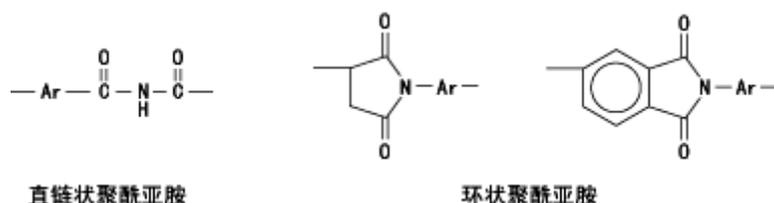


第一编 基础编
第 1 章 聚酰亚胺合成法

1. 前言

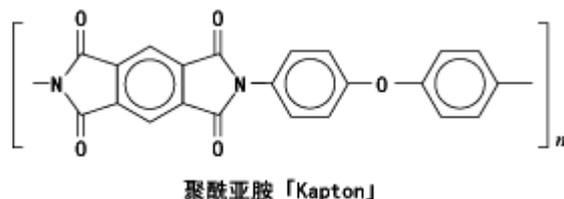
正象主链含酰胺结构的聚合物被称为聚酰胺那样，**主链含亚胺结构的聚合物统称为聚酰亚胺**。¹⁾ 其中亚胺骨架在主链结构上的聚合物，也就是直链型聚酰亚胺不仅合成困难也无实用性。相反具有环状结构的聚酰亚胺，特别是**五员环状聚酰亚胺**已知的品种很多，实用性很强。因此，**一般所说的聚酰亚胺都是指后面这种环状聚酰亚胺**。环状聚酰亚胺与聚苯并咪唑等同是含氮的杂环聚合物的一种。



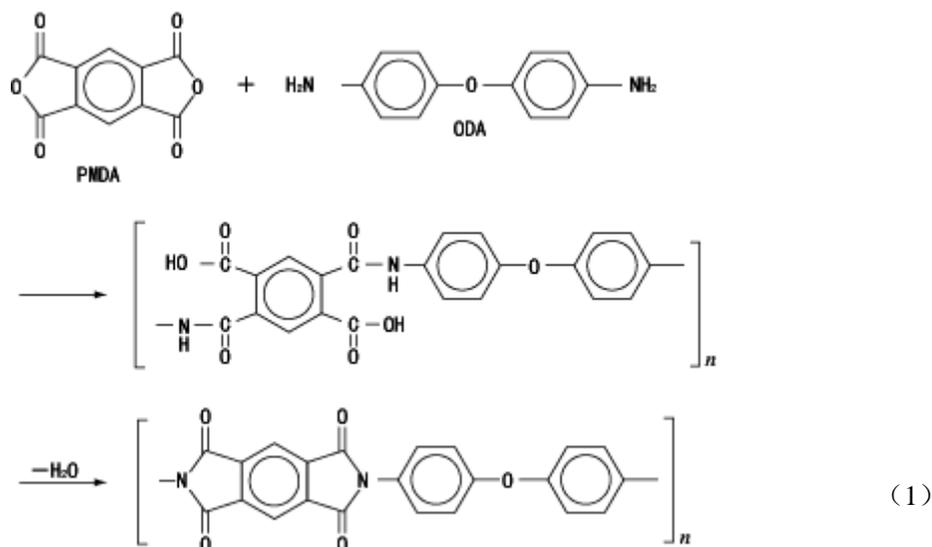
图示 1

聚酰亚胺进一步还可分为由**芳香族四羧酸**和二胺为原料通过缩聚反应得到的缩聚型聚酰亚胺和双马酰亚胺经加聚反应（或缩加聚）得到的加聚型聚酰亚胺。其中前面的缩聚型聚酰亚胺是大家最熟悉也是应用最广的，**一般所称的聚酰亚胺都是指这种缩聚型聚酰亚胺**。本书也是以这种缩聚型聚酰亚胺为主。而后者为加聚型聚酰亚胺实际属耐热性热固型树脂的热固型聚酰亚胺（参考应用编第 2 章）。

具有代表性的聚酰亚胺就是由美国杜邦公司 1960 年开发成功，1965 年商品化的二苯醚型聚酰亚胺。也就是大家所熟悉的称为[Kapton]聚酰亚胺，经过 40 多年后至今仍然在高耐热性塑料中保持领先地位的一种优异的材料。关于这种聚酰亚胺开发的经过 Sroog(Dupont 公司) 有过详细的介绍。²⁾



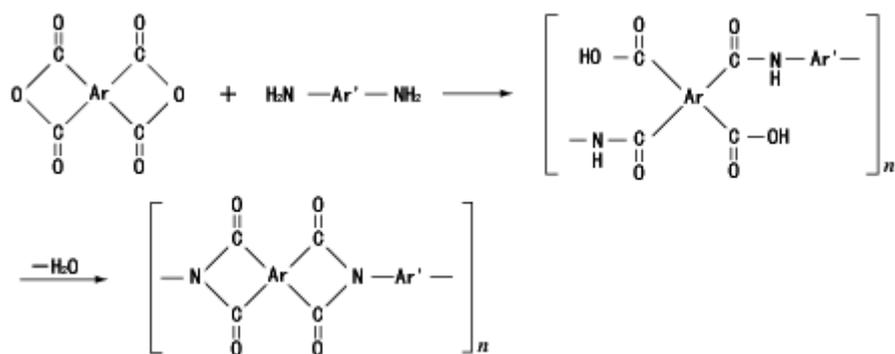
图示 2



这种聚酰亚胺由于具有刚直的主链且不溶于有机溶剂，而且还不熔融，所以是用特殊的两步合成法合成制造的。即是用均苯四甲酸酐 PMDA 和二苯醚二胺 ODA 为原料，合成

可溶性聚酰胺酸，在这个聚酰胺酸阶段进行成型加工后，通过加热（当然发生化学反应）脱水环化（亚胺化）得到 Kapton 薄膜等一系列聚酰亚胺制品（反应式 1）。^{3, 4)}

从这种聚酰亚胺开始，一系列芳香族聚酰亚胺作为高耐热性塑料虽然在广泛产业界起到了重要的作用，但由于大多数芳香族聚酰亚胺都是不溶不熔的，所以都通过（1）式所示的两步法来合成和制备。由芳香族四甲酸酐和芳香族二胺为原料通过两步法合成聚酰亚胺的



一般反应式如（2）式所示。

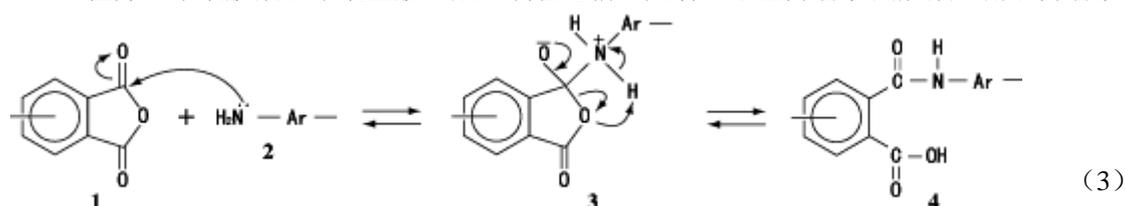
(2)

这种通过聚酰胺酸的两步合成法是从 60 年代开始采用的一种古典且具代表性的合成方法。这种方法虽然存在聚酰亚胺的前驱体聚酰胺酸在溶液状态的贮存稳定性不好等问题，但其重要性至今仍保持不变。在本章中作为聚酰亚胺合成方法，首先叙述这种通过聚酰胺酸的两步合成，之后再对不经过聚酰胺酸这种复杂过程的合成方法进行介绍。也就是把一步法合成聚酰亚胺和经过聚酰胺酸衍生物的合成方法作叙述。作为参考列出了聚酰亚胺合成的有关文献。^{5) ~16)}

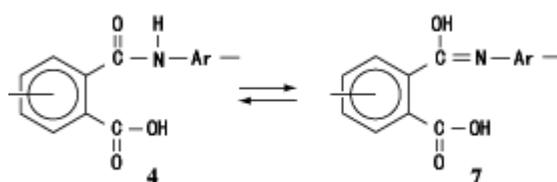
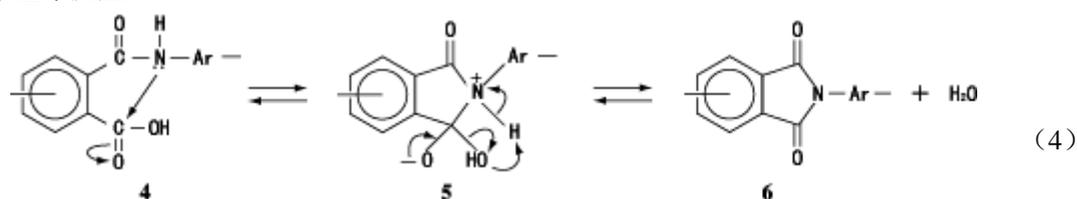
2. 经由聚酰胺酸的两步合成法

2.1 聚酰亚胺的形成过程

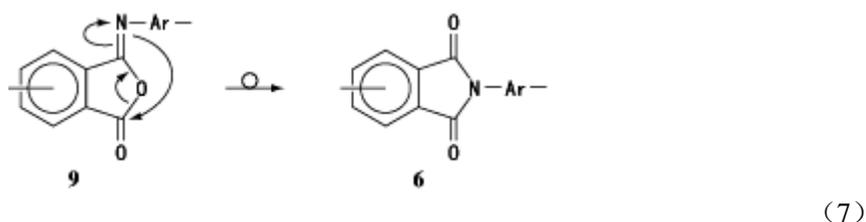
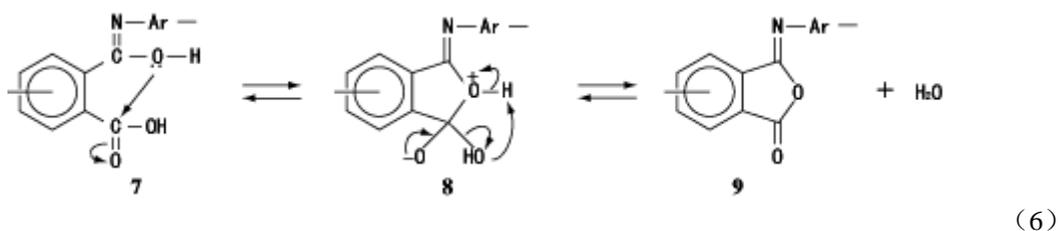
在介绍聚酰胺酸和聚酰亚胺合成、制备之前，先看一下由芳香族四羧酸二酐和芳香族



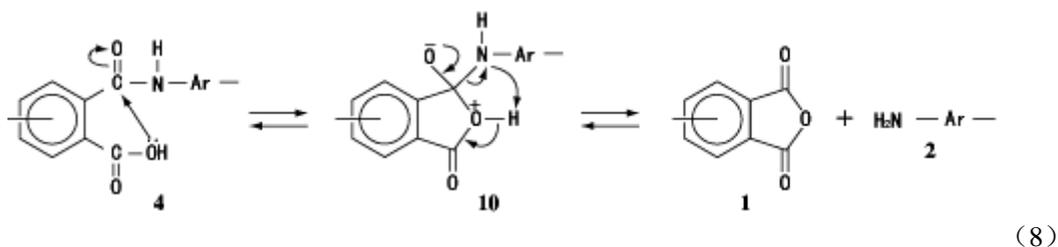
二胺通过两步法合成聚酰亚胺的过程。聚酰亚胺的形成过程可分成由（3）式到（7）式的五个基本反应。



(5)



其中，(3)式的由环状酸酐和胺的开环反应形成酰胺酸和(4)式的由酰胺酸脱水形成环状酰亚胺是主反应。(5)式到(7)式是经过环状酰亚胺互变异构化的环状异构酰亚胺(环状酰亚胺的异构体)的形成和由它的异构化形成环状酰亚胺的过程。另外(3)式的酰胺酸的形成反应是一个平衡反应，为便于参考把这个逆反应也考虑在内，则如(8)式所示：



现在把(3)式的形成酰胺酸的反应再详述一下。酸酐在羧酸衍生物中反应活性是仅次于酰氯的^{17), 18)}，环状酸酐1和二胺2在适当的溶剂中，在室温下会很快发生放热反应，得到开环的酰胺酸4(3式)。这个反应是属于二胺与环状酸酐的开环加成反应，从反应机理来讲是二胺2的氮与酸酐的羧基碳之间的亲核加成，形成环状四面体的中间体3(不稳定)，接着是从四面体中间体进行羧酸分子内异构形成酰胺酸结构的开环加成物4，即由亲核加成-异构两步形成的亲核酰基置换反应。^{18, 19)}

接着通过(4)式，酰胺酸结构的开环加成物4(环状酰亚胺的前驱体)的酰胺基的氮对分子内的羧酸的羰基碳进行亲核进攻形成环状四面体中间体5，接着从5经脱水反应形成环状酰亚胺6。这个脱水环化(环状亚胺化)反应也是由亲核加成-异构两步机理的亲核酰基置换反应^{18, 19)}。

下面的(5)式，是酰胺酸的羧-醇互变异构。酰胺酸在一般情况取热力学稳定的酮型4，但有时也会取醇型7(不稳定)，如(5)式所示。

这里由(5)式的互变异构酰胺酸的醇形7的羟基的氧，对分子内的羧酸的羰基碳进行亲核攻击后，按(6)式形成环状四面体中间体8(不稳定)，接着由8脱水后形成环状异构酰亚胺9。

一般情况下酰亚胺是热力学稳定的生成物，与其相比相当于它的异构体的异构酰亚胺则是动力学的生成物，在热力学上是不稳定的结构。因此，异构酰亚胺通过加热很容易发生异构化(chapman型分子内旋转)形成热力学稳定的酰亚胺。实际上环状异构酰亚胺9(不稳定结构)也会因加热按7式很容易异构化为环状酰亚胺6。

前面形成酰胺酸结构的开环加成体4的(3)式反应是个平衡反应，为更准确把逆反应也考虑进去，则如(8)式所示。**这个(8)式中酰胺酸4的羧基在分子内是具有亲核-亲电子催化作用的双官能团催化剂的功能²⁰⁾**，会由它使环状酸酐1与二胺2生成更容易。

这个反应过程与前面同样，酰胺酸 4 的酰胺羰基与分子内的羧酸羟基的氧通过亲核加成（经过环状四面体 10），此后形成环状酸酐和二胺 2 的脱离。也就是说，(3) 式正反应四面体中间体 3 与逆反应 (8) 式的四面体 10 实质上是同一种物质。

从上面可看到，与环状酸酐及其衍生物的相关反应，**全都是环状酸酐的羰基碳是反应点**，因此通过**这个羰基碳的亲核取代反应，都是由亲核加成-脱离两步构成的亲核酰基取代反应**^{18), 19)}。这个反应过程是以后叙述的所有环状酸酐衍生物的相关反应有共同之处。

2.2 聚酰胺酸的形成

一般的聚酰亚胺如前面的 (2) 式所示，由芳香族四酸二酐和芳香族二胺通过两步合成法很容易合成制备。首先第一步把芳香族二胺溶解在二甲基乙酰胺 DMAc 或者 N-甲基吡咯烷酮 NMP 这种极性酰胺类溶剂中。然后再把芳香族四酸二酐以固体状态（粉末）加入，在室温下进行搅拌，固体四酸二酐溶解的同时，与二胺发生放热的开环加成反应，可以看到聚合溶液粘度急速增加，并在较短的时间内形成高分子量的聚酰胺酸。而第二步由聚酰胺酸脱水环化（环化亚胺化）反应生成聚酰亚胺，只要加热聚酰胺酸就很容易完成^{4, 21, 22)}。因此，只要手头有了芳香族四酸二酐和芳香族二胺，不论谁在任何时候，就能简便地合成聚酰胺酸或聚酰亚胺，这是两步合成法的最大特点。

不过 (2) 式的开环加成反应是个平衡反应 ((3) 式)。例如 (1) 式的均苯四甲酸二酐 PMDA 与二苯醚二胺 ODA 反应的情况，在 40°C 的 DMAc 溶液这种极性酰胺类溶剂中，其**平衡常数 K 为 10⁵L/mol 以上**，非常大，在 (3) 式所示的反应体系中与反应物（左侧）相比之下，很大程度上偏向生成物（右侧），**这使平衡聚合度 P 达到 300 以上 (P 大约等于 K 的平方根)**，分子量大约在 10 万左右，表明很容易形成高分子量的聚酰胺酸²³⁾。

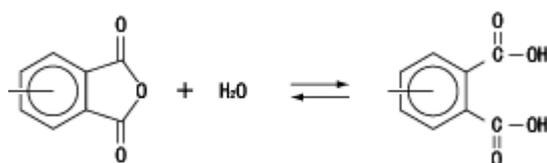
聚酰胺酸生成的难易取决于芳香族四酸二酐和芳香族二胺的反应活性。这两类成分的反应活性从反应论角度可从 (3) 式进行预测。**芳香族四酸二酐的反应活性(亲电子性)，从 (3) 式看酸酐 1 的羧基碳的电子密度愈低活性愈高。即芳香环上带有吸电子取代基芳香族四酸二酐反应活性就高，具有给电子取代基的反应活性就低。具体是均苯四甲酸酐 > 砒二酐酸酐 > 酮二酐酸酐 > 六氟异丙叉二酐酸酐 > 联苯四羧酸二酐 > 二苯醚二酐酸酐，按顺序反应性降低。**（这些化学式参照实用材料篇第一章。）

另一方面芳香族二胺的反应活性（亲核性）是 (3) 式的胺 2 的**氮电子密度愈高反应活性愈高。即芳香环上带给电子的取代基胺反应活性高，相反有吸电子取代基则反应活性低**。比较具有连结基 X 的芳香族二胺 H₂N-(P-C₆H₄)-X-(P-C₆H₄)-NH₂ 的反应活性时，**是按 X 为 -O- > -CH₂- > - > -(C=O)- > -SO₂- 的顺序反应活性降低。不过在实际合成聚酰胺酸的时候，与芳香族四酸二酐相比是芳香族二胺的种类不同对酰胺酸生成的难易影响更大。**

关于聚酰胺酸的合成方法，向芳香族二胺溶液中直接加入芳香族四酸二酐固体（粉末）进行开环加成反应的做法，不仅实验采用，生产现场也广泛采用。实际上，对这个反应混合物溶液进行搅拌时，固体芳香族四酸二酐并不是一下全溶，而是**在固体酸酐表面溶解的同时就与接触它的芳香族二胺之间进行反应**，这一现象可以观察到。既可看到在固体四酸二酐的附近，溶解下来的芳香族四酸二酐与芳香族二胺呈**当场浓缩状态**，呈现红黄色（形成电荷转移络合物）并随反应的进行，这种颜色变淡，同时反应体系溶液粘度增大^{4, 21)}。这是所有四酸二酐溶解消耗了，**从反应体系整体看两反应成份在化学当量上达到平衡反应已经完成以前的情况**，也就是两种反应物当场立即反应生成部分高分子量的聚酰胺酸。**不过严格来讲溶液粘度与重均分子量 M_w 相对应，而对数均分子量 M_n 并不敏感**，因此，当场是聚酰胺酸的重均分子量急激增大²⁴⁾。当然就局部而论，两种反应物的化学当量失调的地方也存在，这时就会生成低分子量（重均分子量小）的聚酰胺酸，这样一来生成了分子量分布

宽的聚酰胺酸 ($M_w/M_n > 2$)，这个反应体系不是均一的溶液反应，与开环加成反应速度相比，反而是固体芳香族四酸二酐的溶解速度要慢。它具有固体溶解扩散速度起决定作用的固-液界面非均一反应的特征²⁵⁾。这样一来刚反应生成的聚酰胺酸溶液的粘度会随时间的延长而下降，这一点很早大家都承认^{21)、22)、26)}，关于这一现象（聚酰胺酸的不稳定性）将在下面的2.3项讨论。

生成高分子量的聚酰胺酸的关键是反应所用的芳香族四酸二酐和芳香族二胺必须保证高纯度，聚合溶剂也要高纯度，同时不仅反应容器就是装两种反应物和溶剂的容器都要完全干燥（无水状态）且无氧氛围（芳香族二胺很易氧化）。芳香族四酸二酐和芳香族二胺的精制（高纯化）与其用重结晶方法，不如用升华方法更有效。关于聚合溶剂，例如 DMAc 或 NMP 这类极性酰胺溶剂可用加入 P_2O_5 后真空蒸馏来得到无水溶剂，同时也可除去溶剂中存在的胺等不纯物。之所以要非常重视反应体系中的水分，是因为反应体中具有高反应性的芳香族四酸二酐会与水发生分解反应生成如（9）式所示的邻苯二甲酸，由于它的反应活性低，在室温附近不能与芳香族二胺反应，将使部分芳香族四酸二酐失去反应活性，从而丧失了形成高分子量聚酰胺酸的必要条件，即不能保持芳香族四酸二酐和芳香族二胺 1: 1 的化学当量。



(9)

这里再考虑一下芳香族四酸二酐和芳香族二胺加料的顺序和形成的聚酰胺酸的分子量的关系。为了得到高分子量的聚酰胺酸，很早就采用向芳香族二胺溶液中直接加入固体（粉末）芳香族四酸二酐进行反应^{4)、21)、22)}。这种情况下如果假定反应体系中存在微量水分时，芳香族四酸二酐就不只会和二胺反应也有与水反应的可能性，但由于二胺的亲核反应活性远大于水，则它将优先与二胺反应仍能得到高分子量的聚酰胺酸。如果相反，向芳香族四酸二酐溶液中加入芳香族二胺时，在没加入二胺进行反应之前，四酸二酐在溶于溶剂的过程中，就会因为聚合溶剂和反应体系中存在的少量水而使部分酞酐按（9）式进行水解反应而失去活性的机会很大，从而丧失反应的等当量性，很难得到高分子量的聚酰胺酸。

