文章编号:1674-2869(2025)01-0014-07

聚酰亚胺单体2,3,3′,4′-联苯四甲酸二酐的合成及表征

梅 昊,邓 刚,万 力,陈斯淮,袁 军*,贾丽慧*
武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430205

摘 要:以3-氯-邻苯二甲酸酐和4-氯-邻苯二甲酸酐为原料,经酯化、偶联、水解、脱水4步反应,制备出此前报道较少的聚酰亚胺重要单体2,3,3′,4′-联苯四甲酸二酐(a-BPDA)。交叉偶联反应是合成a-BPDA最关键的反应。以三苯基膦和氯化镍为催化剂,解决了常用催化剂必须新鲜制备和易失活的问题,简化了合成工序。通过单因素实验对合成工艺进行优化,优化后的最佳偶联条件为:*n*(无水氯化镍):*n*(三苯基膦):*n*(3-氯邻苯二甲酸二甲酯):*n*(4-氯邻苯二甲酸二甲酯):*n*(锌粉)=0.08∶0.48∶1.00∶1.00∶3.20,在100 ℃下反应1 h。优化后的工艺操作简单,反应条件温和,总收率高达75.57%,使该产品的工业化生产成为可能。

关键词:聚酰亚胺单体;2,3,3′,4′-联苯四甲酸二酐;交叉偶联反应
中图分类号:O625 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ. 202407013

Synthesis and characterization of polyimide monomer 2,3,3′,4′-biphenyl tetracarboxylic dianhydride

MEI Hao, *DENG Gang*, *WAN Li*, *CHEN Sihuai*, *YUAN Jun**, *JIA Lihui**
School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: We used 3 chloro phthalic anhydride and 4 chloro phthalic anhydride as raw materials to prepare 2, 3, 3′, 4′ biphenyltetracarboxylic acid dianhydride (a-BPDA), an important polyimide monomer which had been rarely reported before, through a four-step process including esterification, coupling, hydrolysis and dehydration. Since the cross-coupling reaction is the most crucial reaction for the synthesis of a-BPDA, we used triphenylphosphine and nickel chloride as catalysts, which overcame the drawbacks of the commonly used catalysts that have to be freshly prepared and are prone to deactivation. The synthetic process was explored by one-way experiments and optimized. The optimal coupling conditions were as follows: *n* (anhydrous nickel chloride) : *n* (triphenylphosphine) : *n* (dimethyl 3-chlorophthalate) : *n* (dimethyl 4-chlorophthalate) : *n* (zinc powder) = 0.08∶0.48∶1.00∶1.00∶3.20. The reaction was carried out at 100 ℃ for 1 h, giving a high overall yield of 75.57%. The simplified synthesis, mild reaction condition and high yield provide the possibility of industrial production of a-BPDA.

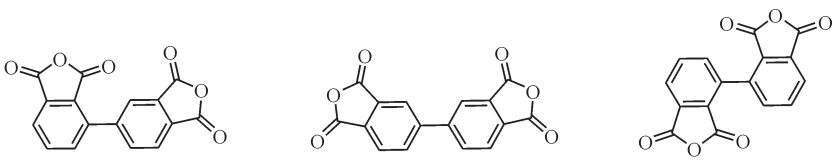
Keywords: polyimide monomer; 2,3,3′,4′-biphenyl tetracarboxylic dianhydride; cross-coupling reaction

聚酰亚胺是半个多世纪发展起来的芳香杂环聚合物中最主要的品种,也是使用温度最高的一类高分子材料[1]。由于具有优异的耐热性能、耐辐射性能、介电性能、机械性能、无毒性和低膨胀系数等特性,并有多种合成途径及加工方法,聚酰亚胺在航天、航空、电气、机械、微电子、化工等领

收稿日期:2024-07-19
作者简介:梅 昊,硕士研究生。Email:meihao202404@163.com
***通信作者**:贾丽慧,博士,教授。Email:jialihui715@wit.edu.cn
袁 军,硕士,教授。Email:04045002@wit.edu.cn
引文格式:梅昊,邓刚,万力,等. 聚酰亚胺单体2,3,3′,4′-联苯四甲酸二酐的合成及表征[J]. 武汉工程大学学报,2025,47(1):14-20.

