http://pmse.scu.edu.cn

邻苯二甲腈树脂催化聚合机理及其性能的研究进展

吕双影[1,2]，颜 春[2]，祝颖丹[2]，刘 东[2]，徐海兵[2]，陈 刚[2]

（1.宁波大学 材料科学与化学工程学院，浙江 宁波 315211；2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所 浙江省机器人与智能制造装备技术重点实验室，浙江 宁波 315201）

摘要：邻苯二甲腈树脂具有优异的力学性能、耐高温、阻燃等特性，广泛应用于航空航天、石油化工、电子封装等领域。但传统的邻苯二甲腈单体存在固化温度高、加工窗口窄、固化速度慢等缺点，严重限制了其应用。催化剂可以弥补以上不足，但不同催化剂的催化作用机理及所生成的邻苯二甲腈树脂性能均有所不同。文中主要综述了氨基、亚胺基、羟基/巯基、自由基等催化邻苯二甲腈单体的聚合机理以及邻苯二甲腈树脂性能的研究，分析了邻苯二甲腈树脂结构对其性能的影响，进一步展望了其发展趋势。

关键词：邻苯二甲腈树脂；催化剂；聚合机理；性能

中图分类号：TQ323 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）11-0169-11

邻苯二甲腈树脂是一种高性能热固性树脂，具有优异的力学性能、耐高温、阻燃、低吸水率等特性，广泛应用于航空航天、石油化工、电子封装等领域[1~3]。邻苯二甲腈单体的结构对其树脂的加工性能、热性能、力学性能等有较大的影响，按其官能团数量可分为单官能团单体和多官能团单体。单官能团邻苯二甲腈单体的分子结构中只含有1个邻苯二甲腈官能团，不能形成交联的大分子链结构，因此，单官能团的邻苯二甲腈单体通常用于制备酞菁化合物及其衍生物，应用于传统染料和颜料等领域[4]。多官能团邻苯二甲腈单体的分子结构中含有2个或2个以上的邻苯二甲腈官能团，其固化后的树脂具有优异的热稳定性，随着官能团数量的增多，树脂交联密度增大，树脂的力学性能和耐热性能进一步提高。虽然邻苯二甲腈官能团在高温下可以发生固化，但存在固化温度高、加工窗口窄、固化速度慢、加工设备要求高等问题[5]，限制了其应用。为了降低邻苯二甲腈单体的固化温度，扩大其加工窗口，研究发现采用催化剂可以大幅度降低固化温度，缩短固化时间，提高固化反应速度。常用的催化剂主要包括有机胺[6]、酚类化合物[7]、烷基化合物[8]等，在催化剂的作用下，氰基可以转化为酞菁、三嗪环和异吲哚啉[9]等不同的结构，从而能提高树脂的力学性能、阻燃性能和耐热性能。

针对邻苯二甲腈单体在无催化剂的条件下，存在固化温度高、加工窗口窄、固化速度慢等问题，研究人员开展了大量的研究工作。本文综述了氨基、亚胺基、酚羟基/巯基、自由基等催化邻苯二甲腈单体的聚合机理以及邻苯二甲腈树脂性能的研究，分析了邻苯二甲腈树脂结构对其性能的影响，进一步展望了其发展趋势。

1 氨基催化邻苯二甲腈

氨基催化邻苯二甲腈的作用机理是氨基与邻苯二甲腈上的一个氰基通过亲核加成反应生成脒基，其亚胺基中的氮原子可以攻击相邻氰基上的碳原

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0218
收稿日期：2023-11-01
基金项目：国家重点研发计划（2023YFB3709804）；浙江省“领雁”研发攻关计划项目（2024C01156）；“科创甬江2035”关键技术突破计划项目（2024Z131）
通讯联系人：颜春，主要从事树脂基复合材料的制备及性能研究，E-mail: yanchun@nimte.ac.cn；
祝颖丹，主要从事复合材料设计、制造和装备技术等基础研究与应用研究，E-mail: y.zhu@nimte.ac.cn

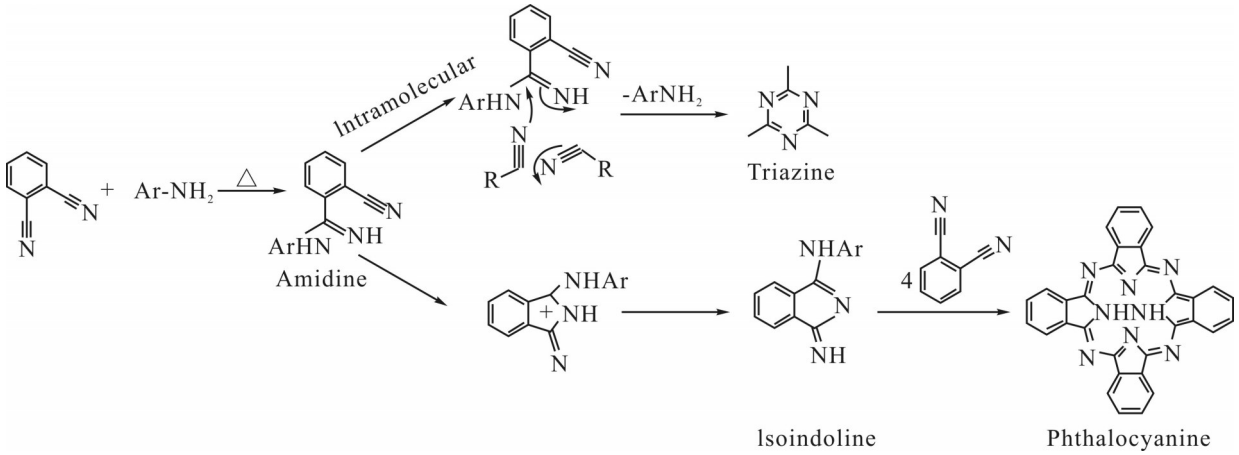


Fig. 1 Reaction mechanism of primary amine-catalyzed phthalonitrile monomer[11]

子，生成异吲哚啉中间体，异吲哚啉中间体上的初级亚胺基进一步与其他邻苯二甲腈单体反应生成酞菁；另一方面，脒基中的亚胺基成为新的亲核位点，可以攻击另一邻苯二甲腈上的氰基，形成含有亚胺基的二聚体，通过环化和脱除芳香胺分子后，进行亲核加成形成三嗪环[10]。氨基催化邻苯二甲腈的反应机理见Fig.1。

在邻苯二甲腈树脂的固化剂中，胺类固化剂获得的树脂性能较为优异，目前其应用最为广泛。但采用胺类固化剂制备的邻苯二甲腈树脂存在孔隙率较高的问题，从而导致其力学性能降低。其原因是所采用的胺类固化剂的热稳定性较低[6]，在高温固化过程中会发生分解，释放出小分子的氨气[12]。为了提高胺类固化剂的热稳定性，可采用氨基封端的耐高温聚合物作为固化剂。胡月等[13]通过两步一锅法制备了氨基封端的含杂萘联苯结构的聚芳醚腈（A-PPEN）作为邻苯二甲腈树脂（DPPH）的固化剂。固化反应动力学研究结果表明，A-PPEN作为固化剂时，树脂体系具有较高的固化活性，当A-PPEN含量增加到20%时，DPPH的初始固化温度降低到190.8 ℃，且表观活化能较小，低于100 kJ/mol；通过流变性能研究结果表明，A-PPEN固化DPPH体系具有较宽的加工窗口，最高可达182.9 ℃，同时树脂体系的最低黏度可达0.06 Pa·s；此外，由于引入了刚性的扭曲非共平面的杂萘联苯结构，10%A-PPEN固化DPPH体系具有优异的热稳定性，氮气氛围中其失重5%时的温度（$T_{d5\%}$）高达552.9 ℃，800 ℃时残碳率为78.6%。

