

邻苯二甲腈聚合物高性能化及功能化技术途径

刘孝波, 魏俊基, 贾 坤, 杜荣华, 左 芳, 马晓艳, 赵 睿

(电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室 成都 610054)

【摘要】该文主要就性能优异的邻苯二甲腈聚合物的高强度、高模量、高热稳定性及其特种功能化技术进行探讨, 重点开展聚合物合成结构的化学反应功能化设计, 获得了较好加工、方便交联固化反应的热固性树脂体系, 为先进复合材料的RTM或RIM加工技术的应用提供了高性能基体树脂。通过分子结构的设计将二茂铁结构引入双邻苯二甲腈树脂结构中, 获得具有居里温度大于300℃的有机磁性材料。利用邻苯二甲腈与金属或金属盐的反应特点, 获得了无机-有机杂化磁性功能复合材料。通过碳纳米管表面-CN化获得了反应功能一体化的CNT/邻苯二甲腈纳米功能复合材料, 通过化学控制合成技术制备了高介电常数的超支化酞菁铜, 得到了高强度的聚芳醚腈介电薄膜。探讨了电场、磁场以及剪切应力场等加工方式对聚合物微结构的影响。这些功能化技术途径的探索对邻苯二甲腈聚合物的研究开发与应用具有重要的科学意义和现实意义。

关键词 邻苯二甲腈聚合物; 电性能; 功能化; 磁性; 热性能

中图分类号 O63; TQ31

文献标识码 A

doi:10.3969/j.issn.1001-0548.2009.05.016

Technic Routes of Functionalizations of High Performance Polymers Based on Phthalonitrile

LIU Xiao-bo, WEI Jun-ji, JIA Kun, DU Rong-hua, ZUO Fang, MA Xiao-yan, and ZHAO Rui

(State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China Chengdu 610054)

Abstract The high strength, high modulus, high thermal stable properties, and special functionalized methods of bisphthalonitrile polymers are discussed. The functional design on chemical reaction of polymer synthesis is mainly studied through some special bisphthalonitrile monomer. The thermosetting resin which is easy to process and convenient to cure could be supplied as the high performance matrix resin. The ferrocene group was bonded to bisphthalonitrile resin by molecule structure design methods. The cured polymer exhibits good electrochemistry properties. The polymer magnetic materials with courier temperature beyond 300°C was obtained. The magnetic functional composites containing organic-inorganic hybrid materials were obtained according to the reactivity between bisphthalonitrile and metal or metal salt. The nano functional composite materials were prepared by the surface nitrilized of carbon nanotubes. The hyperbranch Cu-phthalocyanine with high permittivity and PEN dielectric film with high strength were realized by the chemical control synthesis. The electric, magnetic, and shear stress field influences of polymer microstructure are studied. These functionalized research efforts broad the research, development and application region of the bisphthalonitrile polymer.

Key words bisphthalonitrile polymer; electrical properties; functionalized; magnetic properties; thermal properties

高强度、高模量以及高热稳定性的聚合物基先进复合材料在航空、航天、舰船、机械、电子等领域具有广泛的应用潜力^[1]。它已经发展了大量的特种高分子, 如高性能环氧树脂、聚酰亚胺、聚苯并咪唑、酞菁聚合物等。

邻苯二甲腈聚合物属于酞菁聚合物的先驱物, 最初的研究始于20世纪50年代末期, 文献[2]试图制备一种具有交联网状结构的酞菁聚合物。之后的研究都集中于从单体分子结构上去考虑, 普遍存在易氧化、热稳定性差以及加工困难等缺点。自20世纪

70年代开始, 美国海军实验室针对邻苯二甲腈聚合物进行了较为系统的研究^[3-6], 从单体的分子结构设计到固化性能和固化过程流变学, 一直到复合材料应用都做出了较显著的研究成果, 最终得到的邻苯二甲腈聚合物具有高的玻璃化转变温度(T_g), 优良的热氧稳定性, 良好的阻燃性, 较低的吸水率以及突出的耐高温性能。

本文从邻苯二甲腈聚合物的功能化技术途径的研究为出发点, 从分子结构设计到功能化设计进行了较为系统的研究。

收稿日期: 2009-06-21

基金项目: 国家自然科学基金(NSFC20801009)

