

新型苯基聚硅乙炔树脂的制备及其热性能

韩伟健 胡继东 付江 赵彤

(中国科学院化学研究所,北京 100190)

文摘 介绍一种新型的苯基聚硅乙炔树脂的制备方法及其热性能研究。采用 ^1H -NMR和 ^{29}Si -NMR对其结构进行表征。通过DSC、TGA、马弗炉、SEM等对其热稳定性及高温抗氧化性进行了初步表征。TGA测试结果表明树脂固化物在1000℃氮气中残重率为86%,在空气中残重率为54%,马弗炉800℃高温处理30min残重率为79%。该树脂具有优良的高温热稳定性及高温抗氧化性,有望用于耐高温基体树脂。

关键词 聚硅乙炔,热稳定性,抗氧化性

Preparation and Thermal Properties of Novel Polyphenylsilylacetylene

Han Weijian Hu Jidong Fu Jiang Zhao Tong

(Institute of Chemistry, the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract A novel kind of polyphenylsilylacetylene was synthesized and its thermal properties were studied. As evidenced from DSC, TGA and SEM analysis, the resin has excellent thermal and oxidative stability. The decomposition residues of cured resin at 1000℃ are 86% and 54% in nitrogen and air respectively. Polyphenylsilylacetylene resin has the potential to be used as high temperature adhesives and thermo-structural composite materials.

Key words Polysilylacetylene, Thermal stability, Oxidative stability

0 引言

聚硅乙炔树脂是指主链中同时含有Si元素和一C—C—键的一类有机无机杂化树脂,具有优异的耐高温、抗氧化性,作为先进功能复合材料基体树脂具有极大的潜在应用可能,已引起人们的广泛关注。20世纪90年代以来,日本三井东亚化学的Itoh对聚硅芳炔树脂(MSP)进行了深入研究^[1~5]。该树脂具有优良的热稳定性,在氩气下1000℃时的残重率可以达到94%。但是由于分子结构中苯环比例较高,Si含量较低,所以影响了树脂的高温抗氧化性。如何提高树脂的Si含量成为一个研究热点^[6~7]。前期的研究工作表明,采用炔锂盐与二氯硅烷缩聚制备聚硅乙炔树脂的路线,可以有效提高聚硅乙炔树脂的Si含量。本文设计合成了苯基聚硅乙炔,这种树脂具有较高的硅含量(原子分数16%),并且分子结构中含有Si—H键,可以与—C—C—发生硅氢加成反应,实现低温固化及较高的交联密度。

1 实验

1.1 原料

甲基苯基二氯硅烷($\text{CH}_3\text{PhSiCl}_2$):浙江华成有机硅有限责任公司,纯度98%,用前经蒸馏取205馏分。

甲基氢二氯硅烷($\text{CH}_3\text{HSiCl}_2$):吉化华丰有机硅有限责任公司,纯度99%,用前经蒸馏取40馏分。

四氢呋喃:北京化学试剂公司,用前经钠回流蒸出。

正丁基锂($n\text{-BuLi}$):正己烷溶液,Aldrich公司。

1.2 苯基聚硅乙炔的制备

将装备有氮气导管、冷凝管、恒压滴液漏斗和磁力搅拌的250mL三口瓶,抽真空、充氮气三遍。降温至-78℃,用注射器向体系加入 $n\text{-BuLi}$ 48mL,四氢呋喃48mL,向恒压滴液漏斗中加入三氯乙烯3.6mL,15min滴加完毕,回至室温反应2h。体系降至-50℃,再向恒压滴液漏斗加入 $\text{CH}_3\text{PhSiCl}_2$ 3.25mL和 $\text{CH}_3\text{HSiCl}_2$ 2.08mL,10min滴加完毕,回至室温反应12h。加入去离子水终止反应,以乙醚萃取产物,减压蒸馏,得到棕红色黏稠液体4.1g,产率为96.7%, $M_n=1020$, $M_w=1854$ 。

收稿日期:2008-06-11;修回日期:2008-07-11

作者简介:韩伟健,1981年出生,博士研究生,主要从事新型耐高温树脂的研究工作。E-mail:hanweijian@iccas.ac.cn

1.3 测试仪器和方法

^1H -NMR: Bruker Avance 300 MHz核磁共振谱仪,以 CDCl_3 为溶剂, Me_4Si 为内标,其中的 H 原子化学位移定为 0。

^{29}Si -NMR: Bruker Avance 300MHz核磁共振谱仪,以 CDCl_3 为溶剂, Me_4Si 作外标,其中的 Si 原子化学位移定为 0。

GPC: Waters 515 HPLC Pump, Waters 2410 RI Detector, Waters Styrag HT4 HPLC column, 4.6 mm \times 300 mm \times 2 mm,以聚苯乙烯为标样。淋洗液为