为了避免胺类固化剂分解带来的不利影响，也可通过分子结构设计合成含有氨基的邻苯二甲腈树脂[14]，实现其自催化功能。Liu等[15]合成了一种新型的含二氨基的双邻苯二甲腈衍生物（BhPN）。研究发现，BhPN在89 ℃发生熔融，在233 ℃左右即可进行自催化聚合，并且在280~360 ℃之间进行二次固化；在150~230 ℃，树脂体系的熔体黏度在0.1~1 Pa·s之间，表明BhPN单体具有良好的加工性能。BhPN在固化过程中，二氨基中的活性氢催化氰基聚合，其聚合产物中含有异吲哚啉、酞菁、三嗪环等结构，提高了聚合物的耐热性和力学性能。进一步将BhPN单体用作双酚A二缩水甘油醚（DGEBA）的新型固化剂，由于存在氰基，DGEBA/BhPN聚合物比DGEBA/DDM体系具有更高的热性能和玻璃化转变温度（T_g）。

向分子结构中引入柔性链段或杂环结构可以降低邻苯二甲腈单体的熔点，扩大其加工窗口[16~19]。Wang等[17]以双酚化合物和4-硝基邻苯二甲腈为原料，以K_2CO_3为催化剂，合成了一种含硅氧烷链段和仲胺的新型自催化邻苯二甲腈单体（TSOP）。研究发现，TSOP单体中引入柔性硅氧烷链段，提高了分子链的柔性，同时TSOP单体具有较低的熔融温度（77 ℃）、固化温度（211 ℃）和较宽的工艺窗口（80~190 ℃）。另外，TSOP单体分子结构中的仲胺可对氰基进行催化，形成高性能的邻苯二甲腈树脂。在反应过程中，C≡N键中N原子的电负性略大于C原子，因此与C原子相比，N原子具有更高的电负性。TSOP单体的空轨道可与C≡N键中N原子的孤电子

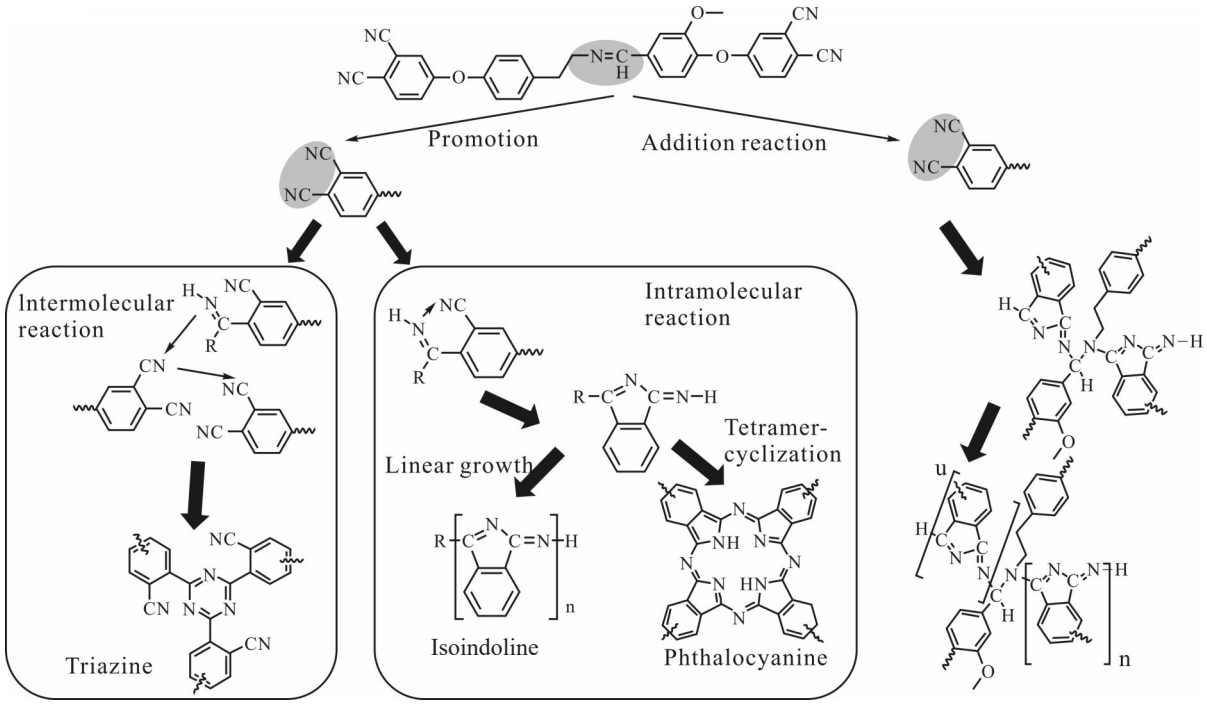


Fig. 2 Mechanism of VTPN catalysis of phthalonitrile monomer[21]

对或苯环平面上的π电子相互作用,导致氰基被极化。极化的氰基可以继续极化相邻或相近的氰基,从而引发一系列链反应,最终形成异吲哚啉、酞菁和三嗪环结构。这些交联结构使聚合物具有较高的T_g(348 ℃)和良好的热稳定性。

为了扩大邻苯二甲腈树脂的加工窗口,还可以采用环氧树脂对其改性[20]。Chen等[21]合成了含氨基的单官能团邻苯二甲腈单体(4-氨基苯氧基邻苯二甲腈(APPH)),将其作为含环氧基间苯二酚二缩水甘油醚(RDGE)的固化剂,制备出了新型自催化的邻苯二甲腈-环氧树脂(APRE-PN)。研究发现,APPH与RDGE之间发生了氨基-环氧树脂、腈-环氧树脂和腈-腈交联反应,所得树脂具有较低的固化温度(241 ℃)和较宽的加工窗口(173 ℃)。APRE-PN树脂中含有胺-环氧环、恶唑啉环、酞菁环和三嗪环结构,表现出优异的热稳定性和热氧稳定性,其T_g高达335 ℃。

氨基中的活性氢原子可以催化邻苯二甲腈单体中的氰基聚合形成三嗪环、异吲哚啉和酞菁结构,具有较好的热稳定性。但热稳定性较低的胺在固化过程中可能会分解出氨气,导致固化物产生孔隙,从而降低其力学性能。可通过提高胺类固化剂的热分解温度,或将氨基引入邻苯二甲腈形成自催化体系提高胺的热稳定性。此外,向自催化邻苯二甲腈的分子结构中引入柔性链段和杂环结构,可以降低其熔融温度,以及采用环氧树脂对其进行改性,均可以扩宽其加工窗口。

