特约专栏

含二氮杂萘酮联苯结构高性能工程塑料研究进展

蹇锡高，王锦艳
（大连理工大学高分子材料系 辽宁省高性能树脂工程技术研究中心
精细化工国家重点实验室，辽宁 大连 116023）

摘　要：介绍了含二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚砜酮、聚芳醚腈砜酮以及同时还含芳基均三嗪环结构聚芳醚三大系列新型高性能工程塑料的合成与性能及其在高性能树脂基复合材料、绝缘漆、漆包线、功能涂料以及耐高温功能膜等领域的研究进展。从分子结构设计出发，研制成功具有扭曲、非平面结构特点的含二氮杂萘酮联苯结构新型单体，进而与双卤单体经亲核取代逐步聚合反应合成了多系列含二氮杂萘酮联苯结构新型聚芳醚类高性能工程塑料，既耐高温又可溶解，解决了传统高性能工程塑料不能兼具耐高温可溶解的技术难题。其玻璃化转变温度达 250 ~ 375 ℃，5% 热失重起始温度均高于 500 ℃；可溶解于 N-甲基吡咯烷酮、N，N-二甲基乙酰胺以及氯仿等几种有机溶剂；综合性能优异，尤其是在高温下依然保持优异的综合性能；可多种方式加工，不仅可采用模压、挤出、注射等热成型加工，还可采用溶液方式加工应用；广泛应用于航空航天、核能、电子电气等高技术领域和国民经济众多行业部门。

关键词：高性能工程塑料；聚芳醚砜；聚芳醚酮；聚芳醚腈；二氮杂萘酮
中图分类号：TQ322.3　　**文献标识码：**A　　**文章编号：**1674 - 3962(2012)02 - 0016 - 08

Progress on High Performance Engineering Plastics Containing Phthalazinone Moieties and Their Applications

JIAN Xigao，WANG Jinyan
(Finechemical Key State Lab，Liaoning Province High Performance Resin Engineering Technology Research Center，Department of Polymer Science & Materials，Dalian University of Technology，Dalian 116023，China)

Abstract：Herein，we reported the synthesis and properties of poly(phthalazinone ether sulfone ketone)，poly(phthalazi ether nitrile sulfone ketone) and poly(phthalazinone ether phenyl-s-triazine)，and their typical applications in polymer matrix composites，insulation varnish，insulation enameled wire，functional coating and functional membrane. Starting from the molecular structure design，a novel monomer，4-(4-hydroxyl phenyl)-2，3-phthalazin-1-one (DHPZ)，having unsymmetrical nature，twisted and noncoplanar conformation，has been designed and synthesized. This monomer behaves like bisphenol and can react with activated dihalo compounds to produce high molecular weight phthalazinone-containing poly(aryl ether)s through classical nucleophilic aromatic substitution reactions. These polymers containing phthalazinone moieties as a new important family of high-performance polymers possess an outstanding balance of mechanical properties and processability along with excellent thermooxidative stability and reasonable solubility in several organic solvents，such as N-methyl pyrrolidione (NMP)，N，N-dimethyl acetamide (DMAc) and chloroform. Their glass transition temperatures are in the range of 250 to 375 ℃，detected by differential scanning calorimetry (DSC) and their temperatures of 5% weight loss under nitrogen are higher than 500 ℃，measured by thermogravimetric analyses (TG)，in the result that they have outstanding comprehensive properties，especially at high using temperature，such as at higher than 220 ℃. They can be processed not only by compression molding，injection and extrusion but also in solution. Therefore they can be strong candidates as high-performance matrix for fiber-reinforced composites，structural adhesives，separation membrane，functional coating and insulating materials. Thus they have found many applications often in harsh environments，for instance，in aerospace，electronics，petroleum，and nuclear industries.

Key words：high performance engineering plastics；poly(aryl ether sulfons)s；poly(aryl ether ketons)s；poly(aryl ether nitrile)s；phthalazinone

1　前　言

高性能工程塑料在高温下仍保持优异的综合性能，已成为航空航天、电子电气、精密仪器、能源、机械、交通运输、石油化工等领域不可或缺的材料。传统高性

收稿日期：2010 - 12 - 30
基金项目：科技部 863 计划项目(2001AA334020 和 2003AA33g030)；国家自然科学基金资助项目(20776025，20604004，20604005，50703004，21074017)
作者简介：蹇锡高，男，1946 年生，教授，博士生导师

能工程塑料的耐热性与溶解性呈反向变化关系，即耐热性越好，其溶解性越差，甚至不溶解于有机溶剂。例如，英国 ICI 公司 1982 年开发成功的聚醚醚酮(PEEK)[1]，是传统聚芳醚类高性能工程塑料中综合性能最优的品种，可在 240 ℃下长期使用，但其在室温下只溶于浓硫酸，合成条件苛刻，必须在高温(超过其熔点)下合成，只能以高沸点的二苯砜作溶剂；而且后处理困难，需用丙酮萃取至少 8 次才能达到纯度要求；导致其合成成本高，价格昂贵。另一方面，由于溶解性差，不能采用溶解制漆、制涂料、制膜等，只能采用热成型加工的方法，因而在许多领域应用受限。自 20 世纪 80 年代起，国外许多著名大公司和研究机构已开始竞相投巨资研发新品种。研究开发耐热等级更高又可溶解的新型高性能工程塑料已成为科学界和工程界都十分关注的热点问题，但至今尚未取得重大突破。

