

目 录

1. 新型耐热塑料的研究现状	1
2. 以耐热塑料为核心的高性能高分子材料	16
3. 聚酰亚胺生成的动力学和机理	36
4. 芳杂环聚合物高温稳定作用的某些规律性	53
5. 带端乙炔基的聚酰亚胺	64
6. 乙炔端基苯基-不对称-三嗪低聚物和高聚物	71
7. 交联结构的聚苯基喹噁啉	90
8. 聚1,3,4-噁二唑结构对聚合物性质的影响	96
9. 何时, 何种场合及如何应用聚酰亚胺	105
10. 如何使用耐热性高分子	113
11. 聚喹唑酮-酰胺-酰亚胺的制备与性质	129
12. 新缩合系高分子化合物合成的研究	138

文 摘

1. 双呋喃与顺丁烯二酸酐的加成物芳构化来合成聚芳酰 撑双苯并咪唑和聚酰亚胺	147
2. 由2,2'-二取代双(4-乙氧基苯基)-喹唑酮和芳香二腈 合成聚酰胺-吡唑啉酮	148
3. 聚磺酸基苯并咪唑的合成	149
4. 含夹氧硫蒽单元聚酰胺和聚酰亚胺的制备和 性质	149
5. 喹唑啉酮-酰亚胺嵌段共聚物	151

新型耐热塑料的研究现状

今井 淑夫*

绪 言

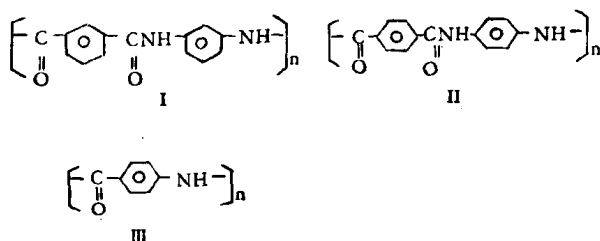
六十年代美苏在发展宇宙计划时生产了耐热性树脂。最近,由于需要的增加,使它不仅限于航空、宇宙工业部门的应用,而广泛地扩大到民用中去,使成为实用化。现在,在机电、电子工业部门,耐热性树脂大约占其需要量的一半。它可作为绝缘纸、塑料薄膜、成型品、电线的绝缘漆、涂料、粘合剂、层压品、纤维等方面,对机器、设备的小型化和高性能化很为有利。今后如果耐热性树脂的价格能比较低廉的话,则耐热性树脂对事务机器部门和与住宅有关的工业部门的需求量将增加。

如果,从耐热性树脂的基本材料来看,成功的商品化的耐热性树脂还非常少。工业化比较早的有杜邦公司的全芳香族聚酰胺(也称 Aramide)市场占有率为 52%;聚酰亚胺为 32%。市场占有率 1965~1975 年,局限于商品化聚酰胺-酰亚胺为 6%;芳香族聚砒为 2%;芳香族聚硫醚为 2%和芳香族聚醚等。从材料方面看,值得提起的是,单一的聚酰亚胺不能称为成品,而是一种具有符合各种需要特性的基本材料。本文主要从基本材料的合成方面来探讨最近的动向,也设想了新型耐热性塑料今后发展的可能性^[1-7]。

* 山形大学 工学部

全芳香族聚酰胺

全芳香族聚酰胺树脂，由于具有氢键能的酰胺键，一般说来，它的结晶性高，宜作纤维原料，不宜作薄膜、涂膜、成型品等，其中以聚间苯撑间苯二酰胺（I）制作的纤维既有难燃性又有耐热性，已由杜邦公司（牌号 Nomex）和帝人公司（Conex）供应，已有一定的产量，是一种具有代表性的纤维原料。主要可作耐热性绝缘纸和难燃、耐热性纤维制品。纤维性能与普通的合成纤维几乎不变（强度 4~6 克/旦，伸长率 30~40%，起始杨氏模量为 100 克/旦）。



