

# 改性含硅芳炔树脂及复合材料的制备和性能表征

闫德强 杨庆涛 周燕 沈学宁 黄发荣

(华东理工大学特种功能高分子材料及相关技术教育部重点实验室,上海 200237)

**文 摘** 通过胺解反应合成了二(3-乙炔基苯胺)-甲基乙烯基硅烷(SZMV),并对其物理结构进行了表征。将SZMV与含硅芳炔(PSA)树脂通过熔融共混的方法制备了改性PSA树脂(PSA/SZMV)。考察了改性PSA树脂的黏度、固化特性、耐热性能、介电性能以及复合材料的力学性能。研究表明SZMV的加入有效降低了树脂的黏度,使其加工工艺性能得到改善,氮气条件下树脂固化物的 $T_d^5$ 高达571℃,仍保持良好的耐热性能,改性树脂的介电常数为2.9,复合材料的弯曲和层剪强度分别提高了45%和33.6%。

**关键词** 硅氮烷,含硅芳炔树脂,力学性能,高性能树脂,复合材料

中图分类号:TB3

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2016.03.009

## Preparation and Characterization of Modified Silicon-Containing Arylacetylene Resin

YAN Deqiang YANG Qingtao ZHOU Yan SHEN Xuening HUANG Farong

(Key Laboratory of Specially Functional Polymeric Materials and Related Technology, East China University of Science and Technology, Ministry of Education, Shanghai 200237)

**Abstract** Bis(3-acetylenophenyl)-methylvinylsilazane (SZMV) was synthesized by an aminolysis procedure. The physical structure of SZMV was characterized. And then a modified PSA resin (PSA/SZMV) was prepared by blending PSA and SZMV. A series of test methods were used to investigate the viscosity, curing reaction, thermal stability and dielectric property of PSA/SZMV resin. The mechanical properties of quartz fiber reinforced composites were also measured. The results show that with the introduction of SZMV, the viscosity of PSA/SZMV resin decreases remarkably, and the processing technology gets improved, the thermal stability and dielectric property of cured PSA/SZMV resin slightly decrease. And the flexural strength and interlaminar shear strength of quartz fiber reinforced PSA/SZMV resin composite increase by 45% and 33.6%, respectively.

**Key words** Silazane, Silicon-containing arylacetylene resin, Mechanical properties, High performance resin, Composite

### 0 引言

硅氮烷具备优良的耐高温和力学性能,在橡胶耐热改性<sup>[1-2]</sup>、硅基陶瓷前驱体、耐热材料<sup>[3-4]</sup>等方面具有重要的应用。王瑞等<sup>[5]</sup>选用二苯基二氯硅烷与4-乙炔基苯胺类化合物进行胺解反应合成了二-(4-乙炔基苯胺)-二苯基硅氮烷,发现它们均具有优良的耐热性能。徐彩虹等<sup>[6]</sup>利用苯乙炔锂与二氯二硅氮烷反应得到了几种含内炔基的二硅氮烷单体,宋宁等<sup>[7]</sup>采用胺解法合成了多种不同结构的三乙炔基硅氮烷,其在高温下表面可形成SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>复相陶瓷,在

高温下具有较高的质量残留率。含硅芳炔树脂<sup>[8]</sup>具有优异的耐热、介电和高温陶瓷化性能,广泛的应用在耐高温、烧蚀隔热和耐高温陶瓷化材料等方面。日本的Itoh等<sup>[9]</sup>用芳基硅烷与二炔基苯为原料合成了MSP树脂,经高温处理之后,在氮气下 $T_d^5$ 可达860℃。法国的Buvat等<sup>[10]</sup>制备了BLJ树脂,该树脂以苯乙炔进行封端,黏度易于控制,具有良好的加工性能。华东理工大学合成的PSA具有优异的耐热性能,但其固化物和复合材料的力学性能仍有待提高<sup>[11-13]</sup>。近年来,研究重点转向PSA树脂的改性研

收稿日期:2016-02-03

作者简介:闫德强,1989年出生,硕士,主要从事耐高温树脂研究。E-mail:qixuezhiren@163.com

通讯作者:周燕,1980年出生,博士,讲师,研究方向为耐高温树脂及复合材料的制备及性能研究。E-mail:zhouyan02@ecust.edu.cn

究<sup>[14-17]</sup>。其中,采用硅氮烷对 PSA 进行改性是一个研究方向。杨建辉等<sup>[18]</sup>将(3-乙炔基苯胺)-二甲硅氮烷与 PSA 树脂共混改性,使其力学性能大幅提高。为进一步改善含硅芳炔树脂的工艺性和复合材料的力学性能,本文合成了一种新型硅氮烷单体—二-(乙炔基苯胺)-甲基乙烯基硅氮烷(SZMV),并与 PSA 树脂采用熔融共混的方式制备了 PSA/SZMV 树脂,对改性树脂及其复合材料性能进行了研究。

