

文章编号: 1000-5862(2016)04-0415-05

# 新型热塑性的双酮酐型聚酰亚胺的合成与性能研究

胡顺成 陈志强 洪慧铭 王利云 宋才生 宋 琤\*

(江西师范大学化学化工学院 江西 南昌 330022)

摘要: 以4,4'-对苯二甲酰二邻苯二甲酸酐(TDPA)和1,3-双(4-氨基苯氧基)苯(BAPB)为单体,采用2步溶液缩聚法,制得高相对分子质量的聚酰胺酸(PAA)溶液,经4种亚胺化工艺合成了TDPA/BAPB型聚酰亚胺(PI)树脂。通过FT-IR、WAXD、DSC、TGA、溶解性能等对PI树脂进行测试和表征。FT-IR表明4种方法均形成了酰亚胺结构,WAXD及DSC分析表明TDPA/BAPB型PI为部分结晶型结构,熔融温度( $T_m$ )为363~370℃,TGA测试揭示乙酸酐/吡啶化学亚胺化PI耐热性能最佳,且较其它3种方法溶解性也更好,可溶于DMSO、NMP、间甲酚等强极性溶剂中。PAA溶液流延成膜性能良好,热亚胺化PI薄膜具有较好的力学性能,拉伸强度为118.3 MPa,弹性模量为2.5 GPa。

关键词: 4,4'-对苯二甲酰二邻苯二甲酸酐; 1,3-双(4-氨基苯氧基)苯; 聚酰亚胺; 亚胺化; 性能

中图分类号: TQ 323.5 文献标志码: A DOI: 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2016.04.17

## 0 引言

芳香型聚酰亚胺(PI)具有优异的力学性能、热稳定性、耐溶剂性、电气性能和粘结性能等,作为模压零部件如轴承、衬套、密封圈、隔热齿轮等,广泛应用于电子电气、汽车工业、航天、航空等高新技术领域<sup>[1-3]</sup>。由于热固性PI难熔、难溶,具有易加工处理性能又保持PI优良综合性能而成为研究热点<sup>[4-6]</sup>。Aurum<sup>[7]</sup>是日本三井化学公司生产的一种热塑性聚酰亚胺工程塑料,为解决其结晶速度慢的问题又研发出同分异构的超级Aurum,并于2002年获得发明专利<sup>[8]</sup>。超级Aurum由3,3',4,4'-联苯四酸二酐(BPDA)与1,3-双(4-氨基苯氧基)苯(BAPB)经缩聚反应和熔融注塑加工而成,熔点约395℃,玻璃化温度约180℃,注塑成型制品结晶度高,形变温度高达359℃<sup>[9-10]</sup>。但是超级Aurum过高的熔点使其加工温度很高,较高的结晶度也限制了产品的用途范围,因此人们对其展开了一些改性研究<sup>[11]</sup>。BAPB作为制备聚酰亚胺的二胺单体已有较多的学术研究成果<sup>[12-16]</sup>。

双酮酐型PI在高技术领域具有广阔的应用前景,NASA开发的间位双酮酐(IDPA)型PI,适合用

于制备碳纤维增强复合材料基体树脂、耐高温结构胶粘剂等<sup>[17-20]</sup>。4,4'-对苯二甲酰二邻苯二甲酸酐(TDPA)为IDPA的异构体,本文从PI结构与性能的关系分析出发,以TDPA和BAPB合成了高相对分子质量的聚酰胺酸(PAA),通过不同的亚胺化工艺制备了PI,并对其结构与性能进行了表征,研究表明合成的双酮酐型PI为半结晶聚合物, $T_m$ 为363~370℃,能溶于NMP,可作为碳纤维先进复合材料基体树脂。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 主要原料

4,4'-对苯二甲酰二邻苯二甲酸酐(TDPA),自制<sup>[21]</sup>;1,3-双(4-氨基苯氧基)苯(BAPB),常州市阳光药业有限公司,工业品,m.p.:115~118℃,经重结晶提纯;*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc),天津市福晨化学试剂厂,分析纯;乙酸酐,中国医药上海化学试剂有限公司,分析纯;吡啶(Py),天津市永大化学试剂有限公司,分析纯;二甲苯:天津市福晨化学试剂厂,分析纯;二氯亚砷:天津市大茂化学试剂厂,分析纯。

