

# $A_2 + B'B_2$ 型超支化聚酰亚胺的合成及性能

陈营,张秋禹,任杰,孙九立

(西北工业大学理学院应用化学系,陕西西安710129)

**摘要:**使用均苯四甲酸酐(PMDA)作为 $A_2$ 型单体,2,4,6-三氨基嘧啶(TAP)作为 $B'B_2$ 型单体,通过控制反应中二酐和三胺的滴加顺序及物质的量的比合成了一系列具有不同端基终端的超支化聚酰亚胺(HBPIs)。然后采用红外光谱(FT-IR)、核磁共振( $^1H$ -NMR)、凝胶渗透色谱(GPC)、热失重分析(TGA)、差示扫描量热仪(DSC)等对合成的超支化聚酰亚胺进行测试和表征。因为TAP中2-位氨基与4-,6-位氨基具有不同的反应活性,避免了聚合过程中凝胶的形成。结果表明:当二酐和三胺的物质的量的比从1:1增大到2:1时,其支化度增大,相对分子质量增大,而玻璃化转变温度和10%热失重温度相应降低。

**关键词:**超支化聚酰亚胺;凝胶;合成;性能

中图分类号:TQ225.262

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)11-0052-04

## Synthesis and characterization of hyperbranched polyimides from $A_2 + B'B_2$ monomers

CHEN Ying, ZHANG Qiu-yu, REN Jie, SUN Jiu-li

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

**Abstract:** A series of hyperbranched polyimides with different terminal groups are successfully prepared by changing monomer addition orders and molar ratios using pyromellitic anhydride(PMDA) as  $A_2$  monomers and 2,4,6-triaminopyrimidine(TAP) as  $B'B_2$  monomers. The obtained HBPIs' structures and performance are characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), proton nuclear magnetic resonance ( $^1H$ -NMR), gel permeation chromatography (GPC), thermal gravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), and so on. No gelation happens in the polymerizations probably because of different reactivities of the amino groups at the 2- and 4-/6-positions in TAP. The results show that the degrees of branching (DB) of the polymers and molecular weights increase when the molar ratios of PMDA:TAP increases from 1:1 to 2:1, but glass transition temperature and 10% weight loss decrease.

**Key words:** hyperbranched polyimides; gelation; synthesis; characterization

1952年,Flory首次提出了超支化聚合物的概念<sup>[1]</sup>,1990年,Kim等<sup>[2]</sup>用溴苯基硼酸作为单体制备出了首例高度支化的聚合物。由于该类聚合物具有新奇的结构、独特的性能和潜在的应用前景,因而备受科学界和工业界的普遍关注。而超支化聚酰亚胺(HBPIs)因综合了超支化聚合物和聚酰亚胺两者的优点而具有一系列独特的理化性能,如溶解性好,无链缠结,难以或者不结晶,低溶液和熔融黏度,极佳的耐热、耐溶剂和高介电性能。

超支化聚酰亚胺可以由 $AB_x$ 型单体或者 $A_2 + B_3$ 型单体合成<sup>[3-18]</sup>。然而,这2种方法均不可大批量合成超支化聚酰亚胺,因为 $AB_x$ 型单体难以合成, $A_2 + B_3$ 型单体合成聚酰亚胺需严格控制反应条件来避免凝胶化,如低单体浓度,严格控制滴加速度,严格控制单体物质的量的比。根据Flory的理论<sup>[1,19]</sup>,发生凝胶化作用的理想 $A_2 + B_3$ 型单体聚合

需满足3个条件:①在任何反应阶段,A官能团和B官能团的反应活性始终不变;②聚合反应只发生在A和B官能团之间,无其他副反应;③无分子内环化反应和链终止反应发生。只要其中一个条件不满足,凝胶化作用就可以避免。所以,人们的注意力开始转向用 $A_2 + B'B_2$ 型单体制备HBPIs。

笔者用均苯四甲酸酐(PMDA)和2,4,6-三氨基嘧啶(TAP)缩聚合成超支化聚酰亚胺。其中,TAP作为 $B'B_2$ 型单体,因氨基的反应活性不同,避免了聚合过程中凝胶的形成。同时,对所得的超支化聚酰亚胺的结构和性质进行了详细的表征。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

TAP,购自上海嘉辰化工有限公司,使用前用水重结晶提纯;均苯四甲酸酐(PMDA),购自国药集团

收稿日期:2011-07-15

作者简介:陈营(1986-),女,博士生;张秋禹(1965-),女,博士生导师,主要从事聚酰亚胺的研究,通讯联系人,029-88431675, qy Zhang@

