

PIPD 树脂研究进展

郭国建 冀克俭 吴立军 柳洪超 赵晓刚 尤瑜生

(山东非金属材料研究所, 济南 250031)

摘要 综述了聚[2,5-二羟基-1,4-苯撑并吡啶双咪唑] (PIPD) 树脂与单体的合成研究进展, 阐述了通过傅立叶变换红外光谱 (FTIR)、核磁共振 (NMR)、热失重分析 (TGA) 等表征方法对 PIPD 结构和性能的研究, 并展望了 PIPD 的应用前景与未来发展方向。

关键词 PIPD 树脂 结构与性能 应用 发展

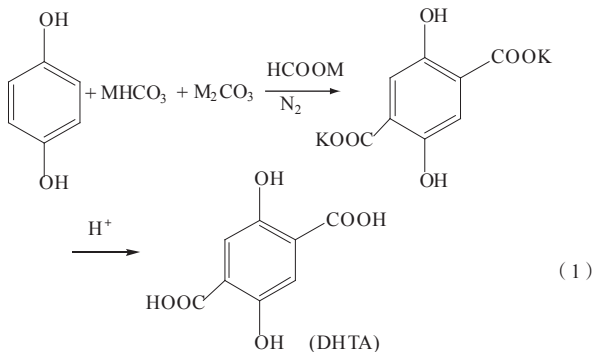
高性能纤维作为高性能先进复合材料的增强结构体, 具有重要的战略地位。聚[2,5-二羟基-1,4-苯撑并吡啶双咪唑] (PIPD) 作为一种高性能纤维, 其商品名为 M5, 是由荷兰阿克苏·诺贝尔公司经过 10 多年研究^[1-5], 于 1990 年研制出的一种新型刚棒型聚合物。由于其具有高极性、良好的粘结性能、高比强度、高比模量、较好的热绝缘性、独有的高压缩强度等优异性能, 将使该纤维增强的结构复合材料在宇航、武器装备等高新技术尖端领域具有广阔的应用前景。

1 PIPD 树脂的制备

1.1 单体的合成

在 PIPD 聚合物的制备过程中, 单体 2,5-二羟基对苯二甲酸 (DHTA) 和单体 2,3,5,6-四氨基吡啶 (TAP) 的合成是关键步骤。

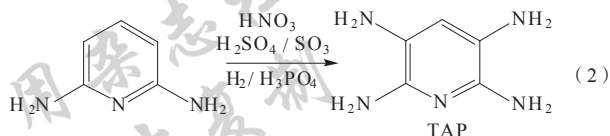
Koble-Schmitt 反应是合成一定类型芳香族羧基酸最经典的方法。D. J. Sikkema^[6] 通过此反应在中性溶剂中制备出 DHTA, 但是该反应要在 8~11 MPa 压力下进行, 成本高且危险性大, 因而限制了这种方法的应用。孙硕等^[7] 采用对二甲苯为溶剂, 对苯二酚和碱金属碳酸盐及碱金属碳酸氢盐作为原料, 在 N₂ 的气氛和一定压力下制备出 DHTA。结果表明, 该工艺路线可行, 反应条件相对温和, 反应原理如式 (1) 所示。



利用 CO 和碱性碳酸盐对各种芳香酚进行碳化作用, 其反应产率较低, 且成本较高。若利用二羟基对苯二甲酸二甲酯水解可制得目标产物, 但该方法的原料不易得到^[8-10]。

TAP 一般是由 2,6-二氨基吡啶经过硝化和催化加氢还原两步反应制得。在发烟硫酸和发烟硝酸中进行硝化可得到产率大于 90% 的粗硝化产品^[11], 是目前制备硝化中间体

的主要方法。将硝基还原为氨基可以在酸性介质中加还原性金属, 但此法有大量废液废渣需要处理。黄玉东等^[12] 采用催化氢化法还原硝基, 催化剂选用 Pd/C, 由于 TAP 的氨基容易被氧化, 在合成过程中一般直接将其转化为稳定的盐酸盐使其钝化。TAP 总反应方程式如式 (2)。



1.2 PIPD 树脂的合成

PIPD 聚合物的合成有 2 种途径, 一是 TAP 和 DHTA 两种单体在聚合介质多聚磷酸 (PPA) 中发生缩合聚合。D. J. Sikkema^[13] 用 TAP 盐酸盐和 DHTA 在多聚磷酸中进行缩聚反应, 在 135℃ 时能观察到向列态液晶的形成, 最后制得特性粘度 (η) 为 4.72 dL/g 的 PIPD。此法聚合反应时间长, 脱出氯化氢的四氨基吡啶易于氧化, 从而导致聚合过程中单体等物质的量之比被破坏, 最终影响聚合物的相对分子质量。

