征在于：所述封端剂为单酐或者单胺。

5. 一种如权利要求 4 所述的多嵌段共聚酰亚胺，其特征在于：所述单酐选自：



所述单胺选自：



6. 一种如权利要求 1 所述的多嵌段共聚酰亚胺的制备方法，其特征在于：所述方法包括如下步骤：

- ①先将一种芳香族二胺溶解在 N,N-二甲基乙酰胺中；
- ②在搅拌下作用，加入一定配比的一种芳香族二酐，反应温度约为 0~25℃，反应时间为 4~6 小时，得到氨基或酐基封端的低聚物溶液；
- ③然后再相继加入其他种类的二酐和二胺，充分反应 6~8 小时，得到嵌段结构的共聚物；
- ④采用化学酰亚胺或热酰亚胺法制得共聚聚酰亚胺的粉末或薄膜。

7. 一种如权利要求 6 所述的多嵌段共聚聚酰亚胺的制备方法，其特征在于：所述芳香族二酐为联苯二酐和均苯四甲酸二酐。

8. 一种如权利要求 6 所述的多嵌段共聚聚酰亚胺的制备方法，其特征在于：所述芳香族二胺选自：二氨基二苯醚、双酚 A 二胺的一种或多种。

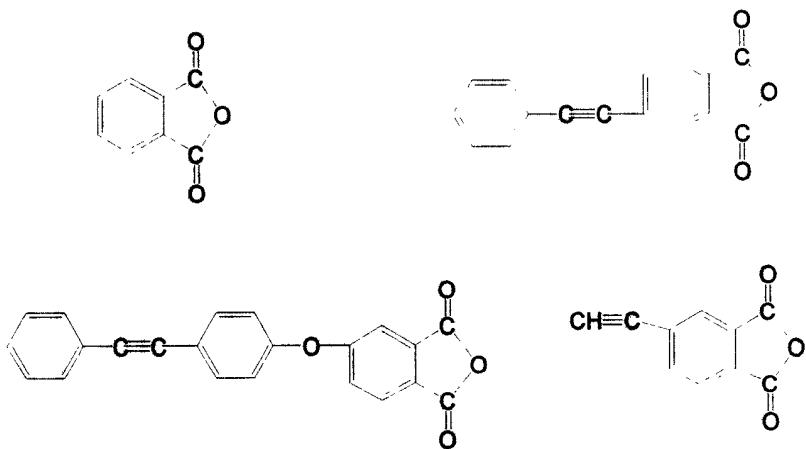
9. 一种如权利要求 6 所述的多嵌段共聚聚酰亚胺的制备方法，其特征在于：所述其他二酐选自：3,3',4,4'-二苯酮二酐、3,3',4,4'-二苯醚二酐、双酚 A 二酐、1,4-双（3,4-二羧酸苯氧基）苯二酐、2,2-双（3,4-二羧基苯基）六氟丙烷二酐的一种或多种。

10. 一种如权利要求 6 所述的多嵌段共聚聚酰亚胺的制备方法，其特征在于：所述其他二胺选自：二苯酮二胺、间、邻、对苯二胺、1,3-双（4-氨基苯氧基）苯、1,4-双（4-氨基苯氧基）苯、2,2-双[4(3-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷中的一种或多种。

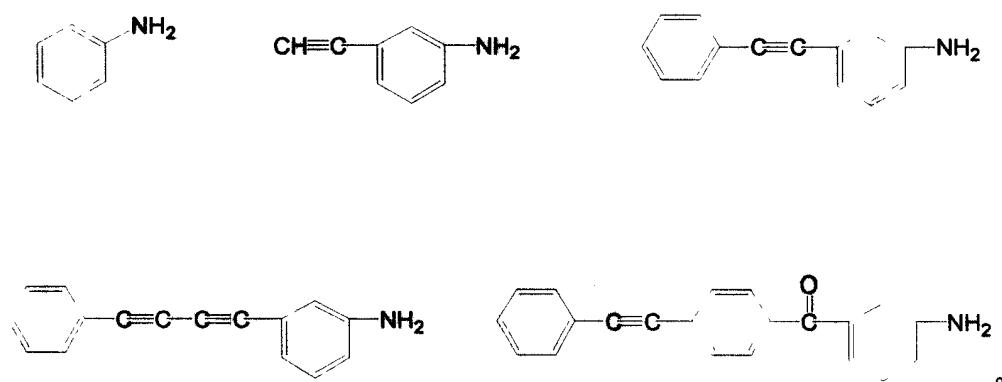
11. 一种如权利要求 6 所述的多嵌段共聚聚酰亚胺的制备方法，其特征在于：所述方法还包括如下步骤：在步骤③得到嵌段结构的共聚物中加入一定量的封端剂进行封端。