163.com。

化学试剂有限公司,使用前升华提纯;N-甲基吡咯烷酮(NMP),购自国药集团化学试剂有限公司,使用前经 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 干燥后蒸馏提纯。其他药品均购自天津市富宇精细化工有限公司,直接使用。

## 1.2 超支化聚酰亚胺的合成

### 1.2.1 PI-1 和 PI-2 的合成

N<sub>2</sub> 氛围中,室温下加入相应量的 TAP 和 NMP,搅拌 30 min,然后加入相应量的 PMDA,见表 1。反应 48 h 后,将体系升温到 170℃,加入甲苯,利用甲苯和水的共沸以除去产生的水,反应 6 h 后升温到 180℃,除去体系中的甲苯。冷却至室温时,所得溶液在乙醇中沉析并洗涤 3 次,过滤获得粉末状产物,30℃ 真空干燥 48 h 得到 PI-1 和 PI-2 粉末。

### 1.2.2 PI-3 的合成

在 N<sub>2</sub> 氛围中,室温下加入相应量的 PMDA 和 NMP,搅拌 30 min,然后加入相应量的 TAP,见表 1。反应 48 h,酰亚胺化过程和干燥过程与 1.2.1 相同。

表 1 超支化聚酰亚胺 PI-1、PI-2、PI-3 合成过程中 TAP、PMDA、NMP 添加量

试样	m(TAP)/g	m(PMDA)/g	m(NMP)/g
PI-1	2.5	4.36	40
PI-2	2.5	6.54	53
PI-3	2.5	8.72	66

## 1.3 测试与表征

超支化聚酰亚胺 FT-IR 分析由美国 Perkin-

(上接第 51 页)

吸附亲和力大于金属离子,促进了对 Cu(II)的脱除。

## 3 结论

MnO<sub>2</sub> 是以无组织的非晶体状态附着于 MWNTs,对 Cu(II)吸附的最优负载量是 30%。研究发现当吸附温度提高时,有益于吸附的进行,整个吸附过程分成 3 个吸附阶段,吸附空位率、铜离子浓度共同决定不同阶段的吸附速率。pH 对吸附有很大的影响,是由配位吸附、水解吸附、沉淀机理在不同 pH 时所产生的作用。MnO<sub>2</sub>/MWNTs 对铜离子的吸附可达 46.948 mg/g,去除率接近 95.31%。MnO<sub>2</sub>/MWNTs 是一种优良的吸附材料,在实际的生产中有潜在的应用。

## 参考文献

[1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature,1991,354(6348):56-58.

Elmer 公司 Spectrum One 型傅里叶红外光谱仪测定,KBr 压片法;<sup>1</sup>H-NMR 分析由美国 Varian 公司的 INVOA-600 型核磁共振仪测得,TMS 为内标,DMSO-d<sub>6</sub> 为溶剂;TG 分析采用美国 Perkin-Elmer 公司的 DETLASERIES TGA7 型热重分析仪测得,升温速度为 10℃/min,流动介质为 N<sub>2</sub>;示差扫描量热分析(DSC)采用美国 TA 公司 Q100 热分析仪测定,N<sub>2</sub> 流速为 20 mL/min,升温速度为 20 K/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 超支化聚酰亚胺的合成

采用 TAP 作为 B'B<sub>2</sub> 型单体,TAP 在聚合反应中可能出现的结构如图 1 所示<sup>[20]</sup>。由图 1 可以看出,聚合过程中 TAP 以 3 种形式存在,分别是端基(T)、线性(L)和树枝状(D)单元。因为 2-位上的氨基与 4-,6-位上氨基的反应活性不同,避免了聚合过程中凝胶的形成。对 TAP 和 PMDA 采用了 3 种不同的物质的量的比——1:1、2:3 和 1:2 缩聚合成了超支化聚酰亚胺。通过控制反应中二酐和三胺的滴加顺序及物质的量的比可以得到氨基终端、酞基终端或同时具有氨基终端和酞基终端的超支化聚酰亚胺。反应过程中有 2 种加入方式,如图 2 所示。当 B'B<sub>2</sub>(b) 单体以 n(b)/n(a) = 1:2 加入到 A<sub>2</sub>(a) 溶液时,可得到 A 基终端的 HBPIs;当 A<sub>2</sub> 单体以 n(a)/n(b) = 1:1 加入到 B'B<sub>2</sub> 溶液时,得到 B 基终端的 HBPIs<sup>[10-11]</sup>。反应过程中不需要采用滴加的

[2] Kuo C Y. Water purification of removal aqueous copper(II) by as-grown and modified multiwalled carbon nanotubes[J]. Desalination, 2009,249:781-785.

