

配合物聚合反应研究

I. 以对氨基苯磺酸盐合成聚酰亚胺

仇武林 李 灿 华万森
王 瑾 陆路德 汪 信*

(南京理工大学材料化学研究室, 南京 210094)

以对氨基苯磺酸的二价金属配合物为原料合成了一系列主链上含金属元素(Ca, Cu, Co, Ni)的聚酰亚胺。以元素分析、IR 和固体¹³C-NMR 对其组成及结构进行了表征, 通过 TG-DTA 研究了其热性能, 并讨论了含金属元素聚酰亚胺溶液的粘度与其中金属元素及其含量的关系

关键词: 对氨基苯磺酸配合物 合成 含金属元素聚酰亚胺 热性能

前 言

在现有的耐热聚合物中, 芳香族聚酰亚胺以其优异的机械性能、电性能、热性能和化学性能受到了极大重视, 并得到了广泛应用^[1-4]。然而, 由于其高软化点和难溶性使其加工性能很差, 一定程度上限制了它的应用范围^[5, 6]。因此, 对聚酰亚胺的改性一直是很活跃的研究领域, 并已有许多工作报告^[4]。有关含金属聚酰亚胺聚合物的研究也有大量报道^[7-9]。在这些报道中, 金属元素的引入都是以无机盐形式混入聚酰胺酸溶液中, 并经酰亚胺化或引入配合物的形式而实现的。然而通过单体的反应, 将金属引入聚酰亚胺主链中的研究还未见报道。

我们以对氨基苯磺酸的二价金属配合物 ASA(M)^[10] 为原料, 通过溶液聚合反应, 合成了一系列主链中含金属元素(Ca, Co, Ni, Cu)的聚酰亚胺, 对其结构进行了表征, 并研究了其热性能及聚酰胺酸溶液粘度与金属元素和含量之间的关系。

实 验 部 分

一、仪器

元素分析采用 204C 型仪; IR 以 4100 红外分光光度计测定, 溴化钾压片, 400cm⁻¹~4000cm⁻¹; ¹³C-NMR 在 CMX-300 固体核磁共振仪上测定; 粘度以 NDJ-79 旋转式粘度计(25℃)测定, DMF 为溶剂; TG-DTA 在 PCT-1 差热天平上测定, 静态, 空气, 升温速率为 10℃/min; 电导率在 DDS-11 型电导率仪上测定(25℃)。