本研究团队从分子结构设计出发，研究开发新单体、新聚合物，研制成功多个系列含二氮杂萘酮联苯结构的新型高性能聚合物，已形成一个独具特色的高性能聚合物体系。均既耐高温又可溶解，成功解决了传统高性能工程塑料不能兼具耐高温和可溶解的技术难题。

本文介绍了该新型聚合物体系的分子设计合成、结构、性能及加工应用技术的研发进展。

2　二氮杂萘酮联苯酚新单体结构设计

首先研制成功结构新颖的二氮杂萘酮联苯酚即 4－(4－羟基苯基)－2，3－杂萘－1－酮(简称 DHPZ)新单体(如图 1a，b 所示)。

图 1c 是聚酰亚胺类代表性结构——五元酰亚胺环结构。众所周知，聚酰亚胺是综合性能十分优异的一类高性能聚合物，具有耐高温、强度高、绝缘性好等特点；主要缺点是在潮湿环境中易水解开环退变回聚酰胺

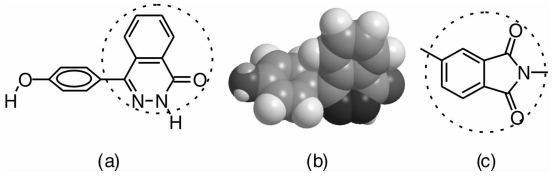


图 1　DHPZ(a)及其立体模型结构(b)与酰亚胺环(c)对比

Fig. 1　DHPZ (a), its space model (b), and imide ring(c)

酸，各项性能急剧下降，在温度高、湿度大的环境中更为突出。对比图 1a 和图 1c 不难看出，二氮杂萘酮联苯结构是在酰亚胺环基础上引进一个氮原子构成六元环，其化学稳定性显著优于五元环，保留了聚酰亚胺的芳香氮杂环耐高温等优异性能，克服了五元酰亚胺环热水解稳定性差的缺点。从图 1b 可以看到，新单体 DHPZ 的苯环与杂萘环不在一个平面上，相互扭曲一个角度，使 DHPZ 具有扭曲、非共平面的空间特殊结构。研究结果表明，该扭曲角的大小可以通过改变其苯环酚羟基邻、间位上的取代基个数和/或种类而进行调控。通过对 DHPZ 的反应活性和谱学研究[2]，结果表明：DHPZ 的 NH 基团具有一定的酸性，其反应活性类似酚羟基－OH，证明 DHPZ 就是一种类似双酚的新型单体。

3　含二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚的合成与性能

3.1　含二氮杂萘酮联苯结构聚醚砜酮的合成与性能[3]

在非质子溶剂(如 N，N－二甲基乙酰胺)中，DHPZ 与活化的双卤单体 4，4′－二氯二苯砜或/和 4，4′－二氟二苯酮发生亲核取代反应，得到高分子量含二氮杂萘酮联苯结构聚醚砜(PPES)、聚醚酮(PPEK)、聚醚砜酮(PPESK)，如图 2 所示。利用模型化合物反应，采用 IR，NMR 等谱学研究确切地证明 DHPZ 与双卤单体的聚合是 C－O 和 C－N 偶合非对称反应，而非完全是 C－O

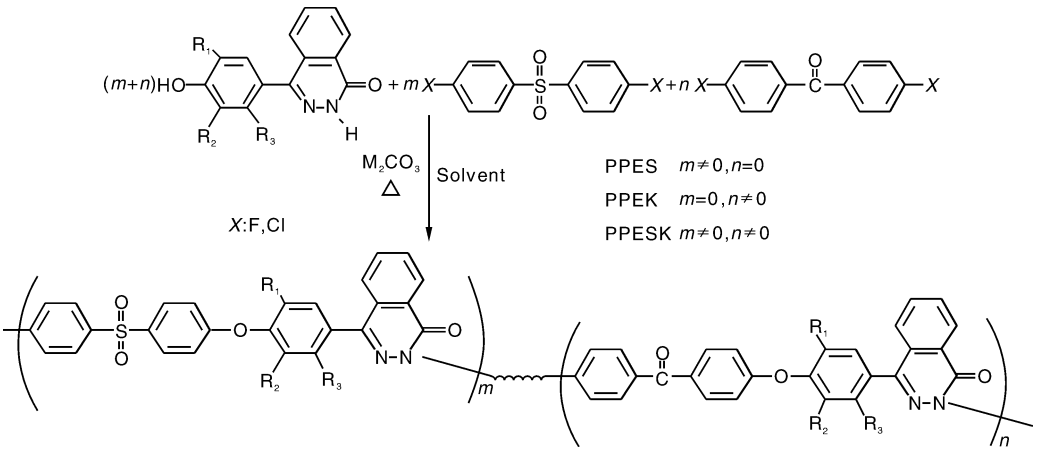


图 2　含二氮杂萘酮联苯结构聚醚砜酮合成路线

Fig. 2　Synthetic route of poly(phthalazinone ether sulfone ketone)

