

国外聚苯酯发展概况

天津市合成材料工业研究所

天津市科技局情报组

一九七四年二月

国外聚苯酯发展概况

一、概述:

国外,由于宇宙空间技术的需要兴起了对于在200~400°C有应用性能的聚合物的研究。五十年代着重无机聚合物的研究。五十年代后期着重于使用在骨架上具有高稳定性芳族或杂环化合物的研究。此工作突出的是发展了聚苯并咪唑与一些芳族聚亚胺,成为工业上可贵材料。同时对聚芳酯也曾做了大量研究工作。

合成聚芳酯,基本上有两条路线:一条是芳香二元酸和芳香二元酚的共缩聚;另一条是羟基苯甲酸的衍生物的自缩聚。

(一) 二元酸和二元酚的共缩聚路线

1941年英国科学家 Whinyield 和 Dichson 首先提出了由对称芳香二元酸和脂肪族二元醇合成聚酯的方法。二次世界大战后,经过进一步的研究,于1955年在“卜内门”付诸生产,这就是人们所熟知的涤纶。

在从事涤纶纤维的大量研究工作中,科学家们发现芳香族二元酸的对称性对于乙二醇酯的性能影响极大。^[1]对位异构体可获得熔点高、结晶度大的聚酯,间位异构体居中,邻位异构体最差。

随着科学的发展,客观上对耐温材料提出了更高的要求。为了找出耐温更高的树脂,在涤纶的发展过程中又把脂肪族二元醇换成了芳香族二元酚,这就出现了聚芳酯。苏联 Коршак 等人^[2/4]对各种芳香族二元羧酸(对或间位的)及其酰氯与含双羟基的芳香族化合物为氢醌、双酚A、酚酞等缩聚反应,进行了一系列研究工作。

(二) 羟基苯甲酸的自缩聚路线:

早在1910年 Fisher 首先制得聚合度低的聚对羟基苯甲酸,但聚对羟基苯甲酸作为高分子研究只能从五十年代算起。

对羟基苯甲酸本身,很难聚合为聚合物。要获得上述结构的聚合物需要采用羟基苯甲酸的衍生物。

1952年 Caldwell 用乙酰氧代苯甲酸经自缩聚制得了高分子量聚含物〔5〕

1954年日本的 Hasegawa 对于乙酰氧代苯甲酸的缩聚也进行了研究〔6〕

1955年 Aclony 和 Renfnew 也研究了羟基苯甲酸或乙酰氧代苯甲酸的自缩聚〔7〕

1959年 Gilkey 和 Caldwell 对于羟基苯甲酸的缩聚产物从物理状态、结晶度、溶解度、分子量、热性能、抗张性能和化学性质等方面作了较为系统的报导〔8〕

据他们介绍,对羟基苯甲酸的缩聚产物,熔点大于 450°C (或者大于 500°C),还未发现可以溶解它的溶剂,当时无法加工使用。间羟基苯甲酸的缩聚产物可以加工,但熔点较低 $185\sim 205^{\circ}\text{C}$ 。

Glim〔9〕以对乙酰氧基苯甲酸甲酯在沸点高于 150°C 的叔胺中缩聚得到熔点为 450°C 的聚芳酯。

美国碳化硅公司的 James Economy 等人,经过7—8年的努力,于六十年代末期成功地制出了聚氧代苯甲酰 (poly-oxybenzozi),从七十年起以 Ekonol 的商品名称在市场上小批量销售,据报导该公司在70年9月建成规模为50万磅/年(约合230吨/年)的中试工厂。该公司还准备筹建500万磅/年的生产厂〔10—19〕

在70年 Ekonol 的价格如下:

1 — 50 磅	35美元/磅
50 — 100 "	25 "
100—1000 "	15 "

该公司发言人声称,当生产规模扩大时,价格可能下降至5—7美元/磅。

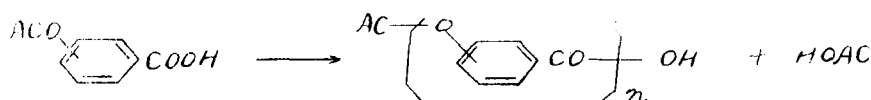
据报导,这种聚合物是耐热芳香聚酯,具有高结晶度,耐高温、耐老化、具有高导热系数,自润滑性、高介电以及高强度等综合性能。长期使用温度为 315°C 短期耐热 $371\text{—}425^{\circ}\text{C}$ 。它的“类金属”特性是由于聚合物的高结晶度造成的。它和金属一样,当温度趋近 427°C 时开始呈现出非粘性流动状态。加热到 510°C 也没有发现明显的晶体熔点,然而在 455°C 时发生屈服。聚合物的加工方法可用高能速锻 (high energy nate for ging) 等离子喷涂 (Plasmaspray) 或模压成型等加工工艺〔10、11、15、20〕。

