

特约专栏

聚芳醚腈结构与性能的研究进展

蒲泽军, 唐海龙, 童丽芬, 冯梦娜, 王盼, 贾坤, 刘孝波

(电子科技大学微电子与固体电子学院 耐高温高分子及复合材料四川省重点实验室, 四川 成都 610054)

摘要: 20世纪80年代初, 因国防军工和尖端技术的需求而发展起来的聚芳醚腈作为一类综合性能优异的结构型高分子材料, 具有很高的耐热性、绝缘性、耐辐射性、耐化学腐蚀、抗蠕变性及机械强度高, 使其作为结构型材料、电子材料和电子元件在航空航天、电子、通信、石油开采、汽车以及其他高技术领域得到了广泛的应用。通过分子设计及亲核芳香取代反应制备的聚芳醚腈主要有聚芳醚腈均聚物、聚芳醚腈共聚物、功能性侧基聚芳醚腈及交联型聚芳醚腈4大种类。结合作者课题组之前的研究成果积累, 综述了近年来有关于新型特种工程塑料聚芳醚腈的合成、结构、性能、加工及应用等方面的研究。着重介绍了聚芳醚腈单一填料复合材料及多组分复合材料、荧光功能材料、介电功能材料等的开发, 并探讨了功能性侧基聚芳醚腈在废水重金属离子吸附及作为质子交换膜在燃料电池领域的应用。文章最后对该领域的研究方向和前景作了展望。

关键词: 特种工程塑料; 聚芳醚腈; 结构与性能; 应用; 展望

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2015)12-0890-07

Research Progress of Structure and Properties of Poly(arylene ether nitrile)s

PU Zejun, TANG Hailong, TONG Lifan, FENG Mengna, WANG Pan, JIA Kun, LIU Xiaobo
(Research Branch of Functional Materials, Institute of Microelectronic & Solid State Electronic, High-Temperature Resistant Polymers and Composites Key Laboratory of Sichuan Province, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

Abstract: Polyarylene ether nitriles (PEN) have emerged as structural polymers of excellent comprehensive properties due to the increasing requirements from national defense and high-tech field since 1980s. Owing to their high thermal stability, electrical insulation, resistant to radiation and chemical corrosion, anti-creep and good mechanical properties, PENs have been widely employed in structural materials, electronic materials/devices, aerospace, telecommunication, petro exploration, automobile, etc. Basically, PENs obtained from nucleophile substitution reaction are classified as four types: PEN homopolymer, copolymer, PEN containing functional side groups and crosslinked PEN. In this article, the synthesis, structure, properties, processing and application of novel PEN developed recently in our group have been reviewed. Especially, the single-component composites, fluorescent and dielectric functional materials based on PEN and their application as heavy metal ions absorption, proton exchange membrane and fuel cells have been discussed. The review ends with a brief outlook of the future directions and prospects of the research area.

Key words: special engineering plastics; poly(arylene ether nitrile)s; structure and properties; application; outlook

1 前言

聚芳醚类聚合物是一类众所周知的热塑性工程塑料。由于其分子结构中含有大量的刚性芳环结构, 因此

该类聚合物具有很高的热稳定性和优异的机械性能; 另外氧醚键或硫醚键的存在既有助于聚合物的加工, 同时又保持好的热稳定性^[1]。特别是在分子链中引入二苯砜、二苯甲酮、苯甲腈等结构单元后, 比如聚芳醚酮、聚芳醚砜、聚芳醚腈等, 由于醚键与砜基、酮基、腈基的协同作用, 耐热性进一步提高。由于它们具有耐热等级高、耐辐射、耐腐蚀、尺寸稳定性好、电性能优良等优异的综合性能, 所以在飞机制造、电子信息、家用电器、汽车制造、石油化工、医疗卫生等诸多领域得到了广泛的应用。其中尤以英国ICI公司开发的聚醚醚酮(Victrex PEEK)树脂为

收稿日期: 2015-06-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51173021, 51373028, 51403029); 科技部863计划项目(2012AA03A212)

第一作者: 蒲泽军, 男, 1987年生, 博士研究生

通讯作者: 刘孝波, 男, 1965年生, 教授, 博士生导师, Email: liuxb@uestc.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.12.04

代表, 在英、美等国的航空航天工程上得到大量应用, 20 世纪 90 年代以来开始被应用于各种工程领域, 成为当今最热门的高性能工程塑料之一。

将具有功能性的腈基引入到聚芳醚的分子结构中, 就得到一类新型的聚芳醚类聚合物——聚芳醚腈 [Poly (arylene ether nitrile)s, PEN]。与聚芳醚砜、聚芳醚酮中的砜基、酮基不同, 聚芳醚腈中的腈基不在高分子主链上, 而是作为一个增加功能性并提高耐热性的侧基, 因而对其成型流动性影响较小, 使得聚芳醚腈既具有高的热稳定性, 又具有较好的成型加工性。由于腈基侧基属强极性基团, 可以使聚芳醚腈分子链之间的偶极-偶极相互作用加强, 因而其耐热性及机械强度得以提高, 且强极性的腈基侧基还可增强聚芳醚腈基体与填料的粘结作用^[2-3]。更重要的是, 腈基侧基之间可以通过三聚加成反应交联形成高热稳定性的三嗪环, 因此腈基可以作为一个潜在的交联点使聚芳醚腈形成更高耐热性的网络结构^[4-6]。另外, 腈基和其他功能性基团发生各种化学反应可得到一系列新型的功能材料^[7]。基于聚芳醚腈优异的综合性能以及以上的诸多优点, 聚芳醚腈可以认为是一类集高性能与功能于一体的特种工程塑料。

