

苯并唑类聚合物近期的研究概况(上)

王山峰, 吴平平*, 韩哲文

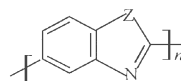
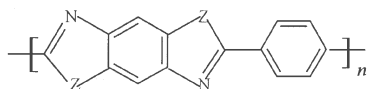
(上海华东理工大学高分子科学与工程系, 上海 200237)

摘要:较全面地综述了最近几年国内外关于苯并唑类聚合物的化学改性、结构物性和分子模拟的工作, 及其在分子复合材料中的近期应用情况, 其中上篇主要讲述苯并唑类聚合物的基本性质和近期在化学改性上的研究。

关键词:苯并唑类聚合物; π 共轭高分子; 化学改性

前言

理论和实践均表明, 棒状芳杂环聚合物在液晶相溶液状态下纺丝得到的纤维, 不但力学性能较芳香聚酰胺类有所提高, 其热稳定性也更接近有机聚合物晶体的理论极限值。SRI 的 Wolfe 等人在长期探索的基础上, 在 1981 年推出了主链上有 2,6-苯并双杂环的对位芳香聚合物, 使得此项研究获得极大的进展和成功^[1,2], 引起了广泛的重视, 被认为是新一代高强度、高模量、耐高温高分子材料的先驱和代表, 这也是高分子分子设计上的一次巨大成功^[3]。经过多年的开发和研究, 形成了一个通称为 PBZ 的聚合物系列, 其化学结构如下图所示(图 1):



Z=S (*trans*) 聚亚苯基苯并二噻唑 PBZT
Z=O (*cis*) 聚亚苯基苯并二𫫇唑 PBO
Z=NH 聚亚苯基苯并二咪唑 PBI

Z=S 聚(2,6-苯并噻唑) ABPBT
Z=O 聚(2,6-苯并𫫇唑) ABPBO
Z=NH 聚(2,6-苯并咪唑) ABPBI

图 1 PBZ 和 ABPBZ 的分子结构

对于 PBZT 与 PBO, 其链接角(即刚性主链单元上的环外键之间的夹角)均为 180° , 且分子结构中无弱键, 所以为刚性棒状高分子。而对于 ABPBT 和 ABPBO, 其链接角分别为 162° 和 150° , 重复单元的旋转限制少, 它们的主链可以采取伸直链构象(反式)或卷曲链构象(顺式)(图 2)。在稀溶液中, 如果统计上不倾向于某一构象时, 顺、反构象是随机分布的; 在高浓度时, 则在能量上易于形成液晶相, 而且反式构象被认为是产生这种相变化的根本原因^[4]。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(29384006, 29774007);

作者简介:王山峰(1977—), 1997 年~2000 年华东理工大学高分子系硕士。主要从事苯并唑类聚合物的合成和凝聚态物理方面的研究, 迄今在 European Polymer Journal, Journal of Material Science 和 Polymer 等杂志上发表论文数篇;

* 通讯联系人。

Fratini 等人对 PBO、PBZT^[5]、ABPBT 和 ABPBO^[6] 通过X 射线衍射进行了结构上的研究(表 1), 表明 ABPBT、ABPBO 晶胞为层状结构, 分子链相对于这一平面分别倾斜 4.0°和 5.3°, 属准正交晶系, 而 PBO 和 PBZT 晶胞属单斜晶系。

由于分子链上的杂原子可被质子化, 大大降低分子间的相互吸引力, 从而减少分子间的相互作用能, 达到溶解的目的。初期的研究发现 PBZ 家族聚合物和 ABPBZ 类聚合物仅能溶解于甲基磺酸(MSA)、多聚磷酸(PPA)、氯磺酸(CSA)、三氟醋酸(TFA)、浓硫酸等强质子酸中, 并在一定浓度范围内呈液晶相。ABPBO、ABPBT 在 MSA 中形成液晶相的浓度范围分别为 14.5%~18%和 13%~21%, 比 PBO、PBZT 呈液晶相的浓度范围要高得多(分别为 5%~14%和 5%~18%)。PBO、PBZT、ABPBO、ABPBT 在 MSA 的稀溶液中 25℃时, MHS 方程分别为 $[\eta]=2.70\times 10^{-7} M_w^{1.8}$, $[\eta]=1.65\times 10^{-7} M_w^{1.8}$, $[\eta]=1.09\times 10^{-4} M_w^{1.02}$ 和 $[\eta]=1.26\times 10^{-4} M_w^{1.00}$ ^[7]。由此可知, 在 θ 溶剂中刚性棒状聚合物(如 PBZT)的 MHS 方程指数 α 值为 1.8, 而无规线团聚合物(如 PE)的 α 值为 0.5, 这表明 ABPBO、ABPBT 的链柔性介于二者之间, 属于半刚性结构^[4]。