另一方面，对称性好的棒状芳香族聚合物，如从聚对苯撑对苯二酰胺（II）和聚对苯酰胺（III）在液晶状纺丝原液（硫酸溶液）中经湿法纺丝，容易得到高强度、高弹性的纤维，已由杜邦公司工业化生产，其商品名分别为 Kevlar 和 Kevlar 49。这种纤维的最大特点是既有耐热性，又有高强度、高弹性（强度 25 克/旦，伸长率 3~5%，起始杨氏模量为 500~1,000 克/旦），主要可作汽车、飞机用的轮胎帘子线（图 1）。另外，Kevlar 类的纤维，其密度比玻璃纤维和石墨纤维小，所以可用作为飞机和其他运输机车的轻量板条等结构材料用的补强材料，这一点寄予了很大的

期望。

下面介绍全芳香族聚酰胺的制造方法。在酰胺系溶剂中，把相当的芳香族二胺和芳香族二酰氯进行低温溶液缩聚反应，它是一般的较合理的方法。

Nomex 制造时，选用二甲基乙酰胺，这种聚合溶剂比较恰当，但对 Kevlar 来说选用二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮

(NMP)、六甲基磷酰胺等单一溶剂则是不适宜的，可以认为，采用六甲基磷酰胺·N-甲基-2-吡咯烷酮混合溶剂（重量比为 1:2）可生成高分子聚合物。最近，六甲基磷酰胺出现了致癌性的问题^[8]，因此，对于 Kevlar 的聚合溶剂有必要重新研究。有关这些耐热性纤维和高性能纤维的动向请参考综述^[6,9~12]。

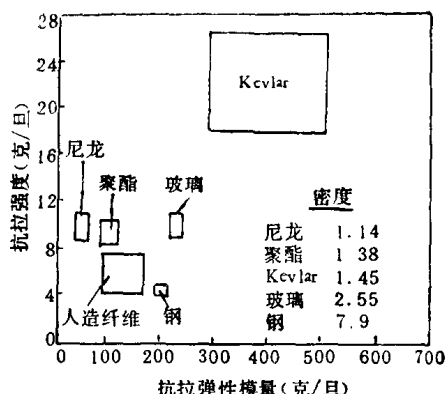
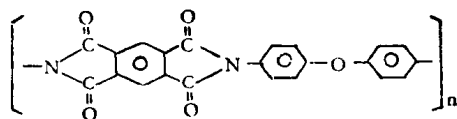


图 1 轮胎帘子线用纤维的抗拉强度与弹性模量的关系

聚酰亚胺及其有关聚合物

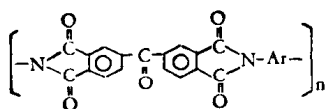
在耐热性树脂中，具有优良性能、用途范围广泛的树脂是以杜邦公司的聚均苯四酸二酰亚胺 (IV) 作为聚酰亚胺为代表^[1,13]。在该公司中，除了纤维（试制品）之外，还有薄膜 (Kapton)、成型品 (Vespel)、电线用绝缘漆 (Pyre ML) 和玻璃纤维增强层压品 (Pyralin) 等各种形态的品种，这些品种都成功地商品化了。

众所周知，聚酰亚胺是由均苯四酸二酐等的四羧酸二酐和

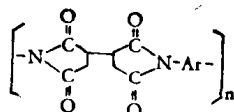


IV

芳香族二胺经过两步（开环加聚-环化缩合）而制造的。在聚酰亚胺组成中，作为四羧酸成份的有均苯四酸二酐及其它各种四羧酸，例如，从电线用的绝缘漆来看，以前的电线制造技术是采用操作方便成本有利的甲酚可溶性清漆，而现在则用下列已商品化的聚酰亚胺（V、VI）。

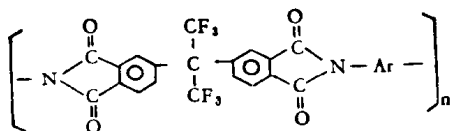


V



VI

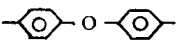
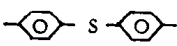
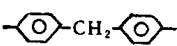
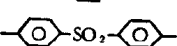
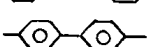
在杜邦公司，除上述的聚酰亚胺产品以外，又有成型加工性经过改良的聚酰亚胺 NR-150 投产。这是由 2,2-双(3',4'-二羧基苯基)六氟丙烷二酐 (6F) 得到聚酰亚胺 (VII)，在 T_g (见表 1) 以上的温度时，如果在加压下加热，利用其流动性据称可得到成型品^[14]。