收稿日期: 2016-04-01

基金项目: 国家自然科学基金(51663011,51003044),江西省自然科学基金(20132BAB206035),江西省教育厅科技落地计划(KJLD13023),北京分子科学国家实验室开放课题和高分子材料工程国家重点实验室(四川大学)开放课题基金(KF201304)资助项目。

通信作者: 宋 琤(1975-),女,江苏江阴人,副教授,博士,主要从事功能高分子材料的研究。

## 1.2 测试与表征

对数比浓粘度( $\eta_{inh}$ ): 将 TDPA-PAA 溶于 DMAc 中, 配制成  $0.5 \text{ g} \cdot \text{dL}^{-1}$  的溶液, 在  $(30 \pm 1)^\circ\text{C}$  恒温水槽中, 采用毛细管内径为  $0.6 \sim 0.7 \text{ mm}$  的乌氏粘度计进行测定; 红外光谱: AVA-TAR370 型傅里叶变换红外光谱仪, 采用薄膜试样法和 KBr 粉末压片法, 测试范围为  $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ ; 广角 X-射线衍射 (WAXD): Bruker-XRF 型多晶 X-射线衍射仪,  $\text{Cu K}\alpha$   $40 \text{ kV}/30 \text{ mA}$ ,  $2\theta$  范围为  $5^\circ \sim 90^\circ$ ; 示差扫描量热分析 (DSC): TA-Q100 型示差扫描量热仪, 升、降温速率为  $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ , 测试温度范围为  $50 \sim 400^\circ\text{C}$ ,  $\text{N}_2$  气氛; 热重分析 (TGA): TA-CDR-1 型热失重分析仪, 温度范围  $20 \sim 800^\circ\text{C}$ , 升温速率为  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 拉伸测试: CMT8102 型微型万能材料试验机, 按 GB/T 1447—2005 进行测试。

## 1.3 PI 的制备

1.3.1 PAA 的制备 在通有  $\text{N}_2$  保护的洁净干燥的  $250 \text{ mL}$  三口瓶中加入  $2.1925 \text{ g}$  ( $0.0075 \text{ mol}$ ) BAPB 和  $25 \text{ mL}$  DMAc, 搅拌使二胺完全溶解, 冰浴下加入  $3.2589 \text{ g}$  ( $0.00765 \text{ mol}$ ) TDPA, 反应  $30 \text{ min}$  后, 撤去冰浴, 控制反应温度在  $20^\circ\text{C}$  左右继续搅拌反应  $7 \sim 8 \text{ h}$ , 得到淡黄色粘稠状的 PAA 溶液。

1.3.2 热亚胺化法制备 PI 薄膜及树脂粉末 将上述制得的 PAA 溶液静止  $2 \sim 3 \text{ h}$  脱泡后, 取部分倾倒在洁净的平板玻璃上流涎成膜, 放入  $90^\circ\text{C}$  烘箱中脱溶剂后, 得到透明的金黄色 PAA 薄膜。将制得的 PAA 薄膜夹在自制铁架上在  $180^\circ\text{C}$  下进行双向拉伸  $6 \text{ h}$  后, 放入马弗炉中  $180^\circ\text{C} \times 1 \text{ h}$ 、 $200^\circ\text{C} \times 1 \text{ h}$ 、 $250^\circ\text{C} \times 2 \text{ h}$ 、 $280^\circ\text{C} \times 1 \text{ h}$ 、 $300^\circ\text{C} \times 1 \text{ h}$ 、 $320^\circ\text{C} \times 0.5 \text{ h}$  程序升温热亚胺化, 自然冷却至室温, 得透明的黄棕色 PI-4 薄膜。另外取部分 PAA 溶液倒入甲醇中沉

