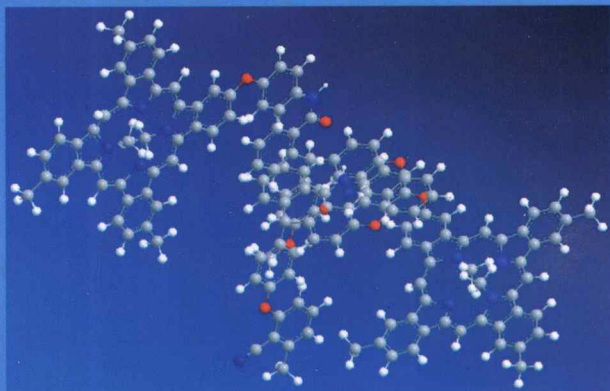


国家自然科学基金项目(项目编号: 51173021)支持出版
国家863重大项目(项目编号: 2012AA03A212)



聚芳醚腈

Polyarylene Ether Nitriles

刘孝波 唐海龙 杨建 杨旭林 邹延科/著



科学出版社

本书由国家自然科学基金项目(项目编号:51173021)和国家
863 重大项目(项目编号:2012AA03A212)支持出版

聚芳醚腈

刘孝波 唐海龙 著
杨建 杨旭林 邹延科

科学出版社

北京



内 容 简 介

本书共分为3篇,分别为聚芳醚腈合成、聚芳醚腈增强复合材料以及聚芳醚腈功能材料,涵盖了聚芳醚腈的合成、改性、加工、功能开发及应用等。第一篇介绍目前已经报道的所有种类的聚芳醚腈及其共聚物,第二篇主要介绍聚芳醚腈合金、聚芳醚腈增强复合材料的制备及性能,第三篇主要分为荧光功能材料和介电功能材料两大部分。

本书是以高分子聚芳醚腈合成、复合材料、功能材料为一体的聚芳醚腈专著,是我国具有专著知识产权和全球唯一规模化的聚芳醚腈研究成果,可供高分子专家、高等院校研究生、高分子工程技术人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

聚芳醚腈/刘孝波等著. —北京:科学出版社,2013.1
ISBN 978-7-03-036237-7

I. ①聚… II. ①刘… III. ①聚芳酯-腈 IV. ①O633.14

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 309712 号

责任编辑:杨 岭 郑述方 / 责任校对:钟 洋
责任印制:邝志强 / 封面设计:陈思思

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

成都创新包装印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013年1月第一版 开本:B5(720×1000)

2013年1月第一次印刷 印张:12 1/4 插页:1

字数:260 000

定价:48.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

聚芳醚腈是侧基含腈基的一类聚芳醚，具有优异的热学性能、力学性能、耐腐蚀性能、抗辐照性能等，可与当今杰出的聚芳醚酮媲美，具有较高的性价比。其合成技术研究经历了 2,6-二硝基苯甲腈与二元酚的反应路线，但合成中由于硝基离去反应的副反应较多而未能走出实验室。20 世纪 80 年代，日本出光兴产株式会社以二氟苯甲腈与间苯二酚路线成功开发了性能杰出的 ID300 聚芳醚腈树脂，但在报道后未能成功实现规模化生产。我们在前人研究基础上开发了一系列的聚芳醚腈及其共聚物，主要技术路线是以廉价的二氯苯甲腈为原料的非质子作用亲核取代反应，在详细揭示反应机理的基础上成功开发了规模化合成技术、产品纯化技术和溶剂回收的环保技术，这些集成技术的开发是聚芳醚腈工业化的基础，同时也奠定了我国具有自主知识产权的研究成果实现产业化的基础。为了聚芳醚腈研究、开发和进一步推广应用的技术发展，我们把在聚芳醚腈合成、加工、复合材料与功能化等方面所掌握的知识和取得的进展成果、研究方法同行专家、学者和应用工程专业的师生分享，特编著本书以揭示聚芳醚腈的合成、结构与性能及其功能特性。

