



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102617857 B

(45) 授权公告日 2014. 05. 14

(21) 申请号 201210109580. 9

(22) 申请日 2012. 04. 16

(73) 专利权人 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)

审查员 张超

权利要求书2页 说明书4页

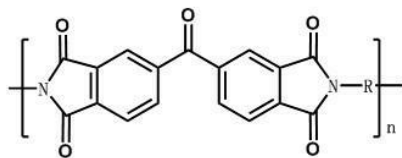
(54) 发明名称

一种聚酰亚胺及其制备方法

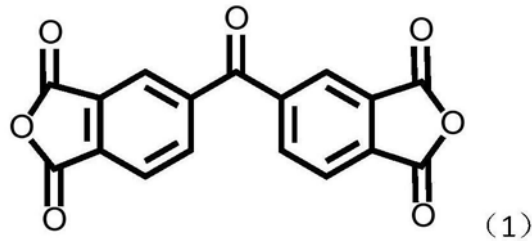
(57) 摘要

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合成聚酰亚胺,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

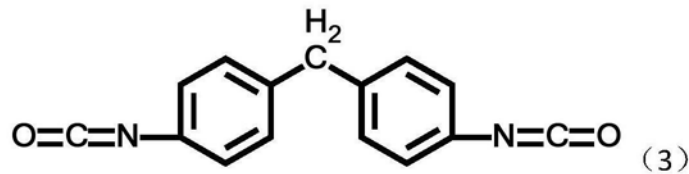
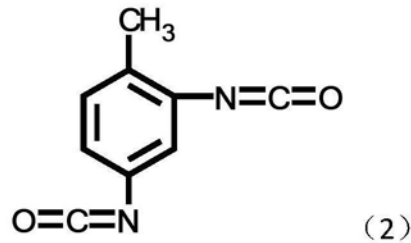
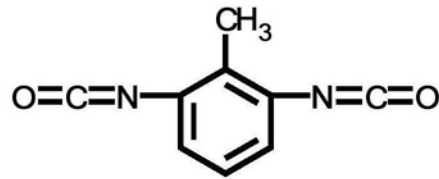
的极端环境。



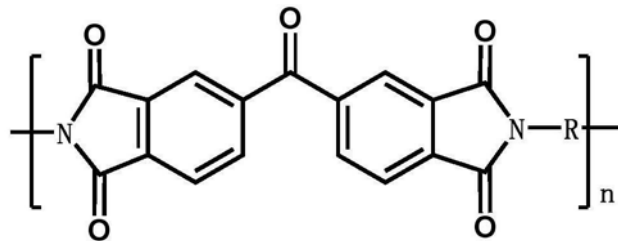
1. 一种制备聚酰亚胺的方法,包括化学式(1)所示的二苯甲酮四酸二酐和两种异氰酸酯的混合物按摩尔比 1:0.97 - 1.101 为原料,碱和水作为催化剂,进行缩聚反应;



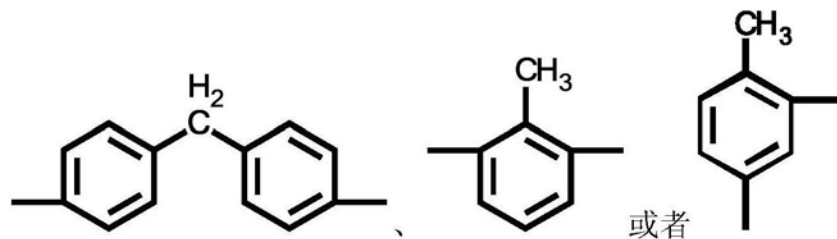
所述的两种异氰酸酯的混合物是化学式(2)所示的甲苯二异氰酸酯和化学式(3)所示的 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯按摩尔比 4:1 混合



所述聚酰亚胺,具有如下重复结构式:



其中 R 的结构为:



$n=1, 2, 3, \dots$ ;