二、试剂

均苯四甲酸二酐(PMDA)和 4, 4'-二氨基二苯基甲烷(MDA)均为分析纯, 对氨基苯磺酸

本文于1993年12月2日收到。

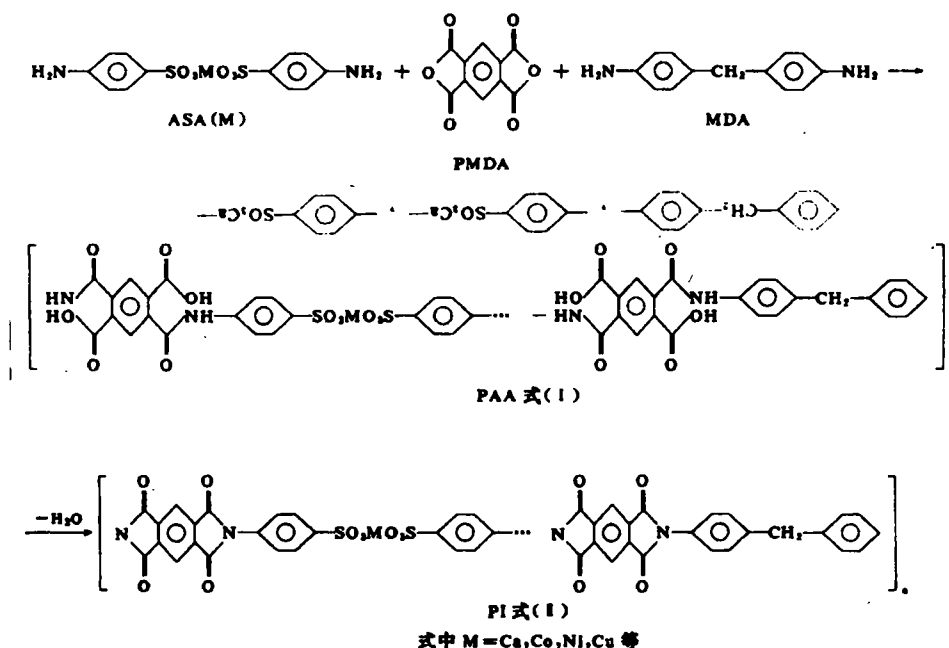
国家教委年轻教师基金项目。

* 通讯联系人。

配合物(ASA(M))按文献^[10]方法制备, N, N-二甲基甲酰胺(DMF)为化学纯, 使用前经干燥处理。

三、含金属元素聚酰亚胺聚合物制备

在 DMF 中溶解适量二元胺混合物(MDA+ASA(M)), 其中 ASA(M)在混合物中的物质的量的百分含量分别为: 0%, 5%, 10%, 13%, 16%, 20%, 30%, 40%), 于室温搅拌下, 逐渐加入 PMDA 粉末(二酐与二胺的物质的量比为 1.020 : 1), 室温下反应 4 小时, 即得均相聚酰胺酸(PAA)溶液。将此溶液一部分倾在玻璃板上刮平并于 90℃ ~ 100℃ 下除去溶剂, 得 PAA 薄膜。此薄膜再经真空高温下脱水, 即得聚酰亚胺(PI)薄膜。该薄膜较不含金属元素的更加光亮, 但脆性加大。另一部分溶液在丙酮-苯混合溶剂中沉淀出, 干燥, 研细, 得 PAA 粉末, 再经真空高温干燥, 得 PI 粉末。反应方程式如下:



结 果 与 讨 论

一.对氨基苯磺酸盐 ASA(M)的电导率

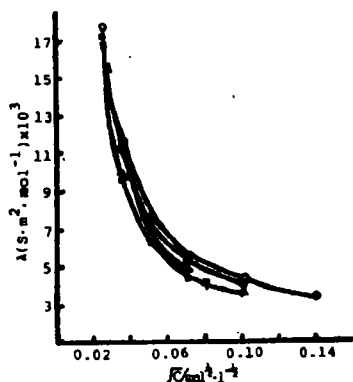


图 1 ASA(M)电导率随浓度变化曲线

Fig. 1 Plot of λ vs C

$\times$ —ASA(Ca), $\circ$ —ASA(Co),
 $\bullet$ —ASA(Ni), $\blacktriangle$ —ASA(Cu)

图 1 为 ASA(M)在 DMF 中的电导率随浓度变化曲线。从图中可看出, 该四种含金属元素二胺在 DMF 中均为弱电解质, 且在同样浓度下, ASA(Co)、ASA(Ni)、ASA(Cu)三者的电导率很接近, 均较 ASA(Ca)的为大。

二. 含金属元素聚酰亚胺的结构表征

1. 元素分析

元素分析中所用样品为聚酰亚胺粉末, 在 650℃ 灼烧并以酸溶解后, 采用 EDTA 配位滴定法测定金属含量, C、H、N 的含量采用 204C 元素分析仪测定, 其结果见表 1。计算值与实测值符合较好。

表 1 含金属 PI 元素分析(%) (括号中为计算值)

Table 1 Elemental Analysis of PI(M) (Calcd.)

sample	C	H	N	M
PICa(5%)	71.08(70.56)	3.61(3.54)	6.98(7.11)	0.47(0.51)
PICa(10%)	69.83(68.78)	3.49(3.43)	6.79(6.95)	0.90(0.99)
PICa(20%)	65.79(65.46)	3.32(3.23)	6.47(6.64)	1.88(1.90)
PICa(40%)	61.54(59.61)	3.02(2.88)	5.93(6.10)	3.54(3.49)
PINi(5%)	70.97(70.40)	3.49(3.53)	6.89(7.10)	0.69(0.74)
PINi(10%)	70.03(68.47)	3.40(3.42)	6.81(6.91)	1.37(1.45)
PINi(20%)	65.12(64.88)	3.09(3.21)	6.45(6.58)	2.82(2.76)
PINi(40%)	59.23(58.66)	2.75(2.84)	5.90(6.00)	5.12(5.03)
PICo(5%)	71.02(70.40)	3.62(3.53)	6.94(7.10)	0.77(0.75)
PICo(10%)	68.75(68.46)	3.50(3.42)	6.86(6.92)	1.53(1.46)
PICo(20%)	65.07(64.88)	3.27(3.21)	6.47(6.58)	2.81(2.77)
PICo(40%)	59.13(58.66)	2.81(2.84)	5.87(6.00)	5.17(5.05)
PICu(5%)	70.70(70.35)	3.58(3.53)	7.01(7.09)	0.87(0.80)
PICu(10%)	69.47(68.39)	3.50(3.41)	6.77(6.91)	1.64(1.57)
PICu(20%)	65.15(64.74)	3.31(3.20)	6.51(6.57)	2.83(2.98)
PICu(40%)	59.54(58.42)	3.00(2.83)	5.76(5.98)	5.51(5.42)