2　亚胺基催化邻苯二甲腈

亚胺基可以通过活泼氢及C=N键与氰基的“协同效应”促进和参与氰基的固化反应。He等[22]利用天然存在的香兰素和酪胺合成了具有希夫碱结构的全生物基双酚(VTBP),在绿色溶剂碳酸二甲酯(DMC)中成功转化为新型生物基邻苯二甲腈(VTPN)。研究发现,席夫碱结构(N=CH)可以促进氰基的聚合,VTBP在约290 ℃发生固化,且固化焓高于芳香族胺和酚,其中发生分子间反应的氰基可均聚生成三嗪环结构,发生分子内反应的氰基可以线型聚合生成聚异吲哚啉以及四聚成环生成酞菁结构;同时,N=CH可以与异吲哚啉进行C—N的加成反应,最后形成一个高度交联的聚合物网络。VTPN具有优异的耐热性和动态力学性能,氮气氛围中T_g高达415 ℃,800 ℃残碳率接近70%。VTPN催化邻苯二甲腈的反应机理见Fig.2。

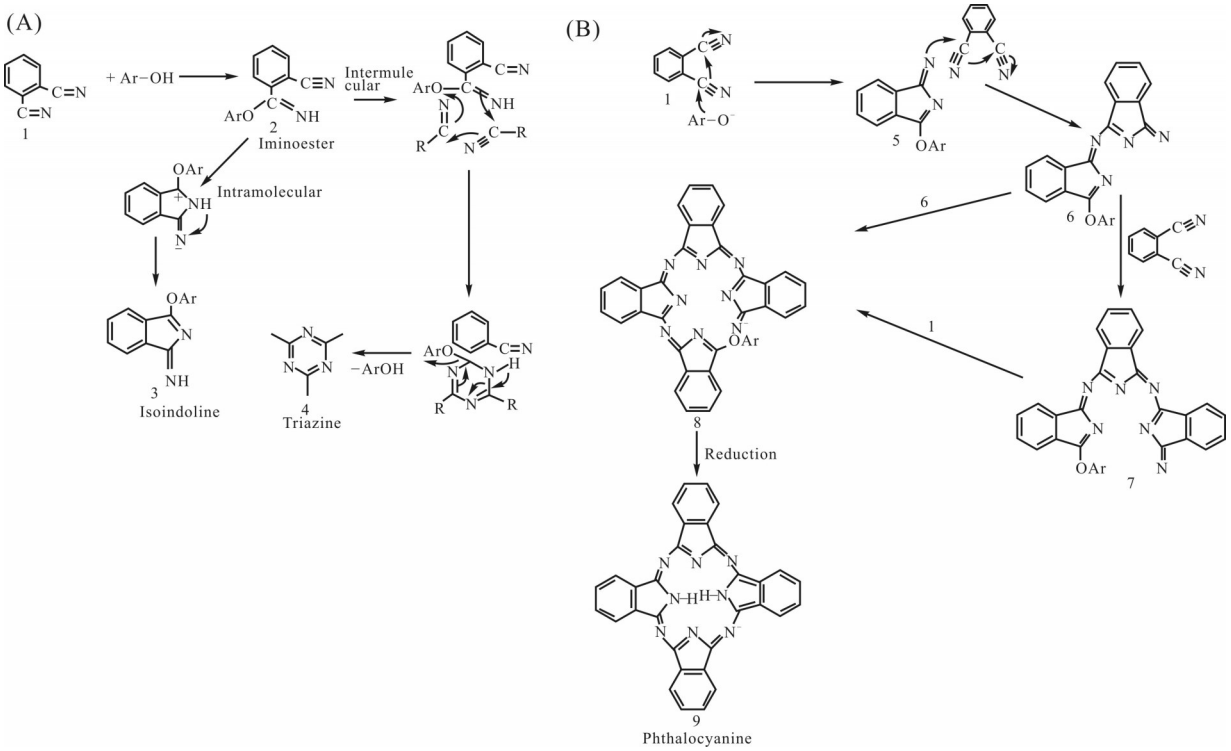


Fig. 3 Reaction mechanism of phenolic hydroxyl catalyzed phthalonitrile monomer[11]

聚苯胺(PANI)主链上存在胺基和亚胺基的活性氢,可以催化邻苯二甲腈单体进行交联反应。Gao等[23]研究了对甲苯磺酸(PTSA)掺杂的PANI作为催化剂促进1,3-双(3,4-二氰苯氧基)苯(MPN)的交联反应,分析了其固化产物,探讨了其固化机理。分别用PTSA掺杂的PANI、氨水脱掺杂的PANI和4-(4-氨基苯氧基)邻苯二甲腈(APN)催化MPN进行对比,发现PTSA掺杂的PANI作为催化剂可以更显著拓宽邻苯二甲腈树脂的加工窗口(102 ℃)。同时证实在280 ℃左右PANI主链上的质子氢能促进MPN树脂的固化,形成三嗪环和异吲哚啉结构。此外,由于PANI中含带负电荷的极化子,在固化的PANI/MPN树脂中会形成少量酞菁结构,产物中以三嗪环结构为主,可提高聚合物的致密结构[24],具有更好的热稳定性和力学性能。PTSA掺杂PANI/MPN的$T_{d5\%}$可达498.8 ℃,硬度和弹性模量较APN催化的邻苯二甲腈树脂分别提高了81.8%和81.8%,较脱掺杂PANI/MPN树脂分别提高了233.3%和93.7%。

亚胺基中的活泼氢能够促进氰基进行分子间和分子内的反应以及可与C=N结构发生加成反应,形成含有异吲哚啉、酞菁、三嗪环等结构的聚合物,使邻苯二甲腈树脂具有优异的耐热性和力学性能。

3 羟基/巯基催化邻苯二甲腈

3.1 酚羟基催化邻苯二甲腈

酚羟基催化邻苯二甲腈单体聚合的机理是酚羟基与氰基形成亚胺酯,亚胺酯与氰基发生分子内成环反应生成异吲哚啉结构;同时,亚胺酯可以在分子间与其他氰基进一步反应形成三嗪结构。随后,异吲哚啉可进一步与邻苯二甲腈反应形成四聚体中间体,经过还原形成酞菁基团[11]。酚羟基催化邻苯二甲腈固化的反应机理见Fig.3。

含酚羟基的邻苯二甲腈单体具有自催化性能,能解决邻苯二甲腈单体反应速度缓慢和转化率不高的问题。Hu等[25]以a,a,a-三(4-羟基苯基)-1-乙基-4-异丙基苯(TPPA)与4-硝基邻苯二甲腈(NPh)进行亲核取代反应,制备了一种新型自催化三酚A基邻苯二甲腈树脂前驱体(TPPA-Ph)。研究发现,在没有固化剂存在的情况下,TPPA-Ph前驱体中的酚羟基可以加快邻苯二甲腈单体的固化反应速度。且TPPA-Ph具有较低的熔点(<100 ℃)和固化温度(248.9 ℃),较高的热稳定性和较宽的加工窗口

