

聚 酰 亚 胺

N. A. 阿德洛瓦等著

机 械 工 业 出 版 社

聚 酰 亚 胺

N. A. 阿德洛瓦等著

王海臣译



机械工业出版社

本书论述现代重要的一类新型耐热杂环聚合物——聚酰亚胺。内容包括聚酰亚胺的合成方法、反应机理、热稳定性和化学稳定性，以及不同分子结构的物理性质和实际应用的制品（薄膜、塑料、漆和纤维等）性能。

本书可供高分子材料科学研究人员、化工、机电院校师生和从事电工材料生产的技术人员参考使用。

POLYIMIDES

A NEW CLASS OF THERMALLY STABLE POLYMERS

N. A. ADROVA, M. I. BESSONOV, L. A. LAIUS,
A. P. RUDAKOV

© TECHNOMIC Publishing Co., Inc. 1970

* * *

聚 酰 亚 胺

N. A. 阿德洛瓦等著

王海臣译

*

机械工业出版社出版（北京阜成门外百万庄南街一号）

（北京市书刊出版业营业登记证出字第117号）

机械工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

*

开本 787×1092¹/₃₂·印张 7¹/₂·字数 166千字

1981年5月北京第一版·1981年5月北京第一次印刷

印数 0,001—2,000·定价 0.78元

*

统一书号：15033·4948

译者的话

聚酰亚胺是一类新型的耐高温材料。由于具有优良的耐热性、机械性能、电性能、耐辐射性、耐溶剂性，特别是高温下的性能良好，因而发展迅速，并衍生了一系列品种，在电机电器工业、电子工业、航空宇宙工业等各部门都得到广泛的应用。

但是，目前有关聚酰亚胺的资料多系零星片断，不利查阅和使用，原作者将一些聚酰亚胺专利文献作了归纳，整理成本书。本书能帮助读者熟悉聚酰亚胺的制备方法、物理性能（特别是在高温下的性能）和实际应用。

本书译自美国出版的《Polyimides—*anew class of thermally stable Polymers*》（《一类新型的热稳定聚合物——聚酰亚胺》）一书。译稿曾请哈尔滨绝缘材料研究所闻淑范、方大中及天津绝缘材料厂卢鼎喆等同志审校，在此一并致谢。

由于译者水平有限，有不当之处欢迎读者指正。

译者

目 录

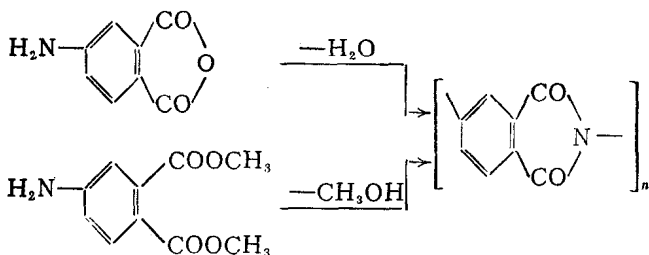
第一章 聚酰亚胺的合成和转化	1
一、熔融缩聚法制备聚酰亚胺	3
二、制备芳族聚酰亚胺的两步方法	6
三、两步法制备的各种芳族聚酰亚胺	18
四、用二卤化物和芳族二酐亚胺的反应制备聚酰亚胺	31
五、以胺类和二酐为基本原料的新型含氮聚合物	33
六、聚酰亚胺亚胺化动力学和聚酰亚胺的二次化学转化	36
第二章 聚酰亚胺的热稳定性和化学稳定性	54
一、聚均苯四甲酰亚胺在惰性介质中的热降解	54
二、聚均苯四甲酰亚胺的热氧化降解	65
三、聚酰亚胺的化学结构对它的热稳定性和热氧化稳定性 定性的影响	73
四、聚酰亚胺的化学稳定性	96
第三章 不同化学结构的聚酰亚胺的物理性能	103
一、聚酰亚胺的一般性能和特殊性能	103
二、芳族聚酰亚胺按物理机械性能和化学性能的分类	117
三、二次转化和物理性能	125
四、化学结构对含不同基团的聚酰亚胺物理性能的影响	136
五、共聚酰亚胺	160
六、聚酰亚胺的定向和结晶	163
七、芳族聚酰亚胺的一些光学性能	170
第四章 聚酰亚胺的应用	178
一、聚酰亚胺薄膜	178
二、聚酰亚胺塑料	188
三、聚酰亚胺漆和胶粘剂	200