2 聚芳醚腈的合成方法及机理

目前, 聚芳醚腈的合成通常采用 2, 6-二氟苯甲腈或者 2, 6-二氯苯甲腈与芳香二元酚在碳酸钾催化下, 通过亲核芳香取代反应获得聚芳醚腈及其共聚物^[8-12]。如图 1 所示, 聚芳醚腈的亲核芳香取代反应主要分为两个阶段。第 1 阶段为脱水阶段, 也称成盐反应阶段。具有弱碱性的 K_2CO_3 在溶剂中电离形成 K^+ , 然后 K^+ 与芳香二元酚 (即间苯二酚、对苯二酚、双酚 A、酚酞和酚酞啉) 反应形成双酚二钾盐, 同时产生 H^+ 。反应刚开始时产生的 H^+ 较少, H^+ 与 K_2CO_3 反应生成 $KHCO_3$, 然后 $KHCO_3$ 继续电离出 K^+ , 并置换出 H^+ 。 H^+ 与 HCO_3^- 反应生成副产物二氧化碳和水。此时, 由于甲苯与 NMP 形成共沸体系 (共沸温度为 140–160 °C), 水蒸气和甲苯蒸气被带入到分水器中冷凝并分层, 由于水的密度大于甲苯, 因此水沉在分水器底层, 而甲苯由于在分水器上层继续回流至反应釜中, 维持共沸体系温度恒定。第 2 阶段为亲核取代聚合反应阶段。脱水阶段完成后, 开始逐渐蒸出甲苯, 反应体系温度逐渐升高, 此时第 1 阶段形成的双酚二甲盐与 2, 6-二氯苯甲腈单体发生亲核取代反应, 生成低聚物及副产物 KCl。当温度升高至 190 °C 以上时, 低聚物与低聚物之间继续发生亲核取代聚合反应逐渐形成高分子量的聚芳醚腈聚合物。最终的产物包括聚芳醚腈树脂以及钾盐、二氧化碳、水等副产物。

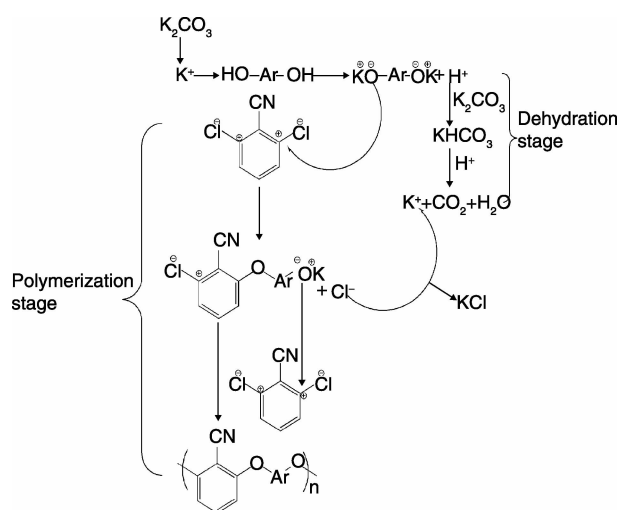


图 1 聚芳醚腈合成机理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of synthetic mechanism for PEN

3 聚芳醚腈的种类、结构与性能

近年来, 发展的聚芳醚腈的种类众多, 根据结构可分为聚芳醚腈均聚物和聚芳醚腈共聚物。与其他聚芳醚类聚合物如 PES、PEEK 等比较, PEN 由于引入 CN 侧基, 其性能有很大变化。由一种二元酚得到的聚芳醚砜、聚芳醚酮、聚芳醚腈, 其力学性能逐渐增大, 而玻璃化温度大小为: 聚芳醚砜 > 聚芳醚腈 > 聚芳醚酮^[3]。不同结构的二元酚与 2, 6-二氯苯甲腈通过亲核取代反应可以得到一系列的聚芳醚腈均聚物, 其合成及结构示意图如图 2 所示, 不同结构的聚芳醚腈的热性能及力学性能列于表 1。

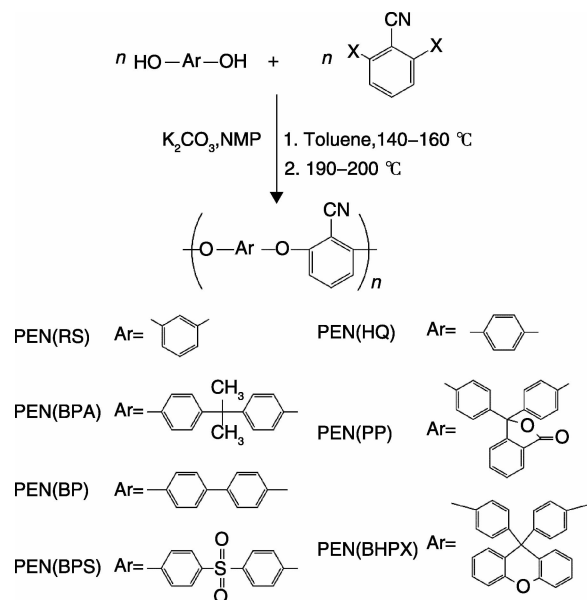


图 2 聚芳醚腈均聚物系列的合成及结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of synthesis and structure of PEN homopolymer