在前面提到的理想的反应条件下，也就是用高纯度的芳香族四酸二酐 PMDA 和芳香族二胺 ODA 加入高纯度酰胺类溶剂（NMP，用真空蒸馏精制后马上用）中，在确保体系中无微量水和氧的条件下反应，则芳香族四酸二酐和芳香族二胺的浓度和它们的加料顺序，即不论是向二胺溶液中加入四酸二酐，还是相反向四酸二酐溶液中加入二胺，对生成的聚酰胺酸的分子量并无影响，这一点最近已被实验所证实²⁵⁾。不过一般的实验室或生产现场，要使反应器内或反应体系中严格除水很难，因此作为聚酰胺酸的合成方法向芳香族二胺溶液中加入芳香族四酸二酐固体（粉末状）直接加入（或者把粉末状芳香族四酸二酐分散在酰胺类以外的溶剂中）进行反应的方法，也是现在被采用的主要方法。

这里希望大家记得，聚酰胺酸的分子量对最终得到的聚酰亚胺薄膜的拉伸特性（拉伸强度、断裂伸长、拉伸模量）有很大影响。也就是说从聚酰胺酸溶液得到的聚酰亚胺薄膜的拉伸特性（特别是断裂伸长），对聚酰胺酸的重均分子量有很大依赖性，希望其重均分子量在 20000 以上，而与数均分子量没有太大关系²⁷⁾。这样如果要得到具有尽量高的拉伸特性的聚酰亚胺薄膜，最好使用重均分子量大的，换句话说讲最好使用刚合成的重均分子量大的聚酰胺酸溶液来制备聚酰亚胺膜，这是实验室所推荐的方法。

最后对合成聚酰胺酸使用的溶剂作些介绍。用芳香族四酸二酐和芳香族二胺进行开环加成反应，一般使用的是 DMAc 或 NMP 这类极性酰胺溶剂，很容易得到高分子量的聚酰胺

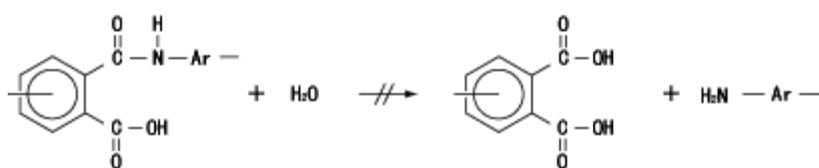
酸。不过要得到高分子量的聚酰胺酸，也不一定局限于这类非质子性极性溶剂，只要是对开环加成反应得到的聚酰胺酸可溶的溶剂都可做聚合溶剂使用。极性酰胺类溶剂以外，可用于合成聚酰胺酸的溶剂举例来讲已知的有极性小的四氢呋喃^{22), 28)~30)}，二甲醇二甲醚²⁹⁾，**还有混合溶剂THF/甲醇^{31), 32)}等。**

2.3 聚酰胺酸的稳定性

聚酰亚胺的前驱体聚酰胺酸，如(2)式所示很容易通过芳香族四酸二酐与芳香族二胺进行开环加成反应生成。这样得到的聚酰胺酸溶液（在酰胺类溶剂中）室温下保存，很早就知道它会出现随时间的延长溶液粘度下降现象^{21), 22), 26)}。对这种现象的解释是反应体系内存在的微量水分会使已经生成的聚酰胺酸发生水解，而使聚酰胺酸的分子量下降。虽然这一解释至今仍然正确，但之后的研究表明，**聚酰胺酸即使在无水条件下也会发生分子量下降，显然这一点更为重要。**

这里首先考虑一下聚酰胺酸溶液中的水分问题。根据最近的研究已经确定由于溶剂中的水分，聚酰胺酸的重均分子量、数均分子量都会下降³³⁾。再详细一点讲，**对6种聚酰胺酸在含水的DMAc溶液中的水解进行测定的结果，作为聚酰胺酸分子量下降的指标，不是溶液粘度或重均分子量而是数均分子量更重要**，另外这些聚酰胺酸都是在30℃，10天内分子链中就有一处会因水解而断链（数均分子量下降为一半）³³⁾。再进一步把聚酰胺酸溶液进行长时间贮存时，会因部分聚酰胺酸按(4)式脱水环化（亚胺化），这时副产物水也不能忽视。也就是说，虽然这种亚胺化在50℃以下进行得不快，不过还是缓慢发生，将聚酰胺酸溶液在25℃~35℃下保存6~8个月，聚酰胺酸会有10~20%发生亚胺化^{22), 26)}。根据以上事实，为确保聚酰胺酸溶液保持稳定性，就不仅要使反应体系中的水分和聚酰胺酸溶液中的水分尽量少外，还必须尽量在低温下保存。

这里看一下聚酰胺酸水解的过程。先从结论说起，聚酰胺酸不是象(10)式表示的那样由于水的存在直接发生水解，而是通过(8)式聚酰胺酸生成环状酸酐，接着再由环状酸酐按(9)式发生水解反应²⁰⁾。也就是说聚酰胺酸的生成反应((3)式)是个平衡反应，在溶液中由其逆反应((8)式)将分子链切断在聚酰胺酸链的末端生成环状酸酐，接着(9)式这个环状酸酐因水解反应在聚酰胺酸链的末端形成邻苯二甲酸。**这个芳香族邻苯二甲酸，在室温附近的温度下实际与芳香族二胺不反应**，这样一旦下降的聚酰胺酸溶液的粘度还有重均分子量和数均分子量就得不到恢复。这种聚酰胺酸水解的过程很早就成为定论。



(10)

接着再考虑一下聚酰胺酸溶液中的水分即使为零，反应完了后随着时间的延长，分子量也会快速下降的问题。这个问题是最近才搞清楚^{24), 33)~35)}。前面多少接触到一些，这里再强调一下重点。芳香族四酸二酐与芳香族二胺的开环加成反应如(3)和(8)式所示是平衡反应（可逆反应）。**无水条件下按(3)式生成的聚酰胺酸溶液保存起来时，随着时间的延长，聚酰胺酸分子链中会反复频繁进行(8)式所示的分子链断裂反应（逆反应）和按(3)式进行分子链再结合反应（正反应）实现再平衡化，聚酰胺酸分子量分布趋向一定值（ M_w/M_n 接近2），也就是说聚酰胺酸的数均分子量 M_n 随着时间的延长趋向固定不变（也会有极小的降低），而相对应的聚酰胺酸的重均分子量 M_w 开始时急速下降，达到了所保存温度的平衡分子量后几乎保持不变^{24), 33)~35)}。**

通过(8)式的分子链断裂反应和(3)式的分子链再结合反应使聚酰胺酸实现再平衡化的结果，在酰胺类极性溶剂中，芳香族四酸二酐与芳香族二胺的开环加成反应((3)式)

是放热反应，考虑到其平衡常数非常大的事实，是很令人震惊的。这个平衡常数虽然随芳香族四酸二酐和芳香族二胺的种类和反应温度不同而各异，以(1)式为例，在PMDA和ODA进行反应的情况，平衡常数在 10^5L/mol 以上²³⁾。不过这是事实，如前面2.1项所示，这可能是(8)式的分子链断裂反应因酰胺酸分子内羧酸基的催化作用变得非常容易反应(羧酸基具有对分子内亲核-亲电子催化起双官能催化剂功能)²⁰⁾。这样一来，在前头讨论的聚酰胺酸因水分作用在溶液保存中受水解反应而使分子量下降的现象，也可以通过(8)式分子链断裂反应和(3)式分子链再结合反应引起的聚酰胺酸再平衡化过程中，受到(9)式水解反应的影响来说明。

不过由于(3)式的开环加成反应是放热反应，则反应温度提高平衡常数变小，这意味着生成的聚酰胺酸的分子量下降。在合成某种聚酰胺酸时，在无水条件下反应平衡温度从 -20°C 到 40°C 取不同的几点做合成实验，结果表明聚酰胺酸的重均分子量由63500连续下降到其 $1/2$ 以下³⁶⁾。

如上所述，聚酰胺酸的生成反应是平衡反应，而且聚酰胺酸很容易再平衡化的事实，可以用两种聚酰胺酸溶液的混合事实来确认。例如用高分子量(平均聚合度为150)聚酰胺酸与低分子量(平均聚合度10)聚酰胺酸(化学结构相同的聚酰胺酸，两者的 M_w/M_n 比均几乎等于2)在NMP溶液下混合，在重量浓度为10%的混合溶液中，室温下聚酰胺酸发生再平衡化约两周后达到平衡态，变成与溶液混合比例相应的分子量， M_w/M_n 比也几乎为2³⁷⁾。另外将两种化学结构不同的聚酰胺酸溶液混合后室温下不断搅拌，形成由这两种成分构成的嵌断共聚物，进一步延长最终形成了无规共聚物³⁸⁾。如上所述，由于聚酰胺酸很容易发生再平衡化反应，在用两种聚酰胺酸制备共混薄膜后对其物性进行评价时，必须确认是否发生了这种聚酰胺酸的再平衡化，这是做聚酰胺酸共混薄膜时一定要注意的。

关于聚酰胺酸稳定性的另一个问题是，把这种溶液长期保存时，有时会出现溶液发生凝胶化。这个现象与(4)式所示的聚酰胺酸的亚胺化会在室温左右的比较低温情况下缓慢进行(下面的2.4节将详述)有关²²⁾。也就是聚酰胺酸部分发生亚胺化后，分子链硬化而失去在溶剂中的溶解性，引起聚酰胺酸溶液的凝胶化。此外，还可认为由聚酰胺酸物理性集合形成有序结构也会使聚酰胺酸溶液形成凝胶³⁹⁾。

将上面论述总结一下，在保存聚酰胺酸溶液时为使(1)式(3)的聚酰胺酸生成反应和对聚酰胺酸溶液保存条件有利(即使平衡常数变大)，为了防止(2)式(8)式的聚酰胺酸生成反应的逆反应发生；为防止(3)式(4)式的聚酰胺酸生成水的副反应发生；为了抑制(4)式(9)的聚酰胺酸末端的环状酸酐水解；就有必要使这些反应的温度和聚酰胺酸的保存温度尽可能降低。具体讲，已知聚酰胺酸在溶液温度低于 8°C 时，即使时间延长其重均分子量和数均分子量几乎不下降²⁴⁾，所以建议在这个温度以下，最好在冷柜(5°C 以下)中保存聚酰胺酸溶液。

如上所述，还没有可以完全消除聚酰胺酸溶液不稳定性方法，不过要是把聚酰胺酸的邻位羧基用化学法封锁起来变成其它聚合物则另当别论。也就是把聚酰胺酸转变成聚酰胺酸酯或硅酯等聚酰胺酸衍生物。采用这种方法就可使(8)式的相当于聚酰胺酸生成反应的逆反应从本质上去掉。关于这个问题在后4节中详述。

2.4 聚酰胺酸的加热亚胺化

用两步法合成、制备聚酰亚胺，是把上述第一步得到的聚酰胺酸，第二步进行脱水环化(亚胺化)来实现((2)式)。具体讲就是把聚酰胺酸从溶液状态涂膜成形后，用下述两种方法，即用加热法或是用化学法实行亚胺化。第一种加热法就是把聚酰胺酸单纯加热到 250°C ~ 300°C 转化成聚酰亚胺的方法。其次化学亚胺化法是用环化脱水试剂进行处理，反应之后再加热除去试剂的同时完成亚胺化的方法。前者的直接加热亚胺化法是既简便又很实用的方法，在工业上或实验室中一般都广为采用。不过后者的化学亚胺化法虽然是一种需要费

用的方法，但为得到均匀的薄膜在工业上部分被采用。

这里只涉及加热亚胺化法。各种聚酰胺酸的加热亚胺化，一般采用在 100℃加热 1 小时，200℃加热 1 小时，300℃加热 1 小时的分段加热法来实现的⁴⁰⁾。这里的问题是这样得到的聚酰亚胺的亚胺化程度是否达到 100%。如果亚胺化不完全，就会在使用时遇到加热发生亚胺化，这时副反应生成的水会使包括聚酰亚胺在内的制品产生新的问题。例如对用 PMDA 和 ODA 体系的聚酰胺酸在 NMP 溶液中制成的薄膜的亚胺化进行考察的结果，85℃ 10 分钟，150℃ 30 分钟，200℃ 30 分钟，300℃ 30 分钟分段加热的情况下，亚胺化率达到 95% 以上⁴¹⁾。这个结果初看好象不可思议，可是在聚酰胺酸加热亚胺化之际，由于对亚胺化有促进效果和可塑化效果的酰胺类溶剂的蒸发，能使这个体系从橡胶态转变成玻璃态这个事实密切相关。

将聚酰胺酸的 DMAc 溶液流延后室温，真空下干燥得到的薄膜还残存相当多的 DMAc (大约是重量分数 28%)。另外将 PMDA-ODA 体系的聚酰胺酸的 NMP 溶液在 90℃干燥 1 小时后，将聚酰胺酸加热到 350℃的结果是，在 150℃以下主要是溶剂蒸发，150~250℃范围是残存溶剂蒸发和发生亚胺化的副反应放出水(当然从室温到 150℃亚胺化也会缓慢发生)，到 250℃以上残留溶剂的蒸发几乎停止，亚胺化也几乎完成。这个过程也已搞清。在这个聚酰胺酸亚胺化的初期和中期阶段不是纯属固相体系，还残存有溶剂，亚胺化是在一种橡胶态下进行。这样残留的 DMAc 或 NMP 这类酰胺类溶剂会使亚胺化易于进行。原因是酰胺类溶剂与聚酰胺酸溶剂化，使酰胺酸部位向便于亚胺化的结构取向，同时酰胺类溶剂又能起聚酰胺酸和刚生成的亚胺的增塑剂作用形成橡胶态，使玻璃化转变 T_g 下降，促进分子链的运动增强。进一步在聚酰胺酸亚胺化的后期与残留溶剂最后蒸发的同时，增塑作用也消失变成了玻璃态，使得到的聚酰亚胺的 T_g 上升。不过这种 T_g 的上升并不意味着亚胺化的完成。因为聚酰胺酸和聚酰亚胺两者本质上都是 T_g 高的聚合物，有增塑剂效果的溶剂的失去使生成过程中的聚酰亚胺(含聚酰胺酸结构)的分子运动性被冻结而使 T_g 升高也是可能的。这样一来，不论在什么加热条件下进行聚酰胺酸的亚胺化，为了完成聚酰亚胺的亚胺化，都要在最后把正在形成的聚酰亚胺加热到这种聚酰亚胺固有的 T_g 温度以上进行加热处理，这一点一定要铭记。例如象 PMDA-ODA 体系这种高 T_g 的聚酰亚胺 ($T_g=410^\circ\text{C}$) 就更要在较高的加热温度 (400℃以上)，使其完全亚胺化，否则得不到它本来的特性。

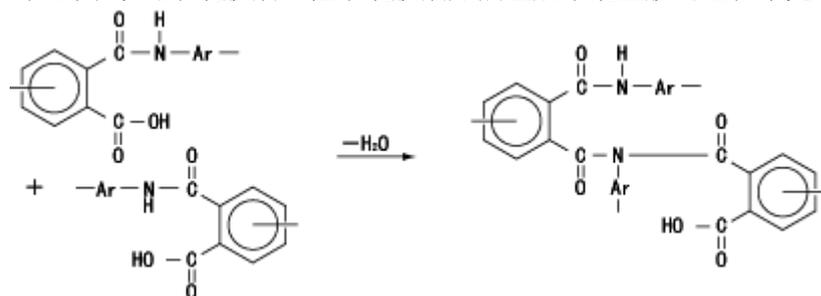
作为聚酰胺酸亚胺化的另一个相关问题是，亚胺化过程中聚酰胺酸分子量变大的问题。早已知道在把聚酰胺酸薄膜加热进行亚胺化时，在中间加热阶段 (150℃~200℃) 薄膜较脆弱，到高温时 (300℃) 又恢复到有柔韧性的薄膜^{22), 40)}。这个问题与前面 2.3 项讨论的聚酰亚胺的稳定性完全相同，用 (3) 式和 (8) 式再加上 (4) 式很容易说明。

如前所述，芳香族四酸二酐与芳香族二胺的开环加成反应形成聚酰胺酸的反应是放热反应 ((3) 式)，随着聚酰胺酸的加热平衡常数变小，(3) 式的平衡向左移 (即从生成物向反应物移的逆反应 (8) 式)。由于这种聚酰胺酸的逆反应使分子链断裂，即发生分子量下降，并出现酸酐基团和胺基的增加。具体例子看一下六氟异丙叉二酐酸酐-含氟芳香族二胺体系的聚酰胺酸薄膜 (由 DMAc 溶液流延后 40℃干燥 3 天之后) 在 50~325℃加热下，聚酰胺酸的重均分子量 M_w (20 万) 从 50℃开始下降到 125~225℃的中间加热阶段达到最低 (大约为原来的 1/3)，到这个温度以上开始缓慢上升，到 325℃时生成的聚酰亚胺的 M_w 恢复到 10 万多一点。另外在这期间聚酰胺酸和聚酰亚胺的数均分子量也显示类似的过程⁴³⁾。根据红外线吸收谱分析^{44)~46)} 聚酰胺酸随着加热的进行，(4) 式的聚酰胺酸脱水环化形成聚酰亚胺环的同时，还可观察到由 (8) 式的聚酰胺酸的分子链的断裂反应发生，也就是承认有聚酰胺酸的解聚反应同时发生。这使在 175~225℃酸酐成分增加(与分子量下降对应)，超过 250℃以上酸酐急速减少，相继发生 (3) 式的酸酐和胺基形成聚酰胺酸的反应和 (4) 式的聚酰胺酸向聚酰亚胺的生成反应，到 300℃以上则检测不到酸酐基团的存在。

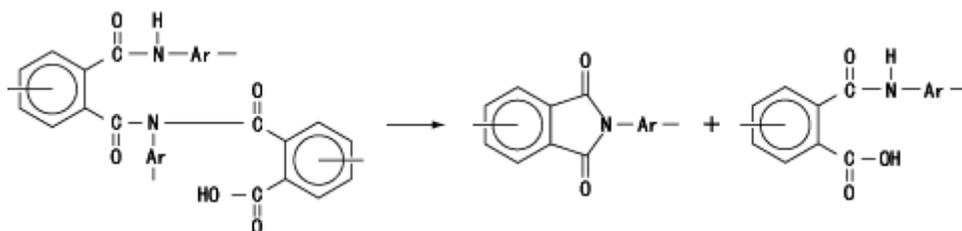
总结以上的论述，在由芳香族四酸二酐与芳香族二胺两步法合成聚酰亚胺过程中，首先进行(3)式的聚酰胺酸生成的正反应，接着第二步的加热前期过程是(4)式的由聚酰胺酸生成聚酰亚胺的反应(正反应)和(8)式的聚酰胺酸断链反应(分子量降低的逆反应)同时发生，再进一步加热到后期(3)式的聚酰亚胺分子链再结合的反应(恢复分子量的正反应)和(4)式的由聚酰胺酸生成聚酰亚胺反应相继发生。由于经过这种过程，虽然得不到由低分子量聚酰胺酸形成的低分子量聚酰亚胺膜，只要原来的聚酰胺酸的分子量足够高，即使加热过程中会伴随分子量的变化，但通过设计好最终高温加热处理的条件，就可以得到高分子量亚胺化 100% 的高性能的聚酰亚胺薄膜^{22, 33)}。

这里谈一下聚酰亚胺酸加热过程中发生的副反应。一个是环化异构亚胺生成的可能。环化异构亚胺的生成，是由(5)式的聚酰胺酸互变异构体生成的烯醇型异构体 7，再由(6)式这个烯醇型异构体 7 脱水环化反应得来。这个环化异构亚胺不稳定，把它进一步加热很容易按(7)式发生异构化(Chapman 型转移)生成稳定的聚酰亚胺 6。对把聚酰胺酸进行加热处理(到 350℃)得到的聚酰亚胺进行考察，实际上观察不出有异构亚胺结构存在⁴⁷⁾。但不能由此就因为聚酰胺酸加热生成聚酰亚胺过程中，不存在(5)式的历程(环状异构亚胺的生成和由它异构化生成的环亚胺)。这是因为在聚酰胺酸加热进行亚胺化时假定生成异构亚胺 9，因为它是过程中的不稳定生成物，在进一步的加热过程中发生异构化转化成热力学稳定的环状亚胺是完全可能的，如后面的 2.5 项所述。在聚酰胺酸进行化学法亚胺化时有环状异构化亚胺生成。因此在这种聚酰胺酸加热亚胺化过程中认为在中途阶段也有这种异构亚胺生成也是妥当的。

第二是有形成分子间亚胺化的可能。不一定在聚酰胺酸的分子内，而是在两个分子间发生脱水时，会按(11)式生成分子间亚胺链。这种分子间亚胺化，有人已指出，在实际上对聚酰胺酸加热到 150~200℃ 附近时，虽然很少但发生过⁴⁷⁾。之后有人否定这种分子间亚胺键的形成⁴⁸⁾。这种分子间亚胺键的形成，对聚酰胺酸来讲相当于分子间形成交联的副反应，即使假定它形成，这种分子间的亚胺键在加热到高温时，很易转变成稳定的分子内亚胺键(环化亚胺)回到原来的聚酰胺酸，在聚酰胺酸加热生成聚酰亚胺的过程中完全没有坏影响。



(11)



(12)

把聚酰胺酸加热到 300℃ 以上合成聚酰亚胺时，有时生成的聚酰亚胺会不熔。这种不熔的原因除上述分子间交联以外，由某种副反应形成交联的可能性是不能否认的，但主要还是考虑在生成的聚酰亚胺热处理时引起形态学的变化，例如可能是形成分子链填充度高的有序结构等造成的。