域得到了广泛的应用[2-4]。其中，以联苯四甲酸二酐合成的聚酰亚胺表现出的性能最为优越[5-6]。

联苯四甲酸二酐有2，2′，3，3′-联苯四甲酸二酐（i-BPDA）、3，3′，4，4′-联苯四甲酸二酐（s-BPDA）和2，3，3′，4′-联苯四甲酸二酐（a-BPDA）3种异构体。与另外两种单体不同，人们对a-BPDA等的关注较少，国外只有日本UBE公司有其相关报道[7]，国内长春应用化学研究所有少量相关的文献公开[8-10]。a-BPDA单体中兼备了s-BPDA结构中苯环上的3，4号位和i-BPDA结构中苯环上的2，3号位，具有扭曲不对称结构。与对称结构异构体联苯四甲酸二酐合成的聚酰亚胺相比，a-BPDA合成的聚酰亚胺具有更低的熔体黏度，显著提高了材料的可加工性[11-12]。此种聚酰亚胺在更好加工的同时，耐热性能和机械性能等依然能够保持良好[13-14]。因此，a-BPDA受到越来越多的关注[15-17]。



与另外两种异构体相比，合成a-BPDA的相关报道较少，且大多使用贵金属催化剂，收率一般低于10%，对a-BPDA纯度也没有说明[18]。李玉邯等[8]以氯代邻二甲苯制备a-BPDA的方法收率高，但涉及格氏试剂的制备，且需要在高温下进行氧化和脱水反应，对物料和设备要求较高。为了实现工业化生产，得到高收率、高纯度的a-BPDA，本文以氯代苯酐为原料，设计了一条包括酯化、偶联、水解、脱水4步反应的合成路线（图1），并通过核磁共振氢谱法、红外光谱法确定目标产物的结构，通过熔点测定、碱滴定法证实目标产物具有较高的纯度。实验证明，该路线工艺简单，反应条件温和，总收率高达75.57%，使该产品的工业化生产成为可能。

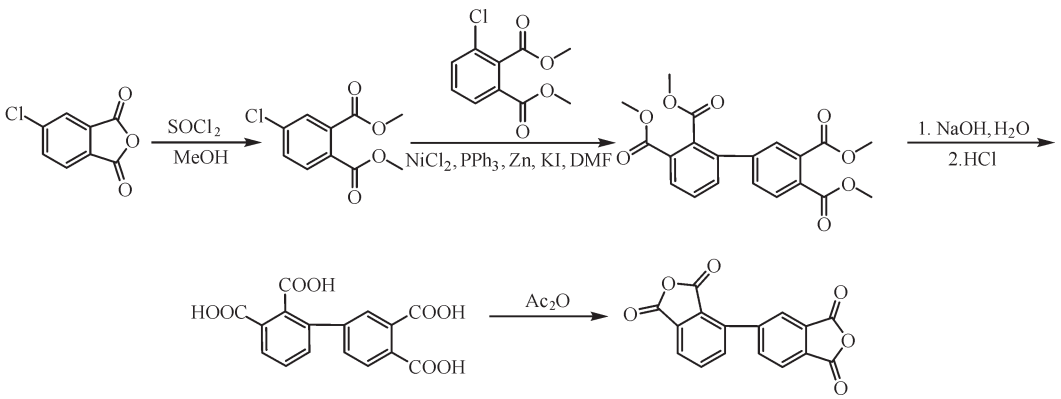


图1　2，3，3′，4′-联苯四甲酸二酐的合成路线

Fig. 1　Synthetic route to 2，3，3′，4′-biphenyl tetracarboxylic acid dianhydride

1　实验部分

1.1　仪器与试剂

Agilent 1100型高效液相色谱仪（美国安捷伦公司）、Varian 300 MHZ型核磁共振波谱仪9德国布鲁克公司）、TENSOR-27型红外光谱分析仪（德国布鲁克公司）、RY-1型熔点仪（天津市分析仪器厂）。3-氯代苯酐和4-氯代苯酐购自上海达瑞精细化学品有限公司，二氯亚砜购自福晨化学试剂有限公司，其他试剂均购自国药集团化学试剂有限公司，试剂均为市售分析纯。

1.2　实验步骤

1.2.1　3(4)-氯邻苯二甲酸二甲酯的合成　取3(4)-氯代苯酐（10.00 g，54.8 mmol）、甲醇（40 mL）于反应容器中，加热使3(4)-氯代苯酐溶解完全。加入二氯亚砜，在80 ℃下反应3~4 h。停止反应，减压旋转蒸发除去甲醇。向混合物中加入50 mL水、50 mL乙酸乙酯，搅拌10 min后萃取。有机相先用碳酸钠水溶液洗涤至pH=7，再用30 mL饱和食盐水洗涤2次，最后用无水硫酸钠干燥。减压旋转蒸发得到12.37 g 4-氯邻苯二甲酸二甲酯，收率98.52%，纯度99.34%（HPLC）。^{1}H NMR（400 MHz，