12. 一种如权利要求 11 所述的多嵌段共聚聚酰亚胺的制备方法，其特征在于：所述封端剂为单酐或单胺。

13. 一种如权利要求 11 所述的多嵌段共聚聚酰亚胺的制备方法，其特征在于：所述单酐选自：



所述单胺选自：



14. 一种如权利要求 6 所述的多嵌段共聚酰亚胺的制备方法，其特征在于：所述最终酰亚胺化温度为 200~400℃，亚胺化时间为 0.1~2 小时。

## 一种新型共聚聚酰亚胺及其制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种新型共聚聚酰亚胺及其制备方法。

### 背景技术

本发明的新型共聚聚酰亚胺(copolyimides, CPI)是一种多嵌段共聚聚酰亚胺(Multi-block copolyimides)，属于是聚酰亚胺(polyimides, PI)家族中的一个特定品种。而 PI 是高分子材料中综合性能最好、耐温性最高的一大类品种。

在聚酰亚胺这一大类品种中，最典型的代表是由均苯四甲酸酐和 4,4'-二氨基二苯醚合成的线型 PI，这类 PI 的主链刚性大，耐热等级高，高低温下的力学性能均好。虽然这种 PI 是线型结构，但是由于主链的刚性结构使其不熔、不溶，给制品加工带来了困难。采用粉末冶金的加工方法不但技术难度大，且成本较高。

为了改进传统聚酰亚胺的缺点，人们开发了另一种类型的 PI。由一种二胺和一种二酐单体制备的聚酰亚胺是均聚聚酰亚胺，而由一种以上二胺和一种以上二酐制备的聚酰亚胺是共聚聚酰亚胺。共聚结构破坏了分子链的结构性和规整性，降低了结晶性，有利于加工性的提高。如果在主链中再引入醚键、酮键、双酚 A 结构等基团改变主链的柔顺性，可进一步改进 PI 的加工性能。美国 GE 公司发明的聚醚酰亚胺(下称 PEI)(US 3847867, US 3983093)以双酚 A 二酐为基本原料，得到的 PEI 具有较好的热塑性，可用常规塑料加工的方法成型。但其耐热等级大大的降低，T<sub>g</sub> 在 180~240℃，使用温度低于 180℃。本国申请号为 01132395.7 的发明是利用均苯四甲酸酐、1,4-双(3,4-二羧酸苯氧基)苯二酐和二苯醚二酐来制备三元共聚聚酰亚胺，并通过化学亚胺化得到粉末。虽然制得的共聚聚酰亚胺粉末具有较高的玻璃化转变温度，但是加工温度较高，且需要较大的压力，对于实际生产应用仍然存在困难。

共聚聚酰亚胺按照参加反应的单体种类可分为三元共聚、四元共聚或者多元共聚聚酰亚胺。共聚聚酰亚胺根据反应过程的不同，也可分为交替、嵌段和无规。(1) 交替或嵌段共聚：首先，将二酐以非等摩尔比加入到二胺的溶液中，形成酐基或者胺基封端的预聚物；然后再将另一种二酐或者二胺加入到上述溶液中，直到溶液的粘度不再增加，使反应完全。(2) 无规共聚：将等量的二酐加入到二胺的混合溶液中，直到溶液的粘度不再增加为止，反应得到

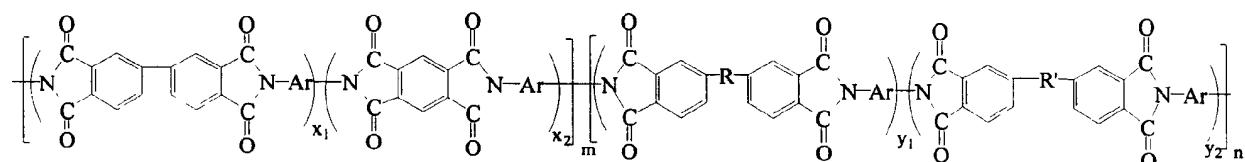
无规共聚酰亚胺。

利用现有商品化的二酐和二胺单体进行共聚改性研究以制备新型聚酰亚胺是一种最简单、最方便的途径。由于共聚聚酰亚胺的制备可根据实际应用对 PI 性能的要求来进行分子结构设计，因此共聚聚酰亚胺可用作复合材料树脂基体、薄膜、涂层、胶粘剂等。

