

文章编号: 1000-5862(2018)01-0082-07

## 3,3'-(间苯)二醚二酐单体及其 聚酰亚胺的合成与表征

许文慧 杨 婷 于 颖 张春武 丁义纯 侯豪情\*

(江西师范大学化学化工学院 江西 南昌 330022)

**摘要:**以 3-氯代邻苯二甲酸酐和间苯二酚为初始原料,研究了反应时间、反应温度对合成 3,3'-(间苯)二醚二酐(3,3'-RsDPA)单体的影响.以邻苯二甲酸酐(PA)为封端剂,将合成的 3,3'-RsDPA 与 1,4-双(4-氨基苯氧基)苯(TPEQ)、1,3-二氨基苯(MPD)、4,4'-二氨基二苯醚(4,4'-ODA)和 1,4-二氨基苯(PDA)发生缩聚反应,经化学亚胺化制备了一系列聚酰亚胺(PI)模塑粉,并对聚酰亚胺的热性能、力学性能进行了表征.结果表明:合成的聚酰亚胺具有良好的热稳定性,其质量损失 5% 的热分解温度在空气中为 525~531 °C,在氮气中为 526~538 °C;玻璃化转变温度( $T_g$ )随着二胺单体刚性的增加从 218 °C 升高到 261 °C.当二胺单体为 PDA 时,PI(3,3'-RsDPA-PDA)具有明显的熔融结晶行为,其熔融温度( $T_m$ )为 327 °C.良好的耐热性及优异的可加工性能使该聚酰亚胺材料有望用于 3D 打印技术中.

**关键词:**3,3'-RsDPA; 合成; 聚酰亚胺; 3D 打印; 熔融结晶

中图分类号: TM 215 文献标志码: A DOI: 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2018.01.14

## 0 引言

随着科技的进步,人类对聚酰亚胺材料的要求越来越高.通常,聚酰亚胺是一种热固性高分子材料,大分子主链上含有刚性酰亚胺环和芳香族苯环使其难溶解难熔融,难以加工成型<sup>[1-3]</sup>.近年来,热塑性聚酰亚胺(TPI)由于具有良好的加工性能受到了研究者的广泛关注,为聚酰亚胺的发展提供了一条新的途径<sup>[4]</sup>.结构决定性能,研究者通常采取引入柔性基团、大体积侧基、几何非对称或非共平面基团的方法来改善聚酰亚胺的加工性能<sup>[5-8]</sup>.现已成功商业化的 TPI 主要有以下几种:通用电气公司(G.E.美国)通过在主链上引入柔性基团而开发的双酚 A 型 TPI Ultem<sup>[9]</sup>;美国航空航天局(NASA)在均聚聚酰亚胺的基础上通过共聚改性开发的聚酰亚胺 LaRC-SI 和 LaRC-8515;日本三井化学基于均苯四甲酸二酐(PMDA)开发的型号为“Aurum”的聚酰亚胺等<sup>[10-11]</sup>.另外,长春应用化学研究所也一直致力于开发新型的热塑性聚酰亚胺,尽管聚酰亚胺的加工性能得到了一定的改善,然而却降低了材料的

耐热性,同时提高了成本,大大地限制了聚酰亚胺的广泛应用.

聚酰亚胺的同分异构体由于具有与其相似的结构,也同样有较高的玻璃化转变温度( $T_g$ )以及优异的加工性能.芳香族二酐单体根据苯环上取代位置的不同有 3 种同分异构体,即 3,3'-位、3,4'-位和 4,4'-位<sup>[12-14]</sup>.Ding Yuejin<sup>[15-16]</sup>和 I. Rozhanskii 等<sup>[17]</sup>对比研究了 3,3'-和 4,4'-BPDA 与各种二胺聚合的情况,发现当异构二酐和同一个二胺聚合时,基于异构二酐的聚酰亚胺的  $T_g$  规律是 3,3'->3,4'->4,4'-位二酐,同时 3,3'-位二酐合成聚合物的分子量最低.美国 G.E 公司的研究者<sup>[18-20]</sup>还发现,在空气或者氮气气氛中,基于 3,3'-位二酐或硫醚二酐的聚酰亚胺的热稳定性与基于 4,4'-位二酐的聚酰亚胺相当,故可以通过二酐单体位置异构的方法如合成 3,3'-位二酐等来制备高使用温度、分子量较低、易加工的高性能 TPI.本研究为改善聚酰亚胺的加工性能,设计合成了 3,3'-(间苯)二醚二酐(3,3'-RsDPA)单体,通过与 4 种结构不同的二胺单体(TPEQ、MPD、ODA 和 PDA)发生聚合制备了 4 种不同类型的聚酰亚胺(PI)模塑粉,并对合成的聚酰亚

收稿日期: 2017-07-06

基金项目: 国家自然科学基金(21174058, 21374044)和江西省研究生创新基金(YC2016-B033)资助项目.