表 1 不同结构的聚芳醚腈均聚物的热性能及力学性能

Table 1 Thermal and mechanical properties of PEN homopolymer

PEN series	T_g /°C	T_m /°C	$T_{5\%}$ /°C	R_m /MPa	A /%	E /GPa	Ref.
PEN(RS)	148	340	505	137	94	4.4	[2]
PEN(HQ)	182	348	535	150	35	3.9	[3]
PEN(BPA)	171	—	483	89	6.2	2.3	[13]
PEN(PP)	264	—	499	112	15	3.6	[3]
PEN(PPL)	237	—	373	78	3.5	3.1	[13]
PEN(BP)	214	346	556	155	35	3.5	[3]
PEN(BPS)	225	—	467	118	3.6	2.4	[14]
PEN(BHPX)	226	—	428	59	5.9	1.2	[15]
PEN(DHPZ)	295	—	516	84	7.7	2.0	[16]

3.1 聚芳醚腈均聚物

通过表 1 数据对比可知,以酚酞、酚酞啉、联苯二酚、双酚 S、9,9-二(4-羟基苯基)咕吨和 4-(4-羟基-苯基)-2H-二氮杂萘-1-酮为原料合成的聚芳醚腈均聚物玻璃化转变温度高,主要是由于这些二元酚结构使得聚合物主链刚性强。最引人关注的是以 4-(4-羟基-苯基)-2H-二氮杂萘-1-酮为原料合成的聚芳醚腈玻璃化转变温度达到了 313 °C,较其他所有热塑性高分子的 T_g 都高,这是由于 DHPZ 呈扭曲非共平面结构,二氮杂萘酮结构的引入增大了分子链中的空间位阻,使得分子链段运动更加困难。而以双酚 A 为原料合成的聚芳醚腈玻璃化温度为 171 °C,这是由于分子主链上存在烷基而明显降低链的刚性,不利于提高材料的耐热性能。同时,上述不同结构的聚芳醚腈拥有优异的力学性能。

图 3 为含二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚腈的合成及结构示意图。

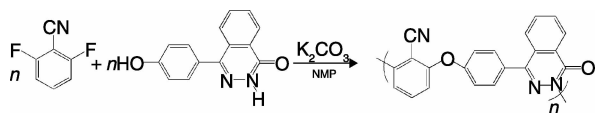


图 3 含二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚腈 PEN(DHPZ) 的合成及结构示意图

Fig. 3 Schematic diagram of synthesis and structure of PEN(DHPZ)

3.2 聚芳醚腈共聚物

图 4 是聚芳醚腈共聚物系列的合成及结构示意图。表 2 为不同结构的聚芳醚腈共聚物的热性能及力学性能,通过数据对比可看出分子结构对聚芳醚腈结晶性和 T_g 影响明显,5 种聚芳醚腈聚合物中 PEN(HQ:RS=95:5) 和 PEN(HQ:RS=80:20) 的分子结构较为规整,因此具有一定的结晶性,其熔点分别为 327 °C 和 313 °C,其余聚合物由于共聚和分子结构位阻的原因均为无定形聚合物。二元酚的分子结构决定了聚芳醚腈聚合物的 T_g ,由于 PEN(HQ/PP) 结构单元中具有酚酞结构单元,而酚酞内

酯环的位阻效应,使得分子链旋转难度增大,刚性增强,因此酚酞型聚芳醚腈均聚物 T_g 最高,达到了 228 °C。这其中间苯二酚位阻效应最弱,因此间苯二酚含量最多的 PEN(HQ/RS=60:40) 聚合物 T_g 仅为 166 °C。