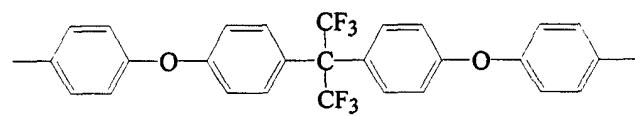
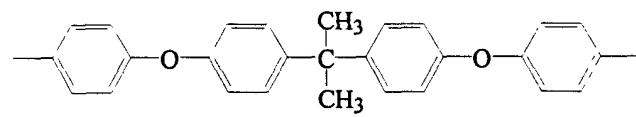
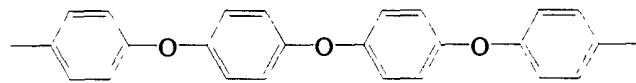
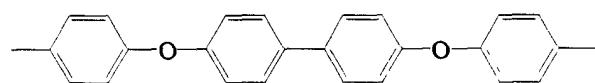
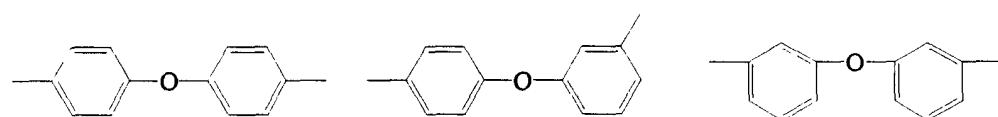
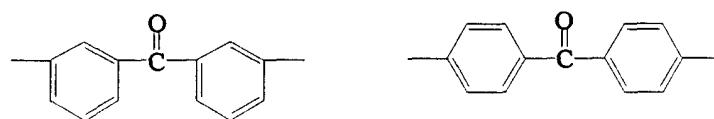
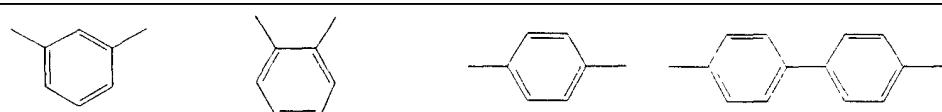
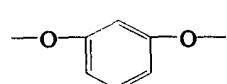
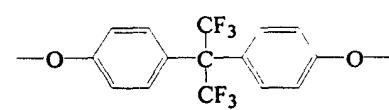
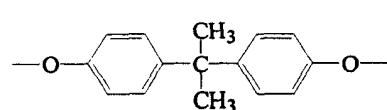
### 发明内容

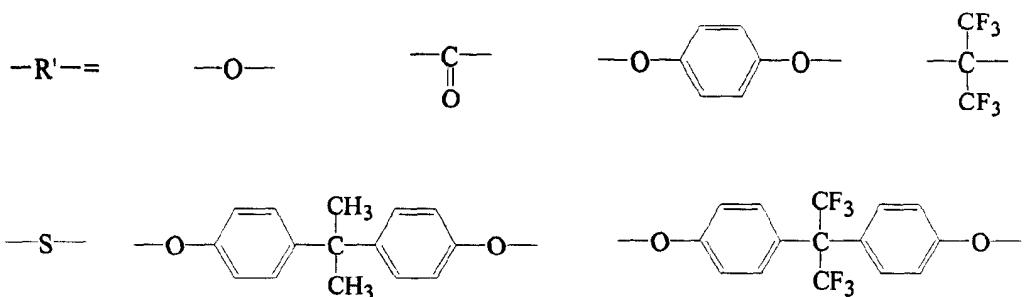
本发明通过一种以上二胺与一种以上二酐进行共聚反应，致力于制备出多嵌段共聚聚酰亚胺，使其具有良好的加工性和耐热性。

多嵌段共聚聚酰亚胺的特征化学结构式：



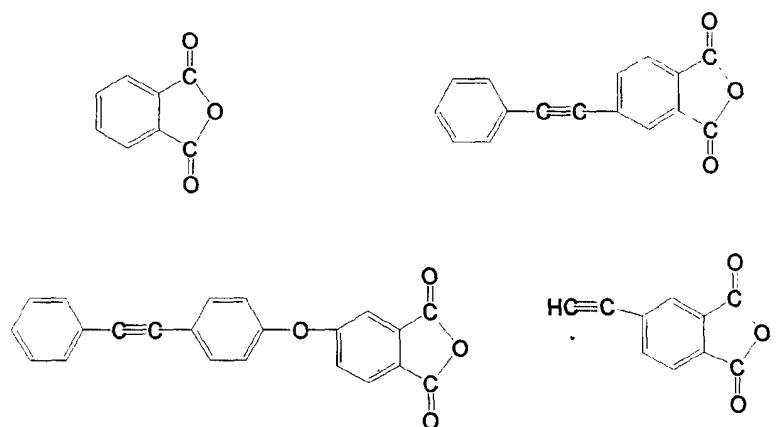
式中： $x_1$ 、 $x_2$ 、 $y_1$ 、 $y_2$ 、 $m$  和  $n$  都表示聚合度， $x_1/x_2=100/0\sim0/100$ ，优选为 50/50~10/90， $y_1/y_2=100/0\sim0/100$ ，优选为 50/50~10/90， $m/n=100/0\sim0/100$ ，优选为 50/50~10/90。

$-Ar-$  = $-R-$  = $-O-$  $\begin{array}{c} \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$  $-O-\text{C}_6\text{H}_4-O-$  $\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CF}_3 \end{array}$  $-S-$

