

特约专栏

## 耐高温腈基聚合物及复合材料研究进展

贾 坤, 徐明珍, 潘 海, 王子成, 邹兴强, 姜明利, 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:** 耐高温腈基聚合物是通过邻苯二甲腈类单体在高温下的加成聚合反应而得到的一系列高性能热固性树脂的统称, 因此也被称为邻苯二甲腈树脂。由于其具备优异的高温力学性能、热(氧)稳定性、耐腐蚀性、阻燃性及良好的加工性能, 邻苯二甲腈树脂在航空航天、船舶制造、微电子工业等高科技领域内展现出广泛的应用前景。首先简要介绍了邻苯二甲腈树脂的基本结构与热聚合机理; 其次重点阐述了不同结构的邻苯二甲腈单体在固化剂作用下的热固化行为, 明确了邻苯二甲腈树脂结构与性能的关系; 随后分别介绍了邻苯二甲腈树脂的结构改性、加工性能、纤维增强复合材料的制备与性能研究、邻苯二甲腈聚合物的电磁功能化技术途径; 最后简要分析了耐高温腈基聚合物及复合材料目前所面临的技术瓶颈并展望了未来的发展方向。

**关键词:** 腈基聚合物; 耐高温; 复合材料; 改性; 功能化

**中图分类号:** TB332      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1674-3962(2015)12-0897-09

## Research Progress of High Temperature Resistant Phthalonitrile-based Polymers and Composites

JIA Kun, XU Mingzhen, PAN Hai, WANG Zicheng, ZOU Xingqiang, JIANG Mingli, LIU Xiaobo

(High-Temperature Resistant Polymers and Composites Key Laboratory of Sichuan Province, Institute of Microelectronic & Solid State Electronic, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

**Abstract:** High temperature resistant nitrile-based polymers, also named as phthalonitrile resins, are high performance thermosets obtained by the addition polymerization of phthalonitrile monomers. Due to their outstanding high temperature mechanical properties, (oxidative) thermal stability, corrosion resistance, fire resistance and good processability, phthalonitrile resins have been widely used in various high-tech fields such as aerospace, microelectronics, ship manufacture, etc. In this review article, the basic chemical structures and thermal polymerization mechanism of bisphthalonitrile resins were firstly introduced, then the thermal curing reaction of different phthalonitrile monomers in the presence of curing agent was discussed to clarify the structure and properties of bisphthalonitrile resins. Furthermore, the structural modification, processability, preparation and properties of fiber reinforced composites, electro-magnetic functionalization for phthalonitrile-based polymers were introduced. The review ended with a brief outlook of the future directions and prospects of the research area.

**Key words:** nitriles-based polymers; high temperature resistant; composites; modification; functionalization.

### 1 前 言

作为当今世界新技术革命三大支柱之一的新材料产业, 一直受到美国、西欧、日韩等发达国家和地区的高度重视, 都已将新材料技术列为 21 世纪重点发展的高新

技术之一, 并作为国家科技发展战略的重要组成部分, 充分说明了新材料行业的重要性。有机高分子及其复合材料是新材料领域内的重要组成部分, 特别是随着近年来航空航天、微电子工业、新能源、轨道交通、生物医学等高科技行业的迅猛发展, 使得有机高分子及复合材料在学术研究及工业应用方面都取得长足进步, 同时新的应用环境也对材料性能提出了更为苛刻的要求, 因此高分子材料的高性能化也成为未来必然的发展趋势。

邻苯二甲腈聚合物是一类高性能的热固性树脂, 是由邻苯二甲腈单体在加热条件下通过腈基的加成聚

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: 贾 坤, 1985 年生, 副教授, 硕士生导师,  
Email: jiakun@uestc.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.12.05

合反应制备得到。固化完全的邻苯二甲腈聚合物在 375 °C 的高温下力学性能长期保持稳定, 在温度高达 450 °C 时仍未出现玻璃化转变或软化现象, 邻苯二甲腈聚合物优异的高温力学性能及热氧稳定性源自于完全固化后体系中存在的大量芳杂环结构(异吡啶啉、三嗪环、酞菁环等)<sup>[1]</sup>。同时, 邻苯二甲腈单体通过加成聚合反应形成高度交联结构的聚合物, 聚合反应过程中没有小分子副产物放出, 并且单体的聚合反应过程可以通过温度、固化剂种类、含量等多种实验条件加以有效控制, 聚合物初始熔融粘度低, 因此该类树脂具备良好的加工性能, 可通过常见的热固性树脂的成型加工方式进行加工。除此之外, 通过分子设计, 可以将反应性官能团(胺基、羟基、羧基、苯并噁嗪、二茂铁等)引入邻苯二甲腈单体中, 作为进一步功能化的反应位点, 从而为制备基于邻苯二甲腈的先进功能复合材料奠定基础; 另外由于邻苯二甲腈树脂含有大量的极性腈基, 对多种纤维表面具有较好的粘附性, 因此该类树脂也被广泛地应用于纤维增强复合材料的设计与制备中。因此, 本文首先对邻苯二甲腈树脂的基本结构与固化机理进行简要的介绍, 接着重点介绍了一些典型的邻苯二甲腈单体在固化剂作用下的热固化行为, 旨在明确邻苯二甲腈树脂的结构与性能的关系, 在此基础之上系统综述了邻苯二甲腈树脂的结构改性、纤维增强复合材料的制备与性能及邻苯二甲腈聚合物功能化技术途径, 最后分析了该类树脂目前的技术瓶颈, 并对未来的发展方向做了简要的展望。

## 2 邻苯二甲腈树脂的基本结构与固化机理

早在 1934 年, Linstead 研究发现, 由邻苯二甲腈化合物制备得到的酞菁铜在氮气氛围下加热到 560 °C 升华而不发生任何的分解<sup>[2]</sup>。受此启发, Marvel 和 Martin 两人于 1958 年开展了一系列将邻苯二甲腈化合物用于制备耐高温邻苯二甲腈树脂的研究工作, 然而他们最初的研究结果只得到了几个酞菁环连接的低分子量齐聚物, 尽管后续的研究有效地提高了聚合物的分子量, 但是所制备的邻苯二甲腈树脂的高温力学性能及热氧稳定性仍然不理想<sup>[3]</sup>。自 20 世纪 80 年代起, 美国海军实验室的 Keller 研究小组在邻苯二甲腈树脂及复合材料加工应用等方面展开了系统的研究, 获得了较为显著的研究成果, 并以论文和专利的形式陆续发表<sup>[4-16]</sup>, 图 1 展示了 Keller 研究小组所开发的一些典型邻苯二甲腈树脂的单体和齐聚物结构式。

在邻苯二甲腈树脂的产业化开发方面, 美国的 Eiko 公司 (Franklin, Mass.) 联合 JFC 公司 (Bound Brook, N.