析、捣碎、抽滤, 用丙酮抽提,  $90^\circ\text{C}$  下真空干燥  $24 \text{ h}$  后得到金黄色 PAA 粉末, 再置于马弗炉中进行程序升温热亚胺化, 冷却后得黄棕色 PI-4 粉末。

1.3.3 不同化学亚胺化法制备 PI 树脂粉末 按本文 1.3.1 节制得的 PAA 溶液用 DMAc 稀释至固含量为  $10\%$  左右, 在 PAA 溶液中加入  $5 \text{ mL}$  二氯亚砷, 然后在  $80^\circ\text{C}$  下继续回流反应  $20 \text{ h}$ , 冷却至室温后加入无水甲醇沉析, 抽滤, 用丙酮抽提,  $120^\circ\text{C}$  下真空中干燥  $24 \text{ h}$  后得到棕色 PI-1 粉末。在 PAA 溶液中加入  $4 \text{ mL}$  乙酸酐/吡啶 (体积比  $2/1$ ) 的混合溶剂, 然后在  $60^\circ\text{C}$  下继续回流反应  $20 \text{ h}$ , 冷却至室温后加入无水甲醇沉析, 抽滤, 用丙酮抽提,  $120^\circ\text{C}$  下真空中干燥  $24 \text{ h}$  后得到金黄色 PI-2 粉末。在 PAA 溶液中加入适量二甲苯, 将温度升至  $140^\circ\text{C}$ , 回流反应  $20 \text{ h}$ , 冷却至室温后加入无水甲醇沉析, 抽滤, 用丙酮抽提,  $120^\circ\text{C}$  下真空中干燥  $24 \text{ h}$  后得到部分亚胺化 PI 粉末。再放入马弗炉中程序升温热亚胺化, 冷却得到黄棕色 PI-3 粉末。

## 2 结果与讨论

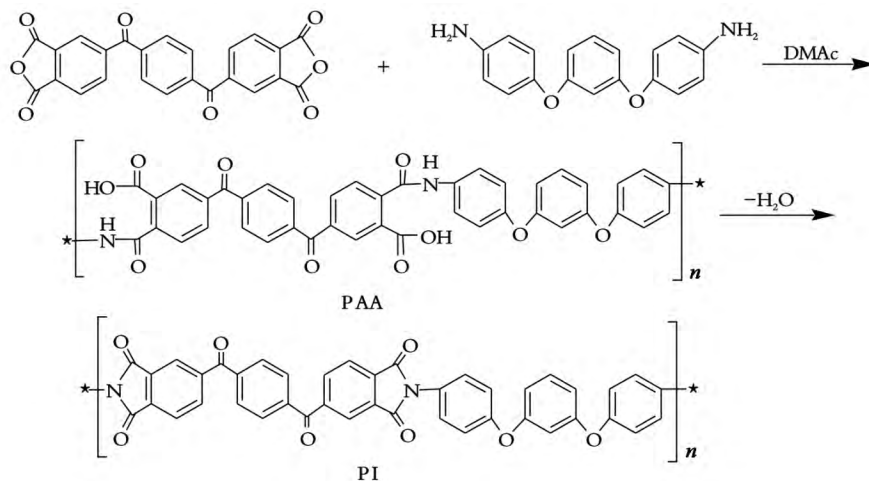
### 2.1 PAA 相对分子质量的表征与 PI 的合成

前期研究结果表明单体二酐 TDPA 与二胺的摩尔配比为  $1.02:1.00$  时, 制得 PI 的各项性能最为优异<sup>[22]</sup>, 因此以摩尔配比 TDPA:BAPB 为  $1.02:1.00$ , 制备 PI 的前驱体 PAA 均达到了高相对分子质量的级别 (见表 1)。

表 1 PPA 的  $\eta_{inh}$

Polymer code	PI-1	PI-2	PI-3	PI-4
$\eta_{inh}/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	1.64	1.60	1.78	1.82