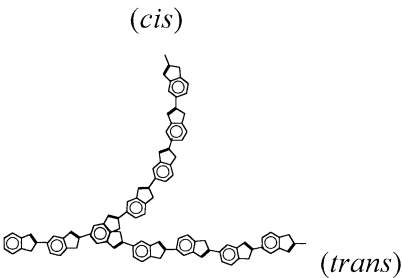


图 2 ABPBO 正反两种构象示意图

表 1 苯并唑类聚合物的晶体结构数据

	ABPBO	ABPBT	PBO	PBZT
a(?)	6.061(17)	6.044(6)	11.20(1)	11.79(2)
b(?)	3.384(13)	3.417(7)	3.540(2)	3.539(5)
c(?)	11.575(6)	12.194(18)	12.050(3)	12.514(9)
每个晶胞中分子数,Z	1	1	2	2
晶胞结构单元	[C ₁₄ H ₆ N ₂ O ₂] _n	[C ₁₄ H ₆ N ₂ S ₂] _n	[C ₁₄ H ₆ N ₂ O ₂] _n	[C ₁₄ H ₆ N ₂ S ₂] _n
理论密度,g·cm ⁻³	1.638	1.756	1.66	1.71
实测密度,g·cm ⁻³	1.4	1.5	1.50	1.57

参照 Yamakawa 和 Fujii^[8] 提出的蠕虫状模型对 ABPBO 和 ABPBT 的分子参数进行的研究^[4] 结果见图 3 及表 2:

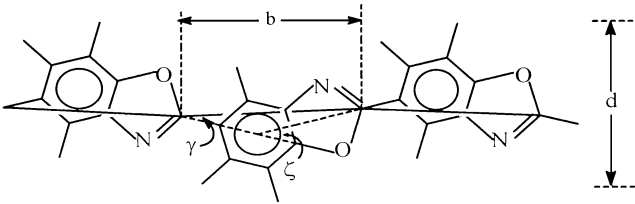


图 3 ABPBO 和 ABPBT 分子链示意图

表 2 ABPBO 和 ABPBT 分子参数

参数	ABPBO	ABPBT
ζ	30°	18°
γ	17.0°	16.2°
b	5.90 μ	6.08 μ
p	50 μ	130 μ
d	7.5 μ	5.5 μ

b—实际链长;p—持续长度;d—分子直径

PBZ 聚合物可在 PPA 中通过缩聚合成^[9], 单丝由于干喷湿纺技术得到, 经过浸洗去除残余溶剂后, 纤维在室温下干燥, 即得生丝, 在氮气下在管式炉中热处理得到产物。表 3^[10] 列出 PBZT、PBO 和 ABPBO 热处理后的纤维的机械性能, 并列出 PPTA(Kevlar49 和 Kevlar149)的性能进行比较。

TGA 结果^[11]显示 ABPBO 有突出的热稳定性和环境稳定性,在氮气中起始分解温度为 650℃,在空气中起始分解温度为 580℃,而刚性棒状分子结构的 PBO,在氮气中起始分解温度为 670℃,在空气中起始分解温度为 590℃,PBO 和 ABPBO 均属热稳定性、环境稳定性好,耐高温的液晶高分子材料。

作者自 1980 年代中期即开始了苯并唑类聚合物的研究^[11~17],下面将从化学改性、结构与物性及其在分子复合材料中的应用等方面介绍近期国内外对 PBZ 系列高分子的研究情况。

2 苯并唑类聚合物化学改性的研究

2.1 为改善纤维压缩性能的研究

虽然 PBZ 系列的纤维或膜材料由于其高取向度而具有突出的拉伸强度及模量,但是与碳纤维相比,其横向拉伸性能和压缩强度欠佳,其轴向压缩强度为 200~400MPa^[18,19],远低于其拉伸强度(表 3),这对高性能材料在实际应用是一个严重的障碍。Dotrong^[20]在这方面进行了许多努力,制备了多维刚性棒状高分子,将 PBO 刚性链接入设计好的刚性中心上,如苯、四苯基甲烷、金刚烷和螺环芴等。在前期的工作基础上,他们又提出了利用 4-[5-氨基-6-羟基苯并噻唑基]苯甲酸(ABA)和 1,3,5,7-四(4-羧苯基)金刚烷(TCPA)在 PPA 中缩聚制备三维刚性棒状高分子的方案(图 4)。

