

POLIMERY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY CHEMII, TECHNOLOGII I PRZETWÓRSTWU POLIMERÓW

EUGENIUSZ HAŁASA

Politechnika Rzeszowska

Wydział Chemiczny

Al. Powstańców Warszawy 6, 35-329 Rzeszów

Synteza i właściwości polifenylenów

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYPHENYLENES

Summary — A review with 36 refs. covering the synthesis routes to polyphenylenes, *e.g.*, the Friedel—Crafts reactions, oxidative cationic polymerization of benzene in the presence of $\text{AlCl}_3/\text{CuCl}_2$, anionic polymerization in the presence of BuLi, the Yamamoto reaction, Diels-Alder reactions, *etc.* The products show broad *MWD*, various isomeric forms, colors, *etc.* Physicochemical properties (crystallinity, solubility, thermal resistance, electric conductivity) are described in relation to chemical structure. Service properties of construction materials (pump and mixer parts, anticorrosive and ablative coatings) produced from poly(*p*-phenylene)s (I) are also characterized. As the chain length is increased, the solubility and the melting temperature of linear I decreases and increases, resp. Conventional processing procedures are inapplicable to I. Powdered I compacted at 520 MPa at room temperature and sintered in nitrogen at 500°C and 140 MPa for 1 h, yielded a product resistant to high-*T* hydrolysis and chemical agents. Polycondensation (300°C) of terphenyl with *m*-benzene disulfone chloride afforded soluble oligo(phenylene)s; these dissolved in organic solvents serve as adhesives in the production of laminates. Extremely pure I is applied as a (semi)conductor.

Key words: polyphenylenes, synthesis routes, processing, property data, applications.

Polifenyleny zalicza się do grupy polimerów nowszej generacji. Ich właściwości i otrzymywanie zostały szczegółowo omówione w literaturze [1]. Można je stosować jako półprzewodniki, fotoprzewodniki, dodatki do smarów, izolatory, pigmenty, materiały ablacyjne, spoiwa do laminatów; uważa się je też za prekursora włókien grafitowych.

Istnieje wiele metod syntezy polifenylenów, które prowadzą do polimerów różniących się ciężarami cząsteczkowymi, zawartością izomerów, barwą i rozpuszczalnością. Jednak wspólną cechą tych wszystkich

produktów stanowi duża odporność termiczna, wynosząca ok. 400°C (TGA).

Początkowo sądzono, że czarnej barwy i nierozpuszczalności polifenylenów nie da się zmienić ze względu na bardzo sztywną strukturę łańcucha złożonego z samych pierścieni benzenowych. Późniejsze badania dowiodły, że polifenyleny zawierające w łańcuchu boczne podstawniki fenyłowe lub alkilowe są rozpuszczalne i charakteryzują się barwą od jasnej do żółtej [1, 2]. Podstawniki te nie naruszają modelowego charakteru łańcucha typu pręta.

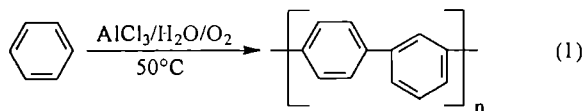
Jednak nadal największe zainteresowanie budzą z reguły nietopliwe i nierozpuszczalne, niepodstawione polifenylene liniowe, lecz ich rozpuszczalność ze wzrostem długości łańcucha szybko maleje, a temperatura topnienia szybko rośnie. Dlatego też nie można ich przetwarzać tradycyjnymi metodami ani nawet wyznaczać w sposób zadowalający ciężaru cząsteczkowego.

Na skalę przemysłową polifenylene otrzymuje się w wyniku kationowej polimeryzacji benzenu, anionowej polimeryzacji 1,3-cykloheksadienu lub polikondensacji terfenylu z *m*-disulfochlorkiem fenylenu.

METODY SYNTEZY POLIFENYLENÓW

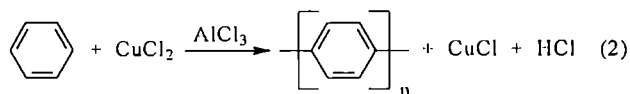
Najstarszą metodą otrzymywania polifenylene jest polikondensacja dihalobenzenów z sodem metalicznym wg reakcji Wurtza—Fittiga [1, 3]. W przypadku izomeru *meta* uzyskuje się na tej drodze polimer o mniejszym ciężarze cząsteczkowym ($M < 2000$) niż na podstawie izomeru *para*. Sposób ten jest jednak uciążliwy technologicznie.

Syntezy oparte na reakcji benzenu w obecności katalizatorów Friedla—Craftsa, tlenu i wody nie dały również spodziewanych wyników [4, 5]:



W reakcji tej, prowadzonej w temp. 50°C i w ciągu długiego czasu (7 dób), uzyskuje się polimer o małym *M*, z małą wydajnością i z merami stanowiącymi izomery *meta*, *para* [równanie (1)]. Ponadto w cząsteczkę wbudowane są jednostki dihydrochinonowe i chinonowe.