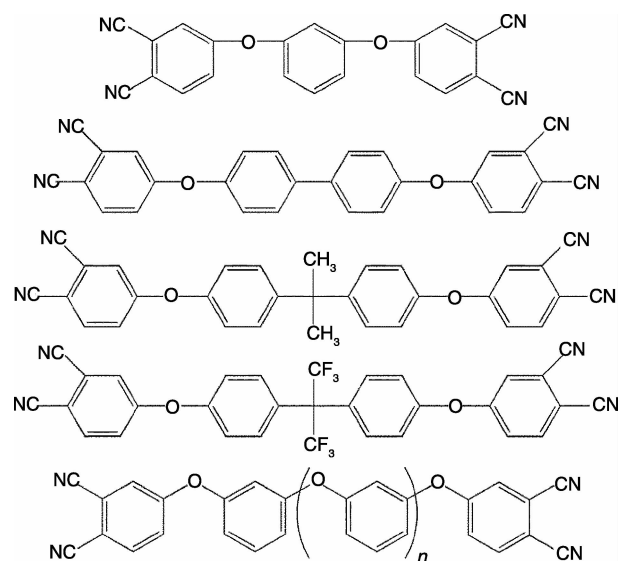


图 1 Keller 研究小组开发的典型邻苯二甲腈单体及齐聚物结构式

Fig. 1 Chemical structures of typical phthalonitrile monomer and oligomer developed by Keller's group

J., USA) 申请了邻苯二甲腈树脂的生产专利并实现了工业化生产; 同时美国的 Maverick 公司 (Blue Ash, Ohio) 也完成了用于 RTM 成型加工的邻苯二甲腈树脂的工业化生产, 对应的产品牌号为 MVK-3, 并以树脂及半固化片的形式在其全资子公司 Renegade Materials 进行销售。在该类树脂的应用方面, 美国 GKN Westland Aerospace (St. Louis, Mo.) 公司已成功地通过 RTM 加工方式制备了碳纤维增强复合材料, 用于替代战斗机发动机的钛合金部件, 收集了大量的应用数据并证明该类材料在 -54 ~ 343 °C 的温度范围内保持了良好的力学性能; 同时美国的 Electric Boat (Groton, Conn.) 公司也系统验证了邻苯二甲腈树脂用于海军舰船材料的可行性, 并对该类树脂在舰船内饰材料的应用表现出极大的兴趣。

纯邻苯二甲腈单体的反应活性低, 在未添加任何交联剂和催化剂的情况下, 需要在 280 °C 的高温下连续处理数百小时才能观察到明显的凝胶化现象, 因此迫切需要寻求合适的固化剂体系来改善邻苯二甲腈树脂的固化反应速度。最初的固化剂体系为过渡金属与过渡金属盐, Griffith 的研究结果表明, 过渡金属 (盐) 体系可以提供邻苯二甲腈单体聚合形成酞菁环所需要的电子, 因此可以有效地提高树脂的固化反应速率, 但是由于过渡金属 (盐) 在反应体系中的分散性不佳, 导致邻苯二甲腈的反应程度有限<sup>[17]</sup>。此外, Burchill 研究了芳香胺和有机酸胺盐催化的邻苯二甲腈树脂的固化反应, 实验结果表明, 固化后聚合物中含有大量的三嗪环结构, 他们提出的反应机理如图 2 所示<sup>[18]</sup>。

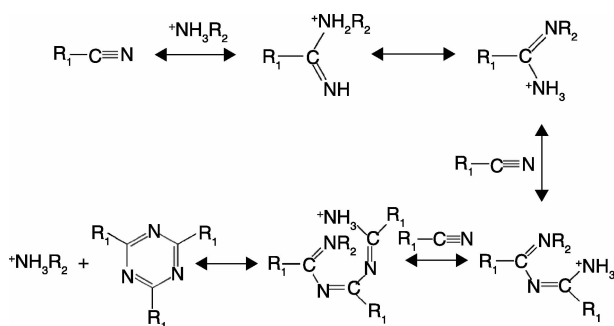


图 2 芳香胺和有机酸盐催化腈基交联形成三嗪环的反应历程  
Fig. 2 Reaction process of aromatic amine and organic acid catalyzed crosslinking of nitriles

为了进一步提高反应程度, 后来 Snow 等人选择了 3 种含有活性氢的固化剂体系: 氢醌、联苯二酚、四氢吡啶, 分别研究了其对邻苯二甲腈树脂固化反应的影响<sup>[19]</sup>。研究结果显示, 3 种含有活性氢的固化剂对邻苯二甲腈的固化反应速度均有明显的改善, 相比较之下, 氢醌容易分解, 而联苯二酚用量较大, 因此结论为四氢吡啶作为固化剂效果最好。同时, 结合多种结构分析表征手段, 他们确定了固化物中含有 4 种芳杂环结构, 分别是异吡啶啉、三嗪环、去氢酞菁环和酞菁环, 如图 3 所示。另外, Keller 等人还报道了酚和有机强酸对邻苯二甲腈单体聚合反应的促进作用<sup>[14]</sup>, 特别是无机酸、有机酸及路易斯酸都可以催化腈基的聚合反应, 其催化效果与酸性有关。由此可知, 尽管固化完全的邻苯二甲腈

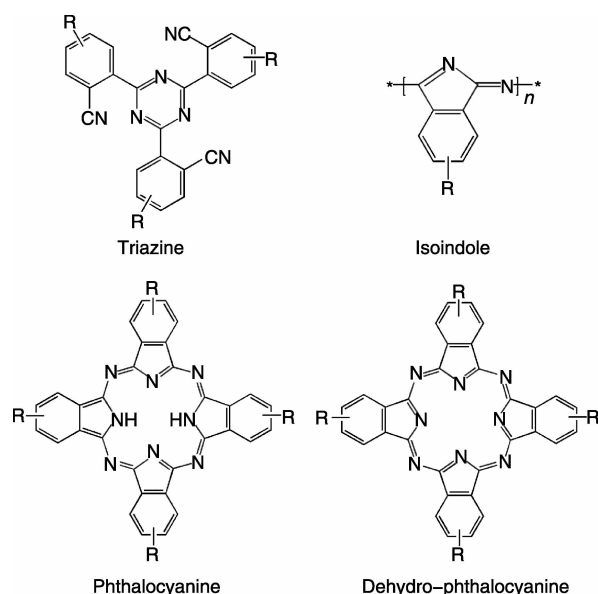


图 3 邻苯二甲腈单体在活性氢固化剂作用下形成的固化物中可能存在的 4 种芳杂环结构

Fig. 3 Chemical structures of four possible aromatic heterocycles presented in curing phthalonitrile induced by active hydrogen