[3] Li Y H, Wang S G, Cao A Y, et al. Adsorption of fluoride from water by amorphous alumina supported on carbon physics letters[J]. Chem Phys Lett,2001,350:412-416.

[4] Peng X J, Luan Z H, Di Z C, et al. Carbon nanotubes-iron oxides magnetic composites as adsorbent for removal of Pd(II) and Cu(II) from water[J]. Carbon,2005,43:855-894.

[5] Sahoo R N, Das S C, Reddy B R, et al. Adsorption of copper on manganese nodule residue obtained from NH<sub>3</sub>-SO<sub>2</sub> leaching[J]. Hydrometallurgy,2001,62:185-192.

[6] Fan H J, Anderson P R. Copper and cadmium removal by Mn oxide-coated granular activated carbon[J]. Sep Purif Technol,2005,45:61-67.

[7] Han R P, Zou W H, Li H K, et al. Copper(II) and lead(II) removal from aqueous solution in fixed-bed columns by manganese oxide coated zeolite[J]. J Hazard Mater,2006,137(2):934-942.

[8] Ma S B, Ahn K Y. Synthesis and characterization of manganese dioxide spontaneously coated on carbon nanotubes[J]. Carbon,2007,45(2):375-382. ■

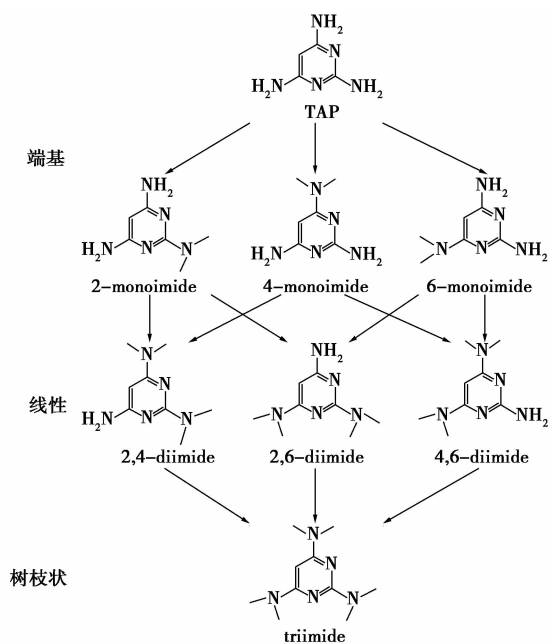


图 1 超支化聚酰亚胺中 TAP 可能存在的形式

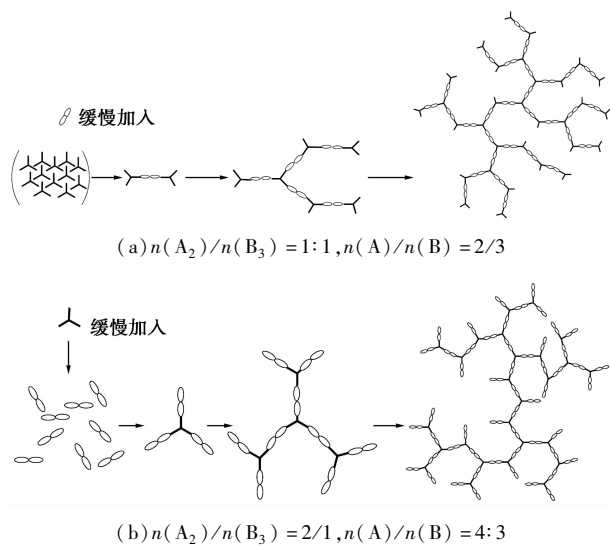


图 2 单体不同加入方式下 A<sub>2</sub> 及 B<sub>3</sub> 单体聚合

加入方式。纯净的 TAP 或 PMDA 不溶于 NMP 中，但生成的聚酰胺酸是能溶于 NMP 中，故最后可以得到透明的均一性溶液。用醋酸或三乙胺进行化学酰亚胺化会导致残余氨基基团的损失，所以，在聚酰胺酸溶液中加入一定量的甲苯，利用甲苯和水的共沸带出酰亚胺化过程中生成的水，完成酰亚胺化。在所有的聚合过程中，没有沉淀或凝胶出现。