从结构与性能的关系出发,根据分子设计的原理,选择不同结构的二元酚与二氯苯甲腈通过亲核取代反应可获得具有预期性能的聚芳醚腈。

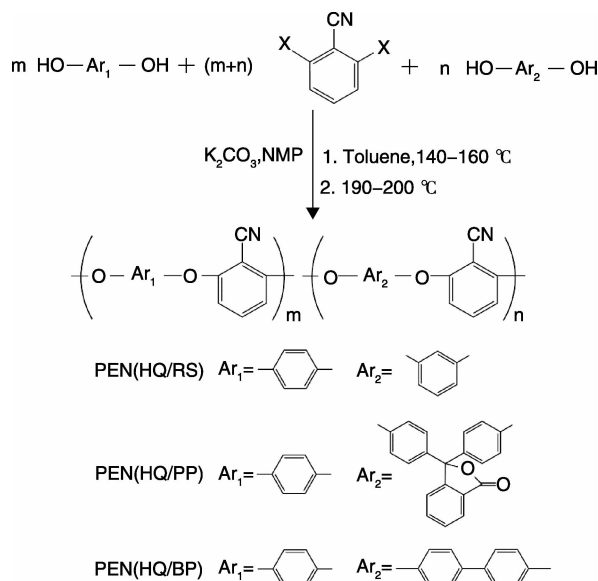


图 4 聚芳醚腈共聚物系列的合成及结构示意图

Fig. 4 Schematic diagram of synthesis and structure of PEN copolymer

表 2 不同结构的聚芳醚腈共聚物的热性能及力学性能

Table 2 Thermal and mechanical properties of PEN copolymer

PEN series	T_g /°C	T_m /°C	$T_{5\%}$ /°C	R_m /MPa	A /%	E /GPa	Ref.
PEN(HQ/RS) 95:5	172	327	449	145	7.1	4.2	—
PEN(HQ/RS) 80:20	170	313	500	140	6.4	3.5	[17]
PEN(HQ/RS) 60:40	166	—	498	110	5.5	3.3	[13]
PEN(HQ/PP)	228	—	450	120	6.6	2.8	[13]
PEN(HQ/BP)	176	—	550	71	6.1	2.1	[18]

3.3 功能性侧基聚芳醚腈

由于聚芳醚腈具有优异的力学、热学性能,因此为了扩展聚芳醚腈的应用,作者所在课题组合成并发展了一类功能性侧基聚芳醚腈,以期得到聚芳醚腈本身所不具备的一些性能,比如质子导电性等。在这种情况下,侧链带磺酸基团的聚芳醚腈——磺化聚芳醚腈(SPEN)应运而生。我们利用 2,6-二氟苯甲腈,磺化对苯二酚(SQH)与不同酚结构单体在碳酸钾催化下,通过亲核芳香取代反应获得不同结构的磺化聚芳醚腈。图 5 是功能性侧基聚芳醚腈的合成路线及结构图。

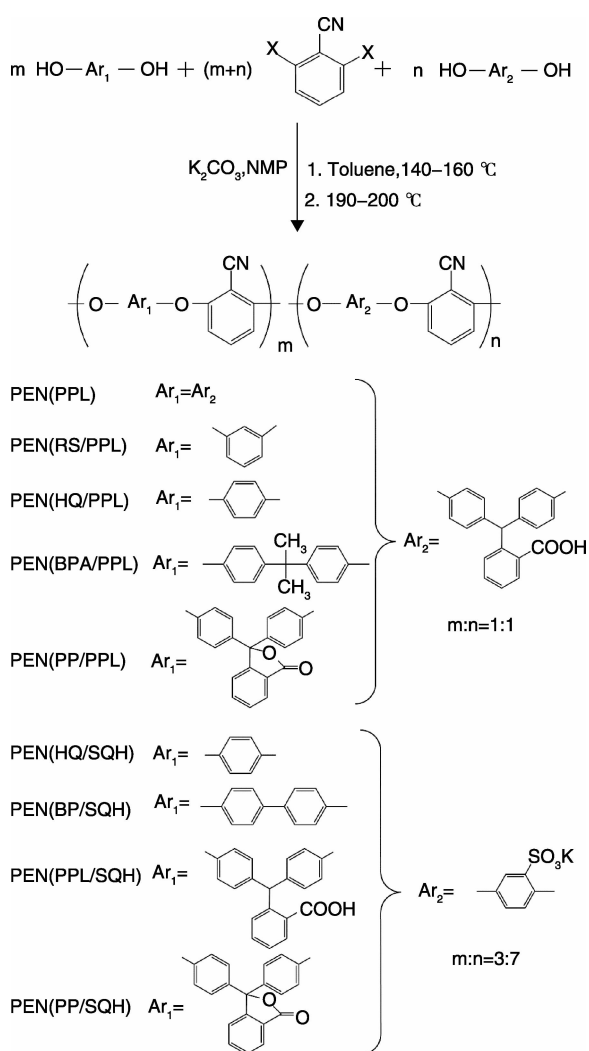


图 5 功能性侧基聚芳醚腈的合成路线及结构图

Fig. 5 Synthesis route and structure of pendant functional groups PEN

典型的几种磺化聚芳醚腈主要有以下几种：对苯二酚型 (HQ)，联苯型 (BP)，酚酞型 (PP)，以及酚酞喹啉型 (PPL)。常温下部分性能参数如表 3 所示。

表 3 不同结构的聚芳醚腈及其功能性侧基共聚物的部分性能参数
Table 3 The performance parameters of pendant functional groups PEN

PEN series	T_g /°C	$T_{5\%}$ /°C	R_m /MPa	A / %	Proton conductivity, $6/\text{ms} \cdot \text{cm}^{-1}$	E /GPa	Ref.
PEN(PPL)	237	408	75.1	3.5	—	2.6	[19]
PEN(RS/PPL)	181	407	—	—	—	—	[19]
PEN(HQ/PPL)	202	450	99.3	5.9	—	2.8	[19]
PEN(BPA/PPL)	213	444	83.1	4.4	—	2.9	[19]
PEN(PP/PPL)	251	457	104.7	5.0	—	3.2	[19]
PEN(HQ/SQH)	—	450	53.3	19.2	3.57	1.8	[20]
PEN(BP/SQH)	—	455	56.5	21.9	1.85	2.0	[20]
PEN(PPL/SQH)	—	379	37.7	7.38	12.5	1.4	[20]
PEN(PP/SQH)	—	439	79.5	5.83	1.25	2.5	[20]