树脂具有上述一系列的优点, 但是邻苯二甲腈单体的聚合反应机理复杂, 最终聚合物化学结构多样, 对其固化过程的描述至今没有形成一个完全统一的理论。

### 3 邻苯二甲腈树脂结构与性能的关系

Keller 早期的研究表明, 邻苯二甲腈端基之间的联接距离和连接基团对邻苯二甲腈树脂的反应活性影响很大。通常情况下, 联接距离越长, 邻苯二甲腈官能团相对浓度下降, 单体反应活性越低; 连接基团是脂肪族的单体比芳香族连接的单体更容易发生固化反应, 但是制备得到的聚合物耐热性能明显下降; 另一方面, 由全芳香结构的邻苯二甲腈单体聚合而成的树脂则脆性很大。因此在芳环之间引入醚键、酰(亚)胺键、羰基、硫酰基等官能团, 可以改善邻苯二甲腈树脂固化物的脆性, 提高聚合物的柔顺性。

#### 3.1 主链含有醚键的邻苯二甲腈树脂

这类邻苯二甲腈树脂单体主要是以多种芳香族二元酚(4, 4'-二羟基联苯、间苯二酚、双酚 A、双酚 S 等)与 4-硝基邻苯二甲腈反应得到。Keller 的研究结果表明, 以氯化亚锡为固化促进剂得到这几类树脂的固化物, 其长期热稳定性均优于高性能的降冰片烯封端聚酰亚胺 PMR-15, 固化物的耐热顺序为 4, 4'-二羟基联苯 > 间苯二酚 > 双酚 A > 双酚 S。其中 4, 4'-二羟基联苯型邻苯二甲腈树脂固化物经过在 280 °C、3 200 h 的热老化处理, 热失重仅为 1.6 %<sup>[20]</sup>。除此之外, 作者所在课题组近年来陆续开发了一些含有醚键的新型邻苯二甲腈树脂单体并系统研究了其热固化行为, 例如用于制备超支化酞菁铜的间苯三酚型邻苯二甲腈<sup>[21-23]</sup>, 可用作活性稀释剂的含柔性脂肪链的壬基酚型邻苯二甲腈<sup>[24]</sup>, 低成本的含芳醚腈链段的邻苯二甲腈<sup>[25-27]</sup>, 以及低熔点的烯丙基双酚 A 型邻苯二甲腈等<sup>[28]</sup>, 图 4 列举了作者所在课题组所合成的上述含醚键邻苯二甲腈单体的结构示意图。

#### 3.2 主链含有酰(亚)胺键的邻苯二甲腈树脂

将酰胺基团引入到邻苯二甲腈单体中, 经过固化可以得到一些性能优异的耐高温树脂。该类树脂单体的合成主要是以氨基苯氧基邻苯二甲腈为起始原料, 分别与脂肪二甲酰氯或者芳基二酐反应, 得到含有脂肪族酰胺键或芳香族酰胺基团的邻苯二甲腈单体<sup>[29-30]</sup>。前者可以通过调节脂肪族碳链长度得到较低固化温度的邻苯二甲腈树脂单体, 而后者由于同时含有苯环和酰胺基团, 从而表现出良好的耐热性能(热氧化降解温度高达 550 ~ 600 °C), 含有酰胺键的邻苯二甲腈树脂单体的结构式

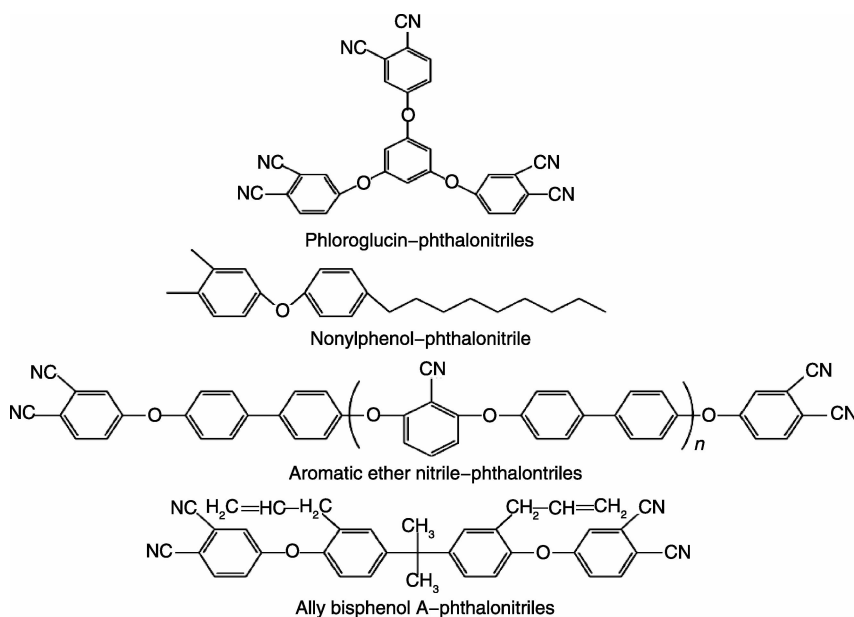


图 4 含醚键邻苯二甲腈树脂单体结构示意图

Fig. 4 Chemical structures of phthalonitrile monomer containing ether

如图 5 所示。通过氨基苯氧基邻苯二甲腈与芳酐的反应,生成亚胺酸后再亚胺化,可以得到含有亚胺链段的邻苯二甲腈树脂,表现出比传统热固性聚酰亚胺更强的抗氧化能力。

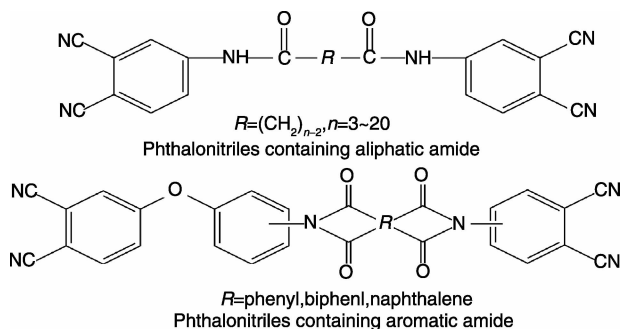


图 5 含酰胺键的邻苯二甲腈单体化学结构式

Fig. 5 Chemical structures of phthalonitrile monomers containing acyl-amide groups

### 3.3 主链含有羰基、硫酰基的邻苯二甲腈树脂

为了获得一类具备高粘接强度的耐高温树脂, Keller 小组将双酚 S 或 4, 4'-二羟基二苯酮与 4-硝基邻苯二甲腈反应得到主链含有硫酰基或羰基的邻苯二甲腈单体, 化学结构式如图 6 所示。该类单体在芳胺固化剂作用下固化完全后, 表现出优异的热稳定性、低吸水率(水浸渍 66 d 后吸水率低于 3.5%)和对金属基底的良好粘接性。