产物的红外特征吸收如图 3 所示。在  $1660\text{ cm}^{-1}$  处未出现聚酰胺酸的特征峰，而在  $1730\text{ cm}^{-1}$  处出现酰亚胺基团的特征峰，这说明反应已完全酰亚胺化。 $1623\text{ cm}^{-1}$  和  $1554\text{ cm}^{-1}$  处始终存在  $\text{-NH}_2$  特征峰，这说明所有产品都包含氨基。PI-3

应该只含酰基终止的基团，但是氨基终止的基团始终存在，这可能是由于空间位阻阻止了所有氨基的酰亚胺化。

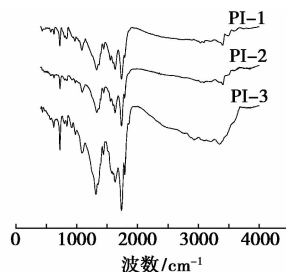


图 3 PI-1、PI-2、PI-3 红外光谱图

制得的超支化聚酰亚胺的相对分子质量通过 GPC 来表征，结果列于表 2 中。随 TAP 相对加入量的减少，产物的相对分子质量在增大。这可能是由于 TAP 中氨基的反应活性要低于酰基的反应活性所致。

表 2 制备的超支化聚酰亚胺性能

试样	$n(\text{TAP}):n(\text{PMDA})$	DB/%	$M_n$	$T_g/^\circ\text{C}$	10% 质量损失温度/ $^\circ\text{C}$
PI-1	1:1	25	5900	222	420
PI-2	2:3	54	8900	210	383
PI-3	1:2	71	12200	190	188

通过使用 B'B<sub>2</sub> 型单体而不是 B<sub>3</sub> 型单体，在 3 种方式上可以使聚合过程得到改善。首先，对 A<sub>2</sub> + B<sub>3</sub> 型聚合，单体质量分数大约为 5%；而 A<sub>2</sub> + B'B<sub>2</sub> 型聚合，单体质量分数可达到 17%，较高的单体质量分数可以减少酸酐在溶剂残留的水中溶解。其次，TAP 和 PMDA 只需简单的在溶剂中混合，而不需要采用滴加的加入方式及严格控制滴加速度，以防止高浓度的地方产生凝胶效应。最后，TAP 和 PMDA 的物质的量的比可以在 1:1 ~ 1:2 随意变化，而不需要严格控制物质的量的比为 1:1 或 1:2，以防任意一点过量引起物质的量的比低于 1:1 或高于 1:2 而导致凝胶。所有这些均有利于实现超支化聚酰亚胺的大规模生产。

## 2.2 性能分析

所制得的超支化聚酰亚胺可溶于 NMP、DMSO 中，其性能如表 2 所示。玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 随支化度的升高而降低，这主要是体系中自由体积增大，分子链活动性增大所致。另外，不同的终端基团也会引起  $T_g$  的变化，氨基终端的超支化聚酰亚胺中氢键较多，有助于提高  $T_g$ 。产物的热失重结果如图 4

所示,从图4中可以看出,氨基终端的HBPIs的热失重温度要高于相应的酰基终端的HBPIs。氨基残留越多,热失重温度越高。

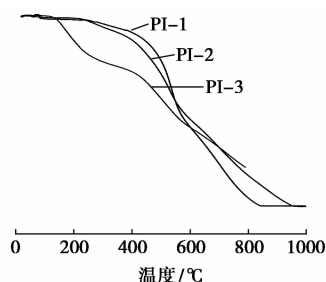


图4 氮气气氛下超支化聚酰亚胺热重分析曲线

### 3 结论

采用  $A_2 + B'B_2$  型单体方法合成了一系列具有不同终端基团的超支化聚酰亚胺。TAP 作为  $B'B_2$  型单体,因为 2-位氨基与 4-,6-位氨基具有不同的反应活性,避免了聚合过程中凝胶的形成;反应过程中不需要采用滴加的加入方式,这些均有利于实现超支化聚酰亚胺的大规模生产。所制得的聚合物具有良好的溶解性及良好的热稳定性。当原料二酐和三胺的物质的量的比从 1:1 增大到 2:1 时,产物的支化度从 25% 增大到 71%,终端基团从氨基终端渐变为酰基终端,玻璃化转变温度和热失重温度也相应降低。