通信作者: 侯豪情(1958-),男,江西鄱阳人,教授,博士,博士生导师,主要从事高分子纳米材料研究. E-mail: hhq2001911@

126.com

胺的结构和性能进行了表征与研究,分析其优异性和不足,并优化结构得到合适的聚酰亚胺材料。此外,目前3D打印技术日趋成熟并被广泛应用,但是能用于3D打印的高性能聚合物基材有限,因此本研究合成的具有优异热性能和良好加工性能的聚酰亚胺材料有望用于3D打印技术中。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

3-氯代邻苯二甲酸酐(3-chlorophthalic anhydride,含量 $\geq 98\%$ ,长春高琦聚酰亚胺材料有限公司);甲胺(分析纯,40%溶液,阿拉丁试剂(上海)有限公司);冰乙酸(含量 $\geq 99.5\%$ ,天津市福晨化学试剂厂);*N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc,分析纯,国药集团化学试剂有限公司);碳酸钾( $K_2CO_3$ ,含量 $\geq 99\%$ ,天津市福晨化学试剂厂);甲苯(分析纯,江苏强盛功能化学股份有限公司);无水乙醇(含量 $\geq 99.7\%$ )、氢氧化钠(NaOH,含量 $\geq 96\%$ ,天津市福晨化学试剂厂);浓硫酸(分析纯,南昌鑫光精细化工厂);乙酸酐(含量 $\geq 98.5\%$ ,上海化学试剂有限公司);4,4'-二氨基二苯醚(ODA,99%)、1,4-双(4-氨基苯氧基)苯(TPEQ,99%)、1,4-二氨基苯(PDA,99%)、1,3-二氨基苯(MPD,99%)、邻苯二甲酸酐(PA,99%),购于常州市阳光药业有限公司。

BrukerAvance 400 MHz 型核磁共振仪(内标为TMS,溶剂为DMSO);BrukerTensor 27 型红外光谱仪;X-射线衍射仪( $Cu K_\alpha$  radiation, Siemens, D5000, 德国);热天平(TG HTG-3, 北京恒久科学仪器厂);示差扫描量热仪(DSC 200 F3 Maia<sup>®</sup>, 德国耐驰公司)。

### 1.2 实验方法

1.2.1 *N*-甲基-3-氯代酞酰亚胺的合成 为提高3-氯代邻苯二甲酸酐的偶联活性,对其进行了甲胺化处理,如图1(a)。详细的实验过程按文献[21]进行。首先,将52.2 g的3-氯代苯酐加入到带有回流装置的三口烧瓶中,后加入180 mL冰醋酸,在50℃下搅拌溶解,随后滴入36 mL浓度为40%的甲胺溶液,最后在甲苯带水的过程中反应4 h,待冷却至10℃以下有固体析出后,过滤干燥,得36.5 g *N*-甲基-3-氯代酞酰亚胺白色晶体(化合物I)。

1.2.2 3,3'-RsDPA的合成 将44.0 g(0.40 mol)间苯二酐、32.0 g(0.80 mol)碳酸钾加到320 mL DMAc和120 mL甲苯的混合物中,氮气下搅拌加热至回流带水,反应3~4 h后基本无水蒸出,可见瓶中出现灰绿色间苯二酐钾盐固体。继续蒸出大约90 mL甲苯后降温至60℃以下,保持通氮气,加入172 g(0.88 mol) *N*-甲基-3-氯代酞酰亚胺,在110~120℃下搅拌反应20 h后冷却至室温,过滤,干燥,滤饼用3×500 mL乙醇洗涤,滤液合并回收,再用2×500 mL的水洗涤,100℃干燥后得双酞亚胺(化合物II)119.95 g,收率为75%,*m. p.*: 273.5~274℃,反应方程式如图1(b)所示。

将145.5 g(0.33 mol)双酞亚胺和86.4 g(2.2 mol)氢氧化钠在500 mL水中加热回流,如图1(c),至不再有甲胺放出,再回流6 h后冷却到室温,再用乙酸酸化至pH值为1,过滤,将滤饼在200 mL 15%的盐酸中煮沸30 min,冷却过滤,用水洗涤6次,在100℃以下烘干,得到四酸(化合物III)124 g,收率92%。

将四酸在乙酸酐中回流30 min得到3,3'-RsDPA,二酐收率93%,*m. p.*: 228~229.5℃,如图1(d)。

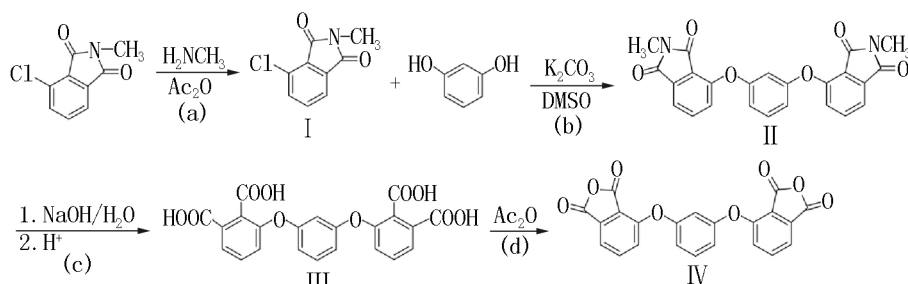


图1 化合物I、II、III和3,3'-RsDPA的结构式

### 1.2.3 聚酰胺酸(PAA)及聚酰亚胺模塑粉的制备

如图2,以3,3'-RsDPA和PDA的聚合反应为例,分别制备RsDPA-TPEQ、RsDPA-ODA、RsDPA-MPD和RsDPA-PDA 4种聚酰亚胺模塑粉。