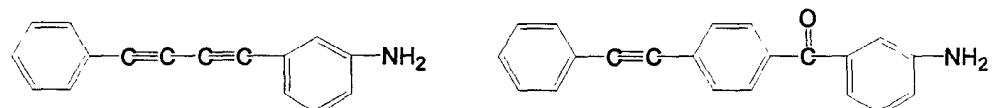
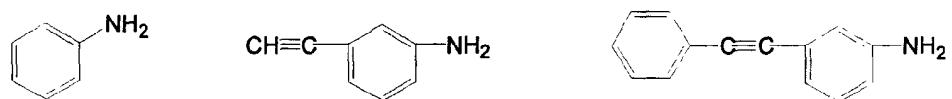


所使用的封端剂可以是单酐或者单胺，也可不封端，根据实际需要进行选择。

单酐：



单胺：



共聚聚酰亚胺的典型合成方法：

- ①先将一种芳香族二胺溶解在 N,N-二甲基乙酰胺 (DMAc) 中；
- ②在搅拌下作用，加入一定配比的一种芳香族二酐，反应温度为 0~25℃，反应时间为 4~6 小时，得到氨基或酐基封端的低聚物溶液；
- ③然后再相继加入其他种类的二酐和二胺，充分反应 6~8 小时，得到嵌段结构的共聚物；
- ④再加入一定量的封端剂，补足溶剂，制得固体含量在 5~30% 的共聚聚酰胺酸溶液；
- ⑤采用化学酰亚胺或热酰亚胺法制得共聚酰亚胺的粉末或薄膜。

所述芳香族二酐为对称及不对称的，为联苯二酐（3,3',4,4'-BPDA 或 2,3,3',4'-BPDA）和均苯四甲酸酐（PMDA）。

所述芳香族二胺为对称及不对称的，选自：二氨基二苯醚（3,4'-ODA、4,4'-ODA 和 3,3'-ODA）、邻、间、对苯二胺中的一种或多种。

所述联苯四甲酸酐与均苯四甲酸酐的摩尔比为 100/0~0/100，优选为 50/50~10/90；所述芳香族二胺与芳香族二酐的摩尔比为 0.95~1.05，优选为 0.98~1.02，当芳香族二胺过量时，得到氨基封端的低聚物，当芳香族二酐过量时，得到酐基封端的低聚物。当需要一定分子量的低聚物时，可以依据公式（1）进行计算，从而确定芳香族二酐和二胺的比例，从而得到给定分子量的低聚物。

$$x_n = \frac{n_{a,o} + n_{b,o} + n_{b,o}'}{n_{a,o} + n_{b,o} + n_{b,o}' - 2n_{a,o}p_a} = \frac{1+r}{1+r-2rpa} \quad (1)$$

式中， $n_{a,o}$  和  $n_{b,o}$  分别表示二胺和二酐的物质的量， $n_{b,o}'$  表示封端剂的物质的量， $r = \frac{n_{a,o}}{n_{b,o} + n_{b,o}'}$ 。

所述其他二酐选自：3,3',4,4'-二苯酮二酐（BTDA）、3,3',4,4'-二苯醚二酐（ODPA）、双酚 A 二酐（BSAA）、1,4-双（3,4-二羧酸苯氧基）苯二酐（HQDEA）、2,2-双（3,4-二羧基苯基）六氟丙烷二酐（6FDA）的一种或多种。

所述其他二胺选自：二苯酮二胺（DABP）、双酚 A 二胺（BAPP）、1,3-双（4-氨基苯氧基）苯（1,3,4-APB）、1,4-双（4-氨基苯氧基）苯（1,4,4-APB）、2,2-双[4(3-氨基苯氧基)苯基]六氟丙烷（BDAF）中的一种或多种。

本发明的芳香二酐和芳香二胺的摩尔比是不同的，可按照设计分子量变化而变化，可以得到分子量大于 10000 的聚酰亚胺。根据分子量的变化来设计二酐与二胺的摩尔比的方法参见上述公式（1）。