碳化硅公司报导〔21〕在这种聚合物 (Ekonol) 中如加入其他特种树脂或填料可使之具有电气特性,耐磨性,自润滑性和导热性。添加氯化铝可提高抗弯强度,添加氟树脂可提高轴承的PV值;添加氮化硼纤维可提高强度并降低磨擦系数;添加碳化硅可提高热传导和硬度;添加石墨可改进润滑性并使这种材料成为导体,也可和铝粉一起喷

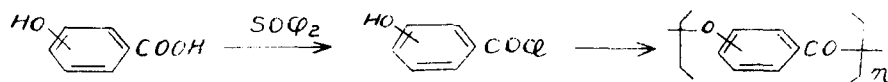
涂。

二、Ekonol 的制备方法^[20, 23]

用自缩聚反应直接制备羟基苯甲酸聚合物十分困难，因为苯酚上的羟基与羧酸直接酯化相当迟钝。加热这种体系可得到一些聚合物，但发现加热温度超过150°C时脱羧速度加快。这个问题有几个可能解决办法，例如羟基苯甲酸的乙酰氧基衍生物籍酯的内交换反应去掉醋酸可以聚合。这种聚合物仅有中等的热稳定性，在350°C以上分解，不能模压。

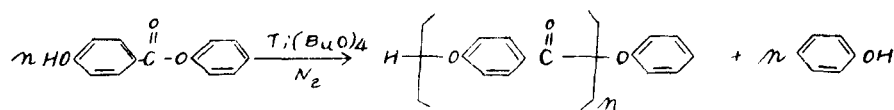


另一路线是制备羟基苯甲酸的酰氯化合物，随之籍缩合反应分解出氯化氢。

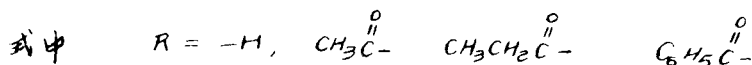
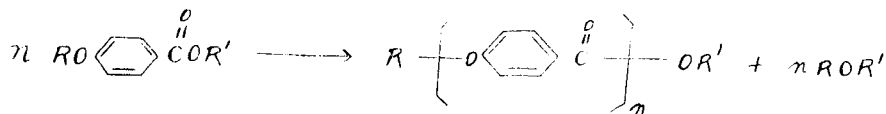


这条路线复杂的问题是酰氯可能要和未反应的羟基苯甲酸的羟基反应，这样就会在对羟基苯甲酸和二氯亚砷反应时仅得到二聚体与三聚体。甚至在乙酰氧基路线中也有脱羧的倾向。于是设想把羧酸封端保护之，以避免脱羧作用，而且仍能使聚合达到高分子量。这种方法的实质已被成功地用于制备 EKONOL。

一些专刊曾报导^[20]用对羟基苯甲酸苯酯为原料，在多氯联苯溶剂中以正酞酸丁酯为催化剂于170~360°C下缩聚而成，其反应式如下：



缩聚反应通式^[20]



$\text{R}'' = -\text{C}_6\text{H}_5$ 或有取代基的芳基，如氯化苯基

或 $\text{R}''\text{CH}_2-$ 式的烷基，其中 $\text{R}' = -\text{H}$ 或 1~5 个碳原子的烷基。

生产这种芳香族聚酯的主要过程包括, 在一个高沸点的溶剂中或在熔融状态里把上述通式单体进行高温缩合。缩合作用可以不用溶剂而在熔融状态中进行, 但在高沸点溶剂中进行更便于控制。

此种聚酯分子量可达 2.5×10^4 或更高。平均分子量 1.0×10^4 以上很容易制取。据报道 EKONOL 的分子量是 $0.8 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^4$ 。

三、EKONOL 的加工^[12、13、20、24]