(116 ℃),最低黏度可达1.615 Pa·s,表现出良好的加工性能。通过调节TPPA-Ph前驱体中酚羟基的含量可调节自固化TPPA-Ph树脂的热性能和加工窗口。另外,采用TPPA-Ph作为间苯二酚基邻苯二甲腈树脂的固化剂,发现当TPPA-Ph添加量为10%时,DPPH树脂具有良好的热稳定性和热氧化稳定性,T_g高于380 ℃,氮气氛围中$T_{d5\%}$超过530 ℃,800 ℃时残碳率可达76.3%。

树脂体系中酚羟基含量对其固化效果影响较大。Zhang等[26]将酚醛树脂与含酚的邻苯二甲腈进行共混,制备了酚醛/苯酚-邻苯二甲腈共混物及复合材料。在反应过程中,随着苯酚与邻苯二甲腈基团比例的增加,产物的结构从三嗪环和酞菁结构逐渐转变为异吲哚啉结构。通过DSC和流变性能分析,当酚醛树脂含量为10%时,初始固化温度(186 ℃)和固化时间(1641 s)分别降低了88 ℃和2820 s。从红外分析结果发现,酚醛树脂中的酚羟基可以提高邻苯二甲腈基团的转化率和固化度;另外,提高酚醛树脂的含量和后固化温度可提高复合材料的T_g。线型的酚醛链段提高了邻苯二甲腈树脂的韧性,同时也提高了其拉伸性能,复合材料的最大断裂应变较未添加酚醛的复合材料提高了122%。在350 ℃高温下进行后固化后,复合材料的弯曲强度急剧降低至低于450 MPa,这是由于较高的后固化温度造成高温氧化,导致复合材料的力学性能急剧下降。

传统邻苯二甲腈的合成原料主要源于不可再生的石油基双酚,如今面临石化资源危机、环境污染等严重的问题,生物基邻苯二甲腈树脂的合成备受关注。儿茶素是一种生物可再生原料,含有多个酚羟基,可制备生物基邻苯二甲腈树脂。Qi等[27]合成了一种新型儿茶素基邻苯二甲腈单体(CA-Ph),其含有游离的酚羟基,在高温下可以进行自催化。将该CA-Ph树脂与含有质量分数5%的4,4'-二氨基二苯砜(DDS)的常规石油基双酚A邻苯二甲腈树脂(BPA-Ph)的性能进行比较,发现CA-Ph树脂具有较低的熔点(80 ℃)和固化温度(226 ℃)。固化后的CA-Ph树脂在氮气氛围中$T_{d5\%}$达520 ℃,800 ℃残碳率为75%。

酚羟基催化邻苯二甲腈单体主要形成异吲哚啉和三嗪环结构,可以提高邻苯二甲腈树脂的热稳定性和力学性能。采用含酚羟基的生物基原料制备绿色高效的自催化邻苯二甲腈树脂,对开发高性能生物基树脂具有重要意义。此外,调节酚羟基的浓度可以调控固化树脂的性能,但酚羟基含量过高会影响树脂的交联密度和热稳定性。

3.2　苯并噁嗪催化邻苯二甲腈

苯并噁嗪单体的开环聚合反应温度低于邻苯二甲腈单体的聚合反应温度,且生成的酚羟基可以催化邻苯二甲腈单体进行聚合,降低其固化温度[28],表现出两阶段固化模式。

苯并噁嗪作为催化剂可以降低邻苯二甲腈树脂的固化温度,扩大其加工工艺窗口。Singh等[29]合成了一种新型含双苯基腈的苯并噁嗪(NBZ)单体,与4-(3'氨基苯氧基)二苯基砜(m-DDS)和氨基功能化邻苯二甲腈(APN)作为催化剂,分别对联苯基双邻苯二甲腈(BPN)单体进行固化,研究了其固化机理。发现NBZ催化的BPN单体在260 ℃开始固化,且在固化过程中,NBZ分子通过腈-腈加成聚合反应形成亲核的游离酚基,随后引发亲核加成聚合反应,直接聚合形成了异吲哚啉结构,同时三聚反应形成三嗪环结构以及四聚反应生成酞菁结构,最终形成高芳香交联网络结构。此外,NBZ催化的邻苯二甲腈树脂固化体系较m-DDS和APN催化的体系具有更宽的加工窗口。

苯并噁嗪也可以和胺协同提高邻苯二甲腈单体的加工性能。Wang等[30]通过分子结构设计,合成了熔点低、易溶解、易加工的含有脂肪链和仲胺基团的自催化邻苯二甲腈单体(BPAA),同时采用多官能团芴基苯并噁嗪(MFFB)单体来提高BPAA的热稳定性能。通过对3种含不同长度烷基链BAPP单体(EBPA,PBPA和HBPA)的流变性能分析,发现BAPP单体具有优异的加工性能,其加工窗口均大于100 ℃。另外,含最长烷基链的HBPA单体具有最低的熔点(81 ℃)和最低的固化温度(218.1 ℃),这是由于HBPA单体的柔性脂肪链更有利于分子链段的运动,增加活性官能团的碰撞几率,从而提高其聚合反应的活性。为了进一步提升BAPP的热稳定性,利用MFFB对BPAA单体进行了改性,MFFB单体中的苯并噁嗪环在加热条件下进行开环聚合生成酚羟基;另外,BPAA单体含有仲胺基,均可以催化BPAA

单体的氰基聚合，最终形成异吲哚啉、酞菁和三嗪环结构。当MFBB含量从10%增加到30%时，BPAA/MFFB混合物的初始固化温度可降低到171.3 ℃左右，其共聚物的T_g为315~341 ℃，明显高于BPAA的聚合物。BPAA/MFFB共聚物的弯曲强度和模量分别为78~97 MPa和3.5~3.8 GPa，高于BPAA树脂，但加入过多的MFFB会降低聚合物链的刚性。

含苯并噁嗪结构的邻苯二甲腈树脂通常表现出2个阶段的固化，分别是相对低温的苯并噁嗪开环聚合和相对高温的邻苯二甲腈的交联反应。采用苯并噁嗪对邻苯二甲腈树脂进行改性，虽然苯并噁嗪开环形成含活性氢的酚羟基可以促进邻苯二甲腈单体的固化反应，提高其反应活性及扩宽其加工窗口，但加入量过大会降低邻苯二甲腈树脂的力学性能。

