

中国工程科技论坛

先进高分子材料 创新与产业化

● 中國工程院

高等教育出版社

中国工程科技论坛

先进高分子材料创新与产业化

Xianjin Gaofenzi Cailiao Chuangxin Yu Chanyehua

高等教育出版社·北京

内容提要

新材料是我国中长期发展规划的重点扶持和发展的战略性新兴产业,其中,先进高分子材料因具有轻质、高强、结构设计性强、结构功能一体化等性能特点,已广泛应用于航空航天、电子电气、船舶、车辆、石油化工、医疗卫生等诸多领域。第213场中国工程科技论坛——“先进高分子材料创新与产业化”于2015年9月15~17日在大连召开,中国科学院和中国工程院共计13位院士出席论坛,来自国内高分子科学领域的60余家单位的100余位专家、学者以及企业领导、科技人员参加会议。论坛反映了国际高分子材料领域的最新发展动态,展示了我国高分子研究领域的最新科技成果,并且研讨了我国高性能高分子材料创新、产业化、投资、应用及市场的现状和发展趋势,就提升我国高分子材料行业创新发展思路和策略提出了意见和建议,对促进我国高分子材料研究、产业和应用的持续健康发展起到了积极作用。

本书为中国工程院“中国工程科技论坛”系列丛书之一,可为相关领域研究者提供有益的参考,也可为国家相关部委和企业提供可供参考的建议和对策,也可供大专院校相关专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

先进高分子材料创新与产业化 / 中国工程院编著

— 北京: 高等教育出版社, 2017.2

(中国工程科技论坛)

ISBN 978-7-04-045448-2

I. ①先… II. ①中… III. ①高分子材料—研究
IV. ①TB324

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 096508 号

总 策 划 樊代明

策划编辑 王国祥 黄慧靖

责任编辑 沈晓晶

封面设计 顾 斌

责任印制 耿 轩

出版发行 高等教育出版社

社 址 北京市西城区德外大街4号

邮政编码 100120

印 刷 大厂益利印刷有限公司

开 本 787mm × 1092mm 1/16

印 张 10.75

字 数 207千字

购书热线 010-58581118

咨询电话 400-810-0598

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

<http://www.hep.com.cn>

网上订购 <http://www.landaco.com>

<http://www.landaco.com.cn>

版 次 2017年2月第1版

印 次 2017年2月第1次印刷

定 价 60.00元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换

版权所有 侵权必究

物 料 号 45448-00

论坛组委会

顾 问：周 廉 周其凤 程耿东 徐德龙

薛群基 郭东明

大 会 主 席：蹇锡高 李 杨

秘 书 长：左家和 王锦艳 张守海

会务组成员：宾月珍 王忠刚 刘 程 翁志焕

柳承德 胡方圆 唐 萍 王艳色

目 录

第一部分 综述

综述	3
----------	---

第二部分 主题报告

中国高性能工程塑料的创新发展分析	王锦艳 等	7
可循环利用的完全生物降解高分子材料	王玉忠	28
生物大分子荧光标记菁染料探针	黄海桥 等	36
高性能聚烯烃材料研发与产业化	赵莹 等	43
聚芳硫醚砜耐腐蚀分离膜研究	王孝军 等	47
高性能聚氨酯材料及其新兴应用	王植源 等	52
聚合物加工的微积分原理和方法研究进展	杨卫民	59
自乳化法制备光致变色微球	张婷 等	78
甲基丙烯酸甲酯的光诱导氮氧自由基调控聚合	刘晓暄 等	87
可熔融加工的新型纤维素衍生物的结构设计、合成与性能	张军 等	98
水触发组装聚合制备聚(氨基酸酯)磷脂纳米材料	黄张君 等	102
我国高分子材料产业面临的机遇与挑战	乔金樑	106
苯并噁嗪树脂的研究及应用进展	顾宜	111
高性能合成橡胶及弹性体的创制	李杨 等	116
热塑性复合材料界面残余热应力研究	王孝军 等	122
高性能聚酰亚胺纤维及其应用研究	武德珍 等	126
反应性挤出合成 PA6T 及其性能研究	瞿兰 等	132
石墨烯/聚合物导电纳米复合材料	于中振	139
石墨烯-石墨化氮化碳纳米条带的组装及其电催化性能研究	赵扬 等	140
碳纳米管复合材料的电热性能研究	唐萍 等	143
钛纳米高分子合金涂层材料的开发及在油气田防腐蚀领域的应用研究	龚卫 等	153
后记		165