### 参考文献

- [1] Flory P J. Molecular size distribution in three dimensional Polymers: IV. Branched polymers containing A-R-Bf-I type units[J]. J Am Chem Soc, 1952, 74: 2718 - 2723.
- [2] Kim Y H, Wester O W. Water-soluble hyperbranched polyphenylene: A unimolecular micelle[J]. J Am Chem Soc, 1990, 112: 4592 - 4593.
- [3] Thompson D S, Markoski L J, Moore J S. Rapid synthesis of hyperbranched aromatic polyetherimides[J]. Macromolecules, 1999, 32: 4764 - 4768.
- [4] Markoski L J, Moore J S. Effect of linear sequence length on the properties of branched aromatic etherimide copolymers[J]. Macromolecules, 2001, 34: 2695 - 2701.
- [5] Kricheldorf H R, Bolender O, Wollheim T. New polymer synthesis 99. hyperbranched poly(ester-imide)s derived from 4,5-dichlorophthalic acid[J]. High Perform Polym, 1998, 10: 217 - 229.
- [6] Li X R, Li Y S. Synthesis and characterization of hyperbranched aromatic poly(ester-imide)s[J]. Polymer, 2003, 44: 3855 - 3863.
- [7] Yamanaka K, Jikei M, Kakimoto M. Synthesis of hyperbranched aromatic polyimides via polyamic acid methyl ester precursor[J]. Macromolecules, 2000, 33: 1111 - 1114.
- [8] Yamanaka K, Jikei M, Kakimoto M. Preparation and properties of hyperbranched aromatic polyimides via polyamic acid methyl ester precursors[J]. Macromolecules, 2000, 33: 6937 - 6944.
- [9] Yamanaka K, Jikei M, Kakimoto M. Preparation of hyperbranched aromatic polyimide without linear units by end-capping reaction[J]. Macromolecules, 2001, 34: 3910 - 3915.
- [10] Fang J H, Kita H, Okamoto K. Hyperbranched polyimides for gas separation applications; 1. synthesis and characterization[J]. Macromolecules, 2000, 33: 4639 - 4646.
- [11] Fang J H, Kita H, Okamoto K. Gas permeation properties of hyperbranched polyimide membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2001, 182: 245 - 256.
- [12] Chen H, Yin J. Synthesis and characterization of hyperbranched polyimides with good organosolubility and thermal properties based on a new triamine and conventional dianhydrides[J]. Journal of Polymer Science: Part A. Polymer Chemistry, 2002, 40: 3804 - 3814.
- [13] Chen H, Yin J. Preparation of fully imidized hyperbranched photosensitive polyimide with excellent organosolubility and thermal property based on 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride ( $A_2$ ) and 1,3,5-tris(4-aminophenoxy) benzene ( $B_3$ ) [J]. Polymer Bulletin, 2003, 49: 313 - 320.
- [14] Chen H, Yin J. Preparation of auto-photosensitive hyperbranched copolyimide by the condensation of 4,4'-(hexafluoroisopropylidene) diphthalic anhydride and 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride with 1,3,5-tris(4-aminophenoxy) benzene through a stage addition reaction method[J]. Polymer Bulletin, 2003, 50: 303 - 310.
- [15] Chen H, Yin J. Synthesis and characterization of negative-type photosensitive hyperbranched polyimides with excellent organosolubility from an  $A_2 + B_3$  monomer system[J]. Journal of Polymer Science Part A. Polymer Chemistry, 2004, 42: 1735 - 1744.
- [16] Chen H, Yin J. Synthesis of autophotosensitive hyperbranched polyimides based on 3,3',4,4'-benzophenonetetracarboxylic dianhydride and 1,3,5-tris(4-aminophenoxy) benzene via end capping of the terminal anhydride groups by ortho-alkyl aniline[J]. Journal of Polymer Science Part A. Polymer Chemistry, 2003, 41: 2026 - 2035.
- [17] Ekinci E, Emre F B, Köytepe S, Seçkin T. Preparation, characterization and  $H_2O_2$  selectivity of hyperbranched polyimides containing triazine[J]. Journal of Polymer Research, 2005, 12: 205 - 210.
- [18] Hao J J, Jikei M, Kakimoto M. Preparation of hyperbranched aromatic polyimides via  $A_2 + B_3$  approach[J]. Macromolecules, 2002, 35: 5372 - 5381.
- [19] Flory P J. Principles of polymer chemistry[M]. New York: Cornell University Press, 1953.
- [20] Liu Y, Chung T S. Facile synthesis of hyperbranched polyimides from  $A_2 + BB'_2$  monomers[J]. Journal of Polymer Science Part A. Polymer Chemistry, 2002, 40: 4563 - 4569. ■