PI 合成路线如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 PIs 的合成路线

2.2 PI 薄膜的红外光谱分析

PI 的 FT-IR 图谱如图 1 所示,均出现了 PI 所有的特征峰:在  $1\,780\text{ cm}^{-1}$ 和  $1\,720\text{ cm}^{-1}$ 附近分别出现酰亚胺环的  $\text{C}=\text{O}$  不对称和对称伸缩振动峰, $1\,380\text{ cm}^{-1}$ 附近出现  $\text{C}-\text{N}$  伸缩振动峰, $715\text{ cm}^{-1}$ 附近出现  $\text{C}=\text{O}$  弯曲振动峰.说明各种亚胺化方法均能使合成的 PAA 亚胺化,制得目标聚合物.PI-1 和 PI-3 分别在  $2\,927\text{ cm}^{-1}$ 和  $2\,922\text{ cm}^{-1}$ 处出现较弱的吸收峰,为羧基的缔合吸收峰,表明亚胺化不完全,而 PI-2 和 PI-4 亚胺化较为完全.FT-IR 特征峰的具体归属见表 2.

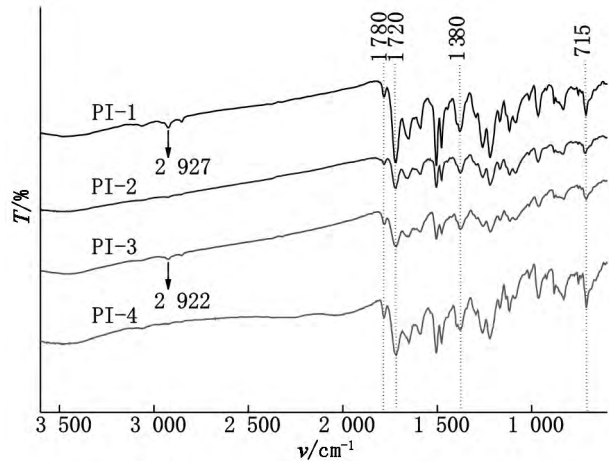


图 2 PIs 的 FT-IR 谱图

表 2 PIs 的 FT-IR 特征峰

Characteristic absorption peak	$\text{C}=\text{O}$	$\text{C}-\text{N}$	$\text{O}-\text{H}/\text{N}-\text{H}$
PI-1	1 781; 1 720; 713	1 378	2 927
PI-2	1 782; 1 720; 716	1 377	-
PI-3	1 780; 1 720; 712	1 380	2 922
PI-4	1 781; 1 716; 712	1 380	-

2.3 广角 X-射线衍射谱图分析

采用广角 X-射线衍射分析(WAXD)对聚合物的结晶行为进行表征(见图 2),各种亚胺化方法制得的 PI 的 WAXD 均出现结晶晶面衍射峰,表明制得的系列 PI 均为部分结晶聚合物.峰面积归一法测得各个结晶度分别为  $X_{\text{PI-1}}\% = 29.3\%$ ,  $X_{\text{PI-2}}\% = 30.2\%$ ,  $X_{\text{PI-3}}\% = 27.1\%$ ,  $X_{\text{PI-4}}\% = 25.2\%$ .所以用乙酸酐/吡啶更有利于溶剂诱导聚合物的分子链自由伸展,易于长程有序地排列而形成结晶.而热亚胺化过程中,升温速率较快,溶剂挥发使聚合物粘度增大,长程有序排列更加困难,使其结晶度较低.

