

苯乙炔基封端聚苯基喹恶啉的合成与性能研究

李 诚 刘 彪 刘 金刚 杨 士 勇

(中国科学院化学研究所高技术材料实验室,北京 100190)

文 摘 以4-苯乙炔基苯偶酰(PEBZ)作为封端剂,以芳香族四酮,9,9-双(4-苯偶酰氧基苯基)芴和芳香族四胺,3,3',4,4'-四氨基联苯(BPTA)作为单体,设计并合成了一系列苯乙炔基封端聚苯基喹恶啉(PEPPQ)树脂(PPQ-1~PPQ-4)。设计分子量分别为2 500(PPQ-1)、5 000(PPQ-2)、10 000(PPQ-3)以及20 000(PPQ-4)。流变分析表明,PPQ-1与PPQ-2具有良好的加工性能,350℃左右的最低黏度分别为21和568 Pa·s。通过热模压工艺制备了PPQ-1和PPQ-2固化样件, T_g 分别为338和325℃。固化物具有优良的耐热稳定性,氮气中以10℃/min升温,5%失重温度均在550℃以上,750℃时的残重在60%以上。PPQ-2固化物表现出了良好的力学性能,拉伸与弯曲强度分别为88和155 MPa,断裂伸长率达到7.6%。

关键词 聚苯基喹恶啉,苯乙炔,熔体黏度,流变

Synthesis and Properties of Phenylethynyl-Terminated Polyphenylquinoxalines

Li Cheng Liu Biao Liu Jingang Yang Shiyong

(Laboratory of Advanced Polymer Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract A series of phenylethynyl-terminated polyphenylquinoxalines (PEPPQs) (PPQ-1 to PPQ-4) were prepared with 4-phenylethynylbenzil (PEBZ) as the terminator and 9,9-bis(4-benziloxylphenyl) fluorene (FLTK) and 3,3',4,4'-tetraaminobiphenyl (BPTA) as the monomers. The designed molecular weights are 2 500 for PPQ-1, 5 000 for PPQ-2, 10 000 for PPQ-3, and 20 000 for PPQ-4. The rheological measurements show that PPQ-1 and PPQ-2 exhibited good processability with the lowest melting viscosities of 21 Pa·s and 568 Pa·s at about 350℃, respectively. Cured PPQ-1 and PPQ-2 samples are prepared via the thermally molding process. The cured PEPPQs show high glass transition temperatures of 338℃ for PPQ-1 and 325℃ for PPQ-2, respectively. The cured PEPPQs show good thermal stability with the 5% weight loss temperatures higher than 550℃ and residual weight ratio higher than 60% at 750℃. Cured PPQ-2 resin exhibit good mechanical properties with the tensile and flexural strengths of 88 MPa and 125 MPa, respectively. The elongation at break of the resin reached 7.6%.

Key words Polyphenylquinoxalines, Phenylethynyl, Melting viscosity, Rheology

0 引言

聚苯基喹恶啉(PPQ)是一类重要的耐高温芳杂环聚合物材料^[1],分子结构中含有苯基取代喹恶啉环,这种共轭结构具有较高的键能、庞大的摩尔体积以及相对较弱的极性,因此赋予了PPQ优良的耐热及热氧化稳定性、耐水解稳定性以及良好的加工性能。在航空、航天、电子、能源等高新技术领域中广泛用作耐高温黏接剂、复合材料基体树脂、绝缘材料以及

气体分离膜等^[2-6]。

传统的PPQ是由芳香族四酮,1,4-双(苯乙二酰基)苯与芳香族四胺,3,3',4,4'-四氨基联苯聚合制备的,可以采用注射、挤出等工艺进行加工。但该材料的熔融温度和熔体黏度均较高,加工工艺十分苛刻,在很长一段时间里,PPQ被认为不适宜作为复合材料的基体树脂^[7]。20世纪70年代中期,美国空军的Hedberg等人首次将炔基交联基团引入PPQ的侧

收稿日期:2011-09-30

基金项目:国家自然科学基金(51173188,51873104与51011120100)

