

新型杂环高性能工程塑料研究进展

蹇锡高 王锦艳 廖功雄 张守海 杨大令

(大连理工大学高分子材料系,辽宁省高性能树脂工程技术研究中心 辽宁 大连 116012)

关键词:聚芳醚,聚芳酰胺,聚酰亚胺,高性能工程塑料

聚芳醚是一类耐高温热塑性特种工程塑料,可广泛应用于航空航天、电子电气、核能、精密机械等领域,长期以来被列入巴统组织对我国禁运封锁的范围。具有代表性的品种是英国 ICI 公司开发成功的半结晶性聚醚醚酮(PEEK)(其熔点为 334 ,玻璃化转变温度为 143),可在 240 下长期使用,综合性能优异。但 PEEK 在室温下只能溶于浓 H_2SO_4 ,只能采取高温(超过其熔点的温度)合成,聚合物提纯精制难,聚合后处理工艺复杂,成本高。且只能热成型加工,在涂料、绝缘漆、分离膜等领域的应用受到限制。由已知材料的统计结果表明,工程塑料的耐热性能越好,其溶解性越差,加工越难,所以设计合成耐热等级更高又可溶解的新型工程塑料品种是科学界和工业界都关注的热点问题。近年来,世界各大公司都投巨资开发新品种,如 ICI 公司开发的 PEK,其熔点为 367 , T_g 为 154 ;杜邦公司开发的 PEKK,其熔点为 384 , T_g 为 165 。虽然上述品种的耐热性有一定程度的提高,但是均未能解决溶解性差的问题。

我们从分子结构设计出发,与 1992 年首创性地研制出一种结构新颖的具有扭曲非共平面结构的杂环化合物—4-(4-羟基苯基)-2,3-杂萘-1-酮(简称 DHPZ),并将其成功引入到聚合物体系中,首创性地开发出既耐高温又可溶解的含二氮杂萘酮联苯结构的聚芳醚砜(PPEs)、聚芳醚酮(PPEK)等高性能树脂,并深入研究了其深加工应用技术,拓展其应用领域,在此基础上,进一步开发了含二氮杂萘酮结构的其他类型高性能树脂。本文就此类新型杂环高性能树脂的研究进展进行较为详细地报道。

1、新型聚芳醚的合成与性能

含二氮杂萘酮联苯结构的系列类双酚单体与活性双卤单体(二氯二苯砜、二氟

二苯酮、二氯二苯双酮、二氯苯腈等)经常溶液亲核取代逐步聚合制得一系列含二氮杂萘酮联苯结构的聚芳醚，聚合反应条件温和，工艺简单，易于控制，得到的聚合物经三遍水洗即可达到高纯度要求，成本低。

该系列聚合物既耐高温又可溶解，其玻璃化转变温度在 246 ~ 375 ，不带取代基的聚合物在空气中 5%热失重温度均高于 500 ，热稳定性能好，尤其是热机械性能优异，该系列聚合物可溶解于氯仿、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等有机溶剂，是目前耐热等级最高的可溶性聚芳醚新品种。其综合性能优异，力学性能、电性能、耐辐照性能及阻燃性均优于或相当于传统高性能工程塑料，加工方式多样，不仅可以热成型加工（如注射成型）制各种结构件，还可以溶液加工制耐高温绝缘漆、涂料、分离膜，应用领域广泛。在“八五”、“九五”科技攻关期间分别完成小试、扩试及 100 吨/年规模中试，“十五”863 期间完成 500 吨/年规模工业性示范生产装置建设。

2、新型聚芳醚的加工应用技术研究

由于含二氮杂萘酮结构聚芳醚出色的综合性能，特别是其可溶解性和耐高温性，使得它们在高性能树脂基复合材料、耐高温型分离膜材料、耐高温绝缘漆和涂料等方面的应用将比同类已商业化树脂具有更广阔的前景。

2.1 高性能树脂基复合材料

由于高分子量聚合物的分子链易呈缠绕状以及高的玻璃化转变温度使这类聚合物的熔体粘度较大，熔融加工温度较高，所以通过与熔融粘度低的聚合物共混来改善 PPES、PPESK、PPEK 的熔融加工性。如 PPESK 与 PPEK 齐聚物、PES 齐聚物、PPS 及热致液晶聚合物 (TLCP) 等共混物的各种性能进行了研究，研制出可挤出、注射加工的粒料，并进行牌号定型化。如以此材料制备加热油田电缆，使用温度在 250 ，击穿电压可达到一万伏特。

连续碳纤维增强 PPES、PPEK、PPESK 树脂基高性能复合材料与传统高性能

树脂相比，由于 PPES、PPEK、PPESK 等兼具耐高温可溶解的特点，可采用溶液浸渍方式制备纤维增强复合材料，制备工艺简单，而且所得的复合材料比传统的热塑性树脂具有更高的耐热性能和耐辐照性能，与传统热固性树脂制备的纤维增强复合材料具有更优异的韧性。初步研究显示，连续碳纤增强 PPEK 复合材料的力学性能优异，在 250℃ 时强度保留率为 70%，高温力学性能保持率很高。

PPESK 等通过复合和填充的方式制备了一系列新型的耐高温自润滑耐磨复合材料，所研制的摩擦材料的摩擦系数可低至 0.06，与聚四氟乙烯相当，但磨损系数比 PTFE 低 1 个数量级，且具有耐高温不易蠕变的优点，制备的各种密封环、压缩机滑片、阀片、高速轴承、轴套等已销往国内外用户。