EKONOL 的加工对其他聚合物来说是独特的, 它是在低于它的熔点以下成型。对于 EKONOL 的压制烧结已进行大量研究工作, 发现较好的烧结温度为 420°C , 压力要大于 $360\text{kg}/\text{cm}^2$ 。烧结时间要根据试样厚度而定由几秒到 1 小时, 随着烧结温度的增长而空穴数目及大小突然减少。EKONOL 的成形片可磨成粉状重新模压, 这表示当压制烧结时未发生降解或交联。在压制烧结片中掺入细粉填料一般来说可改进成形件的机械性能。

压制烧结的聚酯片可按照热锻金属相同的方法在升高温度的条件下锤打冲击。曾对高能速锻与等离子喷涂两者进行过研究。两者的方法都是靠给予一个高能冲击力, 籍此使聚合物得到流动。据报道火焰喷涂也可用于 EKONOL。

高能速锻 (HERF) 为 EKONOL 制件快速成型提供一种改良技术。试样可以在成型周期 6—10 秒内加工好。其方法是把予压料坯先加热到 $155\sim 260^\circ\text{C}$, 然后随之高能速锻。当锻造时产生的能量足可使材料产生流动和明显的融化。结果形成一个不含明显微孔和熔融极好的试片 (密度 $1.50\text{克}/\text{公分}^3$)。

最近美国碳化硅公司又发表 6 种改性 EKONOL 的压制成形方法, 就是把 EKONOL 粉末予先压锭, 放入模具中, 温度 $340\sim 430^\circ\text{C}$, 压力 $500\sim 1500\text{kg}/\text{cm}^2$ 压制成型。不需要在加压状态下慢慢冷却即可将成型件由模内卸出。又提到在纯树脂中加入 20% 聚硫醚树脂, 则可用注射成型, 料筒温度 350°C 左右, 压力 $1000\sim 1500\text{kg}/\text{cm}^2$, 模型温度 $150\sim 200^\circ\text{C}$ ^[22]。

在等离子喷涂中, 氮和氩的等离子是籍气体经过一个电弧时首先产生的, 籍引发加热保持其温度。然后把聚酯的细粒引入等离子区并结合热力与压力的压紧以造成密实的涂层。等离子区的温度超过 3000°C , 由于聚合物的接触时间很短, 因而不致造成降解。涂层的结果经打磨后表面可以没有针孔。这样的涂层对腐蚀性介质有很高的抗侵蚀作用。有一些填料可和聚合物掺和一起喷涂。因为被作用物 (基质) 的温度可以低到

50°C, 涂层可喷到许多材料上包括金属, 瓷器与塑料的表面上。用这种技术可得到0.5~200密耳(0.1%吋)的涂层。〔20〕

四、EKONOL 的性能〔12、20、21、22、25〕

EKONOL 有优良的综合性能表 2、3 与 4 是压制烧结的 EKONOL 试样与其它耐高温工程塑料在机械、热性能与电性能的比较。

表 2、未加填料的工程塑料的机械性能(室温)

性 能	EKONOL	聚 芳 砜	聚 酰 亚 胺	聚 四 氟 乙 烯
密 度 g/cm ³	1.44	1.36	1.40	2.13
抗弯强度 kg/cm ²	752	1220	830	—
弹性模数 kg/cm ²	7.25×10^4	2.8×10^4	3.24×10^4	0.64×10^4
抗压强度 kg/cm ²	2750	1275	1710	72
机 械 加 工 性	优良		良	好

表 3、耐高温工程塑料的热性能

性 能	EKONOL	聚 芳 砜	聚 酰 亚 胺	聚 四 氟 乙 烯
热导性卡/秒、公分 ² (°C/公分) $\times 10^{-4}$	18.0	6.0	6.0	6.0
热膨胀系数 °F $\times 10^{-5}$	2.8	2.6	2.4	5.5
在空气中失重 在260°C%/2000小时	1		1	0
在400°C %/2000小时	1		1	分解

表 4 耐高温工程塑料电性能的比较

性 能	EKONOL	聚 芳 砜	聚 酰 亚 胺	聚 四 氟 乙 烯
介电强度 伏/密耳(0.1%吋)	660	300	430	620
介电常数	3.8	3.9	3.6	2.1
逸散因数 $\times 10^{-4}$	1.98	30	34	3.0
体积电阻 欧姆厘米	$>10^{15}$	10^{13}	$10^{18} \sim 10^{17}$	10^{18}
吸水性:				
室温%/24小时	0.02	0.22	0.30	0.01
100°C%/100小时	0.4			