第一部分

综 述

综 述

新材料是我国中长期发展规划重点扶持和发展的战略性新兴产业,其中,先进高分子材料因具有轻质、高强、结构设计性强、结构功能一体化等性能特点,已广泛应用于航空航天、电子电气、船舶、车辆、石油化工、医疗卫生等诸多领域。对各种空间飞行器及交通工具实现高速、轻量化、远航程、节能具有十分重要的意义,属于重要的战略性新材料。随着国防军工建设和高技术的发展,对高分子材料提出了更高的要求。充分认识中国先进高分子材料研究、产业发展现状,明晰我国先进高分子材料研究发展趋势,促进我国高端高分子材料科研成果的产业化进程,对提升我国高分子材料产业和应用持续健康、快速发展具有重要的意义。

由中国工程院主办,中国工程院化工、冶金与材料工程学部,辽宁省科技厅,大连市人民政府和大连理工大学承办的第 213 场中国工程科技论坛——“先进高分子材料创新与产业化”于 2015 年 9 月 15~17 日在大连召开,中国科学院和中国工程院共计 13 位院士出席论坛,来自国内高分子科学领域的 60 余家单位的 100 余位专家、学者以及企业领导、科技人员参加会议。论坛反映了国际高分子材料领域的最新发展动态,展示了我国高分子研究领域的最新科技成果,并且研讨了我国高性能高分子材料创新、产业化、投资、应用及市场的现状和发展趋势,就提升我国高分子材料行业创新发展思路和策略提出了意见和建议,对促进我国高分子材料研究、产业和应用的持续健康发展起到了积极作用。

会议主办及承办单位将与会代表的论文汇编成册,为国家相关部委和企业提供可供参考的建议和对策,具有较强的前瞻性、实用性和很高的学术水平及参考价值。

第二部分

主题报告

中国高性能工程塑料的创新发展分析

王锦艳, 蹇锡高

大连理工大学化工学院高分子材料系, 辽宁省高性能树脂
工程技术研究中心, 大连

摘 要:高性能高分子材料在高温下仍保持优异的综合性能,是航空航天、电子电气、高速轨道交通等重要高技术领域不可或缺的材料。在不牺牲耐热性能的前提下改善高性能聚合物的加工性能一直是国内外研究的热点。含二氮杂萘酮结构高性能聚合物是高性能高分子材料的新成员。本文主要综述了含二氮杂萘酮结构的聚芳醚(包括聚芳醚砜酮系列、聚芳醚腈砜酮系列、聚芳醚砜酮酮系列和聚三芳基三嗪环系列)、聚芳酰胺、聚芳酯的合成与性能的研究进展。因二氮杂萘酮联苯结构具有扭曲、非平面和稠环结构特点,使上述聚合物既耐高温又可溶解,加工方式多样,既可热成型加工(模压、挤出、注射等),又可溶液方式加工,应用领域广泛。

关键词:高性能工程塑料;耐高温可溶解;二氮杂萘酮

一、引言

高分子材料是由分子量较高的化合物组成,与金属材料、无机非金属材料一起,成为科学技术、经济建设中的重要材料。高分子材料按照特性分为橡胶、塑料、纤维等,而树脂是制造塑料的基本材料的总称;根据其使用性能分类,又可分为通用高分子材料(包括通用塑料和橡胶等)、普通工程塑料和高性能工程塑料。图1所示为高分子材料分类金字塔。