Inną metodą syntezy polifenylene jest utleniające, kationowe sprzężanie benzenu w obecności układu katalizacyjnego $\text{AlCl}_3/\text{CuCl}_2$:

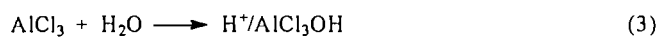


Bliższe badania wykazały, że reakcja ta może stanowić podstawę procesu przemysłowego ze względu na tworzenie się z dużą wydajnością polimeru liniowego. Była ona szczegółowo badana przez Kovacica [6—9]. W literaturze dyskutuje się czy reakcja ta przebiega wg mechanizmu kationowego, czy też rodnikowego. Przyjęto, że najbardziej prawdopodobny jest kationowy mechanizm tej reakcji [9]. Rola CuCl_2 polega tu na dezaktywowaniu wolnych rodników i utlenianiu.

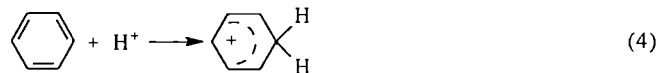
Ujemną stroną tego procesu jest wbudowywanie się w stosunkowo dużych ilościach (1,6—2,5%) atomów chloru do cząsteczki polimeru [9].

W układzie: $\text{C}_6\text{H}_6/\text{AlCl}_3/\text{CuCl}_2/\text{H}_2\text{O}$ przebiegają następujące elementarne etapy reakcji:

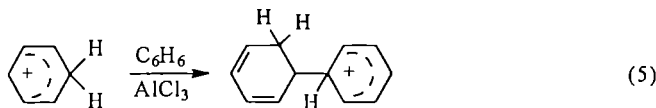
powstawanie kompleksu sigma



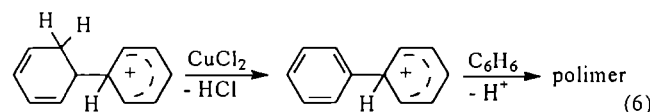
inicjacja (protonowanie)



propagacja (podstawienie)



utlenianie (i podstawienie)

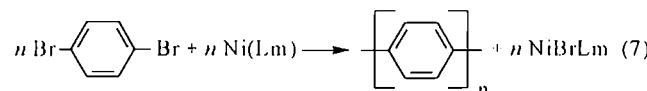


Polimeryzację prowadzi się w temp. 40—42°C, a jej przebieg kontroluje się oznaczając wydzielający się chlorowodór. Otrzymuje się polimer o barwie od jasnobrązowej do brązowo-czarnej, wykazujący charakterystyczne cechy polifenylene [9].

Wydajność polimeru zależy od stosunku molowego $\text{AlCl}_3:\text{CuCl}_2$. W warunkach tego stosunku wynoszącego 2:1 uzyskuje się produkt z wydajnością ilościową; nieznaczny nadmiar AlCl_3 powoduje spadek wydajność do 70% [6]. Ciężar cząsteczkowy polimeru zależy od temperatury reakcji i stosunku monomer:katalizator.

Wadą tej metody jest powstawanie związków wielopierścieniowych, związków rozgałęzionych, wbudowywanie się do cząsteczki polimeru atomów chloru oraz obecność w produkcie trudnych do odmycia resztek metali, natomiast jej zaletę stanowi dostępność i niski koszt surowców, a także łagodne warunki prowadzenia procesu.

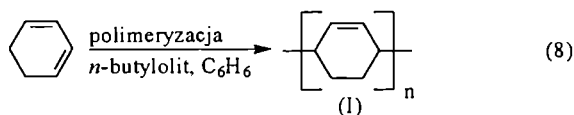
Wydaje się, że trudności w uzyskaniu wielkocząsteczkowych polifenylene pokonano prowadząc polikondensację 4,4'-dibromobenzenu wg reakcji Yamamoto, katalizowanej kompleksami niklu $\text{Ni}(0)$ [10—12]:



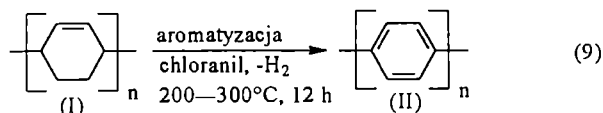
gdzie: L.m — obojętny ligand np. 1,5 — cyklopentadienylowy i 2,2' — bipyridynowy.

Jednak nie można tego ostatecznie stwierdzić ze względu na nierozpuszczalność poli(*p*-fenylene), co zamyka drogę do pomiaru jego ciężaru cząsteczkowego.