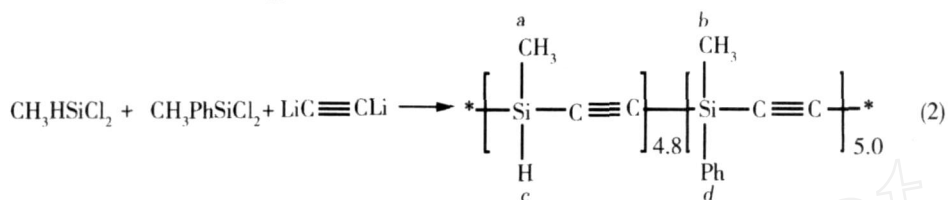
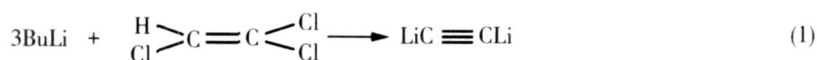
THF,淋洗速率为 1 mL/min,测试温度为 25 。

DSC: Mettler Toledo 822 $^\circ$ 型,升温速率 10 /min, N_2 气氛测试。TGA: Netzsch STA409PC 热分析仪,升温速率 10 /min, N_2 或空气气氛测试。

SEM: Hitachi S4800型扫描电镜,样品表面喷金处理。

2 结果与讨论

采用炔锂盐与甲基苯基二氯硅烷/甲基氢二氯硅烷缩聚的路线^[8]制备苯基聚硅乙炔,其反应式如下:



2.1 结构表征

采用 ^1H -NMR(图1)和 ^{29}Si -NMR(图2)对制备的甲基苯基聚硅乙炔进行结构表征。

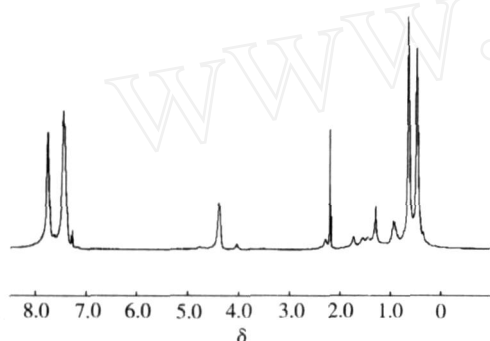


图1 苯基聚硅乙炔的 ^1H -NMR

Fig 1 ^1H -NMR spectrum of polyphenylsilylacetylene

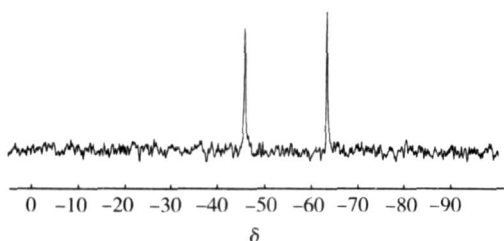


图2 苯基聚硅乙炔的 ^{29}Si -NMR

Fig 2 ^{29}Si -NMR spectrum of polyphenylsilylacetylene

在图1中,化学位移在 0.3附近的峰归属于 HSiCH_3 ,在 0.6附近的峰归属于 $(\text{Ph})\text{SiCH}_3$,在 4.3附近的峰归属于 SiH ,在 7.6和 7.4附近的峰归属于苯环上的邻、对位 H 。积分面积之比 $a:b:c:d=3:00$

3.57:0.78:6.01,而 1:1共聚的理论值为 3:3:1:5。通过计算两种 SiCH_3 积分面积比,得出产物中甲基氢硅乙炔与甲基苯基硅乙炔含量之比为 1.00:1.19,即产物中 $(\text{Ph})\text{SiCH}_3$ 含量略高于 HSiCH_3 ,这可能是由于甲基氢二氯硅烷侧基较小,在缩聚过程中较易形成小分子环体,在树脂减压蒸出溶剂时较易被脱除,所以产物中 HSiCH_3 含量较少。同时 SiH 键较为活泼,在加热蒸出溶剂时易于发生脱氢反应,导致 SiH 含量偏低。在图2中,化学位移在 -45附近的峰归属于 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{Ph})$, -63附近的峰归属于 CH_3SiH ,两峰积分面积之比接近 1.00:1.12,与图1结果基本吻合。结合 GPC的数据,产物是平均每个分子含有 4.8个甲基氢硅乙炔链节和 5个甲基苯基硅乙炔链节的无规共聚物。