### 3.4 自催化固化的邻苯二甲腈树脂

上述邻苯二甲腈单体尽管结构不同, 但是其热固化聚合反应速度很慢, 一般情况下需要外加固化促进剂或催化剂以加快固化反应速度。鉴于邻苯二甲腈树脂的固

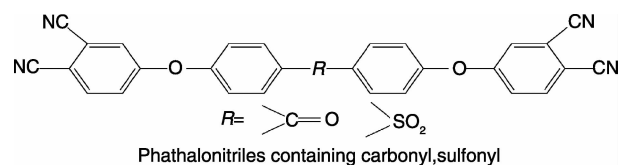


图 6 含羰基、硫酰基邻苯二甲腈单体化学结构式

Fig. 6 Chemical structures of phthalonitrile monomer containing carboxylic and sulfonyl groups

化反应及后固化反应都在高温进行, 而外加的固化剂/催化剂大多是小分子物质, 在高温情况下会有分解和挥发, 从而在最终聚合物中引起缺陷, 使得材料性能大幅度下降。为了避免此类问题, 近年来研究者开发了一系列具备自催化固化特性的邻苯二甲腈树脂, 主要的技术思路是将具有活性氢的官能团通过分子设计的方法引入到邻苯二甲腈单体结构中, 从而实现不需外加固化剂即可有效地完成树脂固化, 并且进一步改善了树脂的加工特性。例如, 四川大学杨刚课题组采用对苯二酚、4, 4'-二羟基联苯和双酚 A 为酚源与 4-硝基邻苯二甲腈进行反应, 通过控制二者的摩尔比, 得到了酚羟基封端的含醚键邻苯二甲腈单体<sup>[31]</sup>。由于酚羟基对邻苯二甲腈单体的固化反应有明显的促进作用, 该类树脂具备明显的自催化固化特性, 不需要外加小分子固化剂, 因此具备良好的加工性能; 同时研究表明该类树脂中酚羟基的自加速性能主要取决于酚羟基的质子化能力与主链结构<sup>[32]</sup>。另外, 中国科学院北京化学研究所赵彤课题组合成了分子主链结构含有氨基和酰亚胺结构的自催化邻苯二甲腈单体, 研究结果表明该类树脂具备明显的熔融吸热和固化放热

转变,树脂经固化后,具备优异的耐热性,玻璃化转变温度大于 450 °C<sup>[33-34]</sup>。同时,作者所在课题组近来首次将苯并噁嗪官能团引入邻苯二甲腈单体中,得到一系列具备良好加工性能及优异耐高温性能的自催化邻苯二甲腈树脂,其中主要的反应机理是通过苯并噁嗪在高温开环产生酚羟基来促进邻苯二甲腈单体的固化反应<sup>[35-40]</sup>。图 7 展示了几类典型的具备自催化特性邻苯二甲腈树脂的单体化学结构式。

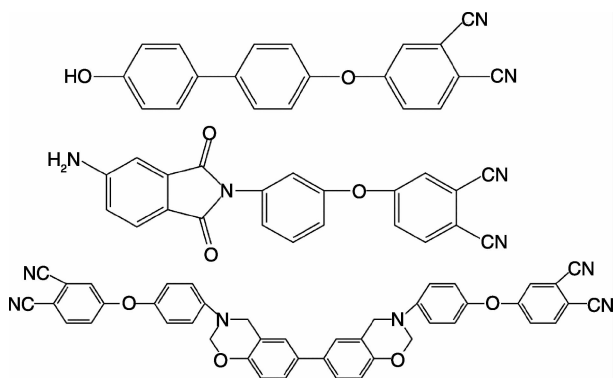


图 7 典型的自催化邻苯二甲腈树脂的单体化学结构式

Fig. 7 Chemical structures of typical phthalonitrile monomers with self-catalysis ability

## 4 邻苯二甲腈树脂的改性

尽管邻苯二甲腈树脂经过充分固化后性能优异,但是也存在一些明显的缺点,最典型的即为加工温度高、固化物脆性大。针对这些问题,近年来研究人员采用环氧树脂、酚醛树脂、聚芳醚腈等与邻苯二甲腈树脂共混或共聚的方法来改善腈基树脂的加工性能和脆性。

环氧树脂和酚醛树脂都具备良好的加工性能,与邻苯二甲腈树脂共混或共聚后,一方面可以进一步提高环氧与酚醛的耐热性和阻燃性能,另一方面可以改善邻苯二甲腈树脂的加工性能。Dominguez 等人采用环氧树脂与联苯型邻苯二甲腈树脂进行共混<sup>[41]</sup>,研究发现共混物相比单纯的邻苯二甲腈树脂具有更高的反应活性,固化反应温度降低,并且随着邻苯二甲腈含量增加,耐热性能和阻燃性能都明显增加,特别是当邻苯二甲腈含量达到 75% 时,经过 275 °C 固化 1 h 后的共聚物在 400 °C 内未出现玻璃化转变,在 N<sub>2</sub> 气氛下 1 000 °C 的残炭率达到 65%。另外,赵鑫等人系统研究了环氧 E-44 树脂与较低熔点的双酚 A 型邻苯二甲腈树脂的共混反应<sup>[42]</sup>,得到了相似的结论。与单纯的环氧树脂相比,当邻苯二甲腈树脂的相对含量达到 50%,共聚物的力学性能增加 10%,阻燃性能也得到了明显的提高,氧指数由原来的 29.5% 增加到 34.5%。同时,作者所在课题组还研究了酚醛树脂与邻

苯二甲腈树脂的共混/共聚反应,结果表明,共混物在不外加固化促进剂的情况下,可以发生自催化热聚合反应,并且具备较宽的加工温度窗口(98~118 °C),共聚物也具备良好的耐热性,氮气气氛下初始分解温度高达 502 °C,800 °C 时的残炭率达到 74%<sup>[43]</sup>。

聚芳醚腈是作者所在课题组所开发的一类含有芳醚腈链段的高性能热塑性树脂,具备良好的韧性、耐热性能与加工性能。由于主链含有腈基,可以促进聚芳醚腈和邻苯二甲腈树脂的分子物理缠结,从而使得聚芳醚腈/邻苯二甲腈树脂共混物具备良好的界面相容性。研究表明,采用聚芳醚腈和邻苯二甲腈树脂进行熔融共混形成预聚物,经高温固化及后固化处理后得到具备良好界面相容性的芳腈基共混体系,通过控制两者的相对含量,可以在不降低邻苯二甲腈树脂耐热性能的同时显著提高其韧性<sup>[44]</sup>。例如当聚芳醚腈的相对含量达到 12% 时,共混体系的弯曲强度和断裂弯曲应变相比单纯的邻苯二甲腈树脂分别提高了 52.7% 和 61.6%<sup>[45]</sup>。