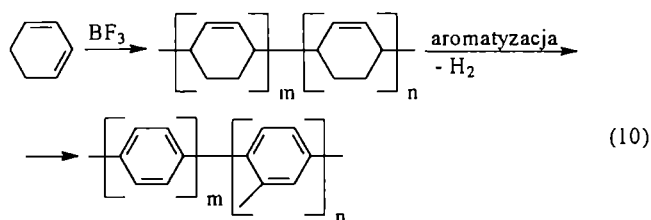
Najbardziej obiecującą metodą jest dwustopniowy proces syntezy poli(*p*-fenylene) z 1,3-cykloheksadienu. Na pierwszym etapie prowadzi się polimeryzację 1,3-cykloheksadienu w obecności katalizatora anionowego — butylolitu, otrzymując z wydajnością 93% policykloheksadien (I) w postaci białego proszku o ciężarze cząsteczkowym 17 000 [13]:



Na drugim etapie w wyniku długotrwałego ogrzewania w wysokiej temperaturze następuje konwersja związku (I) do poli(*p*-fenyleny). W efekcie otrzymuje się polimer (II) o barwie czarnej:

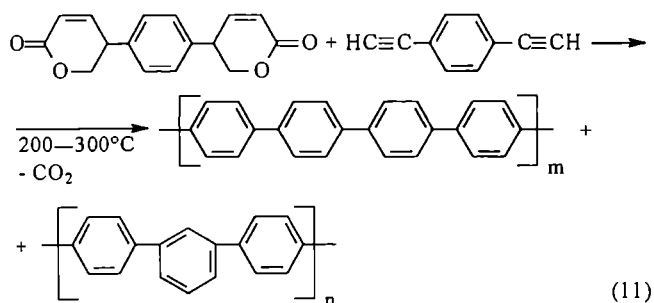


Wadą tej metody jest duża strata produktu (I) podczas aromatyzacji w połączeniu z niepełną jego aromatyzacją. Jej wariantem jest kationowa polimeryzacja 1,3-cykloheksadienu w obecności BF_3 [14]:



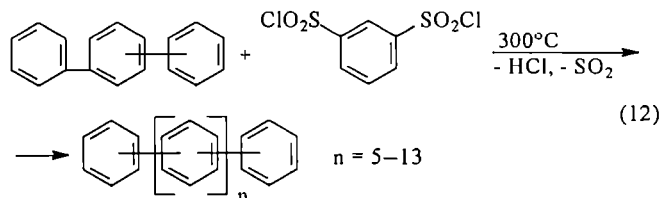
W tym przypadku tworzą się izomery 1,4- i 1,2-poli-cykloheksadienu, które podczas aromatyzacji przekształcają się w polifenylene o odpowiedniej konfiguracji.

Do uzyskania polimeru dobrej jakości prowadzą oparte na reakcji Dielsa—Aldera syntezy z udziałem *p*-fenylenobistetrapironu z *p*-dietynylobenzenem [15—17]. Najpierw otrzymuje się tu produkt przejściowy, który następnie podczas ogrzewania rozkłada się z wydzielaniem CO_2 . Proces prowadzi się w środowisku chlorowanych pochodnych benzenu. W efekcie tworzy się z ilościową wydajnością krystaliczny polifenylene o żółtej barwie, składający się w 90% z polimeru o konfiguracji *para* i w 10% — o konfiguracji *meta*, *para* [18]:



Sposób ten ze względu na trudno dostępne, drogie i łatwo rozkładające się surowce ma znaczenie tylko teoretyczne.

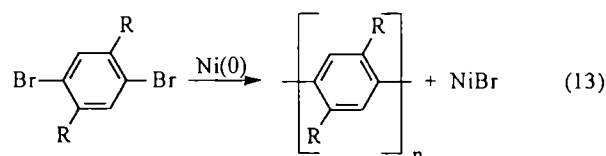
Na drodze polikondensacji terfenyłu z *m*-disulfochlorkiem fenylene w temp. 300—310°C otrzymuje się oligofenylene [18, 20]:



Dodatek CuCl_2 przyspiesza tę reakcję, której przebieg kontroluje się ilością wydzielonego chlorowodoru. Metoda ta służy do otrzymywania małowartościowych oligofenylene.

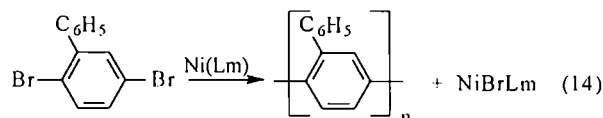
Warto dodać, że proces arylowania za pomocą *m*-disulfochlorku fenylene dotyczy tylko węglowodorów o małej reaktywności. Arylowanie tą metodą alkilobenzenów, fenoli i eterów difenylowych prowadzi nie do polifenylene, lecz do tworzenia się chloropochodnych lub polisulfonów.

Rozpuszczalne polifenylene o dużym ciężarze cząsteczkowym otrzymuje się na drodze polikondensacji dibromopochodnych związków aromatycznych, katalizowanej związkami $\text{Ni}(0)$ lub $\text{Pd}(0)$ wg reakcji Yamamoto [10]:



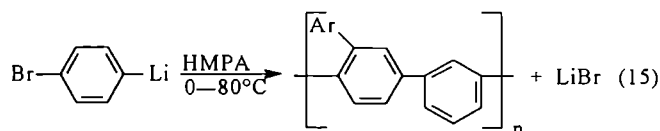
Podstawniki heksylowe ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_{11}$) zapewniają rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych nawet wtedy, gdy stopień polikondensacji (n) wynosi 30. Podstawniki te nie naruszają modelowego charakteru łańcucha typu pręta, ale zawierające je polifenylene są bardziej podatne na termooksydację.