高性能工程塑料是在国际军备竞赛促使下发展起来的。与通用高分子材料和普通工程塑料相比,高性能工程塑料具有优异的耐热稳定性、耐化学稳定性、耐辐照稳定性、耐高温绝缘性和优异的力学性能,在高温下仍保持优异的综合性能,使用温度明显高于普通高分子材料。由高性能树脂出发,可制备其他种类高性能高分子材料,包括高性能树脂基复合材料、高性能涂料、高性能胶黏剂、高性

能纤维等。这些材料的突出特点是:质轻、耐腐蚀、耐辐射、高绝缘、易加工。其纯树脂的拉伸强度在 60 MPa 以上,可在 150 ℃ 以上长期使用,因此,常作为结构材料使用,在许多领域可替代金属,应用领域大大扩展。

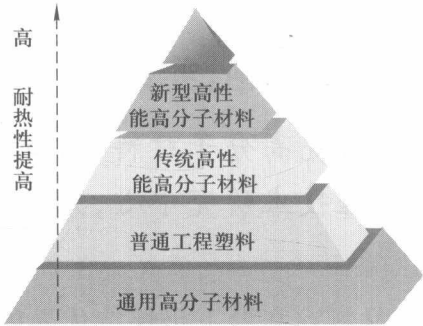


图 1 高分子材料分类金字塔

二、高性能工程塑料市场高速增长

高性能工程塑料是在 20 世纪 60 年代国际军备竞赛促使下发展起来的,70 年代相继工业化,80 年代开始快速发展,平均年增长率为 9%~11%,90 年代后期年增长率高达 17%~19%。进入 21 世纪以来,随着在航空航天、尖端电子设备和军工领域的应用范围加大,其年增长率已超过了 20%^[1]。高性能工程塑料的生产主要集中在欧洲、美国、日本等发达国家和地区。

已工业化的高性能工程塑料主要包括聚芳醚、聚芳酰胺、聚酰亚胺、聚芳酯、耐高温液晶聚合物(LCP)等几大类。

目前国际上应用面最广的高性能树脂仍然是聚芳醚类,主要包括聚醚砜(PES)、聚苯硫醚(PPS)、聚醚酰亚胺(PEI)、聚醚醚酮(PEEK)等,其使用温度均在 240 ℃ 以下,并且当使用温度超过其 T_g (玻璃化转变温度)后,其机械性能大幅度下降。

PES 可溶解,易于加工,是目前世界上销售量最高的高性能工程塑料。Solvay 公司是世界上最大的 PES 生产商和供应商,2011 年与 PES 相关的产品销售额达 36.86 亿欧元,年销售量以万吨计。Solvay 公司将在南美洲扩大生产 PES,其设计年产量为目前年产量的 3 倍^[2]。但是,PES 的力学性能和使用温度均低于 PEEK,因此,虽然 PEEK 的价格昂贵,目前其全球需求量已超过 4000 t,主要的生产商和供应商是英国的 Victrex、Solvay,以及德国的德固赛等。但是,目前 PEEK 品质最好的还是 Victrex 公司的产品。该公司在 2011 年的销售量达 2860 t,主要销售给欧美,亚太地区只占 18%。该公司的 PEEK 销售量一直稳步增长,

约占全球销售总量的 75%。随着应用领域的扩大,该公司在英国 Lancashire 的 Hillhouse 建设了第三个 PEEK 生产厂,设计年产量为 2900 t,届时 Victrex 公司的年供应量最大可达 7000 t,以满足全球不断对 PEEK 的需求,尤其是航空和交通领域的需求^[3]。沙特的 SABIC 公司购买了美国 GE 公司的 PEI 生产许可权,并将 PEI 大量开发应用于商用飞机的座椅等舱内部件^[4]。

PPS 全球生产能力为 9 万 t/a,产量约为 7 万 t/a,需求以年均 20% 的速度递增^[5]。美国雪佛龙菲利普斯公司是世界上最早生产 PPS 树脂的企业,目前仍然是 PPS 树脂最重要的供应商之一。日本也是 PPS 树脂生产大国家,吴羽化学年产能达 2 万 t,大部分用于塑料行业;东丽等企业也有较大的生产能力,但其产品大部分用于制造纤维。PPS 用于电子电气领域约占 40%,汽车工业约占 30%,机械行业约占 20%,其他约占 10%。近几年来,PPS 纤维替代芳纶做环保除尘袋在高速增长。