作者简介: 刘孝波(1965-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事耐高温高分子及其功能复合材料方面的研究。

1 邻苯二甲腈树脂的合成与先进复合材料

邻苯二甲腈树脂的合成结构式如图1所示。

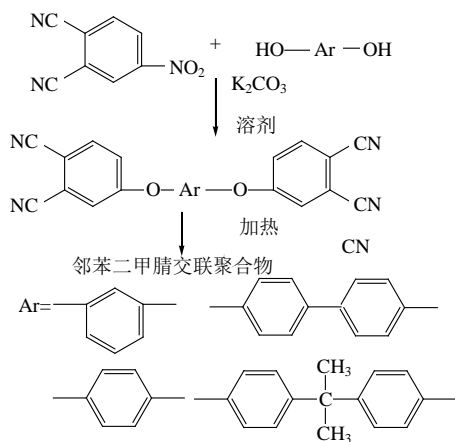


图1 邻苯二甲腈树脂的合成

酸、酸酐、金属盐及有机胺均可使邻苯二甲腈树脂交联固化，但反应机理较复杂^[7]，形成的结构一般有吡啶结构、三嗪环结构以及酞菁环结构，如图2所示。

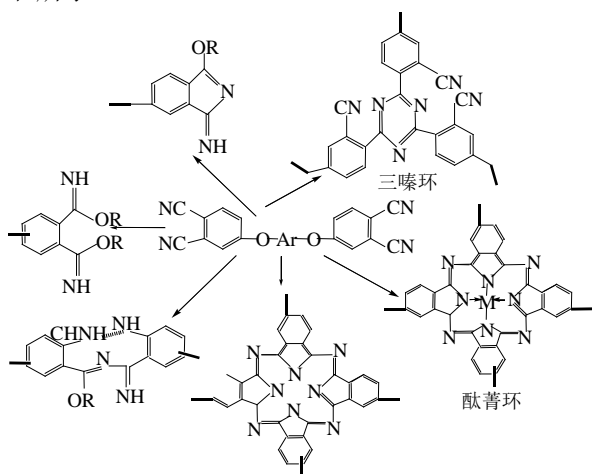


图2 邻苯二甲腈的固化机理

文献[5]先后制备了玻璃纤维和碳纤维增强的复合材料，表现出高强度、高模量和耐高温并获得初步应用。

本文研究了玻璃纤维增强邻苯二甲腈树脂复合材料的耐高温性能，发现玻璃化转变温度高达380℃以上，在375℃热处理20 h重量损失没有明显变化，表现了良好的热老化性能。图3是双邻苯二甲腈树脂/玻璃纤维复合材料在375℃的热老化特性，其弯曲强度，模量在20 h内都具有97%的保持率，同时该复合材料具有卓越的耐水性，在沸水中处理24 h仅吸水1.4%。

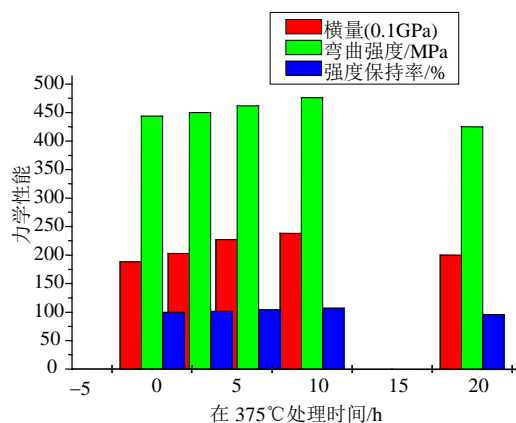


图3 邻苯二甲腈玻璃纤维复合材料力学性能

2 聚合物化学结构功能化设计

2.1 含苯并噁嗪环的双邻苯二甲腈树脂

苯并噁嗪是一类新型酚醛树脂，它具有热稳定性好、阻燃性突出、固化过程无小分子放出等特点，通过把苯并噁嗪环引入邻苯二甲腈单体中进行改性，可以改善其加工性能^[8-11]。图4所示为本文合成的含苯并噁嗪环的邻苯二甲腈单体结构及其典型的双峰固化特征^[12]，这为低温加工高温应用赋予了该类树脂的化学结构功能化路线。以此为基体树脂可在180~220℃下制得高强度的玻璃纤维增强复合材料。