偶合反应(如图2所示的聚合物结构)[2]，因此，含二氮杂萘酮联苯结构的聚合物分子链亦具有全芳环、扭曲、非共面的结构，从而赋予其耐高温、可溶解的特点，从根本上解决了传统高性能工程塑料耐高温不溶解或可溶解不耐高温的技术难题。

同时对聚合反应动力学进行深入研究，并优化合成工艺，减少环化物或小分子副产物的含量，提高了聚合物的产品质量。反应的全过程在常压下进行，最高反应温度低于200 ℃，且收率高，聚合物后处理只需要水洗3次即可达到高纯度要求，反应中溶剂可回收循环使用。

根据PPESK典型物理性能与PEEK物理性能对比可见(如表1所示)，PPESK的玻璃化转变温度在263～305 ℃可调，砜酮比为1:1的PPESK的热变形温度比PEEK的热变形温度高100 ℃，在250 ℃下的拉伸强度是PEEK的1.5倍，表现出优异的高温力学性能；可溶解于氯仿、N，N－二甲基乙酰胺(DMAc)、N－甲基吡咯烷酮(NMP)等有机溶剂。

表1 PPESK典型物理性能与PEEK物理性能对比

Table 1 Physical properties of PPESK and PEEK

Properties		PPESK	PEEK(450 G)
T_g/℃		263～305	143(T_m=334)
$T_{d5\%}$/℃		>500	>500
Heat deformation Temperature at 1.8 MPa/℃		253 (S/K=1:1)	152
Tensile strength/MPa	RT	90～122	93
	250 ℃	32 (S/K=1:1)	12
Elongation at break/%		11～26	50
Flexural strength/MPa		153～172	170
Flexural modulus/GPa		2.9～3.3	3.3
Dielectric constant		3.46	3.5
Density/g·cm^{-3}		1.31～1.34	1.32
Solubility		NMP, DMAc, chloroform	Concentrated H_2SO_4

3.2 含二氮杂萘酮联苯结构聚醚腈砜酮的合成与性能

聚芳醚腈是分子主链含有醚键、芳环和带有氰基侧基的一类聚合物。由于强极性的氰基侧基的存在，使聚合物的耐热性、阻燃性和机械强度均有所提高，而对聚合物热成型流动影响较小；同时，氰基易于反应可实现材料的多功能化。其代表性品种是日本Idemitsu Kosan公司开发并于1986年投入产业化生产的产品，牌号为PEN-ID300(简称PEN™)，是由间苯二酚与2，6－二氟苯腈通过亲核取代逐步聚合而制得的半结晶聚合物，其聚合物分子链化学式如图3所示。其玻璃化转变温度(T_g)为148 ℃，熔点(T_m)为340 ℃，热变形温度为165 ℃，常温下只能溶解于浓硫酸[4-5]，致使其合成条件苛刻，成本较高。该公司企图通过共聚在其分子链中引入砜基制备可溶于有机溶剂的聚醚腈砜；但终未成功，即使采用活性最高的2，6－二氟苯腈也未得到高分子量的聚合物[6]。其后未见进一步的报道。

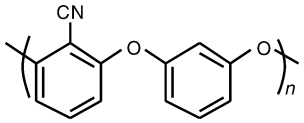
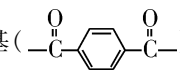


图3 PEN™的分子链结构式

Fig. 3 The chemical structure of PEN™

在“十五”863项目资助下，本课题组研究了DHPZ与2，6－二氟/氯苯腈和/或4，4′－二氯二苯砜共聚反应，系统研究了影响聚合反应的各项因素。研究发现[7]，由于引入了扭曲非共平面的二氮杂萘酮结构、并采用含碳酸盐加卤化盐的复合催化剂和混合溶剂的聚合体系，即使采用活性较低的2，6－二氯苯腈也能制得高分子量的聚醚腈(PPEN)[7]、聚醚腈砜(PPENS)。经优化，聚合反应可在常压、190～200 ℃下进行，易于控制，所得聚合物易于精制，经3遍水洗即可达到高纯度要求。

在特殊复合催化剂作用下，由低成本的4，4′－二氯二苯酮或1，4－二(4－氯代苯甲酰基)苯进行三元或四元共聚，又成功制得高分子量含二氮杂萘酮联苯结构聚醚腈酮(PPENK)[8]、聚醚腈砜酮(PPENSK)、聚醚腈砜酮酮(PPENSKK)[9]等。在聚合物主链中引入羰基(－CO－)或对苯二甲酰基()，又兼顾了耐高温、高强度、成本适度的综合优势。反应表达式如图4所示。

在实验室研究的基础上，先后完成了100 t/a规模中试工程化研究和500 t/a工业性试验，并通过技术转移实现了产业化，生产运行稳定。其典型品种牌号与PEN™的主要性能对比如表2所示。