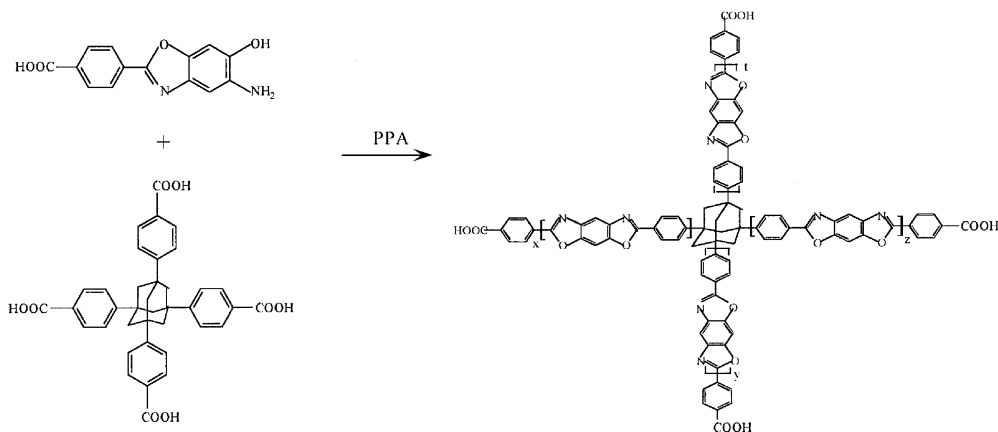


图 4 三维苯并噻唑聚合物的合成方法

Lee 等人^[21]认为微纤的不稳定性是此类刚性棒状高分子纤维压缩强度偏低的主要原因之一,Dang 也认为微纤结构导致横向相互作用,从而在压应力作用下易于被压弯^[22]。若能提高微纤间相互作用,则可以使得纤维压缩性能得以改善。Lee 对 PBZT 纤维表面进行铝涂层处理来提高纤维压缩性能^[23],发现涂层厚度与纤维直径有一个合适的比率时作用比较明显。Mehta 和 Kumar 等人^[24]利用红外光谱(FTIR),¹³C 固态核磁共振(NMR),膨胀行为以及扫描电子显微镜(SEM)对 PBZT 主链上引入的侧甲基在热处理后形成的交联进行了研究,这种交联对于改善 PBZT 纤维的压缩强度颇有益处。用¹³C 固态 NMR 技术测得在空气中 450℃ 下热处理后的纤维中只残存有原来甲基的 2%。

表 3 一些高分子纤维的力学性能

	强度/GPa	模量/GPa	伸长率/%
PPTA (Kevlar49)	3.3	132	2.5
(Kevlar149)	2.7	179	1.5
PBZT	3.1	320	1.1
PBO	3.6	370	1.9
ABPBO	3.1	140	2.9

在 550℃ 下处理 10min 后的纤维在氯磺酸中几乎无任何膨胀行为,且呈脆性。设想中的交联反应如下图所示(图 5~图 6):

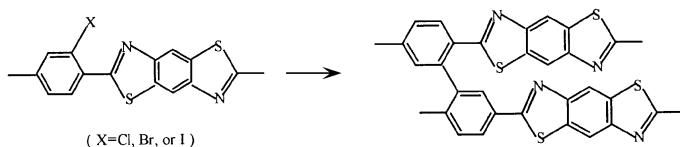


图 5 卤代 PBZT 的交联反应示意图

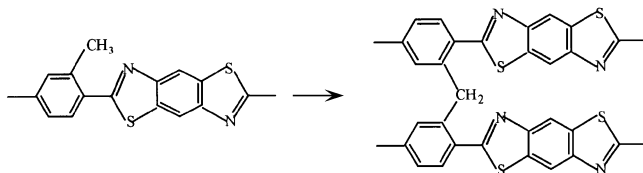


图 6 甲基取代 PBZT 在 N₂ 氛下热处理交联反应示意图

这种交联反应导致无微纤结构,从而使得带侧基 PBZT 纤维在应力下热处理后,其横向压缩强度比一般 PBZT 纤维要高出 50%~100%^[25,26]。随后他们合成并表征了主链上带有邻四甲基取代二苯基组分的 PBZT^[27],发现其热稳定性比 PBZT 还要好。但这种主链加进的化学成份被认为太短,以致于不能承担起相邻微纤间长范围交联所需^[28~30]。