本发明共聚聚酰亚胺的刚性链段和柔性链段长度可根据需要进行调节。

本发明使用的封端剂为单酐或者单胺，视得到的共聚聚酰胺酸的端基而定，当端基为酐基时，用单胺进行封端；当端基为胺基时，用单酐进行封端。

本发明使用的溶剂为 N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)。

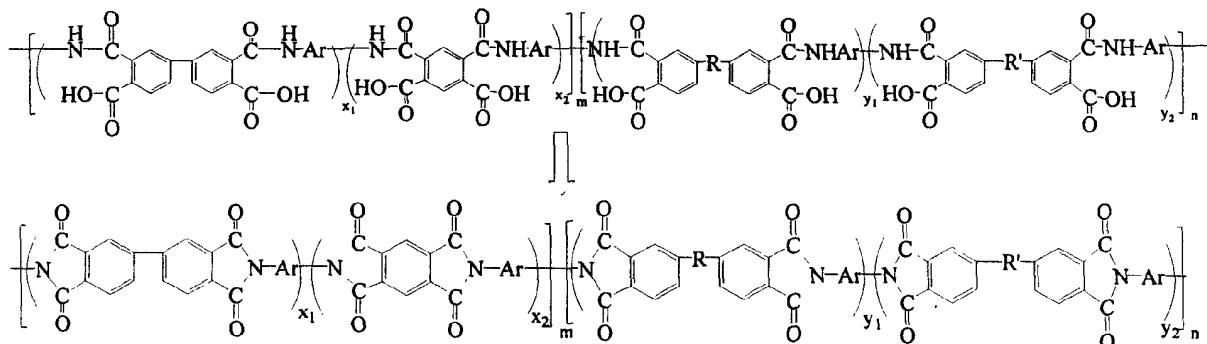
本发明共聚聚酰胺酸的合成是在 0~25℃下进行的，固含量在 5~30%。固含量高，粘度大；固含量低，溶剂含量大。

本发明的共聚聚酰胺酸溶液的粘度为 150~5000cps。

为了控制分子量分布和提高耐热性，可采用单酐或单胺做封端剂。

本发明可采用化学酰亚胺化方法制得聚酰亚胺粉末，也可采用热酰亚胺化方法得到聚酰亚胺薄膜。

由聚酰胺酸酰亚胺化转变成聚酰亚胺的化学反应式如下：



本发明采用的典型热酰亚胺化工艺为：80℃2hrs，120℃1hr，150℃2hr，200℃1hr，250℃1hr，300℃0.5hr。根据聚酰亚胺分子结构的不同，所需要的最终酰亚胺温度不同，一般在200~400℃之间。

本发明采用的化学酰亚胺化过程为：在共聚聚酰胺酸溶液中边搅拌边缓慢加入4倍二胺摩尔量的乙酐和三乙胺（乙酐和三乙胺是等摩尔量的），待形成悬浮溶液后，再用乙醇多次洗涤。经抽滤得到未完全酰亚胺化的树脂粉末，将其在200~300℃进一步后酰亚胺化，得到共聚聚酰亚胺粉末。

均苯四甲酸酐（PMDA）和对称及不对称的联苯二酐（BPDA）是刚性较强的两种二酐单体，基于它们制备的聚酰亚胺都具有较好的耐热性和机械性能，由它们组成的刚性共聚链段可根据实际需要对聚酰亚胺的分子刚性进行调节，保持其较好的耐热性和机械性能。而由其他基于热塑性聚酰亚胺的柔性单体（尤其是含氟单体）组成的柔性共聚链段，可以改善聚酰亚胺的加工性。通过对柔性段进行分子设计，可以更好的改善加工性又保持其耐热性。这种共聚聚酰亚胺综合了PI的耐高温特性和可塑性PI的加工性及良好的力学性能。它的突出特点是可以通过调节刚性段和柔性段的组成和比例，设计PI的结构，得到耐温等级、力学性能和加工性不同的多嵌段共聚聚酰亚胺系列品种。

## 具体实施方式

### 实施例 1

关于BPDA与ODPA以10比90摩尔比例共聚的聚酰亚胺的制备，即 $x_1/x_2=100/0$ ， $y_1/y_2=100/0$ ， $m/n=10/90$ 。

在装配有搅拌器的三颈反应瓶中，将 5.000g 3,4'-ODA (0.025mol) 溶解与 25ml 的 DMAc 溶剂中，搅拌使溶液变得澄清透明，无可见固体颗粒。然后在该溶液中缓慢加入 6.8398g ODPA (0.022mol)，用 50ml DMAc 冲洗，搅拌使之完全溶解大约 2~3 小时后再加入 0.7208g BPDA (0.0024mol)，用 25ml DMAc 冲洗，待两种二酐与 ODA 进行长时间的反应后，再向该溶液中加入 0.1398g (0.0009mol) 邻苯二甲酸酐 (PA) 封端，补全 14.3ml DMAc 溶剂，反应的总时间为 8~10 小时。所得到的透明粘稠液体聚酰胺酸即为该新型共聚酰亚胺的前驱体，总重量为 127g，固含量为 10wt%。所合成聚酰亚胺的理论分子量 Mn=25k。

可通过化学酰亚胺化方法来完成由聚酰胺酸向聚酰亚胺的转变。在该溶液中加入 10.21g (0.1mol) 乙酐和 10.12g (0.1mol) 的三乙胺，经搅拌、洗涤、抽滤、200℃后亚胺化得到的淡黄色树脂粉末，其 Tg 为 250℃。

## 实施例 2

关于 BPDA 与 ODPA 以 10 比 90 摩尔比例共聚的聚酰亚胺的制备，即  $x_1/x_2=100/0$ ,  $y_1/y_2=100/0$ ,  $m/n=10/90$ 。