从表2可见，无定型的含二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚腈类高性能树脂的耐热性能远高于PEN™，其玻璃化转变温度(T_g)在270 ℃以上，5%热失重温度均高于500 ℃，热变形温度高于270 ℃，且可溶解于氯仿、二甲基乙酰胺、N－甲基吡咯烷酮等有机溶剂；性能可通过改变分子结构中砜基、腈基和羰基含量比来调控；既可采用热成型加工方式，又可采用溶液加工方式，因而可扩展应用于涂料、绝缘漆、分离膜等领域。

3.3 含芳基均三嗪结构二氮杂萘酮联苯聚芳醚的合成

聚芳醚腈的氰基侧基可交联固化成三嗪环，均三嗪核共振能为82.4 kcal/mol，远比苯环(36 kcal/mol)高得多。因此，含三芳基均三嗪环结构聚合物具有优

表 2　含二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚腈典型品种与 PEN™ 主要性能

Table 2　Physical properties of poly(phthalazinone ether nitrile)s and PEN™

Properties	PPENS(N/S = 1:1)	PPENK(N/K = 1:1)	PPENSK(N/K/S = 2:1:1)	PEN™
T_g/℃	301	277	290	T_g = 148　T_m = 340
$T_{d5\%}$/℃	≥500	≥500	≥500	≥500
Heat deformation Temperature at 1.8 MPa/℃	280	270	275	165
Tensile strength/MPa	90	130	105	132
Elongation at break/%	10	12	10	10
Flexural strength/MPa	158	194	175	194
Flexural modulus/GPa	3.3	3.8	3.5	3.8
Oxygen index	35	38	38	40
Density/g · cm^{-3}	1.33	1.32	1.30	1.32
Solubility		NMP, DMAc, chloroform		Con. H_2SO_4

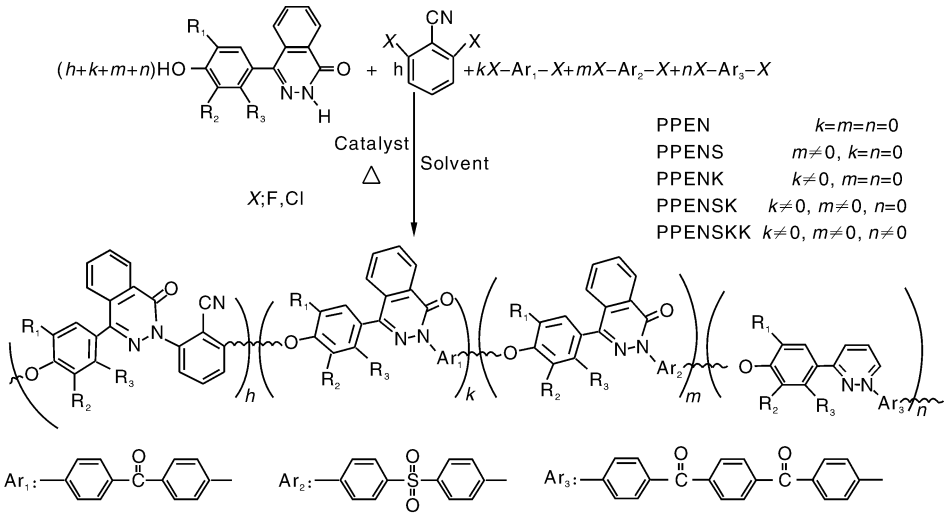


图 4　含二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚腈类合成示意图

Fig. 4　The synthetic route of poly(phthalazinone ether nitrile)s

异的热稳定性、耐化学品性、耐辐照性、阻燃自熄等综合性能，可作为高温涂料、胶粘剂、薄膜和复合材料的基体树脂，被广泛应用于航空航天和微电子等高科技领域。

传统的氰端基和/或氰侧基固化反应在高活性催化剂和高温/高压下交联反应而得[10-11]，合成条件特别苛刻，且得到的聚合物不溶不熔，尽管这类树脂热稳定性优异，但其成型加工难度大；主链含三嗪环结构的线型聚合物由于分子链刚性大、芳环和杂环间强电荷转移相互作用等，聚合物的溶解性能依然很差，且聚合物的软化温度高，依然存在加工困难等问题。

本课题组以 2，4－二(4－氟苯基)－6－苯基－1，3，5－三嗪(BFPT)和/或 4，4′－二氯二苯砜与含二氮杂萘酮联苯结构类双酚单体经溶液亲核取代缩聚法制备了一系列分子主链含芳基均三嗪环的新型聚芳醚(PPESPs)(如图 5 所示)。

研究表明，PPESPs 表现出较好的溶解性，在室温下，易溶于 NMP，DMAc，DMF 和吡啶等有机溶剂及热的 DMSO 和环丁砜中。DSC 测试结果表明，PPESPs 共聚物均只表现出一个 T_g(271～300 ℃)，说明 PPEP 链和 PPES 链具有很好的相容性，共聚物 T_g 随砜基含量增加而逐渐增大。空气中 PPESPs 的 5% 热失重温度为 509～524 ℃，800 ℃残碳量均高于 53%，热失重温度和 800 ℃残碳率均随聚合物结构中苯基均三嗪环含量增加而升高，说明 PPESPs 共聚物具有优异的耐热性和耐热氧化稳定性[12]。