CD_3OD)，δ：7.69(d，1H)，7.65(d，1H)，7.56(dd，1H)，3.86(d，6H)。得到了12.31 g 4-氯邻苯二甲酸二甲酯，收率98.03%，纯度99.01%(HPLC)。^{1}H NMR(400 MHz，DMSO-d_6)，δ：7.96(dd，1H)，7.87(dd，1H)，7.65(t，1H)，3.86(d，6H)。

1.2.2 2，3，3′，4′-联苯四甲酸四甲酯(a-BPTT)的合成 取无水碘化钾(5.81 g，35.0 mmol)、锌粉(4.58 g，70.0 mmol)、N，N-二甲基甲酰胺(70 mL)、4-氯邻苯二甲酸二甲酯(5.00 g，21.9 mmol)、3-氯邻苯二甲酸二甲酯(5.00 g，21.9 mmol)、氯化镍(0.23 g，1.8 mmol)、三苯基膦(2.75 g，10.5 mmol)于反应容器中，在氮气保护下100 ℃反应1 h。冷却至室温后过滤。向滤液中加入200 mL饱和食盐水溶液，200 mL乙酸乙酯。有机相先用200 mL去离子水洗涤，再用100 mL饱和食盐水溶液洗涤3次，最后用无水硫酸钠干燥。减压旋转蒸发有机相得到12 g粗品。粗品用乙酸乙酯溶解，滴加石油醚，有大量白色固体析出，抽滤，干燥得到7.76 g a-BPTT，收率87.48%，纯度95.31%(HPLC)。^{1}H NMR(400 MHz，DMSO-d_6)，δ：8.02(dd，1H)，7.83(d，1H)，7.73(ddd，3H)，7.64(dd，1H)，3.95~3.72(m，9H)，3.64(s，3H)。

1.2.3 2，3，3′，4′-联苯四甲酸(a-BPTA)的合成 取a-BPTT(10.00 g，25.9 mmol)、20%氢氧化钠水溶液(6.21 g NaOH，155.3 mmol)于反应容器中，在100 ℃下反应10 h。冷却至室温，过滤。滤液中加入盐酸，使pH=1，有大量白色固体析出，过滤后用稀酸冲洗滤饼。真空干燥，得到8.41 g a-BPTA，收率98.40%。^{1}H NMR(400 MHz，DMSO-d_6)，δ：7.97~7.89(m，1H)，7.72(d，1H)，7.66(t，1H)，7.65~7.53(m，3H)。

1.2.4 a-BPDA的合成 取a-BPTA(10.00 g，30.3 mmol)、乙酸酐(50 mL)于反应容器中，在120 ℃下反应10 h。冷却至室温析出白色固体，过滤。滤饼用少量醋酸冲洗多次，真空干燥得到7.98 g a-BPDA，收率89.56%。*m.p.* 195~196 ℃。^{1}H NMR(400 MHz，DMSO-d_6)，δ：8.39(s，1H)，8.25(q，2H)，8.18(d，1H)，8.10(q，2H)。

2 结果与讨论

2.1 3/4-氯邻苯二甲酸二甲酯的合成条件优化

温度是影响酯化反应的关键因素，温度过低，反应可能无法进行。温度过高，可能会增加副反应的发生。其他条件不变的情况下，温度对酯化反应的影响如表1所示。随着温度的逐渐升高，目标产物收率也在逐渐增加，当温度升高到一定程度后，目标产物的收率无明显变化。由表1可以看出，3-氯代苯酐酯化最佳反应温度为80 ℃；4-氯代苯酐酯化最佳反应温度为100 ℃。

表1 温度对3/4-氯邻苯二甲酸二甲酯收率的影响

Tab. 1 Effect of temperature on the yield of dimethyl 3/4-chlorophthalate

序号	原料	温度/℃	收率/%
1	4-氯邻苯二甲酸二甲酯	60	90.49
2	4-氯邻苯二甲酸二甲酯	70	93.64
3	4-氯邻苯二甲酸二甲酯	80	98.52
4	4-氯邻苯二甲酸二甲酯	90	98.63
5	3-氯邻苯二甲酸二甲酯	80	88.38
6	3-氯邻苯二甲酸二甲酯	90	92.38
7	3-氯邻苯二甲酸二甲酯	100	98.03
8	3-氯邻苯二甲酸二甲酯	110	98.13

2.2 a-BPTT的合成条件优化

对于活性较低的反应物，通常需使用富电子能力强的过渡金属催化剂，而膦配体具有给电子能力，可与过渡金属离子形成具有更高活性的零价金属。本文系统研究了不同金属盐和络合配体催化剂对偶联反应的影响，其结果如表2所示。