作者简介:李诚,1982年出生,博士研究生,主要从事耐高温芳杂环聚合物材料研究。E-mail: licheng@iccas.ac.cn

链分子结构中,系统考察了苯乙炔基的高温交联对 PPQ 性能的影响。PPQ 是文献中第一种引入苯乙炔基的高性能聚合物。20 世纪 80 年代初期,美国航空航天局(NASA) Langley 研究中心的 Hergenrother 等人考察了侧链带有乙炔基或苯乙炔基的 PPQ 的结构与性能^[8-9]。结果表明,侧链的苯乙炔基高温下可以发生热交联,使 PPQ 的 T_g 升高,耐溶剂稳定性也随之升高,但同时材料的加工性能与长期热氧化稳定性降低。1997 年,Hergenrother 等人进一步将苯乙炔基引入 PPQ 的端基,制备了一系列设计分子量不同的苯乙炔基封端 PPQ 齐聚物(PEPPQ)^[10]。该研究的目的是为新型飞机筛选高温/高性能结构树脂。研究结果表明,PEPPQ 可以通过模压工艺制成薄膜或胶膜。设计分子量为 5 000 的 PEPPQ 显示出了优异的综合性能,固化前后的 T_g 分别为 279 与 340℃,氮气中 10℃/min 升温速率下的 5% 失重温度为 537℃。薄膜拉伸强度、模量以及断裂伸长率分别为 96.7 MPa、2.7 GPa 以及 5%。在 23℃ 与 177℃ 条件下的金属钛-钛拉伸剪切强度分别为 35.2 和 27.6 MPa,177℃ 老化 5 000 h 后,该数值分别降低到 24.9 和 25.4 MPa。由此可见,苯乙炔基封端 PPQ 对金属具有优良的粘接性能和耐热稳定性。

芴取代基已经广泛应用于苯乙炔基封端聚酰亚胺(PETI)基体树脂的合成,用于提高其在有机溶剂中的溶解性,同时提高其固化物的韧性^[11]。本文重点考察了 PEPPQ 的结构与分子量对其热性能、流变性能以及力学性能的影响规律。

1 实验

1.1 原料与试剂

9,9-双(4-苯偶酰氧基苯基)芴(FLTK)^[12]以及封端剂 4-苯乙炔基苯偶酰(PEBZ)分别由本实验室合成。3,3',4,4'-四氨基联苯购自 Acros 公司,直接使用。N-甲基吡咯烷酮(NMP)与间甲酚使用前进行减压蒸馏,0.4 nm 分子筛干燥。其他商业化分析纯试剂均直接使用。

1.2 测试仪器

红外光谱采用 Perkin-Elmer782 型傅立叶变换红外光谱仪测定,测试采用 KBr 粉末压片法。特性黏度采用乌氏黏度计,在 30℃ 下使用 PPQ 树脂的 NMP 溶液测定,树脂溶液浓度为 0.5 g/dL。GPC 测试使用 Waters 公司的联合式脂溶性 GPC 色谱柱 Styragel TM HT-2 和 HT-4,1515 HPLC 泵和 Waters 2414 示差折光监测器测试系统。以 LiBr 浓度为 0.5 mol/L 的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)为淋洗液,淋洗速率为 1.

0 mL/min。流变学性能采用美国 TA 公司的 AR2000 测试。DSC 和 TGA 分别采用美国 TA 公司的 Q 系列热分析仪测定,升温速率为 10℃/min,测试环境为氮气氛。DMA 采用美国 TA 公司的 Q800 系列热分析仪测定,升温速率为 2℃/min,频率为 1 Hz,测试采用三点弯曲法,试样厚度 2 mm,弯曲形变设为 0.03%。力学性能在美国 Instron 公司的 3365 万能实验机上测试,拉伸速率为 2 mm/min。模压采用美国 IDM 公司的 L0003-5 型实验热压机。