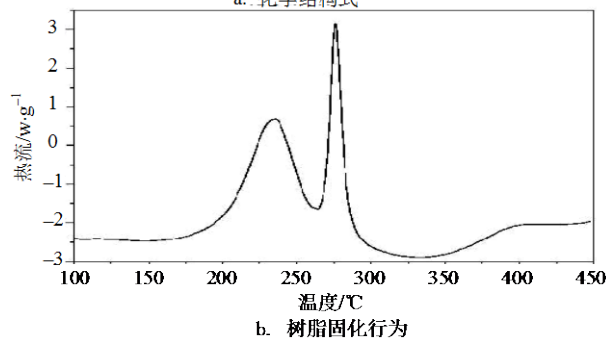
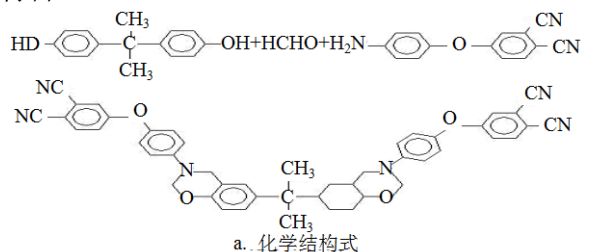


图4 含苯并噁嗪环的邻苯二甲腈的合成以及固化

2.2 含芳醚腈链节的低熔点双邻苯二甲腈树脂

发展低熔点的RTM成型树脂是制造先进复合材料的重要保证，这有利于纤维织物的浸润性而保证制品的高性能化。而对于双邻苯二甲腈树脂BPH而言，其低熔点化将有利于拓展应用领域而大大地改

善加工方法和降低固化温度。借鉴本文开发聚芳醚腈的研究经验, 通过非质子亲核取代反应首先合成含芳醚腈链节的二元酚, 再合成得到含芳醚腈链节双邻苯二甲腈树脂, 可通过改变二元酚与二氯苯腈的配比获得不同芳醚腈链节的双邻苯二甲腈^[12], 如图5所示。