通过2步法制备聚酰亚胺模塑粉,首先采取二酐与二胺低温缩合聚合的方法制备聚酰胺酸

(PAA)溶液:在氮气保护下,在配有机械搅拌的三口烧瓶中加入4,4'-PDA和DMAc,待完全溶解后,加入3,3'-RsDPA,低温浴中(-5℃)强烈搅拌,反应6 h后,再升温至5℃反应6 h,加入封端剂PA,期间加入DMAc对溶液逐步稀释,得到固含量10%、特性粘度0.47~0.48 dL·g<sup>-1</sup>的聚酰胺酸溶

液(PAA).然后在PAA溶液中加入与其摩尔比分别为1.2、0.6、0.4的乙酸酐、吡啶和三乙胺进行化学亚胺化.其过程为:1)室温下,机械搅拌6 h;2)升温至50℃;3)50℃反应10 h;4)用DMAc稀释,然后

倒入体积比1:1的蒸馏水与乙醇混合溶剂中,将其沉淀析出;5)过滤,乙醇抽提提纯,放入真空烘箱150℃干燥24 h,得到淡黄色的聚酰亚胺粉末.

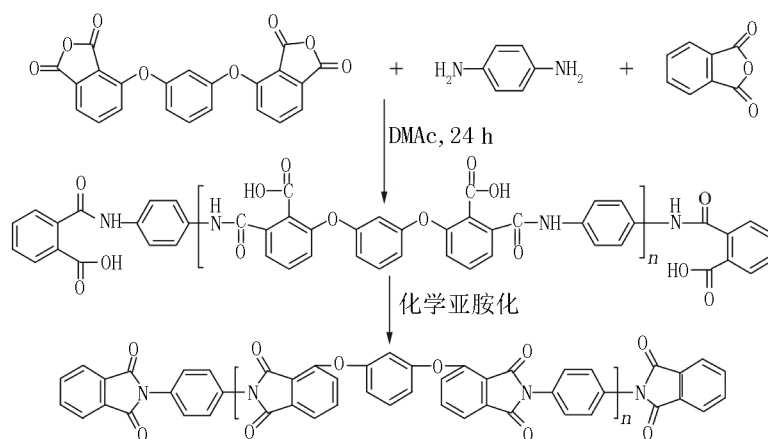


图2 制备3,3'-RsDPA-PDA聚酰亚胺膜塑粉的聚合反应方程式

## 2 结果与讨论

### 2.1 3,3'-(间苯)二醚二酐(3,3'-RsDPA)单体的合成

2.1.1 *N*-甲基-3-氯代酞酰亚胺(化合物I)的合成  
此步反应采用的脱水剂是醋酸,这样不仅降低了反应温度而且节省了反应时间.图3为化合物I的IR谱图,其中 $1772\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰

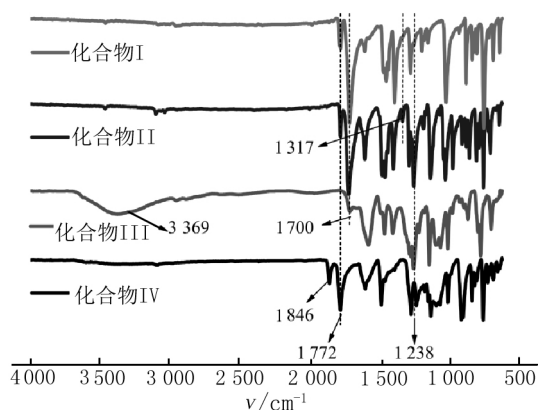


图3 化合物I、II、III、IV的红外光谱图

为五元环叔酞胺  $\text{C}=\text{O}$  键的不对称伸缩振动吸收峰, $1700\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为羰基的对称伸缩振动吸收峰, $1317\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为  $\text{N}-\text{C}$  键的伸缩振动吸收峰.化合物I的核磁氢谱( $^1\text{H NMR}$ )表征结果化学位移 $\delta$ 为3.02(3H,s),7.79~7.84(3H,m).综上所述,可以断定化合物I即为*N*-甲基-3-氯-邻苯酰亚胺,其收率为84%,熔点为101~103℃.