实验结果表明氯化镍与三苯基膦配体组合，目标产物收率最高。烷基膦配体富电子能力强，易与零价镍发生氧化加成反应，形成稳定的化学键，但还原消除反应难以发生，导致目标产物收率低；双齿芳基膦配体空间位阻太大，难以与零价镍发生氧化加成反应。以氯化钯和醋酸钯金属盐络合膦配体为催化剂时，薄层色谱(thin layer chromatography，TLC)点板显示原料点较浓，而目标产物点较淡，这可能是因为锌粉难以将二价钯还原成具有催化活性的零价钯，从而难以进行偶联反应的整个催化循环过程。

三苯基膦与氯化镍络合，增大了周围的电子云密度，提高了催化活性；但另一方面随着三苯基膦量的增大，空间效应增强，从而使空间位阻效应增大，降低了催化剂的催化活性。由于三苯基膦自身具有还原性，反应过程中可能会被消耗，需要适当过量；但活性镍的产生需要通过配体的解离，过多的配体会影响解离效率。实验结果表明，当无水氯化镍与三苯基膦的摩尔比为1∶6时，产物收率最高。此外，以六水合氯化镍与三苯基膦配体组合或市售双(三苯基膦)氯化镍为催化剂，偶联反应的收率都较无水氯化镍与三苯基膦配体组合催化剂低，这可能是因为市售双(三苯基膦)氯化

镍中的膦配体在反应过程中脱落，影响了催化活性，而水分子的存在增加了脱氯副产物的产生。

表2　不同金属络合配体催化剂对偶联反应的影响

Tab. 2　Effect of different metal complex ligand catalysts on the coupling reaction

序号	金属盐	配体	收率 / %
1	$PdCl_2$	三正丁基膦	11.28
2	$PdCl_2$	三苯基膦	15.63
3	$PdCl_2$	1,4-双(二苯基膦)丁烷	5.96
4	$Pd(OAc)_2$	三正丁基膦	9.58
5	$Pd(OAc)_2$	三苯基膦	19.30
6	$Pd(OAc)_2$	1,4-双(二苯基膦)丁烷	4.86
7	$NiCl_2$	三正丁基膦	6.85
8	$NiCl_2$	三苯基膦	69.17
9	$NiCl_2$	1,4-双(二苯基膦)丁烷	—
10	$NiCl_2$	三环己基膦	—
11	$NiCl_2$	环己基二苯基膦	—
12	$NiCl_2$	双(二苯基膦)甲烷	—

物料比是影响a-BPTT收率的关键因素。保持其他条件不变，无水氯化镍与三苯基膦的用量对a-BPTT收率的影响如表3所示。当n(无水氯化镍)/n(三苯基膦)/n(3-氯邻苯二甲酸二甲酯)/n(4-氯邻苯二甲酸二甲酯)为0.08∶0.48∶1.00∶1.00时，反应速率快，原料转化率接近100%。无水氯化镍与三苯基膦的用量不足时，TLC点板显示有大量原料未反应。由表3可以看出，当n(无水氯化镍)/n(三苯基膦)/n(3-氯邻苯二甲酸二甲酯)/n(4-氯邻苯二甲酸二甲酯)为0.08∶0.48∶1.00∶1.00时，催化效果最佳。

表3　无水氯化镍与三苯基膦的用量对a-BPTT收率的影响

Tab. 3　Effect of the dosage of anhydrous nickel chloride and triphenylphosphine on the yield of a-BPTT

序号	n(无水氯化镍)/n(三苯基膦)/n(3-氯邻苯二甲酸二甲酯)/n(4-氯邻苯二甲酸二甲酯)	收率 / %
1	0.04∶0.24∶1.00∶1.00	—
2	0.08∶0.48∶1.00∶1.00	86.11
3	0.16∶0.96∶1.00∶1.00	83.15
4	0.32∶1.92∶1.00∶1.00	82.56

保持其他条件不变，锌粉的用量对a-BPTT收率的影响如表4所示。锌粉用量过少时，还原剂不足，脱卤偶联难以彻底进行，收率较低。用量过多时，过量的锌粉在高温条件下与体系中少量的水反应生成氢氧化锌，包裹分子，导致目标产物收率下降及纯化困难。当n(锌粉)/n(4-氯邻苯二甲酸二甲酯)为3.2∶1.0时，a-BPTT的收率最高。

表4　锌粉的用量对a-BPTT收率的影响

Tab. 4　Effect of the amount of zinc powder on the yield of a-BPTT

序号	n(锌粉) / n(4-氯邻苯二甲酸二甲酯)	收率 / %
1	2.4∶1.0	56.10
2	2.8∶1.0	59.72
3	3.2∶1.0	86.11
4	3.6∶1.0	81.14
5	4.0∶1.0	—