三、我国高性能工程塑料的发展情况

我国高性能工程塑料的消费量增幅在 15% 以上,其中,PPS 进口量在 5 万 t 左右,占全球消费量的 27%,是国内进口量最大的高性能工程塑料品种。2006 年以后,随着 Victrex 公司在华销售力度的加大,我国对 PEEK 的进口量也逐年增长。

在我国,高性能工程塑料最初多用于军工和尖端技术领域,通常是国家支持的研发项目,其研究成果并不落后于国际水平,甚至达到国际领先水平,但从实验室研究走向产业化的时间却与国外相差较大,高性能工程塑料产业化和开拓市场都需大量投入,使国内的研究单位或中小企业无法承担。我国高性能工程塑料与国外的差距主要表现在投资力度不够、产业化进程缓慢、市场开拓能力差,致使许多技术优势不能发挥。

高性能工程塑料除了在航空航天、核能、舰船、先进武器装备等尖端军工领域的应用外,在汽车、高速轨道交通、石油化工等民用支撑领域的应用逐渐扩展,其需求量将越来越大,因此,加快我国自有知识产权高性能工程塑料技术的产业化进程,对提升我国经济有重要作用。

PPS、PEEK、聚酰亚胺(PI)、聚砜(PSF)在我国都有生产。四川得阳公司已建成了年产 1.2 万 t PPS 树脂的生产装置^[6],但是目前已停产。随着国内对高性能工程塑料的需求量不断增加,每年仍需进口 PPS 的总量在 5 万 t 左右,是国内进口最多的高性能工程塑料品种,我国消费 PPS 的总量占全球消费量的 27%^[7]。国内 PSF 树脂的生产能力为 1500 t/a,产量维持在 1200 t/a 左右^[8]。例如,大连聚砜有限公司是国内聚砜生产的龙头企业之一,具有 200 t 的年生产

能力;上海嘉思喆特种工程塑料有限公司从 2005 年建成并生产聚砜、聚醚砜以及聚砜合金等,包括注塑级、挤出级、玻纤增强级等。但总体上,国内的 PSF 树脂依然存在牌号少、生产工艺(包括单体合成、聚合、后处理回收等方面)有待提高的问题,应用领域也主要在医疗器械、食品加工机械、电子仪表、纺织等工业。在汽车工业、航空航天等领域的应用也有待进一步推广。吉林大学的 PEEK 制备技术于 2005 年转让给德固赛公司后,又在合成工艺上做了一定的改变,并将此项技术于 2008 年转让给辽宁省盘锦市的中润化工,成立了盘锦中润特塑有限公司,设计年产能达 1200 t,于 2011 年开始批量生产^[9],但是,国内 PEEK 树脂的制品开发滞后,基本还是停留在某些进口 PEEK 产品的国产化阶段,主要应用在气体压缩机阀片、磁力泵用各种零部件和深井采油机械零部件^[10]。大连理工大学研究开发的系列新型杂环高性能工程塑料先后获得 2003 年和 2011 年两项国家技术发明奖二等奖,该系列产品兼具耐高温、可溶解的性能优势,性价比高,应用领域广,是我国完全自有技术,亟待推进其产业化,发挥技术优势。