3.3 巯基催化邻苯二甲腈

巯基与羟基类似，且与氧阴离子相比，离子化硫阴离子的原子半径更大，外层电子更容易极化，导致其具有更高的亲核活性，同等条件下比羟基具有更高的电离度，有利于产生更高浓度的亲核中心和氢质子，对邻苯二甲腈具有更强的催化作用。Pu等[31]研究设计并合成了含巯基的噻吩衍生物5,5'-((丙烷-2,2-二基双(4,1-苯基))双(氧基))双(2-(4-巯基苯基)异吲哚-1,3-二酮)(MPD)，研究了MPD促进4,4'-(1,3-苯基双(氧基))二苯二腈（3BOCN）的固化行为，探讨了巯基的促进作用。发现巯基在较低温度下（185 ℃）可以引发邻苯二甲腈的聚合；在固化过程表现出连续缓慢放热的特性，有助于避免局部放热过多导致的固化不均匀和应力集中问题。3BOCN/MPD固化树脂具有优良的热稳定性，其T_g高于450 ℃，氮气氛围中$T_{d5\%}$为496 ℃，800 ℃残碳率为61%。巯基/邻苯二甲腈体系的固化机理可能是由于巯基在高温下电离更容易生成硫阴离子和氢离子，接着巯基和硫阴离子引发了氰基的亲核加成反应，其亲核性分别高于羟基和氧阴离子。一方面，链引发阶段生成的活性中心（—C=N⁻或—C=N—H）攻击分子中的氰基生成异吲哚啉，进一步在更高的温度下环化生成酞菁；另一方面，活性中心攻击其他分子中的氰基形成长链或环化形成三嗪环结构。巯基催化邻苯二甲腈的反应机理见Fig.4。

巯基可以在较低温度下引发氰基聚合，表现出

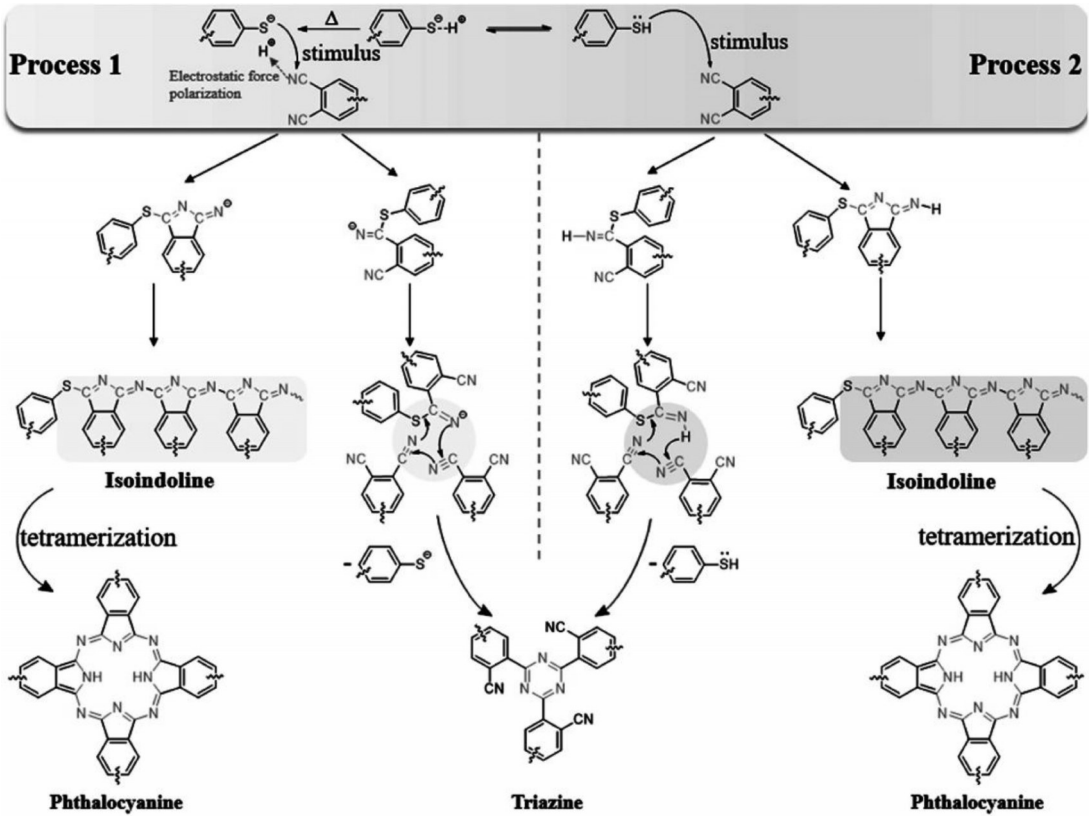


Fig. 4 Reaction mechanism of sulfhydryl catalyzed phthalonitrile[31]

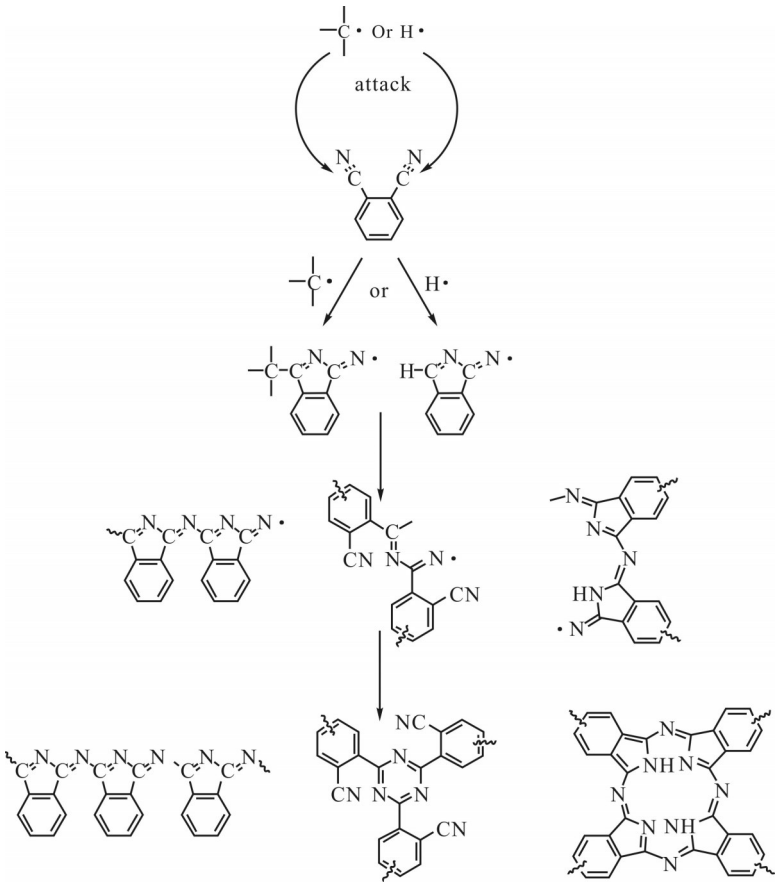


Fig. 5 Reaction mechanism of methyl/methylene catalyzed phthalonitrile[33]

比羟基更高的固化反应活性;且巯基的热效应弱,可以避免因固化反应过快而导致局部放热过大产生的材料缺陷,可为厚部件的制造提供一个新的思路,但巯基固化缓慢,效率低。

酚羟基、苯并噁嗪和巯基均可以降低邻苯二甲腈单体的固化温度,扩大其工艺窗口,且对邻苯二甲腈单体进行催化聚合,可生成含有异吲哚啉、三嗪环、酞菁等结构的交联聚合物结构,具有优异的热稳定和力学性能。其中,苯并噁嗪对邻苯二甲腈的催化可归结为噁嗪环开环生成酚羟基的催化作用,但苯并噁嗪添加量过大会降低邻苯二甲腈树脂的力学性能。巯基虽然较羟基有更高的固化反应活性,但固化时间较长。