1.3 聚合物的合成

以设计分子量为 2 500 的 PPQ(PPQ-1)为例说明聚合物的制备过程。在一个装有机械搅拌、氮气通入口、温度计以及回流冷凝管的 500 mL 三口烧瓶中,加入 13.33 g 四酮单体 FLTK, 4.78 g 封端剂 PEBZ 以及 50 mL 新蒸馏的 NMP。通入氮气,室温下搅拌约 30 min 后得到均相溶液。缓慢加入 5.36 g 四胺单体 BPTA 和 45 mL NMP。室温下继续搅拌 12 h,升温至 120℃,继续反应 4 h,得到深棕色均相溶液。将反应体系冷却至室温,倾入水中,得到粉末状树脂。过滤收集,80℃ 真空干燥 24 h,升温至 200℃,继续干燥 3 h,得到黄色 PEPPQ 粉体,收率:95%。其他 PPQ 树脂按照类似的工艺合成。

1.4 PPQ 模压件的制备

以 PPQ-1 为例说明 PPQ 模压件的制备流程。首先将压机预热至 200℃,然后将计算质量的 PPQ-1 树脂粉末倒入模具并放置于压机中。将压机升温至 300℃,恒温约 15 min 后继续升温至 350℃,继续恒温约 20 min。然后在 15 min 内,逐渐增加压力至 1.5 MPa,同时将温度升至 370℃。在 370℃ 下保压 2 h 后,保压降温至 200℃ 以下,开模得到深棕色不透明薄板,厚度为 2.5 mm。将该模压件裁剪进行各种性能的测试。

2 结果与讨论

2.1 PPQ 树脂的合成

采用溶液缩聚法制备了四种苯乙炔基封端 PPQ 树脂,其合成路线如图 1 所示。以往的研究结果表明,在间甲酚溶剂中,四酮单体与四胺单体于室温下反应即可完成环化过程^[6]。本文采用了极性更强的 NMP 作为溶剂。反应首先在室温下进行 12 h,然后升温至 120℃ 继续反应 4 h 完成苯基取代喹恶啉的环化。图 2 给出了采用该工艺制备的 PPQ 的 FT-IR 谱图。可以看出,位于 1 674 cm^{-1} 处的 FLTK 以及 PEBZ 结构中的羰基特征吸收峰在聚合物中基本消失不见,表明环化反应进行的较为完全。