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% 的两种异氰酸酯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% 的两种异氰酸酯的混合物,再反应 1 -2 小时,反应结束后,除去溶剂即可;其中,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;每 g 的碱对应于 0.5 - 2g 的水。

2. 根据权利要求 1 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,二甲基亚砷,苯,甲苯或二甲苯。

## 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，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。

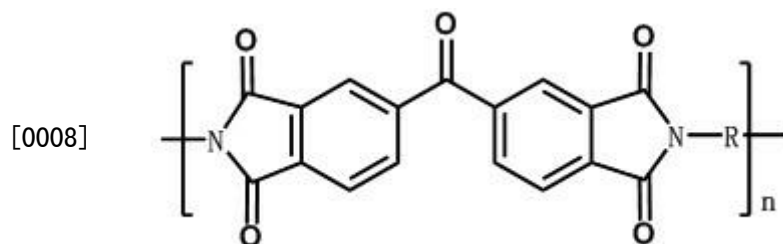
### 发明内容

[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。

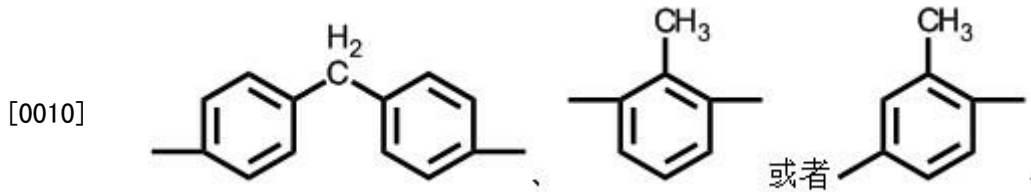
[0005] 为实现这一目的，本发明提供一种聚酰亚胺及其制备方法，采用缩合聚合方法，由二酸酐与两种二异氰酸酯的混合物共缩聚合成聚酰亚胺，反应过程中使用毒性小的溶剂作反应介质，副产物生成较少，不需分离纯化，反应过程简单，速度快，最终产物的后处理也十分容易，产物纯度很高。

[0006] 本发明的技术解决方案如下：

[0007] 一种聚酰亚胺，具有如下重复结构式：

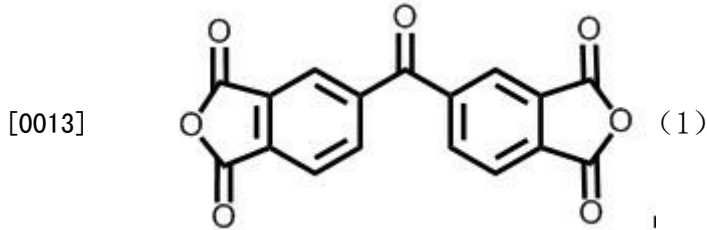


[0009] 其中 R 的结构为：

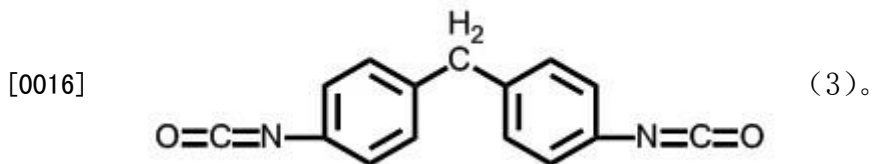
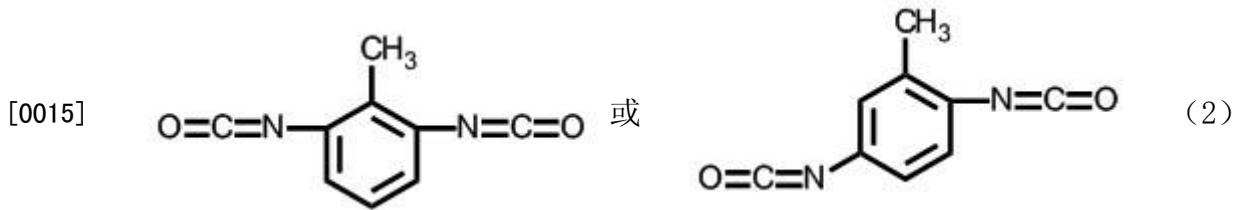