本研究团队还系统研究了在路易斯酸如氯化锌或氯磺酸体系催化作用下的氰基固化反应。研究表明，虽然催化剂酸性越大，越易催化芳香族二腈的环化聚合，但是催化剂酸性过强易使芳香族二腈水解，且所得交联聚

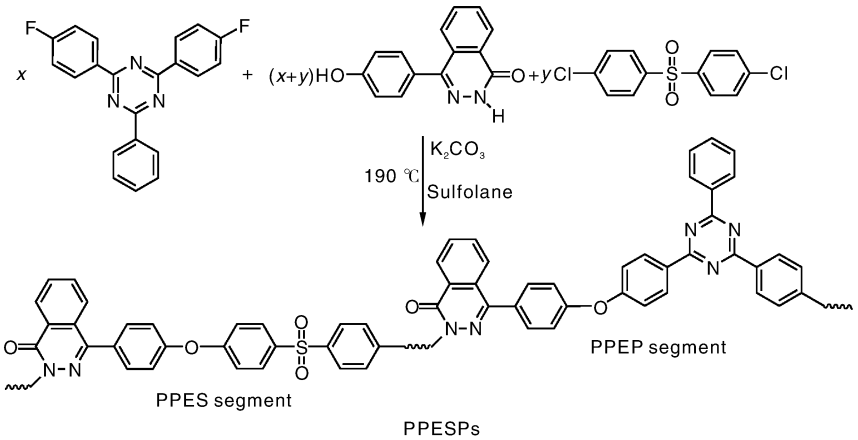


图 5 含苯基均三嗪环和二氮杂萘酮联苯结构共聚芳醚砜的合成

Fig. 5 Synthetic route of phenyl-s-triazine containing copoly(phthalazinone ether sulfone)s

合物的性能不佳；优化交联反应，以摩尔分数为 10% 的 $ZnCl_2$ 为催化剂所得的交联聚合物性能好[13]。在此基础上，系统研究了含氰基侧基或含氰基端基的含二氮杂萘酮联苯结构聚醚腈类聚合物的氰基交联反应活性。研究表明，由于分子链的位阻作用，氰基端基比氰基侧基易于发生反应[14]。为提高可交联氰基的含量，设计合成了含二氮杂萘酮联苯结构双邻苯二甲腈(Ph-HPPZ)和邻苯二甲腈封端的含二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚齐聚物，并分别与芳香二胺(如 4，4′－二氨基二苯砜)或对苯二腈固化剂在 $ZnCl_2$ 催化下反应，当反应温度控制在 250 ℃时，生成了含亚胺基异吲哚啉或酞菁结构的 B 阶树脂(Po－HPPZ)。B 阶树脂均易溶于氯仿和非质子极性溶剂(DMSO，NMP，DMAc 和 DMF)，在热丙酮、乙醇和甲醇中也具有一定溶解性。室温下，B 阶树脂结构和性质保持稳定，能热塑加工成一定形态或外形的制品。当反应温度升高到 350 ℃后，B 阶树脂继续与固化剂反应生成含芳基均三嗪环聚合物，反应方程式如图 6 所示。研究发现，用低活性的 4，4′－二氨基二苯砜作为固化剂可适当增大加工窗口，对加工成型更为有利[15]。此项研究还在进行中。