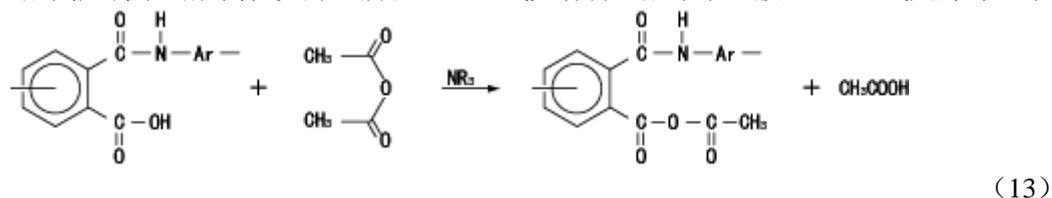
2.5 聚酰胺酸的化学法亚胺化

下面看一下聚酰胺酸的化学法亚胺化。聚酰胺酸，用酸酐和叔胺混合物等脱水环化试剂在室温~100℃之间处理，很容易转化成聚酰亚胺^{22, 49-53}。聚酰胺酸不论是溶液状态还是薄膜状态都能转化成聚酰亚胺，作为化学法亚胺化的典型例子，下面介绍一下有关薄膜状聚酰胺酸的化学亚胺化⁴⁹。从聚酰胺酸的 DMAc 溶液经流延在室温下干燥成半干状（残留有 DMAc）的薄膜在醋酐-吡啶（1: 1）混合溶液中于室温浸泡 15 分钟后（这时脱水环化几乎完成了），取出用醋酐-吡啶-苯（1: 1: 8）的混合溶剂洗净。把这种膜用框固定在室温下干燥，再在 200℃干燥 1 小时。

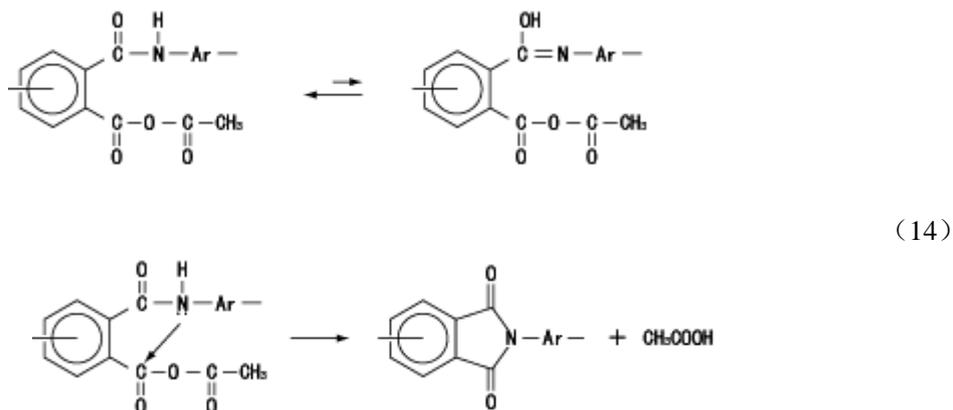
如上所述聚酰胺酸的代表性脱水环化剂是醋酐-吡啶。用它与聚酰胺酸反应时，已察明生成的不仅是聚酰亚胺（热力学稳定的生成物，后面（15）式所示），同时还会生成相当于它的异构体的异构聚酰亚胺（反应过程中不稳定的生成物，如后面的（16）式所示）^{51, 53}。不过这个环状异构聚酰亚胺结构在最后高温加热阶段会按（7）式，受热而异构化全部转变成热力学稳定的聚酰亚胺。

聚酰胺酸用另外的脱水环化试剂醋酐-三乙胺时，不生成环状异构化聚酰亚胺而很快生成聚酰亚胺⁵³。再用别的脱水环化试剂，如三氟醋酸酐（不合用叔胺）⁵¹⁻⁵³或双环己基（替）碳化二亚胺⁵³⁻⁵⁵与聚酰胺酸作用时，优先生成聚异构酰亚胺。

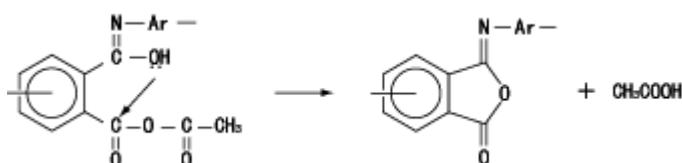
下面看一下用醋酐-吡啶混合物做脱水环化剂与聚酰胺酸作用时，聚酰亚胺和异构聚酰亚胺生成的历程。首先是聚酰胺酸与醋酐反应生成聚酰胺酸和醋酐的混合酸酐。这个聚酰胺酸的混合酸酐虽然取热力学稳定的酮型，但也可能按（14）式互变异构成烯醇型（不稳定）聚酰胺酸的混合物。接着是聚酰胺酸的混合酸酐上胺的氮在分子内向混合酸酐的芳香族羧酸上的羰基碳进行亲核攻击，按（15）式经前面（4）式所示的同样过程生成聚酰亚胺，同时生成副产物醋酸。在这里把（15）式与前面的（4）式相比，（15）式所生成副产物醋酸比（4）式所生成副产物水的脱离性更好，所以（15）式更容易生成聚酰亚胺。（16）式是烯醇型聚



酰胺酸的混合酸酐的分子内环化缩合反应式。这时是烯醇型聚酰胺酸的混合酸酐上的羟基氧向分子内混合酸酐的芳香族羧酸上的羰基碳进行亲核攻击，经过与前面的（6）式相同的过程生成异构聚酰亚胺，同时生成副产物醋酸。把这个（16）式与前面的（6）式比较，也是（16）式生成的醋酸比（6）式生成的水容易脱离，所以与（6）式相比还是（16）式能更快的生成异构聚酰亚胺。进一步将（15）式与（16）式相比与前面的（4）式与（6）式相比一样，由（15）式生成的热力学稳定的聚酰亚胺同（16）式生成的异构聚酰亚胺是反应过程形成的不稳定产物。重复讲，异构聚酰亚胺按（7）式加热很容易异构化（Chapman 型转移）成热力学稳定的聚酰亚胺。

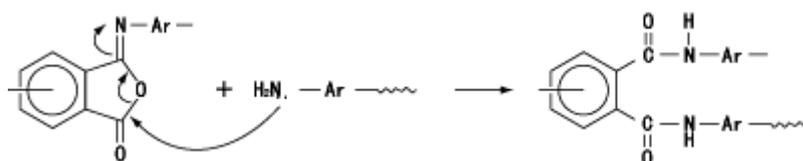


(15)



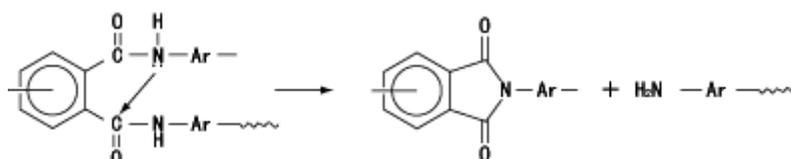
(16)

象这样聚酰胺酸的化学法亚胺化过程中，多数情况下在聚酰亚胺中会副产环状异构聚酰亚胺，它又能引起进一步的副反应。举一例来讲，象（7）式那样发生聚酰胺酸中环状异构聚酰亚胺与另外的聚合物末端的胺基进行开环加成生成邻二酰胺结构的副反应。这是因为这个反应是环状异构聚酰亚胺的亲电子反应活性高（与上面所讲的不稳定性相对应），非常容易受胺等亲核攻击。实际上在聚酰胺酸的化学法亚胺化时，用醋酐-吡啶为脱水环化试剂在溶液中进行时，比较一下原聚酰胺酸和生成的聚酰亚胺分子量，会发现与数均分子量会有很小增加相对应，重均分子量的增加则很大⁵⁶⁾。这种重均分子量的增大，可认为是通过（17）式的环状异构聚酰亚胺的介入形成分子间交联副反应所致。不过这样生成的邻二酰胺结构不稳定，在进一步的高温加热中会按（18）式很易转变成聚酰亚胺和胺端基的聚合物，实际上会使分子间交联消失。



(17)

这样一来，聚酰胺酸在化学法亚胺化的情况下，首先是聚酰胺酸的羧酸基团由于生成混合酐而被封锁起来，所以不出现加热亚胺过程所见到的分子量下降和平衡化，还能排除



(18)

水解反应。因此具有很容易得到均匀拉伸特性的聚酰亚胺薄膜的好处⁵⁷⁾。聚酰胺酸的化学法亚胺化与单纯的加热亚胺化相比有费用要高的缺点，但只要发挥上述优点，不仅在实验室即使在工业上也在部分聚酰亚胺膜的合成制备中被采用。

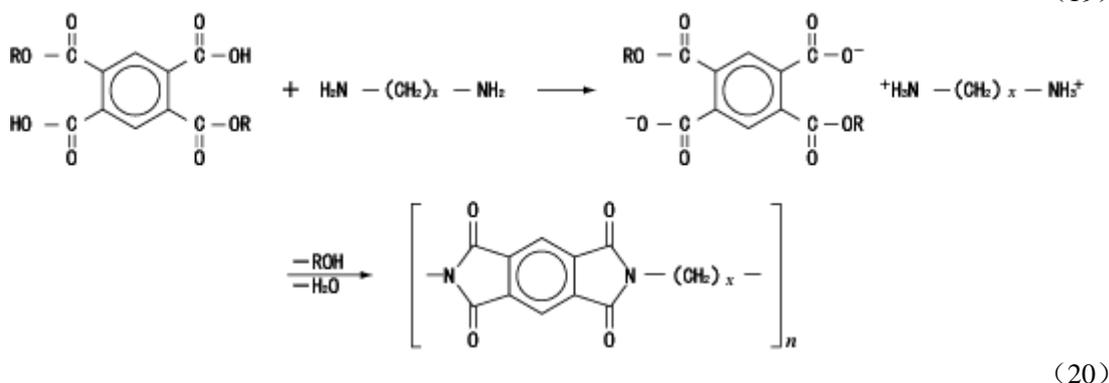
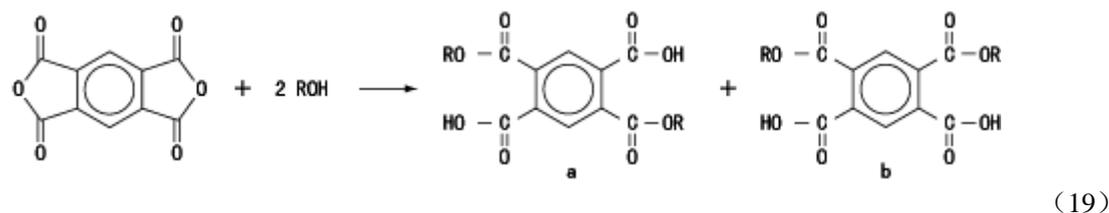
另外，由聚酰胺酸脱水环化生成的异构聚酰亚胺与相应的聚酰亚胺比，由于具有不对称的结构，所以具有溶于溶剂、玻璃化转变温度低、熔融粘度低等特征，同时还能在不产生挥发成分情况下易转变成聚酰亚胺的特点，这表明其加工性好。作为这种异构聚酰亚胺的应用例子是由异构酰亚胺形成的热固性酰亚胺低聚物[サーミツド IP600]（两末端含乙炔基）作为耐热粘合剂和碳纤维复合材料用耐热性基体树脂，由カネボ-エヌエスシ-公司商品化。还有想把高分子量的聚异构酰亚胺作为改善聚酰亚胺加工性的一种预聚体应用的研究也在加快进行^{54, 57, 58)}。

3. 聚酰亚胺的一步合成法

3.1 聚酰亚胺的高温熔融合成法

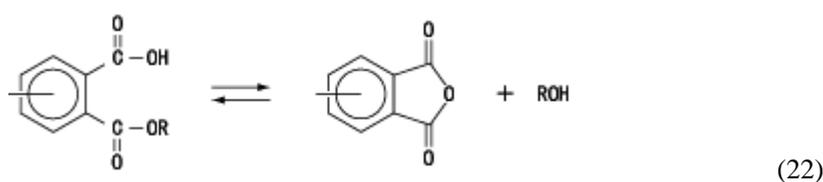
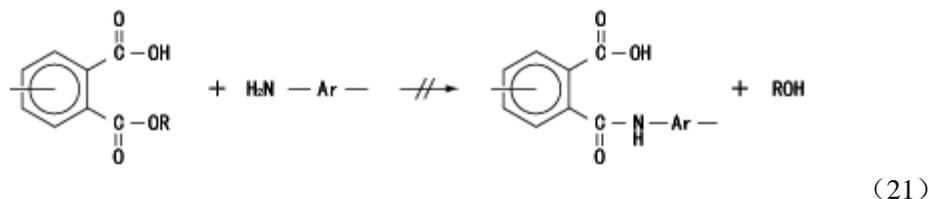
原始的聚酰亚胺合成法是一步合成法的高温熔融合成。它远在前面所介绍的合成法之

前可以追溯到 20 世纪 50 年代中期。均苯四甲酸((49)式的 $R=H$) 或者它的二酯二酸((19)式) 可由 (19) 式从均苯四甲酸酐加乙醇开环加成来合成。这时由于 $R=CH_3$ 会存在异构体 a 和 b, 其混合物也用 a 表示, 以下同样和脂肪族二胺得到的尼龙盐型单体在 250~300°C 通过熔融缩聚合成高分子量脂肪-芳香族聚均苯酰亚胺的方法((20)式) 作为美国专利公布是在 1955 年的事⁵⁹⁾。这个方法是从二羧酸和二胺得到尼龙盐, 经熔融缩聚制备脂肪族聚酰胺(尼龙) 合成方法的扩充。

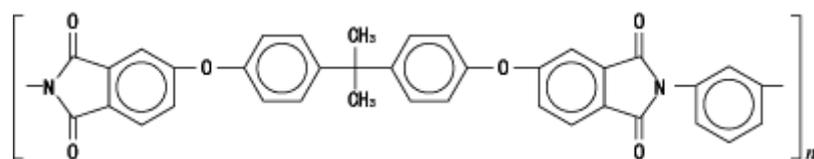


不过这时的聚酰亚胺的高温熔融合成法的难处在于它仅局限于在这种加热条件可熔融的聚酰亚胺(这种情况下只适用于碳原子数 9 以上的二胺生成均苯型聚酰亚胺)的合成, 所以并未引起多少关注。不过其后这种思路从二酯二羧酸和脂肪族二胺相组合扩展到与芳香族二胺的组合, 在热固型聚酰亚胺[PMR-15](美国宇航局)的开发中得到发展⁶⁰⁾。[PMR]是[in situ Polymerization of Monomeric Reaction]有单体原位聚合的意思, 具体是指将: 降冰片烯二羧酸单甲酯, 二苯甲酮四羧酸二甲酯和双(4-氨基苯基)甲烷相混合的高浓度甲醇溶液(按照能生成分子量 1500 的酰亚胺低聚物的要求调整各组分的成份比)。芳香族二酯二羧酸和芳香族二胺在室温下虽然不反应, 例如把这种溶液与碳纤维织布浸渍后, 加热使甲醇蒸发后, 加热到 100~150°C 时混合物呈熔融状态, 经过形成聚酰胺酸后再亚胺化。这样就形成了两端有热固性官能团的分子量在 1500 左右的酰亚胺低聚物, 温度再升高发生交联形成热固性聚酰亚胺。

由芳香族二酯二羧酸和芳香族二胺生成的聚酰胺酸(聚酰亚胺的前驱体)的反应不是胺基直接亲核攻击酯羧酸中的酯羧基((21)式), 而是酯羧酸由于加热按(22)式在一面脱去醇的同时生成酸酐, 再按(3)式由这个酸酐与胺开环加成生成酰胺酸的过程^{61)~64)}。这样生成的酰胺酸按(4)式实现亚胺化。



这样看来,只要具有可熔融性的聚酰亚胺(融点在 300℃ 以下或玻璃化转变 T_g 在 250℃ 以下),不论是半芳香二胺还是芳香族二胺用这种高温熔融法,从芳香族酸酐和二胺,不用分离出聚酰胺酸直接就可以生成聚酰亚胺(参看(2)式)。最近,成功合成相当于美国 GE 公司的[Ultem]可溶性聚醚酰亚胺($T_g=215^\circ\text{C}$)。即用双酚 A 型四酸二酐与间苯二胺的混合物加入同方向旋转的双螺杆挤出机中进行连续高温熔融聚合就可按(2)式反应得到⁶⁵⁾。关于这种聚酰亚胺的聚合-挤出成型的成果有很深的意义,不过在本法中两种反应成份的混合在反应挤出机中混均是很困难的,这是未解决的遗留问题。另外关于这一点,以后出现的从尼龙盐型单体通过高温合成聚酰亚胺时将会得到解决,这将在下面 3.2 项叙述。

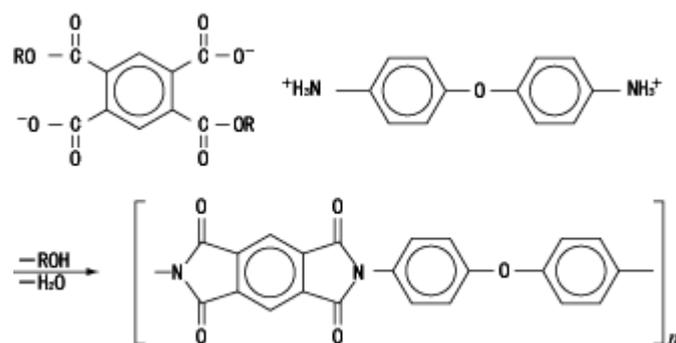


图示 3

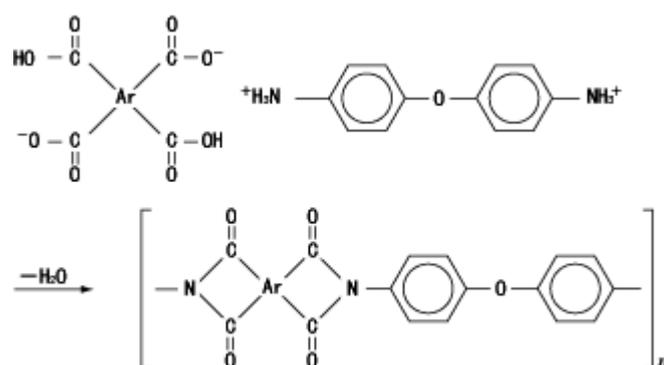
3.2 聚酰亚胺的高温固相合成法

如上所述聚酰亚胺的高温熔融合成法是只适用于可溶性聚酰亚胺的方法,但可溶性聚酰亚胺品种很少,因此并没有多少应用。不过这节要讲的聚酰亚胺高温固相合成法是把尼龙盐单体在固相直接加热到高温进行聚合的聚酰亚胺合成法,所以是适应范围广有普遍性的方法。

这种方法的发起,源于一篇报导(1967年)⁶⁶⁾,其内容是用是均苯四甲酸二酯和二苯醚二胺 ODA 形成的芳香族尼龙盐单体,加热到 300℃ 进行固相聚合生成聚酰亚胺((23)式 $R=\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)。此后不久就又得到各种芳香族四酸和芳香族二胺 ODA 之间的尼龙盐单体,再把它们通过高温固相聚合合成聚酰亚胺((24)式)也有报导⁶⁷⁾。另外,还有人二苯甲酮四酸二酯和各种二胺形成的尼龙盐型单体的高温固相聚合进行了动力学研究⁶⁸⁾。不过上述每种情况的聚酰亚胺高温固相合成的详细情况都不太明确,之后作者对此进行了详细的研
讨^{69, 70)}。



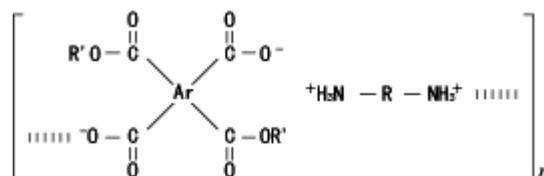
(23)



(24)

先举一个例子。把(20)式的均苯四甲酸 ($R=H$) 和十二碳二胺 ($X=12$) 形成的尼龙盐加热到 250°C (生成的聚酰亚胺的熔点低于 320°C)，在 10 分钟的极短时间就由固相反应得到对数粘度达 2.0dL/g ，这样高分子量半芳香族均苯型聚酰亚胺 ($X=12$)⁷¹⁾。另外的例子还有如(23)式所示的均苯四甲酸 ($R=H$) 和芳香族二胺 ODA 生成的尼龙盐型单体的情况也同样，在加热到 240°C (比生成的芳香族聚酰亚胺的 T_g 410°C 低很多) 1 小时在固相状态下完成聚合，生成对数粘度 0.7dL/g 的芳香族聚酰亚胺⁷²⁾。当然，这时把聚合温度提高，可以得到高分子量的芳香族聚酰亚胺。

这样在使聚合温度远远低于生成物聚酰亚胺的熔点或 T_g 的情况下，尼龙盐型单体也能在固态进行快速聚合生成高分子量的聚酰亚胺，这是很令人震惊的。尼龙盐型单体在固态能有这么快的反应速度，可以认为实际的反应点是在尼龙盐单体结晶的内部，两种反应成份被浓缩到邻近位置引起的。也就是说，在尼龙盐型单体的两末端的羧酸离子和铵离子对在固体盐单体的结晶中整齐的邻近排列着，很象高分子链那样排列起来，只要有少许的热能两离子对就很容易解离，接着与近旁的两反应成份进行脱水反应成聚酰胺酸，它又立即发生脱水亚胺化反应，表面上可以认为好象反应是一步进行的。



