

取代聚对苯撑：新型高性能工程塑料*

Poly (benzo-p-phenylene) – A New High Performance Engineering Plastics

王跃川 赵凌 杨琼辉 王文云 (四川联合大学高分子材料系)

Wang Yuechuan Zhao Ling Yang Qionghui Wang Wenyun (Sichuan Union University)

[摘要] 聚苯甲酰基对苯撑的力学性能远高于其它各向同性的高性能材料, 简要概述了取代聚对苯撑的性能、结构和研究进展。

关键词 聚对苯撑 高性能工程塑料 缩合聚合

[Abstract] The current status of high performance engineering plastics based on poly (para-phenylene) is reviewed with emphasis on the structure, properties and synthesis progresses of poly (benzo-p-phenylene).

Keywords poly (para-phenylene) high performance engineering plastics

1 前言

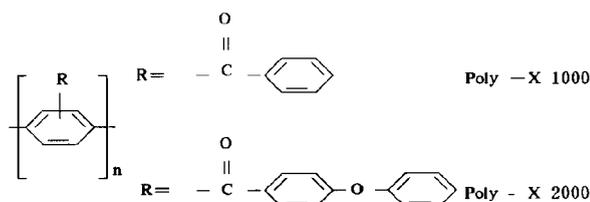
高性能工程塑料的研究始于50年代末, 是为开发航空航天工业发展所需的轻质、高强、高模及耐高温材料, 高性能工程塑料的分子骨架主要由苯环(芳环)及芳杂环构成, 较一般线性C-C键柔性分子链有高的热氧稳定性、化学稳定性和辐射稳定性。刚性棒状的分子链使材料具有优异的力学性能, 尤其是高温下的力学性能。到80年代中期, 这一领域的研究基本告一段落, 几乎所有值得了解的结构及它们的合成的性能都已作了探索。进入90年代以来, 热塑性高性能材料得到更广泛的应用, 逐渐进入了民用市场, 如波音公司研制中的超速商用运输机, 结构材料的60%将用高性能复合材料^[1]。热塑性材料是在苯环(芳环)及芳杂环间连以-S-, -O-, -CO-, -C-等柔性单元, 以牺牲一定的高性能为代价来换取加工性。例如除聚酰亚胺和聚酰胺酰亚胺外, 目前的工程塑料的拉伸强度和模量分别不大于100MPa和3.5GPa^[2]。然而近年来出现的取代聚对苯撑高性能材料, 却具有集加工性、高强度、高模量、热稳定性于一体的性能。

聚对苯撑是聚乙烯的芳族“表亲”, 是聚芳烃中结构最简单、最具特征的一员, 以耐热、耐热氧化和导电性变化范围大而闻名^[3]。例如, 在900℃氮气下进行热处理, 重量保持率超过80%。聚对苯撑是高度结晶

不溶也不熔, 无法加工, 直接合成高分子量聚对苯撑到目前也尚未实现。近年来高分子合成的发展, 使含有取代基的苯环能够直接偶合, 侧面引入的取代基破坏了聚苯分子链的规整性和紧密排列, 导致非晶性取代聚苯可溶于普通有机溶剂和可加工性。以下本文将简要介绍这一新类型的高性能材料的性能、合成和潜在的应用。

2 结构和性能

美国 Maxdem Inc. 公司在1993年底首先报告了商品名称为 Poly-X 的取代聚对苯撑高性能材料^[4,5], 其结构式如下所示:



特点是分子链为刚性棒状, 不含弱的柔性连接单元, 有庞大的侧基, 主链和侧基都不含脂肪碳氢, 热氧稳定性好。Poly-X2000的侧基较大, 另有 Poly-X1200, 在分子链中引入了1, 3位相连, 成120°角拐折的苯撑单元, 其分子链非直棒状。后两者是基于 Poly-X1000的变型, 目的是改进加工性。它们都不是结晶聚合物, 也非液晶聚合物, 部分性能列于表1。

Poly-X 的独特之处在于: 其拉伸模量是迄今为止所有各向同性的高分子材料之最; 是一种可注射、模压

* 本工作得到国家教委优秀青年教师基金和国家自然科学基金的资助

的聚合物, 聚合度为20时, 推测的熔点已高达1580℃。

或挤压成型的刚性棒状聚合物; 是一种可溶于有机溶剂并能浇注成高强、透明薄膜的刚性棒状聚合物。Poly-X 1000与主要高性能工程塑料拉伸模量的比较见图1。前者的模量是现有高性能工程塑料的2~4倍。在拉伸强度方面, 现有高性能工程塑料的比拉伸强度在50~110MPa, 而 Poly-X 1000在100~240MPa。Poly-X 1000的力学性能与现有高性能工程塑料在用纤维增强后相当或更优。