该类树脂具有较低的熔融温度60℃~120℃, 固化温度在200℃~230℃, 提高了加工温度窗。

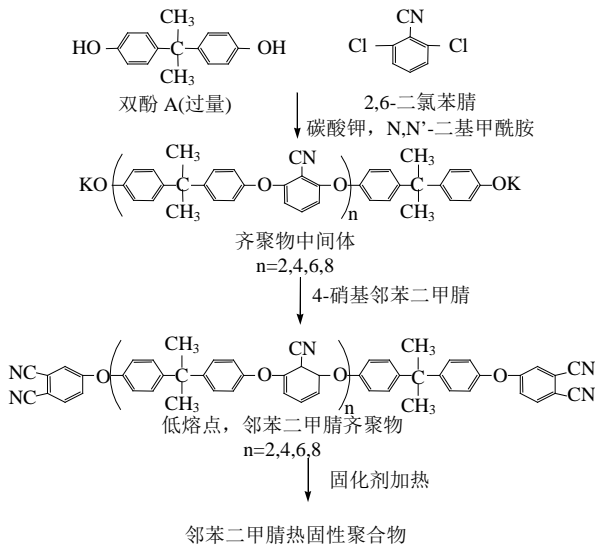


图5 含芳醚腈链节双邻苯二甲腈树脂的合成

2.3 含氨基的邻苯二甲腈树脂及其共聚物

由于氨基的活泼性可加速双邻苯二甲腈树脂(BPH)的高温固化速度^[13], 展示出较强的固化放热特征, 如图6所示。

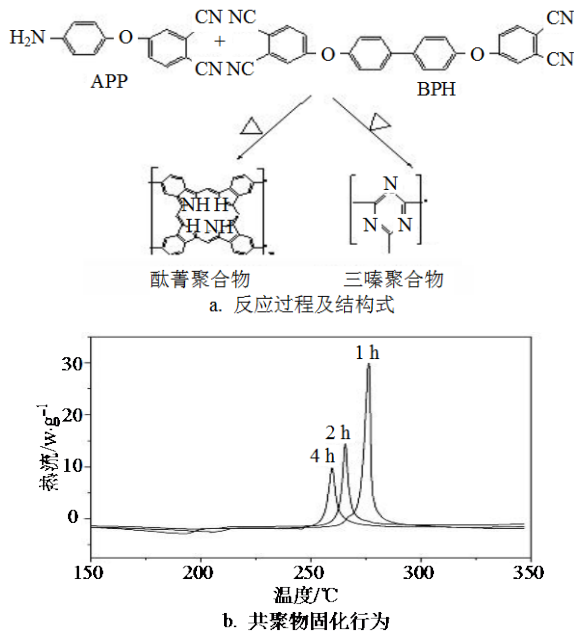


图6 含氨基的邻苯二甲腈树脂及其共聚物

这为双邻苯二甲腈树脂开辟了新的固化体系。既可直接利用氨基自固化树脂可以获得一系列的热固性的共聚物树脂。

2.4 含酰亚胺键链节的双邻苯二甲腈树脂

利用含氨基的邻苯二甲腈与双马来酰亚胺进行加成反应而获得含酰亚胺链节的邻苯二甲腈^[14], 如图7所示, 熔点在140℃~160℃, 固化温度在220℃~250℃。在高温对金属件具有很高的粘接强度。

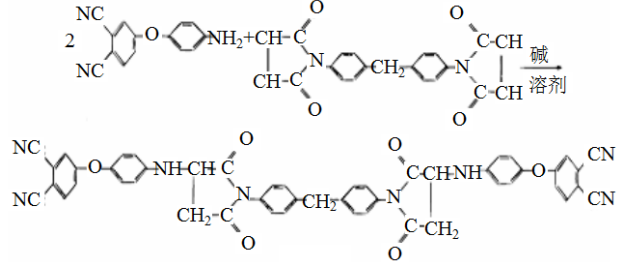


图7 含酰亚胺键链节的双邻苯二甲腈树脂

3 聚合物磁性功能化

3.1 二茂铁-邻苯二甲腈树脂

将二茂铁结构通过苯并噁嗪环引入邻苯二甲腈, 获得含二茂铁的双邻苯二甲腈(FPN), 再与联苯型邻苯二甲腈(BPH)共聚可获得一系列磁性功能的高分子, 该磁性材料的居里温度可高达300℃, 且矫顽力大, 损耗低^[15], 如图8所示, 在低损耗电磁元器件中具有重要的应用价值。

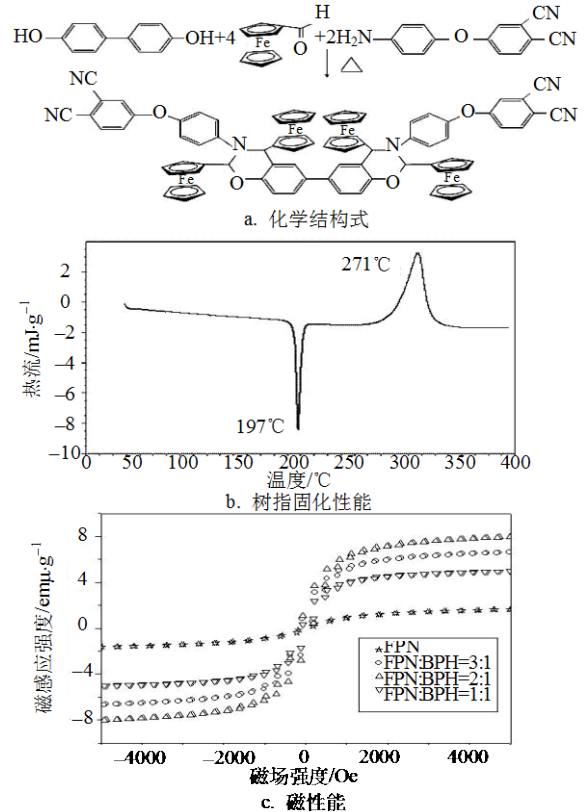


图8 含二茂铁邻苯二甲腈树脂合成的热性能与磁滞回线

3.2 无机-有机杂化材料

通过邻苯二甲腈单体和羰基铁或者四氧化三铁的界面反应^[16], 实现一种有机-无机杂化材料, 这种杂化材料具有优良的热稳定性, 同时具备一定的磁性, 并且磁性可以通过控制聚合反应得到调整。图9是邻苯二甲腈与铁形成有机-无机杂化材料的示意图。这种杂化材料具有很低的损耗, 在信号传输、磁存储器件领域内将具备潜在的应用优势。