2.2 耐高温特种绝缘漆及涂料

以 PPESK 制备的 250℃ 浸渍漆耐辐照性能和耐湿热潮解性能优异。而以 PPEK 研制的绝缘漆制备的漆包线，30 分钟热冲击 2d 不裂温度可达 470℃。

杂萘联苯结构聚芳醚树脂还可用于耐高温、耐腐蚀、自润滑耐磨涂料，如用于船舶涂料、发射架滑轨涂料、耐磨泵叶片及泵体涂料等。如以 PPESK 研制的不粘涂料，可在 300℃ 以上使用，涂层硬度在 6H 以上，涂层附着力为 1 级，性能优于 PES 树脂。

2.3 耐高温高效分离膜

杂萘联苯型聚芳醚树脂还适用于制备耐高温高效分离膜，可用于各种气体分离，工业废水处理和海水淡化等液体分离，已得到国内外膜科学与工业界的重视。

利用 PPESK 等制成的分离膜工艺性能很好，可适用于高温介质分离，且分离效率提高。通过与传统聚砜膜进行对比测试，对氢/氮分离效率比聚砜膜提高 26%，对氧/氮分离提高 36%，对二氧化碳/氮分离提高 58.5%。

以该系列树脂及其磺化产品、季铵化产品制备的分离膜种类包括超滤膜、纳滤膜、反渗透膜，涉及板式膜和中空纤维膜，研究结果表明，以 PPESK 等制成的耐高温高效分离膜的使用温度可达 150℃，而且膜分离性能优于目前被广泛使

用的 PSF 膜和纤维素膜，且可通过适当提高操作温度提高分离性能。

磺化 SPPESK 制备的燃料电池质子交换膜的质子传导性和耐热性能好，且不需外部增湿。目前国内外各大公司索要产品进行试验，评价结果该类材料是燃料电池用质子交换膜很有希望的替代品。将 PPESK 进行氯甲基化/季铵化制备了阴离子交换膜材料。QAPPESK 阴离子交换膜的离子交换全钒氧化还原液流电池隔膜，在相同的测试条件下，其能量效率为 88.3%，较 Nafion112 和 Nafion117 的高，说明 QAPPESK 可用于全钒氧化还原电池隔膜。

3、他类型杂萘联苯型高性能树脂的开发

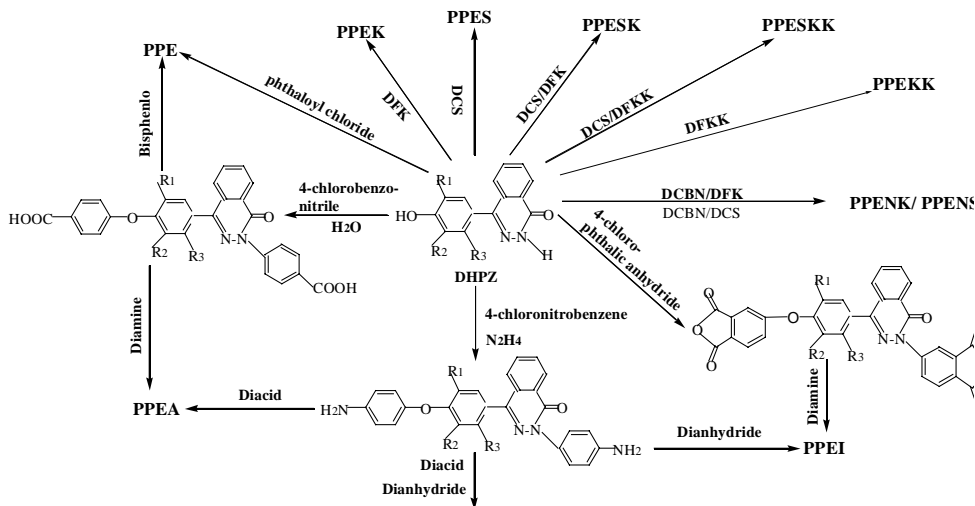


图 1 含二氮杂萘酮联苯结构高性能树脂技术平台

在大量实验研究基础上，总结出“将全芳环非共平面扭曲的二氮杂萘酮联苯结构引入高分子主链中，可赋予聚合物既耐高温又可溶解的分子结构”设计思想。所以从分子结构设计出发，合成了含二氮杂萘酮联苯结构的新型二胺、新型二酸、新型二酐等系列新单体，进而首创性地研制成功耐高温可溶解的含二氮杂萘酮联苯结构新型聚芳酰胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺等系列高性能树脂(如图 1 所示)。上述树脂因解决了溶解性问题，制备成本降低，加工方式多样化，同时保持优异的综合使用性能，应用领域大大扩展。

Progress on High Performance Polymers Containing Phthalazinone Moities

Ji an Xi gao* Wang Ji nyan Li ao Gongxi ong Zhang Shouhai

(Department of Polymer Science, Dalian University of Technology, Liaoning Province of High Performance Resin Engineering Technology Institute, Dalian 116012,China)

Abstract: Polymers containing phthalazinone moities are a series of novel high performance thermoplastics. Besides their excellent comprehensive properties, they have outstanding thermal resistance and good solubility in some aprotic polar organic solvents because of their heteroaromatic and non-coplanar chemical structures. All of these make them have attractive prospects in the application of polymer matrix high performance composites and thermal resistant membrane materials. In the paper, their structure-property was discussed and progresses of their synthesis, modification and application, were reviewed.

Keywords: poly(arylene ether)s, polyamide, polyimide, phthalazinone, high performance thermoplastics