这类聚合物在高性能涂料、绝缘漆、漆包线、耐高温分离膜及燃料电池等领域应用研究正在进行中。

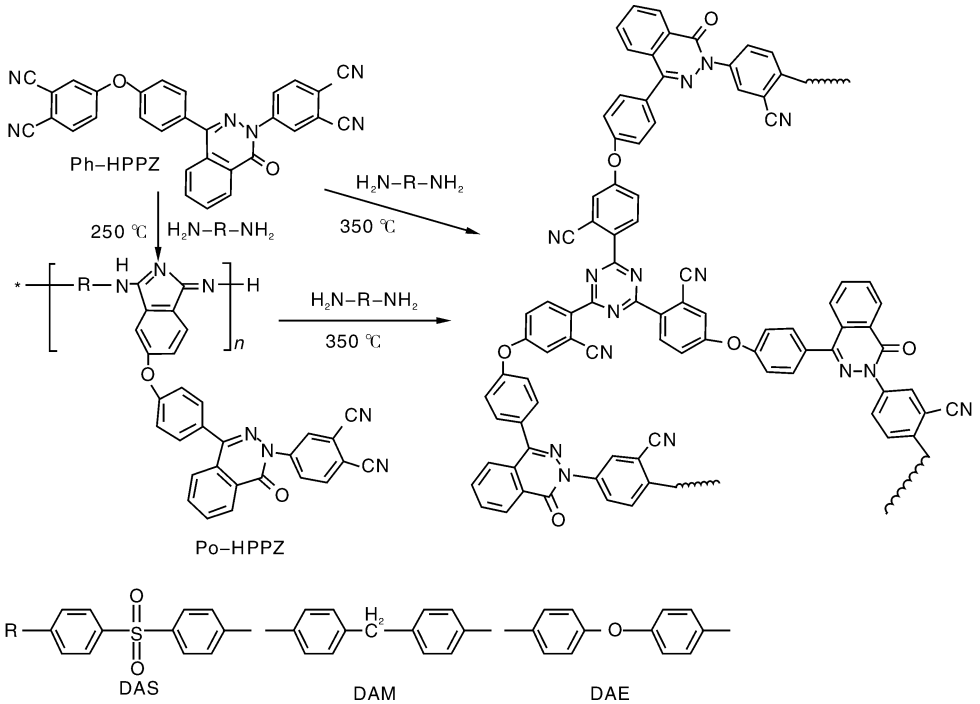


图 6 含二氮杂萘酮联苯结构双邻苯二甲腈聚合和交联反应

Fig. 6 Polymerization and cross-linking route of Ph-HPPZ

4　含二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚应用技术

含二氮杂萘酮联苯结构高性能工程塑料既耐高温又可溶解，具有优异的综合性能，在高性能树脂基复合材料、耐高温功能涂料、耐高温绝缘材料(漆、膜和电缆等)、耐高温功能膜等领域具有广阔的前景。现介绍其在几个领域的典型应用。

4.1　短切玻纤增强改性树脂基复合材料

高性能热塑性树脂基复合材料具有质轻、强度高、可设计性强等优点，且与传统热固性树脂制备的纤维增强复合材料相比，具有韧性好、可回收利用等优点，是航空航天、现代轨道交通、汽车等实现高速轻量化不可缺少的先进复合材料之一。

以熔融粘度低的含二氮杂萘酮联苯结构共聚芳醚 BK870 为基体，经短切 E 玻纤增强，研制成功一种可注射成型的 30% 玻纤增强复合材料 BK870G30，其典型力学性能见表 3。从表 3 可见，BK870G30 复合材料在 150 ℃的拉伸强度高达 105 MPa，比相应的 30% 玻纤增强 PEEK 复合材料的拉伸强度(70 MPa)提高了 50%，已得到国际著名汽车零配件商德国 BOSCH 公司全面测试考核确认，并在汽车领域推广应用。

表 3　BK870G30 复合材料典型力学性能

Table 3　Typical mechanical properties of BK870G30 composite

Tensile strength /MPa		Flexural strength /MPa	Flexural modulus /GPa	Notch impact strength /kJ · m^{-2}
150 ℃	at RT			
105	160	194	11	8.5

以含二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚为基体，通过短切碳纤增强和颗粒填充等方法，成功开发出系列新型的耐高温自润滑耐磨复合材料，其摩擦系数可低至 0.06，与聚四氟乙烯(PTFE)相当，但磨损系数为 7×10^{-16}，比 PTFE 降低 1 个数量级，具有耐高温不易蠕变的优点，已应用于各种密封件、摩擦件(如图 7 所示)。

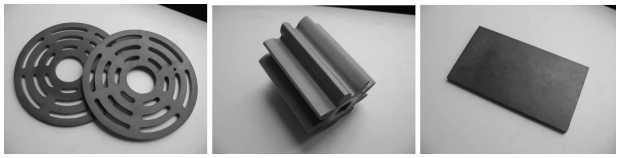


图 7　含二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚基复合材料制备的零部件

Fig. 7　Parts manufactured from poly(phthalazinone ether)s composites

4.2　耐高温特种绝缘材料

以 PPESK 为原料研制的 250 ℃浸渍漆应用于核驱动机构线圈浸漆罐封，各项技术指标均满足使用要求，尤其耐辐照性能(耐受快中子注量为 1×10^{14} n/cm^2，γ 射线累计积分剂量≤1×10^7 GY)和耐湿热潮解性能优异，已推广应用于耐高温特种绝缘漆、漆包线、特种电机、干式变压器等领域。

以 PPENS 为基料，通过挤出工艺研制出油田用在 250 ℃和 2 500 V 下工作的柔性加热电缆，经辽宁省产品质量监督检验院检测，结果表明，该新型电缆在 260 ℃保温 4 h，压痕深度为 10%，可耐 4 800 V 电压，抗张强度为 14.7 N/mm^2，断裂伸长率达 250%，绝缘性能优异。经辽河油田应用考核，完全满足油井正常生产情况时产生的高温、酸性等恶劣环境，连续运行稳定，确认比传统的钢铠电缆更安全可靠、操作简单，且性价比高，提升了原油开采效率。

以高分子量窄分布的 PPENSK 为基体，研制成功超 240 级漆包线[8,16]，30 min 热冲击 2 d 不裂温度可达 470 ℃，软化击穿温度高于 280 ℃，具有优异的耐湿热性能和耐辐照性能，已推广应用于大功率电机、汽车雨刷电机等领域。

以高分子量窄分布的 PPENSK 为原料，采用双轴定向拉伸工艺研制成功 PPENSK 特种绝缘膜(其性能见表 4)，表现出优异的隔热、隔湿、隔音性能，可推广应用于飞机、高铁、电器等诸多领域。

表 4　PPENSK 特种功能膜的性能

Table 4　Properties of insulating PPENSK film

Properties		PPENSK film	
		0.025 mm	0.006 3 mm
Density/g · cm^{-3}		1.292	1.292
Tensile strength/MPa		110	77
Tensile strain at yield/%		5	3
Tensile modulus/GPa		3.2	3.4
Moisture absorption/%		1.0	0.6
T_g/℃		282	282
Shrinkage rate at length/%	125 ℃, 0.5 h	≈0	1.10
	200 ℃, 2.0 h	1.36	3.60
Permeability coefficient/ g · cm · Pa^{-1} · s · cm^2		9.2×10^{-14}	–