本书共分为 3 篇，即聚芳醚腈合成、聚芳醚腈增强复合材料以及聚芳醚腈功能材料。主要介绍聚芳醚腈的类型及其合成方法，聚芳醚腈复合材料及其功能复合材料的制备与功能性能，涉及聚芳醚腈复合材料的界面特性与相容性处理技术。本书由刘孝波负责总体规划和全稿统审，杨建、邹延科主要负责第一篇聚芳醚腈合成的编著；杨旭林主要负责第二篇聚芳醚腈增强复合材料的编著，唐海龙主要负责第三篇聚芳醚腈功能材料的编著。参加编写的还有詹迎青、孟凡彬、魏俊基、张建东、黄旭、蒲泽军、陈兰、徐明珍。由于编著者水平和时间有限，书中难免会有不妥之处，恳请读者批评指正。

在本书出版之际，要特别感谢为我国特种高分子的研究和人才培养作出突出贡献的蔡兴贤教授。与此同时要感谢四川飞亚新材料有限公司的余兴江总经理，是他的执著才有今天聚芳醚腈的产业化成就；感谢从事聚芳醚腈研究开发的同事、博士和硕士研究生，是你们的付出才有聚芳醚腈集成技术的发展。

最后，还要感谢国家自然科学基金项目（项目编号：51173021）和国家 863 重大项目（项目编号：2012AA03A212）的支持。

谨以本书献给电子科技大学耐高温高分子及复合材料四川省重点实验室。

著 者

2012 年 9 月

目 录

前言

第一篇 聚芳醚腈合成

第一章 聚芳醚腈概述.....	3
第一节 聚芳醚腈简介.....	3
第二节 聚芳醚腈合成方法.....	6
第二章 聚芳醚腈的结构与性能关系	11
第一节 聚芳醚腈的种类	11
第二节 功能聚芳醚腈	30
第三节 可交联聚芳醚腈	38
第三章 聚芳醚腈的成型加工、生产工艺和基本性能	47
第一节 聚芳醚腈的成型加工	47
第二节 聚芳醚腈生产工艺流程	52
第三节 已工业化聚芳醚腈的基本性能	55
参考文献	57

第二篇 聚芳醚腈增强复合材料

引言	61
第四章 聚芳醚腈合金复合材料	66
第一节 聚芳醚腈/聚芳醚腈合金复合材料.....	66
第二节 聚芳醚腈/聚苯硫醚合金复合材料.....	70
第三节 聚芳醚腈/邻苯二甲腈合金复合材料.....	75
第五章 聚芳醚腈单一填料复合材料	81

第一节 聚芳醚腈/纳米石墨复合材料·····	81
第二节 聚芳醚腈/连续玻璃纤维复合材料·····	89
第三节 聚芳醚腈/三氧化二铝复合材料·····	93
第六章 聚芳醚腈多组分复合材料 ·····	96
第一节 聚芳醚腈/玻璃纤维/邻苯二甲腈复合材料 ·····	96
第二节 聚芳醚腈/玻璃纤维/纳米石墨复合材料 ·····	99
第三节 聚芳醚腈/碳纤维/纳米石墨复合材料·····	104
第四节 聚芳醚腈/纳米石墨/碳纳米管复合材料·····	114
参考文献 ·····	121

第三篇 聚芳醚腈功能材料

引言 ·····	127
第七章 聚芳醚腈荧光功能材料 ·····	130
第一节 高分子荧光材料概述·····	130
第二节 本征型聚芳醚腈蓝色荧光材料·····	133
第三节 稀土掺杂型聚芳醚腈红色荧光材料·····	138
第四节 稀土配合型聚芳醚腈多色荧光材料·····	141
第八章 聚芳醚腈介电功能材料 ·····	146
第一节 高分子介电材料概述·····	146
第二节 聚芳醚腈/纳米钛酸钡系列高介电复合材料 ·····	150
第三节 聚芳醚腈/碳纳米管系列高介电复合材料 ·····	165
第四节 聚芳醚腈/富勒烯低介电复合材料 ·····	183
参考文献 ·····	188