在装配有搅拌器的三颈反应瓶中，将 5.000g 3,4'-ODA (0.0250mol) 溶解与 15ml 的 DMAc 溶剂中，搅拌使溶液变得澄清透明，无可见固体颗粒。然后在该溶液中缓慢加入 6.8398g ODPA (0.0220mol)，用 15ml DMAc 冲洗，搅拌使之完全溶解大约 2~3 小时后再加入 0.7208g BPDA (0.0024mol)，用 15ml DMAc 冲洗，待两种二酐与 ODA 进行长时间的反应后，再向该溶液中加入 0.1398g (0.0009mol) 封端剂 PA，补全 9.92ml DMAc 溶剂，反应的总时间为 8~10 小时。所得到的透明粘稠液体聚酰胺酸即为该新型共聚酰亚胺的前驱体，总重量为 63.502g，固含量为 20wt%。所合成聚酰亚胺的理论分子量 Mn=25k。

该聚酰胺酸可通过热酰亚胺化方法来完成由聚酰胺酸向聚酰亚胺的转变。通过热酰亚胺化的方法可得到淡黄色透明薄膜，该薄膜的 Tg 为 251℃。

由于 m 和 n 的比例变化而引起的共聚聚酰亚胺的性能变化见表 1。

表 1 3,4'-ODA/BPDA//ODPA/PA 体系性能列举

$x_1/x_2$	$y_1/y_2$	$m/n$	粘度/cps	$T_g/^\circ C$
100/0	100/0	80/20	1425	270
100/0	100/0	50/50	979.7	262
100/0	100/0	40/60	900	259
100/0	100/0	20/80	756	255

### 实施例 3

关于 BPDA 与 BTDA 以 10 比 90 摩尔比例共聚的聚酰亚胺的制备，即  $x_1/x_2=100/0$ ,  $y_1/y_2=100/0$ ,  $m/n=10/90$ 。

在装配有搅拌器的三颈反应瓶中，将 1.000g3,4'-ODA (0.005mol) 溶解与 5ml 的 DMAc 溶剂中，搅拌使溶液变得澄清透明，无可见固体颗粒。然后在该溶液中缓慢加入 1.4203gBTDA (0.0044mol)，用 5mlDMAc 冲洗，搅拌使之完全溶解大约 2~3 小时后再加入 0.1441gBPDA (0.0005mol)，用 3mlDMAc 冲洗，待两种二酐与 ODA 进行长时间的反应后，再向该溶液中加入 0.0286g (0.0002mol) 封端剂 PA，补全溶剂 1.5mlDMAc，反应的总时间为 8~10 小时。所得到的透明粘稠液体聚酰胺酸即为该新型共聚酰亚胺的前驱体，总重量为 16.75g，固含量为 20wt%。所合成的聚酰亚胺的理论分子量  $M_n=30k$ 。

该聚酰胺酸可通过热酰亚胺化来完成由聚酰胺酸向聚酰亚胺的转变。通过热酰亚胺化的方法可得到棕黄色透明薄膜，该薄膜的  $T_g$  为 280°C。

由于  $m$  和  $n$  的比例变化而引起的共聚聚酰亚胺的性能变化见表 2。

表 2 3,4'-ODA/BPDA//BTDA/PA 体系性能列举

$x_1/x_2$	$y_1/y_2$	$m/n$	粘度/cps	$T_g/^\circ C$
100/0	100/0	80/20	1302	285
100/0	100/0	50/50	642.1	282
100/0	100/0	40/60	628.6	280
100/0	100/0	20/80	438.1	279

### 实施例 4

关于 BPDA 与 BSAA 以 20 比 80 摩尔比例共聚的聚酰亚胺的制备，即  $x_1/x_2=100/0$ ,  $y_1/y_2=100/0$ ,  $m/n=20/80$ 。

在装配有搅拌器的三颈反应瓶中，将 1.000g3,4'-ODA (0.005mol) 溶解与 5ml 的 DMAc 溶剂中，搅拌使溶液变得澄清透明，无可见固体颗粒。然后在该溶液中缓慢加入 2.026gBSAA (0.0039mol)，用 5mlDMAc 冲洗，搅拌使之完全溶解大约 2~3 小时后再加入 0.286gBPDA (0.001mol)，用 3mlDMAc 冲洗，待两种二酐与 ODA 进行长时间的反应后，再向该溶液中加入 0.038g (0.0003mol) 封端剂 PA，补全溶剂 1.5mlDMAc，反应的总时间为 8~10 小时。所得到的透明粘稠液体聚酰胺酸即为该新型共聚酰亚胺的前驱体，总重量为 16.75g，固含量为 20wt%。所合成的聚酰亚胺的理论分子量  $M_n=25k$ 。