从表 3 可以看出，磺化聚芳醚腈继承了聚芳醚腈的基本性能，具有优异的热学性能。在这几种结构中，PP-SPEN 具有最好的力学性能，这是由于引入的酚酞自身带有更多的刚性芳环结构，为 PP-SPEN 具有很高的热稳定性和优异的机械性能奠下了良好的基础；PPL-SPEN 具有最强的质子导电性，其质子电导率是最高的，这是由于 PPL 结构中的羧基也是亲水性基团，能够增加 SPEN 的吸水率，形成更多的水和氢离子；另外对于 HQ-SPEN 与 BP-SPEN，除了具有优异的热学稳定性外，也具有较好的拉伸强度与断裂伸长率。

3.4 交联型聚芳醚腈

虽然聚芳醚腈具有优异的热学、力学以及电学等性能，但其玻璃化转变温度不够高，且在玻璃化转变温度以上应用时模量明显下降，高温时流动性对温度的依赖性不大，因此导致使用温度较低，一般在 260 °C 以下。为了提高聚芳醚腈的使用温度，研究者们开始在聚芳醚腈主链上引入刚性结构来提高聚芳醚腈的熔点以及玻璃化转变温度，但是，熔点的提高对成型加工又带来了新的挑战，因此，这些聚芳醚腈在其应用上具有很大的局限性。在此背景下，一类新型的可交联型聚芳醚腈应运而生，可交联型聚芳醚腈综合了热固性树脂及热塑性树脂的优点，实现了热塑性加工、热固性应用的特性。

交联型聚芳醚腈分为端基交联型聚芳醚腈和侧链交联型聚芳醚腈。端基交联型聚芳醚腈的合成可以一步完成^[18]。如图 6 所示。

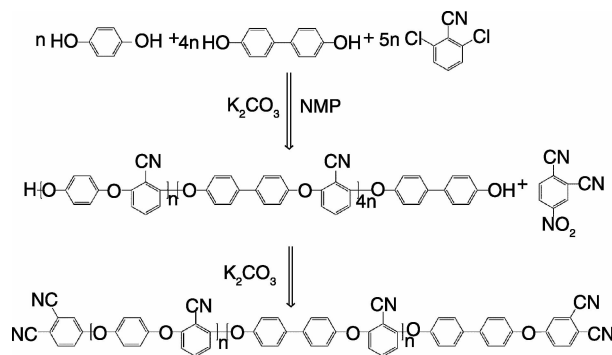


图 6 端基交联型聚芳醚腈的合成路线图

Fig. 6 Synthesis route of phthalonitrile end-capped PEN

在制备出传统聚芳醚腈的基础上加入 4-硝基邻苯二甲腈，从而合成端基交联型聚芳醚腈。而侧链交联型聚芳醚腈合成一般分为两步^[21]，如图 7 所示，第 1 步合成出侧链含羧基的聚芳醚腈，第 2 步再通过 4-氨基苯氧基邻苯二甲腈与侧链含羧基的聚芳醚腈在催化剂的作用下反应制备出侧链交联型聚芳醚腈。

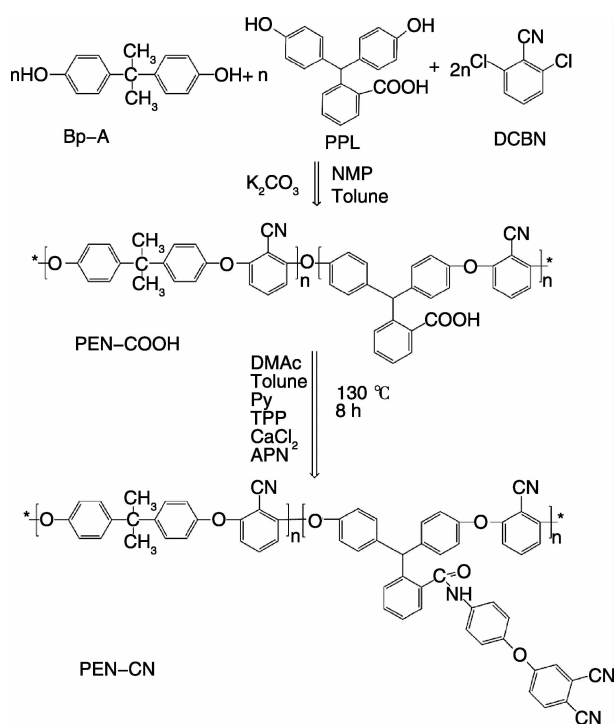


图 7 侧链交联型聚芳醚腈的合成路线图

Fig. 7 Synthesis route of PEN containing phthalonitrile in side chain

交联型聚芳醚腈的最大优点在于其热固化处理前可采用热塑性树脂的加工方式，而热固化处理之后又具有热固性树脂的高性能。表 4 为交联型聚芳醚腈热固化处理后的热学及力学性能。由于双氰基之间的交联反应可生成结构稳定的三嗪环和酞菁环，使得固化后的聚芳醚腈的玻璃化转变温度和拉伸强度大大提升。