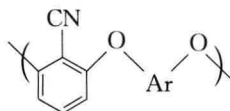
第一篇 聚芳醚腈合成

第一章 聚芳醚腈概述

第一节 聚芳醚腈简介

一、聚芳醚腈的结构与定义

聚芳醚腈，又名聚芳醚腈腈 [poly (arylene ether nitriles), PEN]，是分子式中含有



链节的线性芳香族高分子化合物。其中 Ar 代表各种芳香二元酚，如间苯二酚、对苯二酚、联苯二酚、双酚 A、双酚 S、酚酞等。

自 20 世纪 60 年代以来，由于航空、航天、电子、机械、化学工业发展的需要，耐高温高分子材料得以迅速发展，其中芳香杂环高分子材料应运而生。从 1961 年发明聚酰亚胺 (polyimide, PI)，1964 年发明聚芳醚砜 (polyarylene ether sulfone, PES)，1967 年发明聚苯硫醚 (polyphenylene sulfide, PPS)，1972 年发明聚芳酯 (polyarylate, PAR)，再到 1978 年聚醚醚酮 (poly ether ether ketone, PEEK) 树脂的问世，芳香环高分子受到越来越广泛的关注。芳香族高分子聚合物具有优良的耐热性、绝缘性、耐辐射性、耐化学性及机械性能，不仅可以作为结构型材料，而且可以作为功能材料，表现出广阔的多科应用前景。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、阻燃性、耐辐射性、抗蠕变性和机械强度等，有望作为一类结构材料、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发挥重要作用^[1-3]。

作为聚芳醚腈中最重要的品种，PENTM是由日本出光兴产株式会社 (Idemitsu Kosan Co., Ltd) 于 1986 年首先开发出来的，其产品牌号为 PEN-ID300，化学式如图 1-1 所示。

该产品由间苯二酚与 2,6-二氟苯甲腈经过亲核取代

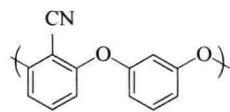


图 1-1 PEN-ID300 产品的结构式

缩聚反应制得。

二、PEN-ID300 的基本性能

聚芳醚腈 PEN-ID300 与其他同类产品相比具有优越的性能。其纯树脂与纤维增强复合材料的物理性能如表 1-1 所示。这些力学性能表明，聚芳醚腈树脂是一类性能优异的新型特种工程塑料。

表 1-1 PEN-ID300 的基本性能

物理性能	未增强	30%玻璃纤维增强	30%碳纤维增强
密度/(g/cm ³)	1.32	1.53	1.42
收缩率/%	2.5	1.3	0.7
吸水率(23℃)/(%, 质量分数)	0.3	0.1	0.1
拉伸强度(23℃)/MPa	132	200	230
拉伸模量/MPa	3 300	7 500	12 300
断裂伸长率/%	10.0	3.2	2.3
弯曲强度/MPa	140	220	290
弯曲模量/MPa	3 800	11 000	16 400
缺口冲击/(kJ/m ²)	4.7	7.0	4.0

三、PEN-ID300 与聚醚醚酮的性能比较

聚芳醚腈 PEN-ID300 与英国 ICI 公司的 Victrex PEEK 的对比列于表 1-2。

表 1-2 PEN-ID300 与 PEEK 热学性能和力学性能

性 能	PEN-ID300	PEEK
熔点/℃	340	335
玻璃化转变温度/℃	148	145
热变形温度 1.81 MPa/℃	165	160
连续使用温度 ^a /℃	225	230
拉伸强度/MPa	132	95
拉伸模量/GPa	3.3	3.2
断裂伸长率/%	10	8
弯曲强度/MPa	140	143
弯曲模量/MPa	3.8	3.6
极限氧指数 3.2 mm/%	42	35
洛氏硬度 (M grade)	114	98

a. 30%玻璃纤维增强。

通过表 1-1 和表 1-2 的数据可以发现，PEN 与 PEEK 的热学性能很相近。与

PEEK 类似的是 PEN 也有着较低的热变形温度 (HDT), 其值略高于玻璃化转变温度。PEN 的拉伸强度和弯曲强度均好于 PEEK。拉伸后的玻璃纤维增强复合材料样品的扫描电镜显示, PEN 对于玻璃纤维的黏结性非常好, 这主要是由于强极性氰基侧基的存在增强了聚合物的黏结能力。

四、聚芳醚腈的优点

与 PES、PEEK 相比, PEN 有着许多优越的性能, 现以 PEN-ID300 为代表来说明:

(1) 聚芳醚腈分子主链上含有大量苯环, 以及强极性侧基氰基 ($-\text{CN}$) 的存在, 使得聚芳醚腈分子主链刚硬而且分子链段之间作用力增强。另外, 聚芳醚腈分子主链上还含有大量的醚键, 这使其具有一定柔韧性, 有利于成型加工。