IV

四、聚酰亚胺纤维	206
参考文献	211
附录 I 聚酰亚胺的专利和作者证书	215
附录 II 聚酰亚胺合成用的试剂	225
附录 III 一些聚酰亚胺的红外线吸收光谱	228

第一章 聚酰亚胺的合成和转化

聚酰亚胺类是环链聚合物，首次合成是由鲍格特 (Bogert) 和兰绍 (Renshaw) 进行的〔40〕。他们发现，当加热 4-氨基邻苯二甲酸酐或 4-氨基邻苯二甲酸二甲酯时，会脱去水或醇而生成聚酰亚胺：

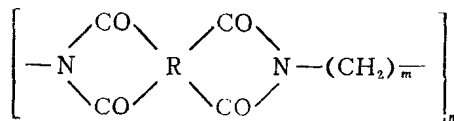


近年来，发现聚酰亚胺类聚合物具有极其宝贵的特性后，开始对聚酰亚胺的合成产生极大兴趣。

根据聚酰亚胺的结构和制备方法不同，可分成两大类：

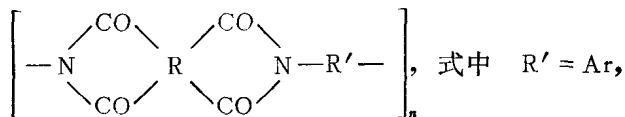
1. 主链中含有脂族链的聚酰亚胺
2. 主链中含有芳族链的聚酰亚胺

主链中含有脂族链的聚酰亚胺通式如下：

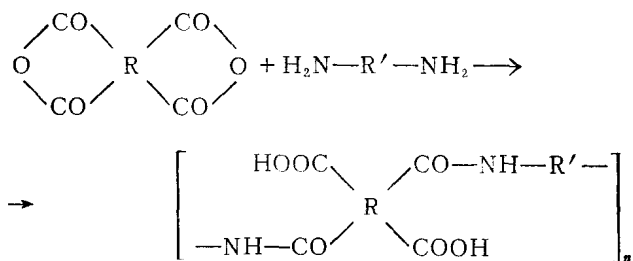


此种聚酰亚胺是芳族四羧酸的盐和脂族二胺经热缩聚的产物。

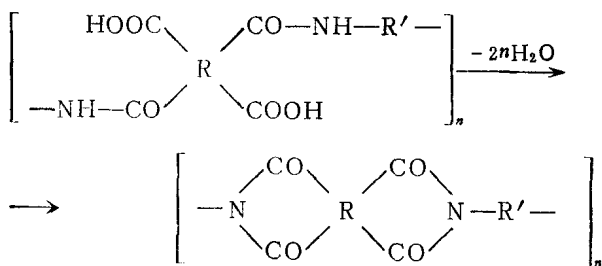
主链中含有芳族链的聚酰亚胺，其通式为：



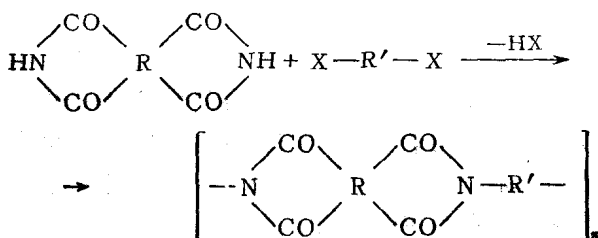
一般是采用两步缩聚方法合成的，这一方法最近被广泛应用，因为有可能在反应的第一阶段获得可溶产物。第一步是在极性溶剂中，用四羧酸的二酐使二胺酰化，按下式反应生成聚酰胺酸：