另一种方法是采用先制备 2,3,5,6-四氨基吡啶-2,5-二羟基对苯二甲酸盐 (TD 盐) 再聚合^[14-15], 该方法可以省去脱除氯化氢的步骤, 大大缩短反应时间, 还有利于提高两个缩聚单体的等物质的量之比, 从而提高相对分子质量。黄玉东等^[16] 优化了 2,3,5,6-四氨基吡啶-2,5-二羟基对苯二甲酸盐的制备方法, 并于 2009 年 4 月获得此项发明的专利权。

2 PIPD 的结构与性能

2.1 PIPD 分子结构

图 1 所示为 PIPD 与聚对苯撑苯并双恶唑 (PBO) 的分子结构。从图 1 可以看出, PIPD 与 PBO 等一些杂环高性能纤维聚合物有一定的相似性, 但 PIPD 分子链的苯环和吡啶环上分别存在大量的一OH 和—NH 基团, 容易在分子间和分子内形成强烈的氢键并构成作用力较强的双向氢键网络结构^[17-18]。

2.2 结构与性能讨论

图 2 为 TD 盐的核磁共振 (NMR) 谱图。由图 2 可知, 在化学位移 (δ) 7.196 处出现的峰为 DHTA 苯环上两个未被

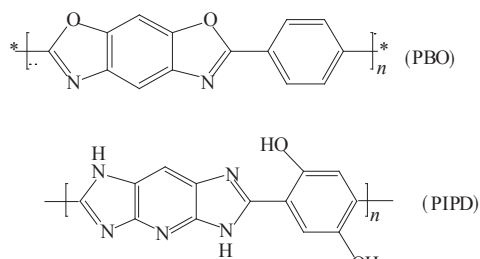


图1 PIPD 与 PBO 的分子结构

取代的 H, 6.708 处的峰为 TAP 上吡啶环 N 原子的对位两个未被取代的氢原子, 这 4 个氢原子很容易形成氢键, 在大分子间和分子内部分别形成 N—H—O 和 O—H—N 的双向氢键网络, 这不仅极大地提高了聚合物的力学性能, 尤其是压缩性能, 而且也提高了聚合物的粘结性能。

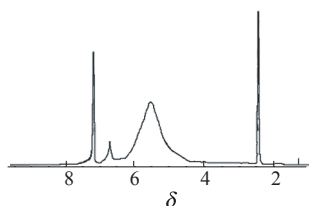


图2 TD 盐的 NMR 谱图

图3为TD盐的傅立叶变换红外光谱(FTIR)图。由图3可以看出, 在 3449 cm^{-1} 处的尖峰为酚羟基形成的分子内氢键的吸收峰, 1659 cm^{-1} 处的中等强度吸收峰和 783 cm^{-1} 处的强吸收峰是吡啶环的吸收峰, 1501 cm^{-1} 处为苯环的骨架变形振动峰, 862 cm^{-1} 处为苯环 1, 2, 4, 5 的取代特征峰。苯环的刚性赋予聚合物优异的力学性能, 如耐冲击性; 苯环的稳定性使聚合物具有很好的耐化学性能和耐热性能。

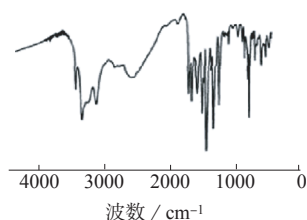
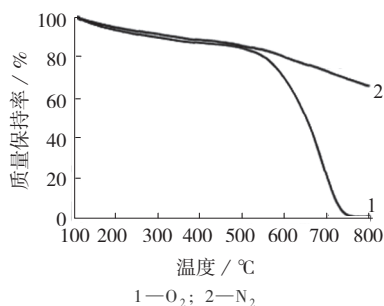


图3 TD 盐的 FTIR 谱图

通过 TD 盐法聚合得到 η 为 20 dL/g 的聚合物 PIPD, 图4为其分别在 O_2 和 N_2 两种气氛中的热失重分析(TGA)曲线。从图4可以看出, 在两种气氛中 PIPD 均在 550°C 左右

图4 PIPD 在 O_2 和 N_2 中的 TGA 曲线

出现拐点, 在 O_2 中温度为 760°C 时, 试样热降解完全, 在 N_2 中温度高达 800°C 时, 试样质量保持率为 66%。这表明 PIPD 聚合物具有优良的耐热性。相对分子质量对聚合物的热稳定性有很大影响, 粘度越大, 聚合物相对分子质量越大, 其耐热性能就越好^[14]。