表 4 交联型聚芳醚腈的热学性能及力学性能

Table 4 Thermal and mechanical properties of cross-linkable PEN

PEN series	T_g /°C	$T_{5\%}$ /°C	R_m /MPa	Growth rate /%	E/GPa	Ref.
Phthalonitrile end-capped PEN	224	570	90.0	10.9	2219	[18]
Containing phthalonitrile in side chain	213	470	89.7	3.1	3500	[22]

4 聚芳醚腈的加工及应用

4.1 聚芳醚腈的加工方法

随着加工技术的不断发展，塑料的加工成型方法多种多样。聚芳醚腈树脂一般采用熔融加工方式，通过挤出、注塑、模压、层压等工艺进行制品的成型加工^[23]。除此之外，聚芳醚腈也可以采用溶液加工方法，如溶液法纺制化学纤维、流延法制薄膜等。

4.2 聚芳醚腈复合材料及应用

PEN 主链上含有大量苯环，使得 PEN 分子主链刚

硬，同时 PEN 分子主链上又含有大量的醚键，这使其又具有一定的柔韧性。而强极性氰基侧基的存在，使得聚芳醚腈与玻璃纤维等填料的粘结能力大大增强。因此，聚芳醚腈通过与其他填料复合可以制备出具有不同功能的增强材料和功能材料，有望作为一类结构材料、电子元件和电子材料在航空航天、电子、通信以及其他高新技术领域发挥重要作用。

聚芳醚腈通过与聚苯硫醚、邻苯二甲腈等聚合物共混制备聚芳醚腈合金复合材料，其利用各自的优异性能产生协同效应^[23]。其次，聚芳醚腈还可与碳纳米管、连续玻璃纤维、三氧化二铝、氧化石墨烯以及石墨等制备聚芳醚腈单一填料复合材料及多组分复合材料^[7, 24-26]。除此之外，聚芳醚腈还可与三氧化二锆等稀土参杂制备聚芳醚腈荧光功能材料^[27]以及与纳米钛酸钡、超支化酞菁铜等共混制备介电功能材料^[28-29]。

近期，聚芳醚腈在与贵金属(金、银)纳米团簇的复合制备新型的荧光材料方面也获得了成功。羧基功能化的荧光性聚芳醚腈在 365 nm 左右的激发光源作用下发射 400~430 nm 的蓝紫光，与处于黄光、绿光、红光发射波段的贵金属纳米团簇的吸收光谱匹配。同时聚芳醚腈的羧基侧链具有一定的亲水性，在液相体系中，与水溶性贵金属纳米团簇的空间距离足够小，可实现聚芳醚腈与贵金属纳米团簇之间的荧光共振能量转移(FRET)现象，并以此获得颜色可调性能优异的有机/无机杂化高分子纳米复合荧光材料^[30-31]。

4.3 功能性侧基聚芳醚腈的应用

4.3.1 含羧基聚芳醚腈纤维——重金属离子吸附

水污染问题越来越受到人们的重视，尤其是重金属离子的污染，对人们的身体健康造成了严重的威胁。基于重金属离子的去除研究，研究者已经提出了多种方法，其中吸附法是一种简单、有效且经济的方法。各种微纳米离子被广泛应用于溶液中重金属离子的吸附分离，并取得了良好的效果。作者所在课题组以孔隙率高和比表面积大的聚芳醚腈纳米纤维为基膜，采用侧链接入羧基等功能性基团的改性方法，改性后的聚芳醚腈展现了良好的阳离子交换性能。

4.3.2 含磺酸基聚芳醚腈薄膜——质子交换膜

质子交换膜，作为甲醇燃料电池最为关键的部分，为质子的传输提供有效的离子通道同时能够阻碍气体与气体之间的混合。理想的质子交换膜应该具备有效传输质子的能力，良好的耐热性以及抵抗潮湿与氧化性环境的能力。现阶段最普遍应用的质子交换膜是全氟磺酸-聚四氟乙烯共聚物，也被称为 Nafion 膜。然而随着研究的深入，Nafion 膜的高造价，强的温度依赖性，一定湿

度下较低的强度以及较差的热学稳定性都阻碍了 Nafion 膜的进一步使用与应用。针对以上缺点,主要有两种方法可以解决这一问题:一是对现有的 Nafion 膜进行改性;二是寻求新的质子交换膜来替代 Nafion 膜。

聚芳醚腈(PEN)是一种吸引人的材料,因其高的热力学和氧化稳定性,良好的化学惰性和优异的力学性能而在近 10 年来被广泛的关注。据文献报道^[32],聚芳醚腈的腈基能够增强分子间作用力,从而达到降低膜溶胀的作用,同时,引入的磺酸基团也具有质子传输作用。因此,我们可以通过调节酚结构与 SQH 单体之间的比例来获取不同性能的磺化聚芳醚腈,并且有望作为质子交换膜应用。