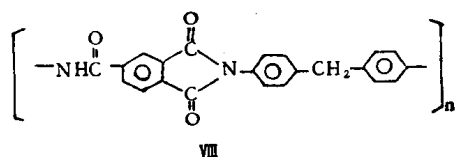
VII

又，因为这些聚酰亚胺在二甲基甲酰胺、NMP 等溶剂中具有可溶性，所以用来作为层压用的粘合剂，得到的实质上是无气泡孔的具有优良机械特性的耐热层压制品（石墨纤维作为增强材料）。

表 1 6F 聚酰亚胺的玻璃化温度(T_g)^[14]

Ar (芳基)	$T_g(^{\circ}\text{C})$
	285
	283
	291
	297
	326
	336
	337
	365

期望聚酰亚胺可作为通用的基本材料。由偏苯三酸酐酰氯和二胺用两步法，或者由偏苯三酸酐和二异氰酸酯用一步法来制备聚酰胺-酰亚胺(VII)。



就耐热性好这点来讲，聚酰亚胺也差了些，但使用方便、具有优良的加工性和机械特性，因此获得了成功。这种类型和经过改质、改性的类型已在许多公司出售，主要用作电线用绝缘漆、清漆、薄膜等电气绝缘材料。

这种聚酰胺-酰亚胺树脂，如果对通常的注塑机作若干改良，就可以得到成型品(阿姆柯公司的 Torlon)。这个成型品的性能与聚酰亚胺成型品的性能一起列于表 2，抗拉、抗弯曲、抗压等各种强度都比较大，可以在 280°C 连续使用，这是最大的特

表 2 聚酰亚胺和聚酰胺-酰亚胺成型品的性质

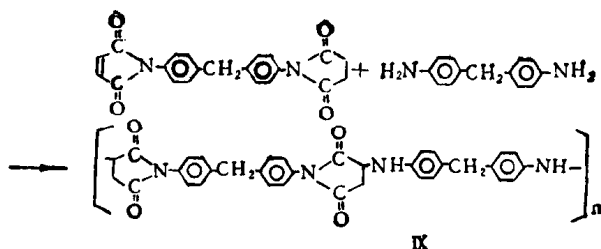
性 质	聚酰亚胺 Vespel	聚酰胺-酰亚胺 ^[15]
比 重	1.43	1.45
抗拉强度(磅/英寸 ²)	10,500	26,900
断裂伸长率(%)	5~6	4~12
抗张弹性模量(磅/英寸 ²)	450,000	—
弯曲强度(磅/英寸 ²)	15,000	24,000~30,700
弯曲弹性模量(磅/英寸 ²)	460,000	664,000
抗压强度(磅/英寸 ²)	>24,000	32,000~34,000
压缩弹性模量(磅/英寸 ²)	—	400,000
悬臂梁式冲击强度 (英尺-磅/英寸, 缺口)	0.9	1.2~2.5
洛氏硬度	E40~60	E78/M119
连续使用温度(℃)	260	280

点之一。

这些成型品的主要用途, 预计可用来制造齿轮、泵的部件、阀门、轴承等的机械零件。聚酰亚胺 Vespel 采用特殊的粉末冶金型的压缩烧结方法成型, 只能得到单纯的圆棒形状(可以代替需两次切削加工的精密机械零件)。靠这种注塑成型的聚酰胺-酰亚胺成型品, 从性能和价格两方面来看, 今后发展的可能性是很大的。

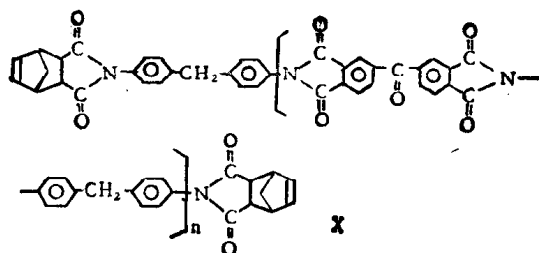
有几种不属典型性的聚酰亚胺, 由于加热即可固化(包括它的低聚物), 已实用化了。低聚物成型时, 交联固化、不产生气泡孔的耐热性制品(层压品、成型品等)在成型时特别有用。代表性例子由双马来酰亚胺和二胺经迈克尔(Michael)型加聚反应得到聚胺-酰亚胺(Ⅱ)(隆-波利公司的 Kinel 和 Kerimid 等牌