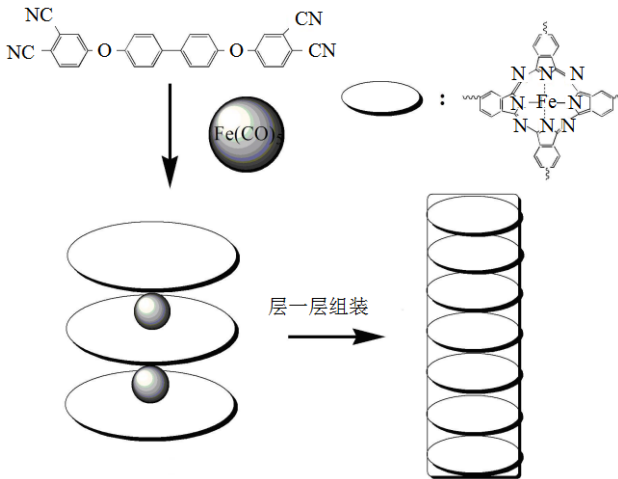


图9 邻苯二甲腈树脂与铁粒子的界面反应

4 聚合物介电功能化

4.1 超支化与聚合物介电薄膜

酞菁铜是一类重要的有机功能材料, 在太阳能电池、燃料电池、光限幅材料、气体传感器和场效应晶体管等方面具有潜在的应用价值。可以通过双邻苯二甲腈和氯化亚铜的溶液反应制备酞菁铜, 通过控制双邻苯二甲腈和氯化亚铜的比例合成超支化的酞菁铜^[17], 如图10所示。

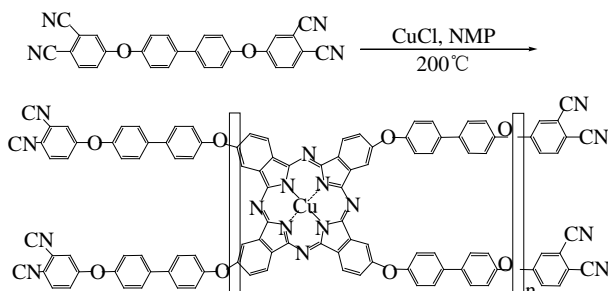


图10 超支化酞菁铜合成示意图

将超支化酞菁铜添加到聚芳醚腈中, 流延成膜后制备得到具有较高介电常数的一系列聚合物介电薄膜如图11所示。这种聚合物薄膜同时具备热稳定性和介电性, 并且由于聚合物本身良好的绝缘性,

预计将在电工材料、介质材料和无源器件制备领域具备一定的应用潜力。

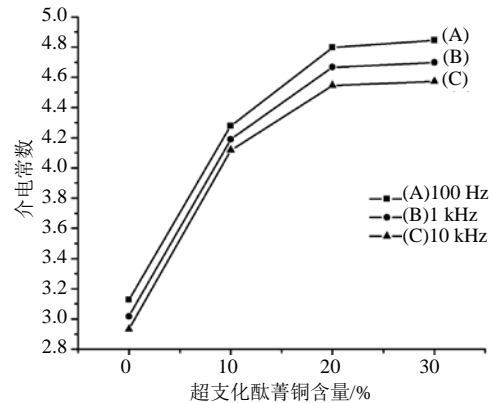


图11 聚合物介电薄膜

4.2 碳纳米管接枝邻苯二甲腈及导电吸波材料

将邻苯二甲腈化学接枝到碳纳米管上获得 MWNTs-CN, 如图12所示。由此制备的MWNTs-CN/邻苯二甲腈聚合物/玻纤复合材料具有较宽的电磁波吸收能力, 且存在典型的逾渗行为, 当碳纳米管含量仅为1%时, 力学强度和电磁波吸收均达到最高, 如图13所示。这种复合材料易于加工, 在具备较高力学强度的同时保持一定的电磁波吸收功能, 使材料集结构和功能于一体化, 对结构型吸波材料的设计具有一定的指导借鉴意义。