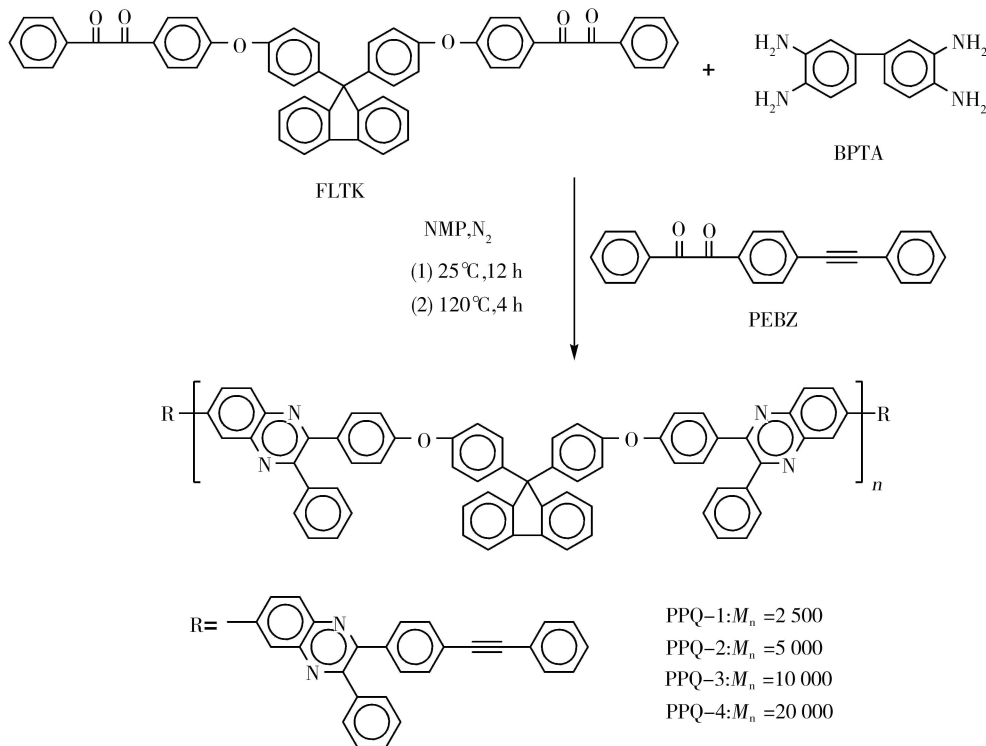


图1 苯乙炔基封端 PPQ 的分子设计与合成

Fig. 1 Molecular design and synthesis of PEPPQs

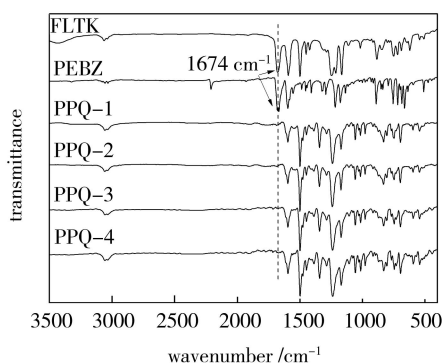


图2 单体及 PPQ 的 FT-IR 谱图

Fig. 2 FT-IR spectra of monomers and PPQs

PPQ 的特性黏度与分子量结果如表 1 所示。可以看出,随着设计分子量的提高,PPQ 的特性黏度从 0.14 升高至 0.51 dL/g。GPC 的测试结果表明,PPQ-1 与 PPQ-2 树脂的数均分子量(M_n)略高于设计值,其分子量分布值(PDI)在 1.90 左右。

表 1 PPQ 树脂的特性黏度与 GPC 测试结果¹⁾

Tab.1 Inherent viscosities and GPC results of PPQs

PPQ	$[\eta]_{inh}/dL \cdot g^{-1}$	M_n	M_w	PDI (M_w/M_n)
PPQ-1	0.14	3161	5991	1.89
PPQ-2	0.19	6200	11601	1.87
PPQ-3	0.28	-	-	-
PPQ-4	0.51	-	-	-

注:1) $[\eta]_{inh}$: 特性黏度。

2.2 PPQ 树脂的熔融及固化行为

PPQ 树脂的熔融性能测试结果如图 3 所示。可明显地看出,350°C 之前,随着温度的升高,PPQ 树脂的黏度均呈下降趋势,分子量越低,聚合物的熔融黏度也越低,这符合常见热塑性聚合物的特征。随着温度继续升高,除了 PPQ-4 以外,其他树脂的熔体黏度均在 360°C 左右出现了最低值。表 2 给出了 PPQ 树脂在不同温度下的熔体黏度以及相应的最低黏度值。

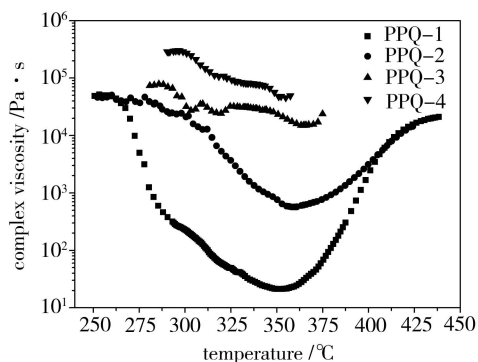


图3 PPQ 树脂的流变性能测试结果

Fig. 3 Rheological behavior of PPQ resins

表 2 PPQ 树脂的流变测试结果

Tab.2 Rheological behavior of PPQ resins

PPQ	熔体黏度/ $kPa \cdot s$			最低熔体黏度 / $kPa \cdot s$
	275°C	325°C	375°C	
PPQ-1	4.98	0.049	0.068	0.021 (351°C)
PPQ-2	37.0	3.70	0.764	0.568 (359°C)
PPQ-3	57.3	32.0	23.7	14.9 (364°C)
PPQ-4	179	92.2	-	-

可以看出,PPQ 达到最低黏度时的温度随着分子量的升高而依次升高(351℃→359℃→364℃)。这主要是由于分子量升高,分子链对端炔基的包埋作用更显著,因此需要更高的温度才能使端基相互接触反应。360℃之后由于苯乙炔基的交联反应,PPQ 树脂的熔融黏度迅速上升,表现出了热固性聚合物的典型特征。