第二步是按下式在热作用或化学作用下进行聚酰胺酸的脱水环化（亚胺化）反应：

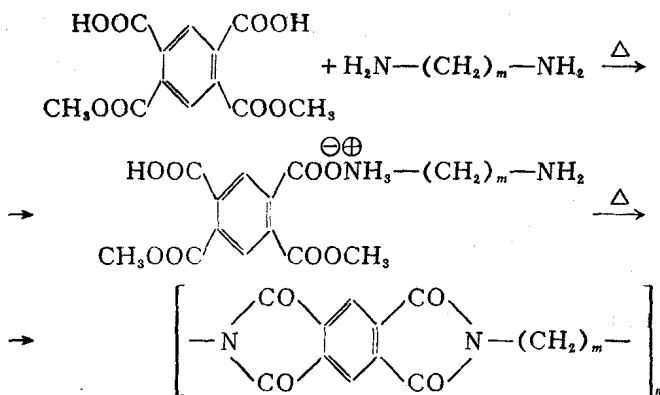


最近，有文献〔88,89〕推荐采用二酐亚胺和二卤化物在溶液中反应制备聚酰亚胺的方法。



一、熔融缩聚法制备聚酰亚胺

爱德华 (Edwards) 和鲁宾逊 (Robinson) [61] 首次阐明了用二胺与四羧酸二酯的熔融法制备脂族聚酰亚胺。其合成反应可用下式表示:



加热到110~138°C以后,生成低分子量的中间产物(盐)。在250~300°C继续加热几小时便转化为聚酰亚胺。

聚酰亚胺的熔融缩聚方法在应用上是有局限性的。所得的聚酰亚胺熔点必须低于反应温度,以便在缩聚过程中使反应混合物处于熔融状态,仅在这种情况下才有可能得到高分子量化合物。因而只对于至少含有7个甲撑基脂族二胺才可

以成功地使用熔融缩聚方法。芳族二胺的碱性不足以与羧酸生成盐类。而且芳族聚酰亚胺一般是不熔融的，所以使用芳族二胺时，反应混合物固结过早不可能生成高分子量产物。

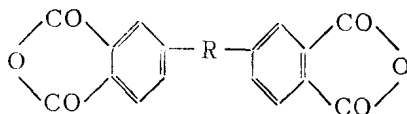
脂族聚酰亚胺的软化点取决于二胺的结构。采用熔融法以各种脂族二胺所得聚均苯四甲酰亚胺（由均苯四酸二酐生成的聚酰亚胺）的相应特性示于表 1。

表 1 脂族聚均苯四甲酰亚胺的性能〔99〕

二胺	175°C时氧化稳定性 (小时)	玻璃化温度 (°C)
九甲撑二胺	20~25	110
4, 4'-二甲基七甲撑二胺	20~30	135
3-甲基七甲撑二胺	8~10	135

使用有大量甲撑基的二胺，如 2, 11-二氨基十二烷，会导致生成熔点低于 300°C 的聚均苯四甲酰亚胺，由 4, 4'-二甲基七甲撑二胺生成的聚均苯四甲酰亚胺的熔点为 320°C。由九甲撑二胺制得的聚合物 $\eta_{i.o.g} = 0.5$ (0.5% 间甲酚溶液)，熔点为 325°C〔67〕。并且可以用熔融态的聚合物制成纤维。

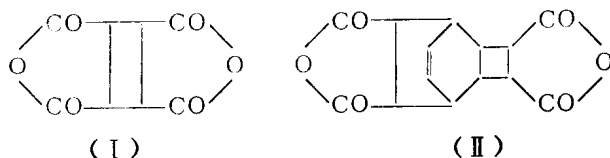
还可用如下通式的其他二酐得到能够熔融而不分解的聚酰亚胺〔99〕：



式中 R = 醚；甲撑，和含有短链的二胺，比如六甲撑二胺和四甲撑二胺。

熔融缩聚法已经用于从脂环族四羧酸二酐，如下式环丁烷四羧二酐 (I) 和三环〔4, 2, 2, 0^{2,5}〕癸-9-烯-3, 4, 7, 8-四

羧二酐 (I) 制备聚酰亚胺[106]:



用甲醇处理这些二酐可转化为相应的四羧酸的半脂类，经与二胺反应，依次生成盐类。所用的二胺有：六甲撑二胺、八甲撑二胺、九甲撑二胺、十甲撑二胺、十二甲撑二胺和 4,4'-甲撑二苯胺。盐类的缩聚反应，在二苯醚溶液中和熔融状态下都可以进行。同均苯四酸二酐和其他芳族二酐的情况相反，酯环族二酐里的羧基不在环的平面上。而且，在这种情况下的环有较大的可动性，因而能在不同的大分子的羧基之间形成酰亚胺键，导致形成交联。在这种交联的情况下，在三环癸烯四羧二酐 (II) 与二胺的缩聚反应中，在溶液中反应比熔融态下反应可获得较好的结果。用九甲撑二胺和十甲撑二胺制得的聚合物其熔点分别为 230°C 和 250°C，在 N,N'-二甲替甲酰胺中和在三甲酚中比浓粘度分别为 0.45 和 1.4，这种聚酰亚胺可制成薄膜。从上述环丁烷四羧二酐 (I) 与二胺的反应仅能得到低分子量的聚酰亚胺。

赫门氏等曾研究过加热均苯四酸和脂族二胺（六甲撑二胺和九甲撑二胺）的盐来制备聚均苯四甲酰亚胺中形成交联反应的问题[70]。发现在阻止挥发物逸出的条件下，加热盐的时候，便得到可溶于间甲酚的聚九甲撑均苯四酸酰亚胺。否则，均苯四酸二酐就与反应产物一同从反应混合物中除去。由于生成过量的游离的末端胺基而出现交联，并且失掉它在间甲酚里的溶解性，如使用六甲撑二胺，无论那种情

况，反应产物都是不溶的。

二、制备芳族聚酰胺的两步方法

1959年杜邦公司专利首次报导合成聚酰胺的两步缩聚方法，其后文献〔10, 42, 66, 101及其他〕也作了报导。此法近来得到广泛应用，能用各种四羧酸二酐和芳族二胺制备聚酰胺，其基本反应式将在本章中说明。

1. 聚酰胺的合成和研究

合成聚酰胺的第一步是制备聚酰胺酸，一般按如下顺序进行：将芳族二胺溶解于适当的溶剂里，一边搅拌，一边少量地向该溶液加入等克分子量（或稍过量1~5%）的干燥四羧酸二酐。加入二酐后溶液的粘度逐渐增加，当反应混合物里的物料比率接近等克分子值时，溶液的粘度急剧地增高，反应是在 $-20\sim+70^{\circ}\text{C}$ 下进行的，温度超过 70°C 时，引起聚酰胺酸的分子量降低。大多数情况下，产生高分子量聚酰胺酸的适宜温度是 $15\sim20^{\circ}\text{C}$ ，反应是在极性溶剂中进行的，它与物料牢固缔合，与四羧酸二酐生成活泼的络合物。反应所用的最好的溶剂是N,N-二甲基乙酰胺，N,N-二甲替甲酰胺，二甲基亚砷，以及N-甲基-2-吡咯烷酮。这些溶剂即可以单独使用，也可与苯、苜腈，二恶烷、二甲苯、甲苯、环己烷等溶剂混合使用。

关于聚酰胺酸的形成机理和各种因素对制备聚酰胺这一阶段进程的影响，已经作了极详尽的研究。

图1示出当以均苯四羧二酐与4,4'-甲撑二苯胺在不同溶剂中反应制备聚酰胺酸时反应溶液粘度的变化〔42〕。由图可以看出，在二甲基亚砷中，溶剂具有最高的极性，所生成的聚酰胺酸分子量比在N,N-二甲替甲酰胺或者N,N-

二甲基乙酰胺中生成物的分子量高。在任何情况下，当物料的等克分子比率稍过量时，可观察到最大的粘度。二酐过量过量会引起聚酰胺酸的分子量显著降低。

文献〔42〕研究物料的加料顺序对聚酰胺酸分子量的影响。它表明当将少量干燥的四羧二酐加入二胺溶液中时，可得到最高的分子量。改变物料的加料顺序，如将二胺缓慢加入二酐溶液中或直接混合等克分子量的物料，不可能生成粘度足够高的溶液，这可能与二酐类过量而使聚合物降解有关。

文献〔66〕报导了以均苯四酸二酐与4, 4'-甲撑二苯胺的反应产物为例，

起始物料的比率对聚酰胺酸形成和延长贮存期时溶液粘度的影响。物料的比率在1和1.04之间，实验结果示于图2和表2。由图和表中可以看出，二酐和二胺的最佳比率必须是1.015~1.020。对等克分比率的物料或二酐过量较大，溶液的粘度会降低。