3 PIPD 应用前景及发展方向分析

PIP D 特殊的分子结构决定了其具有优异的力学性能和粘结性能, 使其可用于制造经济高效的结构材料。用 PIPD 复合材料制造液化气储运罐, 其使用压力可达 7 MPa , 而质量只有钢制品的十分之一; 也可用于汽车侧防撞梁及零部件的制造等。目前有研究报告指出^[19], 作为高性能纤维, PIPD 增强材料在航空航天领域被广泛使用, 其可用作防弹材料、军车外壳等。PIP D 特殊的高电阻非传导性可应用于减震制约层、冲压结构及隐形结构的制备^[20]。

经过近 20 年的努力, 发达国家对高性能树脂基体及纤维的研制得到了充分的发展。Akzo Nobel 公司于 2003 年将 M5 技术全部转让给美国公司, 使 M5 从实验室研发阶段进入了小样生产阶段, 但是并没有实现大规模的工业化生产。我国对此领域的研究依旧停留在单体和树脂的制备阶段, 研究报道也仅限于综述和实验性的文章, 没有商业化。综合国内外文献所述, 现今 M5 不能大规模商业化生产的原因有现有设备和技术不能有效地去除喷丝孔处的气泡, 最终使生产出的纤维性能比预计的要低; 此外, 较低的单体纯度、复杂的聚合提纯工艺、特殊的聚合设备和纺丝设备等造成产品的成本过高。因此, M5 要实现大规模商业化生产还需要进行大量 PIPD 聚合物及单体的基础研究工作。

参考文献

- [1] Wolfe J F, et al. *Macromolecules*, 1981, 14(4): 909.
- [2] 任鹏刚, 等. *化工新型材料*, 2003, 31(8): 22-24.
- [3] 章伟, 等. *毛纺科技*, 2005(3): 24-26.
- [4] Hearle J W S. *高性能纤维*[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2004.
- [5] Northolt M G, et al. *Fire and Materials*, 2002, 26(1): 160-172.
- [6] Sikkema D J. Process for dicarboxylating dihydric phenols: US, 6040478[P]. 2000-03-21.
- [7] 孙硕, 等. *化学与粘合*, 2007, 29(6): 413-415.
- [8] Hearle J W S. *Synthesis of DHTA: NL*, 1001628[P]. 1995-11-10.
- [9] 张涛, 等. *材料导报*, 2007, 21(9): 36-39.
- [10] 何海兰, 等. *浙江工业大学学报*, 1995, 23(4): 3360-3369.
- [11] Sikkema D J. *Polymer*, 1998, 39(24): 5981-5986.
- [12] 黄玉东, 等. 一种制备 2, 3, 5, 6-四氨基吡啶盐酸盐的方法: 中国, 101289419[P]. 2008-10-22.
- [13] Sikkema D J, et al. Rigid rod polymer based on pyridobisimidazole: US, 5674969[P]. 1997-10-07.
- [14] 李露, 等. *合成纤维*, 2007, 36(8): 81-83.
- [15] 张清华, 等. *高科技纤维与应用*, 2004, 29(6): 35-38.
- [16] 黄玉东, 等. 2, 3, 5, 6-四氨基吡啶-2, 5-二羧基对苯二甲酸盐的制备方法: 中国, CN101417973[P]. 2009-04-29.
- [17] Klop E A, et al. *Polymer*, 1998, 39(24): 5987.
- [18] Lammers M, et al. *Polymer*, 1998, 39(24): 5999-6005.

[19] 李霞,等.高科技纤维与应用,2007,32(2):35-39.

[20] 李岩,等.上海纺织科技,2002,30(3):13-14.

RESEARCH PROGRESS OF PIPD RESIN

Guo Guojian, Ji Kejian, Wu Lijun, Liu Hongchao, Zhao Xiaogang, You Yusheng

(Shandong Non-Metallic Materials Institute, Jinan 250031, China)

ABSTRACT The research progress in the synthesis of high-performance resin PIPD and its monocases is summarized. The study on the structure and properties of PIPD by Fourier transform infrared(FTIR), nuclear magnetic resonance(NMR), thermal gravimetric analysis(TGA) method are described. The potential application and the future of development are further suggested.