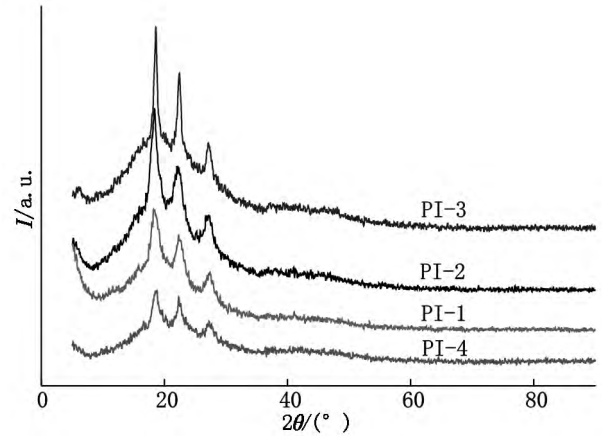


图 2 PIs 的 WAXD 曲线

2.4 PI 的热性能分析

采用示差扫描量热法(DSC)对聚合物的热行为进行表征,结果列于表 3,第 1 次升温的 DSC 曲线如图 3 所示,可以看出 4 种 PI 都能够熔融,说明用 TD-PA 与 134BAPB 能够制得可熔融的 PI 树脂,这与 WAXD 测试结果想吻合,熔点( $T_m$ )在  $363.4\sim 369.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .第 2 次升温的 DSC 曲线如图 4 所示,除了玻璃化转变之外均没有其它的热转变,DSC 的降温曲线也均没有观测到冷结晶峰,表明晶粒在第 1 次升温过程中已经完全熔融.在测试的降温速率下,熔体的粘度迅速增加,分子链的活动性减小,来不及作充分的位置调整,很难再次完成结晶所要求的长程有序排列.其中 PI-1、PI-2、PI-3 的玻璃化转变温度( $T_g$ )相差不大,PI-4 的  $T_g$ 较前三者提高了  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,可能是经热亚胺化的 PI 分子链缠绕在一起,自由运动比其它三者的 PI 更困难,使得 T-PI-4 的  $T_g$ 有所提高.

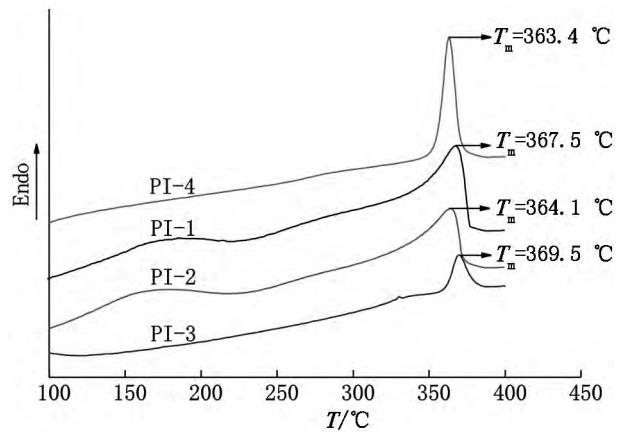


图 3 PIs 第 1 次升温的 DSC 曲线

PI 的热重分析曲线如图 5 所示,分析结果列于表 3.各 PI 的起始分解温度( $T_d$ )大小为  $\text{PI-1} < \text{PI-3} < \text{PI-4} < \text{PI-2}$ ,PI-2 的耐热稳定性最佳,表明在 PAA 溶液中加入乙酸酐/吡啶进行脱水环化程度更高.