2. 红外光谱

含金属元素聚酰亚胺 PI(M) 的红外光谱以 PINi(40%)(ASA(Ni) 在二胺中的物质的量的百

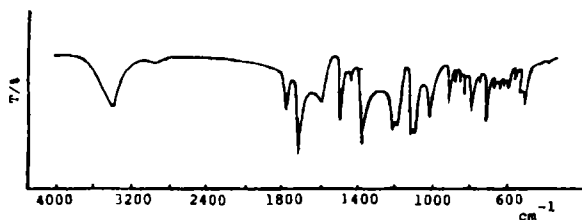


图 2 PI Ni(40%) 的红外谱图

Fig. 2 Infrared spectra of PI Ni(40%)

分含量为 40%, 下同)为例, 如图 2 所示。结果表明, 产物除具有酰亚胺结构的特征峰 1775cm^{-1} , 1720cm^{-1} , 1375cm^{-1} 和 720cm^{-1} 外, 在 1175cm^{-1} , 1035cm^{-1} 和 650cm^{-1} 处也有吸收峰(当二胺中无 ASA(M) 时则无此峰, 且随着 ASA(M) 在混合二胺中的比例增大, 这些峰强度增大), 这些峰正是 $-\text{SO}_2-\text{O}-$ 的特征吸收峰。可见, 产物具有预期的结构 II。

对金属为 Ca, Co, Ni, Cu 以及 ASA(M) 在混合二胺中物质的量的百分含量分别为 5%, 10%, 13%, 16%, 20%, 30%, 40% 等制得的聚酰亚胺也做了同样的分析, 发现除各吸收峰的强度稍有变化外, 其波数并未有明显的变化。可见, 这些产物的结构均符合结构 II。

3. 固体 ^{13}C -NMR

由于所得聚酰亚胺在一般溶剂中难溶, 因此选择了比较典型的几个样品做了固体 ^{13}C -NMR 分析。以 PINi(40%) 为例, 其 ^{13}C -NMR 谱如图 3 所示。各峰可标识如下(ppm):

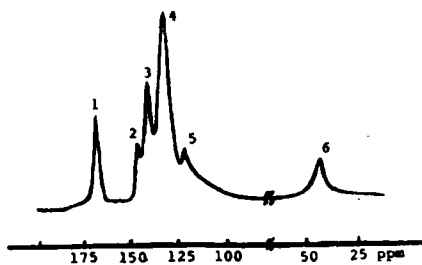
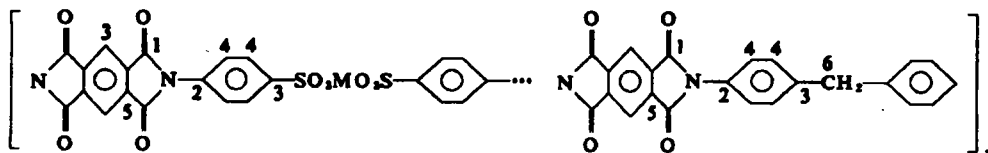


图 3 PI Ni(40%) 的固体 ^{13}C -NMR 谱

Fig. 3 ^{13}C -NMR spectra of PI Ni(40%)



(1)166.0; (2)142.5; (3)137.8; (4)130.0; (5)119.0; (6)42.3ppm

而不含金属的聚酰亚胺(仅与 MDA 反应), 各碳原子的化学位移分别为: (1)166.0; (2)141.4; (3)137.8; (4)130.0; (5)119.5; (6)41.2ppm, 上述标识正确。

其他样品的 ^{13}C -NMR 的化学位移和峰形等类似于 PI Ni(40%) 的, 与红外光谱分析所得结果一致, 说明产物结构符合式 II。

三. 含金属元素聚酰胺酸溶液粘度与金属含量的关系

图 4 所示, 为含金属元素聚酰胺酸在 DMF 中的粘度随金属元素含量变化曲线。可以看出, 随着聚酰胺酸中金属元素含量的增加, 溶液的粘度下降。这可能是由于聚酰胺酸主链中 $-\text{O}-\text{M}-\text{O}-$ 具有一定的离子成份, 在极性溶剂如 DMF 中部分电离而形成了低分子量的聚合物, 随着聚合物中的配位键 $-\text{O}-\text{M}-\text{O}-$ 数量的增多(即二胺中 ASA(M) 含量增加), 离子性成份增加, 聚合物碎片的分子量下降。且含金属元素 Ca 的聚酰胺酸的粘度比其他三种的大, 可

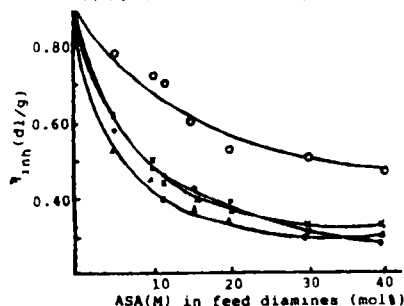


图 4 粘度—金属含量关系图

Fig. 4 Plot of η_{inh} vs content of ASA(M)