4　自由基催化邻苯二甲腈

4.1　次甲基/亚甲基催化邻苯二甲腈

研究发现次甲基的共价键在高温下会均裂形成相对稳定的叔碳自由基和相对活性较高的氢自由基[32],这些自由基能偶联并与其他氰基官能团发生分子间和分子内反应形成三嗪环和异吲哚啉结构。异吲哚啉可以进一步反应形成四聚酞菁结构或进行线状链生长,其反应机理见Fig.5。

次甲基在一定条件下生产自由基,可以显著加速邻苯二甲腈树脂的热聚合。Liu等[8]以木质素中具有代表性的衍生酚甲酚为原料,制备了一种生物质含量为54%的木质素基BPN单体。发现在反应过程中,BPN单体中的次甲基共价键在高温下发生均裂形成相对稳定的叔碳自由基和反应性较高的氢自由基,自由基攻击单体上的氰基,从而能促进邻苯二甲腈的聚合反应形成异吲哚啉和酞菁结构。BPN单体的流变性能表明其具有较宽加工窗口(200~330 ℃)。另外,固化产物具有较高的T_g(400 ℃),在420 ℃左右具有良好的热性能,氮气氛围中$T_{d5\%}$为420 ℃,800 ℃残碳率为72.5%。

除了次甲基外,亚甲基自由基也能有效的引发邻苯二甲腈的热聚合。Liao等[33]设计合成了3种含

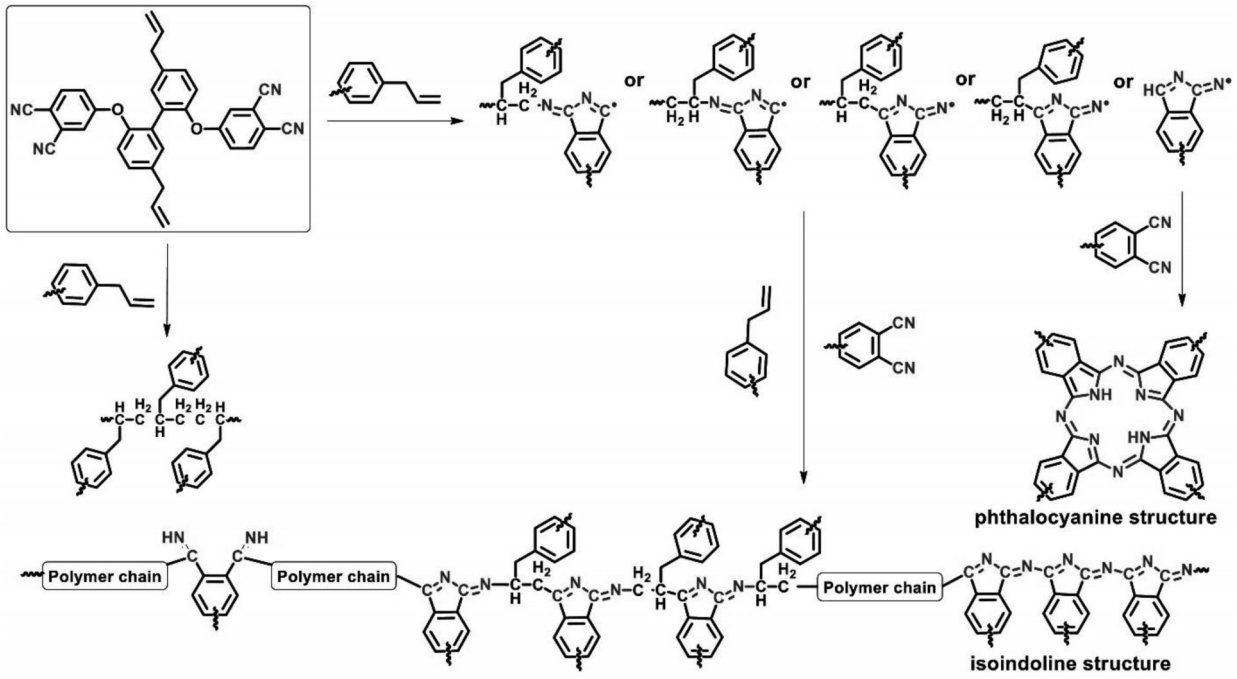


Fig. 6 Reaction mechanism of allyl catalyzed phthalonitrile[34]

有苯环烷基单元的邻苯二甲腈模型化合物，即双酚A(甲基)邻苯二甲腈单体（BPAh）、双酚E(次甲基)邻苯二甲腈单体（BPEh）和双酚F(亚甲基)邻苯二甲腈单体（BPFh）。研究发现其熔点均在200 ℃左右，以BPAh为参照样品，BPFh和BPEh同时在310 ℃发生了快速固化反应。由于次甲基和亚甲基均能在高温条件下均裂成碳自由基和活性氢，促进邻苯二甲腈的热聚合，最终生成酞菁、异吲哚啉和三嗪环结构。通过分子模拟，脂肪碳可能是氰基的潜在反应位点。BPEh和BPFh树脂具有较好的热稳定性，氮气氛围中其T_g均高于500 ℃，$T_{d5\%}$分别为495 ℃和491 ℃，在800 ℃的残碳率分别达到73.1%和71.9%。通过在310 ℃的等温时间扫描结果证明BPFh比BPEh具有更快的固化速度，表明相对于次甲基，亚甲基在高温条件下更容易发生均裂、固化速率更快。

烷基在一定条件下可以加速邻苯二甲腈树脂的热聚合，表现出“烷基活化邻苯二甲腈热聚合”的化学行为。在催化过程中，次甲基/亚甲基共价键在高温条件下发生均裂，形成相对稳定的叔碳自由基和相对活性较高的氢自由基，进而促进邻苯二甲腈的热聚合，且亚甲基的固化效率比次甲基更高。但烷基催化邻苯二甲腈体系的熔点普遍较高，加工成型困难。

4.2 烯丙基催化邻苯二甲腈

烯丙基可以催化邻苯二甲腈单体的固化，其固化机理属于自由基聚合。Weng等[34]以含有芳香结构和多功能可改性基团的异构体和厚朴酚与厚朴酚为原料，通过亲核取代反应合成了新型生物基邻苯二甲腈单体。研究结果表明，烯丙基在高温下发生加成聚合反应生成了活性氢，催化邻苯二甲腈聚合生成酞菁环和异吲哚啉，其聚合机理见Fig.6。在2种生物基前驱体中，和厚朴酚衍生物在306.5 ℃进行固化，且具有163 ℃的宽加工窗口。固化后，和厚朴酚与厚朴酚基树脂的T_g均高于500 ℃，氮气气氛中的$T_{d5\%}$分别为450.6 ℃和462.3 ℃，1000 ℃残碳率均超过74%，均高于不含烯丙基的传统石油基邻苯二甲腈树脂。