表1 Poly-X 的性能

Table 1 Poly-X properties

性能	PX-1000	PX-1200	PX-2000
密度, g/cm ³	1.21	1.21~1.23	1.23
T _g , °C, DSC	140~160	160~165	140~155
T _g , °C, DMTA	162~172		149~178
5%热失重温度(空气 TGA)	526~583	525~530	490~525
5%热失重温度(N ₂ , TGA)	530~575	530	505~515
拉伸强度, MPa	140~240	150~180	110~190
拉伸模量, GPa	9~11	8	6~10
扯断伸长率, %	1~4.0	3~4	1~4.0
抗弯强度, MPa	220~280	240~280	130~310
抗弯模量, GPa	9~10	7~8	6~8
洛氏硬度(K)	98	90	98
洛氏硬度(E)	106	108	106
介电系数(1MHz)	3.12	3.08	3.0
介质损耗(1MHz)	0.005		0.002
绝缘强度, kV/mm, ×10	6.7±4.7		9.1±4.7
吸湿度, %	0.97	0.90	

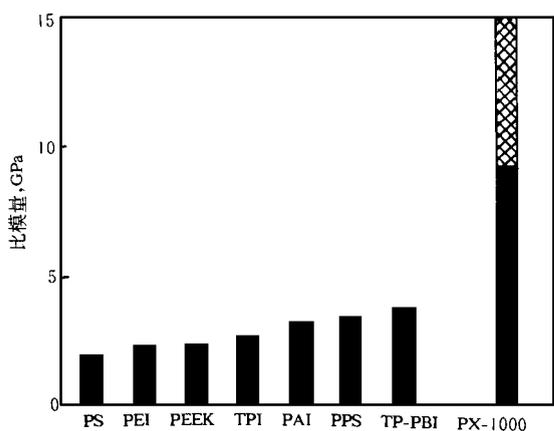


图1 PX-1000TM与先进热塑性塑料的拉伸模量的比较

Fig. 1 Tensile moduli of PX-1000TM vs advanced thermoplastics

Poly-X 1000和金属材料力学性能的比较见图2、图3。前者的比断裂强度(强度/密度)已与高级铝合金相当, 直逼钛合金的性能; 未填充的 Poly-X 1000的比模量达到主要金属材料的半值。

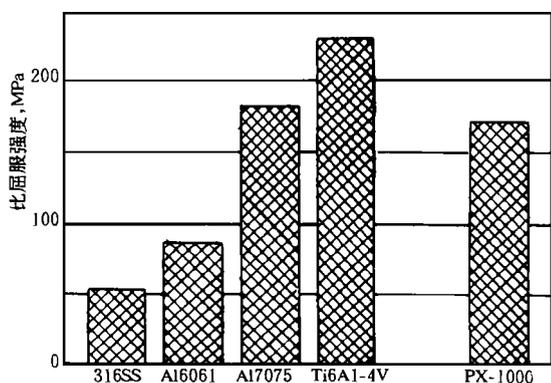


图2 PX-1000TM与不同金属比屈服强度的比较

Fig. 2 Yield strength / specific gravity of unfilled PX-1000TM relation to 316 stainless steel, 6061-T6 and 7075-T6 aluminum, and 6A1-4V titanium.

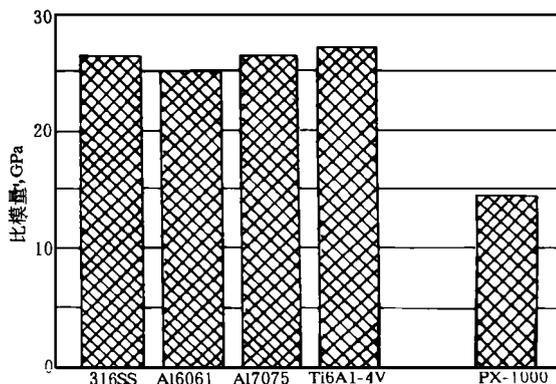


图3 PX-1000TM与不同金属比拉伸模量的比较

Fig. 3 Tensile modulus / specific gravity of unfilled PX-1000TM, 316 stainless steel, 6060-T6 and 7075-T6 aluminum, and 6A1-4V titanium

3 合成

采用一种新的催化剂体系, 我们合成了高分子量的聚(苯甲酰基)对苯撑(PBP, 即 Poly-X1000), 性能与 Maxdem 方法所得的有较大区别, 例如, 玻璃化转变