PPQ-3 与 PPQ-4 在测试温度区间内黏度均在 20 kPa·s 以上,熔融性能较差,无法采用常规的热熔工艺进行加工。而设计分子量相对较低的 PPQ-1 与 PPQ-2 的熔融黏度则低得多,具备了采用热熔工艺进行加工的可能性。考虑到其相对较窄的加工窗口,采用热模压工艺对其进行了固化成型。根据流变测试的结果,确定其适宜的模压工艺:300℃/15 min + 350℃/20 min+370℃/2 h/1.5 MPa。采用该工艺制备的模压件表面平整,经超声波扫描显微镜(C-SAM)30 MHz 测试,表明内部无气孔等缺陷。

2.3 PPQ 固化物的热性能

图 4 给出了 PPQ 固化物的 TGA 曲线,表 3 给出了热性能测试结果。可以看出,PPQ 固化物具有优良的耐热稳定性,其在 N₂ 中 T_d⁵ 均在 550℃ 以上,750℃ 时的残重在 60% 以上。这种优良的耐热稳定性主要

归于 PPQ 分子结构中的刚性苯基取代喹恶啉环以及苯乙炔基交联后形成的网状交联结构。

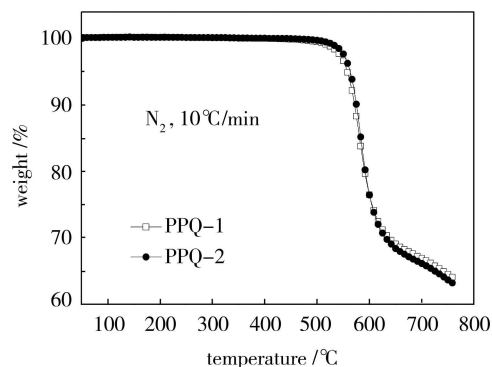


图 4 PPQ 固化物的热失重曲线

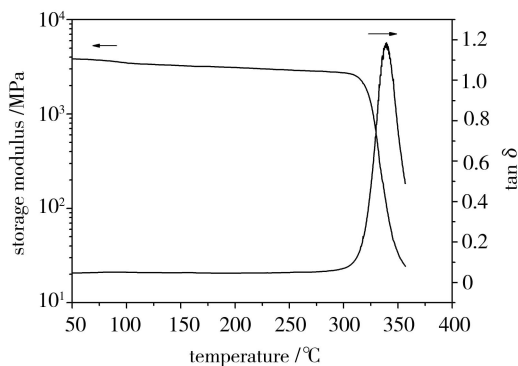
Fig. 4 TGA curves of cured PPQ resins

表 3 PPQ 固化物的热性能

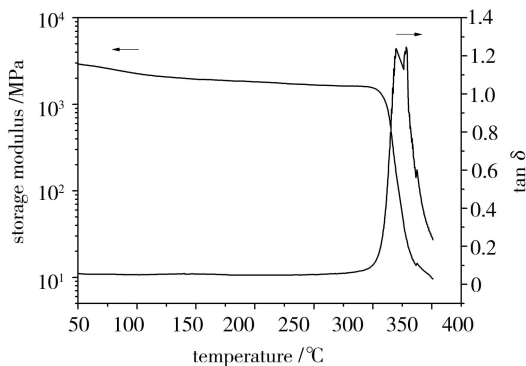
Tab. 3 Thermal properties of cured PPQ resins

PPQ	G'转折点 温度/℃	T _g /℃	T _d ⁵ /℃	T _d ¹⁰ /℃	R _{w750} /%
PPQ-1	323	338	558	572	64
PPQ-2	309	325	564	575	63

PPQ 固化物在 DSC 测试过程中(50 ~ 400℃, 10℃/min)没有发现明显的玻璃化转变。图 5 给出了 PPQ-1 与 PPQ-2 固化物的 DMA 曲线。