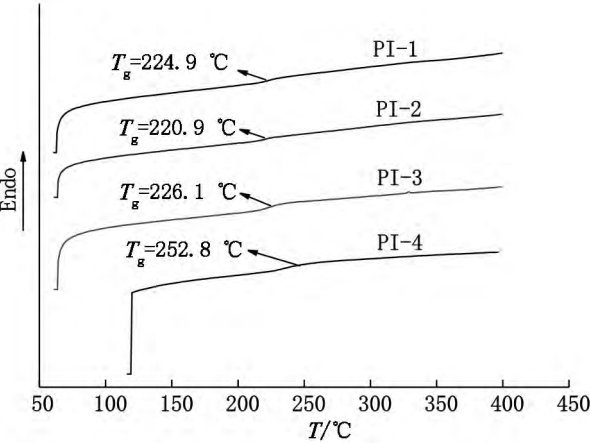


图4 PIs 第2次升温的DSC曲线

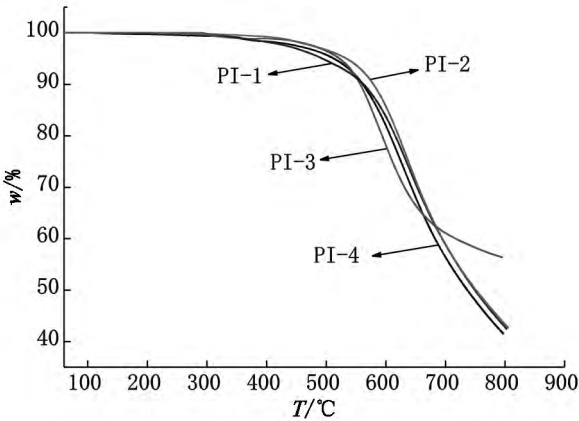


图5 PIs 的TGA曲线

表3 PIs 的热重性能

Polymer code	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_d / ^\circ\text{C}$	$T_5 / ^\circ\text{C}$	$T_{10} / ^\circ\text{C}$	$R_w / \%$
PI-1	367.5	224.9	501.7	515.0	570.7	42.7
PI-2	364.1	220.9	534.5	537.2	581.9	43.3
PI-3	369.5	226.1	521.7	524.4	572.1	56.4
PI-4	363.4	252.8	529.1	531.7	568.8	41.4

$T_d$ : Onset temperature of degradation;  $T_5$ : Temperature at 5% weight loss;  $T_{10}$ : Temperature at 10% weight loss;  $R_w$ : Residual weight at 800 °C in  $N_2$ .

2.5 PI 薄膜的机械力学性能

PAA 热亚胺化成型是 PI 材料加工最常用,也是最方便、最经济的一种方法. TDPA/BAPB 型 PAA 的成膜性能良好,热亚胺化后制得坚韧的 PI 薄膜,力学性能良好,拉伸强度为 118.3 MPa,断裂伸长率为 7.0%,弹性模量为 2.5 GPa,结果见图 6.

2.6 PI 的溶解性能

取 20 mg PI 试样置于 2 mL 溶剂中,在常温及加热条件下振荡,观察其是否溶解,测试结果见表 4,其中 PI-1,3,4 在某些溶剂中只发生溶胀均记为“不溶”,而 PI-2 表现出更佳优异的溶解性能,可溶于 DMSO、NMP、间甲酚以及四氯乙烷和苯酚的混合溶

剂中.

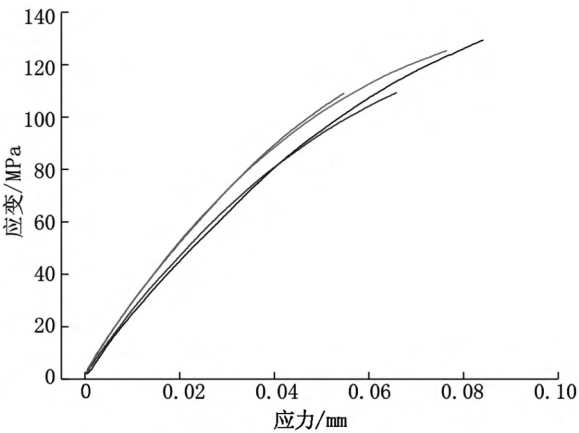


图6 T-PI-4 的拉伸曲线

表4 PIs 的溶解性能

Polymer code	DMSO	NMP	DMF	DMAc	THF	<i>m</i> -cresol	$v(\text{Phenol}) : v(1,1,2,2\text{-tetrachloroethane}) = 1:1$	$\text{H}_2\text{SO}_4$ (98%)
PI-1	--	--	--	--	--	--	--	++
PI-2	+	+	--	--	--	+	+	++
PI-3	--	--	--	--	--	--	--	++
PI-4	--	--	--	--	--	--	--	++

Symbols: ++, soluble at room temperature; +, soluble on heating; --, insoluble.

3 结论

以 TDPA 和 BAPB 为单体,单体摩尔配比为

1.02: 1.00 时,在 DMAc 中缩聚能制得高相对分子质量的 PAA 溶液,热亚胺化和加入适量二氯亚砷、二甲苯或乙酸酐/吡啶进行化学亚胺化均能使 PAA 转变为 PI. 高的热性能( $T_g$ 、 $T_m$ 、 $T_d$ )以及优良的力学