Podstawione, rozpuszczalne polifenylene uzyskano też w reakcji Yamamoto w wyniku polikondensacji 2,5-dibromobenzenofenylene [10, 11]:



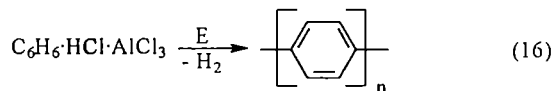
Dzięki obecności dużych bocznych podstawników fenylowych, gęsto rozmieszczonych w łańcuchu, polimer ten jest amorficzny, dobrze rozpuszczalny w rozpuszczalnikach organicznych i jednocześnie termicznie odporny.

Jeszcze jedną interesującą pod względem teoretycznym metodą syntezy polifenylene jest samorzutna homopolikondensacja 1-bromo-4-litobenzenu w aprotowym rozpuszczalniku — heksametylofosforoamidzie (HMPA) [21, 22].



Uzyskany polimer jest tylko częściowo rozpuszczalny, ze względu na konfigurację łańcucha o podstawieniach *meta*, *para* [21].

Inny sposób syntezy polifenyleneń jest oparty na elektrolizie kompleksu benzenu z chlorowodorem i chlorkiem glinu z zastosowaniem elektrody platynowej oraz układu elektrody Cu/CuCl₂ [18]:

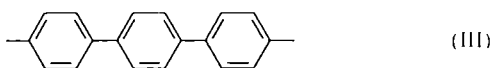


Powstaje w ten sposób z dużą wydajnością polimer o stopniu polimeryzacji 20—24 i o właściwościach zbliżonych do właściwości polimeru otrzymanego metodą Kovacica [równanie (2)].

Żadna z wyżej przedstawionych metod syntezy polifenyleneń nie polepsza w istotny sposób ich właściwości.

FIZYKOCHEMICZNE WŁAŚCIWOŚCI POLIFENYLENÓW

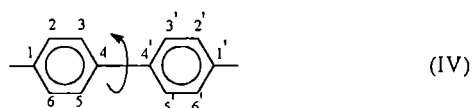
Na podstawie budowy poli(*p*-fenyleneń) (PPP), którą w postaci niewątpliwie wyidealizowanej przedstawia wzór (III):



należałoby się spodziewać szczególnych właściwości PPP (np. ze względu na wspomnianą już sztywność łańcucha oraz sprzężony układ wiązań podwójnych). W rzeczywistości jednak w cząsteczkach PPP występują defekty spowodowane obecnością nieprzereagowanych grup funkcyjnych i pochodzących z syntezy związanych chemicznie pierwiastków nieorganicznych (Cl, Br, Al), jak również zawartością różnych udziałów ilościowych poszczególnych izomerów (*meta*, *orto*, *para*), ugrupowań dienowych z niepełnej aromatyzacji i innych. Te defekty cząsteczki silnie zależą od zastosowanej metody syntezy i wpływają na stopień krystaliczności, rozpuszczalność oraz temperaturę topnienia PPP. Na przykład polifenyleneń otrzymany na drodze utleniającego kationowego sprzęgania benzenu katalizowanego przez układ AlCl₃/CuCl₂ (metoda Kovacica) zawiera: O — 0,8%, Cl — 2,5%, Al — 0,4%, Cu — 0,15% [23]. Zanieczyszczenia te mają duży wpływ na właściwości polimeru, a zwłaszcza na jego termiczne starzenie.

Krystaliczność

Ogólnie biorąc, liniowy niepodstawiony poli(*p*-fenyleneń) powinien cechować się wysokim stopniem krystaliczności. Makrocząsteczki PPP mają płaską konformację koplarną, która łatwo tworzy regularne kryształy. Podstawienie PPP w pozycji 5,5' [wzór (IV)]:



powoduje odchylenie płaszczyzn sąsiednich pierścieni benzenowych. Zakłóca to symetrię cząsteczki i w konsekwencji polimer traci zdolność do krystalizacji [12].

Ze względu na sztywną pałeczkowatą postać łańcucha, PPP krystalizuje odmiennie niż polimery o giętkich łańcuchach. Całkowita długość krystalizującej cząsteczki PPP (długość konturowa) wielokrotnie przekracza wymiary krystalitów (50—100Å) polimerów krystalizujących ze sfałdowaniem łańcucha. Stąd PPP może krystalizować tylko w wyniku agregacji pałeczkowatych cząsteczek w prawie równoległe wiązki, co powoduje uporządkowanie typu nematycznego; nie występują tu prawie amorficzne obszary międzykrystaliczne. Sam kształt cząsteczki narzuca więc sposób krystalizacji.

Również polifenyleneń otrzymany metodą Kovacica ma konformację płaską i jest zdolny do krystalizacji. Jego stopień krystaliczności można zwiększyć prasując proszek w temp. 150°C [24, 25]. Krystalizacji ulega też PPP uzyskany w anionowej polimeryzacji cykloheksadienu oraz PPP otrzymany z bispironów w reakcji Dielsa—Aldera, mimo że łańcuchy tego ostatniego zawierają fragmenty o konfiguracji *para*, *para* i *meta*, *para*.