5 结 语

近几年,新型特种工程塑料聚芳醚腈的发展势头迅猛,尤其是关于聚芳醚腈功能性开发的研究越来越多。而磺化聚芳醚腈、含羧基侧基聚芳醚腈和交联型聚芳醚腈是 3 种集高性能工程塑料、荧光功能高分子和反应性高分子于一身的特种聚合物,已然受到越来越大的关注。在本文研究工作的基础上,仍有以下方向值得进一步探索和研究:

(1) 磺化聚芳醚腈具有优异的热和化学稳定性、抗水解能力强、结构多样且价格相对较低等优点,是目前研究最多,也是最有希望成为替代 Nafion 等全氟磺酸膜的质子交换膜材料之一。

(2) 由于含羧基聚芳醚腈主链上羧基的具有一定的配位活性。因此,根据羧基侧基的配位活性这一特征,羧基可以化学吸附重金属离子。随着环境污染问题越来越严重,人类环保意识的加强,如何处理重金属废液是一个重要的研究课题。因此,在下一步工作中,将重点研究含羧基侧基聚芳醚腈对重金属吸附性能,以期制备出具有实际应用价值的重金属离子吸附剂。

(3) 另一方面,由于含羧基侧基聚芳醚腈主链上含有大量的羧基侧基,这些羧基侧基可以与环氧树脂中的环氧基反应进而使二者发生交联。未来的工作将含羧基侧基聚芳醚腈作为环氧树脂的大分子固化剂来改性环氧树脂,期望得到一种兼具热固性材料和热塑性材料优点的交联树脂,从而避免了对环氧树脂进行共混改性时由于界面分离而造成树脂相关性能的下降。

(4) 具有荧光、介电、导电、导热及其磁性功能的聚芳醚腈复合材料的设计与开发。

(5) 高分子量可交联聚芳醚腈的合成及其热塑性加工热固性应用的关键技术研究。

(6) 耐高温聚芳醚腈纤维的成型工艺研究,重点

开发熔融纺丝技术;以此为基础,展开一系列芳杂环耐高温高分子的合成、加工、结构与性能研究,凝练挤出研究与应用技术研究的关系,为耐高温高分子产业提供技术研究平台。

参考文献 References

- [1] Hergenrother P, Jensen B, Havens S. Poly (arylene ethers) [J]. *Polymer*, 1988, 29(2): 358-369.
- [2] Rao V L, Saxena A, Ninan K. Poly (arylene ether nitriles) [J]. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 2002, 42(4): 513-540.
- [3] Zhang Lianlai (张连来), Gu Yi (顾宜). 特种工程塑料—聚芳醚腈[J]. *China Plastics (中国塑料)*, 1995, 9(3): 11-18.
- [4] Tang Hailong, Huang Xu, Yang Xulin, *et al.* An Effective Approach to Enhance Temperature Independence of Dielectric Properties for Polyarylene Ether Nitrile Films [J]. *Materials Letters*, 2012, 75: 218-220.
- [5] Meng Fanbin, Zhong Jiachun, Yuanwei, *et al.* The Influence of Cross-Linking Reaction on the Mechanical and Thermal Properties of Polyarylene Ether Nitrile [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 120(3): 1 822-1 828.
- [6] Yu Guipeng, Liu Cheng, Wang Jinyan, *et al.* Synthesis, Characterization and Crosslinking of Soluble Cyano-Containing Poly (arylene ether)s Bearing Phthalazinone Moiety [J]. *Polymer*, 2010, 51(1): 100-109.
- [7] Zhan Yingqing, Yang Xulin, Guo Heng, *et al.* Cross-Linkable Nitrile Functionalized Graphene Oxide/Poly (arylene ether nitrile) Nanocomposite Films with High Mechanical Strength and Thermal Stability [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(12): 5 602-5 608.
- [8] Sheng Shouri, Zhang Wei, Huang Shuiping, *et al.* A Novel Class of Organosoluble Poly(arylene ether nitrile) Copolymers Containing Methyl Substituent and Carbo Xanthene Moiety [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2012, 23(3): 441-446.
- [9] Matsuo S, Murakami T, Takasawa R. Synthesis and Properties of New Crystalline Poly (arylene ether nitriles) [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1993, 31(13): 3 439-3 446.
- [10] Saxena A, Sadhana R, Rao V L, *et al.* Synthesis and Properties of Poly Ether Nitrile Sulfone Copolymers with Pendant Methyl Groups [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 99(4): 1 303-1 309.
- [11] Saxena A, Sadhana R, Rao V L, *et al.* Synthesis and Properties of Polyarylene Ether Nitrile Copolymers [J]. *Polymer Bulletin*, 2003, 50(4): 219-226.
- [12] Saxena A, Rao V L, Ninan K. Synthesis and Properties of Polyether Nitrile Copolymers with Pendant Methyl Groups [J]. *European Polymer Journal*, 2003, 39(1): 57-61.
- [13] Tang Hailong, Yang Jian, Zhong Jiachun, *et al.* Synthesis and Di-