图示 4

接着如下面所述，这种尼龙盐型单体的加热聚合，是在排除固相副反应生成水的同时，在非平衡状态下进行。与此相对应，3.1 项所见到的尼龙盐型单体在加热熔融聚合的情况，由于盐单体的熔融使离子对解离后，两反应成分分开存在于熔体中，使它们相互碰撞的机会减小，这样芳香族四酸 (或者是它的二酯二羧酸) 按(7)式的逆反应发生脱水反应生成酸酐 (二酯二羧酸时按(22)式)，之后象传统的两步法那样按(3)式(4)式经过生成聚酰胺酸再生成聚酰亚胺，因此只有严格的反应条件才能生成聚酰亚胺。

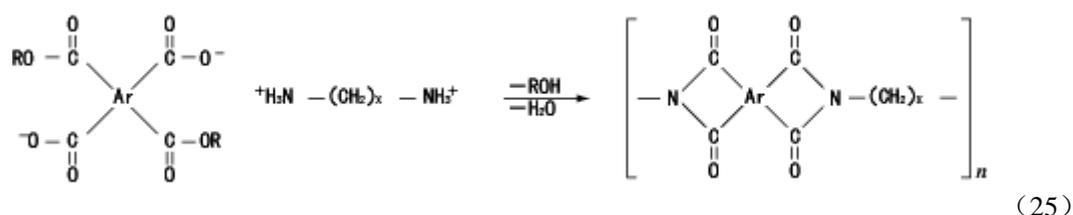
此外还表明这种尼龙盐型单体的固相高温聚合在高压下也能进行。例如((20)式)由均苯四酸 ($R=H$) 与十二碳二胺 ($X=12$) 形成的尼龙盐型单体，在 2200 大气压、 320°C 进行反应，在很短的 1 小时反应即完成，生成对数粘度为 1.1dL/g 以上的高分子量的半芳香族均苯型聚酰亚胺 ($X=12$)⁷³⁾。这里 320°C 的聚合温度与生成的聚酰亚胺的熔点 (320°C) 相同，不过一般在高压下聚合物的熔点上升，因此在 2200 大气压下这个聚酰亚胺的熔点也会升高，所以在这种高压下的高温重合仍是在固体状态下进行聚酰亚胺合成反应。

一般高压下进行的聚合反应，与两反应成分相同，成长中的聚合物的两末端基的运动都会被抑制，从而使碰撞机会减少，聚合也会变慢，这是已知的事实。这种尼龙盐型单体在高温固相聚合的情况，比较一下前面常压聚合和高压聚合，很明显也是高压下比常压下要慢。即使如此，这种尼龙盐型单体在高压下的高温固相聚合时，由于随聚合的进行，作为副产物生成的水在高压的反应体系内处在被密封的状态，而聚合反应仍能高速进行生成高分子量的聚酰亚胺更加令人震惊。从这个事实可认为这种高压高温固相聚合是在尼龙盐型单体的固体内部进行，副产物水不断被排除在生成的聚酰亚胺固体外，在非平衡状态下，直接生成聚酰亚胺。当然上述常压下尼龙盐型单体的高温固相聚合也可认为与它有同样功效。不用说这种情况也和上述常压下的高温固相聚合相同，认为反应中心在尼龙盐型单体的结晶内，两反应成份是在邻近的浓缩状态。

这种尼龙盐型单体在高压高温固相聚合的特征，可以指出的是与常压相比较容易得到结晶性高的聚酰亚胺。其原因可认为是在聚合进行过程中不断生成的聚酰亚胺在固相内的混

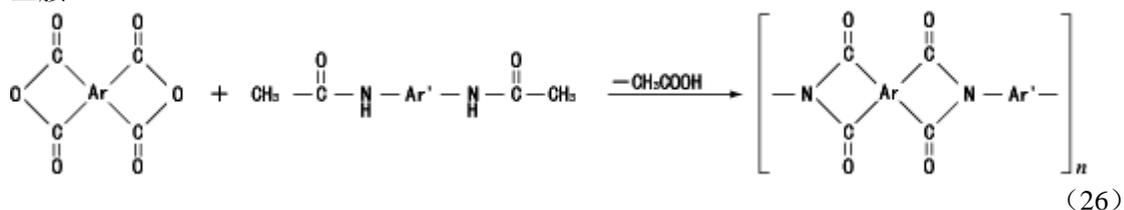
乱状况被高压状态抑制，而高压对生成的聚酰亚胺的结晶又起到促进作用。特别是在合成 300℃ 以下熔融的聚酰亚胺时，高压下的高温固相聚合和常压下的熔融聚合差别更显著。实际上熔点在 300℃ 以下的聚酰亚胺，从尼龙盐型单体采用常压下高温熔融聚合来合成时，不仅得到结晶性低的聚酰亚胺，有时还会发生交联生成连硫酸都不溶的聚酰亚胺。而这种尼龙盐型单体的高压高温固相聚合，作为可得到线性化学结构明确的聚酰亚胺的合成方法即简单又有效。

由于有了这种尼龙盐型单体的高压高温聚合法，通过 (25) 式，由各种芳香族四酸 ($R=H$) (及其二酯二羧酸 $R=C_2H_5$) 和脂肪族二胺 ($X=6\sim 12$) 可以得到一系列半芳香族聚酰亚胺^{73)~79)}。或是按 (23) 式，由均苯四酸二乙酯 ($R=C_2H_5$) 和芳香族二胺 ODA 系列的尼龙盐型单体经高压高温聚合，合成芳香族均苯型聚酰亚胺。



如上所述这种尼龙盐型单体的高温固相聚合 (包括高压下反应) 是聚酰亚胺的快速合成法，有很强的实用性。另外不用象传统方法那样使用四酸二酐就可以，这也是有利的。也就是说四酸比四酸二酐更容易用重结晶方法精制，而且也不要求特别注意水分，处理起来也简单。另外，对尼龙盐型单体来讲两反应成份的化学当量严格的保持在 1: 1 (这是合成高分子量聚酰亚胺的必要条件)，且两反应成份处在很容易反应的相互接近的位置这也是其有利之处。还有尼龙盐型单体的高温固相聚合不仅可作为能得到化学结构明确的聚酰亚胺的简单的实验室合成法，而且对制造聚酰亚胺颗粒或成型体的反应挤出、反应注射成型、反应压缩成型等各种反应聚合成型方法，在制造现场利用也是可行的。接下来可举出应用这种尼龙盐型单体高温固相聚合的例子，如导电性聚酰亚胺碳黑复合材料的制备⁸¹⁾或聚酰亚胺-二氧化硅复合材料 (二氧化硅增强聚酰亚胺和聚酰亚胺增强硅玻璃) 的制备^{82), 83)}等。

另外与上述不同，还有用芳香族四酸二酐和二乙酰基化芳香族二胺的混合物经加热合成高温聚酰亚胺的尝试 ((26) 式)⁸⁴⁾。将两反应成份按 1: 1 混合后加热 200℃ 附近，一旦共熔之后立即随着醋酸的脱出开始生成聚酰亚胺，反应体系在固定的固相进行聚合生成聚酰亚胺。



3.3 聚酰亚胺的高温溶液合成法

有机溶剂可溶的聚酰亚胺，可由芳香族四酸二酐和芳香族二胺通过高温溶液聚合，在不用把 (2) 式那种聚酰胺酸前驱体分离的情况下进一步合成。具体讲，将等摩尔两种反应成份在高沸点溶剂中，在 180~220℃ 一面搅拌一面反应就极易完成。在这种反应体系中聚酰胺酸的生成 ((3) 式) 及其亚胺化 ((4) 式) 同时进行，使 (3) 式和 (4) 式的平衡由左向右移而促进反应的进行，得到高分子量聚酰亚胺。

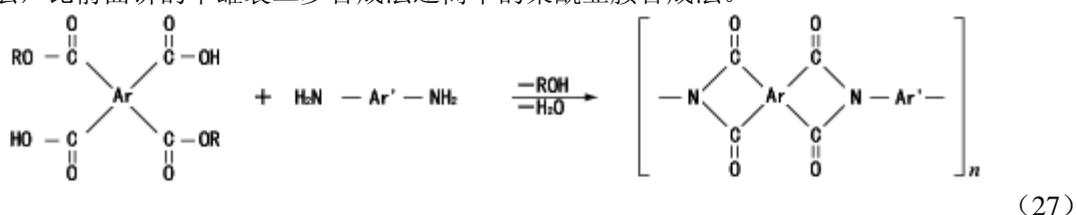
适合这种高温溶剂聚合的溶剂可举出硝基苯、苯腈、 α -氯代萘等芳香类溶剂^{85, 86)}或苯酚、间甲酚，对氯苯酚等苯酚类溶剂^{86)~88)}。

另外可以加速这种高温溶液聚合法合成聚酰亚胺的催化剂已知的有，苯甲酸，对羟基苯甲酸等芳香族羧酸^{86), 87)}或异喹啉那种芳香族胺^{89), 90)}。这里已搞清羧酸的催化效果不仅

在聚酰胺酸的生成阶段，在聚酰胺酸向聚酰亚胺转化阶段也有促进作用^{87)、91)}。

另外，在合成有机溶剂可溶的聚酰亚胺时，在 NMP 这种高沸点酰胺类溶剂中，芳香族四酸二酐和芳香族二胺合成聚酰胺酸之后，在相同反应器中继续加热就达到亚胺化。这在一个反应器中实质是经过两步。也可称一步合成法和两步合成法折中的单罐装二步合成法。这时用单纯的 NMP 溶剂很难得到高分子量的聚酰亚胺，这就必须在反应体系中加入能合水共沸的邻二氯苯^{92)、93)}，或环己基吡咯烷酮^{94)、95)}这类高沸点溶剂一起加热，使聚酰胺酸亚胺化时生成的水通过共沸移出体系，从而得到高分子量的聚酰亚胺。这种 NMP-邻二氯苯体系的高温溶液亚胺化与前面所述的固体的聚酰胺酸加热亚胺化不同，聚酰胺酸的羧基在 2 个分子间作为催化剂起协调作用，是自催化的动力学二级反应⁹⁶⁾。

有机溶剂可溶的聚酰亚胺，用二酯二羧酸代替芳香族四酸二酐也可以合成。具体讲按 (27) 式把芳香族二酯二羧酸 (R=C₂H₅) 和芳香族二胺相配，在 NMP-邻二氯苯混合溶剂中 180℃ 进行高温溶液聚合就可以直接得到聚酰亚胺⁹⁷⁾。这时如 (22) 式所示，二酯二羧酸或者是聚酰胺酸生长末端的芳香族羧酸酯，由于加热脱除乙醇的同时生成环状酸酐后，这个环状酸酐经过生成聚酰胺酸 ((3) 式) 再发生亚胺化 ((4) 式) 生成聚酰亚胺。实际是一步合成法，比前面讲的单罐装二步合成法还简单的聚酰亚胺合成法。



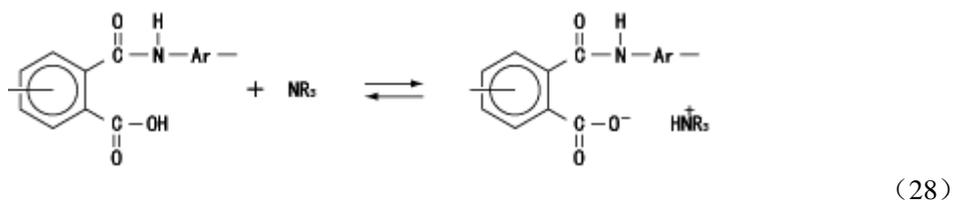
4. 经过聚酰胺酸衍生物的合成法

4.1 绪言

如 2 节所述聚酰胺酸有溶液保持稳定性差或聚酰胺酸在加热亚胺化时发生分子量变化 (由分子链的断链和再结合引起) 等问题存在。产生这些问题的原因，是由于从聚酰胺酸的主链的聚酰胺来看，在芳环的邻位持有羧基基团，就不可能避开上述问题。这样如果成为问题原因的羧基基团的氢用其它基团取代，把聚酰胺酸变成它的衍生物，这些问题就应该消除了。这种聚酰胺衍生物实际已知的有聚酰胺酸盐，聚酰胺酸烷酯，聚酰胺酸三甲基硅烷酯，聚酰胺酸酰胺衍生物等。下面按顺序讨论。

4.2 聚酰胺酸盐

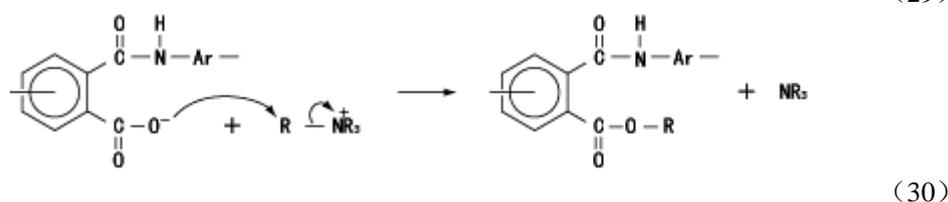
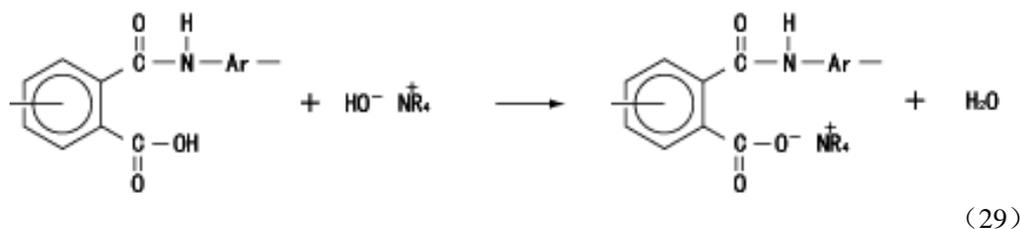
去掉聚酰胺酸的羧基上的氢最简单的方法如 (28) 式所示，把羧基用叔胺 (例如三乙基胺) 这种碱进行中和转变成聚酰胺酸盐。实际上向聚酰胺酸溶液中加入与羧基等当量的 (或者少过量) 叔胺，只要搅拌一下就可得到聚酰胺酸盐⁹⁸⁾。由于这个聚酰胺酸盐是离子型，在溶液表现出高分子电解质行为，使聚酰胺酸盐溶液变成高粘度。



这个聚酰胺酸三烷基铵盐的特征之一是其水溶液比聚酰胺酸的无水 DMAc 溶液对分子量变化 (由分子链断裂和再结合引起) 来讲还要稳定⁹⁹⁾。在进一步的聚酰胺酸盐加热亚胺化时比聚酰胺酸的反应速度要快 4~10 倍 (依赖于叔胺的种类)⁹⁸⁾。聚酰胺酸三烷基铵盐的加热亚胺化是聚酰胺酸盐因加热分解成原来的聚酰亚胺和叔胺 ((28) 式的逆反应)，分解的聚酰胺酸在经过上面所述的按 (4) 式脱水环化转化成聚酰亚胺¹⁰⁰⁾。因此，聚酰胺酸盐加

热亚胺化与前面所述的聚酰胺酸同样，包括（4）式经（8）式和（3）式发生分子量的变化（分子量的下降和修复）。

除上述聚酰胺酸三烷基铵盐之外，已知的还有用比叔胺碱性更强的可与氢氧化钠相匹敌的氢氧化季胺形成的聚酰胺酸盐（（29）式）¹⁰⁰。这是弱酸的聚酰胺酸与强碱的典型中和反应。这样得到的聚酰胺酸四烷基铵盐溶液，当然保存稳定性好。这种聚酰胺酸盐在加热亚胺化时，按（30）式，加热分解的聚酰胺酸的羧酸阴离子亲核攻击四烷基铵阳离子上的烷基碳，三烷基胺脱离的同时生成聚酰胺酸烷基酯。经脂肪族亲核取代反应来进行的。接下来这种聚酰胺酸烷基酯中间体在继续加热，醇脱离的同时转化成聚酰亚胺，这一点在后面的 4.3 项中详述。

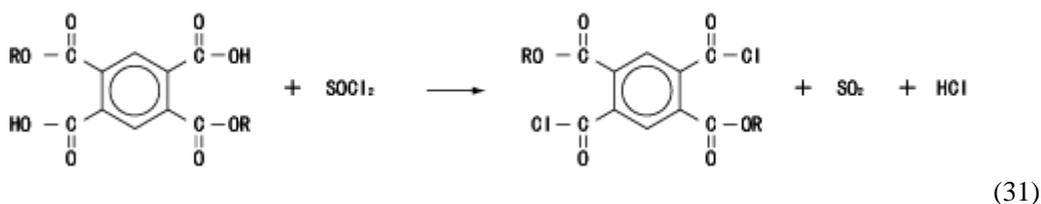


这里介绍一下聚酰胺酸盐的应用。其一是制备优质的聚酰亚胺薄膜，从聚酰胺三乙基铵盐的 THF-甲醇溶液出发，可以得到比通常方法制备的线膨胀系数小的聚酰亚胺薄膜¹⁰¹。还有可用聚酰胺酸与感光性叔胺（如甲基丙烯酸酯 2-（二甲胺基）乙酯）得到的聚酰胺酸盐制得感光性聚酰亚胺^{102, 103}，这已经实用化了。另外在聚酰亚胺单分子膜、超薄膜的制备中也得到应用¹⁰⁴。也就是把聚酰胺酸和长链烃的叔胺得到的长链聚酰胺酸采取 Langmuir-Blodgett 法在水面上展开，铺到底片上后浸入无水醋酸-吡啶-苯的混合溶剂中进行化学法亚胺化，得到聚酰亚胺单分子膜、超薄膜。关于这些感光性聚酰亚胺和聚酰亚胺超薄膜，将分别在应用编的 6 章和新素材编的 8 章介绍，请参考。

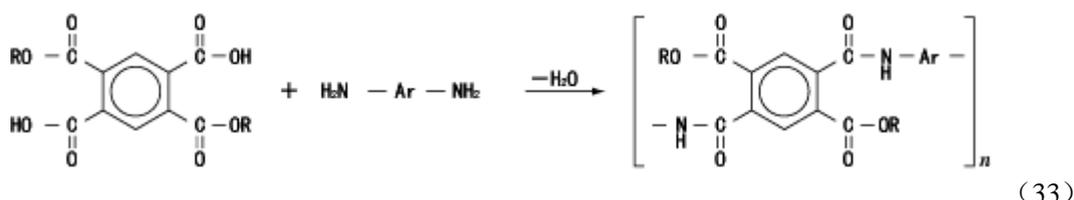
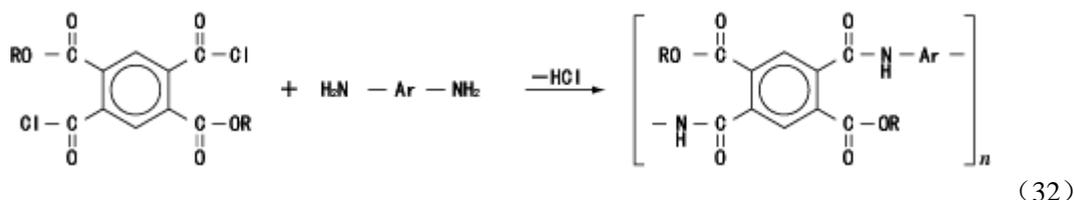
4.3 聚酰胺酸烷基酯

聚酰胺酸烷基酯，如有聚酰胺酸甲酯或聚酰胺酸乙酯等，它们不能由芳香族四酸二酐直接合成。要合成聚酰胺酸烷基酯，必须把单体分离、精制后经这种单体和二胺缩聚来合成。合成聚酰胺酸烷基酯用的单体是芳香族四酸二酐与醇反应得到芳香族二酯二羧酸，或者是反应活性更高的衍生物芳香族二酯二羧酸酰氯。这里为了讲起来方便把芳香族四酸，局限为均苯四甲酸，并只限于由均苯四甲酸得来的聚酰胺酸烷基酯。

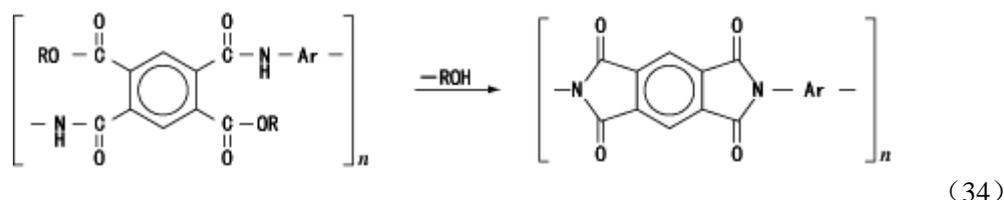
如前面 3.1 项所述，均苯四甲酸的二酯二羧酸可按（19）式由均苯四甲酸酐与醇（如碳原子 2~4 的的醇）反应而制备^{105, 106}。这样得到的二酯二羧酸是对位异构体 a 和间位异构体 b 的混合物，接下来合成聚酰胺酸烷基酯时有把混合物直接用的，也有把两种异构体 a 和 b 分离（分级再结晶）后用的。把这种二酯二羧酸与用氯化亚砷或氯化溴等卤化试剂反应可制得高反应活性的二酯二羧酸酰氯（（31）式）。



一般来讲羧酸的酰氯是在羧酸衍生物中亲电子反应性最高的，所以二酯二羧酸酰氯与芳香族二胺反应很容易生成高分子量聚酰胺酸烷基酯（(32)式）。实际上这是经典的芳香族聚酰胺的合成法¹⁰⁷⁾，用界面聚合^{105), 106), 108) ~110)}或低温溶液聚合（采用DMAc和NMP等酰胺类溶剂）^{106), 111) ~113)}很容易实现。在这里与芳香族二胺一起加入三甲基氯硅烷与二酯二羧酸酰氯之间进行低温聚合能得到分子量更高的聚酰胺酸烷基酯^{114), 115)}。不过这个方法是把一般芳香族二胺改用三甲基硅烷化芳香族二胺在低温聚合制备高分子量聚酰亚胺的合成法（硅烷基化二胺法）^{116) ~120)}，另一方面作为不用二酯二羧酸酰氯合成高分子量聚酰亚胺烷基酯的简便合成法，还有把二酯二羧酸和芳香族二胺采用加入某种磷系缩合剂（上田制药）^{121) ~123)}或羰基二咪唑¹²⁴⁾等缩合剂直接溶液聚合的方法（(33)式）。