温度,前者比后者要高约50,紫外光谱的最大吸收相差24nm,两者溶解性也不同^[9]。我们提出这些差异来自重复单元连接顺序规整性不同。Maxdem方法合成的PBP重复单元以无序方式连接,我们合成的PBP虽然也是非晶聚合物,但头尾连接规整性较高,在X-射线衍射图上有弱的衍射峰。用高分子量的(PBP)氯仿溶液浇注薄膜,拉伸强度达到960MPa,拉伸模量为6.4GPa。图4是薄膜试样的应力-应变曲线。要说明的是,试样在~25的室温下自然干燥了~20h,PBP有较强的吸附溶剂分子的能力,因此试样内还有溶剂小分子,图4中所示的试样断裂应变和样品中的溶剂小分子有关。图4表明在这些条件下,PBP分子链有取向能力。

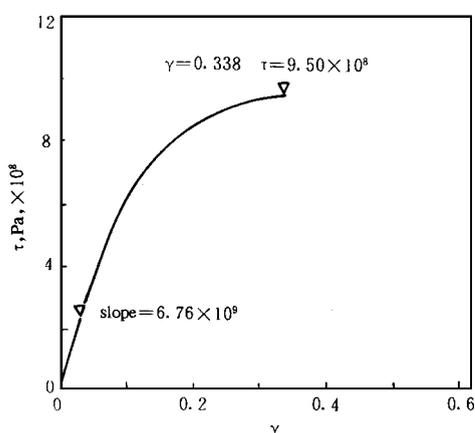


图4 PBP的应力-应变曲线(薄膜, 25)

Fig. 4 The stress (τ) - strain (γ) curve of PBP (film, 25)

PBP的热分解温度,在空气和氮气中超过500,在400处理200h,失重仅3%;在高性能材料中它的吸湿性较小,介电系数低。

PBP是采用过渡金属催化的缩聚反应方法合成。这种合成方法是90年代初逐渐发展,现广泛用于合成聚芳烃、聚芳杂烃,特别适于合成精细和结构规整的光电活性大分子。大体说来,有工业应用前景的是镍催化金属锌粉与氯代芳烃的脱氯偶联反应,反应条件温和,适用于多种取代基团的芳烃,收率高^[9],但须严格排出潮气、空气,技术要求较高。

4 用途

取代聚对苯撑类材料的特点是轻质、高强、稳定性优异、介电常数低、吸湿性小、摩擦系数小、抗括磨,可热加工,也可浇注成透明材料。由于是非晶材料,其优异的力学性能各向同性,没有高度取向材料所固有的在

垂直于取向方向力学性能差的不足,如液晶纺丝纤维容易剥离。因此取代聚苯类材料最适用于航空航天;其杰出的耐辐射稳定性使其在核电站类的苛刻环境中有用武之地;优异的低介电性,尤其是无须增强添料,将使其成为新一类的电器材料;其可溶且透明的性能将会发展为耐括磨的高性能涂料;它也将是新一代的高级工程材料。

5 进展

聚对苯撑类材料杰出的性能引起了各国材料科学和工业界的注视,美国高分子力量最强的几所大学和公司都在开展有关研究。要解决的首要问题是放大制备和改进材料的加工性。

为控制材料的溶解性以及将其用作分子复合材料中的分子增强材料,我们合成了多种不同取代基的聚对苯撑^[7,8];我们也合成了分子量高达58万的PBP,这是迄今为止用镍催化法所合成的最高分子量的取代聚对苯撑。在改进材料加工性方面,我们在试采用一定长度的棒状聚苯撑分子组装成大分子。我们也进行了合成共聚对苯撑的研究,发现引入少量二苯砷单元后可以较大幅度地提高材料的玻璃化温度。

最近有关PBP的电致发光性能的研究^[9],采用我们的方法合成的PBP,由于结构规整性好,发光效率比用Maxdem方法的要高,已用它制作了发光二极管。

参考文献

- 1 D. Wilson. High Perform Polym, 1993, 5: 77
- 2 邱有德,丁孟贤.高技术新材料要览.曾汉民主编,北京:中国科学技术出版社.1993, 367
- 3 P. Kovacic and M. B. Jones. Chem. Rev., 1987, 87: 357
- 4 R. Baum. C & E News, 1993, Feb. 15, 29
- 5 M. Marrocco et al. 39th International SAMP Symposium, 1994, 1063
- 6 Yuechuan Wang (王跃川) and R. P. Quirk. Macromolecules, 1995, 28: 3495
- 7 Ling Zhao (赵凌) and Yuechuan Wang (王跃川). Preprints of 36th IUPAC International Symposium on Macromolecules, 1996. 643 ~ 644
- 8 王跃川,赵玲,杨琼辉, Synthesis of High Molecular Weight Poly (para-phenylene)s, 中国化学会96青年学者讨论会-高分子材料前沿, 1996. 8, 北京
- 9 Y. Okamoto et al, reprints of 36th IUPAC International Symposium on Macromolecules, 1996. 457