## 5 纤维增强邻苯二甲腈树脂复合材料的制备与性能

由于具备耐高温、高强度、自阻燃、质量轻、吸水率低等优异特性,邻苯二甲腈树脂被广泛地应用于纤维增强复合材料中,并且在飞机发动机构件、汽车离合器及刹车片、高温挤出材料的模具制造等领域具备良好的应用前景。相比于目前广泛应用的纤维增强耐高温树脂—聚酰亚胺而言,邻苯二甲腈的固化反应为加成聚合反应,没有小分子放出,并且固化速度较慢,适宜于制备致密无孔隙的厚壁制品。纤维增强邻苯二甲腈树脂复合材料的典型加工过程是将树脂单体加热到熔点以上 10~20 °C 左右,加入适当含量的固化剂(对上述自催化体系则不需要加入固化剂),得到溶解性良好的预聚物,也称为 B-阶树脂;再通过溶液浸渍或熔融的方式涂敷于连续纤维布表面,经过层压成型与适当的后固化处理得到纤维增强复合材料。作者所在课题组在系统研究了不同邻苯二甲腈单体的固化反应和加工流变学的基础之上,已经制备了一系列玻纤增强的邻苯二甲腈树脂复合材料层压板。例如,以二苯砜二胺为固化剂,钼酸铵为催化剂,联苯型邻苯二甲腈为基体树脂,制备了玻纤增强复合材料,弯曲强度达到 544 MPa,弯曲模量为 24.6 GPa,375 °C 老化试验显示经过 10 h 后力学性能出现增加<sup>[46]</sup>;以碳纳米管为增强填料,含苯并噁嗪邻苯二甲腈树脂为基体,制备了玻纤增强复合材料,通过优化加工工艺以及碳纳米管添加量,复合材料弯曲强度达到 651 MPa<sup>[39,47]</sup>;以 2,6-二(4-氨基苯氧基)苯甲腈为固化交联剂,含聚芳醚腈链节双酚 A 型邻

苯二甲腈树脂为基体, 制备的玻纤增强复合材料弯曲强度高达 711.6 MPa, 弯曲模量为 32.4 GPa<sup>[1]</sup>; 另外还制备了邻苯二甲腈/环氧树脂与邻苯二甲腈/聚芳醚腈等共混改性树脂的玻纤增强复合材料<sup>[44, 48-49]</sup>。

邻苯二甲腈聚合物优异的耐高温性能来源于树脂固化后所形成的高度交联的网状结构, 并且纤维增强的复合材料受热时会在表面形成绝热碳层, 从而进一步增强其耐高温性能; 同时, 邻苯二甲腈聚合物中含有大量的含氮芳杂环结构, 使得复合材料具备优异的阻燃性能和极低的燃烧毒性, 邻苯二甲腈聚合物基复合材料的这些突出性能决定了其在军事领域具备潜在的应用前景。实际上美国海军早在 20 世纪 90 年代就制定了有机聚合物材料应用于潜艇材

料的军用标准 MIL STD-2031, 该标准对高分子复合材料的阻燃性能和燃烧毒性提出了苛刻的要求。郑劲东研究了纤维增强邻苯二甲腈树脂复合材料的阻燃性能和烟密度<sup>[50]</sup>, 如表 1 所示, 与其他常用的纤维增强树脂基复合材料相比, 邻苯二甲腈/纤维复合材料的点燃温度更高, 点燃时间更长, 并且燃烧所产生的有毒气体(CO、HCN、HCl)含量也最少。另外, 乔东平等人也从热释放速率、毒性、有害气体浓度、氧指数、烟密度、水平和垂直燃烧性能等方面系统评价了玻纤增强邻苯二甲腈复合材料的性能, 研究结果表明纤维增强邻苯二甲腈树脂是目前唯一的在没有表面保护剂的情况下完全满足美国军用阻燃毒性标准的有机聚合物复合材料<sup>[51]</sup>。

表 1 纤维增强邻苯二甲腈树脂基复合材料的燃烧性能

Table 1 Burning properties of fiber reinforced phthalonitrile polymer composites

Resin matrix Reinforcement	Phthalonitriles		Polyimide		Phenolic formaldehyde		Epoxy		BMI	
	GF	CF	GF	CF	GF	CF	GF	CF	GF	CF
Ignition time/s	60	75	55	55	25	25	38	28	38	270
Smoke density( Max)	1	-	15	-	20	-	165	-	130	-
CO content /10 <sup>-6</sup>	40	-	200	-	300	-	283	-	300	-
HCN content/10 <sup>-6</sup>	Trace	-	Trace	-	1	-	5	-	7	-
HCl content/10 <sup>-6</sup>	无	-	2	-	1	-	无	-	Trace	-

## 6 邻苯二甲腈树脂的电磁功能化

完全固化的邻苯二甲腈聚合物含有大量的酞菁环, 是一类含有 18 个  $\pi$  电子的高度共轭体系, 酞菁的电性质研究表明, 该类化合物是一种有机半导体, 带隙宽度为 1.5 eV 左右。美国海军实验室的研究人员发现邻苯二甲腈树脂在惰性气氛下经过高温处理后, 电性能发生明显的变化, 通过选择合适的热处理温度和退火时间, 可以

将邻苯二甲腈聚合物的电导率从绝缘体量级提高到半导体级别, 甚至可接近金属导体的电导率; 将硫醚键引入邻苯二甲腈单体中, 可以提高聚合物的导电稳定性<sup>[52-53]</sup>。作者所在课题组的研究结果也表明, 联苯型邻苯二甲腈树脂经过 550 °C、24 h 的热处理后, 形成了特殊的“碳化岛屿”/层状酞菁聚合物复合材料形貌, 电性能发生明显变化, 电导率达到 102 S/cm, 并表现出良好的微波吸收性能, 如图 8 所示<sup>[54]</sup>。

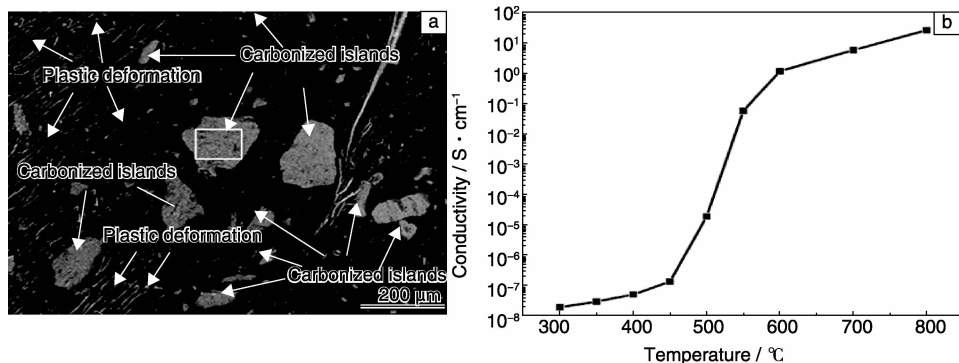


图 8 联苯型邻苯二甲腈树脂经高温处理后的形貌(a)及电导率与热处理温度的关系(b)

Fig. 8 Surface morphology of high temperature treated biphenyl phthalonitrile (a) and relation between conductivity and thermal treatment temperature (b)

除了用于制备导电高分子之外, 作者所在课题组还通过惰性气氛下的高温裂解方法将双邻苯二甲腈聚合物转变为碳纳米管。具体实验方法是以联苯型邻苯二甲腈单体为碳源, 加入金属离子作为催化剂, 通过溶液预聚、