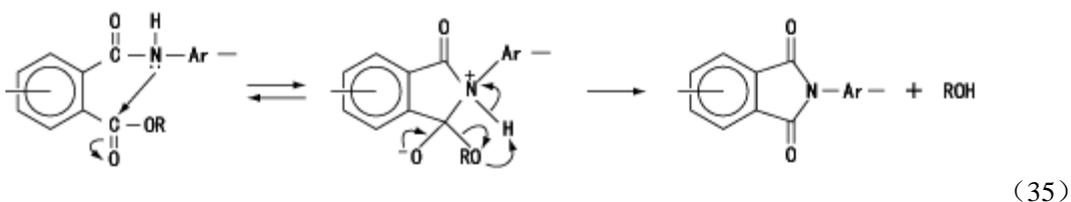


这种聚酰胺酸烷基酯的特征，首先是与相应的聚酰胺酸相比对有机溶剂的溶解性好¹⁰⁵⁾。因此很容易制成含固量高的浓溶液。另外由于聚酰胺酸的羧基变成了酯，所以聚酰胺酸烷基酯溶液在溶液中有水也不会发生水解，从室温到70℃溶液的粘度不会变，溶液的稳定性非常好^{105), 108), 111)}。把聚酰胺酸烷基酯加热按(34)式与醇的脱离同时很容易转化成聚酰亚胺，与聚酰胺酸的加热脱水相比聚酰胺酸烷基酯的加热亚胺化要慢，需要高一点的温度^{105), 106)}。



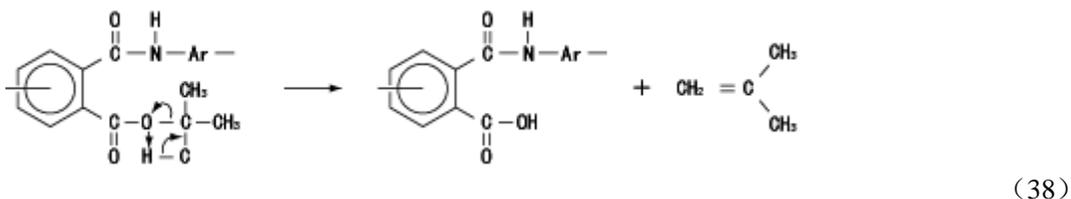
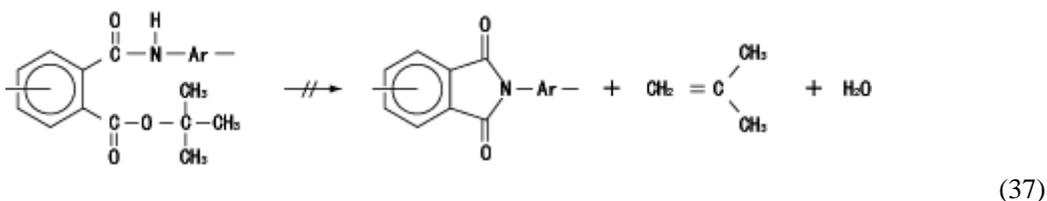
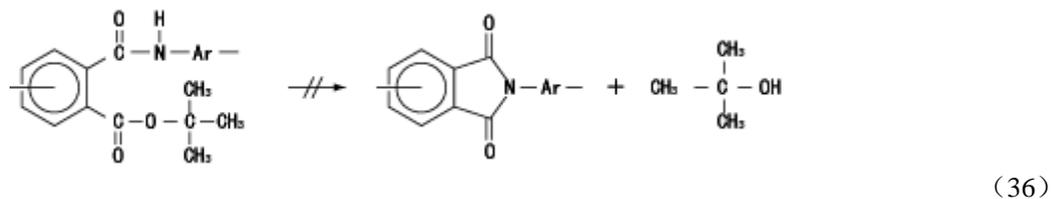
聚酰胺酸烷基酯加热脱醇的同时亚胺化反应的历程很简单，只按(35)式进行。这与较复杂的聚酰胺酸加热亚胺化的历程（在主反应亚胺化之外还有分子链的断链和再结合等副反应相伴）有很大差异，这是因为聚酰胺酸烷基酯中的聚酰胺酸的羧基改变成酯基了。不过这种聚酰胺酸烷基酯的亚胺化与前面的聚酰胺酸加热亚胺化的主反应（(4)式）是一样的，是由聚酰胺酸烷基酯的胺基氮攻击酯的羰基碳开始的亲核加成-脱离二步机理进行的（(35)式）。因此，与加热亚胺化时伴随分子量变化（分子链断裂和再结合）的聚酰胺酸的情况相比，由聚酰亚胺酸烷基酯亚胺化更易得到具有优异拉伸特性（特别是断裂伸长大）的聚酰亚胺膜^{105), 112)}。

这里再看一下聚酰胺酸烷基酯的烷基对加热亚胺化的影响。聚酰胺酸烷基酯亚胺化的温度是按烷基的下述顺序提高，即 $t\text{-C}_4\text{H}_9 - < \text{CF}_3\text{CH}_2 - < \text{CH}_3 - < \text{C}_2\text{H}_5 - < n\text{-C}_3\text{H}_7 - < i\text{-C}_3\text{H}_7 - < n\text{-C}_4\text{H}_9 -$ ^{106,112)}。其中亚胺化温度最低的是由t-丁基生成的聚酰胺酸t-丁酯，在这个系列中它是个例外。看一下这些烷基是按(35)式醇ROH容易脱离的顺序排的，也就是按脱离醇的酸性低的顺序排的。一般在



羧酸衍生物的亲核取代反应中，是向比参加反应的亲核剂更弱一些的亲核剂脱离方向进行，所以上述情况反应是向脱离比较弱的碱，换言之是向脱离强的共轭酸的方向进行。上述结果很容易用这个一般规律说明。在这里举出的醇中，三氟乙醇 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 比其它不含氟（吸电子基）的醇来算强酸，随醇的碳原子数的增多由于烷基的给电子性贡献使酸性下降。

上面作为例外的聚酰胺酸 t-丁酯，在一系列聚酰胺酸烷基酯中，在最低的 170°C 附近开始亚胺化，在 200°C 就很快进行亚胺化^{112), 121)}。不过这时脱离的成份不是按 (36) 式的 t-丁醇 ($\text{t-C}_4\text{H}_9\text{OH}$)，而是异丁烯和水，表面上看，好象聚酰胺酸 t-丁酯按式 (37) 式进行。这里的问题是相当于 t-丁酯的热分解物的异丁烯和水是在什么时候形成的。假定是在 t-丁醇生成后或生成的同时受热分解生成异丁烯和水。不过从上面的聚酰胺酸烷基酯的加热亚胺化的难易来看 t-丁醇的脱离由于立体阻碍原因应该比 n-丁醇更难，所以不在比较高的温度，也就是在 170°C 这样低的温度应该不会发生聚酰胺酸 t-丁酯的亚胺化。这样按 (36) 式、(37) 式从聚酰胺酸 t-丁酯直接亚胺化的历程实际不会发生。一般讲，t-丁酯在酸催化下在比较低的温度分解得到相应的羧酸和异丁烯这是已知的。在这里聚酰胺酸 t-丁酯由加热脱出异丁烯的同时生成聚酰胺酸 ((38) 式)，这种羧酸成为催化剂促进了聚酰胺酸 t-丁酯的分解。因此，聚酰胺酸 t-丁酯的加热亚胺化可认为是按 (38) 式经过中间体聚酰胺酸，接着再按 (4) 式进行聚酰胺酸的亚胺化，实质是经过两步。



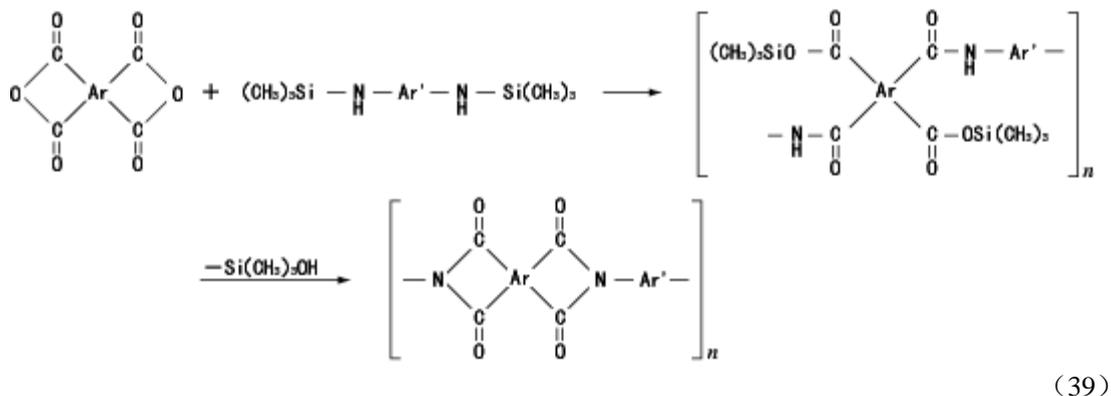
聚酰胺酸烷基酯的化学法亚胺化，是采用常用的脱水环化试剂醋酐-吡啶系列¹¹¹⁾。最近研究聚酰胺酸烷基酯加热亚胺化的催化效应，发现碱性催化剂对亚胺化有促进作用¹²⁵⁾。也就是说，使用象十二烷基胺或 苄乙基胺这类胺催化剂亚胺化在 150°C 附近就极易实现。应用这个方法采用光碱发生剂制感光性聚酰亚胺的可能性也在研讨¹²⁶⁾。

这里举出聚酰胺酸烷基酯的应用实例。一个是由引入丙烯酸 2-羟乙基这种带感光基的醇的聚酰胺酸酯合成感光性聚酰亚胺，这已经实用化了¹⁰²⁾。还有把象癸醇那种长链醇引入由均苯四酸得到的对位型二酯二羧酸的酯部位，后与对苯二胺组合得到梳型刚性棒状聚酰亚胺长链烷基酯的溶液，经湿式纺丝和拉伸后加热亚胺化，得到高强度、高弹性模量的聚酰亚

胺纤维¹²⁷⁾。

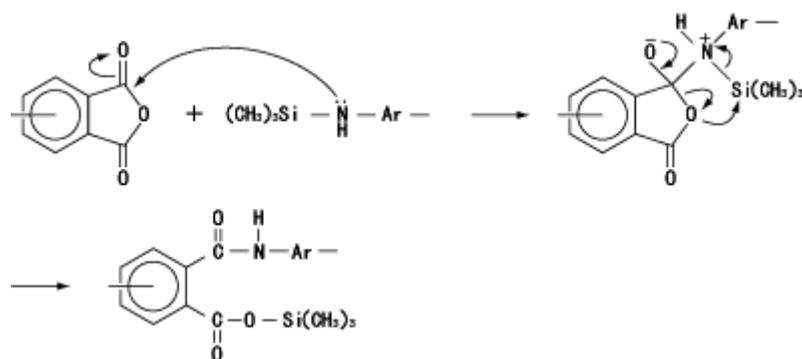
4.4 聚酰胺酸三甲基硅烷酯

聚酰胺酸三甲基硅烷酯，是把芳香族二胺换成 N, N' -二(三甲基硅)的二胺与芳香族四酸二酐之间进行开环加成反应按 (39) 式很容易合成。这个事实早从 60 年代中期就已知晓¹²⁸⁾，可是利用这种含硅二胺的聚酰胺酸三甲基硅烷酯接着合成聚酰亚胺(两步法，(39) 式) 的详细研究还是最近才有报导^{118), 119), 129), 130)}。这种两步法与前面 (2) 式所示的，由芳香族二胺合成聚酰亚胺的古典方法相类似。

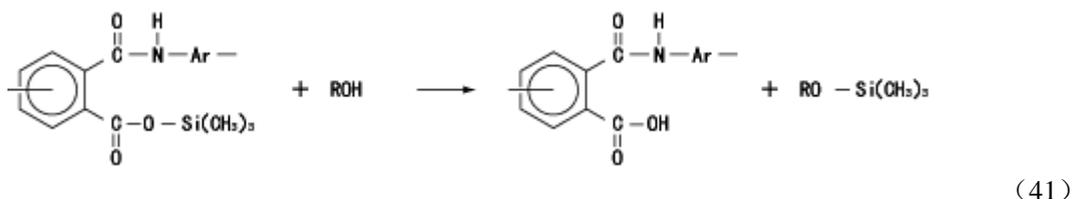


由芳香族四酸二酐与含硅的芳香族二胺的开环加成反应合成聚酰胺酸三甲基硅烷酯，不仅可在象 DMAc 或 NMP 这种极性酰胺溶剂中，也可在象 THF 和二甘醇二甲醚这种极性很低的醚类溶剂，甚至可在氯仿这种有机溶剂，在室温下的均匀溶液中进行，并很容易得到高分子量的聚酰胺酸三甲基硅烷酯²⁹⁾。可以在这么广范围的有机溶剂的均匀溶液状态进行溶液聚合，是因为聚酰胺酸三甲基硅烷酯比前面介绍的聚酰胺酸烷基酯的溶解性更好。生成这种聚酰胺酸三甲基硅烷酯的难易程度与从芳香族四酸二酐和芳香族二胺生成聚酰胺酸的情况相比几乎相同¹²⁹⁾。

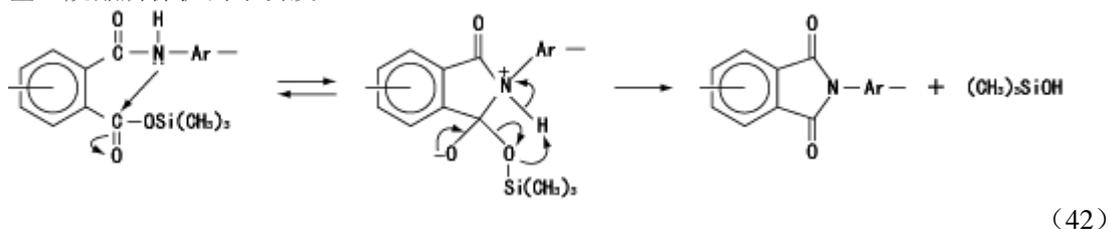
这个由开环加成反应生成聚酰胺酸三甲基硅烷酯的历程如 (40) 式所示。这个历程与前面按 (3) 式生成聚酰胺酸的历程是相同的。即含硅胺的氮原子向环状酸酐的羰基碳原子进行亲核加成形成环状四面体，接着由三甲基硅烷酯的分子内脱离形成酰胺酸三甲基硅烷酯结构的开环加成体，由亲核加成-脱离两步构成。这个反应中氧与硅的亲合力强，Si-O 键 (102kcal/mol) 的键解离能要比 Si-N 键 (80kcal/mol) 的键解离能大是反应的驱动力。



由聚酰胺酸三甲基硅烷酯的脱三甲基硅化形成聚酰胺酸，可由象水或醇这种亲核试剂与其反应来实现 (41) 式¹²⁹⁾。聚酰胺酸三甲基硅烷酯的加热亚胺化如 (39) 式所示，在脱去三甲基硅醇过程中进行。这个亚胺化与过去的聚酰胺酸的脱水亚胺化相比多少有些快，与过去聚酰胺酸相同的加热条件下就可实现亚胺化²⁹⁾。当然比聚酰胺酸烷基酯加热亚胺化的情况要容易。不过聚酰胺酸三甲基硅烷酯加热亚胺化的历程很简单，与 (35) 式的聚酰胺酸烷



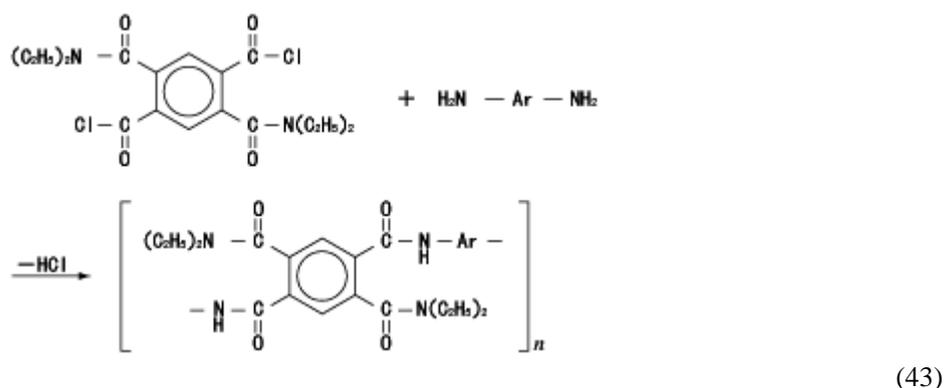
基酯的情况相同如(42)式所示。也就是从聚酰胺酸三甲基硅烷酯的酰胺氮与三甲基硅烷酯的羧基碳开始进行亲核攻击的亲核加成-脱离的两步机理。在聚酰胺酸三甲基硅烷酯加热亚胺化的情况下，聚酰胺酸时见到的那种副反应(分子链断链和再结合)，则由于羧基被三甲基硅烷酯所保护而不会发生。



这样得到的聚酰胺酸三甲基硅烷酯的特征与传统的聚酰胺酸和聚酰胺酸烷基酯的情况比较一下看，聚酰胺酸三甲基硅烷酯是把聚酰胺酸的羧基团，换成了三甲基硅烷酯，从而使它比聚酰胺酸和聚酰胺酸烷基酯溶解性更好，作为聚合用溶剂范围很广，不仅可以使极性溶剂，也可以使用醚类溶剂或氯仿等低沸点低极性溶剂，还可得到高浓度溶液。这种聚酰胺酸三甲基硅烷酯溶液与聚酰胺酸烷基酯溶液相同，只要无水就不会发生水解或凝胶(由进行亚胺化引起)，可在室温下长期保存。聚酰胺酸三甲基硅烷酯的加热亚胺化，比聚酰胺酸要多少快些，当然比聚酰胺酸烷基酯要容易的多，用与聚酰胺酸相同的加热条件就可以达到亚胺化。利用这种经过聚酰胺酸三甲基硅烷酯的方法，合成了各种聚酰胺亚胺^{131)~135)}。

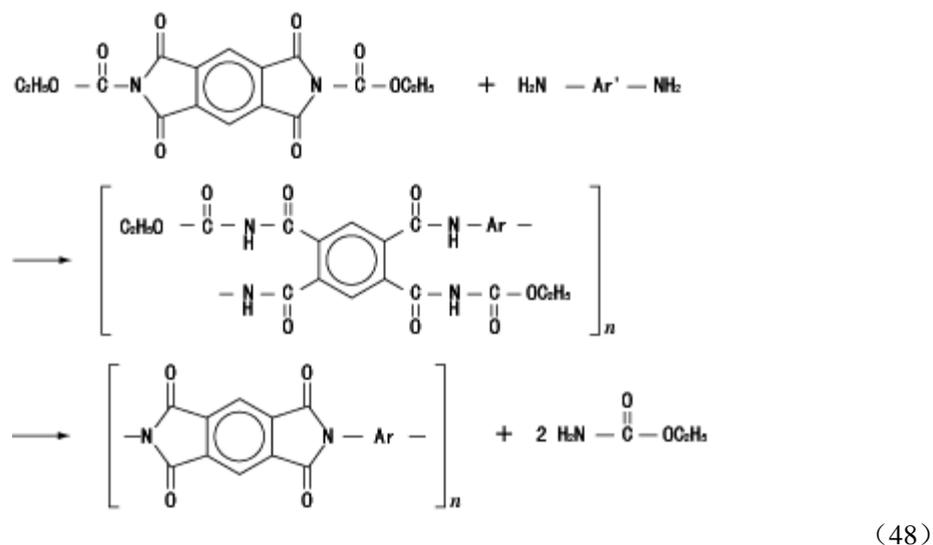
4.5 聚酰胺酸酰胺衍生物

聚酰胺酸酰胺衍生物之一的聚酰胺酸双(二乙酰胺)与前面4.3项时指出的聚酰胺酸烷基酯(参考(32)式和(33)式)相同，可用均苯四酸为原料得到的聚酰胺二羧酸酰氯和芳香族二胺的低温溶液聚合(DMAc做溶剂)((43)式)¹³⁶⁾或者是芳香族二酰胺二羧酸和芳香族二胺用缩合试剂(羰基二咪唑)的溶液聚合((44)式)¹²⁴⁾来合成。而均苯四酸为原料的二酰胺二羧酸可由均苯四酸酐与二乙胺的开环加成反应得到(参考与醇反应的(19)式)，把它用氯化亚砷卤化，就可得到二酰胺二羧酸酰氯(参考(31)式)。



这样得到的聚酰胺酸酰胺溶液室温下稳定，加热就可以进行亚胺化((45)式)¹³⁶⁾。不过这种聚酰胺酸酰胺的加热亚胺化与过去的聚酰胺酸或聚酰胺酸烷基酯((34)式)相比需要温度更高一些，加热到300℃随着二乙胺的脱离而生成聚酰胺亚胺。另外聚酰胺酸酰胺的加热亚胺化的进行与聚酰胺酸烷基酯时((35)式)的历程相同。