(2) 聚芳醚腈具有很高的力学强度, PEN-ID300 拉伸强度为 132 MPa, 弯曲强度为 140 MPa, 压缩强度为 210 MPa。玻璃纤维增强的聚芳醚腈拉伸强度可高达 200 MPa, 比玻璃纤维增强的聚醚酮、聚苯硫醚、聚酰胺和聚对苯二甲酸二丁酯等增强材料均高。间苯二酚型聚芳醚腈的玻璃化转变温度为 148 $^{\circ}\text{C}$, 熔点为 340 $^{\circ}\text{C}$, 比聚苯硫醚高 50 $^{\circ}\text{C}$ 左右, 在结晶性热塑性塑料中是耐热性最高的一种。其负荷变形温度为 165 $^{\circ}\text{C}$, 玻璃纤维增强的聚芳醚腈负荷变形温度可达 330 $^{\circ}\text{C}$, 连续使用温度可达 230 $^{\circ}\text{C}$ 以上。

(3) PEN 具有良好的电绝缘性能, 其中 PEN-ID300 纯树脂的介电常数约为 3.5, 基本上与频率无关。当频率增大时, 介电损耗因数变小, 1 GHz 时为 0.000 15, 这是其他树脂所不及的。

(4) PEN-ID300 在不加阻燃剂的情况下, 即可达 UL94V-0 级。其极限氧指数为 42%, 是工程塑料中最高的。

(5) PEN 可耐除浓硫酸以外的其他酸和碱的水溶液、烃类和酮类有机溶剂、润滑油等。PEN-ID300 在 150 $^{\circ}\text{C}$ 的润滑油、机油、齿轮油中浸泡 1000 h, 强度不但没有降低, 相反却有所提高。PEN-ID300 的平衡吸水率极低, 湿度和水分不会引起尺寸和强度的变化, 可耐 150 $^{\circ}\text{C}$ 以上的热水。

(6) PEN 具有很好的润滑性, 以 PEN-ID300 为例, 它的摩擦系数低, 具有良好的润滑性。加入氟树脂、石墨、碳纤维后, 其耐磨耗性能可超过聚酰亚胺。

综上所述, 聚芳醚腈是一类新型的高性能热塑性特种高分子材料, 它的出现将会为耐高温高分子材料贡献新的品种, 同时也给当今市场一枝独秀的聚醚醚酮带来市场竞争压力, 还将促进特种高分子向高性能化、功能化和低成本化方向的

发展。

第二节 聚芳醚腈合成方法

一、聚芳醚腈树脂的合成方法概述

聚芳醚腈合成方法的研究始于 20 世纪 70 年代, 1973 年 Verborgt 开发了采用二苯醚等芳醚单体与间苯二甲酰氯或对苯二甲酰氯以及 5-氰基间苯二甲酰氯进行傅-克酰基化反应, 再用含有氰基的单官能团酰氯进行封端的方法合成了端基带有氰基的聚芳醚腈并以此制成玻璃布层压板, 热处理后得到坚硬的制品。1974 年 Sivaramakrishnan 采用含有腈基的芳醚单体与对苯二甲酰氯、间苯二甲酰氯以及 5-氰基间苯二甲酰氯进行亲电取代反应, 制备了一系列聚芳醚腈砜材料。但是亲电取代反应的条件要求比较苛刻, 酰氯单体不利于保存, 因而在后来的聚芳醚腈研究中逐渐被亲核取代法替代。

1973 年 Heath 申请了通过二硝基苯腈与双酚进行亲核取代反应制备聚芳醚腈的专利, 其反应式如图 1-2 所示。

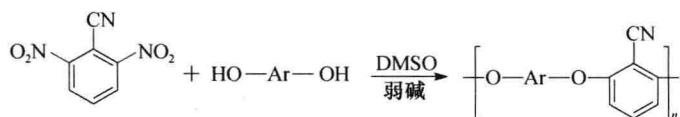


图 1-2 采用二硝基苯腈亲核取代合成反应式

然而利用二硝基化合物与双酚反应, 由于聚合过程中生成的副产物为亚硝酸盐, 对聚合单体有氧化作用, 尤其是在高温条件下, 这种氧化作用加剧, 破坏体系的单体化学计量比, 难于得到相对分子质量大的聚合物, 因此, 被双卤代苯甲腈与双酚的亲核取代缩聚反应所代替。Haddad 发现由于氰基的吸电子作用, 活化了双卤的反应活性, 从而可以由二卤苯腈与双酚进行亲核取代反应, 并报道了间苯二硫酚与对二溴苯、3,5-二氯苯甲腈或 2,4-二氯苯甲腈的共聚反应可以得到含氰基侧基的聚苯硫醚。