保持其他条件不变，温度对a-BPTT收率的影响如表5所示。温度过低，反应活化能不够，不能够进行反应。温度过高，还原剂的还原作用增强，使得4-氯邻苯二甲酸二甲酯发生脱卤反应后，不进行偶联反应而是自催化剂上夺得电子催化加氢后生成邻苯二甲酸二甲酯，导致目标产物收率下降。因此，反应最佳温度为100 ℃。

表5　温度对a-BPTT收率的影响

Tab. 5　Effect of temperature on the yield of a-BPTT

序号	温度 / ℃	收率 / %
1	60	—
2	80	85.28
3	100	87.48
4	120	—

脱卤偶联反应得到的是包括三苯基膦、邻苯二甲酸二甲酯和a-BPTT的混合物。为了减少杂质的引入，需要对其进行纯化处理。根据各种物质在乙酸乙酯和石油醚中的溶解度不同，可分离出目标产物。当乙酸乙酯与石油醚体积比为1∶8时，a-BPTT的收率和纯度最佳。

单因素实验大致确定了温度(A)、催化剂用量(B=氯化镍与3-氯邻苯二甲酸二甲酯摩尔比)、氯化镍与三苯基膦摩尔比(C)及锌粉用量(D=锌粉与3-氯邻苯二甲酸二甲酯摩尔比)的范围。为了深入探究各因素间的相互影响，进行了4因素3水平的正交实验，实验结果见表6。

从表6中可以看出，A=90 ℃、B=0.10、C=1∶6、D=3.4作为反应条件时，反应收率最高。

2.3　a-BPTA的合成条件优化

氢氧化钠的用量对水解反应的影响很大。由表7可以看出，随着氢氧化钠用量的增加，水解产物的收率也随之提高。当n(NaOH)/n(s-BPTT)为5.5∶1.0时，收率达到最高，继续增加氢氧化钠的用

表6 四个因子对反应收率的影响

Tab. 6 Effect of four factors on reaction yield

序号	A / ℃	B	C	D	收率 / %
1	90	0.06	1∶4	3.0	60.77
2	90	0.08	1∶8	3.2	85.20
3	90	0.10	1∶6	3.4	87.33
4	100	0.06	1∶8	3.4	76.60
5	100	0.08	1∶6	3.0	79.01
6	100	0.10	1∶4	3.2	78.36
7	110	0.06	1∶6	3.2	61.35
8	110	0.08	1∶4	3.4	64.67
9	110	0.10	1∶8	3.0	86.12
I	233.30	198.75	203.80	225.90	
II	234.09	228.88	227.69	224.91	
III	212.20	251.81	247.92	228.60	
K_1	77.77	66.25	67.93	75.30	
K_2	78.03	76.29	75.90	74.97	
K_3	70.73	83.94	82.64	76.20	
R	21.89	53.09	44.12	3.69	

注：A)温度；B)氯化镍与3-氯邻苯二甲酸二甲酯摩尔比；C)氯化镍与三苯基膦摩尔比；D)锌粉与3-氯邻苯二甲酸二甲酯摩尔比。

量，产物收率略有降低，因而此物料比最佳。此外，由于a-BPTT特殊的空间扭曲结构，水解速率可能受其空间结构的影响而变慢。随着反应时间的增加，a-BPTT水解产物的收率也随之提高，当水解反应时间大于10 h，a-BPTA的收率基本不再发生变化。

表7 氢氧化钠的用量对BPTT水解的影响

Tab. 7 Effect of sodium hydroxide dosage on BPTT hydrolysis

序号	原料	n(NaOH)/n(s-BPTT)	反应时间 / h	收率 / %
1	s-BPTT	4.5∶1.0	4	72.89
2	s-BPTT	5.0∶1.0	4	91.31
3	s-BPTT	5.5∶1.0	4	98.50
4	s-BPTT	6.0∶1.0	4	98.66
5	a-BPTT	5.5∶1.0	4	60.55
6	a-BPTT	5.5∶1.0	6	75.86
7	a-BPTT	5.5∶1.0	8	91.68
8	a-BPTT	5.5∶1.0	10	98.40
9	a-BPTT	5.5∶1.0	12	98.43

2.4 a-BPDA的合成条件优化

温度对脱水缩合成酸酐的反应影响较大，如表8所示。温度过低时，脱水至恒重，需要的时间大大增加，且乙酸酐用量增加。温度过高时，目标产物损失较大，且颜色较黄。与s-BPTA相比，a-BPTA脱水速率较慢，脱水时间较长，这归因于a-BPTA具有特殊的空间扭曲结构。

表8 温度对BPTA脱水的影响

Tab. 8 Effect of temperature on dehydration of BPTA

序号	原料	温度 / ℃	反应时间 / h	收率 / %
1	s-BPTA	100	8	88.68
2	s-BPTA	120	4	91.85
3	s-BPTA	140	4	70.26
4	a-BPTA	120	10	89.56