2.1.2 化合物II的合成 此反应为合成3,3'-RsDPA的关键反应,因此,重点研究了反应时间和反应

温度的影响.图4(a)为产物收率随反应时间变化的趋势图,反应开始时,产率随反应时间的延长逐渐增加,当反应超过20 h后,产物收率变化不大,因此,选择20 h为该反应的最佳反应时间.反应温度对产物收率的影响如图4(b)所示,当反应温度为110℃时,产物收率最高,大约为75%.研究发现,反应过程中,短暂的升温有助于提高产物的产率,如当控制反应温度为110℃时,需升至140℃反应10 min.可能的原因是短暂的升温提高了单体的反应活性,而长期高温可能导致单体分解或变性,因此反应温度控制在110℃为最佳.

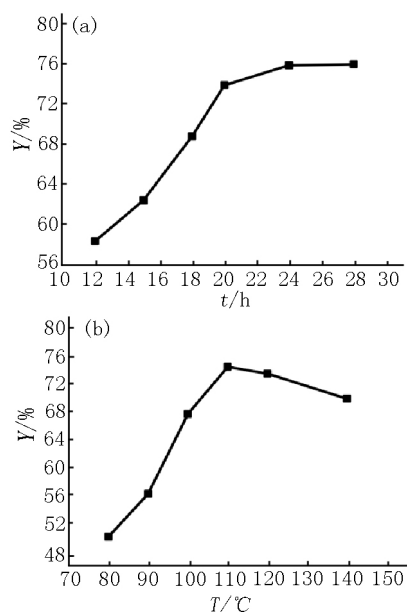


图4 (a)反应时间 (b)反应温度对化合物I的偶联反应的产率影响

图3是化合物II的IR谱图, $1772\text{ cm}^{-1}$ 和 $1700\text{ cm}^{-1}$ 处的羰基吸收峰仍然存在,不仅如此,还

增加了  $1\,238\text{ cm}^{-1}$  处的 C—O—C 特征吸收峰。 $^1\text{H}$  NMR 表征结果( $\delta$ )为: 7.68 ~ 7.70(2H, q), 7.51 ~ 7.52(2H, d), 7.09 ~ 7.13(3H, d), 6.41 ~ 6.43(2H, d), 6.25 ~ 6.26(2H, d), 5.93(1H, d), 3.03(6H, s)。综合红外光谱与核磁氢谱的结果, 可以证明成功地制备了化合物 II, 其熔点为  $273.5 \sim 274\text{ }^\circ\text{C}$ 。

**2.1.3 化合物 III 的合成** 通过水解反应, 将 *N*-甲基水解, 乙酰基变为—COOH, 得到化合物 III。图 3 是化合物 III 的 IR 图谱,  $3\,369\text{ cm}^{-1}$  处出现了羟基 O—H 键的特征吸收峰,  $1\,772\text{ cm}^{-1}$  处五元环叔酰胺 C=O 键的不对称伸缩振动吸收峰消失,  $1\,700\text{ cm}^{-1}$  的羰基对称伸缩振动特征吸收峰仍然存在,  $1\,317\text{ cm}^{-1}$  处的 N—C 键的特征吸收峰也消失。 $^1\text{H}$  NMR 表征结果( $\delta$ )为: 13.09 ~ 13.3(4H, br), 7.73 ~ 7.76(2H, d), 7.49 ~ 7.71(2H, m), 7.35 ~ 7.43(1H, q), 7.25 ~ 7.3(2H, d), 6.73 ~ 6.75(2H, d), 6.61(1H, s)。由此可判断产物为化合物 III, 收率为 92%。

**2.1.4 化合物 IV(3,3'-RsDPA)的合成** 图 3 化合物 IV 的 IR 图谱表明:  $3\,369\text{ cm}^{-1}$  处的羟基 O—H 键

的特征吸收峰消失,  $1\,846\text{ cm}^{-1}$  处出现酸酐中 C=O 键伸缩振动吸收峰,  $1\,772\text{ cm}^{-1}$  处五元环叔酰胺 C=O 键的不对称伸缩振动吸收峰重新出现,  $1\,700\text{ cm}^{-1}$  处羰基伸缩振动吸收峰消失,  $1\,238\text{ cm}^{-1}$  处的 C—O—C 特征吸收峰仍然存在; 产物的  $^1\text{H}$  NMR 表征结果( $\delta$ )为: 7.92 ~ 7.96(2H, t), 7.79 ~ 7.86(2H, d), 7.55 ~ 7.67(1H, t), 7.32 ~ 7.44(2H, d), 7.08 ~ 7.19(3H, dd)。由此可判断产物为化合物 IV, 收率为 93%。

## 2.2 聚合物的性能表征

**2.2.1 聚合物结构表征** 图 5(a) 为制备的 4 种聚酰亚胺模塑粉的红外图谱, 图 5(b) 为相对应的聚酰亚胺结构式。由图 5 可见, 化学亚胺化后, 能明显看到亚胺结构上 C=O 的不对称伸缩振动吸收峰  $1\,779\text{ cm}^{-1}$  和对称伸缩振动吸收峰  $1\,719\text{ cm}^{-1}$ , 证明分子链中形成了环状的亚胺基, 充分说明 PAA 在化学亚胺化条件下能够亚胺化完全, 且结构中存在  $1\,375\text{ cm}^{-1}$  处酰亚胺环上 N—C 伸缩振动吸收峰以及  $1\,252\text{ cm}^{-1}$  处 C—O—C 键的特征吸收峰, 这都表明该材料为聚酰亚胺。