该聚酰胺酸可通过热酰亚胺化来完成由聚酰胺酸向聚酰亚胺的转变。通过热酰亚胺化的

方法可得到淡黄色透明薄膜，该薄膜的  $T_g$  为 222°C。

由于  $m$  和  $n$  的比例变化而引起的共聚聚酰亚胺的性能变化见表 3。

表 3 3,4'-ODA/BPDA//BSAA/PA 体系性能列举

$x_1/x_2$	$y_1/y_2$	$m/n$	粘度/cps	$T_g/^\circ C$
100/0	100/0	80/20	587.2	245
100/0	100/0	50/50	504.3	237
100/0	100/0	40/60	288.6	230
100/0	100/0	20/80	238.9	222

### 实施例 5

关于 BPDA 与 6FDA 以 50 比 50 摩尔比例共聚的聚酰亚胺的制备，即  $x_1/x_2=100/0$ ,  $y_1/y_2=100/0$ ,  $m/n=50/50$ 。

在装配有搅拌器的三颈反应瓶中，将 1.000g 4,4'-ODA (0.005mol) 溶解于 5ml 的 DMAc 溶剂中，搅拌使溶液变得澄清透明，无可见固体颗粒。然后在该溶液中缓慢加入 1.0857g 6FDA (0.0024mol)，用 3ml DMAc 冲洗，搅拌使之完全溶解大约 2~3 小时后再加入 0.7191g BPDA (0.0024mol)，用 2ml DMAc 冲洗，待两种二酐与 ODA 进行长时间的反应后，再向该溶液中加入 0.0314g (0.00023mol) 封端剂 PA，补全溶剂 2.7ml DMAc，反应的总时间为 8~10 小时。所得到的透明粘稠液体聚酰胺酸即为该新型共聚酰亚胺的前驱体，总重量为 14.18g，固含量为 20wt%。所合成的聚酰亚胺的理论分子量  $M_n=25k$ 。

该聚酰胺酸可通过热酰亚胺化来完成由聚酰胺酸向聚酰亚胺的转变。通过热酰亚胺化的方法可得到淡黄色透明薄膜，该薄膜的  $T_g$  在 320°C。

由于  $m$  和  $n$  的比例变化而引起的共聚聚酰亚胺的性能变化见表 4。

表 4 4,4'-ODA/BPDA//6FDA/PA 体系的性能列举

$x_1/x_2$	$y_1/y_2$	$m/n$	粘度/cps	$T_g/^\circ C$
100/0	100/0	80/20	576.5	289
100/0	100/0	60/40	486.1	307
100/0	100/0	40/60	325.2	329
100/0	100/0	20/80	215.7	335

### 实施例 6

关于 BSAA 与 PMDA 以 80 比 20 摩尔比例共聚的聚酰亚胺的制备，即  $x_1/x_2=0/100$ ,

$y_1/y_2=100/0$ , m/n=80/20。

在装配有搅拌器的三颈反应瓶中, 将 1.000g3,4'-ODA (0.005mol) 溶解与 5ml 的 DMAc 溶剂中, 搅拌使溶液变得澄清透明, 无可见固体颗粒。然后在该溶液中缓慢加入 2.028gBSAA (0.0039mol), 用 3mlDMAc 冲洗, 搅拌使之完全溶解大约 2~3 小时后再加入 0.212gPMDA (0.001mol), 用 3mlDMAc 冲洗, 待两种二酐与 ODA 进行长时间的反应后, 再向该溶液中加入 0.037g (0.00025mol) 封端剂 PA, 补全溶剂 3.17mlDMAc, 反应的总时间为 8~10 小时。所得到的透明粘稠液体聚酰胺酸即为该新型共聚酰亚胺的前驱体, 总重量为 16.385g, 固含量为 20wt%。所合成的聚酰亚胺的理论分子量 Mn=25k.

该聚酰胺酸可通过热酰亚胺化来完成由聚酰胺酸向聚酰亚胺的转变。通过热酰亚胺化的方法可得到淡黄色透明薄膜, 该薄膜的 Tg 在 300°C 以上。

由于 m 和 n 的比例变化而引起的共聚聚酰亚胺的性能变化见表 5。

表 5 3,4'-ODA/BSAA//PMDA/PA 体系性能列举

$x_1/x_2$	$y_1/y_2$	m/n	粘度/cps	Tg/°C
0/100	0/100	80/20	336.2	269
0/100	0/100	50/50	296.8	254
0/100	0/100	40/60	227.9	247
0/100	0/100	20/80	189.6	238

### 实施例 7

关于 PMDA 与 6FDA 以 80 比 20 摩尔比例共聚的聚酰亚胺的制备, 即  $x_1/x_2=0/100$ ,  $y_1/y_2=100/0$ , m/n=80/20。

在装配有搅拌器的三颈反应瓶中, 将 1.000g4,4'-ODA (0.005mol) 溶解与 5ml 的 DMAc 溶剂中, 搅拌使溶液变得澄清透明, 无可见固体颗粒。然后在该溶液中缓慢加入 0.436g6FDA (0.001mol), 用 2mlDMAc 冲洗, 搅拌使之完全溶解大约 2~3 小时后再加入 0.857gPMDA (0.004mol), 用 2mlDMAc 冲洗, 待两种二酐与 ODA 进行长时间的反应后, 再向该溶液中加入 0.025g (0.0002mol) 封端剂 PA, 补全溶剂 1.02mlDMAc, 反应的总时间为 8~10 小时。所得到的透明粘稠液体聚酰胺酸即为该新型共聚酰亚胺的前驱体, 总重量为 11.59g, 固含量为 20wt%。所合成的聚酰亚胺的理论分子量 Mn=25k.