升温固化、高温裂解等技术方法, 获得了高纯度、尺寸分布均匀的多壁碳纳米管, 如图 9 所示<sup>[55]</sup>。Laskoski 等人也通过高温裂解的方法制备了以邻苯二甲腈树脂为前驱体、羰基钴为催化剂的碳纳米管, 并通过复合材料加

工方式的调整, 制备了粉体、纤维、薄膜等不同形式的碳纳米管复合材料<sup>[56]</sup>。

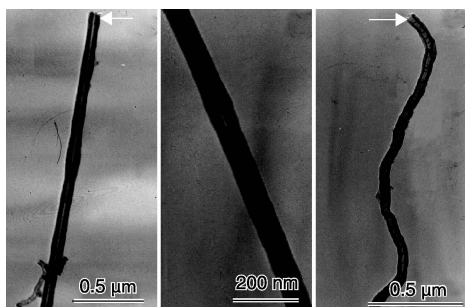


图 9 高温裂解联苯型邻苯二甲腈树脂制备得到的碳纳米管

Fig. 9 Carbon nanotubes prepared from high temperature pyrolysis of biphenyl phthalonitrile

酞菁化合物具备丰富的可反应性, 尤其是中心酞菁环可以与 70 多种过渡金属元素发生络合反应, 从而形成一系列具备光、电、磁性能的功能材料; 同时考虑到邻苯二甲腈聚合物的耐高温特性和易加工性, 在制备具有

电磁吸收/屏蔽特性的轻质、耐高温聚合物功能复合材料方面展现出良好的应用前景。作者所在课题组近年来采用溶剂热的方法, 通过原位反应制备了一系列不同形貌、结构与电磁性能的四氧化三铁/邻苯二甲腈树脂杂化微球, 并通过适当的界面处理方法, 将杂化微球作为功能性填料制备了兼具耐高温特性与微波电磁吸收/屏蔽功能的复合材料, 如图 10 所示。例如, 以溶剂热方法制备了中空邻苯型邻苯二甲腈树脂/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  杂化微球, 饱和磁化强度达到 103.9 emu/g, 在 17.3 GHz 处的微波吸收达到 -38.5 dB<sup>[57]</sup>; 采用含柔性链的邻苯二甲腈制备的四氧化三铁杂化材料表现出更高的饱和磁化强度 (106.1 emu/g), 最大微波吸收出现在 10.1 GHz<sup>[58]</sup>; 为了进一步拓展该类杂化微球的微波吸收能力和有效频谱, 作者所在课题组将超支化邻苯二甲腈聚合物<sup>[59]</sup>、碳纳米管/酞菁铜杂化材料<sup>[60]</sup>、二茂铁磁性聚合物树脂<sup>[61]</sup>等新型功能基体引入到杂化微球的制备过程中, 最终成功地制备了轻质、宽频、耐高温的结构功能一体化的纳米复合材料<sup>[62]</sup>。

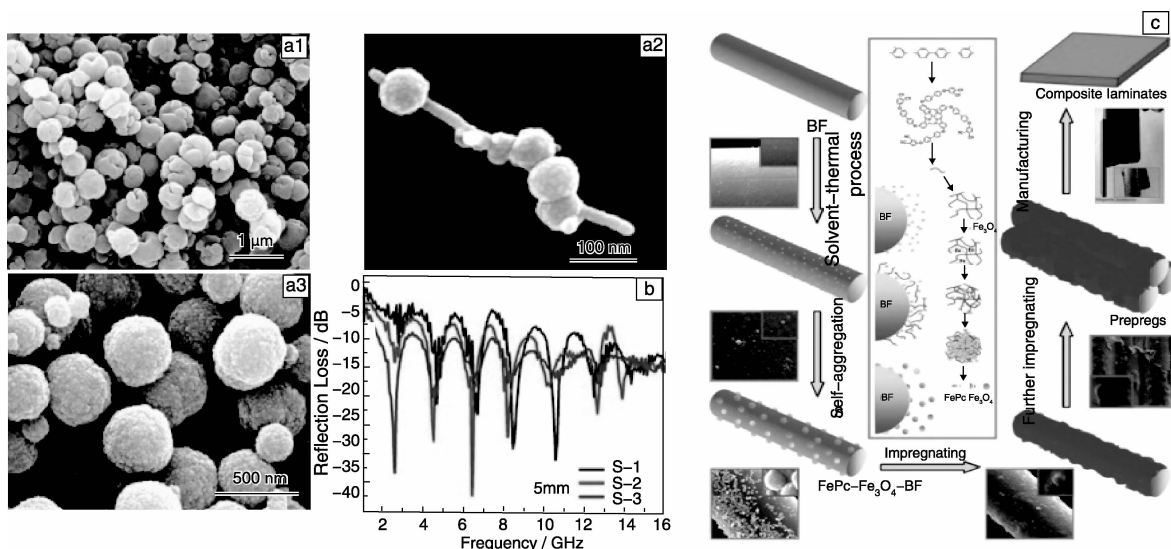


图 10 邻苯二甲腈树脂/四氧化三铁杂化微球形貌 (a1 ~ a3)、宽频微波吸收特性 (b) 及复合材料制备示意图 (c)

Fig. 10 Surface morphology (a1 ~ a3), wide-band microwave absorption properties (b) and composites of phthalonitrile/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  microspheres (c)

## 7 结 语

经过近半个世纪的研究开发, 邻苯二甲腈树脂及复合材料已经在航空航天、舰船制造、微电子工业等高科技领域内显示了极大的应用价值。尽管邻苯二甲腈树脂因其具备耐高温特性、阻燃性能、防水性等一系列优异性能而受到广泛的关注, 目前仍然存在一些明显的缺点, 例如完全固化的邻苯二甲腈树脂表现出脆性大、存在较大内应力、耐冲击性能差的缺陷; 并且固化温度较高, 对加工装备的要求较高; 另外, 通用的邻苯二甲腈树脂单体的合成原料之一 4-硝基邻苯二甲腈合成技术复杂, 原料成本较高, 导

致腈基树脂及复合材料的成本相对较高, 这些都限制了该类树脂的应用范围和在民用市场的推广。

鉴于上述问题, 目前该领域的主流研究方向是开发一些具备自催化特性的新结构邻苯二甲腈单体, 为制备邻苯二甲腈聚合物及复合材料提供新的技术途径; 通过结构改性或者是催化剂体系的优化, 进一步降低邻苯二甲腈树脂的加工温度, 扩大加工窗口, 改善加工性能; 将邻苯二甲腈官能团引入其他特种高分子材料 (如聚芳醚腈) 中, 实现热塑性加工热固性应用的技术开发新思路; 将邻苯二甲腈树脂作为功能性填料, 添加到通用热固性树脂 (如酚醛和环氧) 中, 增强其耐温性和阻燃性, 进一