(a) PPQ-1



(b) PPQ-2

图 5 PPQ 固化物的 DMA 曲线

Fig. 5 DMA plots of cured PPQ resins

可以看出,PPQ-1 与 PPQ-2 的储能模量拐点温度分别为 323 和 309℃;tanδ 峰值温度分别为 338 与 325℃。这一结果均高于之前本实验室制备的热塑性 PPQ(T_g=300℃^[12]),同时与 NASA 研制的 PEPPQ 相当(T_g=329℃^[10])。PPQ-1 由于端基含量高,交联密度更大,因此表现出了更高的 T_g 值。

2.4 PPQ 固化物的力学性能

固化后 PPQ 试样的拉伸和弯曲性能结果如表 4 所示。可以看出 PPQ-1 表现出了一定的脆性,拉伸强度为 75 MPa,断裂伸长率为 4.0%。PPQ-2 的强度和韧性明显提高,拉伸强度达到了 88 MPa,断裂伸长率高达 7.6%。

PPQ-1 的脆性主要是由于分子结构中过高的交联密度而导致的。PPQ-1 的弯曲强度为 142 MPa,模量为 2.8 GPa;PPQ-2 的弯曲强度为 155 MPa,模量为 2.9 GPa。PPQ-2 固化物的力学性能也达到或超过了 NASA 研制的 PEPPQ[室温拉伸强度:(96.7 ± 11.3) MPa;断裂伸长率:5%左右]。

表 4 PPQ 固化物的力学性能

Tab. 4 Mechanical properties of cured PPQs

PPQ	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率 /%	弯曲强度 /MPa	弯曲模量 /GPa
PPQ-1	75	4.0	142	2.8
PPQ-2	88	7.6	155	2.9

3 结论

设计并合成了分子量为 2 500 ~ 20 000 的四种苯乙炔基封端 PPQ。流变测试结果表明,在 350℃ 之前,试样的熔体黏度随设计分子量的降低呈现出明显的下降趋势,显示出分子量对熔体黏度有着显著的影响。设计分子量较高的 PPQ-3、PPQ-4,其熔体黏度下降幅度不大;设计分子量为 2 500 和 5 000 的 PPQ-1 与 PPQ-2,则具有较好的熔融性能,360℃ 左右达到最低的熔体黏度。采用热模压工艺制备了后者两种聚合物的模压件。测试结果显示,固化后的树脂均具有优异的耐热稳定性,PPQ-1 由于较大的交联密度表现出脆性,PPQ-2 (M_n : 5 000) 固化物则具有良好的力学性能,在可加工性和力学性能间取得较好的平衡。这一结果表明,采用反应性苯乙炔基控制分子量是改善传统 PPQ 加工性能的有效途径之一。

参考文献

[1] Hergenrother P M, Levine H H. Phenyl-substituted polyquinoxalines[J]. Journal Polymer Science: Part A-1, 1967; 5: 1453-1466
[2] Rabilloud G. High-performance polymers. 2. polyquinoxalines and polyimides[M]. Editions Technip; Paris, 1999:1-32
[3] Lu F C. Some heterocyclic polymers and polysiloxanes [J]. Journal Macromolecular Science. Reviews Macromolecular Chemistry Physics, 1998, C38 (2): 143-205

(上接第 75 页)

参考文献

[1] 吴良义, 罗兰, 温晓蒙. 热固性树脂基体复合材料的应用及其工业进展[J]. 热固性树脂, 2008, 23(S1): 22-31
[2] 王汝敏, 蓝立文. 先进复合材料用热固性树脂基体的发展[J]. 热固性树脂, 2001, 16(1): 36-38
[3] 刘琳, 戴光宇, 李文峰. 航空航天用高性能热固性树脂基体应用及研究进展[J]. 中国塑料, 2008, 22(4): 9-12
[4] 陈烈民, 沃西源. 航天器结构材料的应用和发展[J]. 航天返回与遥感, 2007, 28(1): 58-61
[5] Lewin M, Weil E. In: Horrocks A R, Price D, Eds. Fire retardant materials, mechanisms and modes of action in flame retardancy of polymers[M]. Cambridge: Woodhead Publication, 2003:31-68
[6] Hoerold S. Phosphorus flame retardants in thermoset resins[J]. Polym. Degrad. Stab., 1999, 64(3): 427-431
[7] Lu S Y, Hamerton I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flameretardant polymers [J]. Prog. Polym. Sci., 2002, 27:1661-1712
[8] 李响, 钱立军, 孙凌刚, 等. 阻燃剂的发展及其在阻燃塑料中的应用[J]. 塑料, 2003, 32(2): 79-83
[9] 周政懋. 我国阻燃技术发展新动向[J]. 阻燃材料与技术, 2002(5): 1-13
[10] 郭仁义, Orit Manor, Pierre Georgette. 溴系阻燃剂与环境[J]. 塑料助剂, 2006, 10(2): 12-17
[11] Stevens G C, Mann A H. Risks and benefits in the use of flame retardants in consumer products [R]. DTI (URN98/