20 世纪 80 年代, Mohanty 沿用了与合成 PES、PEEK 类似的体系, 用不同结构的双酚单体与 2,6-二卤苯甲腈在 NMP 中进行亲核取代缩聚反应 (图 1-3), 开发出具有不同主链结构的聚芳醚腈树脂。

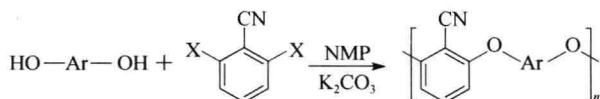
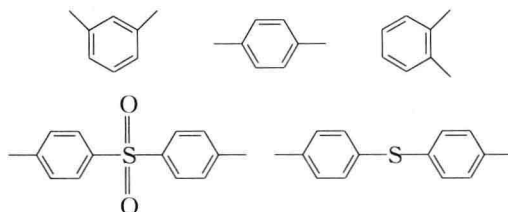


图 1-3 采用 2,6-二卤苯甲腈亲核取代缩聚反应方程式

其中 Ar 为



1986 年 Blilme 等在加入五氯苯腈、五氟苯腈、四氯酞二腈、四氯吡啶羧酸腈等作为枝化剂的条件下,采用双酚与双卤进行亲核取代反应,制备了一系列枝化的相对分子质量大的聚芳醚腈材料。该枝化产物提高了耐溶剂性能和抗应力松弛能力,可用于模塑、纤维、膜、胶黏剂和涂料等材料。

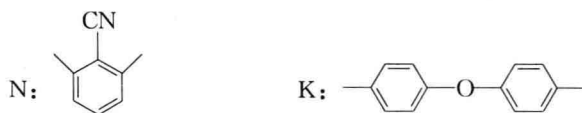
1993 年日本 Matsuo 等报道了 2,6-二氟苯甲腈、2,6-二氯苯甲腈与不同二元酚的反应,对反应温度、溶剂和碱的种类等反应条件和参数对聚合反应的影响进行了研究。日本出光兴产株式会社据此开发了以间苯二酚为原料的聚芳醚腈树脂产品,商品牌号为 PEN-ID300,从此开始了聚芳醚腈类聚合物及材料的工业化进程。

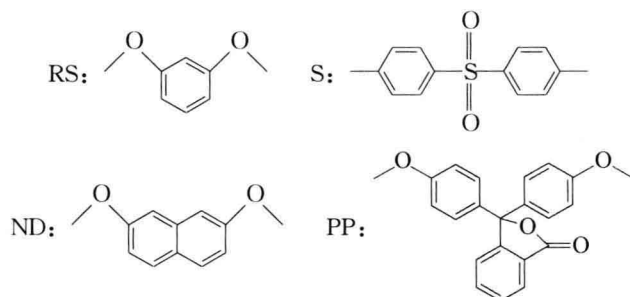
Matsuo 等同时对几种不同类型 PEN 与其他类型聚芳醚工程塑料的性能进行了对比,列于表 1-3。通过表 1-3 可以发现,各类型的聚芳醚腈相对于对应结构的聚芳醚酮和聚芳醚砜,均具有更高的拉伸强度和拉伸模量。其玻璃化转变温度(T_g)的顺序是聚芳醚砜>聚芳醚腈>聚芳醚酮,拉伸强度顺序是聚芳醚腈>聚芳醚酮>聚芳醚砜。

表 1-3 不同结构聚芳醚腈的基本性能

聚合物结构	$\eta_{inh}/(dL/g)$	$T_g/^\circ C$	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	抗断强度/MPa
N-RS	1.38	148	137	94	4.4
K-RS	0.96	130	82	100	3.1
S-RS	0.54	174	79	46	2.9
N-ND	0.82	214	122	35	4.3
K-ND	0.77	170	100	140	2.8
S-ND	0.41	218	69	60	2.3
N-PP	0.53	254	112	15	3.6
K-PP	0.63	231	77	70	3.3
S-PP	0.55	262	83	20	3.0