2.2 热性能表征

采用 DSC对苯基聚硅乙炔树脂的固化行为进行分析(图3),DSC曲线表明苯基聚硅乙炔在 266 附近有一个尖锐的放热峰,放热量 480 J/g,对应着由热引发的硅氢加成反应和三键加成反应,文献[3,9]指出,单纯的二级炔固化放热峰一般在 300~400 ,而分子结构中如果含有 Si-H 键,由于硅氢加成的带动,放热峰可以前移到 250~300 ,这与本文实验结果相吻合。苯基聚硅乙炔树脂中乙炔基密度较大,固化放热量较大,因此固化过程中需要缓慢升温,防止出现暴聚现象。将该树脂按照一定的固化制度进行固化,得到黑色致密块体。氮气和空气气氛的 TGA 测试结果见图4。

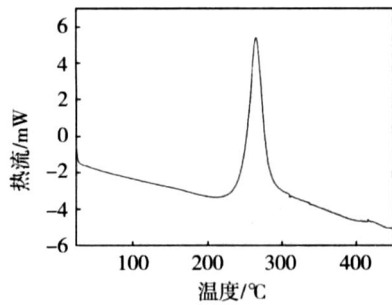
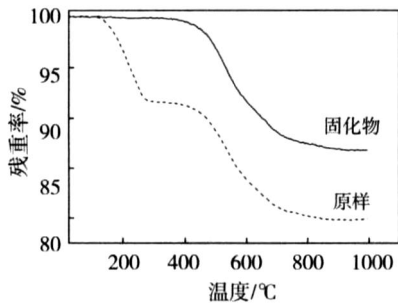
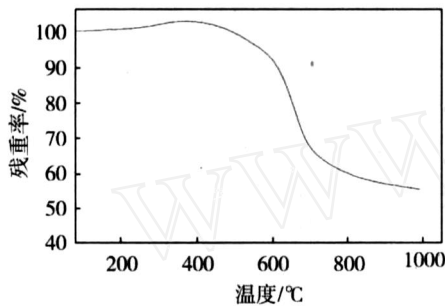


图 3 苯基聚硅乙炔的 DSC

Fig 3 DSC curve of polyphenylsilylacetylene



(a) 氮气中



(b) 空气中

图 4 苯基聚硅乙炔在氮气和空气中的 TGA

Fig 4 TGA curves of polyphenylsilylacetylene in nitrogen and air

由图 4 可以看出,苯基硅乙炔具有非常优异的高温热稳定性和高温抗氧化性,树脂固化物在 1 000 氮气气氛中残重率为 86%,5%失重温度为 530 ;在 1 000 空气气氛中残重率高达 54%。为了进一步表征苯基硅乙炔的高温抗氧化性,将苯基硅乙炔固化物放入 800 马弗炉中进行空气气氛热解,结果见图 5。

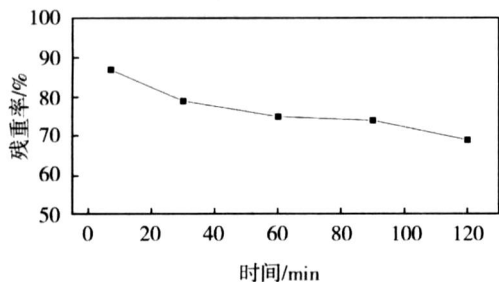


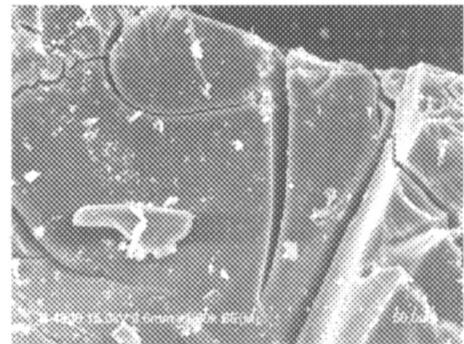
图 5 苯基聚硅乙炔在马弗炉 800 的残碳率

Fig 5 Char yield of resin pyrolysed at 800 in air

苯基聚硅乙炔固化物在马弗炉 800 高温处理 30 min 后残重率仍有 79%。对材料表面采用扫描电镜进行观察,发现树脂固化物高温处理 30 min 后仍然是致密的块体,但表面也出现少量裂纹(图 6),SEM - EDX 元素分析表明材料表面形成一层 SiO_2 保护层(表 1)。以上实验数据表明苯基聚硅乙炔固化物具有优良的高温抗氧化性,这可能是由于:(1)由于苯基聚硅乙炔树脂中炔基含量较高,固化物交联程度高,较为致密,所以抗氧化性较好;(2)由于树脂分子结构中的 Si 含量较高,既可以在高温处理后形成 SiC ,又可以在表面氧化时形成 SiO_2 保护层,保护内部不被进一步氧化,所以抗氧化性较好。