2.5 目标化合物的结构表征

为了确定产物结构，对目标化合物进行了红外光谱分析[19]及核磁共振氢谱分析。红外光谱如图2所示，主要吸收峰有3 021.55、2 548.02、1 692.23、1 415.53、1 261.49、1 210.14、770.84 cm^{-1}。3 021.55 cm^{-1}处的吸收峰为苯环上不饱和C—H伸缩振动；受苯环的共轭影响，羰基(C=O)吸收向低波数方向位移，1 777.81、1 692.23 cm^{-1}处的吸收峰为羰基(C=O)的对称伸缩振动吸收峰；1 261.49、1 210.14 cm^{-1}是C—O—C伸缩振动峰，属于环状酸酐。图3、图4、图5、图6、图7分别为3-氯邻苯二甲酸二甲酯、4-氯邻苯二甲酸二甲酯、a-BPTT、a-BPTA、a-BPDA的核磁共振氢谱图。

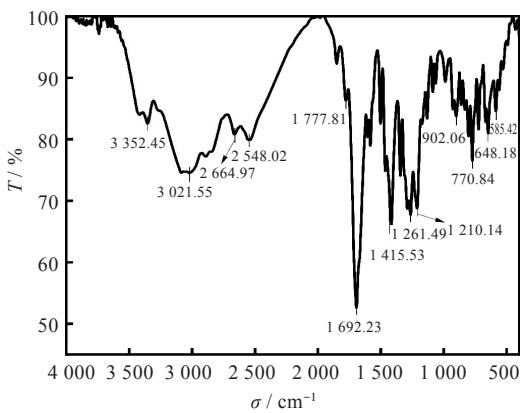


图2 a-BPDA红外光谱图

Fig. 2 IR spectrum of a-BPDA

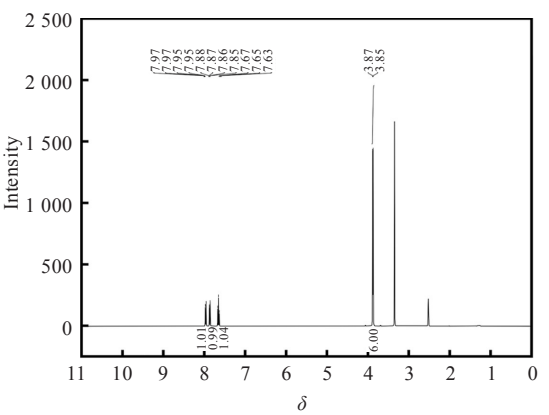


图3 3-氯邻苯二甲酸二甲酯核磁共振氢谱图

Fig. 3 ^{1}H NMR spectrum of dimethyl 3-chlorophthalate

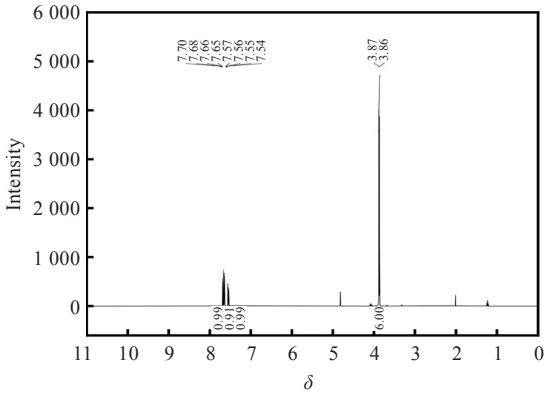


图4　4-氯邻苯二甲酸二甲酯核磁共振氢谱图

Fig. 4　^{1}H NMR spectrum of dimethyl 4-chlorophthalate

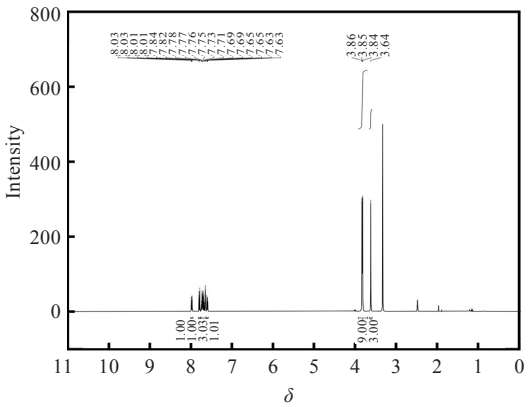


图5　a-BPTT核磁共振氢谱图

Fig. 5　^{1}H NMR spectrum of a-BPTT

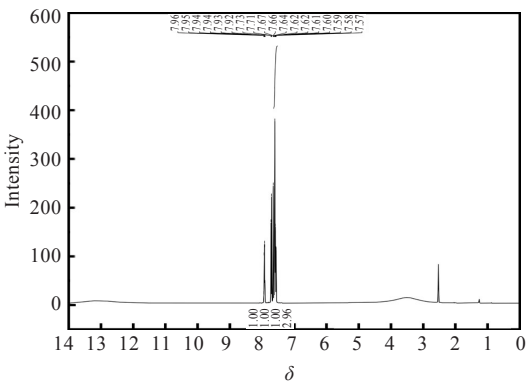


图6　a-BPTA核磁共振氢谱图

Fig. 6　^{1}H NMR spectrum of a-BPTA

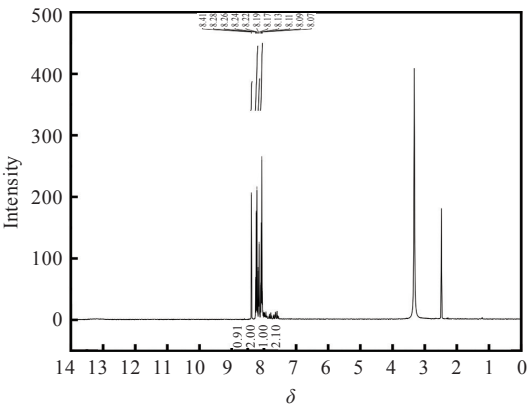


图7　a-BPDA核磁共振氢谱图

Fig. 7　^{1}H NMR spectrum of a-BPDA