由文献〔12〕可以看出，聚酰胺酸的比粘度也取决于溶剂中物料的粘度。对最佳浓度（20重量百分比）来说，所得聚合物的粘度为最大值。

文献〔66〕指出，用均苯四酸二酐和4, 4'-二氨基二苯醚

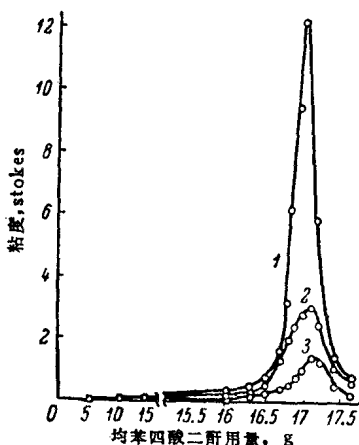


图1 聚酰胺酸溶液的粘度和反应中均苯四酸二酐用量之间的关系

1—在三甲基亚砜中 2—在三甲基乙酰胺中 3—在三甲基乙酰胺中

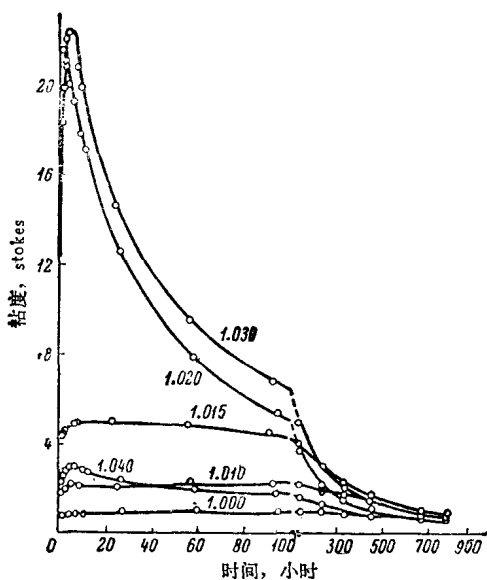


图2 均苯四酸二酐与4,4'-甲撑二苯胺的克分子比率对12%聚酰胺酸溶液,于35°C下,随时间变化的影响[66]

表2 物料比率对以均苯四酸二酐和4,4'-甲撑二苯胺制备的聚合物溶液粘度的影响[66]

二酐/二胺 克分子比率	最大粘度 (斯托法)	达最大粘度 所需时间(分)	粘度(斯托法) 在35°C下, 经2140小时后
1.000	0.946	60	0.227
1.010	2.195	58	0.369
1.015	4.95	12	0.372
1.020	21.91	0.3	0.357
1.030	22.39	4.2	0.309
1.040	2.892	4.2	0.316

制得的聚酰胺酸粘度受所含水份的影响。实验是在每个聚合物单元中含有0.02% (0.04克分子) 水的N, N-二甲基乙酰胺10%溶液中进行的。图3示出分别在几乎全是无水体系与采用未干燥的溶剂(含0.12%水)和加入4.4%水的溶剂中, 粘度随时间而变化的对比结果。无水体系的粘度下降比含有一定量水的体系要少得多, 但是, 在研究水对3, 3', 4, 4'-二苯甲酮四羧酸二酐与芳族二胺缩聚的影响时[14]发现, 在N, N-二甲基乙酰胺中含有少量(约1%)的水, 并在温度为20°C, 物料浓度为25%的条件下进行反应时, 相反地会促进聚酰胺特性粘度的增长。文献[14]提出, 达到20°C, 水起一种聚合催化作用, 而在较高温度下, 它会引起聚酰胺酸的水解, 其水解速率随温度的增高而加快。

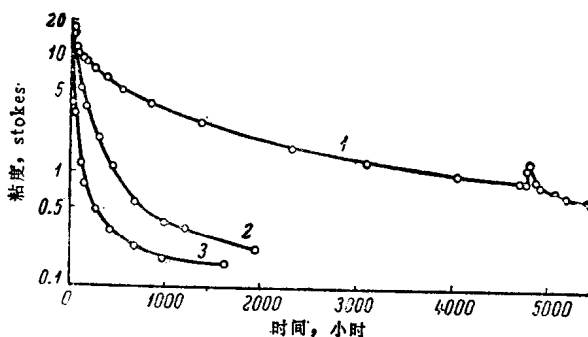


图3 以均苯四酸二酐和4, 4'-二氨基二苯醚制备的10%聚酰胺酸溶液, 在35°C下, 水对粘度经时变化的影响[66]