传统的 FR-4 环氧树脂型覆铜板的吸湿性大、介电常数高、质脆、耐热性差，不适应高新电子产品使用要求。采用 PPENSK 为基体研制的玻纤覆铜板具有高耐热(≥300 ℃)、低介电常数(3.5)、无卤阻燃(氧指数≥38)的优异综合性能。

4.3　耐高温功能涂料

以 PPENSK 为树脂基体，分别研制成功耐高温、耐腐蚀、自润滑耐磨涂料和耐高温隔热涂料等。上述涂料均可在 300 ℃以下长期使用，在 400 ℃可耐受 30 min，涂层硬度在 6 H 以上，涂层对金属和陶瓷附着力均为 1 级；其中 PPENSK 隔热涂料涂层经受(400 ± 10) ℃高温

维持到90 s时，背面温度低于100 ℃。

4.4 耐高温功能膜

含二氮杂萘酮联苯结构高性能树脂研制的耐高温高效分离膜种类包括气体分离膜、超滤膜、纳滤膜、反渗透膜，涉及板式膜和中空纤维膜，可用于各种气体分离，工业废水处理和海水淡化等领域，使用温度可达130 ℃，且可通过适当提高操作温度同时获得高通量和高截留率，分离性能优于目前被广泛使用的PSF膜和纤维素膜等。已得到国内外膜科学与工业界的重视。

磺化SPPESK，SPPENK[17]制备的燃料电池质子交换膜的质子传导性和耐热性能好，且不需外部增湿。

将PPESK，PPENS进行氯甲基化/季铵化制备了阴离子交换膜材料。QAPPENS阴离子交换膜作为全钒氧化还原液流电池隔膜，在相同的测试条件下，其总能量效率较Nafion117提高5 %。

5 结 语

含二氮杂萘酮联苯结构系列高性能工程塑料是本研究团队自“八五”以来开发成功的新型高性能工程塑料品种，综合性能优异，应用领域广泛。

随着研究的深入，新型高性能工程塑料品种日趋完善，工程化品种不断增多，研究领域进一步拓宽，有关含二氮杂萘酮联苯结构新型聚芳酯[18]、聚芳酰胺[19]、聚酰亚胺[20]、聚酰胺酰亚胺[21]、聚苯并咪唑等系列高性能树脂及其应用加工新技术的研究正在进行中。

参考文献 References

[1] Rose J B, Staniland P A. *Thermoplastic Aromatic Polyetherketones*: US, 4320224[P]. 1978-10-31.

[2] Jian Xigao(蹇锡高), Zhu Xiuling (朱秀玲), Chen Lianzhou (陈连周). Study on Polymerization Mechanism of Poly(Aryl Ether)s Containing Phthalazinone Moieties(二氮杂萘联苯型聚芳醚聚合机理的探讨)[J]. *Journal of Dalian University of Technology*(大连理工大学学报), 1999, 39(5): 629-634.

[3] Jian Xigao(蹇锡高), Wang Jinyan(王锦艳), Liao Gongxiong (廖功雄). *Progress on High Performace Polymers Containing Phthalazinone Moieties*(含二氮杂萘酮结构高性能树脂的研究进展)[R]. Hainang: Chinese Academy of Engineering Chemical, Metallurgical and Materials Engineering Division of the Fifth Conference, 2005.

[4] Matsuo S, Murakami T, Takasawa R. *Novel Copolymer and Process For Producing the same*: Japan, EP192177[P]. 1992-12-08.

[5] Matsuo S, Murakami T, Nagatoshi K. *Polycyanoaryl-Ether, Method for Preparing the Same and Uses thereof*: Japan, EP243000[P]. 1990-03-10.

[6] Matsuo S, Murakami T, Takasawa R. Synthesis and Properties of New Crystalline Poly(Arylene Ether Nitriles)[J]. *Journal Polymer Science, Polymer Chemistry*, 1993, 31: 3 439-3 446.

[7] Wang M J, Liu C, Dong L M, Jian X G. Synthesis and Characterization of New Soluble Poly(Aryl Ether Nitrile)s Containing Phthalazinone Moiety[J]. *Chinese Chemical Letter*, 2007, 18: 595-597.

[8] Wang Mingjing(王明晶), Liu Cheng(刘 程), Yan Qingling (阎庆玲), *et al*. 新型可溶性聚芳醚腈酮的合成及其在绝缘漆领域的应用[J]. *Functional Materials*(功能材料), 2007, 2(38): 243-245.

[9] Wang Mingjing(王明晶), Liu Cheng(刘 程), Yan Qingling (阎庆玲), *et al*. 含二氮杂萘酮结构聚芳醚腈酮酮合成及表征[J]. *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2007, 9: 833-837.

[10] Hsu L C. *Catalytic Trimerization of Aromatic Nitriles and Triaryl-s- Triazine Ring Cross-Linked High Temperature Resistant Polymers and Copolymers Made by Thereby*: US, 4159262 [P]. 1979-08-26.