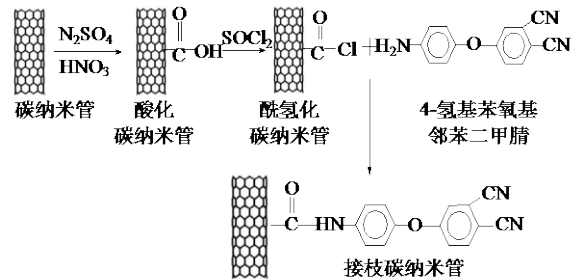


图12 碳纳米管接枝邻苯二甲腈

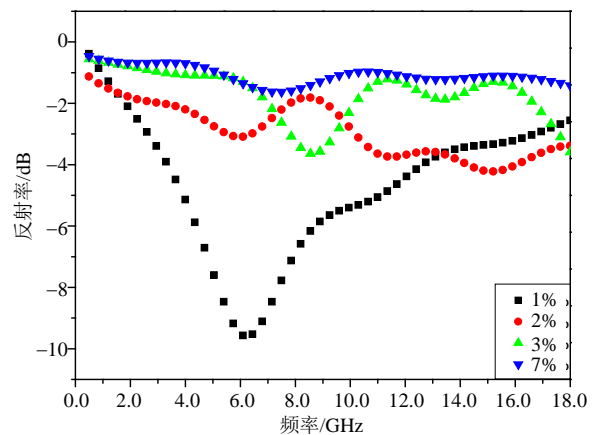


图13 纳米复合材料微波吸收

5 外场加工功能化途径

由于邻苯二甲腈化合物在高温作用下可以生成具有平面结构的 π - π 共轭的酞菁环, 该类结构具有组成柱状织构的微结构^[18], 为此本文探索了重力场、电场、磁场和剪切应力场等加工技术, 获得了高度有序的层状、棒状织构的高分子预聚物和固化物, 如图14所示。这将赋予该类材料高强度、高模量及特殊的功能特性。这对进一步揭示先进复合材料微结构与性能的关系具有重要的科学意义。

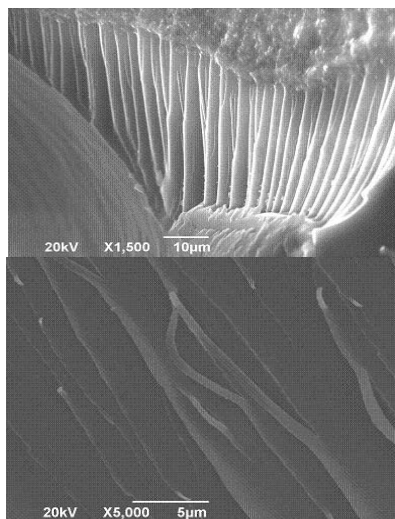


图14 重力场下的双邻苯二甲腈预聚物和固化物断面形貌

6 结束语

邻苯二甲腈基聚合物是一个较古老的化学, 有着多面的反应复杂性, 其化学结构可以丰富多彩, 形态结构变化多端, 这对于开发其特种功能材料具有重要的科学意义和现实意义。尤其对开发新型的耐高温、高强度先进结构功能复合材料具有重要的科学价值。