式相同，先是由开环加成反应生成聚酰胺酸酰胺，接着是随着 2-氨基吡啶的脱去的两步历程的反应。同样作为吸电子胺将 2-氨基吡啶引入 N-位置的环状二亚胺衍生物，和二胺在催化剂的氯苯溶液中，在 110°C 的较温和的条件下进行，表明也能容易得到聚酰亚胺¹³⁹⁾。将比这些更强的吸电子基乙酯基 (-C(=O)OCH₂) 或苯磺基 (-SO₂C₆H₅) 等导入环状二亚胺的 N-位置就可以得到更富有亲电子反应性的环状二亚胺衍生物^{140)~142)}。例如在 N-位置有乙酯基的均苯四酸二亚胺衍生物与芳香族二胺在 NMP 溶液中室温下进行开环加成反应，很容易生成高分子量的聚酰胺酸酰胺衍生物 ((48) 式)^{140), 141)}。

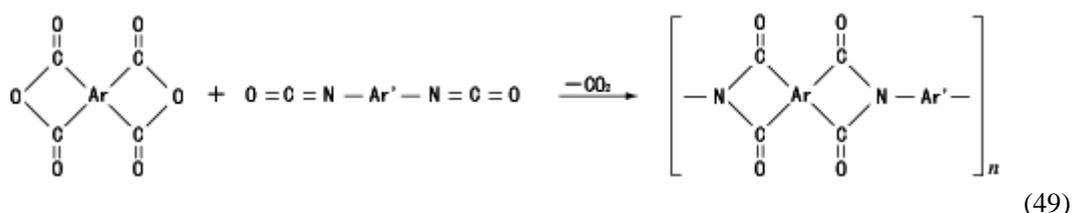


这个开环加成反应与用传统的均苯四酸二酐时相比要慢得多，要得到高分子量的聚酰胺酸酰胺衍生物在室温下大约要 5 天。这种聚酰胺酸酰胺衍生物具有优良的水解稳定性，另外把它加热到 160°C 时随着氨基甲酸酯的脱去很易形成聚酰亚胺 ((48) 式)^{140), 141)}。不过这个聚酰胺酸酰胺衍生物的加热亚胺化与聚酰胺酸烷基酯的场合 ((35) 式) 相同的历程来进行的。根据同样的想法，在均苯四酸二亚胺的 N-位置引入苯磺基的衍生物和芳香族二胺合成另外的聚酰胺酸酰胺衍生物，它具有同样的溶液稳定性和加热亚胺化行为，也是已知的¹⁴²⁾。

5. 聚酰亚胺的其它合成法

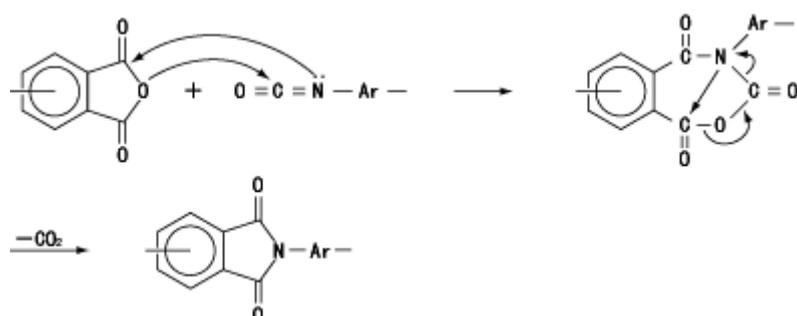
5.1 用二异氰酸酯的合成法

如前所述，在合成聚酰亚胺时均使用了芳香族或脂肪族二胺，代替它的用相应的二异氰酸酯一步合成聚酰亚胺的方法也是很早就已知的。也就是芳香族四酸二酐与芳香族二异氰酸酯在 DMAc 这种极性溶剂中，加热 130°C 附近进行反应，脱去二氧化碳的同时一步生成中等或高分子量的聚酰亚胺^{143)~145)}。



这种方法生成聚酰亚胺的历程是异氰酸酯对环状酸酐伴随环扩大的环加成，生成由羧酸和脲酸的七员环状的混合酸酐作中间体，再由它脱去二氧化碳生成聚酰亚胺的历程 ((50) 式)¹⁴³⁾。

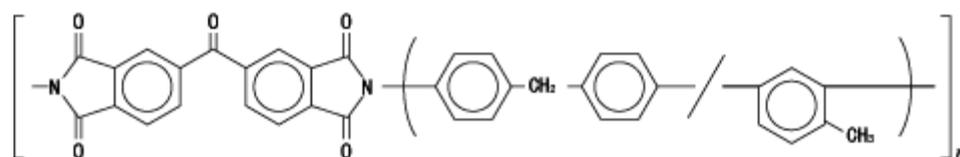
在这个反应中微量水分与四酸二酐或二异氰酸酯（他们都是高亲电子反应性）反应，可促进缩聚反应¹⁴⁴。另外，代替芳香族四酸二酐，用四酸二酐和四羧酸（或其二酯二羧酸）的混合物与芳香族二异氰酸酯反应得到聚酰亚胺的方法也是已知的^{146), 147)}。



(50)

在采用二异氰酸酯方法时，使用溶剂的精制很重要，与两反应成份能起反应的水份以外的不纯物必须从聚合溶剂中充分除去不可。另外，二异氰酸酯与聚合用 DMAc 或 NMP 等酰胺类极性溶剂在高温下也会反应¹⁴⁸。因为这些副反应，有时聚酰亚胺会在合成时发生凝胶或不溶现象。因此要得到高分子量且结构明确的聚酰亚胺，必须选定适合的聚合条件。严格讲不仅是合成聚酰亚胺，就是用无水偏苯三酸和芳香族二异氰酸酯合成聚酰胺亚胺时，代替酰胺类极性溶剂采用硝基苯或苯腈类芳香族极性溶剂也比用 NMP 做聚合溶剂更容易得到相当高分子量的聚酰亚胺¹⁴⁹。

这种用二异氰酸酯的方法适合合成在极性溶剂中可溶的聚酰亚胺，且已经合成了各种聚酰亚胺^{134), 150) ~152)}。实际上这个方法在工业上已采用，美国 Dow 公司制造的聚酰亚胺 [PI-2080] ($T_g=310^\circ\text{C}$) 就是用二苯甲酮四酸二酐和 4,4'-二(异氰酸酯)二苯甲烷和甲苯二异氰酸酯 (mol 比为 20: 80) 制备的。



聚酰亚胺PI-2080

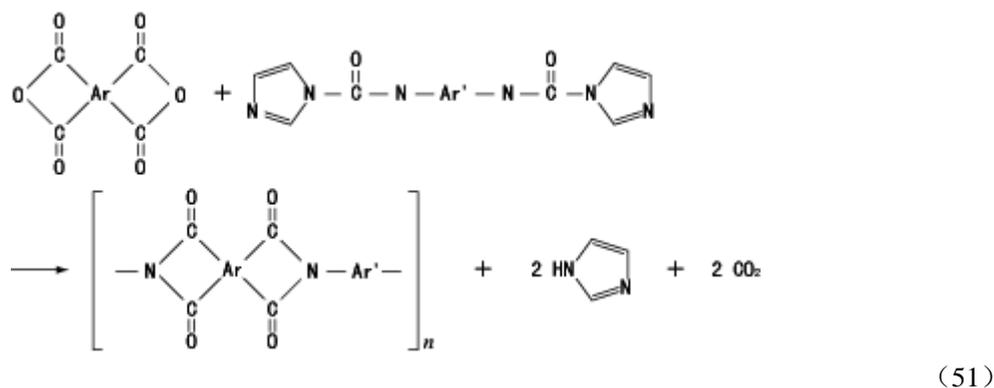
图示 5

最近又提出了将采用芳香族二异氰酸酯的异氰酸酯基用咪唑保护的衍生物与芳香族四酸二酐合成聚酰亚胺的提案 ((51) 式)¹⁵³。也就是用芳香族四酸二酐和被咪唑保护的芳香族二异氰酸酯衍生物在 N, N'-二甲基丙烯基尿素做聚合溶剂中加入 4-(二甲基胺)吡啶做催化剂，加热到 120°C 时，从被保护的异氰酸酯基脱去咪唑又生成二异氰酸酯，接着它与芳香族四酸二酐之间脱去二氧化碳发生缩聚很容易形成中等或高分子量的聚酰亚胺。这样可以合成各种侧链有长链烷基的聚酰亚胺^{153) ~156)}。

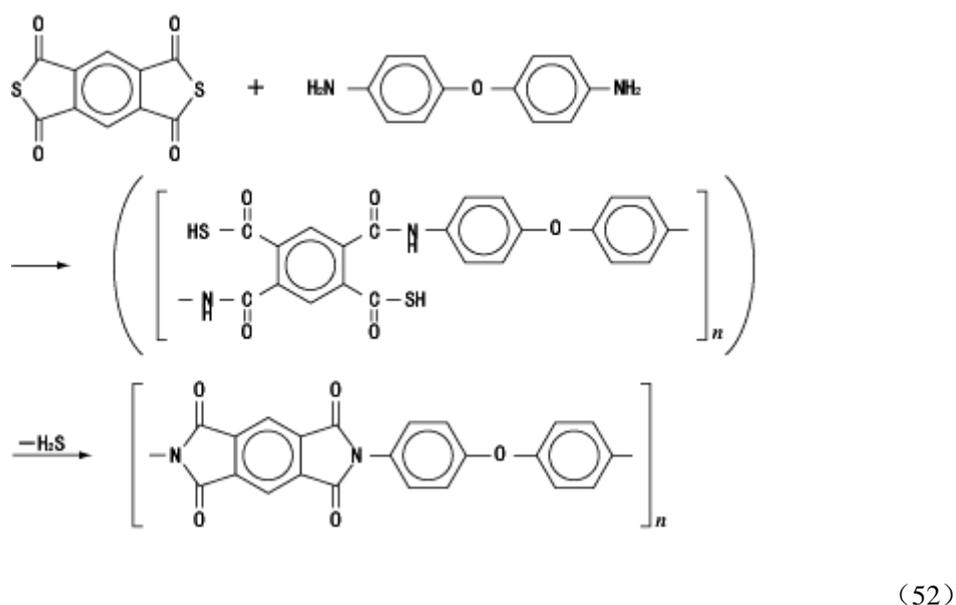
5.2 用均苯四酸衍生物的合成法

这之前叙述的是用芳香族四酸和它的酸酐或二酯二羧酸等以及均苯四酸酰亚胺和它的衍生物来合成聚酰亚胺的方法，这里介绍一下它们以外的用均苯四酸同系物合成聚酰亚胺的方法。

首先谈一下用比芳香族四酸二酐具有更高反应活性的芳香族四酸的二硫酐一步法合成聚酰亚胺。代替均苯四酸二酐 PMDA 用其同系物的均苯四酸二硫酐 (PMDA 与硫化钠反应得到) 与芳香族二胺 ODA 在 DMAc 中在室温~ 140°C 范围内反应，如 (52) 式所示与脱去



硫化氢气体的同时，一下子就生成了聚酰亚胺的事实是明确的¹⁵⁷⁾。不过这时相当于聚酰亚胺前驱体的聚酰胺硫酸不能分离出来。



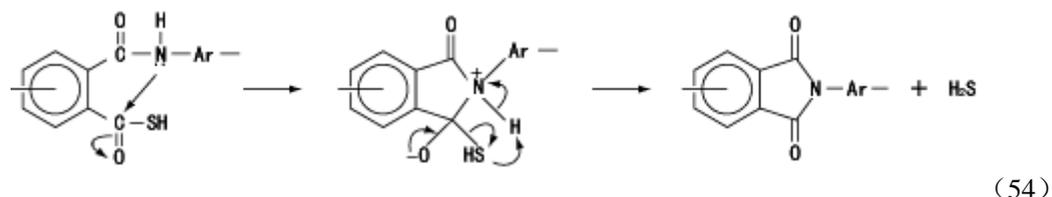
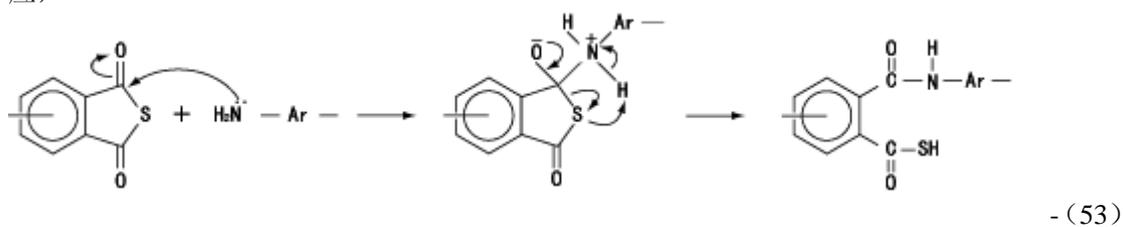
在这个反应时因为聚合中生成的聚酰亚胺在 DMAC 溶液中失去溶解性会沉淀出来，所以它的对数粘度只有 0.3dL/g 程度那么小，反应温度不只是 140℃，即使在室温下缩聚也能缓慢进行，说明均苯四酸硫酐具有高反应活性。把这个方法应用到有机溶剂可溶的聚酰亚胺，则由于聚合能在均匀溶液体系下进行，就容易生成高分子量的聚酰亚胺^{134), 158)}。

这种由芳香族四酸二硫酐生成聚酰亚胺的历程与传统的芳香族四酸二酐按 (3) 式和 (4) 式反应同样，如 (53) 式和 (54) 式所示¹⁵⁹⁾。即 (53) 式是由氨基的氮向环状硫酐的羧基碳的亲核加成反应，和接下来的硫酸的分子内脱离产生的开环加成体生成的亲核加成-脱离的二步机理进行的。不过与 (3) 式的酰胺酸的羧基相比 (53) 式所生成的酰胺硫酸的硫羧基具有高反应活性，所以这种硫酸阶段不能单独分离，而是立刻发生 (54) 式的反应。这个 (54) 式的反应是酰胺的氮向硫酸的羧基碳的亲核加成，和接下来的由硫化氢气体脱去引起的环状酰亚胺的生成，是一个亲核加成-脱离反应。

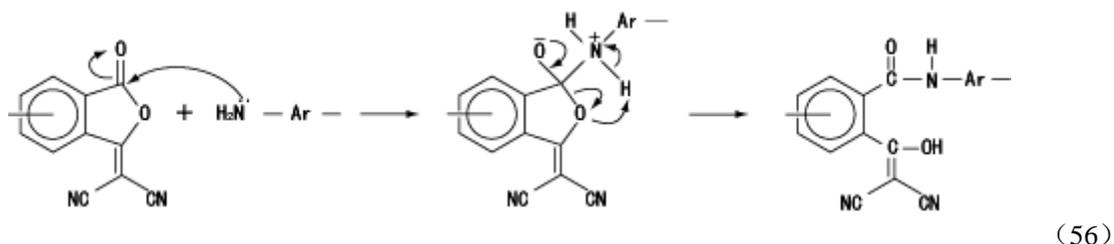
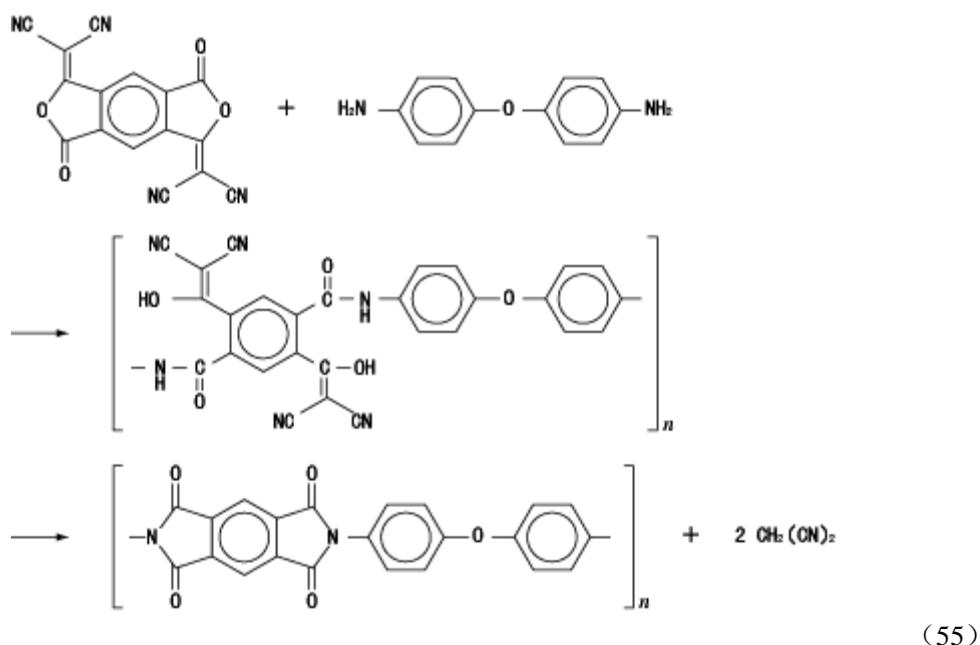
这种采用芳香族四酸二硫酐方法，具有在 140℃ 的较低温度下由两步反应生成亚胺化度 100%，且可以直接得到除聚酰胺酸结构外完全不含其它结构的高纯度聚酰亚胺是其特点，作为有机溶剂可溶的聚酰亚胺的简便的一步合成法是有用的。

从芳香族四酸二酐可以合成二、三个高反应活性的酞酮衍生物，从这些酞酮衍生物又可以合成不仅是聚酰亚胺还有类似聚酰亚胺的聚合物。例如均苯四酸的两个羰基用亚甲基取代的均苯四酸衍生物 (pyromellitide) 与芳香族二胺的反应活性不足，不适合生成高分子反

应,

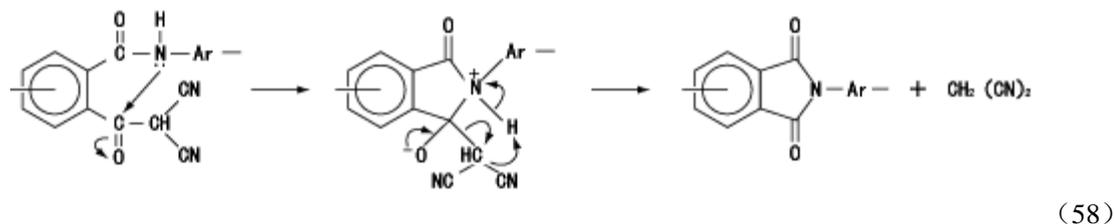
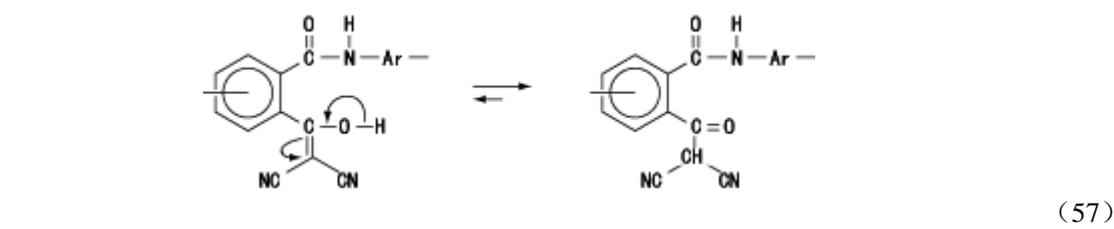


在均苯四酸衍生物的亚甲基上引入吸电子基则可变成高反应性。具体讲由均苯四酸衍生的双(二氰基甲叉基)均苯四酸衍生物就是很好的例子。把它与芳香族二胺在 NMP 溶液室温下搅拌时,按 (55) 式发生开环加成反应生成类似聚酰胺酸结构的聚酰胺酸衍生物,接着在脱去二氰基甲烷的同时生成聚酰亚胺¹⁶⁰⁾。不过这个聚酰胺衍生物的亚胺化在 120℃ 附近完成。

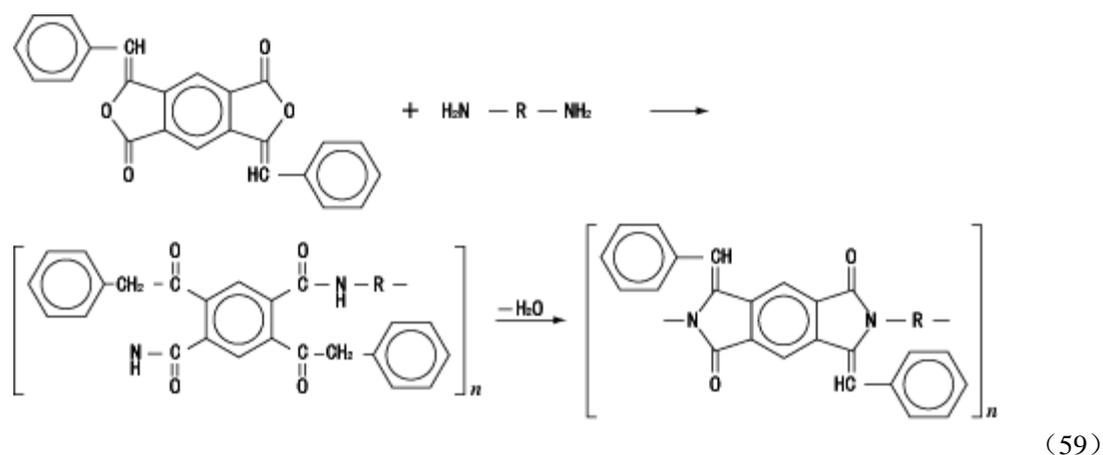


由双(二氰基甲叉基)均苯四酸衍生物生成聚酰亚胺的历程如 (56) ~ (58) 式所示。先是按 (56) 式,首先是胺的氮向二氰甲叉基酞酮的羰基碳进行亲核加成生成环状四面体中间体,再进行分子内二氰基乙烯醇脱离生成开环加成体的酰胺衍生物(亲核加成-脱离机理)。这个酰胺衍生物的二氰基乙烯醇基团取热力学不稳定结构,立即按 (57) 式互变成酮结构。