步拓展邻苯二甲腈树脂的用途。

邻苯二甲腈树脂用于耐高温结构材料的研究时间较长,也有大量研究论文发表,相比之下,邻苯二甲腈树脂功能化方面的研究才刚刚起步。我们认为深入研究邻苯二甲腈聚合反应机理,特别是聚合反应中的酞菁成环过程,以及精确控制酞菁环的化学修饰和自组装行为,对于揭示邻苯二甲腈聚合物深层次的光、电、磁等功能特性具有重要意义。

## 参考文献 References

- [1] Du Ronghua(杜荣华). *Study on Curing Reaction of Bisphthalonitrile and Composites Preparation*(双邻苯二甲腈的固化反应过程及其复合材料的制备研究)[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2010.
- [2] Linstead R P, Lowe A R. Phthalocyanines. Part III. Preliminary Experiments on the Preparation of Phthalocyanines from Phthalonitrile [J]. *Journal of the Chemical Society*, 1934: 1 022 - 1 027.
- [3] Marvel C S, Martin M M. Polymeric Phthalocyanines. II [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80: 6 600 - 6 604.
- [4] Keller T M, Price T R. Amine-cured Bisphenol-linked Phthalonitrile Resins [J]. *Journal of Macromolecular Science—Chemistry*, 1982, 18: 931 - 937.
- [5] Keller T M. *Phthalonitrile Resin from Diphthalonitrile Monomer and Amine*; USA, 4408035[P]. 1983 - 10 - 4.
- [6] Keller T. Fluorinated High Temperature Phthalonitrile Resin [J]. *Polymer Communications*, 1987, 28: 337 - 339.
- [7] Keller T M. Phthalonitrile-based High Temperature Resin [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1988, 26: 3 199 - 3 212.
- [8] Keller T M. *Amino Phenyl Containing Curing Agent for High Performance Phthalonitrile Resin*; USA, 4786668[P]. 1991 - 3 - 26.
- [9] Keller T M. Imide-containing Phthalonitrile Resin [J]. *Polymer*, 1993, 34: 952 - 955.
- [10] Keller T M. Synthesis and Polymerization of Multiple Aromatic Ether Phthalonitriles [J]. *Chemistry of Materials*, 1994 (6): 302 - 305.
- [11] Keller T M. *Synthesis of Phthalonitrile Resins Containing Ether and Imide Linkages with Aromatic Diamine Curing Agent*; USA, 5159054[P]. 1994 - 8 - 3.
- [12] Sastri S B, Armistead J P, Keller T M. Phthalonitrile-Carbon Fiber Composites [J]. *Polymer Composites*, 1996, 17: 816 - 822.
- [13] Sastri S B, Keller T M. Phthalonitrile Cure Reaction with Aromatic Diamines [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1998, 36: 1 885 - 1 890.
- [14] Sastri S B, Keller T M. Phthalonitrile Polymers: Cure Behavior and Properties [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1999, 37: 2 105 - 2 111.
- [15] Keller T M, Dominguez D D. High Temperature Resorcinol-based Phthalonitrile Polymer [J]. *Polymer*, 2005, 46: 4 614 - 4 618.
- [16] Dominguez D D, Keller T M. Low-Melting Phthalonitrile Oligomers: Preparation, Polymerization and Polymer Properties [J]. *High Performance Polymers*, 2006, 18: 283 - 304.
- [17] Walton T, Griffith J, OREAR J. Phthalocyanine Resins—New Class of Thermally Stable Resins for Adhesives, Coatings, and Plastics[C]// *Proceedings of the American Chemical Society*. Washington: 1974.
- [18] Burchill P. On the Formation and Properties of a High-Temperature Resin from a Bisphthalonitrile [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1994, 32: 1 - 8.
- [19] Snow A W, Griffith J R, Marullo N. Syntheses and Characterization of Heteroatom-Bridged Metal-Free Phthalocyanine Network Polymers and Model Compounds [J]. *Macromolecules*, 1984, 17: 1 614 - 1 624.
- [20] Keller T M, Griffith J R. *Polyphthalocyanine Resins*; USA, 4234712[P]. 1980 - 11 - 18.
- [21] Long Y, Pu Z, Huang X, et al. Effect of CuPc@MWCNTs on Rheological, Thermal, Mechanical and Dielectric Properties of Polyarylene Ether Nitriles (PEN) Terminated with Phthalonitriles [J]. *Journal of Polymer Research*, 2014, 21: 1 - 9.
- [22] Tong L, Pu Z, Huang X, et al. Crosslinking Behavior of Polyarylene Ether Nitrile Terminated with Phthalonitrile (PEN-t-Ph)/1, 3, 5-Tri-(3, 4-dicyanophenoxy) Benzene (TPh) System and Its Enhanced Thermal Stability [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 130: 1 363 - 1 368.
- [23] Pu Z, Chen L, Tong L, et al. Facile Synthesis of Copper Phthalocyanine Supported on MWCNTs to Improve Their Dispersibility and Compatibility in PEN Matrix [J]. *Materials Letters*, 2013, 109: 116 - 119.
- [24] Xu M, Liu M, Dong S, et al. Active Diluents Effects of 4-nonylphenoxy-1, 2-dinitrilebenzene on Phthalonitrile Containing Benzoxazine and Their Copolymerization Behaviors [J]. *Express Polymer Letters*, 2013, 7: 984 - 995.
- [25] Du R, Li W, Liu X. Synthesis and Thermal Properties of Bisphthalonitriles Containing Aromatic Ether Nitrile Linkages [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2009, 94: 2 178 - 2 183.
- [26] Yang X, Zhang J, Lei Y, et al. Effect of Different Aromatic Amines on the Crosslinking Behavior and Thermal Properties of Phthalonitrile Oligomer Containing Biphenyl Ethernitrile [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 121: 2 331 - 2 337.
- [27] Tong L, Jia K, Liu X. Novel Phthalonitrile-Terminated Polyarylene Ether Nitrile with High Glass Transition Temperature and Enhanced Thermal Stability [J]. *Materials Letters*, 2014, 128: 267 - 270.
- [28] Zou X, Xu M, Jia K, et al. Synthesis, Polymerization, and Properties of the Allyl-Functional Phthalonitrile [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, 131: 41203.
- [29] Keller T M. *Synthesis of Phthalonitrile Resins Containing Ether and Imide Linkages*; USA, 5159054[P]. 1992 - 10 - 27.
- [30] Griffith J R, Jacques G. *Polyphthalocyanines Prepared from N, N-bis (3, 4-dicyanophenyl) Alkanediamides*; USA, 3864309[P]. 1976 - 11 - 23.
- [31] Zhou Ke(周柯), Zeng Ke(曾科), Zhou Hongfei(周鸿飞), et al. 带羟基邻苯二甲腈衍生物的自加速热聚合研究 [J].