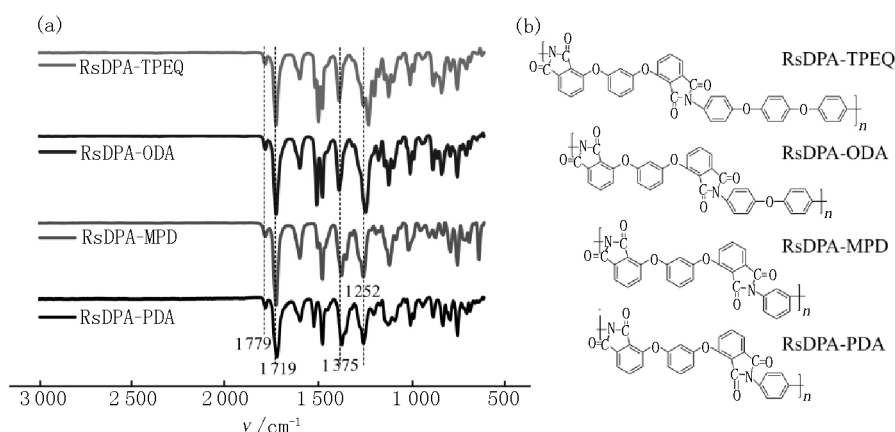


图 5 (a) 聚酰亚胺模塑粉的红外光谱图; (b) 4 种聚酰亚胺的结构式

**2.2.2 聚酰亚胺模塑粉的结晶行为** 如图 6(a) 所示, 从 4 种分子量相近的聚酰亚胺的广角 X-射线衍射(XRD)图中可以看出, RsDPA-MPD、RsDPA-ODA 和 RsDPA-TPEQ 这 3 种聚酰亚胺均呈现出典型的弥散峰, 说明这几种聚酰亚胺在常温下为无定形聚合物, 因为二酐单体为含醚键的柔性结构, 当二胺单体也为非直线或柔性结构时, 形成的聚酰亚胺结构多为无规排列的非线性结构, 导致其结晶度不高; RsDPA-PDA 聚酰亚胺 XRD 谱图上出现了多个强度不等的尖锐的衍射峰, 说明该聚合物生成了一系列完善程度不同的结晶。从图 6(b) DSC 第二次升温扫描曲线中, 扣除热效应的影响后, 也可以明显地看到 RsDPA-PDA 结晶熔融峰, RsDPA-MPD 和 RsD-

PA-ODA 没有表现出结晶熔融现象, 此外 RsDPA-TPEQ 也观察到了结晶熔融峰。因此基于 XRD 和 DSC 结果可知 RsDPA 与 PDA 反应得到的聚酰亚胺是一种结晶性能较好的半结晶聚合物。

**2.2.3 聚酰亚胺模塑粉的热性能** 图 6(b) 为聚合物的 DSC 曲线图, 从图 6(b) 可见 4 种聚酰亚胺的玻璃化转变温度( $T_g$ )分别为  $218\text{ }^\circ\text{C}$  (RsDPA-TPEQ)、 $229\text{ }^\circ\text{C}$  (RsDPA-ODA)、 $238\text{ }^\circ\text{C}$  (RsDPA-MPD) 和  $261\text{ }^\circ\text{C}$  (RsDPA-PDA), 随着二胺单体刚性的增大, 对应聚酰亚胺玻璃化转变温度从柔性最大的 TPEQ 单体时的  $218\text{ }^\circ\text{C}$  升到了刚性最大的 PDA 单体时的  $261\text{ }^\circ\text{C}$ 。此结果与文献报道一致, 当二酐单体为 3,3'-时,  $T_g(\text{ODA}) < T_g(\text{MPD})$  [18], 充分说明由

3,3'-RsDPA 单体制备的聚酰亚胺不仅可以熔融还具有高的使用温度. 热失重分析如图 7 所示, 数据显示这 4 种聚酰亚胺在氮气和空气条件下 5% 热失重分解温度 ( $T_{d5\%}$ ) 分别都在 500 °C 以上. 在氮气气氛下 4 种聚酰亚胺的  $T_{d5\%}$  分别为 538 °C (RsDPA-TPEQ)、536 °C (RsDPA-ODA)、532 °C (RsDPA-MPD) 和 526 °C (RsDPA-PDA); 此外, 4 种聚酰亚

胺在氮气气氛中 800 °C 下的残余质量均在 45% 以上. 在空气气氛中 4 种聚酰亚胺的  $T_{d5\%}$  分解温度在 525 ~ 531 °C, 与氮气中分解温度相差不大; 尤其当二胺单体为对苯二胺 (PDA) 时, 聚酰亚胺具有最高的热稳定性以及热氧稳定性. 综合表明, 该种聚酰亚胺可以在空气中进行加工, 为其应用于 3D 打印技术中提供了良好的基础.