## 1 实验

### 1.1 原料

二(3-乙炔基苯胺)-甲基乙烯基硅烷,自制<sup>[19]</sup>;四氢呋喃,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;PSA 树脂,自制<sup>[20]</sup>;B 型石英纤维布(0.14 mm),湖北省菲利华石英纤维股份有限公司。

### 1.2 设备

AVATAR360 FT-IR 仪,美国 NICOLET 公司;旋转流变仪(RS600),美国 Thermo Hakke 公司;Q2000 差示扫描量热仪,德国 TA 公司;动态力学分析仪(DMA1),上海梅特勒-托利多国际股份有限公司;TGA/DSC 热重及同步热分析仪,上海梅特勒-托利多国际股份有限公司;Concept 40 宽频介电阻抗谱仪,德国 NOVO-CONTROL 公司;CCSS-44100 型电子万能试验机,长春机械科学研究院有限公司。

### 1.3 改性树脂及复合材料的制备

在氮气气氛下,将 PSA 和 SZMV 的混合物(质量比 4:1)置于三口烧瓶中,加热至完全熔融后继续搅拌 0.5 h,得到红褐色粘稠状树脂,简称 PSA/SZMV。按照 150℃/2 h+170℃/2 h+210℃/2 h+250℃/4 h 的固化工艺进行制样。

用四氢呋喃溶解树脂,并将其浸渍石英纤维布制得预浸料,将预浸料在 65℃ 的真空烘箱干燥 2 h 后在压机上压制成型,压制工艺为 170℃/2 h+210℃/2 h+250℃/4 h,成型压力为 3.0 MPa,复合材料含胶量约为 28%。

### 1.4 测试与表征

FT-IR 分析,液体和固体样品分别采用涂膜和 KBr 压片方法制备;凝胶时间采用平板小刀法测定;DSC 分析,升温速率为 10℃/min,氮气流量为 50 mL/min;动态力学分析,升温速率 5℃/min,测试频率 1 Hz;热失重分析,升温速率为 10℃/min,氮气流量为 50 mL/min;介电性能测定,测试频率 1 Hz~1 MHz;复合材料力学性能按 GB/T 1449—2005 和 JC/T 773—2010 进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性树脂及其固化物的结构表征

图 1 为 PSA、PSA/SZMV 树脂和 PSA/SZMV 固

化物的红外图谱。图中,3 383  $\text{cm}^{-1}$  为 PSA/SZMV 的 N—H 的伸缩振动,3 293  $\text{cm}^{-1}$  为  $\equiv\text{C}-\text{H}$  的伸缩振动,2 964  $\text{cm}^{-1}$  为 C—H<sub>3</sub> 的伸缩振动,2 156  $\text{cm}^{-1}$  为 C $\equiv$ C 的伸缩振动,1 597、1 575 和 1 488  $\text{cm}^{-1}$  为 C=C 的伸缩振动,1 252  $\text{cm}^{-1}$  为 Si—CH<sub>3</sub> 的伸缩振动。由 PSA/SZMV 固化物的红外图谱可见,3 292  $\text{cm}^{-1}$  的  $\equiv\text{C}-\text{H}$  伸缩振动峰消失,说明 PSA/SZMV 树脂按照上述固化工艺可以保证端炔基固化完全。

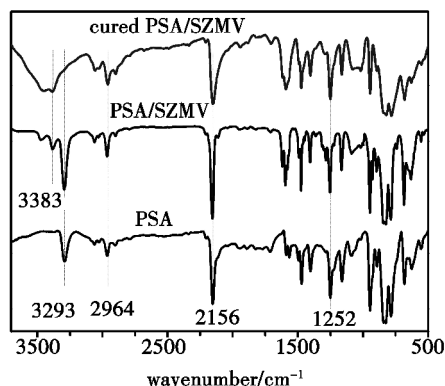


图 1 PSA、PSA/SZMV 树脂和 PSA/SZMV 固化物红外图谱  
Fig.1 FT-IR spectra of PSA, PSA/SZMV and the cured PSA/SZMV resins