KEYWORDS PIPD, resin, structure and performance, application, development

塑料机械产业发展前景可观

塑料机械产业与战略性新兴产业紧密相联。我国塑料机械产业不仅在产品产量上实现了连续 9 年的世界第一,而且塑料机械产业在科技水平和产业层次等方面有了大幅提升。

随着科学技术的进步,塑料机械产业规模以上企业在广泛采用先进制造技术和先进适用设备的同时,塑料机械产业还普遍推行现代化管理方法和先进制造生产模式,从而使传统产业发生了重大变革,取得了很好的经济效益。

(中聚网)

台塑装置故障影响亚洲石化市场

中国台湾台塑石化公司(FPC)位于麦寮的 70 万 t/a 石脑油裂解装置上周发生故障,业内人士称,这可能影响亚洲一些下游石化产品市场。台塑目前正在考虑推迟对其位于同一地点的 103 万 t/a 2 号裂解装置的检修,另外其 10.9 万 t/a 丁二烯装置也被关闭。

故障一旦发生,上游石脑油市场很快就做出了反应,价格下降 1 ~3 美元/t。因为目前石脑油供应充足,裂解装置停工将使需求减少。因为丁二烯装置停工,该公司取消了 7 月和 8 月丁二烯供货,每月市场供应量减少 9000t。自 6 月初以来,亚洲地区丁二烯价格已下跌了近 200 美元/t,此次事故将对亚洲丁二烯价格提供支撑。日本一家贸易商表示,还在等待市场做出反应,如果故障非常严重,将推动丁二烯价格走高。预计乙烯和丙烯市场同样也将受益。

下游方面,台塑公司在麦寮的芳烃、苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯继续维持正常生产,因为这些工厂有足够的原材料库存。

(中国化工报)

发达国家药用塑料瓶发展新趋势

发达国家的医药和医疗器械产业均非常重视外包装的开发。下列新型包装材料、新型药用塑料瓶的研发和投产,有望彻底改变传统药械包装的旧貌,使药械产品的包装跃上一个新的台阶。

- (1) 防儿童开启式拉盖塑料瓶
- (2) 防潮、防渗氧新材料
- (3) 多层挤塑药瓶
- (4) 智能化声控流量药瓶
- (5) 防伪药瓶

此外,美国全国自动识别与机动性协会不久前宣布,该协会已发明了一种新型点形码,其可代替现在广泛使用的条形码。这套点形码是由若干黑点在白色背景上组成有规律的图案。点形码最多可提供 400 个字母的信息,故理论上能大大超过现有条形码所含的产品信息。美国医疗器械制造商协会拟将点形码试用于医疗器械产品的外包装上。(王)

复合功能新材料在青藏高原问世

由青海大学、清华大学等联合完成的青藏高原严酷环境下复合功能材料研究项目日前通过青海省科技厅组织的成果评定。项目组针对建筑工程材料的应用方向,研制出碳纤维和玄武岩纤维混杂的复合板材和筋材,可用于土木工程加固补强和修复,也可用于屋面板和桥面板等结构材料。

青藏高原严酷环境下的复合功能材料——玄武岩是一种无机纤维材料,具有耐高温、耐烧蚀、耐酸碱性能,且耐化学性能和热稳定性优异,在建筑工程材料应用中可替代价格昂贵的碳纤维复合材料。

(化工报)

“绿色”阻燃剂呼声高涨

越来越多人偏爱“绿色”阻燃剂,但这中间也出现了两种声音:一种认为无卤阻燃剂是环保安全的;另一种认为溴系阻燃剂有利于保护环境。

作为目前最大的阻燃剂品种——溴系阻燃剂,使用很少的量就可以达到最佳的阻燃效果,在火灾易发的电子电气产品中应用不可或缺。

国际上主要的溴系阻燃剂生产商都在积极配合有关组织进行人体健康和环境安全方面的风险评估,而且国内外阻燃剂行业多年来一直致力于开发安全使用溴系阻燃剂的技术及更加安全的新品种。

在目前的技术条件下,完全禁用溴系阻燃剂在某些领域是不现实的,另外,不是所有溴系阻燃剂都会对人体健康和环境产生不良影响。

(中聚网)

饮品塑料瓶已纳入国家食品监管范畴

盛装饮品的塑料瓶已纳入国家食品监管范畴,按照食品管理办法进行监管。喜欢用塑料瓶装食用油、蜂蜜、泡药酒的消费者,一定要改掉这个习惯。因为这些食品本身具有一定的腐蚀性,长期使用塑料饮料瓶盛装,会释放塑料材质中的有害物质,对人体健康不利。而且塑料瓶大多不耐热,装高温液体或加热则易变形,不适合循环使用。

(中聚网)