号)。

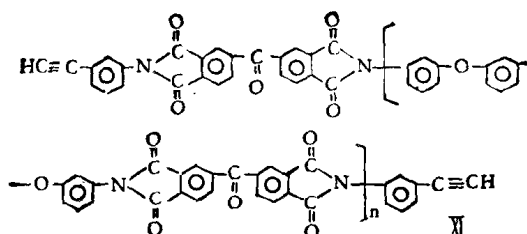


这种树脂，能以高分子量聚合体配成溶剂型的清漆（NMP 溶剂），或者把低聚物的混合物也配成无溶剂型的清漆使用，由于加热产生固化，这是由于存在于端基的马来酰亚胺的双键，进行加热聚合才达到的。还没有实用化的有二胺及其衍生物^[16,17]、二硫醇^[18]、二醛^[19]、二酰亚胺^[20]、二亚磺酸^[21]等的求核试剂与双马来酰亚胺进行迈克尔型加聚反应，生成各种各样的聚酰亚胺衍生物，均有报告发表。

在端基引入有可能聚合的官能团的聚酰亚胺低聚物有末端具有 5-原冰片烯基 2,3-双羧基酰亚胺的产物（X，汽巴-嘉基公司的 P13N）^[22] 和端基具有乙炔基的产物（Ⅺ，海湾石油公司的 HR-600）^[23] 等都已经商品化了。



聚酰亚胺 P13N 的场合，由分子量 1,300 左右的低聚物靠原冰片烯环的加热开环聚合使交联固化，将该工艺流程命名为热解的聚合作用（为了完全固化，在加压下必须进行 316°C 的加

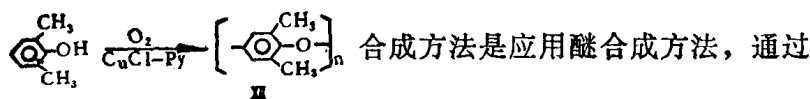


热处理)。一方面,聚酰亚胺 HR-600(分子量 $<2,000$),由于乙炔基的环化三聚生成苯核而达到交联固化。如果最后进行 370°C 的后处理,那么可以得到在 350°C 下使用的优良层压品。

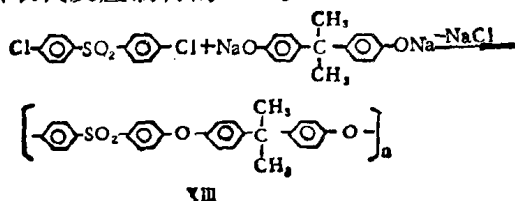
对于新型热固化聚酰亚胺的开发,后面 Marvel 等先生将谈到有关层压用耐热性树脂的合成研究的成果是非常有参考价值的。

芳香族聚醚及其有关的聚合体

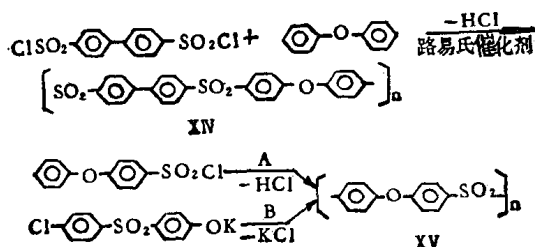
可注射成型的耐热性工程塑料芳香族聚醚(Ⅺ)和含有砜键的三种聚合物(Ⅻ~ⅩV)都已实用化了。具有代表性的芳香族聚醚Ⅺ(通用电气公司的PPO),是由2,6-二甲苯酚经氧化偶合聚合而制造的^[1,24]。聚砜(Ⅻ,联合碳化物公司的 Udel)的