1—无水 2—0.12%水 3—4.4%水

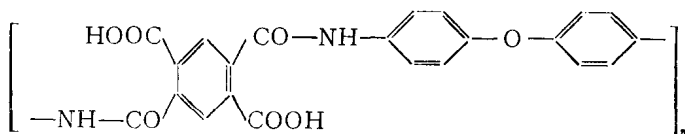
聚酰胺酸溶液可在0°C下长时期贮存, 而且粘度无显著变化, 溶液的稳定性在很大程度上取决于它们的粘度。稀溶液的粘度比浓溶液的粘度降低得更显著。

大多数聚酰胺酸呈透明状, 色淡, 溶液干燥后成为弹性

膜。必须注意，将聚酰胺酸薄膜再制成溶液，则其粘度一般比初始聚酰胺酸要低。

根据不同结构，聚酰胺酸于 $100\sim 160^{\circ}\text{C}$ 左右开始软化。但是，准确地测定这种聚合物软化点是困难的。因为随着加热，脱水生成相应的聚酰亚胺〔4〕，而聚酰胺酸总是含有大量的结合的溶剂。

绝大部分有关聚酰胺酸分子量的报导是零星片断的，而且往往限于指示特性粘度，或者是用通用的、而不是始终可用的公式来计算分子量。直至最近才有由均苯四酸二酐和 4, 4'-二氨基二苯醚制备的聚酰胺酸分子特性详细研究结果的情报〔112〕，其单元结构是：



文中考查过，由不同的二酐和二胺在不同纯度的溶剂（N, N-二甲基乙酰胺）中，以多相缩聚和均相缩聚方法制备的十三种聚酰胺酸试样。

范围广泛的研究方法（粘度测定法，渗透压法，光散射和沉降法）和采用现代理论概念处理数据，能得到分子量及其分布的情况以及有关聚酰胺酸大分子的大小、柔性以及分子内在反应的报导。对提纯的 N, N-二甲基乙酰胺（含有溴化锂）溶液中有关聚酰胺酸特性粘度〔 η 〕和聚酰胺酸重均分子量的沉降常数 S_0 的关系式的系数是：

$$[\eta] = 2.38 \times 10^{-4} \times M_w^{0.78},$$

$$S_0 = 3.72 \times 10^{-2} \times M_w^{0.36}$$

当将固体二酐加入二胺溶液中时，建议上述方程式主要

用于均相缩聚。表 3 示出在各种情况下合成的聚酰胺酸分子
量特性方面所取得的一些数据[112]。

表 3 用均苯四酸二酐和 4, 4'-二氨基二苯醚制备的
聚酰胺酸分子特性分析数据[112]

A. 缩聚条件和提纯条件

试样序号	缩 聚	提 纯		
		二 胺	二 酐	溶 剂
2	多相	真空干燥	真空干燥	不提纯
11	多相	真空干燥	真空干燥	不提纯
13	多相	真空干燥	二次再结晶	不提纯
9	多相	真空干燥	二次再结晶	DM*
7	多相	真空干燥	升 华	蒸馏
6	均相	真空干燥	二次结晶	DM
12	均相	真空干燥	二次结晶	DM

注：在多相缩聚中，加二酐。

在均相缩聚中，加二酐或二胺均可。

* DM = 由P₂O₅蒸馏，然后在分子筛上贮存。

B. 分子特性

试样序号	$[\eta]$	S_0	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	M_w/M_n
2	1.20	1.79	1.84	5.72	3.11
11	2.76	2.73	4.98	19.2	3.86
13	4.00	3.22	4.54	26.6	4.80
9	2.40	3.05	5.49	13.1	2.39
7	1.94	2.11	2.49	6.82	2.74
6	1.85	2.32	3.73	9.52	2.55
12	2.76	2.79	3.96	14.3	3.61

从表 3 可以看出，分子量的数值和分子量的分布性质在
很大程度上取决于所进行的缩聚反应的方法以及单体的纯
度。最高数均分子量($M_n = 55000$)和最低分子量分布($M_w/$