由于 EKONOL 具有高度结晶性, 故对热较为稳定, 当加热到 $483\sim 538^{\circ}\text{C}$ 时 其中某些结晶还不溶, 聚合物在 343°C 空气中加热 1 小时失重 0.1% , 400°C 失重 0.5% , 455°C 失重 3% , 聚合物在 260°C 空气中 1500 小时失重约为 1.5% , 并能保持 95% 机械性能。此聚合物分解温度为 500°C , 可在 316°C 长期使用, 在 $371\sim 427^{\circ}\text{C}$ 短期使用。

EKONOL 在空气中失重情况如下:

表 5、EKONOL 失重情况^[20]

温 度 $^{\circ}\text{C}$	失 重 速 率 $\% \text{小时}$
316	0.06
344	0.1
398	0.5
425	1.4
455	3.0

EKONOL 的抗弯强度与聚酰亚胺差不多, 只是比聚芳酰胺略低一些; 但在高温时甚至高到 300°C 仍然良好。弹性模数比其他任何耐高温工程塑料都显著高些。它有高的硬度与抗压强度, 这就给予它有优良的负荷能力。由于它耐蠕变或冷流动性并结合它的自润滑性, 对超过现有的自润滑轴承的结构材料提供一个重要的进展。其机械强度可由加入填料而提高, 如加入 $18\% \text{Al}_2\text{O}_3$ 可提高抗弯强度至 $1120\text{kg}/\text{cm}^2$ (原为 $750\text{kg}/\text{cm}^2$)。

EKONOL 比其他塑料具有最高的热传导性, 这对于应用在自润滑性轴承由于局部过热与降解而损害材料耐久性能来说是个重要条件。并且由于有高的热传导性而使局部碳化达到很小程度, 这样就赋予它有优良的机械加工性。对高温导热性的道理并不清楚, 大概与聚合物的高度结晶性有关系。

EKONOL 的不寻常的介电性能, 给电绝缘材料提供一重要进展。对于耐高温应用方面, 特别有意义的是它具有高介电强度, 低逸散因数, 高的热传导性与长期耐热到 316°C 的综合优点。它可能应用的地方包括耐高温印刷线路板, 可机加工的绝缘原件, 与二极管晶体管的套壳与集成电路。

表 6、耐高温工程塑料的摩擦系数

材 料	磨 擦 系 数 (静止的)
EKONOL	$0.10\sim 0.16$
聚 酰 亚 胺	$0.25\sim 1.2$
聚 四 氟 乙 烯	$0.05\sim 0.08$

由表 6 可看出 EKONOL 有自润滑性的特性。

五、填料的效果^[20、22]

填料的作用在 EKONOL 的加工成型中特别重要，因为填料的本质对成形品的性能影响很大。加入润滑剂，例如石墨，聚四氟乙烯 MOS_2 与 BN 纤维能很大程度地改进聚合物的自润滑性的性能，使用撕碎的 BN 纤维不仅改进组成物的自润滑性的性能，而且也能起到增强作用。表 7 是比较加入填料的 EKONOL 与其他材料的 PV 值：

表 7、轴承材料的比较

材 料	极 限 PV 值
聚 四 氟 乙 烯	1,000
尼 龙	3,000
EKONOL	8,000
玻璃纤维充填聚四氟乙烯	20,000
多 孔 铜	40,000
加入30%聚四氟乙烯的EKONOL	60,000
产品的实际负荷按磅/吋 ²	计算，表面速度按呎/秒计算

六、目前本产品品种、质量、工艺水平及产品应用情况。

美国碳化硅公司最近发表了该公司的特种树脂 EKONOL 一系列压制成型用的模塑料样品如下（机加工坯料）^[21、22、27]

- EKONOL 101（纯树脂）耐热性、介电强度
- EKONOL 201（氟树脂50%）耐磨性、介电强度
- EKONOL 301（聚硫醚20%）高温弯曲强度、冲击强度
- EKONOL 401（石墨10%）导电性、导热性、耐磨性
- EKONOL 501（碳化硅20%）电气特性、耐磨性
- EKONOL 701（铅60%）导电性、导热性、用做耐磨性密封材料。

EKONOL机加工坯料共有以上六种配方，尺寸较大，价格低廉，各种配方中的不同填料是为着各种特种用途而添加的，坯料尺寸为7、10、12平方吋，厚度为1 - 1 1/4吋。售价为2.5美元/立方吋。EKONOL 聚合物可以直接成型为具有较复杂形状的制件。