表 1-3 中各聚合物的结构如下





2000 年 Hm 等报道了另外一种聚芳醚腈的合成途径, 与双卤单体进行亲核取代, 制备了一系列聚芳醚腈、聚芳醚砜和聚芳醚酮。由于双酚中氰基与酚羟基不处于同一苯环, 因此影响较小。双酚单体具有较强活性, 可以得到相对分子质量大的聚芳醚腈聚合物。反应式如图 1-4 所示。

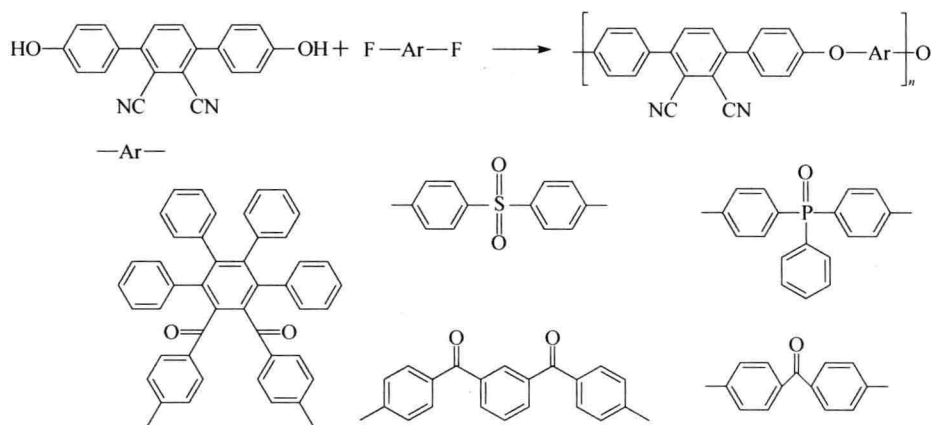


图 1-4 新型聚芳醚腈的合成反应方程式

二、聚芳醚腈合成研究的现状

20 世纪 90 年代末, 日本相关人员已经停止对聚芳醚腈的研究报道, 原因不详。但是聚芳醚腈的研究工作在中国却已经陆续开展。其中四川大学的蔡兴贤教授和江西师范大学廖维林教授领导的研究小组陆续报道了一系列关于聚芳醚腈的研究成果^[4-10]。

1997 年唐安斌等首次报道了以二卤苯甲腈、4,4'-二羟基二苯砜等为主要原料合成聚芳醚腈砜, 并采用流延法制得了具有较高力学性能的聚芳醚腈砜薄膜, 同时探讨了合成反应机理和一些影响因素, 利用 IR 分析、热分析等方法对产物的结构和热学性能进行了表征。其玻璃化转变温度 (T_g) 为 213 °C, 5% 热失重

温度为 443 °C。

1998 年唐安斌等按照两条合成路线，系统地研究了聚芳醚腈的合成与性能^[11-14]。即：①将 2,6-二卤苯甲腈、4,4'-二氯二苯砜与双酚进行三元共缩聚；②将 4,4'-二氰基二苯砜、其他双酚与 2,6-二卤苯甲腈进行三元共缩聚，合成了含不同结构单元和不同氰基含量的含氰基侧基的聚芳醚腈。同时研究了结构单元和氰基含量对聚芳醚腈性能的影响。结果表明，砜基和酚酞基团含量的增高，均可以使聚合物的 T_g 升高；氰基含量的增加也可以导致聚合物 T_g 的增加，同时缩短反应时间。

1998 年刘孝波教授在中国科学院成都有机化学研究所的研究团队利用双酚 S 与苯甲酰氯在 $AlCl_3$ 作用下进行 Fries 重排，制备了 3,3'-二苯甲酰基双酚 S，并与二氯苯甲腈进行缩聚反应合成了带苯甲酮基侧基的聚芳醚腈^[15]。其玻璃化转变温度 (T_g) 为 164 °C，最大热分解温度为 390 °C。产物结构式如图 1-5 所示。