(56) 式的开环加成反应之所以容易进行的驱动力是 (57) 式的醇结构向酮结构的互变异构化反应¹⁹⁾。接着按 (58) 式酰胺的氮向这个开环加成物的酰胺衍生物的酮结构羰基碳发生亲核加成,经过环状四面体中间体脱去二氰基甲烷同时生成环状聚酰亚胺。

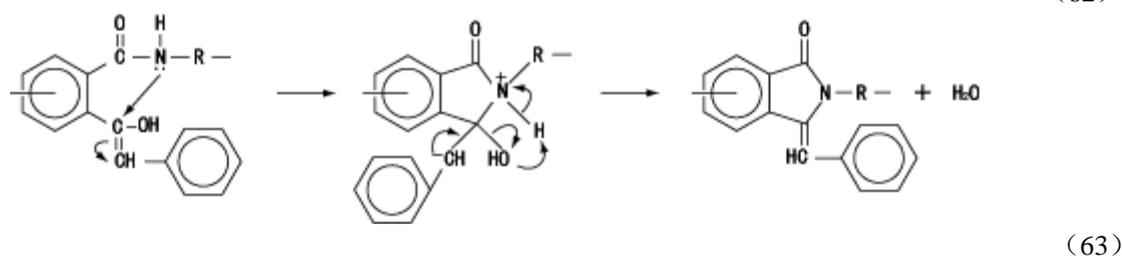
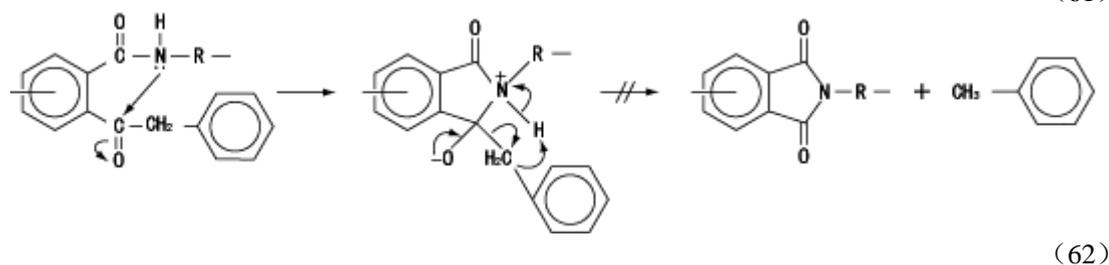
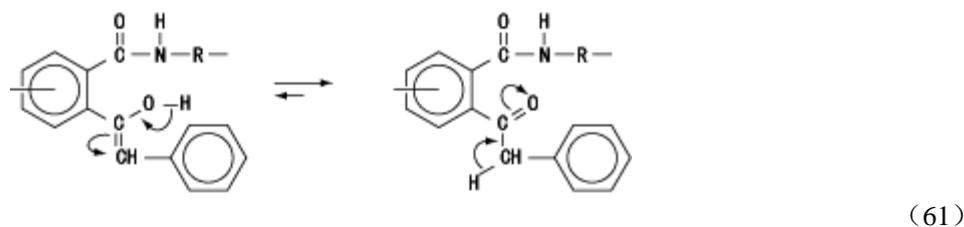
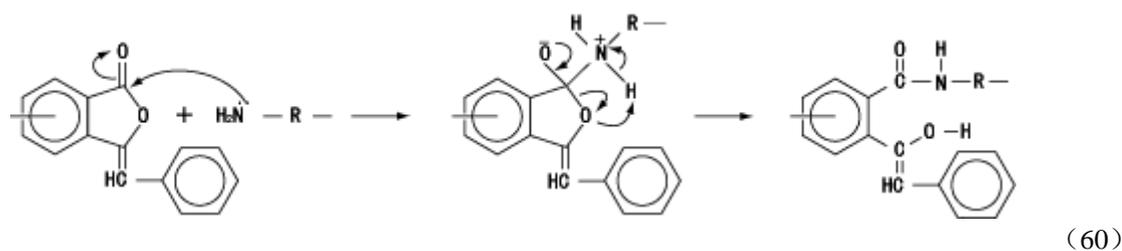


虽然比上述双(二氰基甲叉基)均苯四酸衍生物在反应性这点上稍微弱些, 均苯四酸衍生物的两个亚甲基上引入苯次甲基的双苯次甲基均苯四酸衍生物也很富吸电子反应活性。双苯次甲基均苯四酸衍生物与脂肪族二胺在 NMP 中室温下 (或 80°C) 进行搅拌, 很容易经开环加成反应生成高分子量的带有苄基甲酮基的聚酰胺 ((59) 式)¹⁶¹⁾。把这个聚酰胺衍生物加热到 240°C, 在脱水的同时转化成带苯次甲基的聚酰亚胺 ((59) 式)¹⁶¹⁾。这个ポリイミジンは聚酰亚胺的两个羰基被两个亚甲基取代的结构, 是具有与聚酰亚胺类似结构的聚合物。

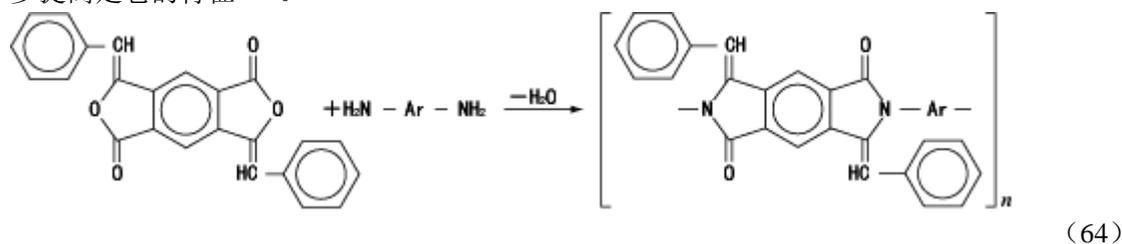


这个由双苯次甲基均苯四酸衍生物生成ポリイミジンの历程, 如 (60) 式~ (63) 式所示。首先是按 (60) 式胺向苄叉酐基碳的亲核加成, 接着是分子内由苯基乙烯醇脱离的开环加成体的酰胺衍生物的生成。这个衍生物的苯基乙烯醇基 (醇型) 是热力学不稳定的, 按 (61) 式立即互变成稳定酮型。这种 (60) 式和 (61) 式的历程, 与上述二氰甲叉基酐酮的 (56) 式和 (57) 式相同, 这时 (60) 式的开环加成反应所以容易进行, 其驱动力是 (61) 式的醇型向酮型的互变异构反应。另外在二氰基次甲基按 (58) 式随着脱去丙二醇生成聚酰亚胺, 但在苯亚甲基酐酮时, 与其相同的 (62) 式不发生。也就是说不发生酰胺的氮向开环加成体的酰胺衍生物的酮羰基的亲核加成和脱去甲苯生成环状聚酰亚胺。代替他的是酰胺衍生物根据 (61) 式的逆反应, 一旦从酮型 (稳定) 互变为醇型 (不稳定) 后, 按 (63) 式发生酰胺的氮向酰胺衍生物的醇型碳的亲核加成, 接着在脱水的同时生成采取苯亚甲基结构的环状イミジンの历程。这样二氰甲叉基酐酮和苯亚基酐酮时的反应历程不同, 得到不同的生成物的理由将在 5.3 项详述。在苯亚基酐酮的情况选择 (62) 式, (63) 式历程是由于脱离成份很容易脱离, 结论是脱离成份的酸性度不同。即 (62) 式的脱离成份碳氢化合物的甲苯远没有 (63) 式水的酸性强, 所以 (63) 式会优先发生。当然 (62) 式的甲苯也比 (58)

式的丙二腈酸性弱，所以不发生(62)式的历程。



双苯亚甲基均苯四酸衍生物与芳香族二胺在室温下几乎不反应，将两反应物选择邻苯基苯酚这种高沸点有机溶剂在 270℃进行高温溶液聚合就可以一步得到高分子量的芳香族聚イミジン ((64) 式)^{162), 163)}。这个体系与前面的(59)式相同，反应也是经由预聚物聚酰胺衍生物进行，不过聚酰胺预衍生物分离不出来。这种持有苯亚甲基的芳香族聚イミジン在有机溶剂中可溶，耐热性也好，且加热时还发生苯亚甲基的聚合，热固化后耐热性会进一步提高是它的特征¹⁰⁴⁾。

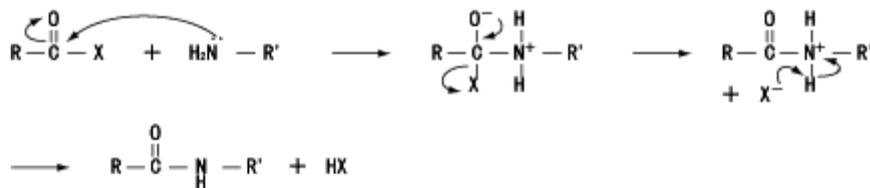


5.3 均苯四酸衍生物的反应性

这里把上面介绍的均苯四酸衍生物的反应活性总结一下^{17) -19)}。在进入这项讨论之前，先看一下作为生成聚酰亚胺反应基础的聚酰胺生成反应。羧酸衍生物和胺反应生成酰胺的反应按(65)式进行，胺的氮向羧酸衍生物的碳进行亲核进攻生成四面体中间体，接着脱去脱离基团 X，最终脱去脱离成份 HX 生成酰胺。

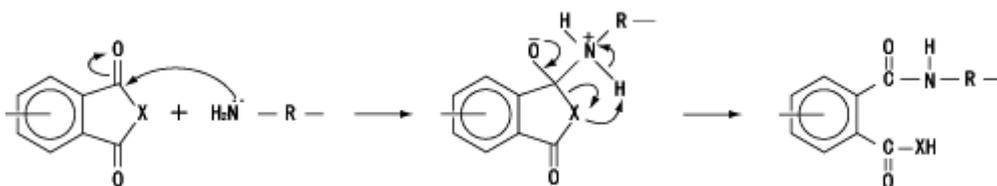
这里主要的羧酸衍生物的吸电子反应顺序是酰卤>酸酐>苯酯>羧酸>乙酯，也可以说这是脱离基 X 碱性弱的顺序(最弱的 $\text{Cl}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- > \text{HO}^- > \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$)，换言之是

与脱离基 X 的共轭酸这个脱离成份 HX 强的顺序 (最强的 $\text{HCl} > \text{CH}_3\text{COOH} > \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} > \text{H}_2\text{O} > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 相一致。这表明羧酸衍生物与酸性强的脱离成份相匹配, 其反应活性就愈高。



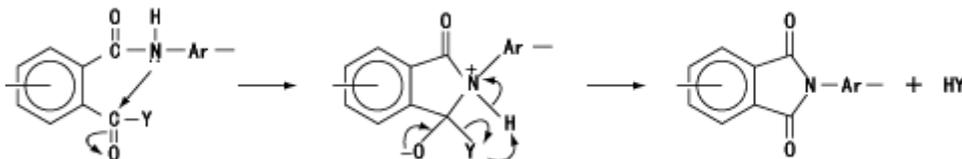
(65)

由均苯四酸衍生物和二胺开环加成反应生成聚酰胺衍生物按 (66) 式进行。即由这种开环加成生成聚酰胺衍生物的历程, 除去脱离成份 HX 的羧酸衍生物 $-(\text{C}=\text{O})\text{XH}$ 留在分子内则另当别论, 与 (65) 式的酰胺的生成历程完全相同, 这一点应注意。



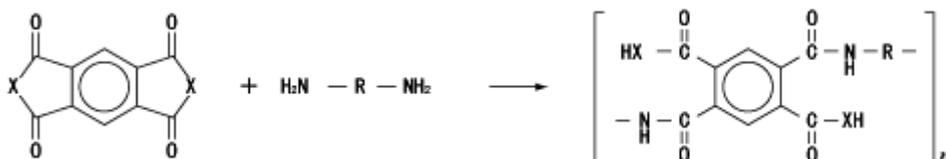
(66)

其次这种聚酰胺衍生物由加热进行的亚胺化生成反应按 (67) 式, 随脱离成份 HY 的脱离而进展, 这里除去有分子内环化缩合另当别论, 几乎与酰胺生成反应的历程相同。



(67)

均苯四酸环状衍生物和二胺的开环加成反应的通式可表示成 (68) 式。即由这个开环加成反应在分子内随羧酸衍生物的 $-(\text{C}=\text{O})\text{XH}$ 基的脱离生成聚酰胺衍生物。



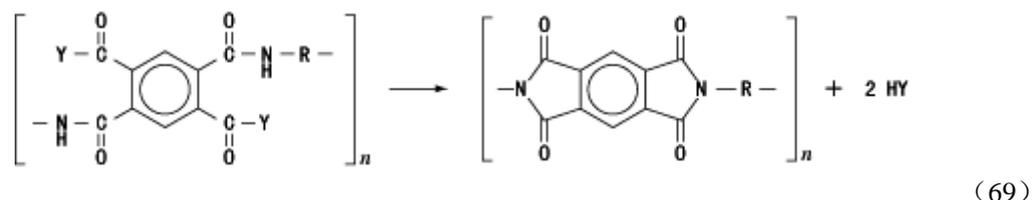
(68)

具体的分子内脱离基, 从 (2) 式的均苯四酸酐脱羧酸 $-(\text{C}=\text{O})\text{XH}$, 从 (46) 式的均苯酰亚胺脱酰胺 $-(\text{C}=\text{O})\text{NH}_2$, 从 (47) 式的 N-位置引入 2-吡啶基的均苯酰亚胺脱酰胺衍生物 $-(\text{C}=\text{O})\text{NH}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})$, 从 (48) 式的 N-位置引入乙酯基的均苯酰亚胺脱酰胺衍生物 $-(\text{C}=\text{O})\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$, 与 (48) 式相同从 N-位置引入苯磺基的均苯酰亚胺脱酰胺衍生物 $-(\text{C}=\text{O})\text{NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$, 从 (52) 式的均苯四酸硫酐脱硫酸 $-(\text{C}=\text{O})\text{SH}$, 和上面类似的 (55) 式的 bis(dicyanomethylidene)pyromellitide 脱二腈乙酰基 $-(\text{C}=\text{O})\text{CH}(\text{CN})_2$, 随着这些脱离成份的脱离就生成聚酰胺衍生物。

由这些开环加成反应在聚酰胺衍生物分子内脱离基团的酸性强度的顺序进行排列是: $-(\text{C}=\text{O})\text{SH} > -(\text{C}=\text{O})\text{OH} > -(\text{C}=\text{O})\text{CH}(\text{CN})_2 > -(\text{C}=\text{O})\text{NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_5 > -(\text{C}=\text{O})\text{NH}(\text{C}=\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5 > -(\text{C}=\text{O})\text{NH}(\text{C}_5\text{H}_4\text{N}) > -(\text{C}=\text{O})\text{NH}_2$ 。进一步讲, 均苯四酸环状衍生物的反应性的顺序就是:

均苯四酸二硫酐((52)式) > 均苯四酸酐((2)式) > bis(dicyanomethelidene)pyromellitide((55)式) > N-位置引入苯磺基的均苯酰亚胺(与(48)式相同) > N-位置引入乙酯基的均苯酰亚胺((48)式) > N-位置引入 2-吡啶基的均苯酰亚胺((47)式) > 均苯酰亚胺((46)式)。

这些聚酰胺衍生物加热生成聚酰亚胺的反应如(69)式所示。随着脱离成份 HY 的脱去而进行。



具体来看, 作为脱离成份(2)式是从聚酰胺酸脱去水 H_2O , (34)式是从聚酰胺酸乙酯脱去乙醇, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, (45)式从聚酰胺酸酰胺衍生物脱去二乙胺 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, (46)式从聚酰胺酸酰胺脱去氨 NH_3 , (47)式是从聚酰胺酸酰胺衍生物脱去 2-氨基吡啶 $(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{NH}_2$, (48)式是从聚酰胺酸酰胺衍生物脱去尿烷 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{NH}_2$, 和(48)式类似, 从聚酰胺酸酰胺衍生物脱去苯磺酰胺 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}_2$, (52)式是从聚酰胺硫羧酸脱去硫化氢 H_2S , (55)式是 bis(dicyanomethelidene)pyromellitide 得来的聚酰胺酸衍生物脱去丙二腈 $\text{CH}_2(\text{CN})_2$, 随着它们的脱去即得到聚酰亚胺。

把这些生成聚酰亚胺反应脱离的脱离成份按其酸性强弱的顺序排列是: $\text{H}_2\text{S} > \text{CH}_2(\text{CN})_2 > \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}_2 > \text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{NH}_2 > \text{H}_2\text{O} > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > (\text{C}_5\text{H}_4\text{N})\text{NH}_2 > \text{NH}_3 > (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ 。另外 $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ 是很强的碳素酸, 而 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}_2$ 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{NH}_2$ 是相对强的氮素酸。从上述排序和至今的一些实验结果可知聚酰胺酸容易生成的顺序是: 聚酰胺硫羧酸((52)式) > 聚酰胺酸(2)式 > 由 bis(dicyanomethelidene)pyromellitide 得来的聚酰胺酸衍生物((55)式) > N-位置有苯磺基的聚酰胺酸酰胺衍生物(与(48)式同) > N-位置有乙酯基的聚酰胺酸酰胺的衍生物((48)式) > 聚酰胺酸乙酯((34)式) > N-位置有 2-吡啶基的聚酰胺酸酰胺衍生物的((47)式) > 聚酰胺酸酰胺(46式) > N-位置有二乙胺基的聚酰胺酸酰胺衍生物((45)式)。由聚酰胺酸脱水生成聚酰亚胺的反应, 要比从脱离成份的酸性预测的位置高得多, 这是因为象第 2 节所述那样, 是由聚酰胺酸的羧基的特异反应性产生的。

6. 结束语

上面是聚酰亚胺合成法的总概括, 这样可以明确几个问题。首先聚酰亚胺合成法从反应论看几乎达到了有定论的程度。当然, 今后还会有聚酰亚胺改进的合成法提出, 不过可以认为提出全新的合成法的可能性是非常小的。

下面把上面提到的聚酰亚胺合成法按各论看一下。首先是经过聚酰胺酸的两步合成法, 它虽然还存在二、三个副反应的问题, 但今后仍将作为一种实用的聚酰亚胺合成、制备法而被继续使用。不论怎么说, 这个方法非常简便, 只要有了四酸酐和二胺, 不论谁也不论在何处都能合成聚酰亚胺。不过也要记住它存在的问题再来探讨聚酰胺酸或聚酰亚胺是很重要的。

其次是作为有机溶剂可溶的聚酰亚胺的合成法, 采用四酸(或它们的酸酐)和二胺的高温溶液聚合法(一步法)最合适, 也特别推荐它。用这种方法即使由反应差的四酸和二胺配对也能得到高分子量的聚酰亚胺。

另一方面, 作为有熔融成形性聚酰亚胺的合成法则是用尼龙盐单体(或者是与它相当的两反应成份的固体混合物的高温固相合成法(快速一步法)有很大的可能性。据闻可以从尼龙盐单体直接制备聚酰亚胺发泡体。还希望它在聚酰亚胺的聚合反应成型(反应挤出、反应注射成型、反应压缩成型等)方面的应用取得进展。作为题外话, 实用编第 3 章讲的[聚

酰亚胺蒸镀聚合膜]也是用真空蒸镀的方法在基板上堆积的芳香族四酸二酐和芳香族二胺的高温固相聚合。

此外还有一些聚酰亚胺的聚合法比较繁琐,不能归为上面谈到的普通性聚酰亚胺合成法。但在合成具有独特功能或性能的聚酰亚胺时今后也许会采用。

参考文献

- 1) 今井淑夫, 岩田 薰: 高分子结构材料的化学, pp.157-167, 朝仓书店, (1996).
- 2) C.E.Sroog: in Polyimides, Fundamentals Applications, M.K.Ghosh and K.L.Mittal, eds., pp.16, Marcel Dekker, New York, (1996).
- 3) Dupont 公司: 日本专利公告, 昭 36-10999, 昭 37-97.
- 4) C.E.Sroog, A.L.Endrey, S.V.Abramo, C.E.Berr, W.M.Edwards and K.L.Olivier: J.Polym.Sci., Part A, 3, 1373, (1965)
- 5) C.E.Sroog: J.Polym.Sci., Macromol.Rev., **11**, 161, (1976).
- 6) C.E.Sroog: Prog.Polym.Sci., **16**,561(1991)
- 7) 今井淑夫: 高性能高分子类芳香族材料, 高分子学会编, pp.152-161, 丸善, (1990)
- 8) 今井淑夫: 聚酰亚胺最近的进展, 横田力男编, pp.5-15, レイテック, (1993).
- 9) 今井淑夫: 纤维学会志, **50**, P-85, (1994).
- 10) K.L.Mittal, ed.: Polyimides: Synthesis, Characterization and Applications, Vols. 1 and 2, Plenum, New York, (1984).
- 11) M.I.Bessonov, M.M.Koton, V.V.Kudryavtsev and L.A.Laius: Polyimides, Thermally Stable Polymers, Consultants Bureau, New York, (1987).
- 12) F.W.Harris: in Ployimides, D.Wilson, H.D.Stenzenberger and P.M.Hergenrother, eds., pp.1-37, Blakie, Glasgow, (1990).
- 13) F.W.Harris: in Ployimides, D.Wilson, H.D.Stenzenberger and P.M.Hergenrother, eds., pp.38-57, Blakie, Glasgow, (1990).
- 14) J.de Abajo: in Handbook of Polymer Synthesis, Part B, H.R.Kricheldorf, ed., pp.941-989, Marcel Dekker, New York, (1992).
- 15) W.Volksen: Adv.Polym. Sci., **117**, 111 (1994).
- 16) T.Takekoshi: in polyimides, Fundamentals and Applications, M.K.Ghosh and K.L.Mittal, eds., pp.7-48, Marcel Dekker, New York, (1996).
- 17) 今井淑夫, 上田 充: 有机合成化学协会志, **39**, 312, (1981).
- 18) 今井淑夫, 岩田 薰: 文献 1, pp.103, 111-112, 158-159.
- 19) 今井淑夫, 上田 充: 有机合成化学协会志, **39**, 723, (1981).
- 20) M.L.Bender, Y.-L.Chow and F.Chloupek: J.Am. Chem. Soc., **80**, 5380 (1958).
- 21) G.M.Bower and L.W.Frost: J.Polym.Sci., Part A, **1**, 3135, (1963).
- 22) G.M.Bower and W.W.Wright: J.A.ppl.Polym.Sci., **11**,609, (1967).
- 23) A.Ya.Ardashnikov, I.Ye.Kardashn and A.N.Pravednikov: Ploym.Sci.USSR, **13**, 2092, (1971).
- 24) C.C.Walker: J.Polym.Sci., Part A, Polym.Chem., **26**,1649, (1988).
- 25) W.Volksen and P.M.Cotts: 文献 10, pp.163-170.