苯环酸酐类化合物，用液相色谱法进行测定，会发生水解导致酸酐开环，生成开环杂质，导致纯度高低不能真正反映化合物品质。因此，对产物熔点进行了测定，结果如表9所示，初步断定所得产物具有较高的纯度。

表9　a-BPDA熔点的测定

Tab. 9　Determination of the melting point of a-BPDA

序号	熔点 / ℃
1	195
2	196
3	195
参考值[21]	194~196

为了进一步确定产物纯度，将产物分别醇解和水解后进行滴定[20]。按实验方法取经邻苯二甲酸氢钾基准物质标定的0.099 2 mol/L氢氧化钠溶液，分别滴定300.0 mg的a-BPDA醇解产物和水解产物，平行滴定3次，其醇解产物平均消耗氢氧化钠标准溶液21.13 mL，水解产物平均消耗氢氧化钠标准溶液40.68 mL。根据公式 $\omega = \frac{c(V_2 - V_1) \times M}{2m_0} \times 100\%$[20]，计算出a-BPDA样品的纯度为95.10%，平均相对偏差为0.55%。

3　结　论

以3-氯-邻苯二甲酸酐和4-氯-邻苯二甲酸酐为原料，经酯化、偶联、水解、脱水4步反应合成了a-BPDA，优化后的总收率高达75.57%。脱卤偶联反应是合成a-BPDA的关键，以氯化镍和三苯基膦为催化剂成功合成出关键中间体a-BPTT，不仅解决了原有镍基催化剂必须新鲜制备和易失活的缺点，而且简化了合成工序，提高了反应收率，缩短了反应时间，为实现工业化生产提供了基础。优化后的最佳偶联条件为：n(无水氯化镍)/n(三苯基膦)/n(3-氯邻苯二甲酸二甲酯)/n(4-氯邻苯二甲酸二甲酯)/n(锌粉)=0.08∶0.48∶1.00∶1.00∶3.20，在100 ℃下反应1 h，a-BPTT的收率为87.48%。在a-BPTA的脱水反应中，反应温度从回流温度降低至120 ℃，并且产品外观颜色更好。最佳脱水条件为：120 ℃下反应10 h，a-BPDA的收率为89.56%。

参考文献

[1]　丁孟贤．聚酰亚胺：化学、结构与性能关系及材料[M]．北京：科学出版社，2012：250-300.

[2]　曹广文，刘振宾，张范．耐电晕聚酰亚胺薄膜制备方法及性能研究[J]．中国新技术新产品，2022(14)：18-21.