该聚酰胺酸可通过热酰亚胺化来完成由聚酰胺酸向聚酰亚胺的转变。通过热酰亚胺化的方法可得到淡黄色透明薄膜, 该薄膜的 Tg 为 390°C。

由于 m 和 n 的比例变化而引起的共聚聚酰亚胺的性能变化见表 6。

表 6 4,4'-ODA/PMDA//6FDA/PA 体系性能列举

$x_1/x_2$	$y_1/y_2$	m/n	粘度/cps	Tg/°C
0/100	100/0	90/10	681.3	403
0/100	100/0	50/50	426.2	375
0/100	100/0	40/60	354.9	369
0/100	100/0	20/80	296.7	356

### 实施例 8

关于  $x_1=BPDA$ 、 $x_2=PMDA$  和  $y_1=6FDA$ 、 $y_2=ODPA$ , m 和 n 以 50 比 50 摩尔比例共聚的聚酰亚胺的制备, 即  $x_1/x_2=90/10$ ,  $y_1/y_2=10/90$ ,  $m/n=50/50$ 。

在装配有搅拌器的三颈反应瓶中, 将 1.000g3,4'-ODA (0.005mol) 溶解与 5ml 的 DMAc 溶剂中, 搅拌使溶液变得澄清透明, 无可见固体颗粒。然后在该溶液中缓慢加入 0.649gBPDA (0.0022mol), 用 2mlDMAc 冲洗, 搅拌使之完全溶解大约 2~3 小时后再加入 0.053gPMDA (0.00024mol), 用 2mlDMAc 冲洗, 待两种二酐与 ODA 进行长时间的反应后, 再向该溶液中先后加入 0.109g6FDA(0.00024mol)和 0.684gODPA(0.00022mol), 待溶液粘度不再增加后再加入 0.028g (0.0002mol) 封端剂 PA, 补全溶剂 1.91mlDMAc, 反应的总时间为 10~15 小时。所得到的透明粘稠液体聚酰胺酸即为该新型共聚酰亚胺的前驱体, 总重量为 12.615g, 固含量为 20wt%。所合成的聚酰亚胺的理论分子量 Mn=25k。

该聚酰胺酸可通过热酰亚胺化来完成由聚酰胺酸向聚酰亚胺的转变。通过热酰亚胺化的方法可得到淡黄色透明薄膜, 该薄膜的 Tg 为 271°C。

由于 m 和 n 的比例变化而引起的共聚聚酰亚胺的性能变化见表 7。

表 7 3,4'-ODA/PMDA//BPDA//6FDA//ODPA/PA 体系性能列举

$x_1/x_2$	$y_1/y_2$	m/n	粘度/cps	Tg/°C
90/10	10/90	80/20	696.8	305.4
90/10	10/90	60/40	512.6	278.9
90/10	10/90	40/60	325.9	264.3
90/10	10/90	20/80	151.1	251.9

此外, 我们还做了不同共聚组成的共聚聚酰亚胺, 如下实施例:

### 实施例 9:

1,3-PDA//2,3,3',4'BPDA // PMDA //6FDA//4,4'-HQDPA/APA 体系 (Mn=30000) 性能列举

$x_1/x_2$	$y_1/y_2$	m/n	粘度/cps	Tg/°C
80/20	20/80	50/50	627.9	325.6
70/30	30/70	50/50	496.9	315.4
60/40	40/60	50/50	305.1	309.1
20/80	80/20	50/50	171.4	303.9

## 实施例 10:

1,3-APB// PMDA //BPDA//4,4'-TDPA//BTDA/苯胺体系(Mn=40000)性能列举

$x_1/x_2$	$y_1/y_2$	m/n	粘度/cps	Tg/°C
20/80	50/50	80/20	809.8	310.6
40/60	50/50	60/40	698.3	305.2
60/40	50/50	40/60	421.3	298.7
80/20	50/50	20/80	289.7	293.6

## 实施例 11:

1,4-PDA//1,4-APB// BPDA //4,4'-TDPA//BTDA/PEPA 体系(Mn=15000)性能列举

$x_1/x_2$	$y_1/y_2$	m/n	粘度/cps	Tg/°C
50/50	20/80	80/20	579.6	310.6
50/50	40/60	60/40	495.2	305.2
50/50	60/40	40/60	322.5	298.7
50/50	80/20	20/80	198.1	293.6