- 26) L.W.Frost and I.Kesse: *J.Appl.Polym.Sci.*, **8**, 1039 (1964).
- 27) W.Volksen, P.Cotts and D.Y.Yoon: *J.Polym.Sci., Part B. Polym. Phys.*, **25**, 2487 (1987).
- 28) L.F.Charbonneau: *J.Polym.Sci., Polym.Chem. Ed.*, **16**,197 (1978).
- 29) R.A.Orwoll, T.L.St.Clair and K.D.Dobbs: *J.Polym. Sci., Polym. Phys.Ed.*, **19**, 1385, (1981).
- 30) A.H.Egli and T.L.St.Clair: in *Recent Advances in Polyimide Science and Technology*, W.D.Weber and M.R.Gupta, eds., pp.57-66,Soc.Plust, Eng., New York, (1987).
- 31) Y.Echigo, Y.Iwaya, I.Tomioka, M.Furukawa and S.Okamoto: *Macromolecules*, **28**, 3000, (1995).
- 32) K.Gaw, H.Suzuki, M.Jikei, M.Kakimoto and Y.Imai: *Polym.J.*, **29**,290, (1997).
- 33) J.A.Kreuz: *J.Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **28**,3787 (1990).
- 34) P.M.Cotts and W.Volksen: *Am.Chem.Soc.Symp.Ser.*, **242**,227,(1984).
- 35) T.Miwa and S.Numata: *Polymer*, **30**, 893, (1989).
- 36) R.L.Kass: *J.Polym.Sci., Polym.Chem.Ed.*, **19**,2255, (1981).
- 37) P.M.Cotts, W.Volksen and S.Ferline: *J.Polym.Sci., Part B,Polym.Phys.*, **30**, 373, (1992).
- 38) M.Lee, D.Y.Yoon and W.Volksen: *J.Polym.Sci., Part B, Polym.Phys.*, **29**, 1203, (1991).
- 39) W.T.Whang and S.C.Wu: *J.Polym.Sci., Part A, Polym.Chem.*, **26**,2749, (1988).
- 40) V.L.Bell, B.L.Stump and H.Gager: *J.Polym. Sci., Polym.Chem.Ed.*, **14**, 2275, (1976).
- 41) A.I.Baise: *J.Appl.Polym.Sci.*, **32**, 4043, (1986).
- 42) J.A.Kreuz, A.L.Endrey, F.P.Gay and C.E.Sroog: *J.Polym.Sci., Part A-1*, **4**, 2607, (1966).
- 43) P.R.Young, J.R.J.Davis, A.C.Chang and J.N.Richardson: *J.Polym.Sci., Part A, Polym.Chem.*, **28**,3107, (1990).
- 44) M-J.Brekner and C.Feger: *J.Polym.Sci., Part A, Polym.Chem.*, **25**, 2479, (1987).
- 45) C.A.Pryde: *J.Polym.Sci., Part A, Polym. Chem.*, **27**,711 (1989).
- 46) D.E.Fjare and R.T.Roginski: in *Advances in Polyimide Science and Technology*, C.Feger, M.M.Khojasteh and M.S.Htoo, eds., Htoo, eds., pp.326-335, Technomic, Lancaster, (1993).
- 47) R.W.Snyder, B.Thomson, B.Bartges, D.Czerniawki and P.C.Painter: *Macromolecules*, **22**, 4166, (1989).
- 48) J.M.Konieczny and S.L.Wunder: *Macromolecules*, **29**, 7613, (1996).
- 49) M.L.Wallach: *J.Polym.Sci., Part A-2*, **6**, 953. (1968).
- 50) S.V.Vinogradova, Ya.S.Vygodskii, V.D.Vorobev, N.A.Churochkina, L.I.Chudina, T.N.Spirina and V.V.Korshak: *Polym.Sci.USSR*, **16**,584, (1974).
- 51) J.Zurakowska-Orszagh, A.Orzeszko and T.Chreptowicz: *Eur.Polym.J.*, **16**, 289, (1980).
- 52) M.M.Koton, T.K.Meleshko, V.V.Kudryavtsev, P.P.Nechayev, Ye.V.Kamzolkina and N.N.Bogorad: *Polym.Sci. USSR*, **24**,791 (1982).
- 53) R.J.Angelo, R.C.Golike, W.E.Tatum and J.A.Kreuz: in *Recent Advances in Polyimide Science and Technology*, W.D.Weber and M.R.Gupta, eds., pp.67-91, Soc.Plust.Eng., New York, (1987).
- 54) J.S.Wallce, L.-S.Tan and F.E.Arnold: *Polymer*, **31**, 2411, (1990).
- 55) A.Mochizuki, T.Teranishi and M.Ueda: *Polym.J.*, **26**, 315, (1994).
- 56) M.L.Wallach: *J.Polym.Sci., Part A-2*,**7**,1995, (1969).
- 57) A.L.Landis, A.W.Chow, R.D.Hamlin and K.S.Y.Lau: in *Advances in Polymide Science and Technology*, C.Feger, M.M.Khojasteh and M.S.Htoo, eds., pp.84-127, Technomic, Lancaster, (1993).
- 58) A.Mochizuki, K.Yamada, M.Ueda and R.Yokota: *Polym.J.*, **29**,339, (1997).

- 59) W.M.Edwards and I.M.Robinson: U.S.Pat.2710853 (1955); Chem.Abstr., **50**,5753d, (1956).
- 60) T.T.Serafini, P.Delvigs and G.R.Lightsey: J.Appl.Polym.Sci., 16,905, (1972).
- 61) R.W.Lauver: J.Polym.Sci., Polym.Chem.Ed., **17**, 2529, (1979).
- 62) G.D.Roberts and R.W.Lauver: J.Appl.Polym.Sci., 33,2893, (1987).
- 63) J.C.Johnston, M.B.Medor and W.B.Alston: J.Polym.Sci., Part A, Polym.Chem., **25**, 2175, (1987).
- 64) D.Garcia and T.T.Serafini: J.Polym.Sci., Part B, Polym.Phys., **25**, 2275, (1987).
- 65) L.R.Schmidt, E.M.Lovgren and P.G.Meissner: Intern.Polymer Processing, **4**, 270, (1989).
- 66) V.L.Bell: J.Polym.Sci., Part B, 5, 941, (1967).
- 67) Z.-H.Liu, M.-X.Ding and Z.-Q.Chen: Gaofenzi Tongxun, 6, 476, (1981); Chem.Abstr., **97**, 163607v, (1982).
- 68) G.B.Kouznetsova, O.V.Kallistov, V.N.Bobylev, T.V.Zhvalevskaya and S.M.Jacopson: in Polyimides and Other High-Temperature Polymers, M.J.M.Abadie and B.Sillion, eds., pp.51-69, Elsevier, Amsterdam, (1991).
- 69) 今井淑夫: 聚酰亚胺最近进展, 今井淑夫, 柿本雅明编, pp1-6, レイテック, (1996).
- 70) Y.Imai: Adv.Polym.Sci., **140**, 1, (1999).
- 71) Y.Imai, H.Nemoto and M.Kakimoto: J.Polym. Sci., Part A, Polym. Chem., **34**, 701 (1996).
- 72) Y.Imai, T.Fueki, T.Inoue and M.Kakimoto: J.Polym.Sci., Part A, Polym.Chem., **36**, 1341, (1998).
- 73) T.Inoue, Y.Kumagai, M.Kakimoto, Y.Imai and J.Watanabe: Macromolecules, **30**, 1921, (1997).
- 74) K.Itoya, Y.Kumagai, M.Kakimoto and Y.Imai: Macomolecules, **27**, 4101, (1994).
- 75) T.Inoue, M.Kakimoto, Y.Imai and J.Watanabe: J.Photopolym. Sci.Tech., **8**, 299, (1995).
- 76) T.Inoue, M.Kakimoto, Y.Imai and J.Watanabe: Macromolecules, **28**,6368, (1995).
- 77) T.Inoue, M.Kakimoto, Y.Imai and J.Watanabe: Macromol.Chem.Phys.,198,519, (1995).
- 78) M.Goyal, T.Inoue, M.Kakimoto and Y.Imai: J.Polym.Sci., Part A, Polym.Chem., **36**, 39,(1998).
- 79) Y.Kumagai, K.Itoya, M.Kakimoto and Y.Imai: J.Polym.Sci., Part A, Polym.Chem., 38,1391, (2000).
- 80) Y.Kumagai, K.Itoya, M.Kakimoto and Y.Imai: Polymer, 36,2827, (1995).
- 81) Y.Imai, T.Fueki, T.Inoue and M.Kakimoto: J.Polym.Sci., Part A, Polym.Chem., **36**, 1031, (1998).
- 82) K.Gaw, H.Suzuki and M.Kakimoto: J.Photopolym.Sci.Tech., **8**, 144, (1995).
- 83) K.Gaw, H.Suzuki M.Jikei, M.Kakimoto and Y.Imai: Mat.Res.Soc.Symp.Proc., **435**, 165, (1996).
- 84) J.A.Kreuz: Polymer, **36**, 2089, (1995).
- 85) S.V.Vinogradova, Ya.S.Vygodskii and V.V.Korshak: Polym.Sci.USSR, **12**, 2254, (1970).
- 86) V.V.Korshak, S.V.Vinogradova and J.S.Vygodskii: Faserforsch.Textiltech., **28**,439, (1977).
- 87) T.Kaneda, T.Katsura, K.Nakagawa and H.Makino: J.Appl.Polym.Sci., **32**, 3133, (1986).
- 88) H.Inoue, Y.Sasaki and T.Ogawa: J.Appl.Polym.Sci., **60**, 123, (1996).
- 89) F.W.Harris, W.A.Feld and L.H.Lanier: J.Appl.Polym.Sci., Appl.Polym.Symp., **26**, 421, (1975).
- 90) F.W.Harris and S.L.C.Hsu: High Perform.Polym., **1**, 3, (1989).
- 91) M.Oba: J.Polym.Sci., Part A, Polym.Chem., **34**, 651, (1996).

- 92) J.E.McGrath, M.E.Rogers, C.A.Arnold, Y.J.Kim and J.C.Hedrick: Makromol.Chem., Macromol.Symp., **51**, 103, (1991).
- 93) M.E.Rogers, M.H.Brink, J.E.McGrath and A.Brennan: Polymer, **34**, 849, (1993).
- 94) C.A.Arnold, J.D.Summers, Y.P.Chen, R.H.Bott, D.Chen and J.E.McGrath: Polymer, **30**, 986, (1980).
- 95) A.E.Feiring, B.C.Auman and E.R.Wonchoba: Macromolecules, **26**, 2779, (1993).
- 96) Y.J.Kim, T.E.Glass, G.D.Lyle and J.E.McGrath: Macromolecules, **26**, 1344, (1993).
- 97) T.M.Moy, C.D.DePorter and J.E.McGrath: Polymer, **34**, 819, (1993).
- 98) J.A.Kreuz, A.L.Endrey, F.P.Gay and C.E.Sroog: J.Polym.Sci., Part A1-4, 2607, (1966).
- 99) R.J.W.Reynolds and J.D.Seddon: J.Polym.Sci., Part C, **23**, 45, (1968).
- 100) J.V.Facinelii, S.L.Gardner, L.Dong, C.L.Sensenich, R.M.Davis and J.S.Riffle: Macromolecules, **29**, 7342, (1996).
- 101) Y.Echigo, N.Miki and I.Tomioka: J.Polym.Sci., Part A, Polym.Chem., **35**, 2493, (1997).
- 102) N.Yoda and H.Hiramoto: J.Macromol.Sci.-Chem., **A21**, 1641, (1984).
- 103) M.Ree, T.L.Nunes and K.-J.R.Chen: J.Polym.Sci., Part B, Polym. Phys., **33**, 453 (1995).
- 104) 柿本雅明: 高性能芳香族系高分子材料, 高分子学会编, pp.234-249, 丸善, (1990) .
- 105) 西崎俊一郎, 森胁纪元: 工业化学杂志, **71**, 1559, (1968) .
- 106) 西崎俊一郎, 森胁纪元: 工业化学杂志, **73**, 1873, (1970)
- 107) P.W.Morgan: Condensation Polymers by Interfacial and Soltion Methods, Interscience, New York, (1965).
- 108) S.N.Kharkov, Ye.P.Krasnov, Z.N.Lavrova, S.A.Baranova, V.P.Aksenova and A.S.Chegolya: Polym.Sci.USSR, **13**, 940, (1971).
- 109) Y.-T.Chern: Macromol.Chem.Phys., **196**, 3217, (1995).
- 110) Y.-T.Chen and B.-S.Wu: J.Appl.Polym.Sci., **61**, 1853, (1996).
- 111) V.V.Korshak, S.V.Vinogradova, Ya.S.Vygodskii and Z.V.Gerashchenko: Polym.Sci.USSR, **13**, 1341, (1971).
- 112) W.Volksin, D.Y.Yoon, J.L.Hedrick and D.Hofer: Mat.Res.Soc. Symp.Proc., **227**, 23, (1991).
- 113) W.-X.Huang, Y.-J.Tong, J.-P.Xu and M.-X.Ding: J.Polym. Sci., Part A, Polym.Chem., **35**, 143, (1997).
- 114) S.Kaneda, S.Ishikawa, H.Daimon, T.Katsura, M.Ueda, K.Oda and M.Horio: Makromol.Chem., **183**, 417, (1981).
- 115) K.H.Becker and H.-W.Schmidt: Macromolecules, **25**, 6784, (1992).
- 116) Y.Oishi, M.Kakimoto and Y.Imai: Macromolecules, **20**, 703, (1987).
- 117) Y.Oishi, M.Kakinmoto and Y.Imai: Macromolecules, **21**, 547, (1988).
- 118) 今井淑夫, 大石好行: 纤维学会志, **43**, P-435, (1987) .
- 119) Y.Imai and Y.Oishi: Prog.Polym.Sci., **14**, 173, (1989).
- 120) Y.Oishi and Y.Imai: in Polymeric Materials Encyclopedia, J.CLSalamone, ed., Vol.2C, pp-1402-1417, CRC Press, Boca Raton, (1996).
- 121) F.M.Houlihan, B.J.Bachman, C.W.Wilkins, Jr. and C.A.Pryde: Macromolecules, **22**, 4477, (1989).
- 122) E.Chin, M.Yoshikiyo, F.M.Houliha, S.Bertz and B.J.Bachman: in Polyimides and Other High-Temperature Polymers, M.J.Abadie and B.Sillion, eds., pp.19-33, Elsevier, Amsterdam. (1991).
- 123) M.Ueda and H.Mori: Makromol.Chem., **194**, 511, (1993).

- 124) W.Volksen, D.Hofer and Y.Y.Cheng: in *Polymides and Other High-Temperature Polymers*, M.J.M.Abadie and B.Sillion, eds., pp.45-50, Elsevier, Amsterdam, (1991).
- 125) W.Volksen, T.Pascal, J.Labadie and M.Sanchez: *Proc.Am.Chem.Soc.Polym.Mater.Sci.Eng.*, **66**, 235, (1992).
- 126) D.R.McKean, G.M.Wallraff, W.Volksen, N.P.Hacker, M.I.Sanchez and J.W.Labadie: *Proc.Am.Chem.Soc. Polym.Mater.Sci.Eng.*, **66**, 237, (1992).
- 127) M.Kakimoto, H.Orikabe and Y.Imai: *Am.Chem.Soc.Polym.Prepr.*, **34**(1), 746, (1993).
- 128) E.M.Boldebeck and K.J.Klebe: U.S.Pat, 3303157, (1967): *Chem, Abstr.*, **66**, 96125f, (1967).
- 129) Y.Oishi, M.Kakimoto and Y.Imai: *Macromolecules*, **24**, 3475, (1991).
- 130) Y.Imai and Y.Oishi: in *Polymeric Materials Encyclopedia*, J.C.Salamone, ed., Vol.8, pp.6232-6240, CRC Press, Boca Raton, (1996).
- 131) V.V.Korshak, S.V.Vinogradova, Y.S.Vygodskii, Z.M.Nagiev, Y.G.Urman, S.G.Alekseeva and I.Y.Slonium: *Makromol.Chem.*, **184**, 235, (1983).
- 132) Y.Oishi, K.Itoya, M.Kakimoto and Y.Imai: *Polym.j.*, **21**, 771, (1989).
- 133) 大石好行, 糸谷一男, 柿本雅明, 今井淑夫: *高分子论文集*, 47, 353, (1990).
- 134) Y.Oishi, M.Kakimoto and Y.Imai: in *Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization*, C.Feger, M.M.Khojasteh and J.E.McGrath, eds., pp.139-150, Elsevier, Amsterdam, (1989).
- 135) Y.Oishi, M.Shirasaki, M.Kakimoto and Y.Imai: *J.Polym.Sci., Part A, Polym.Chem.*, 31, 293, (1993).
- 136) P.Delvigs, L.-C.Hsu and T.T.Serafini: *J.Polym. Sci., Part B, Polym.Lett*, 8, 29 (1970).
- 137) S.B.Saidenova, B.A.Zhubanov, I.A.Arkipova and S.R.Rafikov: *Polym.Sci. USSR*, 17, 1653 (1975).
- 138) T.Takekoshi, J.L.Webb, P.P.Anderson and C.E.Olsen: *IUPAC Macro-88 Prepr.*, 464, (1988).
- 139) P.E.Rogers and J.E.McGrath: *Am.Chem.Soc.Polym.Prepr.*, 34(2), 644, (1993).
- 140) Y.Imai: *J.Polym.Sci., Part B, Polym.Lett.*, 8,555, (1970).
- 141) 今井淑夫, 阿部 崇: *日本化学会志*, 1972, 1922.
- 142) Y.Imai and M.Ishimori: *J.Polym.Sci., Polym.Chem.Ed.*, 13, 365, (1975).
- 143) R.A.Meyers: *J.Polym.Sci., Part A-1*, 7, 2757, (1967).
- 144) P.S.Carleton, W.J.Farrissey and J.S.Rose: *J.Appl.Polym.Sci.*, 16, 2983, (1972).
- 145) W.J.Farrissey, L.M.Alberino and A.A.R.Sayigh: *J.Elast.Plast.*, 7, 285, (1975).
- 146) W.M.Alvino and L.E.E.delman: *J.Appl.Polym.Sci.*, 19, 2961, (1975).
- 147) W.M.Alvino and L.E.E.delman: *J.Appl.Polym.Sci.*, 22, 1983, (1978).
- 148) H.Ulrich: *J.Macromol.Sci., Macromol.Rev.*, 11, 93, (1976).
- 149) 今井淑夫, 高桥武义: *高分子化学*, 29, 182, (1972).
- 150) N.D.Ghatge and U.P.Mulik: *J.Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 18, 1905, (1975).
- 151) G.D.Khune: *J.Macromol. Sci.-Chem.*, A14, 687 (1980).
- 152) M.Kakimoto, R.Akiyama, Y.S.Negi and Y.Imai: *J.Polym.Sci., Part A, Polym.Chem.*, 26, 99, (1988).
- 153) M.Wenzel, M.Ballauff and G.Wegner: *Makromol.Chem.*, 188, 2865, (1987).
- 154) F.Helmer-Metzmann, M.Ballauff, R.C.Schulz and G.Wegner: *Makromol.Chem.*, 190, 985, (1989).
- 155) J.C.Jung and S.-B.Park: *Polym.Bull.*, 35, 423, (1995).
- 156) J.C.Jung and S.-B.Park: *J.Poly.Sci., Part A, Polym.Chem.*, 34, 357, (1993).
- 157) Y.Imai and K.Kojima: *J.Polym.Sci., Part A-1*, 10, 2091, (1972).

- 158) Y.Oishi, M.Ishida, M.Kakimoto, Y.Imai and T.Kurosaki: J.Polym.Sci., Part A, Polym.Chem., 30, 1027, (1992).
- 159) 今井淑夫: 高分子の熱分解と耐熱性, 神戸博太郎編, pp.47-85, 培風館, (1974).
- 160) J.-H.Kim and J.A.Moore: Macromolecules, 26, 3510, (1993).
- 161) M.Ueda, T.Takahashi and Y.Imai: J.Polym. Sci., Polym.Chem.Ed., 14, 591, (1976).
- 162) Y.Imai, M.Ueda and T.Takahashi: J.Polym. Sci., Polym.Chem.Ed., 14, 2391, (1976).
- 163) Y.Imai, M.Ueda and T.Takahashi: J.Polym. Sci., Polym.Chem.Ed., 20, 249, (1982).
- 164) Y.Imai, T.Takahashi R.Nan and M.Ueda: J.Polym. Sci., Polym.Chem.Ed., 21, 1241, (1983).

〈今井 淑夫〉