Wang 等人在详细研究了 PBZT 在浓 H₂SO₄ 中溶液相转变^[28,29]的过程后,认为由于相转变导致形成一种强有力的 PBZT/H₂SO₄ 三维物理网络结构的晶体溶合物,通过这种物理交联网络期以改善轴向压缩强度,但实际改善并不明显,可能是由于在整个制备过程中还远没有达到优化^[30]。

除此之外,还可以通过对 PBD 的纺丝液中加入无机晶须,如 SiC^[31] (平均粒径 0.6μm,长 20μm) 来提高 PBZT 纤维的压缩性能。PBZ 纤维可转化为碳纤维,以弥补其因压缩性能差而导致的应用上的缺陷。Newell 等人^[32]对 PBO 纤维的碳化和石墨化进行了动力学研究,碳化 PBO 纤维比由其它聚合物制得的碳纤维具有较长的序列,这也部分解释了这种纤维表现出的优异的点阵依赖特性。由 Arrhenius 分析得到石墨化的活化能约为 500kJ/mol。

2.2 为改善聚合物加工性的研究

前已述及 PBZ 系列聚合物仅能溶于一些强质子酸中,质子化形成的聚电解质,降低了分子间相互吸引和链刚性,但由于这些质子酸不易挥发,导致聚合物易成纤,难成膜,为此类高分子材料的加工和应用造成了障碍。Jenekhe 等人首先报道了用含三氯化铝的硝基甲烷溶液与此类高分子形成配合物进行溶解的方法^[33,34],利用聚合物在这种混合液中浓度的大小,可制得单独的薄膜(1%~3%(wt))和涂在石英板或其它基材上的涂层(<0.5%(wt))。随后他们又用三氯化硼(BCl₃)或三氯化镓(GaCl₃)与硝基甲烷做了类似的研究^[35],并用计算机模型对 PBZT 刚性链在此溶液中采取的单链和集聚体的结构进行了模拟^[36],发现其形成非常紧密堆砌的结构并伴有 3.3~3.5Å 的链间垂直距离,与实验结果吻合。Kumar, Connolly 等人^[37,38]对 PBZT、PBO 在含有氯化铝(AlCl₃)的硝基甲烷(NM)溶液中所采取的结构式进行了研究。^[27]Al NMR 表明在溶液中占主导地位的离子为 AlCl₄⁻,而且有一种含有铝的阳离子倾向于与聚合物重复单元中的氮原子结合形成带有中性氯化铝的高分子

配合物。他们详细研究了 $\text{AlCl}_3/\text{NM}/$ 二甲基甲酰胺(D)体系,它为 $\text{AlCl}_3/\text{NM}/\text{PBZ}$ 体系提供了一个极好的模型,下式列出了有关的平衡(图 7)。

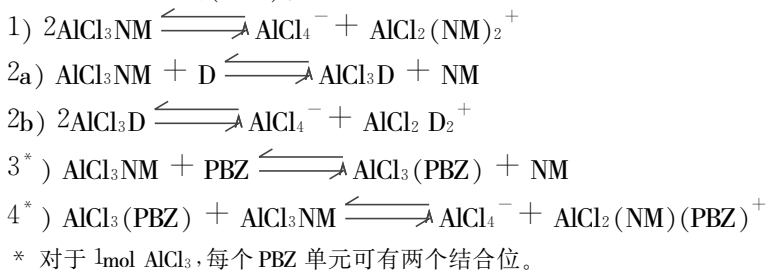


图 7 AlCl_3 与 PBZ 之间的酸碱平衡

为了使 PBZ 类化合物能够在普通的有机溶剂中溶解并具有热塑性,在聚合物主链上连入氟化基团可达到这一目的^[39],另外,一种可溶性聚(芳醚苯并噻唑)也已制得,其特性在两均聚物之间^[40]。Joseph 等人^[41]采用含氟单体通过二步聚合技术来合成可加工的聚苯并噻唑,这种可溶性聚苯并噻唑 T_g 在 280°C 到 370°C 之间。但这种材料引发的问题就是损害了以往所具有的耐溶剂性,所以他们又合成了分子量可控的苯基乙炔基封端的聚苯并噻唑,它们可从一般溶剂中加工出来,然后发生交联形成耐溶剂、透明、难溶材料^[42]。下图即为用二步聚合法制备苯基乙炔基封端的氟化聚苯并噻唑的过程(图 8)。