Temperatura topnienia

Nie obserwuje się temperatury topnienia PPP przed jego rozkładem ani temperatury zeszklenia nawet oligo(*p*-fenyleneń). Nie występują tu więc żadne przemiany fazowe w zakresie temp. od 130°C do 200°C [26]. Nieznany jest również rozpuszczalnik organiczny tych produktów. Powód jest prosty — całkowita sztywność cząsteczki.

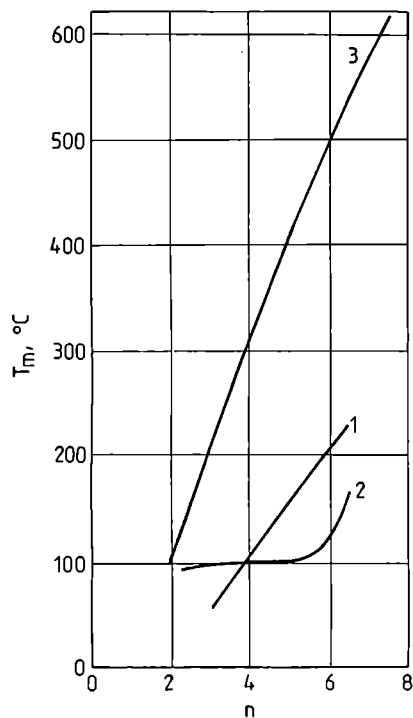
Połączona z rozkładem temperatura topnienia PPP silnie zależy od liczby pierścieni aromatycznych połączonych w łańcuchu w położeniu *para*. Na przykład oligo(*p*-fenyleneń) składające się z ośmiu pierścieni benzenowych topią się z rozkładem w temp. >550°C [12].

Temperatura topnienia oligo(*p*-fenyleneń) zależy od sposobu połączenia pierścieni benzenowych w łańcuchu oraz od ich liczby. Zależności te ilustruje rys. 1. Z przebiegu krzywych widać, że najwyższa temperatura topnienia odpowiada połączeniom w położeniu *para* (krzywa 3), a najniższa — w położeniu *meta* (krzywa 2) [18].

Oligofenyleneń na podstawie terfenyleneń i *m*-disulfochloru fenyleneń, o cząsteczkach w których występują pierścienie połączone statystycznie w położeniach *orto*, *meta*, *para* topią się w temp. 204°C [20].

Rozpuszczalność

Liniowy poli(*p*-fenyleneń) jest nierozpuszczalny w znanych rozpuszczalnikach organicznych. W gorącym stężonym kwasie siarkowym, a także w dymiącym kwasie azotowym ulega stopniowemu rozpuszczaniu z jednoczesnym sulfonowaniem lub nitrowaniem.



Rys. 1. Zależność temperatury topnienia (T_m) oligofenylenów od liczby pierścieni benzenowych związanych w pozycjach: 1 — orto, 2 — meta, 3 — para [18]

Fig. 1. The melting temperature (T_m) of oligo(phenylene) in relation to number of benzene rings substituted at position: 1 — ortho, 2 — meta, 3 — para [18]

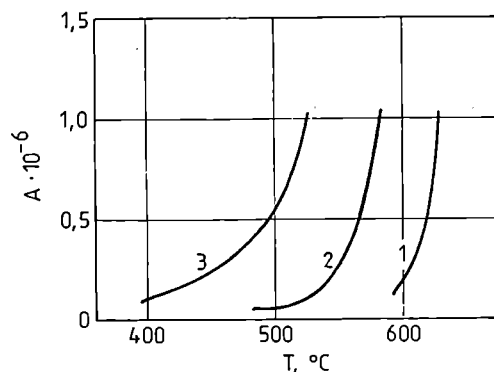
Liniowy PPP na podstawie bispironów, którego łańcuchy zawierają fragmenty o konfiguracji *meta* i *para*, rozpuszcza się częściowo w chloroformie i benzynie. Stosując te rozpuszczalniki można uzyskać roztwory o stężeniu do 15% [18]. Natomiast dobrze rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych polifenyleny z bocznymi podstawnikami zarówno alifatycznymi, jak i aromatycznymi [12, 27]. Ich roztwory można więc badać metodą wiskozymetryczną, osmometryczną lub chromatografii żelowej.

Odporność cieplna

Jedną z korzystnych właściwości poli(*p*-fenyleny), wynikającą z jego liniowej, sztywnej, symetrycznej i pozbawionej bocznych podstawników budowy chemicznej, stanowi dobra odporność cieplna.

PPP otrzymany metodą Kovacica wytrzymuje w atmosferze powietrza ogrzewanie do temp. 450°C, a w środowisku azotu — do 550°C (TGA) [18]. Ubytek masy próbki PPP ogrzewanej w temp. 400°C wynosi 10%; test ten jest bardziej ostry niż test TGA [13].

