

通过含羟基聚酰亚胺热重排制备聚苯撑苯并二噁唑

曾科 武迪蒙 杨刚*

高分子科学与工程学院, 高分子材料工程国家重点实验室, 四川大学

成都 610065

关键词: 聚苯撑苯并二噁唑 聚酰亚胺 热重排

聚苯撑苯并二噁唑是一类含有刚性杂环的聚合物。它具有非常高的热稳定性和机械性能, 因此近来, 各国学者都对它作了广泛的研究。1981年由 Wolfe^[1]等人首次合成出了可用于纺丝的聚苯撑苯并二噁唑, 之后由 E.Won Choe^[2] 等人将其纺丝成纤, 至此开辟了对 PBO 纤维一个新的研究领域。但是, PBO 纤维的这些优异性能也给它的纺丝造成了极大的困难。在 1999 年由 Lon J.Mathias 等人发现了含羟基聚酰亚胺在高温下热重排成 PBO 的研究^[3], 图 1 所示。利用这个发现, 完全有可能找到一条不同于传统的 PBO 纺丝工艺的制备路线, 也即使通过含羟基的聚酰亚胺纤维在高温下重排来获得 PBO 纤维。同时, 由于在高温热重排时会放出大量小分子, 这也给制备一种新型的 PBO 发泡膜提供了一条路径。通过大分子构象的改变, 含羟基的聚酰亚胺能选择性的吸附金属离子, 因此, 转位前的聚酰亚胺还可以用于废水处理。

实验部分

1. 单体合成

4,6 - 二氨基间苯二酚盐酸盐 乙酰基保护的间苯二酚与浓硝酸/浓硫酸混酸反应获得 4,6 - 二硝基间苯二酚, 再经过氯化亚锡的还原即得 4,6 - 二氨基间苯二酚, 一经加入浓盐酸就沉淀出所需得单体。

2,5 - 二氨基对苯二酚盐酸盐 直接用对苯二酚在丙酮中以 45% 的稀硝酸硝化。然后在稀盐酸中用氯化亚锡还原即得 2,5 - 二氨基对苯二酚。

2,2 - 二(3 - 氨基 - 4 - 羟基苯基)丙烷 双酚 A 在丙酮中用 65% 硝酸硝化。还原工艺也是用氯化亚锡在稀盐酸中进行, 最后将 PH 调至 3, 即沉淀出 2,2 - 二(3 - 氨基 - 4 - 羟基苯基)丙烷。

1,3 - 二 (3,4 - 二酸酐苯氧基) 苯 合成路线见图 2

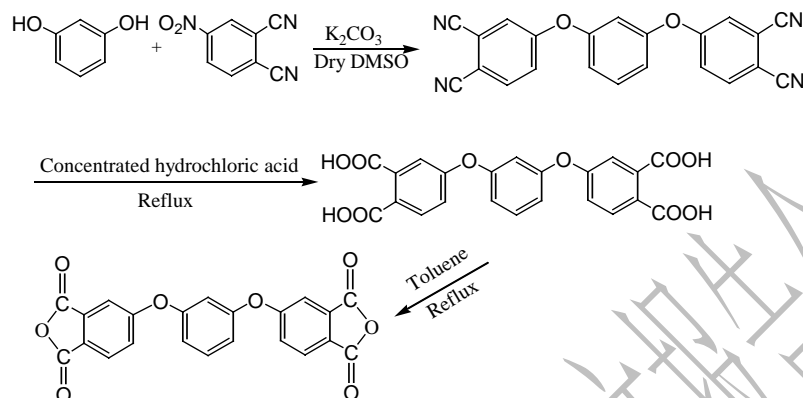


Figure 2. Synthesis of 1,3-bis(3,4-dianhydridephenoxy)benzene

聚合物的合成

热重排的前驱体—含羟基的聚酰亚胺的合成包括两步：首先是酰胺酸的生成，再就是闭环成酰亚胺。

聚合物的纺丝

聚酰亚胺的纺丝通常有一步法和两步法，在本研究中用的是一步法：把含羟基的聚酰亚胺溶解在不同的溶剂中直接纺丝，获得初纤维。在随后的高温热处理过程中，实现前驱体的热重排制备得到 PBO 纤维。

参考文献

1. Wolfe, J.F, Arnold, F.E, Macromolecules 1981, 14:909
2. Choe, E.W, Kim, S.N, Macromolecules 1981,14:920
3. Mathias, L.G, Tullos, G.L Macromolecules 1999,32:3598

conversion of Hydroxy-containing polyimide to PBO

Ke Zeng, Dimeng Wu, *Gang Yang

Department of Polymer Material Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610065, People's Republic of China

Keywords: PBO, Polyimide, Rearrangement

ABSTRACT : A novel method was used to generate PBO fiber through thermal conversion of Hydroxy-containing polyimide to PBO. In our present work, three kind of bisaminophenols - 4,6-diaminoresorcinol dihydrochloride, 2,5-diaminohydroquinol dihydrochloride and 2,2-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl) propane (APA) was synthesized as the necessary monomer of synthesis of hydroxy - containing imides. And 1,3-bis(3,4-dianhydridephenoxy)benzene was also synthesized as another necessary monomer due to its flexibility to improve the processability of hydroxy-containing polyimide. Conventional two-step method was used to prepared the precursor- (hydroxy-containing polyimide) and was processed into fibers using one-step method, subsequently in the process of heat treatment with thermal rearrangement of precursor to PBO fiber completing at the same time. It also give a route to the synthesis of PBO foaming membrane, due to the considerable molecules released in the process of thermal rearrangement. Hydroxy-containing polyimide can also be used for disposal of wastewater due to its selective absorption of metallic ion through changing the conformation.