参 考 文 献

- [1] MANGALGIRI P D. Composite materials for aerospace applications[J]. Bulletin of Materials Science, 1999, 22(3): 657-664.
- [2] MARVEL C S, MARTIN M M. Polymeric phthalocyanines [J]. Journal of American Chemical Society, 1958, 80(24): 6600-6604.
- [3] KELLER T M. Synthesis and polymerization of multiple aromatic ether phthalonitriles[J]. Chemistry of Materials, 1994, 6(3): 302-305.
- [4] SASTIR S B, KELLER T M. Phthalonitrile polymers: cure behavior and properties[J]. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 1999, 37(13): 2105-2111.
- [5] SASTIR S B, KELLER T M. Phthalonitrile-carbon fiber composites[J]. Polymer composites, 1996, 17(6): 816-822.
- [6] DOMINGUEZ D D, KELLER T M. Properties of phthalonitrile monomer blends and thermosetting phthalonitrile copolymers[J]. Polymer, 2007, 48(26): 91-97.
- [7] SUMNER M J, SANKARAPANDIAN M, MCGRATH J E, et al. Flame retardant novolac-bisphthalonitrile structure thermosets[J]. Polymer, 2002, 43(19): 5069-5076
- [8] 陈文瑾, 曹国萍, 刘孝波, 等. 苯并噁嗪树脂中间体、树脂、固化物及其制备方法和用途: 中国, GN1900068[P]. 2007-01-24.
CHEN Wen-jin, CAO Guo-ping, LIU Xiao-bo, et al. Preparation and application of benzoxazine interdediate, resin and thermosets: China, CN1900068[P]. 2007-01-24.
- [9] 刘孝波, 曹国萍, 杜荣华, 等. 双端基邻苯二甲腈-苯并噁嗪树脂、固化物及其制备方法和用途: 中国, GN1944400[P]. 2007-04-11.
LIU Xiao-bo, CAO Guo-ping, DU Rong-hua, et al. Preparation and application of bisphthalonitrile-benzoxazine resin and thermosets: China, CN1944400 [P]. 2007-04-11.
- [10] CAO G P, CHEN W J, WEI J J, et al. Synthesis and characterization of a novel bisphthalonitrile containing benzoxazine[J]. Express Polymer Letters, 2007, 1(8): 512-518.
- [11] CAO G P, CHEN W J, LIU X B. Synthesis and thermal properties of the thermosetting resin based on cyano functionalized benzoxazine[J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(2):739-744.
- [12] 曹国萍. 含腈基类苯并噁嗪树脂单体、复合材料的性能研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2008.
CAO Guo-ping. Study of Benzoxazine resin containg cyano groups and composites[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2008.
- [13] 曹国萍, 刘孝波. 含-CN基苯并噁嗪的合成、表征及固化行为[C]//2007全国高分子学术论文报告会. 成都: [s.n.], 2007.
CAO Guo-ping, LIU Xiao-bo. Synthesis, characterization and cure behaviour of benzoxazine containg cyano groups[C]//2007 National Polymer Conference. Chengdu: [s.n.], 2007.
- [14] 杜荣华, 刘孝波. 新型酞菁树脂合成表征研究[C]//2007全国高分子学术论文报告会. 成都: [s.n.], 2007.
DU Rong-hua, LIU Xiao-bo. Synthesis and characterization of novel phthalonitrile resin[C]//2007 National Polymer Conference. Chengdu: [s.n.], 2007.
- [15] 魏俊基, 钟家春, 贾 坤, 等. 磁性二茂铁-双端基邻苯二甲腈树脂固化物及其制备方法: 中国, CN101434703 [P]. 2009-05-20.
WEI Jun-ji, ZHONG Jia-chun, JIA Kun, et al. Preparation of magnetic ferrocene-bisphthalonitrile thermosets: China,

CN101434703[P]. 2009-05-20.

- [16] KISKAN B, DEMIREL A L, KAMER O, et al. Synthesis and characterization of nanomagnetite thermosets based on benzoxazines[J]. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 2008, 46(20): 6780-6788.
- [17] GUO M, YAN X Z, KWON Y, et al. High frequency dielectric response in a branched phthalocyanine[J]. *Journal of American Chemical Society*. 2006, 128(46): 14820-14821.
- [18] YUKSEL F, ATILLA D, AHSEN V. Synthesis and characterization of liquid crystalline unsymmetrically substituted phthalocyanines[J]. *Polyhedron*, 2007, 26(15): 4551-4556.



刘孝波，教授。1982~1986年四川大学化学系物理化学专业本科，1989年获得高分子物理硕士学位，1989~1992年在化工部晨光化工研究院工作任工程师，1992~1995在四川大学高分子科学与工程专业取得博士学位后留校任副教授，1997年入选中国科学院“百人计划”，任中国科学院成都有机化学研究所研究员，博士生导师，2005年8月作为学术带头人引进到电子科技大学应用化学系任教授，博士生导师。已在国内外会议及刊物发表学术论文200余篇，申请中国发明专利22项，取得省级鉴定科研成果6项，有多项成果实现产业化，目前主要从事有机功能材料化学和先进复合材料的研究。

编辑 税红