芳香族亲核取代反应制得的^[1,25]。

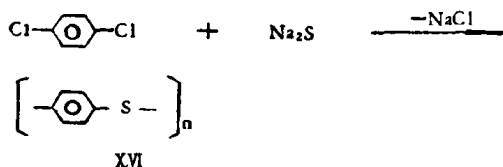


聚砜 XIV 是由芳香族亲电子取代反应(弗瑞迪-克来福特反应)合成的^[26](由 3M 公司接受批准的 Carborundum 公司的 Astrel 360)。聚醚砜(XV, 英国帝国化学工业公司的 PES)的合成方法, 看上去, 通过 B 路线(芳香族亲核取代反应)^[28]的可能性比经过 A 路线(芳香族亲电子取代反应)^[27]的大一些。总之, 对于采用



过去少见的独特缩聚方法作为这四种芳香族系聚合物的制造方法非常感兴趣。在性能方面, 这些芳香族系聚合物有一个共同点, 就是有高度的耐热性, 即使在 150~200°C 以上的温度下也可连续使用。今后, 将谋求进一步扩大工程塑料的使用量。

用硫磺取代芳香族聚醚中的氧所得到的芳香族聚硫醚(XVI)是比较新型的实用化的耐热性树脂(菲利浦斯石油公司的 Ryton)。这些产品是由对二氯苯与硫化钠进行缩聚而制得



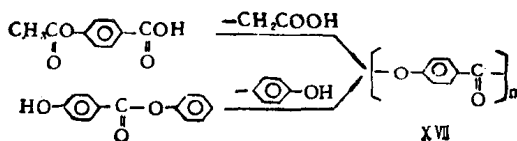
的。该聚合体(低聚体)约在 285°C 时熔融, 如果在 315~360°C 加热处理, 那么就形成交联, 高分子量和固化, 进一步生成不再熔化的成型品 Ryton 制品可以作为涂料和注射成型用树脂, 由成型而制得的机电、电子零件可耐 230°C 并连续使用, 显示出有优

良的电绝缘性、机械特性和尺寸稳定性(见表3)。由于这种耐热性树脂具有自润滑性、非粘着性耐药品性等优良性能,因此也可作为轴承及其他机械零件、化学用泵等使用。这种树脂由于价廉且原料丰富可大量生产,又由于具有能保持平衡等优良性能,今后,这种成型用耐热性树脂(包括玻璃纤维增强物)将大有发展希望。

表 3 聚苯硫醚成型品的性质^[15]

比 重	1.34
抗拉强度(磅/英寸 ²)	10,800
断裂伸长率(%)	3
抗张弹性模量(磅/英寸 ²)	480,000
弯曲强度(磅/英寸 ²)	20,000
弯曲弹性模量(磅/英寸 ²)	600,000
抗压强度(磅/英寸 ²)	16,000
悬臂梁式冲击强度(英尺·磅/英寸, 缺口)	0.3
洛氏硬度	R 123
连续使用温度(℃)	230

不属典型的聚醚，在全芳香族聚酯中也有易于成型用的树脂已商品化。Carborundum 公司的 E konol 树脂是具有对-羟基苯甲酸的聚酯 (XVII)，它是按下列的路线用加热缩聚的方法制造的^[29]。



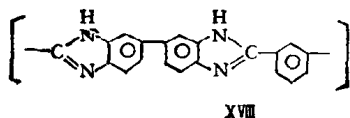
这种聚酯的结晶转化点(不是熔点)为 $325\sim 360^{\circ}\text{C}$ ，在此以上温度时可得到压缩烧结成型品，除了耐热性、电绝缘性、机械特性等优良特性外，还有很好的导热性。

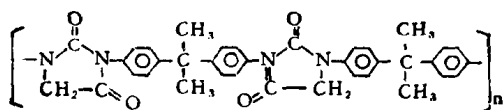
可溶性耐热性杂环聚合物

前面提到的聚酰亚胺可作为杂环结构的聚合物的代表例子。典型的芳香族聚酰亚胺的特点是不溶于有机溶剂，且具有耐药品性的长处，反之由于不溶于有机溶剂，不可否认，将大大地限制溶液态的成型和涂料、粘合剂的利用，因此，希望出现一种可溶性的耐热性聚合物，它能溶于有机溶剂中，特别是能溶于甲酚等的通用溶剂中。