- electric Properties of Polyarylene Ether Nitriles with High Thermal Stability and High Mechanical Strength [J]. *Materials Letters*, 2011, 65: 2 758 - 2 761.
- [14] Tang Anbin (唐安斌), Zhu Rongqi (朱蓉琪), Jiang Qitai (蒋启泰), *et al.* 聚芳醚腈腈的研究[J]. *Insulating Materials* (绝缘材料通讯), 2000, 1: 9 - 12.
- [15] Huang Shuiping (黄水萍). *Synthesis and Properties of Novel Soluble Poly(aryl ether nitrile)s and Poly(aryl ether nitrile sulfone)s Containing Xanthene Structures* (新型可溶性含咕吨结构的聚芳醚腈、聚芳醚腈的合成与性能研究) [D]. Nanchang: Jiangxi Normal University, 2010.
- [16] Li Qi (李琦). *Synthesis of Novel Soluble Poly(aryl ether nitrile ketone)s* (新型可溶性聚芳醚腈(酮)的合成研究) [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2002.
- [17] Tang Hailong, Zhong Jiachun, Yang Jian, *et al.* Flexible Polyarylene Ether Nitrile/BaTiO₃ Nanocomposites with High Energy Density for Film Capacitor Applications [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2011, 40(2): 141 - 148.
- [18] Zou Yanke, Yang Jian, Zhan Yingqing, *et al.* Effect of Curing Behaviors on the Properties of Poly(arylene ether nitrile) End-Capped with Phthalonitrile [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125: 3 829 - 3 835.
- [19] Tang Hailong, Pu Zejun, Huang Xu, *et al.* Novel Blue-Emitting Carboxyl-Functionalized Poly(arylene ether nitrile)s with Excellent Thermal and Mechanical Properties [J]. *Polymer Chemistry*, 2014, 5, (11): 3 673 - 3 679.
- [20] Pu Zejun, Chen Lan, Long Ya, *et al.* Influence of Composition on the Proton Conductivity and Mechanical Properties of Sulfonated Poly(aryl ether nitrile) Copolymers for Proton Exchange Membranes [J]. *Journal of Polymer Research*, 2013, 20: 281 - 289.
- [21] Yang Jian, Yang Xulin, Zhan Yingqing, *et al.* Synthesis and Properties of Crosslinked Poly(arylene ether nitriles) Containing Pendant Phthalonitrile [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 127(3): 1 676 - 1 682.
- [22] Yang Jian. *Synthesis and Investigation of Properties of Poly(arylene ether nitriles) with Pendant Functional Groups* [D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2013.
- [23] Liu Xiaobo (刘孝波), Tang Hailong (唐海龙), Yang Jian (杨建), *et al.* Poly(arylene ether nitrile)s (聚芳醚腈) [M]. Beijing: Science Press, 2013.
- [24] Yang Xulin, Zhan Yingqing, Yang Jian, *et al.* Synergetic Effect of Cyanogen Functionalized Carbon Nanotube and Graphene on the Mechanical and Thermal Properties of Poly(arylene ether nitrile) [J]. *Journal of Polymer Research*, 2012, 19(1): 1 - 6.
- [25] Zou Yanke, Liu Xiaobo. Morphology, Thermal and Mechanical Properties of Glass Fiber-Reinforced Crosslinkable Poly(arylene ether nitrile) [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 129(1): 130 - 137.
- [26] Liu Mengdie, Jia Kun, Liu Xiaobo. Effective Thermal Conductivity and Thermal Properties of Phthalonitrile-Terminated Poly(arylene ether nitriles) Composites with Hybrid Functionalized Alumina [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(10).
- [27] Tang Hailong, Ma Zhen, Yang Jian, *et al.* Flexible Polyarylene Ether Nitrile Containing Pendant Carboxyl Groups/Eu(III) Fluorescent Films with High Thermal Stability and Mechanical Strength [J]. *Materials Letters*, 2011, 65(23): 3 450 - 3 453.
- [28] Tang Hailong, Ma Zhen, Zhong Jiachun, *et al.* Effect of Surface Modification on the Dielectric Properties of PEN Nanocomposites Based on Double-Layer Core/Shell-Structured BaTiO₃ Nanoparticles [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 384(1): 311 - 317.
- [29] Zhong Jiachun, Tang Hailong, Chen Yuanwei, *et al.* The Preparation, Mechanical and Dielectric Properties of PEN/HBCuPc Hybrid Films [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2010, 21(12): 1 244 - 1 248.
- [30] Wang Pan, Yuan Liting, Huang Xu, *et al.* Tuning of Polyarylene Ether Nitrile Emission Profile by Using Red-Emitting Gold Nanoclusters via Fluorescence Resonance Energy Transfer [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(87): 46 541 - 46 544.
- [31] Jia Kun, Wang Pan, Yuan Liting, *et al.* Facile Synthesis of Luminescent Silver Nanoparticles and Fluorescence Interactions with Blue-Emitting Polyarylene Ether Nitrile [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3: 3 522 - 3 529.
- [32] Chen Lan, Pu Zejun, Yang Jian, *et al.* Synthesis and Properties of Sulfonated Polyarylene Ether Nitrile Copolymers for PEM with High Thermal Stability [J]. *Journal of Polymer Research*, 2013, 20(1): 45 - 49.

(编辑 易毅刚)