Bliższe badania odporności cieplnej tego rodzaju PPP metodą termicznej chromatografii gazowej wykazały, że ulega on destrukcji w znacznie niższej temperaturze niż benzen lub *p*-terfenyl [28]. Krzywe na rys. 2 pokazują, że podczas ogrzewania badanych próbek wodór z PPP zaczyna się wydzielać już w temp. 400°C (krzywa



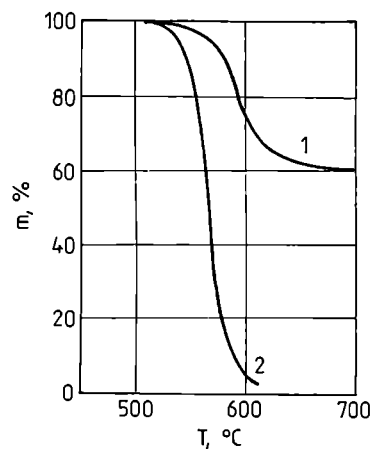
Rys. 2. Uzyskane metodą termicznej chromatografii gazowej krzywe rozkładu węglowodorów aromatycznych i poli(*p*-fenyleny) mierzone ilością wydzielającego się wodoru (w molach): 1 — benzen, 2 — *p*-terfenyl, 3 — poli(*p*-fenylen) [28]

Fig. 2. Thermal GC-ascertained decomposition curves of aromatic hydrocarbons and poly(*p*-phenylene) measured in terms of evolving hydrogen (moles): 1 — benzene, 2 — *p*-terphenyl, 3 — poly(*p*-phenylene) [28]

3), z *p*-terfenylu w temp. 500°C (krzywa 2), a z benzenu dopiero w temp. 600°C (krzywa 1) [28]. Większą stabilność *p*-terfenylu i benzenu niż PPP tłumaczy się większym ciężarem cząsteczkowym polimeru i defektami jego struktury, a przede wszystkim obecnością różnych zanieczyszczeń technologicznych.

Oligofenyleny (z terfenylu i *m*-disulfochloroku fenyleny), których łańcuchy składają się z rozmieszczonych statystycznie fragmentów o konfiguracji *orto*, *meta*, *para* są stabilne w środowisku azotu do temp. 500°C. Strata masy podczas ich ogrzewania do temp. 900°C (TGA) wynosi 25% [29].

Polifenyleny zawierające gęsto rozmieszczone boczne podstawniki fenylowe są stabilne w środowisku azotu i powietrza do temp. 530°C [30, 31] (rys. 3).



Rys. 3. Krzywe termicznej destrukcji polifenyleny z bocznymi podstawnikami fenylowymi w środowisku: 1 — azotu, 2 — powietrza [31]

Fig. 3. TGA thermograms of phenyl-substituted polyphenylene in atmosphere of: 1 — nitrogen, 2 — air [31]

Poli(*m*-fenyleny) są prawie tak samo stabilne termicznie jak poli(*p*-fenyleny) [18].

Podstawowe produkty destrukcji polifenilenów w temp. 660°C to H₂ (1 mol/mer), CH₄ (0,1 mola/mer), C₂H₆ (0,03 mola/mer) oraz naftalen (0,01 mola/mer) [18].

Dane dotyczące temperatury destrukcji oraz innych omówionych wcześniej właściwości fizykochemicznych poli(*p*-fenyleny) w zależności od metody ich syntezy zawiera tabela 1.

go i dostępność na rynku [34], a zwłaszcza poli(*p*-fenylenowinylen) na którego podstawie otrzymano już np. pierwsze giętkie diody elektroluminescencyjne [35].

MATERIAŁY UŻYTKOWE NA PODSTAWIE POLIFENYLENÓW

Wielkocząsteczkowe poli(*p*-fenyleny) są produkowane z benzenu metodą Kovacica przez firmę Eitel Mc-Cullough w (USA) pod nazwą handlową „Eimac

T a b e l a 1. Niektóre fizykochemiczne właściwości poli(*p*-fenylenów) otrzymanych różnymi metodami [13, 18]

T a b l e 1. Selected property data on poly(*p*-phenylene)s prepared by various methods [13, 18]

Metoda syntezy	Postać	Topliwość	Rozpuszczalność	Barwa	Temperatura destrukcji, °C (TGA)
Polikondensacja wg reakcji Wurtza—Fittiga	amorficzny	nie topi się	częściowo rozpuszczalny	czarna	500
Kationowa utleniająca polimeryzacja benzenu w obecności AlCl ₃ /CuCl ₂	krystaliczny	nie topi się	nierozpuszczalny	ciemno-brązowa	500
Anionowa polimeryzacja cykloheksadienu wobec BuLi	krystaliczny	nie topi się	nierozpuszczalny	czarna	
Addycja <i>p</i> -fenyleno-bispironów do <i>p</i> -dietylnylobenzenu wg reakcji Dielsa—Aldera	krystaliczny	nie topi się	częściowo rozpuszczalny	czarna	
Polikondensacja terfenylu z <i>m</i> -disulfochlorkiem fenylenu	amorficzny	topi się	rozpuszczalny	brązowo-czarna	500
Polikondensacja alkilodibromobenzenu wg reakcji Yamamoto	amorficzny	topi się	rozpuszczalny	jasna	

Przewodnictwo elektryczne

Plaska, koplanarna konfiguracja makrocząsteczki niepodstawionego poli(*p*-fenyleny) sprzyja sprzężaniu elektronów typu π i zapewnia ich dużą ruchliwość w obrębie takiej cząsteczki. Teoretycznie biorąc, PPP powinien być dobrym półprzewodnikiem; nieciągłość struktury makroskopowej (liczne szczeliny, dziury różnych kształtów) i defekty struktury samej cząsteczki sprawiają jednak, że niedomieszkowany PPP jest izolatorem o przewodnictwie elektrycznym 10⁻¹⁵ S/cm.