○—PAA Ca, ●—PAA Co,
▲—PAA Ni, ×—PAA Cu

见, 配位键—O—Ca—O—在 DMF 中的离解程度比其他三者的小, 这与图 1 中所得结论一致。

当 ASA(M) 在混合二胺中物质的量的百分含量超过 40% 时, 聚酰胺酸溶液粘度已经变得很小, 难以得到分子量较大的聚合物。

四. 含金属元素聚酰亚胺的热性能

通过 TG-DTA 分析, 发现不含金属元素的聚酰胺酸酰亚胺化温度在 124℃ ~ 180℃ 范围内。同样条件下制得的含金属元素聚酰胺酸的酰亚胺化温度则明显不同, 如 PAA Cu(10%) 为 110℃ ~ 254℃, PAA Co(10%) 的为 258℃ ~ 297℃, PAA Ni(10%) 的则在 295℃ ~ 307℃ 范围内。可见, 金属元素的引入, 使聚酰胺酸聚合物的酰亚胺化温度升高。

聚酰亚胺(以混合二胺中 ASA(M) 的物质的量的含量为 10% 为例)的 TG-DTA 曲线如图 5 所示。结果表明, 在聚酰亚胺主链中引入金属元素, 可使其分解温度降低。在我们所做的热分析中, 未看到明显的玻璃化转变温度。

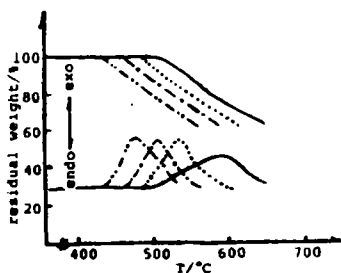


图 5 PIM 的 TG-DTA 曲线

Fig. 5 TG-DTA curves of PI(M)

—PIM(0%),PI Ni(10%)
- · -PI Co(10%), - - -PI Cu(10%)

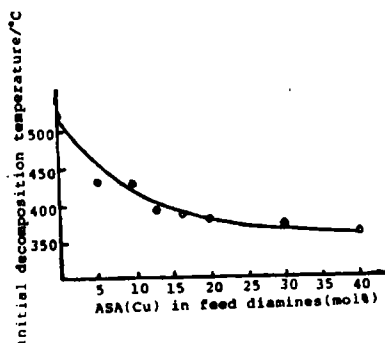


图 6 PI Cu 分解温度—Cu

含量曲线

Fig. 6 Content of ASA(Cu) vs decomposition
temperature of PI Cu

图 6 为 PI Cu 的起始分解温度随金属元素含量的变化曲线。可见, 随着聚酰亚胺中金属元素含量的增加, 其起始分解温度降低。即使引入少量的金属元素, 其起始分解温度下降也很大。但当金属元素含量增大至一定量以后, 其起始分解温度趋于定值。

参 考 文 献

- [1] Sroog, C. E., *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.*, **11**, 161(1976).
[2] William, A., Tieu-Binh, L. E., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **30**, 1099(1992).
[3] Avadhani, C. V., Walgoorkas, P. P., Verneker, S. P., *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **28**, 1681(1990).
[4] Adrove, N. A. et al, Translated by Kurt Gingold, Polyimides: A New Class of Thermally Stable Polymer, Ed. Technomic Publishing Co. Inc., (1970).
[5] Cassidy, P. E., Thermally Stable Polymer—Synthesis and Properties, Dekker, New York, (1980).
[6] Feld, W. A., Ramalingan, B., Harris, F. W., *J. Polym. Sci.*, A-1, **21**, 319(1983).
[7] Achar, B. A., Fohlen, G. M., Parker, J. A., *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **23**, 1980(1985).
[8] Talyor, L. T., Carrer, V. C., Furtch, T. A. et al, Modification of Polymers, ACS Symposium Series, 121(1980).
[9] Mittal, K. L., Polyimides: Synthesis, Characterization, and Applications, Plenum Press, New York, 189 (1984).
[10] 仇武林、曾文祥、李 灿、邓利君、陆路德、汪 信、戴庆平, 无机化学学报, **9**(3), 297(1993).

POLYMERIZATION OF COORDINATION COMPOUNDS

I. SYNTHESIS POLYIMIDES FROM DIVALENT METAL SALTS OF P-ANILINE
SULFONIC ACID

Qiu Wulin Li Can Hua Wansen
Wang Ying Lu Lude Wang Xin

(Material Chemistry Laboratory, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

A class of novel metal-containing (Ca, Cu, Co, Ni) polyimides were obtained from the diamine-sulfonic coordination compounds and characterized by elemental analysis, IR, and solid ^{13}C -NMR. The relationship between inherent viscosity of metal-containing polyamic acids and metal content of polymer were examined, and the thermal properties of metal-containing polyimides were studied by TG-DTA.

Keywords: diamine-sulfonic coordination compound synthesis
 metal-containing polyimide thermal property