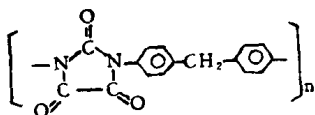
除了过去提到的高耐热性可溶性的聚苯并咪唑(XVIII)之外，比较新型商品化的有中等耐热性的聚海因(XIX，拜耳公司)和聚乙二酰脲(XX，埃索公司)它们能溶解于甲酚溶剂中，可用来制造电线用的绝缘清漆和薄膜，它们都是以芳香族二异氰酸酯作为原料的。

其后，为了使芳香族系聚合物和杂环聚合物具有可溶性，必须在侧链上引入苯基，这样就有较明显的效果，应该在这方面进行大量的研究工作。下面列举了一些代表性的例子，这些聚合物(XXI、XXII)由于原料来源困难，而且售价高，因此几乎没有实用性。

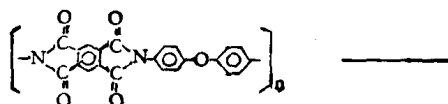
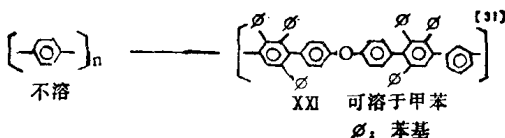




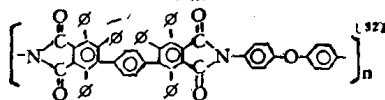
XX



XX



IV 不溶

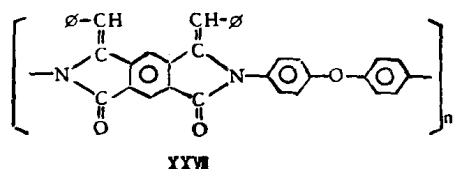
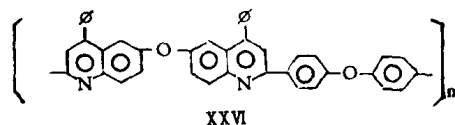
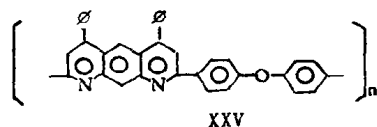
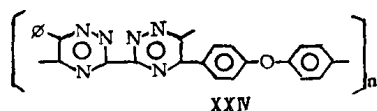
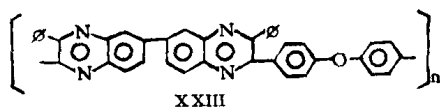


XXII

可溶于氯仿

在苯基化的杂环聚合物中,聚喹噁啉(XXIII)^[33]、聚不对称三嗪(XXIV)^[34]、聚蒽唑啉(polyanthrazoline)(XXV)^[35,36]、聚喹啉(XXVI)^[37-39]等的合成和性质(都可溶于甲酚,具有高的耐热性),对作为薄膜的机械特性、电性能等进行了探讨,也阐明了作为涂料、粘合剂和层压用树脂等的可能性。

作者也对可溶性耐热聚合物的合成进行了研究^[40],其中有聚海因^[41](与以前提到的相类似)和聚苯并双吡咯烷酮(XXVII)^[42]是有用的。



热固型聚合物

以前已叙述过，必须选择成型时不留下气泡孔这样化学结构的树脂作为成型用或层压用树脂，即，在热固型聚合物（低聚物）中，其官能团是缩合固化型的基团，会有挥发成份的生成故而是不适用的，而应以加成固化型的基团为好。考虑到这些问题，由 Marvel 先生等早先进行了一系列的研究，得到的结果是非常有用的。他们进行了引入某些基团的尝试，大体上达到了预期的目的。在可溶性而且具熔融成型性的芳香族聚硫醚、聚醚酮、聚醚砜中，引入加热交联的氰基^[43-48]、乙炔基^[49-51]、二硫