EKONOL树脂本身为粉状成型材料，纯树脂的压制成型品为半透明体，其基本特

点如下:

压制成型温度	345°C
压制成型压力	700—1,400kg/cm ²
压 缩 比	3
成型收缩率	1%
成型品比重	1.44
抗 张 强 度	180kg/cm ²
延 伸 率	0.44%
弯 曲 强 度	23°C400kg/cm ²
抗 压 强 度	1130kg/cm ²
弯 曲 模 量	8 × 10 ⁴ kg/cm ²

最近报导^[28、29、30]日本住友与美国碳化硅公司合颖,各投资50%成立了日本EKONOL,该公司投资总额为3080万日元,公司设在日本东京住友公司内,该公司将生产无公害的塑料。住友化学公司目前正以中试产品供应市场,预定在75年正式投产。两家公司合建的新公司定名为:

Nihon EKONOL KK。

市售的EKONOL 301分成注射成型用的粉状产物和可以加工成类似形状的标准型坯两类^[31]。

又据报导^[32],美国碳化硅公司打算加入其他耐热聚合物,例如把硫醚加到这种聚酯中来发展一种可注射成型的EKONOL,但近来又由市场上把这种材料撤销了。代换一种可注射成型EKONOL它不含有其它聚合物,目前数据还不多。这种树脂可注射成型制件,它可在500°F连续使用,在500°F时抗弯强度为5000磅/吋²。

EKONOL的应用包括^[33]:自润滑轴承,轴承运转时譬如冲击轨道的抗磨擦面,在该处由于它具有较高的热传导性,因而可使由于局部发热导致降解的可能性减少。在其它方面的应用特点是用于泵上的密封,转动子、叶子、耐磨、尺寸稳定、耐腐蚀、在电气绝缘方面,包括印刷线路板,可加工绝缘部件与二极管、晶体管套罩、集成电路。其它应用由厨房炒勺的握柄到汽车引擎上的活塞环其范围很广。加入磨擦填充料和石棉到聚合物中可作为磨擦片的磨擦材料。

七、发展趋向:

美国碳化硅公司从70年起以 EKONOL 商品名称在市场销售, 这时报导的 EKONOL 树脂指标, 抗弯强度 752kg/cm^2 , 抗压强度 2750kg/cm^2 。从该树脂的红外光谱来看, 说明是聚对羟基苯甲酸苯酯的均聚物。到1972年报导的 EKONOL 101纯树脂的主要指标有较大的改变, 抗弯强度为 400kg/cm^2 , 抗压强度 1130kg/cm^2 , 此种纯树脂的压制成型品为半透明体, 而且加工成型指明系采用压制成型, 其成型温度为 345°C 。显然这种 EKONOL 101纯树脂不是以前发表的聚氧代苯甲酰聚酯的均聚物, 乃是经过改性过的聚合物。1973年见到的报导^[32], 美国碳化硅公司又提出一种可注射成型的 EKONOL 树脂, 它可在 500°F (260°C) 连续使用。这些情况表明, EKONOL 树脂早期发表的聚对氧代苯甲酰均聚物, 虽然具有耐高温等一些优良特性, 但其加工较困难, 加工方法特殊, 在推广应用上势必要受到限制, 因此, 在不过多地降低其耐热性指标的条件下设法改进其加工成型性成为一个主要趋势。改进这种聚合物的方向主要是以对羟基苯甲酸酯为主再和其它不同的单体进行共聚改性。关于 EKONOL 72年出现了一些报导:

1. 美国碳化硅公司 Cottis Economy 和 Nowak 等人研究了四组分的共缩聚^[34], 他们把对羟基苯甲酸, 苯二甲酸二苯酯, 醋酸苯酯, 芳香二之酚, 在多芳醚溶剂中以氯化氢作催化剂进行共缩聚, 可得软化温度 (或熔点) 为 $255-493^\circ\text{C}$ 的共聚聚芳酯。

2. 用环取代的乙酰氧代苯甲酸在 N_2 保护下用 Mg 作催化剂进行自缩聚。3—苯基—4—乙酰氧代苯甲酸自缩聚的产物为不透明的固体, 熔点 $356-362^\circ\text{C}$, 在 150°C 可溶于邻氯代苯基苯酚, $[\eta] 0.3\text{g}/100\text{ml}$ ^[37]

3. 带支链的芳香族聚酯^[35]