四、高性能工程塑料存在的问题

传统高性能工程塑料的大分子主链主要是由芳环或芳杂环结构组成,高度刚性的分子链、较强的分子链间的作用力及结晶性等结构特点使其具有较高的熔融/软化温度和不溶性,且耐热性越好,其溶解性越差,甚至不溶解于有机溶剂。这种耐热性与溶解性反向变化关系,造成其合成及加工的困难。典型例子如英国 ICI 公司 1982 年开发成功的聚醚醚酮^[11],是传统聚芳醚类高性能工程塑料中综合性能最优的品种,可在 240 ℃ 下长期使用,但其在室温下只溶于浓硫酸。由于溶解性差、合成条件苛刻,必须在高温(超过其熔点)下合成,只能以高沸点的二苯砜作溶剂;后处理困难,需用丙酮萃取至少八遍才能达到纯度要求;导致其合成成本高、价格昂贵。另外,由于溶解性差,只能热成型加工应用,而不能采用溶解制漆、制涂料、制膜等,许多领域应用受限。目前商业化的高性能工程塑料品种,如聚芳醚、聚芳酯等属于芳环结构,其耐热性低于芳杂环结构的高分子材料,但是芳杂环结构的高分子材料中,只有聚酰亚胺实现了商品化,主要因为其聚合单体二酐和二胺的可选择品种较多,但是其加工也因为其不溶解而受到一定的限制。其他品种因不溶解、难合成而均未实现大规模生产。

自 20 世纪 80 年代起,国外许多著名大公司和研究机构竞相投巨资研发新品种,研究开发耐热等级更高又可溶解的新型高性能工程塑料已成为科学界和工程界都十分关注的热点问题。例如,通过在分子链上引入不同比例联苯结构单元的方法,ICI 公司开发出 HTA, Amoco 公司研制出 Radel, 3M 公司生产出 Astrel-360 等新型聚芳醚砜产品;美国的杜邦公司和德国的巴斯福公司针对

PEEK 进行了相应的技术改进,开发出耐热等级更高的聚醚酮(PEK)和聚醚酮酮(PEKK)产品。但上述高性能树脂均未解决难溶解、难加工、成本高的问题,因此均未实现大规模生产。目前国际上应用面最广的高性能树脂仍然是 PEEK、PES 等,其使用温度均在 240 ℃ 以下,并且当使用温度超过其玻璃化温度后,其机械性能大幅度下降。

五、新型杂环高性能工程塑料的分子设计、合成及性能

本研究团队自“八五”以来,先后承担多项国家重点科技攻关项目、“863”项目、国家自然科学基金项目、创新基金项目、火炬计划项目、振兴东北老工业基地项目及省市重点科技项目等。从分子结构设计出发,研究开发新单体、新聚合物,研制成功多个系列含二氮杂萘酮联苯结构的新型高性能聚合物,已形成一个独具特色的高性能聚合物体系,均既耐高温又可溶解,成功解决了传统高性能工程塑料不能兼具耐高温和可溶解的技术的难题。

(一) 二氮杂萘酮联苯酚新单体结构设计

首先研制成功结构新颖的二氮杂萘酮联苯酚即 4-(4-羟基苯基)-2,3-杂萘-1-酮(简称 DHPZ)新单体[图 2(a)、(b)]。

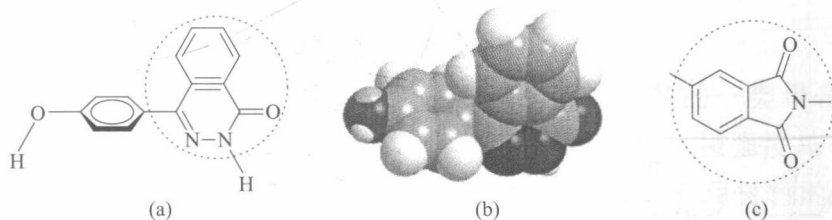


图 2 DHPZ(a) 及其立体模型结构(b)与酰亚胺环(c)对比

图 2(c)是聚酰亚胺类代表性结构——五元酰亚胺环结构。众所周知,聚酰亚胺是综合性能十分优异的一类高性能聚合物,耐高温、高强度、高绝缘等;其主要缺点是在潮湿环境中易水解开环退变回聚酰胺酸,各项性能急剧下降,特别是在温度高、湿度大的环境中更为突出。对比图 1(a)和图 1(c)不难看出,二氮杂萘酮联苯结构是在酰亚胺环基础上引进一个氮原子构成六元环,其化学稳定性显著优于五元环,保留了聚酰亚胺的芳香氮杂环耐高温等优异性能,克服了五元酰亚胺环热水解稳定性差的缺点。从图 1(b)可以看到,新单体 DHPZ 的苯环与杂萘环不在一个平面上,相互扭曲一个角度,使 DHPZ 具有扭曲、非共平面的空间特殊结构。研究结果表明,该扭曲角的大小可以通过改变其苯环酚羟基邻、间