[0011] n=1, 2, 3……。

[0012] 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;

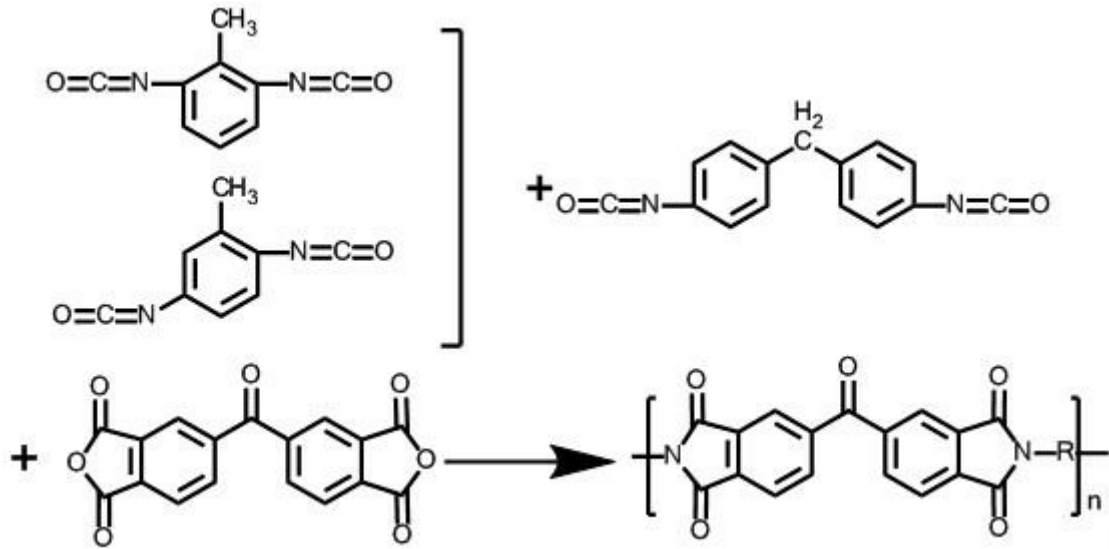


[0014] 所述的两种异氰酸的混合物是化学式(2)所示的甲苯二异氰酸酯和化学式(3)所示的 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯按摩尔比 4:1 混合。



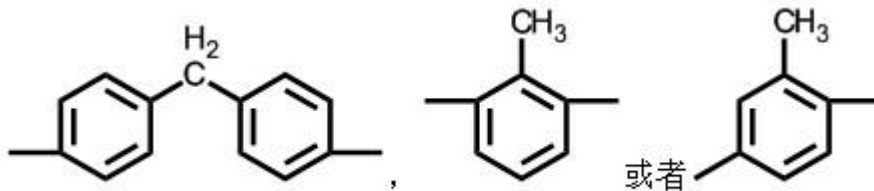
[0017] 本发明制备聚酰亚胺的整个反应方程式可表示为:

[0018]



[0019] 其中 R 的结构为：

[0020]



[0021]  $n=1, 2, 3, \dots$ 。

[0022] 聚酰亚胺的制备方法的具体步骤如下：

[0023] 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。

[0024] 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。

[0025] 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。

[0026] 每 g 的碱对应于 0.5—2g 的水。

[0027] 本发明的有益效果如下：

[0028] 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

[0029] 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。

### [0030] 实施例 1

[0031] 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)。

### [0032] 实施例 2

[0033] 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)。

### [0034] 实施例 3

[0035] 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)。

### [0036] 对比实施例 :

[0037] 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)。

[0038] 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。

[0039] 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。