### 2.2 改性树脂的工艺性能

图 2 为 PSA 和 PSA/SZMV 树脂在 100~130℃ 的黏度曲线。可以看出,随着温度的升高,PSA 和 PSA/SZMV 树脂的黏度均逐渐降低。加工性能得到改善。在相同温度下,PSA/SZMV 树脂的黏度明显低于 PSA 树脂,这主要由于 SZMV 为低熔点固体,且熔融后黏度很低。

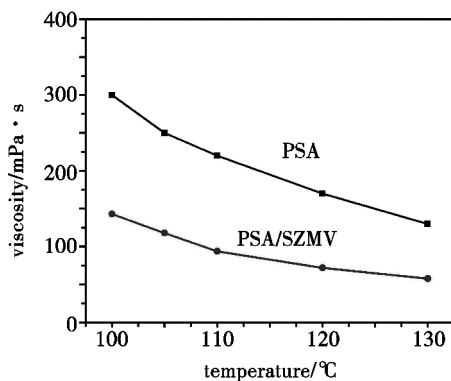


图 2 PSA 和 PSA/SZMV 树脂的黏温曲线  
Fig.2 Viscosity-temperature curves of PSA and PSA/SZMV resins

图 3 为 PSA 和 PSA/SZMV 树脂在 110℃ 下黏度随时间的变化曲线。由图可知,PSA 树脂在 110℃ 保温 5 h 黏度增加了 50 mPa·s。这是由于在 110℃ 下,PSA 树脂中的活性基团会发生轻微的化学反应,使黏度变大。而 PSA/SZMV 树脂的黏度变化量仅为 10 mPa·s,且黏度明显低于 PSA 树脂。这是由于 SZMV 单体本身的黏度低,且在同一温度下其反应活性低于宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2016 年 第 3 期

PSA 树脂所致。

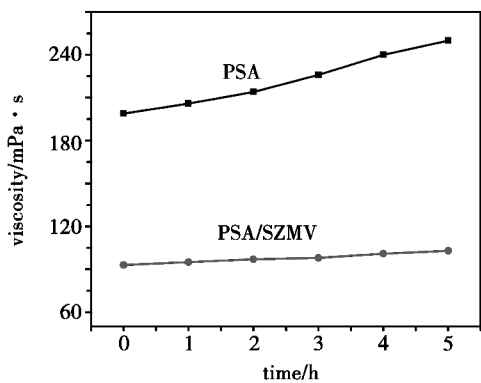


图3 PSA 和 PSA/SZMV 树脂的黏时曲线(110°C)

Fig.3 Isothermal viscosity vs time curves of PSA and PSA/SZMV resins

图4为 PSA 和 PSA/SZMV 树脂的流变特性曲线。从图4可以看出,PSA 树脂在 80~155°C 为低黏度液体,在 155°C 之后,树脂的黏度增大,说明树脂的活性基团在此时发生了化学反应。PSA/SZMV 树脂黏度迅速增加的温度为 162°C,说明 SZMV 的引入使树脂的活性降低,并且加工窗口从 73°C 增加到 82°C,加工性能得到改善。

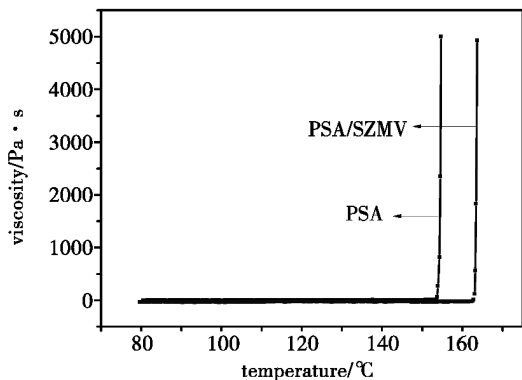


图4 PSA 和 PSA/SZMV 树脂的流变曲线

Fig.4 Curves of viscosity vs temperature of PSA and PSA/SZMV resins

### 2.3 改性树脂的固化特性

表1为 DSC 的分析结果。

表1 PSA 和 PSA/SZMV 树脂的 DSC 数据

Tab.1 DSC analysis results of PSA and PSA/SZMV resins

Sample	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
PSA	211	235	253	535
PSA/SZMV	213	244	267	665

可以看出,在室温至 350°C, PSA 和 PSA/SZMV 树脂均只表现出一个固化放热峰,对应于其活性基团的固化交联反应。与 PSA 树脂相比,PSA/SZMV 树脂的固化温度略有增加,且固化放热量提高 130 J/g。这是由于 SZMV 的反应活性低于 PSA,固化放热量较大,因此引入 PSA 树脂后,改性树脂的固化温度和固