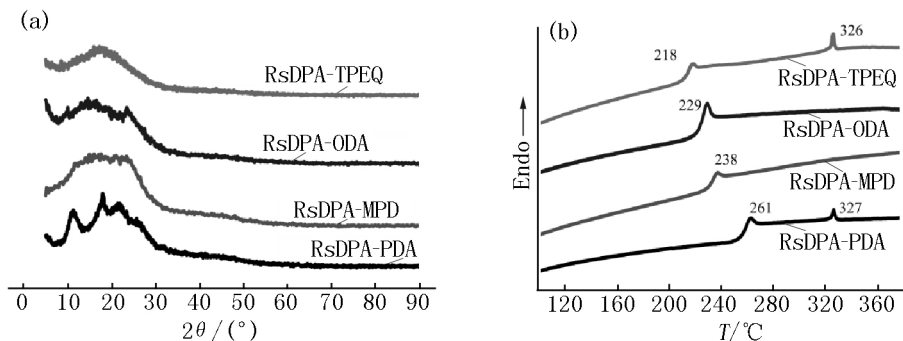
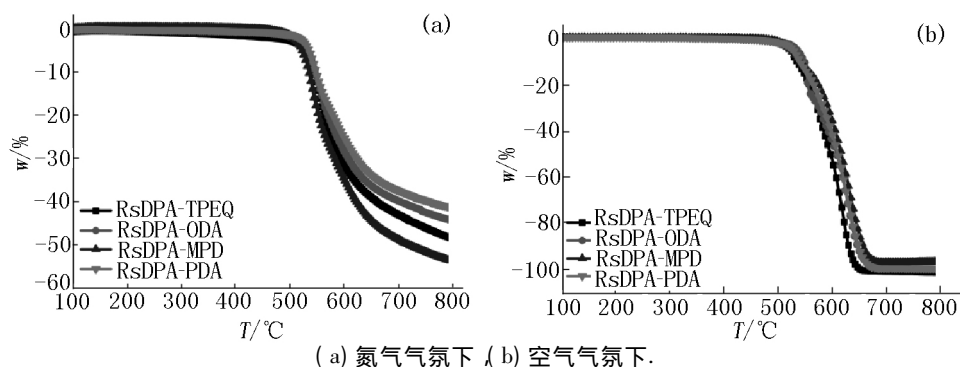


图 6 聚酰亚胺模塑粉的 (a) XRD 曲线图 (b) DSC 曲线图



(a) 氮气气氛下 (b) 空气气氛下.

图 7 聚酰亚胺模塑粉热失重分析曲线图

2.2.4 聚酰亚胺膜的力学性能 分别对 4 种材料的前驱体 PAA 溶液进行流延成膜, 并在 250 °C、300 °C 下分别热处理 2 h, 得到聚酰亚胺薄膜, 对其进行力学测试. 如图 8 所示, RsDPA-PDA 结构的聚

PDA 形成的聚酰亚胺分子链排列更加有序, 从而需要更大的力破坏该结构, 而柔性结构的 TPEQ 与柔性结构的二酐单体形成的聚酰亚胺主链柔性较大, 因此具有更大的断裂伸长率. RsDPA-ODA 和 RsDPA-MPD 聚酰亚胺的拉伸强度居中, 但是间位的二胺比含一个醚键的柔性二胺强度更大, 主要是因为间位的二胺形成聚酰亚胺的分子链堆积更加紧密, 相较含一个醚键柔性二胺形成的聚酰亚胺分子链断裂需要更高的能量.

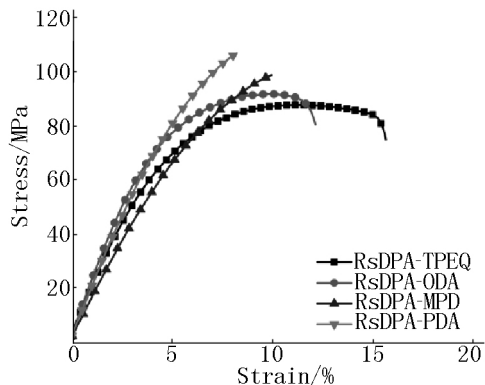


图 8 4 种热处理得到的聚酰亚胺薄膜的应力应变曲线图  
酰亚胺薄膜的拉伸强度最大为 107 MPa, 断裂伸长率为 8.88%; RsDPA-TPEQ 结构的拉伸强度最小为 88 MPa, 断裂伸长率为 16.70%, 主要因为 PDA 为平面的直链刚性结构, TPEQ 为含 2 个醚键的柔性结构, 当二者同时与柔性二酐单体反应时, 直链结构的