Przewodnictwo PPP silnie wzrasta (do wartości 1 S/cm, a nawet 10² S/cm) po domieszkowaniu. Zwykle jest on domieszkowany za pomocą silnych akceptorów elektronów — AsF₅, FeCl₃, AlCl₃. Domieszkowanie prowadzi się na drodze umieszczenia gotowego wyrobu w parach domieszki. W operacji tej cząsteczki domieszki (np. AsF₅) wchodzi w wolne przestrzenie struktury makroskopowej i pomiędzy łańcuchy krystalicznego PPP. Duża koncentracja domieszki powoduje metaliczny charakter przewodnictwa PPP (jest ono bardzo duże i maleje ze wzrostem temperatury) [32, 33].

W literaturze można znaleźć doniesienia [18] o domieszkowaniu PPP, które może następować podczas syntezy polimeru metodą Kovacica w temp. >150°C.

Przewodnictwo PPP jest dość dobrze zbadane, ale atrakcyjniejsze pod tym względem polimery przewodzące z tej grupy to poli(siaczek fenylenu) ze względu na łatwe jego przetwórstwo ze stanu stopione-

221". Użytkowe materiały z tych polifenilenów wytwarza się w wyniku spiekania proszku, podobnie jak proszków metali. Z PPP dobrze rozdrobnionego najpierw formuje się kształtki pod ciśnieniem 520 MPa w temperaturze pokojowej, a następnie spieka się je w temp. 500°C w atmosferze azotu [13]. Tak uzyskane kształtki w razie potrzeby poddaje się jeszcze obróbce mechanicznej.

Omawiane materiały cechują się następującymi właściwościami [36]:

— gęstość, g/cm ³	1,23
— naprężenie zrywające, MPa	14—28
— wytrzymałość na ściskanie, MPa	70
— wydłużenie przy zerwaniu, %	8—12
— moduł sprężystości, MPa	2100—3100
— współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej (temp. 20—600C), $\alpha \cdot 10^5$, 1/°C	3—4
— opór właściwy skrośny, $\Omega \cdot \text{cm}$	10 ¹⁵

Właściwości mechaniczne materiałów z samego PPP można poprawić modyfikując go glikolem *p*-ksylilenowym.

Materiały uzyskane w wyniku spiekania proszków PPP cechuje duża odporność na hydrolizę, starzenie termiczne oraz na promieniowanie jonizujące. Podczas napromieniowania dawką 8,95 MJ/kg (895 Mrada) ich właściwości nie ulegają zmianie [18].

Spiekaniu proszkowego PPP towarzyszy duża kontrakcja objętości. Skurcz próbek w warunkach parametrów ekstremalnych (temp. 590°C, ciśnienie wodoru 2000 MPa, czas 1 h) wynosi 20—80% w stosunku do

próbek kontrolnych [23]. Inne przetwarzane tą metodą polimery, np. poli(*p*-ksylilen), poliimidy lub perchloro-poli(*p*-fenylen), nie dają tego efektu, który jest prawdopodobnie spowodowany brakiem temperatury mięknięcia i temperatury zeszklenia PPP [23].

Rozpuszczalne i topliwe oligofenyleny produkowane przez firmę Monsanto z terfenylu i *m*-disulfochloroku fenylenu są dobrym spoiwem do otrzymywania laminatów. Ich roztworami w dichloroetanie razem ze świeżym *m*-disulfochlorkiem fenylenu i z katalitycznym dodatkiem Cu_2Cl_2 nasycy się włókno grafitowe lub inne. Po usunięciu rozpuszczalnika w temp. 50°C, prepregi prasuje się pod ciśnieniem 3,5–7 MPa w temp. 300°C. Dodatkowo poddaje się je jeszcze obróbce cieplnej w ciągu 24 h w temp. 200, 275 i 325°C pod zmniejszonym ciśnieniem [18].

Tak wytworzone laminaty z włóknem grafitowym mają następujące właściwości:

— gęstość, g/cm ³	1,4–1,5
— wytrzymałość na zginanie, MPa:	
w temp. 25°C	633
w temp. 250°C	387
— wytrzymałość na ściskanie, MPa	8–12
— moduł sprężystości przy zginaniu, MPa	21–31,5
— wytrzymałość na zginanie po starzeniu w ciągu 2000 h, MPa:	
w temp. 25°C	350
w temp. 300°C	190

Ogólnie przyjmuje się, że wszystkie materiały oparte na polifenylenach mogą pracować pod krótkotrwałym obciążeniem (100 h) aż do temp. 400°C, natomiast w ciągu długiego czasu można je eksploatować w temp. 240°C [18].