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2016 年 第 3 期

化放热量均略有升高。

此外,测试了 PSA 和 PSA/SZMV 树脂在 170°C 下的凝胶时间,两者分别为 38 和 53 min,同样说明引入 SZMV 后,改性树脂的反应活性有所下降。

### 2.4 改性树脂固化物的热稳定性

表2给出了热重分析结果。从表2可以看出,引入 SZMV 后,降低了改性树脂的热稳定性,其中  $T_d^5$  降低了 18°C,800°C 的质量保留率降低了 2.4%。这主要由于 SZMV 的热稳定性较 PSA 低<sup>[19]</sup>,与 PSA 树脂共聚后,降低了 PSA 树脂的热稳定性。但改性树脂的  $T_d^5$  仍能保持在 550°C 以上,说明其仍保持较高的热稳定性。

表2 PSA 和 PSA/SZMV 固化物的 TGA 数据

Tab.2 TGA analysis results of cured PSA and PSA/SZMV resins in  $\text{N}_2$

Sample	$T_d^5/^\circ\text{C}$	residue yield at 800°C/%
PSA	589	92.8
PSA/SZMV	571	90.4

### 2.5 改性树脂固化物的耐热性能

图5为 PSA 和 PSA/SZMV 固化物从室温~500°C 的动态力学分析图谱。可见,PSA 和 PSA/SZMV 树脂固化物的储能模量和损耗角正切值未出现明显变化,说明树脂固化物的  $T_g$  均超过 500°C,具有优异耐热性。

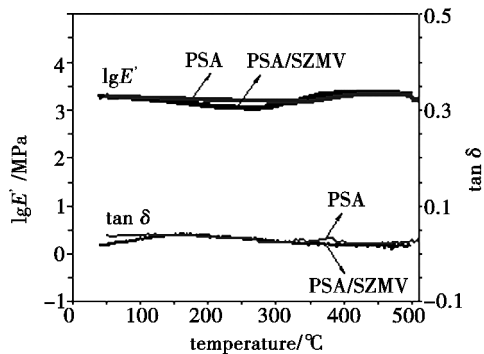


图5 PSA 和 PSA/SZMV 固化物的 DMA 曲线

Fig.5 DMA curves of cured PSA and PSA/SZMV resins

### 2.6 改性树脂固化物的介电性能

图6为 PSA 和 PSA/SZMV 固化物的介电性能随频率的变化图谱。在 1 Hz~1 MHz 下,PSA 和 PSA/SZMV 固化物的介电常数和介电损耗有轻微波动,在相同频率下,PSA/SZMV 固化物的介电常数和介电损耗角正切值>PSA 树脂固化物。PSA 固化物的介电常数约为 2.8,PSA/SZMV 固化物约为 2.9,它们的介电损耗角正切值均<0.005。这主要因为 SZMV 含有较多的极性官能团,提高了 PSA 树脂的极性,导致改性树脂的介电性能下降,但总体而言,改性 PSA 树脂

仍具有较好的介电性能。

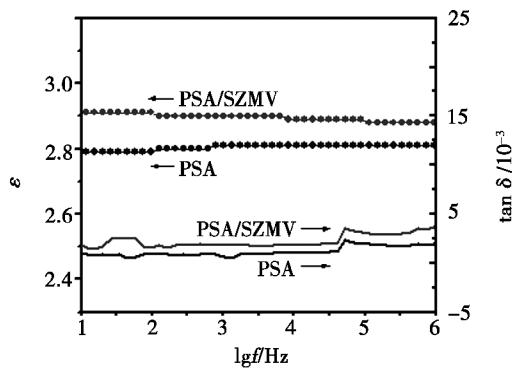


图6 不同频率下 PSA 和 PSA/SZMV 固化物的介电性能

Fig.6 Frequency dependences of dielectric properties for cured PSA and PSA/SZMV resins

### 2.7 改性树脂复合材料的性能

从表3可见,与 PSA 复合材料相比,PSA/SZMV 复合材料的力学性能大幅提高,弯曲和层剪强度分别提高了45%和33.6%。SZMV 的引入提高了 PSA 树脂的极性,使其与纤维的结合力增强,使复合材料的力学性能明显提高。