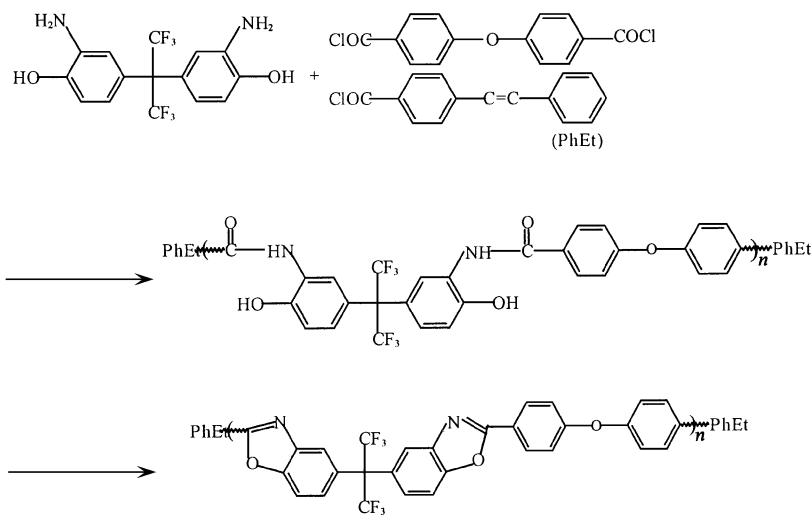


图 8 两步法聚合苯基乙炔封端的氟化聚苯并噻唑

接着他们又发现将 2,2-二(3-氨基-4-羟基苯基)-2-苯基-1,1,1-三氟乙烷(3FAP)代替上述 6FAP,利用相仿的反应过程得到的材料具有更强的刚性^[43]。

对于含硫 PBZ 也有所报道。Kim 等人^[44]利用含硫芳香二羧酸与 PBZT 的单体 2,5-二氨基-1,4-二硫酚盐酸盐(DABDT)在新制的 PPA 中缩聚合成一种磺化 PBZT,并由此制得芳香族聚电解质,反应过程如图 9。

Johnson 等人^[45]则利用 4,4'-硫代二(3-氯苯甲酸)或者噻蒎-2,7-(或-2,8-)二酰氯与双邻氨基酚

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

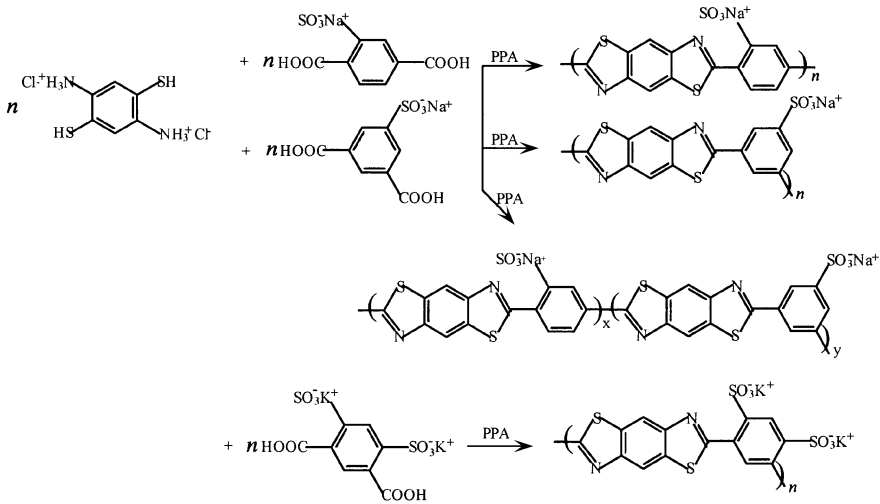


图 9 磺化 PBZT 的合成方法

在 PPA 中 90~200℃ 之间发生缩聚反应生成含硫醚或含噻蒎的 PBO。从聚合液或间甲酚中得到的透明 PBO 的薄膜具有良好的柔顺性和韧性,同样只能溶解在强质子酸和 AlCl₃/NM 体系中。图 10 为其反应过程。