### 3 总结

本研究成功合成了 3,3'-位的三苯二酐二酐单体 (3,3'-RsDPA), 其合成的最佳偶联反应温度为 110 °C, 反应时间为 20 h; 所得偶联产物的产率最大为 75%, 二酐的纯度为 98%. 用合成的 3,3'-RsDPA 单体与 4 种不同的二胺单体聚合制备了 4 种不同的聚酰亚胺模塑粉, 并对其热性能和机械性能进行了研究. 二酐单体与刚性的对苯二胺 (PDA) 反应时所

得的 RsDPA-PDA 聚酰亚胺具有最好的性能,其玻璃化转变温度( $T_g$ )为 261 °C,比纯柔性的聚酰亚胺 RsDPA-TPEQ 高 43 °C,并且具有明显的熔融现象,熔融温度为 327 °C,与使用温度( $T_g$ )之间的温差仅为 66 °C,相较商业化的聚酰亚胺,如与 Aurum( $T_g$  = 250 °C,  $T_m$  = 388 °C)相比<sup>[20]</sup>,降低了 72 °C. 本文所合成的单体 RsDPA 比 Aurum 中所用二酐单体均苯四甲酸二酐(PMDA)的分子链长,结构柔性增加,聚合物分子链规整度下降,重复单元中的亚胺单元的相对密度降低,因而分子链间相互作用降低,使得本文所制备的聚酰亚胺具有相对较低的  $T_g$  和熔点,因而熔融加工温度也会相应降低;氮气气氛下 5% 热分解温度为 538 °C,空气中也保持了良好的热氧稳定性( $T_{5\%}$  = 531 °C). 该聚酰亚胺的拉伸强度为 107 Mpa,拉伸模量为 1.74 GPa,可以满足大部分应用领域的需求. 因此,由自制的三苯二酐二酐(3,3'-RsDPA)单体制备的聚酰亚胺材料具有优异的综合性能,在高性能工程塑料、高性能薄膜和复合材料基体树脂等领域具有应用前景.

## 4 参考文献

- [1] 丁孟贤,何天白. 聚酰亚胺新型材料 [M]. 科学出版社,1998.
- [2] 王运良,于晓慧,王丽娜 等. 均苯型聚酰亚胺模塑粉的制备与性能 [J]. 高等学校化学学报,2012,33(10): 2356-2360.
- [3] Ding Yichun, Hou Haoqing, Zhao Yong, et al. Electrospun polyimide nanofibers and their applications [J]. Progress in Polymer Science, 2016, 61: 67-103.
- [4] Nakamura K, Ando S, Takeichi T. Thermal analysis and solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR study of crosslink in polyimides containing acetylene groups in the main chain [J]. Polymer, 2001, 42(9): 4045-4054.
- [5] Hsiao S H, Wang Huimin, Chen Wenjeng, et al. Synthesis and properties of novel triptycene-based polyimides [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2011, 49(14): 3109-3120.
- [6] Wang Kai, Fan Lin, Liu Jingang, et al. Preparation and properties of melt-processable polyimides based on fluorinated aromatic diamines and aromatic dianhydrides [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 107(4): 2126-2135.
- [7] 韩青霞,宋丽贤,张平 等. 含氟二胺的合成及透明聚酰亚胺薄膜的性能研究 [J]. 绝缘材料,2013,46(3): 51-55.
- [8] Chung I S, Kim S Y. Soluble polyimides from unsymmetrical diamine with trifluoromethyl pendent group [J]. Macromolecules, 2000, 33(9): 3190-3193.
- [9] 张露,张雯,张凯. 热塑性聚酰亚胺 [J]. 绝缘材料,2001,34(3): 25-28.
- [10] Bryant R G. LaRC™-SI: a soluble aromatic polyimide [J]. High Performance Polymers, 1996, 8(4): 607-615.
- [11] Jensen B, Hou T, Wilkinson S. Adhesive and composite properties of LARCTM-8515 polyimide [J]. High Performance Polymers, 1995, 7(1): 11-21.
- [12] Zeng Hongling, Pei Xueliang, Chen Guofei, et al. Comparative studies on melt processable polyimides derived from 2,3,3',4'-oxydiphthalic anhydride and 2,3,3',4'-thioetherdiphthalic anhydride [J]. High Performance Polymers, 2013, 25(4): 454-463.
- [13] Li Qingxuan, Fang Xingzhong, Wang Zhen, et al. Polyimides from isomeric oxydiphthalic anhydrides [J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2003, 41(21): 3249-3260.
- [14] Ding Menagxian. Isomeric polyimides [J]. Progress in Polymer Science, 2007, 32(6): 623-668.
- [15] Tong Yuejin, Huang Wenxi, Luo Jun, et al. Synthesis and properties of aromatic polyimides derived from 2,2',3,3'-biphenyltetracarboxylic dianhydride [J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1999, 37(10): 1425-1433.
- [16] Tong Yuejin, Ding Mengxian, et al. Polyimides from isomeric biphenyltetracarboxylic dianhydrides and the effects of chemical structure on solubility [J]. Polymer Engineering & Science, 2002, 42(1): 101-110.
- [17] Rozhanskii I, Okuyama K, Goto K, et al. Synthesis and properties of polyimides derived from isomeric biphenyltetracarboxylic dianhydrides [J]. Polymer, 2000, 41(19): 7057-7065.
- [18] Takekoshi T, Hillig W, Mellinger G, et al. Study of improved resins for advanced supersonic technology composites. Part 1: Heteroaromatic polymers containing ether groups. Part 2: Curing chemistry of aromatic polymers and composite studies [R]. NASA-CR-44500 United States, 1975.
- [19] Takekoshi T, Kochanowski J, Manello J, et al. Polyetherimides-synthesis and characterization [C]. Amer Chemical Soc, 1155 16th St, NW, Washington, DC 20036, Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 1983: 186 (AUG): 116-POLY.
- [20] Evans T, Williams F, Donahue P, et al. Synthesis and polymerization of thioether dianhydride [C]. Amer Chemical Soc, 1155 16th St, NW, Washington, DC 20036, Abstracts of Papers of the American Chemical Society, 1984, 187 (APR): 63-POLY.
- [21] 肖继君,刘玉真,宋颖 等. 2,2',3,3'-联苯四酸二酐的合成与表征 [J]. 石油化工,2006,35(7): 657-660.
- [22] Jiang Shaohua, Duan Gaigai, Chen Linlin, et al. Mechani-