表3 PSA 和 PSA/SZMV 复合材料的力学性能

Tab.3 Mechanical properties of PSA and PSA/SZMV composites

材料	弯曲强度/MPa	弯曲模量/GPa	层剪强度/MPa
PSA	200	18.5	14
PSA/SZMV	290	22.1	18.7

### 3 结论

(1)SZMV 的引入降低了 PSA 树脂的黏度,拓宽了加工窗口温度,使其具有优良的加工工艺性能。(2)改性树脂(PSA/SZMV)的固化温度和固化放热量较 PSA 固化物略有提高,但仍能低于 200℃ 固化交联。(3)PSA/SZMV 树脂固化物与 PSA 树脂固化物相比,氮气氛围下,其  $T_d^5$  下降了 18℃,800℃ 的残留率保持在 90% 以上,介电常数由 2.8 增加到 2.9,总体而言,该改性树脂仍保持较好的耐高温性能和介电性能。(4)石英纤维增强 PSA/SZMV 树脂复合材料的力学性能明显优于 PSA 树脂复合材料,其中弯曲强度和层间剪切强度分别提高了 45% 和 33.6%。

#### 参考文献

[1] 彭文庆,谢择民.高热稳定性硅橡胶的研究[J].高分子通报,2000,13(1):1-8.  
 [2] LI Y M, ZHENG Z M, XU C H, et al. Synthesis of iron-containing polysilazane and its antioxidation effect on silicone oil and rubber [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90(1):306-309.  
 [3] 林先凯,王锐,曾凡,等.含炔基有机硅杂化聚合物的合成及热稳定性[J].宇航材料工艺,2014,44(1):69-71.

[4] SONG N, XU F, NI L Z, et al. Thermal curing reaction and heat-resistance of methyl-di(m-ethynylphenyl-amino)silane [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 126(4):1484-1488.  
 [5] WANG R, LIU W, FANG L, et al. Synthesis, characterization, and properties of novel phenylene-silazane-acetylene polymers [J]. Polymer, 2010, 51(25):5970-5976.  
 [6] HUA X W, ZHENG Z M, XU C H. Synthesis of new 1,3-bis(phenylethynyl)disilazanes [J]. Chinese Chemical Letters, 2007, 18(7):1351-1352.  
 [7] 宋宁,倪礼忠,卜军.新型硅氮烷-三(乙炔基苯胺)-硅烷及其制备方法[M].2011,CN102212079A.  
 [8] WANG F, ZHANG J, HUANG J X, et al. Synthesis and characterization of poly(dimethylsilyleneethynylene) terminated with phenylacetylene [J]. Polymer Bulletin, 2006, 56:19-26.  
 [9] ITOH M, MITSUZUKA M, IWATA K, et al. A novel synthesis and extremely high thermal stability of poly[(phenylsilylene)-ethynylene-1,3-phenyleneethynylene] [J]. Macromolecules, 1994, 27(26):7917-7919.  
 [10] BUVAT P, JOUSSE F, DELNAUD L, et al. Synthesis and properties of new processable type polyarylacetylenes [J]. International SAMPE Symposium and Exhibition, 2000, 46:134-144.  
 [11] 严浩,齐会民,黄发荣,等.新颖含硅芳基多炔树脂的合成与性能[J].石油化工,2004,33(9):880-886.  
 [12] 黄琛,周燕,邓鹏,等.新型含硅芳炔树脂复合材料制备工艺[J].宇航材料工艺,2010,40(2):33-36.  
 [13] 邓鹏,周燕,石松,等.含硅芳炔树脂的化学流变特性[J].宇航材料工艺,2011,41(4):24-26.  
 [14] ZHOU Q, MAO Z, NI L Z, et al. Novel phenyl acetylene terminated poly(carboranesilane): synthesis, characterization, and thermal property [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(5):2498-2503.  
 [15] 汤乐旻,周燕,田鑫,等.改性含硅芳炔树脂及复合材料性能研究[J].玻璃钢/复合材料,2012(6):41-46.  
 [16] GAO Y, ZHOU Y, HUANG F R, et al. Preparation and properties of silicon-containing arylacetylene resin/benzoxazines-blends [J]. High Performance Polymers, 2013, 25(4):445-453.  
 [17] QI H M, PAN G Y, HUANG F R, et al. Preparation and characterization of high char yield polybenzoxazine/polyarylacetylene blend for resin-transfer molding [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 114(15):3026-3033.  
 [18] 杨建辉,周燕,汪强,等.硅氮烷改性含硅芳炔树脂及其复合材料的性能[J].宇航材料工艺,2014,44(6):37-41.  
 [19] HAN W J, YE L, HU J D, et al. Preparation, cure kinetics, and thermal properties of novel acetyleneterminatdsilazanes [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123(3):1384-1391.  
 [20] ZHANG J, HUANG F R, DU L, et al. Fiber reinforced silicon-containing arylacetylene resin composites [J]. Express Polymer Letters, 2007, 1(12):831-836.