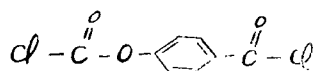
美国碳化硅公司 J. Economy 提出的一种带支链的芳族聚酯, 耐热和容易加工。这种聚合物带有三嗪环的支链。它是由对羟基苯甲酸或线型的预聚物 (如间苯二甲酸二苯酯, 对羟基苯甲酸, 醋酸苯酯的共聚物) 与三聚氰酰氯缩合制备的。

4. πiacm μaccbl 1972No8 外国消息部分中说: “碳化硅公司的 EKONOL 是由对羟基苯甲酸和羟基十一碳酸制备的^[38]。

5. 新系列芳香聚酯共聚物的合成^[36]

合成了 3,5—二叔丁基—4—羟基苯甲酸和 3,5—二异丙基—4—羟基苯甲酸的芳香聚酯, 熔点可高达 480°C , 但不溶于大部分有机溶剂。

6. 对羟基苯甲酸在含有二甲苯胺的甲苯中通光气,



可得产率为80%的分子式图(I), I 和双酚A在含有三乙胺催化剂的 $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{PhCl}-$ 5%NaOH水溶液混合体系中, 20°C缩聚, 得到的产物其相对粘度为1.38 (CH_2Cl_2 20°C) 可注射成型, 冲击强度446kgcm/cm₂, 弯曲强度980kg/cm², 玻璃化温度180°C[39]。

参 考 文 献

- [1] 冈村 勋 ポリエステル纤维 1959版 P3—6
- [2] B,B,Kapwak Ugp BbicokoMon Coeg 4.339 897 (1962);
2.1162 (1960); 3.984 (1962)。
- [3] Ycnexu Xuw 30.(4) 421 (1961)
- [4] C,A, 75 89217,77340,152368; 77,35007,115067,
77,127089。
- [5] U,S,Pat, 2,600,367。
- [6] Buel,Chem,Soc, gapan 27 327(1954)。
- [7] U,S,Pat, 2,728,747
- [8] g,Appl,Potymr Sec, 2 198—201(1959)
- [9] U,S,Pat, 3,679,994
- [10] Chcm & Eng News,48(9) 13(1970)
- [11] PlasTics Tceh, 16 (3) 15 (1970)。26 (4) 33 (1970),16 (4) 73 (1970)
- [12]g,Economy et at,SAMPE g,6(5) 21—7(1970)
- [13]g,Economy, B,E,Nowak, SG Cottio; Am, Chcm, Soc Div Polym,
Reprints 11, 332 (1970)。
- [14] Mod Plaot 47 (4) 30 (1970)
- [15] PLautics Age No 12 147(1970); 16(10) 75~80(1970)。

- [16] S,P,E, gaurnal 26 (4) 33 (1970)。
- [17] Chem,Eng, 77(5) 55; (6) 81 (1970)。
- [18] 工業材料 19(1) 33(1971)。
- [19] プラスチックス 22 (5) 6 (1971)。
- [20] Kirk—Othmer Eneyc of Ehem Tech Suppl Vol (1971) P741。
- [21] 塩ビとボクマー, YOL, 12, NOT, P, 48 (1972)。
- [22] 高分子加工, Vol, 21, No, 12 (1972)
- [23] Brit,P, 1,173,121。
- [24] GTer offen, 2,025,265。
- [25] Fr, Pat, 2,048,882~2,048,884。
- [26] S,P,E,J Vol, 27, No,12, 12(1972)。
- [27] Plaot,Design, & Proc, Vol,11,No,12,P, 5 ,12(1972)。
- [28] Plast, Age, Vol 10, No,12, 11,(1972)。
- [29] プテスチックス Vol 23, No, 7 , 7 (1972)。
- [30] Chem,Age, Vol 104, No,2753,P,15,(1972)。
- [31] S,P,E, Vol, 28 No, 2 , P,45, 2 (1972)。
- [32] Matcrils Engineering, Vol 77, No 2 Feb (1973)。
- [33] Mod Plast Encye 1971—1972, P70。
- [34] Fr,Pat, 2,048,883, 2050,399; Uspat,3,637,595; Geroffeu,2,025,971。
- [35] Ger offen, 2,157,696。
- [36] g,Polymer Sec,Part A - 1 Vol10 No,9,2713—2725(1972)。
- [37] U,S Pat 3,549,593。
- [38] Polymer Neacs 1 No, 1 (1971)。
- [39] Ger offe11 2,009,494。