位上的取代基个数和(或)种类而进行调控。通过对 DHPZ 的反应活性和谱学研究^[12],结果表明 DHPZ 的—NH 基团具有一定的酸性,其反应活性类似酚羟基—OH,证明 DHPZ 就是一种类似双酚的新型单体。

(二) 含二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚的合成与性能

1. 含二氮杂萘酮联苯结构聚醚砜酮的合成与性能^[13]

在非质子溶剂(如 *N,N*-二甲基乙酰胺)中,DHPZ 与活化的双卤单体 4,4'-二氯二苯砜和(或)4,4'-二氟二苯酮发生亲核取代反应,得到高分子量的含二氮杂萘酮联苯结构的聚醚砜(PPEs)、聚醚酮(PPEK)、聚醚砜酮(PPESK),如图 3 所示。利用模型化合物反应,采用红外光谱(IR)、核磁共振(NMR)等谱学研究确切地证明 DHPZ 与双卤单体的聚合是 C—N 偶合反应,而非 C—C 偶合反应(如图 3 所示的聚合物结构)^[12],因此,含二氮杂萘酮联苯结构的聚合物分子链亦具有全芳环、扭曲、非共面的结构,赋予其兼具耐高温、可溶解的特点,从根本上解决了传统高性能工程塑料耐高温不溶解或可溶解不耐高温的技术难题。

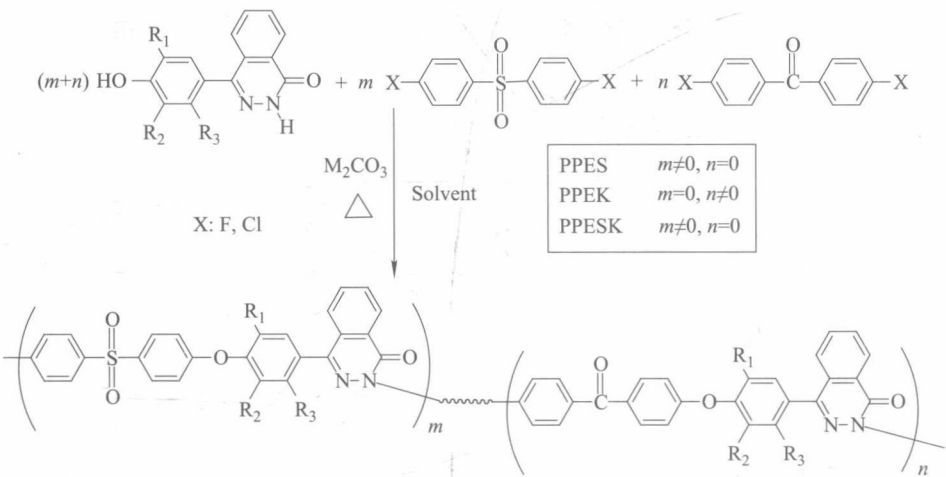


图 3 含二氮杂萘酮联苯结构的聚醚砜酮的合成路线

对聚合反应动力学进行深入研究,优化合成工艺,减少环化物或小分子副产物的含量,提高聚合物的产品质量。反应的全过程在常压下进行,最高反应温度低于 200 ℃,收率高,聚合物后处理只需要水洗三遍,即可达到高纯度要求,反应中溶剂回收循环使用。

从表 1 可见,PPESK 的玻璃化转变温度在 263~305 ℃可调,砜酮比为 1 : 1 的 PPESK 的热变形温度比 PEEK 的高 100 ℃,在 250 ℃下的拉伸强度是 PEEK 的 1.5 倍,表现出优异的高温力学性能;可溶解于氯仿、*N,N*-二甲基乙酰胺