Są one odporne w podwyższonej temperaturze na działanie rozpuszczalników, kwasów i zasad, a ulegają tylko działaniu gorącego kwasu azotowego i pirydyny [18]. Z tego względu stanowią one doskonale tworzywo konstrukcyjne, służące w przemyśle chemicznym do produkcji detali pomp, mieszadeł, wykładzin i innych elementów konstrukcyjnych, tj. wszędzie tam, gdzie wymagana jest duża wytrzymałość i odporność na ogrzewane środowiska agresywne.

Ponadto materiały z polifenylenów cechują się bardzo dobrymi właściwościami ablacyjnymi (ulegają w wysokiej temperaturze powolnemu koksowaniu i stają się wówczas dobrą izolacją cieplną), są więc chętnie stosowane na niektóre elementy silników odrzutowych.

W przemyśle elektronicznym krystaliczne, czyste poli(*p*-fenyleny) mają zastosowanie jako materiały półprzewodzące i przewodzące [33].

Obecnie nadal prowadzi się badania w laboratoriach przemysłowych pracujących na rzecz lotnictwa i kosmonautyki nad doskonaleniem technologii, właściwości i stosowania polifenylenów.

LITERATURA

1. Speight J. G., Kovacic P., Koch F. W.: *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.* 1971, 5, 295.

2. Noren G. K., Stille J.: *J. Polym. Sci., D, Macromol. Rev.* 1971, 5, 285.
3. Riese F.: *Ann.* 1872, 164, 164.
4. Durham J. E., McFarland K. N., Kovacic P.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1978, 16, 1147.
5. Durham J. E., Kovacic P.: *J. Polym. Sci., Polym. Letter Ed.* 1976, 14, 347.
6. Kovacic P., Kyriakis A.: *J. Amer. Chem. Soc.* 1963, 85, 454.
7. Kovacic P.: *J. Polym. Sci.* 1964, A2, 1193.
8. Kovacic P.: *J. Polym. Sci.* 1969, A17, 111.
9. Engstrom G. G., Kovacic P.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1977, 15, 2453.
10. Yamamoto T., Morita A., Marwayama T.: *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1977, 15, 2453.
11. Noll A., Siegfried N., Heitz W.: *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1990, 11, 485.
12. Dworak A., Schulz R. C., Klapper M.: *Polimery* 1991, 36, 2.
13. Cassidy P. E.: „Thermally Stable Polymers”, Marcel Dekker Inc., Nowy Jork 1980, str. 40–43.
14. Frey D.: *J. Polym. Sci.* 1963, A1, 2057.
15. Vankerckhoven H. F., Gilliams Y. K., Stille J.: *Makromolecules* 1972, 5, 541.
16. Stille J.: *Makromol. Chem.* 1972, 154, 49.
17. Stille J., Gilliams Y.: *Makromolecules* 1971, 4, 515.
18. Bühler K. M.: „Spezialplaste”, Akademie-Verlag, Berlin 1978, str. 145–164.
19. Stille J., Noren G. K.: *Polym. Lett.* 1969, 7, 525.
20. Ensor G.: *Brit. Polymer J.* 1970, 2, 264.
21. Tour J. M., Stephens E. B.: *J. Amer. Chem. Soc.* 1992, 113, 3209.
22. *Pat. USA*, publikacja WO 92/00339 (1992), C. A. 1992, 116, 152 620.
23. Gale D. M.: *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* 1977, 15, 439.
24. Kovacic P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1968, 7, 1735
25. Soggi A. P.: *J. Polym. Sci., Part B* 1993, 31, 1975.
26. Sasaki S., Yamamoto T., Kambara T.: *J. Polym. Sci., Part B.* 1992, 30, 293.
27. Work J. L., Berry G. C., Casassa E. F., Stille J.: *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* 1978, 65, 125.
28. Korshak V. V., Mozgova K. K., Valkovskii D. G.: *Vysokomol. Soed. Ser. B* 1971, 9, 695.
29. Bilow N.: *J. Macromol. Sci.* 1971, A1, 183.
30. Stille J.: *J. Polym. Sci.* 1969, B7, 525.
31. Stille J.: *J. Polym. Sci.* 1971, D5, 385.
32. Marsitzky D., Mullen K.: w „Advances in Synthetic Metals. 20 Years of Progress in Science and Technology” (red. Bernier P., Lefrant S., Bidan G.), Elsevier 1999, str. 1–98.
33. Graja A.: „Niskowymiarowe przewodniki organiczne”, WNT, Warszawa 1989, str. 87–90.
34. Hałasa E.: *Polimery* 1999, 44, 185.
35. Jeszka J. K.: *Polimery* 1996, 41, 129.
36. Prospekt firmy Eitel Mc Cullough Inc., USA.

Otrzymano 25 VIII 2000 r.