烯丙基通过加成聚合反应生成的活性氢促进邻苯二甲腈的聚合，是一种高温自由基过程，不需要外部固化剂，提高了树脂的交联密度，且在固化产物中，异吲哚啉和酞菁是主要结构。

4.3 炔丙基催化邻苯二甲腈

炔丙基催化氰基进行固化反应表现出多阶段固

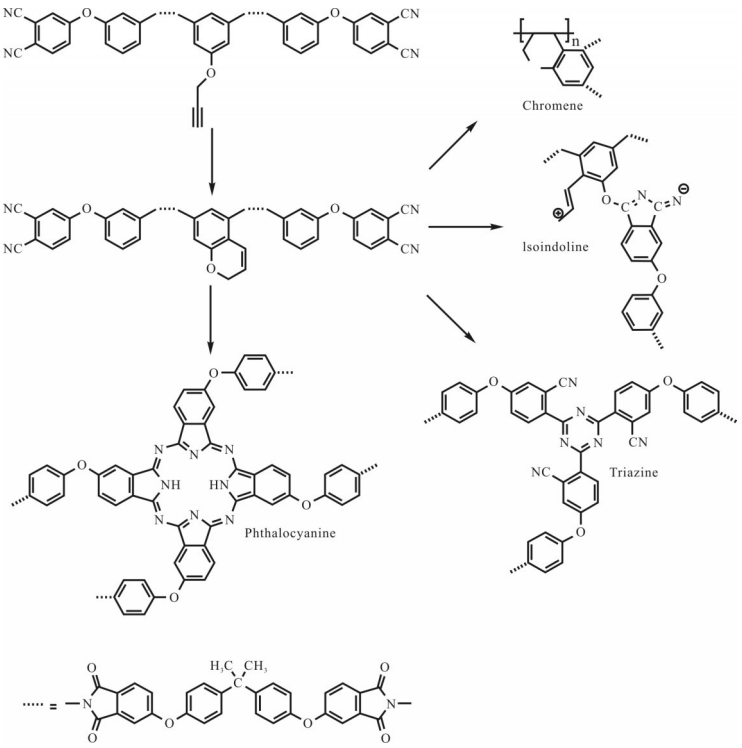


Fig. 7 Reaction mechanism of propynyl catalyzed phthalonitrile monomer[35]

化,是由炔丙基重排产生的色烯部分/羟基中间体引发的。Kolesnikov等[35]合成了一种含有炔丙基的新型二胺单体PDA,进一步合成了含有炔丙基和邻苯二甲腈基团的低聚亚胺(OI-PR-PN)。研究发现,OI-PR-PN中的炔丙基和邻苯二甲腈基团存在明显的多阶段固化行为,炔丙基均聚产生了色烯和羟基,催化了邻苯二甲腈基团的环化交联,形成了色烯、三嗪环、异吲哚啉和酞菁结构,聚合机理见Fig.7。完全固化的OI-PR-PN聚合物中没有空隙形成,具有更高的热稳定性,并且可以在不使用固化剂的情况下进行交联。对其加工性能进行研究,发现OI-PR-PN单体在低沸点溶剂中具有良好的溶解度,熔体黏度低,加工窗口宽,表明有可能用作复合材料的树脂基体。此外,提高后固化温度可以提升OI-PR-PN树脂的热稳定性,OI-PR-PN树脂固化后的T_g达424 ℃,50 ℃时的模量为4.2 GPa,均高于传统含苯乙炔基的聚酰亚胺树脂。

炔丙基通过生成中间体促进邻苯二甲腈聚合,最终生成色烯、酞菁、异吲哚啉和三嗪环等结构,固化期间没有气体生成,有利于提高树脂的热稳定性。

次甲基、烯丙基、炔丙基等结构和邻苯二甲腈部分在高温加热时产生自由基。次甲基等结构自由基与其他氰基官能团偶联并发生分子间和分子内反应,形成三嗪、异吲哚啉和酞菁结构,提高了聚合物的热稳定性。含亚甲基、次甲基结构的自催化邻苯二甲腈单体加工温度较高,影响其加工性能;含烯丙基、炔丙基结构的自催化邻苯二甲腈单体加工温度较低,且烯丙基比炔丙基更灵活,可考虑低成本复合材料制造技术,提高了经济效益。

5　结语

邻苯二甲腈树脂具有优异的力学性能和耐高温性能,在航空、航天、能源等领域具有广阔的应用前景。但邻苯二甲腈单体存在固化温度高、固化速率慢、脆性大等缺点,催化剂可以有效降低邻苯二甲腈树脂的固化温度,拓宽其加工工艺窗口,扩大其应用范围。含氨基、羟基的自催化型邻苯二甲腈单体避免了由催化剂热解带来的缺陷,同时增大了其加工窗口及其树脂的热稳定性。此外,在邻苯二甲腈单体中引入烷基、烯丙基、炔丙基等结构也可以促进其固化反应并提高树脂的交联度,但存在加工温度高的问题。

目前邻苯二甲腈树脂的发展趋势主要有以下4个方面：(1) 开发新型催化剂或开发具有高活性自催化功能的邻苯二甲腈树脂，降低树脂黏度和聚合温度，扩大工艺窗口，提高邻苯二甲腈树脂的加工性能，制备综合性能优异的邻苯二甲腈树脂；(2) 通过分子结构设计，在邻苯二甲腈树脂分子结构中引入柔性链段，降低邻苯二甲腈单体的熔点，扩大工艺窗口，提高其加工性能，为邻苯二甲腈树脂的制备提供新的路线；(3) 采用可再生生物质资源替代石油资源，开发生物基耐高温邻苯二甲腈树脂，有利于节约资源和环境保护；(4) 对邻苯二甲腈树脂进行增韧改性，提高其韧性，对扩大其应用范围具有重要意义。

参考文献：

[1] Sun B G, Shi H Q, Yang K X, *et al*. Effects of 3-aminophenylacetylene on mechanical properties at elevated temperatures of carbon fiber/phthalonitrile composites[J]. Composites Communications, 2020, 18: 55-61.

[2] Wu M, Xu J, Bai S, *et al*. A high- performance functional phthalonitrile resin with a low melting point and a low dielectric constant[J]. Soft Matter, 2020, 16: 1888-1896.

[3] Liu C, Zhang B, Sun M, *et al*. Novel low-melting bisphthalonitrile monomers: synthesis and their excellent adhesive performance[J]. European Polymer Journal, 2021, 153: 110511.

[4] Zheng W, Li C H. New organic dyes from phthalonitrile via interesting nucleophilic reactions[J]. Synlett, 2020, 31: 1231-1236.

[5] Wang G, Han Y, Guo Y, *et al*. Phthalonitrile terminated fluorene based copolymer with outstanding thermal and mechanical properties[J]. European Polymer Journal, 2019, 113: 1-11.

[6] Sastri S B, Keller T M. Phthalonitrile cure reaction with aromatic diamines[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1998, 36: 1885-1890.

[7] Laskoski M, Dominguez D D, Keller T M. Synthesis and properties of a bisphenol A based phthalonitrile resin[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2005, 43: 4136-4143.

[8] Liu Y, Liu Z, Peng W, *et al*. Inspiration from a new lignin-derived phthalonitrile resin: unique curing behavior, and thermal properties[J]. European Polymer Journal, 2019, 121: 109351.

[9] 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: 8108-8116.