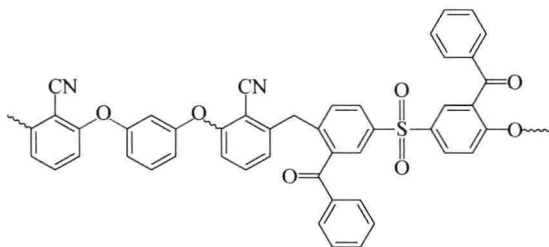


图 1-5 苯甲酰侧基聚芳醚腈的结构

2003 年江西师范大学徐曲等采用亲电取代的合成路线，合成了聚芳醚醚酮腈 (PCEEKK)^[16]。首先在 KOH 和 K_2CO_3 存在的情况下，通过 2,6-二氯苯甲腈与苯酚在 NMP 中的缩合反应，合成了单体 2,6-二苯氧基苯甲腈。然后在无水 $AlCl_3$ 及 NMP 存在的情况下，将其与对苯二甲酰氯、间苯二甲酰氯在 1,2-二氯乙烷中进行低温溶液缩聚，合成了聚芳醚醚酮腈。结果表明，聚合物的玻璃化转变温度 (T_g) 为 160~180 °C，比聚芳醚酮酮 ($T_g=156$ °C) 要高，5% 热失重温度为 471~495 °C。

2005 年之后，国内化工原材料业发展迅速，如 2,6-二氯苯腈等化工原料的纯度和质量得到了保证，同时其成本大幅度降低。刘孝波教授在电子科技大学开展了聚芳醚腈树脂的工业化、产业化以及功能化的研究，获得了一系列新型聚芳醚腈树脂、复合材料、纤维、薄膜等的研究成果，并陆续实现产业化，这些成果的取得奠定了我国耐高温高分子自主知识产权的基础，丰富了我国高性能特种工程塑料与功能材料的种类，为我国高技术行业需求的高性能高分子材料提供了技术和产品保障。标志性的产业化研究步伐包括：2008 年成功实现 50 t 规模的聚芳醚腈共聚物生产，2009 年实现聚芳醚腈棒材等复合材料规模化，2010 年实现

聚芳醚腈片材、薄膜规模化，2011 年成功实现 100 t 高结晶聚芳醚腈树脂产业化，2012 年获得国家 863 重大项目支持，着手研究 500 t 规模的聚芳醚腈树脂、纤维及其复合材料。这些研究标志着我国对聚芳醚腈的研究和应用已步入国际先进水平，同时也将为我国长期封锁禁运的高技术急需材料提供自主材料保障。

第二章 聚芳醚腈的结构与性能关系

第一节 聚芳醚腈的种类

刘孝波及其团队对聚芳醚腈树脂的合成主要是亲核取代缩聚的方法，其合成路线及其机理如图 2-1 所示。

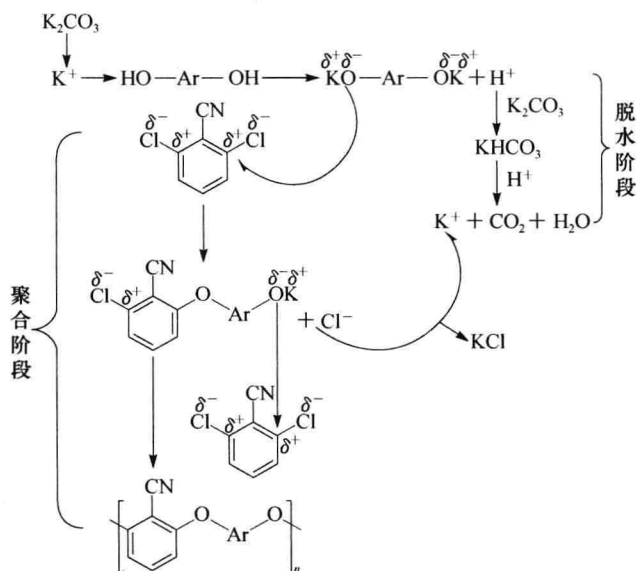


图 2-1 聚芳醚腈亲核取代缩聚合成机理示意图

由图 2-1 可知，聚芳醚腈亲核取代缩聚主要分为两个阶段。第一阶段为脱水阶段，也称为成盐反应。具有弱碱性的 K_2CO_3 在溶剂中电离形成 K^+ ，然后与芳香二元酚溶液进行成盐反应，生成双酚二钾盐。接着双酚二钾盐与 2,6-二氯苯腈进行亲核取代反应，也称为聚合阶段或者脱盐反应。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。

现阶段聚芳醚腈类型众多，可以根据结构分为聚芳醚腈均聚物和聚芳醚腈共聚物，也可以根据化学特性分为热塑性聚芳醚腈和交联型聚芳醚腈，还可以根据凝聚态结构分为结晶性聚芳醚腈和无定形聚芳醚腈。