[11] Keller T M, Dominguez D D. High Temperature Resorcinol-based Phthalonitrile Polymer[J]. *Polymer*, 2005, 46(13): 4 614-4 618.

[12] Yu G P, Liu C, Zhou H X, *et al*. Synthesis and Characterization of Soluble Copoly(Ether Sulfone Phenyl-s-Triazine)s Containing Phthalazinone Moieties in the Main Chain[J]. *Polymer*, 2009, 50(19): 4 520-4 528.

[13] Yu Guipeng(喻桂朋), Liu Cheng(刘 程), Wang Jinyan(王锦艳), *et al*. Synthesis of Heat-Resistant Poly(Phenyl-s-Triazine)(聚苯基均三嗪耐高温树脂的实验室合成)[J]. *China Synthetic Resin and Plastics*(合成树脂及塑料), 2009, 26(6): 31-34.

[14] Yu G P, Liu C, Wang J Y, *et al*. Heat-Resistant Aromatic s-Triazine-Containing Ring-Chain Polymers Based on Bis(Ether Nitrile)s: Synthesis and Properties[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95: 2 445-2 452.

[15] Yu G P, Liu C, Wang J Y, *et al*. Synthesis, Characterization, and Cross-linking of Soluble Cyano-Containing Poly(Arylene Ether)s Bearing Phthalazinone Moiety[J]. *Polymer*, 2010, 51(1): 100-109.

[16] Yan Q L, Wang J Y, Liu Z Y, *et al*. New Coating for Magnet Wires[J]. *Wire Industry*, 2005, 72(853): 177-180.

[17] Wang Guoqing(王国庆), Zhu Xiuling(朱秀玲), Zhang Shouhai(张守海), *et al*. 一种杂环磺化聚芳醚腈酮质子交换膜材料的合成及表征[J]. *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2006, 2: 209-212.

[18] Gao Y R, Wang J Y, Liu C, *et al*. Synthesis of New Soluble Polyarylates Containing Phthalazinone Moiety[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2006, 17(1): 140-142.

[19] Zhu X L, Jian X G. Soluble Aromatic Poly(Ether Amide)s Con-

taining Aryl, Alkyl, and Chloro-Substituted Phthalazinone Segments[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2004, 42: 2 026 – 2 030.

[20] Wang J Y, Liao G X, Liu C, *et al.* Poly(ether imide)s Derived from Phthalazinone-Containing Dianhydrides[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2004, 42: 6 089 – 6 097.

[21] Zhu X L, Jian X G. Synthesis of Methyl-Substituted Phthalazinone-Based Aromatic Poly(Amide Imide)s[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2002, 13(9): 824 – 825.

成果推介

处理重金属工业污水新技术

本技术基于电化学方法和纳米光催化氧化在工业废水处理方面的优点，通过选择一种既具有导电性，又具有光敏性的廉价的特殊电极材料，将电化学和纳米光催化氧化的方法整合到一个体系中，实现即可对重金属废水的有效处理，同时又可对工业废水中的有机毒物除去和脱色的作用，达到同时处理工业废水中的多种物质的多重功效。

技术特点

(1)处理速率快，一般一次电化学处理过程处理工业废水只需要半小时至数小时；(2)处理工业废水污染物质范围广，如含氟、氰、铬、汞、有机毒物等工业废水；(3)工艺流程简单、使用寿命长、投资费用少、操作维护方便、运行成本低、处理效果稳定，处理过程中只消耗少量的廉价电极材料，电极材料可定期添加、活化或更换；(4)废水经电化学处理后会在水中形成原生态的亚铁离子、铁离子或铝离子，具有比普通混凝剂更好的混凝作用，无需再加铁盐、铝盐等混凝剂，COD 去除率高，并且不会对水造成二次污染；(5)废水经纳米光催化氧化处理后，有机毒物和色度也可被同时有效去除，另外，还可以起到杀菌的作用，无需再添加杀菌剂、脱色剂等化学药剂，不会对水造成二次污染；(6)具有良好的混凝效果，色度、COD 去除率高，可在很大程度上提高废水的可生化性；(7)除可还原除去重金属外，还可进行重金属的收集；(8)各单元既可作为单独处理方法使用，又可作为生物处理的前处理工艺，有利于污泥的沉降和生物挂膜。

适用范围

特别针对有机物高浓度、高毒性、高色度、难生化的重金属废水处理，可大幅度降低废水的色度和 COD，提高废水的可生化性；可广泛应用于化工、电镀、矿冶、机械制造、电子、仪表等各类工业重金属废水的处理(如含氟、氰、铬、汞废水等)。

技术领先度

随着电力工业的发展，电能成本降低，为电化学在治理废工业污水方面的应用开辟了良好的前景。单独使用电化学方法和单独使用光催化氧化方法处理工业废水已是比较成熟的技术，将电化学方法和光催化氧化方法两者结合用于重金属工业废水的处理还未见报道。因此，该项目一旦顺利应用于产业化生产，必将显示出巨大技术优势。

合作方式

技术开发　技术转让　技术服务　技术咨询

联系电话　029 – 86226599　　**联 系 人**　薛先生