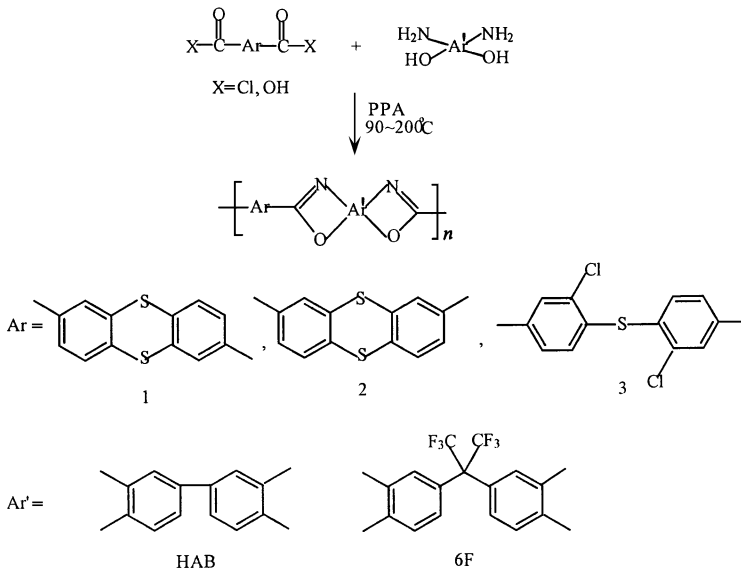


图 10 含硫醚或噻蒎的 PBO

2.3 其它合成方面的研究

Hattori 等人提供了一种两步反应制得 PBZT 的新方法^[46,47]。Tan 等人用 2,5-二羟基-对苯二甲酸代替原来 PBZT 聚合所需的对苯二甲酸来和另一单体缩聚反应,制得一种由强分子内氢键构成的准梯形刚性平面状高分子(图 11.a)^[48]。Tan 等人^[49]以及 Yu 等人^[50]最近分别独立合成了含有联

- [30] Wang C S, Click W E, Lee J W. Polym Prep, 1998, 39(1): 435~436.
- [31] Hamer M A, Philips B R. US 5512368 A, 30 Apr, 1996.
- [32] Newell J A, Edie D D, Fuller EL(Jr). J Appl Polym Sci, 1996, 60: 825~832.
- [33] Jenekhe S A, Johnson P O, Agrawal A K. Macromolecules, 1989, 22: 3216.
- [34] Jenekhe S A, Johnson P O. Macromolecules, 1990, 23: 4419~4429.
- [35] Roberts M F, Jenekhe S A. Chem Mater, 1993, 5(12): 1744~1754.
- [36] Roberts M F, Jenekhe S A, Cameron A, et al. Chem Mater, 1994, 6(5): 658~670.
- [37] Venkatasubramanian N, Polk M B, Kumar S, et al. J Polym Sci; Part B: Polym Phys, 1993, 31: 1965~1973.
- [38] Connolly J W, Dudis D S, Kumar S, et al. Chem Mater, 1996, 8(1): 54~59.
- [39] Reinhardt B A. Polymer Comm, 1990, 31(12): 453~454.
- [40] Hilborn J G, Labadie J W, Hedrick J L. Macromolecules, 1990, 23: 2854~2861.
- [41] Joseph W D, Mercier R, Prasad R, et al. Polymer, 1993, 34: 866~869.
- [42] Joseph W D, Abed J C, Yoon T H, et al. Polym Prep, 1994, 35(1): 551~552.
- [43] Joseph W D, Abed J C, Mercier R, et al. Polymer, 1994, 35(23): 3046~3050.
- [44] Kim S, Cameron D A, Lee Y, et al. J Polymer Sci; Part A: Polym Chem, 1996, 34: 481~492.
- [45] Johnson R A, Mathias L J. J Polym Sci; Part A: Polym Chem, 1995, 33: 1901~1906.
- [46] Hattori T, Kagawa K, Kakimoto M, et al. Macromolecules, 1993, 26(16): 4089~4093.
- [47] Hattori T, Kagawa K, Kakimoto M, et al. Polym J, 1994, 26(8): 930~938.
- [48] Tan L-S, Arnold F E, Dang T D, et al. Polymer, 1994, 35(4): 3091~3101.
- [49] Tan L-S, Burkett J L, Simko S R, et al. Macromol Rapid Commun, 1999, 20(1): 16~20.
- [50] Yu S C, Gong X, Chan W K. Macromolecules, 1998, 31: 5639~5646.

Recent Studies on Poly(benzazole) Family (1)

WANG Shan-feng, WU Ping-ping, HAN Zhe-wen

(Department of Polymer Science and Engineering, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Polybenzazoles (PBZs) stand for a series of aromatic stiff chain liquid crystalline polymers, which have outstanding properties characterized as high-strength, high-modulus, high thermal resistance and good environment stability. In this part, the recent studies on such polymers were reviewed mainly on their general structures, properties and chemical modification.

Key words: Poly(benzazole); π -Conjugated polymer; Chemical modification