性能是PI材料应用的最大优势。TDPA/BAPB型聚酰亚胺为半结晶聚集态,加热可以熔融, $T_m$ 为365℃左右。不同亚胺化工艺对PI的性能具有一定的影响。热亚胺化PI薄膜性能优异,拉伸强度为118.3 MPa,断裂伸长率为7.0%,拉伸模量为2.5 GPa, $T_g$ 为252.8℃, $T_d$ 为529.1℃。采用乙酸酐/吡啶进行化学亚胺化制得的模塑粉具有较好的溶解性能,可溶于强极性非质子性溶剂中,是制备PI模塑粉的最好方法,亚胺化比较完全,可长期存放,而性能不致下降。可塑性模塑粉经热压后可制成棒材、板材、薄膜等PI制品,避免了PAA难以储存、储存过程易降解造成PI制品力学强度下降的缺点。因此,TDPA/BAPB型PI的研究为耐高温结晶型热塑性工程材料提供了实验基础,在柔性印刷电子线路板(FPC)、先进复合材料基体树脂等领域具有潜在的应用前景。

#### 4 参考文献

- [1] Ghosh M K, Mittal K L. Polyimides: fundamental and applications [M]. New York: Marcel Decker, 1996.
- [2] Ding Mengxian. Polyimides: chemistry relationship between structure and properties and materials [M]. Beijing: Science Press, 2006.
- [3] 张敏, 赵桂艳, 王震, 等. 异构化对二苯醚二酐/二苯醚二胺聚酰亚胺结晶行为的影响 [J]. 高分子学报, 2008, 24(3): 251-258.
- [4] Huang S J, Hoyt A E. The synthesis of soluble polyimides [J]. Trends Polym Sci, 1995, 3: 262-271.
- [5] Gong Shiming, Liu Ming, Xia Senlin. Synthesis of novel soluble polyimides containing triphenylamine groups for liquid crystal vertical alignment layers [J]. J Polym Res, 2014, 21: 542.
- [6] Yu-Sheng Hsieh, Chii-Rong Yang, Guang-Yeu Hwang. Preparation of organic soluble polyimides and their applications in KrF excimer laser LIGA process [J]. Macromol Chem Phys, 2001, 202: 2394-2401.
- [7] Ohta M, Yoshikawa M. Polyimides: process for the preparation thereof and polyimide resin compositions [P]. US, 5380820, 1995-01-10.
- [8] Kuroki T, Sakata Y, Okumura T, et al. Crystalline polyimide for melt molding with satisfactory thermal stability [P]. US, 6458912, 2002-10-01.
- [9] 金国珍. 工程塑料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [10] 金宁人, 肖庆军, 刘琛, 等. 1,3-双(4'-氨基苯氧基)苯的合成技术和应用研究进展 [J]. 化工进展, 2009, 28(6): 997-1004.
- [11] 宋琤, 陈志强, 江杨诚, 等. 4,4'-对苯二甲酰二邻苯二甲酸酐和均苯四甲酸酐共聚酰亚胺的合成与性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(12): 27-31.
- [12] Chin Ping Yang, Sheng Huei Hsiao, Ching Der Chen. Preparation and properties of polyamide-imides derived from 1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene, trimellitic anhydride, and various aromatic diamines [J]. Journal of Polymer Research, 1994, 1(1): 43-49.
- [13] Rattaa V, Ayambemb A, Younga R, et al. Thermal stability, crystallization kinetics and morphology of a new semicrystalline polyimide based on 1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene and 3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride [J]. Polymer, 2000, 41: 8121-8138.
- [14] 虞鑫海, 徐永芬, 赵炯心. 1,3-双(4-氨基苯氧基)苯的合成及其聚酰亚胺 [J]. 绝缘材料, 2006, 39(3): 1-4.
- [15] 杨培发, 范和平. 1,3-双(4-氨基苯氧基)苯及其聚酰亚胺的合成、表征和应用研究 [J]. 绝缘材料, 2006, 39(4): 1-4.
- [16] Zhang Jiaoqiang, Gao Hongxu, Ji Tiezheng, et al. Synthesis and thermal behaviors of 1,3-bis(4-aminophenoxy)benzene (TPER) and polyimide based on TPER and pyromellitic dianhydride [J]. J Therm Anal Calorim, 2013, 114: 441-449.
- [17] 詹美栋, 胡顺成, 宋琤, 等. TDPA双酮酐型聚酰亚胺合成及性能 [J]. 江西师范大学学报: 自然科学版, 2015, 39(2): 154-158.
- [18] Progar D J, Clair T L S T, Pratt J R. Thermoplastic adhesives based on 4,4'-isophthaloyl-diphthalic anhydride (IDPA) [J]. NASA Technical Memorandum, 1988, 11: 101508.
- [19] Pratt J R, Blackwell D A, Clair T L S T. 4,4'-Isophthaloyl-diphthalic anhydride polyimides [J]. Polymer Engineering & Science, 1989, 128(1): 63-68.
- [20] Donald J, Terry L St Clair, Richard Pratt J. Thermoplastic adhesives based on 4,4'-isophthaloyl diphthalic anhydride (IDPA) [J]. NASA TM-401508, 1988.
- [21] 宋琤, 宋才生. 一种聚合级4,4'-对苯二甲酰二邻苯二甲酸酐的制法及其产品和用途 [P]. CN, 201310384452. X, 2016-01-06.
- [22] 宋琤, 詹美栋, 王国庆, 等. 芳香双酮酐的合成及双酮酐型聚酰亚胺材料的研究进展 [J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(12): 153-158.