[3]　IMAI Y. Recent advances in synthesis of high-

temperature aromatic polymers [J]. Reactive and Functional Polymers, 1996, 30(1/2/3): 3-15.
[4] 福本修.聚酰胺树脂手册[M].施祖培,译.北京:中国石化出版社,1994:590-644.
[5] QIU Z M, CHEN G, ZHANG Q Y, et al. Synthesis and gas transport property of polyimide from 2, 2'-disubstituted biphenyl tetracarboxylic dianhydrides [J]. European Polymer Journal, 2007, 43(1): 194-204.
[6] 崔永丽,张仲华,江利,等.聚酰亚胺的性能及应用[J].塑料科技,2005(3):50-53,64.
[7] ITATANI H, KASHIMA M, MATSUDA M, et al. 2, 3, 3', 4'-biphenyltetracarboxylic acid dianhydride: US4048197 [P]. 1977-09-13.
[8] 李玉郎,吴强,康传清,等.2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐的合成[J].应用化学,2016,33(8):900-904.
[9] 王震,吴雪娥,高昌录,等.2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐及其衍生物的制备方法:03105026.3[P].2003-08-20.
[10] 郭海泉,姚海波,邱雪鹏,等.一种联苯二酐的制备方法:201110202366.3[P].2012-01-25.
[11] ZHANG M, WANG Z, GAO L X, et al. Polyimides from isomeric diphenylthioether dianhydrides [J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 2006, 44(2): 959-967.
[12] SMITH J G, CONNELL J W, HERGENROTHER P M, et al. Transfer molding imide resins based on 2,3,3', 4'-Biphenyltetracarboxylic dianhydride [J]. Macromolecular Symposia, 2003, 199(1): 401-418.
[13] 刘彩召,孙明明,张斌,等.联苯四甲酸二酐异构体对聚酰亚胺性能的影响[J].中国胶粘剂,2019,28(3):5-9.
[14] 刘燕峰,包建文,益小苏,等.基于异构联苯二酐的热塑性聚酰亚胺性能研究[J].工程塑料应用,2012,40(3):9-13.
[15] PAN L Y, ZHAN M S, WANG K. Preparation and characterization of high-temperature resistance polyimide foams [J]. Polymer Engineering and Science, 2010, 50(6): 1261-1267.
[16] DING M X. Isomeric polyimides [J]. Progress in Polymer Science, 2007, 32(6): 623-668.
[17] WANG H Y, ZHU D M, ZHOU W C, et al. Effect of multiwalled carbon nanotubes on the electromagnetic interference shielding properties of polyimide/carbonyl iron composites [J]. Industrial Engineering Chemistry Research, 2015, 54(25): 6589-6595.
[18] 郭海泉,邱雪鹏,高连勋,等.一种2,3,3',4'-联苯四甲酸二酐制备方法:201010611991.9[P].2011-04-20.
[19] 高科,程清蓉,潘志权.基于2,2'-联吡啶-5,5'-二羧酸配合物的合成及其表征[J].武汉工程大学学报,2020,42(5):487-490,500.
[20] 张金芳,李善茂,刘国宏,等.一种测定3,3',4,4'-联苯四甲酸二酐纯度的新方法[J].理化检验-化学分册,2009,45(5):524-525,528.
[21] 高昌录,孙秀花.一种联苯二酐异构体的制备及分离方法:202110888553.5[P].2021-10-01.

本文编辑:张 瑞

☆

(上接第13页)

[3] ZHOU Z Y, QIN W, FEI W Y, et al. A study on stoichiometry of complexes of tributyl phosphate and methyl isobutyl ketone with lithium in the presence of $FeCl_3$ [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2012, 20(1): 36-39.
[4] XIANG W, LIANG S K, ZHOU Z Y, et al. Extraction of lithium from salt lake brine containing borate anion and high concentration of magnesium [J]. Hydrometallurgy, 2016, 166: 9-15.
[5] XIANG W, LIANG S K, ZHOU Z Y, et al. Lithium recovery from salt lake brine by counter-current extraction using tributyl phosphate/$FeCl_3$ in methyl isobutyl ketone [J]. Hydrometallurgy, 2017, 171: 27-32.
[6] SUN J, LI X W, HUANG Y H, et al. Preparation of high hydrophilic H_2TiO_3 ion sieve for lithium recovery from liquid lithium resources [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 453: 139485.
[7] ZHAO Z, LIU G, JIA H, et al. Sandwiched liquid-membrane electrodialysis: lithium selective recovery from salt lake brines with high Mg/Li ratio [J]. Journal of Membrane Science, 2020, 596: 117685.
[8] SHIN D J, JOO S H, LEE D, et al. Precipitation of lithium phosphate from lithium solution by using sodium phosphate [J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2022, 100(12): 3760-3767.
[9] ZHANG L C, LI L J, SHI D, et al. Recovery of lithium from alkaline brine by solvent extraction with β-diketone [J]. Hydrometallurgy, 2018, 175: 35-42.
[10] HANADA T, GOTO M. Synergistic deep eutectic solvents for lithium extraction [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, 9(5): 2152-2160.
[11] ZHANG L C, JI L M, LI L J, et al. Recovery of Co, Ni, and Li from solutions by solvent extraction with β-diketone system [J]. Hydrometallurgy, 2021, 204: 105718.
[12] MATINFAR M, NYCHKA J A. A review of sodium silicate solutions: structure, gelation, and syneresis [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2023, 322: 103036.

本文编辑:张 瑞