化物基^[52]和对环芬(パラシクロファン)环等。

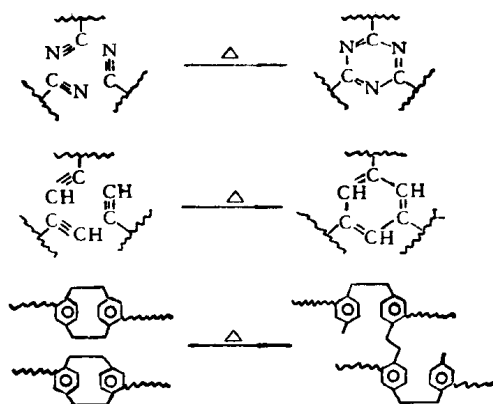
其后,进行较多的引入同样加成固化型官能团,作为杂环聚合物的改质方法,试图提高其成型加工性和玻璃化温度(T_g)。可将前面提到的热固型聚酰亚胺看成是这方面成功的例子。对其他聚合物作为基料也进行过大量的研究。仅以苯基化的聚噻𠄎为例,引入可能交联的三官能单体^[55]和引入腈基^[56]、氰酸基($-OCN$)^[57]、乙炔基等进行热固化的研究。从这许多结果看来,对设计新型热固型耐热性树脂的分子非常有用。

如上所述,除了在化学方面预先引入可能固化的官能团的方法之外,通常的工程塑料由于加热处理,在分子之间形成交联,可以从 T_g 上升的情况加以表明。从实用的观点看,这些都是引人注目的和有价值的结果,即,聚海因^[61]、聚乙二酰脲^[61]、芳香族聚醚 PPO^[62]等在氮气中进行高温热处理(不引起分解的温度范围)时就引起加热交联;在空气中热处理就引起氧化交联, T_g 上升,成为在溶剂中不溶的树脂。下面列举 PPO 加热处理的结果(表 4)。

在氮气中,热处理的聚合物是原有的结构在本质上几乎不变化,这一点已经很明确了,因此,按照这样的高温热处理使形

表 4 PPO 加热处理(230°C)^[62]

加 热 时 间	$T_g(^{\circ}\text{C})$		溶解性(CHCl_3)	
	氮 气 中	空 气 中	氮 气 中	空 气 中
0	184	184	0	0
1	186	189	×	×
2	192	195	×	×
4	198	209	×	×
7	203	228	×	×



成交联聚合物，从实用的观点来看，作为聚合物的改性或耐热性的改善(提高 T_g)，这个方法是很有效的。对于各种聚合物，在引起大量热分解的温度范围内，产生二维的聚合物结构和物性，有关这方面的详细研究还很少，今后要大量积累一些数据资料，使实用化可能性越来越大。

结 论

有关耐热性树脂的动向，主要从合成方面根据学术文献进行了一般性的概括。实际上，的确要掌握最近的动向，必须要对专利及有关的文献进行调查，作者尽量做到这一点，但是对于个别的学术观点，在本稿的后半部分作了表明。可溶性耐热聚合物和热固化型聚合物的探索研究的焦点尽量缩小让大家明了，有关这方面的基础研究，今后会出现一些新的材料，期待这些都能实用化。

[参考文献略]

译自《プラスチック》Vol. 28, No. 8 (1977) 6~12

周忠清译 王 峥校

以耐热塑料为核心的高性能高分子材料

福田明德

近年来由于宇宙科学及超音速飞机的进展和技术开发以及电子计算机性能上的提高并转向大型化,要求能供应性能更为优越的塑料作为工业材料。为了满足这种需求,已研制成功数种超高性能的材料。这些材料虽然价格较贵,但在苛刻的条件下长期使用仍能保持其优越性。在某些特殊的技术领域中,新材料已逐渐代替金属。下面专题介绍耐热性能优越的成型材料和增强材料。

成 型 材 料

聚酯类树脂

众所周知,聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)系由乙二醇与对苯二甲酸缩聚而成,用于制造薄膜和纤维。但它作为成型材料使用的历史则更久,主要作玻璃纤维增强(FRPET)的材料用,用于工业用品。该树脂的结晶区域熔点高达 270°C ,FRPET适用于耐热性用途,但成型困难。又因PET的阻气性良好,为了使它适用于制造塑料容器而改进了成型性和透明性,并开发了拉伸吹塑成型法,从而可以预料具有轻而不易碎裂的可盛装汽水、酱油之类液体的PET塑料瓶,有很大的发展。继PET后又开发了由丁二醇和对苯二甲酸缩聚而成的聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)。该树脂的耐热性稍逊于PET,但成型性却比PET