[10] Chen Z, Wang L, Lin J, *et al*. A theoretical insight into the curing mechanism of phthalonitrile resins promoted by aromatic amines [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2021, 23: 17300-17309.

[11] Augustine D, Chandran M.S, Mathew D, *et al*. Polyphthalonitrile resins and their high-end applications[M]// Guo Q P. Thermosets. 2nd ed. Elsevier, 2018: 577-619.

[12] Sheng L, Xiang K, Qiu R, *et al*. Polymerization mechanism of 4-APN and a new catalyst for phthalonitrile resin polymerization [J]. RSC Advances, 2020, 10: 39187-39194.

[13] 胡月, 马守骏, 蹇锡高, 等. 新型聚芳醚腈固化邻苯二甲腈树脂的研究[J]. 化工学报, 2023, 74(2): 871-882.
Hu Y, Ma S J, Jian X G, *et al*. Study on curing phthalonitrile resin with novel poly (phthalazinone ether nitrile) [J]. CIESC Journal, 2023, 74(2): 871-882.

[14] 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.

[15] Liu C, Sun M, Zhang B, *et al*. Diamine- functional bisphthalonitrile: synthesis, characterization and its application in curing epoxy resin[J]. European Polymer Journal, 2019, 121: 109304.

[16] Wang A, Dayo A Q, Lv D, *et al*. Novel amino- containing fluorene-based bisphthalonitrile compounds with flexible group: synthesis, curing behavior, and properties[J]. High Performance Polymers, 2018, 30: 767-775.

[17] Wang T, Dayo A Q, Wang Z, *et al*. Novel self- promoted phthalonitrile monomer with siloxane segments: synthesis, curing kinetics, and thermal properties[J]. New Journal of Chemistry, 2022, 46: 4072-4081.

[18] Xu J, Wang H, Zhang Z, *et al*. Synthesis and properties of a high-performance pyrimidine-containing self-catalyzed phthalonitrile polymer[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2019, 57: 2287-2294.

[19] Yang W, Qi J, Tan W, *et al*. Study on aromatic nitrile-based resins containing both phthalonitrile and dicyanoimidazole groups[J]. Polymer, 2022, 255: 125118.

[20] Jiang M, Lei Y, Liu X. Curing behaviors and properties of epoxy and self-catalyzed phthalonitrile with improved processability[J]. High Performance Polymers, 2018, 30: 710-719.

[21] Chen X, Cai Y, Qu X, *et al*. Preparation of a self-catalyzed amino-epoxy phthalonitrile resin with a large processing window[J]. Journal of Materials Science, 2022, 57: 1545-1553.

[22] He X, Qi J, Chen M, *et al*. Preparation of novel bio-based imine-containing phthalonitrile resin through the nucleophilic reaction in green solvent[J]. Polymer, 2022, 253: 124973.

[23] Gao C, Gu H, Du A, *et al*. Polyaniline facilitated curing of phthalonitrile resin with enhanced processibility and mechanical property[J]. Polymer, 2021, 219: 123533.

[24] Zong L, Liu C, Zhang S, *et al*. Enhanced thermal properties of phthalonitrile networks by cooperating phenyl- s- triazine moieties in backbones[J]. Polymer, 2015, 77: 177-188.

[25] Hu Y, Weng Z, Qi Y, *et al*. Self- curing triphenol A- based phthalonitrile resin precursor acts as a flexibilizer and curing agent for phthalonitrile resin[J]. RSC Advances, 2018, 8: 32899-32908.

[26] Zhang H, Wang B, Wang Y, *et al*. Novolac/phenol- containing phthalonitrile blends: curing characteristics and composite mechanical properties[J]. Polymers, 2020, 12: 126.

[27] Qi Y, Weng Z, Wang J, *et al*. A novel bio- based phthalonitrile resin derived from catechin: synthesis and comparison of curing behavior with petroleum- based counterpart: novel bio- based phthalonitrile resin derived from catechin[J]. Polymer International, 2018, 67: 322-329.

[28] 管俊,白小陶,李泽宇.苯并噁嗪型邻苯二甲腈的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(1):43-49.
Guan J, Bai X T, Li Z Y. Preparation and properties of benzoxazine- based phthalonitrile[J]. Polymeric Materials Science & Engineering, 2023, 39(1): 43-49.

[29] Singh A S, Shukla S K, Pandey A K, *et al*. Synthesis and evaluation of catalytic curing behavior of novel nitrile-functionalized benzoxazine for phthalonitrile resins[J]. Polymer Bulletin, 2018, 75: 3781-3800.

[30] Wang T, Shi C, Qadeer Dayo A, *et al*. Synthesis and properties of novel self-catalytic phthalonitrile monomers with aliphatic chain and their copolymerization with multi-functional fluorene-based benzoxazine monomers[J]. European Polymer Journal, 2021, 161: 110862.

[31] Pu Y, Xie H, He X, *et al*. The curing reaction of phthalonitrile promoted by sulfhydryl groups with high curing activity[J]. Polymer, 2022, 252: 124948.

[32] Fischer H. The persistent radical effect: a principle for selective radical reactions and living radical polymerizations[J]. Chemical Reviews, 2001, 101: 3581-3610.

[33] Liao S, Wu H, He X, *et al*. Promoting effect of methyne/methylene moiety of bisphenol E/F on phthalonitrile resin curing: expanding the structural design route of phthalonitrile resin[J]. Polymer, 2020, 210: 123001.

[34] Weng Z, Song L, Qi Y, *et al*. Natural magnolol derivatives as platform chemicals for bio- based phthalonitrile thermoset: Achieving high performances without an external curing agent [J]. Polymer, 2021, 226: 123814.

[35] Kolesnikov T I, Orlova A M, Tsegelskaya A Y, *et al*. Dual-curing propargyl- phthalonitrile imide- based thermoset: synthesis, characterization and curing behavior[J]. European Polymer Journal, 2021, 161: 110865.

Progress on Research of Catalytic Polymerization Mechanism and Properties of Phthalonitrile Resin

Shuangying Lü[1,2], Chun Yan[2], Yingdan Zhu[2], Dong Liu[2], Haibing Xu[2], Gang Chen[2]

(*1. School of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China*; *2. Zhejiang Provincial Key Laboratory of Robotics and Intelligent Manufacturing Equipment Technology, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China*)

ABSTRACT: Phthalonitrile resin exhibits excellent mechanical properties, high temperature resistance, and flame retardancy, and is widely used in various fields, such as aerospace, petrochemical, electronic packaging, etc. However, traditional phthalonitrile monomers have some disadvantages, such as high curing temperature, narrow processing window and slow curing speed, which seriously limit their application. Catalysts can make up for the above shortcomings, but the catalytic mechanism and properties of the generated phthalonitrile resin are different. This article mainly reviewed the polymerization mechanism of phthalonitrile monomers catalyzed with amino, imino, hydroxyl/thiol, and free radicals, as well as the research on the performance of phthalonitrile resin. Moreover, the influence of the structure of phthalonitrile resin on its performance was analyzed. Finally, the development trend of phthalonitrile resin was further prospected.

Keywords: phthalonitrile resin; catalyst; polymerization mechanism; properties