(下转封三)

# The Review of Nitrogen and Phosphorus Pollution in Poyang Lake Water

CHEN Bo<sup>1,2</sup>, WANG Peng<sup>1,2\*</sup>, ZHANG Hua<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Poyang Lake Wetland and Watershed Research, Ministry of Education, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China;

2. College of Geography and Environment, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China)

**Abstract:** The pollution status and development trend of nutrient in Poyang Lake water are reviewed. The results show that the concentration of total nitrogen (TN) in Poyang Lake increased rapidly in 1990s, while the increasing trend slowed down after the year 2000. The concentration of total phosphorus (TP) has no obvious trend. The seasonal variations of TN and TP content follow the trend: the dry season > the normal season > the wet season. The pollution is relatively heavy in the eastern and southern parts of the lake and relatively light in the western and northern part. River input is a major source of nitrogen and phosphorus loading to the lake, the maximal percentage is Ganjiang while the Xiuhe is the minimal. However, it should be noted that there are some limitations in the field sampling frequency, the data sharing mechanism and the migration and transformation mechanisms of nitrogen and phosphorus.

**Key words:** Poyang Lake; nitrogen; phosphorus; pollution source; migration and transformation

(责任编辑: 曾剑锋)

---

(上接第 419 页)

## The Synthesis and Characterization of Novel Thermoplastic Polyimide Based on Diketone Anhydride

HU Shuncheng, CHEN Zhiqiang, HONG Huiming, WANG Liyun, SONG Caisheng, SONG Cheng<sup>\*</sup>

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China)

**Abstract:** A novel diketone anhydride polyimide (PI) was synthesized from 4,4'-terephthaloyldiphthalic anhydride (TDPA) and 1,3-bis(4-aminophenoxy) benzene (BAPB) by two-step polycondensation. Polyamic acids (PAAs) of high molecular weight were obtained, and PIs were synthesized from PAAs by four different imide methods. The structures and physical properties of PIs were characterized by FTIR, DSC, TGA, WAXD, an universal testing machine for stress-strain behaviour. Each method can make PAA transform into PI, in DSC and WAXD the TDPA/BAPB PIs appeared partly crystallized and melted at 363 ~ 370 °C. In TGA the PI by imidization from acetic anhydride and pyridine showed the best thermostability, its solubility were better than other three PIs that was soluble in polar organic solvents as dimethylsulfoxide (DMSO), *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP), *m*-cresol, et al. The PAA could be processed into good quality film, the PI film possessed excellent mechanical property, a high tensile strength (118.3 MPa) and modulus (2.5 GPa).

**Key words:** 4,4'-terephthaloyldiphthalic anhydride; 1,3-bis(4-aminophenoxy) benzene; polyimide; imidization; properties

(责任编辑: 刘显亮)