- Thermosetting Resin* (热固性树脂), 2008: 1–6.
- [32] Zeng K, Zhou K, Tang W R, *et al.* Synthesis and Curing of a Novel Amino-Containing Phthalonitrile Derivative [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2007, 18: 523–526.
- [33] Zhou Heng(周恒), Liu Feng(刘锋), Li Xiaoli(李小丽), *et al.* 新型自催化氰基树脂的制备及其初步热性能 [J]. *Aerospace Materials & Technology*(宇航材料工艺), 2010: 45–48.
- [34] Luo Zhenhua(罗振华), Zhang Boxing(张勃兴), Zhou Heng(周恒), *et al.* 新型邻苯二甲腈基醚化新酚树脂的制备与性能 [J]. *Development and Application of Materials*(材料开发与应用), 2011: 51–55.
- [35] Xu M, Liu M, Dong S, *et al.* Design of Low Temperature Self-Cured Phthalonitrile-Based Polymers for Advanced Glass Fiber Composite Laminates [J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48: 8 108–8 116.
- [36] Zuo F, Liu X. Synthesis and Curing Behavior of a Novel Benzoxazine-Based Bisphthalonitrile Monomer [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 117: 1 469–1 475.
- [37] Cao G, Chen W, Liu X. Synthesis and Thermal Properties of the Thermosetting Resin Based on Cyano Functionalized Benzoxazine [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2008, 93: 739–744.
- [38] Cao G, Chen W, Wei J, *et al.* Synthesis and Characterization of a Novel Bisphthalonitrile Containing Benzoxazine [J]. *Express Polymer Letters*, 2007, 1: 512–518.
- [39] Cao Guoping(曹国萍). *Properties of Benzoxazine Monomers Containing Nitrile Groups and Composites* (含腈基类苯并噁嗪树脂单体、复合材料的性能研究) [D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2008.
- [40] Zuo Fang(左芳), Lei Yajie(雷雅杰), Zhong Jiachun(钟家春), *et al.* 含苯并噁嗪单元的双邻苯二甲腈树脂及其复合材料的研究 [J]. *China Plastics Industry*(塑料工业), 2011: 103–107.
- [41] Dominguez D D, Keller T M. Phthalonitrile-Epoxy Blends: Cure Behavior and Copolymer Properties [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 110: 2 504–2 515.
- [42] Zhao Xin(赵鑫), Lei Yajie(雷雅杰), Guo Heng(郭恒), *et al.* 双邻苯二甲腈改性环氧及其玻纤复合材料制备 [J]. *Thermosetting Resin*(热固性树脂), 2012: 32–35.
- [43] Guo H, Lei Y, Zhao X, *et al.* Curing Behaviors and Properties of Novolac/Bisphthalonitrile Blends [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125: 649–656.
- [44] Lei Yajie(雷雅杰). *Study on Bisphthalonitrile Resin Modification and Functional Composites* (双邻苯二甲腈树脂改性及功能复合材料研究) [D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2013.
- [45] Lei Yajie(雷雅杰), Zuo Fang(左芳), Zhao Rui(赵睿), *et al.* 聚芳醚腈/双邻苯二甲腈树脂共混改性与性能研究 [J]. *Journal of Materials Engineering*(材料工程), 2009: 169–172.
- [46] Jia Kun(贾坤), Zuo Fang(左芳), Li Wenting(李文婷), *et al.* 4, 4'-(双3, 4-二氰基苯氧基)联苯树脂复合材料研究 [J]. *Thermosetting Resin*(热固性树脂), 2010: 43–47.
- [47] Liu Xiaobo(刘孝波), Zhong Jiachun(钟家春), Jia Kun(贾坤), *et al.* 含苯并噁嗪-双邻苯二甲腈树脂及其复合材料的制备与性能 [J]. *Journal of Materials Engineering*(材料工程), 2009: 164–168.
- [48] Guo Heng(郭恒). *Preparation and Properties of Amino-phthalonitrile/Epoxy Composites* (氨基邻苯二甲腈/环氧树脂复合材料的制备及性能研究) [D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2013.
- [49] Zhao Xin(赵鑫). *Preparation and Properties of Phthalonitrile Modified Epoxy Composites* (腈基树脂改性环氧树脂复合材料的制备及性能研究) [D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2012.
- [50] Zheng Jindong(郑劲东). 舰船用新型耐高温阻燃结构材料——聚邻苯二甲腈复合材料 [J]. *Materials Review*(材料导报), 2002: 63–66.
- [51] Qiao Dongping(乔冬平), Wang Xiaoqiang(王晓强). 邻苯二甲腈树脂复合材料阻燃低毒特性研究 [J]. *Development and Application of Materials*(材料开发与应用), 2014: 68–71.
- [52] Walton T R, Griffith J R, Reardon J P. Electrically Conducting Polymers from Conjugated Bis-phthalonitrile Monomers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1985, 30: 2 921–2 939.
- [53] Keller T M. Phthalonitrile-Based Conductive Polymer [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1987, 25: 2 569–2 576.
- [54] Wang Z, Yang X, Xu M, *et al.* Effect of Elevated Annealing Temperature on the Morphology, Microstructure, Conductivity and Microwave Absorption Properties of Phthalocyanine Polymer [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2013, 24: 2 610–2 618.
- [55] Lei Y, Zhao R, Zhan Y, *et al.* Generation of Multiwalled Carbon Nanotubes from Iron-Phthalocyanine Polymer and Their Novel Dielectric Properties [J]. *Chemical Physics Letters*, 2010, 496: 139–142.
- [56] Laskoski M, Keller T M, Qadri S B. Direct Conversion of Highly Aromatic Phthalonitrile Thermosetting Resins into Carbon Nanotube Containing Solids [J]. *Polymer*, 2007, 48: 7 484–7 489.
- [57] Wei J, Du A, Jin F, *et al.* The Preparation and High-Frequency Electromagnetic Properties of Ferrimagnetic Bisphthalonitrile-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Core-Shell Hollow Microspheres [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2013, 340: 70–75.
- [58] Xu M, Shi X, Zou X, *et al.* Novel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Phthalonitrile Alkyl-Containing Hybrid Microspheres and Their Microwave Absorption Application in Phthalonitrile Composites [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2014, 371: 20–28.
- [59] Dong S, Xu M, Wei J, *et al.* The Preparation and Wide Frequency Microwave Absorbing Properties of Tri-Substituted-Bisphthalonitrile/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Hybrid Microspheres [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2014, 349: 15–20.
- [60] Dong S, Meng F, Wang Z, *et al.* Fabrication and Electromagnetic Properties of Flowerbud-Like CNT-CuPc/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 617: 751–755.
- [61] Wei J, Zhao R, Liu X. Only Ku-Band Microwave Absorption by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ferrocenyl-CuPc Hybrid Nanospheres [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2012, 324: 3 323–3 327.
- [62] Guo H, Zhan Y, Chen Z, *et al.* Decoration of Basalt Fibers with Hybrid Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Microspheres and Their Microwave Absorption Application in Bisphthalonitrile Composites [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013 (1): 2 286–2 296.