[4] Hergenrother P M. The use, design, synthesis, and properties of high performance/high temperature polymers: an overview[J]. High Performance Polymer, 2003, 15: 3-45
[5] Connell J W, Smith Jr J G, Hergenrother P M. Oligomers and polymers containing phenylethynyl groups[J]. Journal Macromolecular Science. Reviews Macromolecular Chemistry Physics, 2000, C40 (2&3): 207-230
[6] 李诚, 刘金刚, 杨士勇. 聚苯基喹恶啉的研究与应用进展[J]. 高分子通报, 2010(2): 1-10
[7] Beland S. High Performance Thermoplastic resins and their composites[M]. Noyes: New Jersey, 1990:50
[8] Hergenrother P M. Poly(phenylquinoxalines) containing phenylethynyl groups[J]. Macromolecules, 1981, 14: 898-904
[9] Hergenrother P M. Poly(phenylquinoxalines) containing ethynyl groups[J]. Macromolecules, 1981, 14: 891-897
[10] Connell J W, Smith Jr J G, Hergenrother P M. Chemistry and adhesive properties of phenylethynyl-terminated phenylquinoxaline oligomers[J]. Journal Adhesion, 1997, 60: 15-26
[11] Ishida Y, Ogasawara T, Yokota R. Development of highly soluble addition-type imide oligomers for matrix of carbon fiber composite (I): Imide oligomers based on asymmetric biphenyltetracarboxylic dianhydride and 9,9-bis(4-aminophenyl) fluorene[J]. High Performance Polymers, 2006, 18: 727-737
[12] Cheng L, Zhuo L, J G Liu, et al. Fluorene-bridged polyphenylquinoxalines with high solubility and good thermal stability: synthesis and properties[J]. Chinese Journal Polymer Sciences, 2010, 28(6): 971-980

(编辑 李洪泉)

1026), 1999
[12] 欧育湘. 阻燃剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 388
[13] Troitzsch J H. The globalization of fire testing and its impact on polymers and flame retardants [J]. Polym. Degrad. Stab., 2005, 88: 146-149
[14] Sergei V L, Edward D W. Thermal decomposition, combustion and flame-retardancy of epoxy resins-a review of the recent literature[J]. Polym. Int., 2004, 53:1901-1929
[15] Weil E D, Levchik S V. A review of current flame retardant systems for epoxy resins[J]. J. Fire Sci., 2004, 22:25-40
[16] Levchik S V, Piotrowski A, Weil E, et al. New developments in flame retardancy of epoxy resins [J]. Polym. Degrad. Stab., 2005, 88:57-62
[17] 党婧, 王汝敏, 程雷, 等. 反应型阻燃环氧树脂的研究进展[J]. 绝缘材料, 2009, 42(5): 17-23
[18] 王伟, 左小彪, 李杰, 等. 阻燃增韧环氧树脂及其复合材料性能研究[J]. 宇航材料工艺, 2011, 41(1): 42-45
[19] 张军, 纪奎江, 夏延致主编. 聚合物燃烧与阻燃技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005
[20] 阳卫军, 金胜明, 唐谟堂. 卤-锑协同阻燃机理研究进展[J]. 现代塑料加工应用, 2002, 14(1): 45-48
[21] 孙曼灵主编. 环氧树脂应用原理与技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002

(编辑 任涛)