cal performance of aligned electrospun polyimide nanofiber belt at high temperature [J]. Materials Letters 2015 40: 12-15.

[23] Tamai S ,Oikawa H ,Ohta M ,et al. Melt processable co-polyimides based on 4,4'-bis (3-aminophenoxy) biphenyl [J]. Polymer ,1998 39( 10) : 1945-1949.

## The Synthesis and Characterization of Polyimides from A Novel Synthesized 3,3'-(*m*-Phenylene) Dianhydride Monomer

XU Wenhui ,YANG Ting ,YU Ying ,ZHANG Chunwu ,DING Yichun ,HOU Haoqing \*

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

**Abstract:** 3,3'-(*m*-phenylene) dianhydride( 3,3'-RsDPA) monomer is synthesized by using 3-chlorophthalic anhydride and 1,3-benzenediol as raw materials ,and the reaction time and temperature are optimized for the synthesis. Subsequently ,a series of polyimide( PI) molding powder are prepared by the polymerization of the 3,3'-RsDPA with 4,4'-oxydianiline( 4,4'-ODA) ,4,4'-(1,3-phenylenedioxy) dianiline( TPEQ) ,1,4-diaminobenzene( PDA) , and 1,3-diaminobenzene ( MPD) ,respectively ,followed with chemical imidization. During the polymerization ,phthalic anhydride ( PA) is used as the blocking agent. The thermal and mechanical properties of the synthesized polyimides are characterized. Results show that the polyimides exhibit excellent thermal stabilities with the 5% weight loss temperatures (  $T_{5\%}$ ) being 525 ~ 531 °C and 526 ~ 538 °C ,respectively under air and nitrogen atmosphere. With the increase of the rigidity of diamine monomer ,the glass transition temperature(  $T_g$ ) increases from 218 °C to 261 °C. When the diamine monomer is PDA ,PI( 3,3'-RsDPA-PDA) shows obvious melting crystallization behavior ,and the melting temperature(  $T_m$ ) is 327 °C. The excellent thermal property and good processability enables the synthesized polyimide powders to have potential application in 3D printing technology.

**Key words:** 3,3'-RsDPA; synthesis; polyimide; 3D printing; melt crystallization

( 责任编辑: 刘显亮)

( 上接第 81 页)

## The Generalized Cognitive Diagnosis Method Based on Weighted Distance

LUO Hui ,XIONG Jianhua ,WANG Xiaoqing ,TAN Yanfang ,GAN Dengwen \*

( College of Computer Information Engineering , Jiangxi Normal University , Nanchang Jiangxi 330022 , China)

**Abstract:** Cognitive diagnostic model( CDM) is an important part of cognitive diagnosis ,the main aim for CDM is to discriminate examinees into different classes. Although there existed a lot of CDMs ,researchers proposed many new CDMs still. Among them ,the generalized distance discrimination ( GDD) and the hamming distance discrimination ( HDD) have some advantages ,such as simple and easy to use ,high classification accuracy ,thus receive more and more attention. Mahalanobis distance discrimination( MDD) is a generalized CDM ,GDD and HDD are the special cases. Mahalanobis Distance( MD) is employed for MDD to calculate the distance between an examinee's Observed Response Pattern( ORP) and all kinds of Ideal Response Pattern( IRP) ,and specifies the Shannon Entropy as weight. According to the principle of minimum distance and special test design ,IRP can be mapped one-to-one to the state of knowledge. Under binary scoring model ,the pattern match ratio and average attribute match ratio were selected as the criteria for evaluating the classification accuracy ,the Monte Carlo simulation study show that the performance of MDD was better than GDD and HDD.

**Key words:** GDD; HDD;  $Q$  matrix; shannon entropy; Mahalanobis distance

( 责任编辑: 冉小晓)