(a) 0 min



(b) 30 min

图 6 马弗炉 800 热解样品的 SEM 照片

Fig 6 SEM images of surface morphology of resin

表 1 树脂固化物和马弗炉 800 灼烧样品表面元素分析结果

Tab 1 Surface element analysis data of resin

处理工艺	% (原子分数)		
	Si	C	O
树脂固化物原样	16	80	3
树脂固化物在马弗炉 800 灼烧 30 min	24	7	68

3 结论

(1)通过炔锂盐与甲基苯基二氯硅烷/甲基氢二氯硅烷缩聚反应,合成了新型苯基聚硅乙炔树脂。

(2)苯基聚硅乙炔具有优良的高温热稳定性和高温抗氧化性,树脂固化物在 1 000 氮气气氛中残

重率为 86%,在空气气氛中残重率高达 54%,马弗炉 800 热解 30 min 后残重率为 79%。苯基聚硅乙炔有望用于耐高温胶黏剂和耐高温复合材料基体树脂。

参考文献

- 1 Itoh M, Mitsuzuka M, Iwata K. A novel synthesis and extremely high thermal stability of poly[(phenylsilylene)-ethynylene-1,3-phenyleneethynylene]. *Macromolecules*, 1994; 27: 7 917
- 2 Itoh M, Inoue K, Iwata K. New high heat-resistant polymers containing silicon: poly(silyleneethynylene-phenyleneethynylene)s *Macromolecules*, 1997; 30: 694
- 3 Kuwaki S, Kakigano T, Itoh M. Thermosetting mechanism study of poly[(phenylsilylene)-ethynylene-1,3-phenyleneethynylene] by solid-state NMR spectroscopy and computational chemistry. *Macromolecules*, 1998; 31: 2 804
- 4 Ogasawara T, Ishikawa T, Itoh M. Thermal response and ablation characteristics of carbon fiber reinforced composite with novel silicon containing polymer MSP. *Journal of Composite Mate-*

rials, 2002; 36: 143

- 5 Itoh M, Inoue K. Fiber reinforced plastics using a new heat-resistant silicon based polymer *Journal of Materials Science*, 2002; 37: 3 795
- 6 黄发荣,杜磊等.含硅氧烷的芳炔树脂.中国专利,200510027518
- 7 黄发荣,杜磊等.倍半硅氧烷多芳炔杂化树脂及其制备方法和用途.中国专利,200710045125
- 8 IjadiMaghsoodi S, Pang Y, Barton T. Efficient, one-pot synthesis of silylene-acetylene and disilylene-acetylene preceramic polymers from trichloroethylene *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 1990; 28: 955
- 9 Corriu R, Gerbier P. Organosilicon polymers: pyrolysis chemistry of poly[(dimethylsilylene)diacetylene]. *Organometallics*, 1992; 11: 2 507

(编辑 李洪泉)

(上接第 46 页)

4 结论

(1)后处理温度是制备 UHMCF 改性氰酸酯的关键工艺参数。对于改性氰酸酯,过高的后处理温度,会因为界面上的热应力增加,引发树脂基体-UHMCF 的界面产生微裂纹,降低复合材料的力学性能。

(2)UHMCF 改性氰酸酯单向板的力学性能比现用的 UHMCF 树脂基复合材料的拉伸强度、拉伸模量分别提高 54% 和 9%;压缩强度提高 37%;弯曲强度、弯曲模量分别提高 13% 和 12%。

(3)UHMCF 改性氰酸酯结构件比现用的 UHMCF 树脂基复合材料同类结构件的压缩强度提高 22%、相对位移减少 54%。

(4)UHMCF 改性氰酸酯满足航天器结构材料对空间环境性能的要求。

参考文献

- 1 邱惠中,吴志红.国外航天材料的新进展.宇航材料工艺,1997; 27(4): 5~13
- 2 Bames J A, Cogswell F N. Thermoplastics for space *SAMPE Quarterly*, 1989; 21: 22~27

- 3 Brand R A, Derby E A. Evaluation of high-modulus pitch/cyanate material systems for dimensionally stable structures *SPIE*, 1992; (1690): 309~322
- 4 Walters R N. Fire-Resistant cyanate ester-epoxy blends, DOT/FAA/AR-02/53 USA, 2002
- 5 Willis P B, Coulter D R. Durability and reliability of lightweight composite mirrors for space optical systems *SPIE* 1993; (1993): 127~136
- 6 Bennett H E, Shaffer J J, Romeo R et al. Development of lightweight mirror elements for a very large astronomical adaptive optic primary mirror *SPIE*, 2003; (4840): 258~272
- 7 Chen P C, Romeo R. Fabrication and testing of very lightweight composite mirrors *SPIE*, 1998; (3356): 938~945
- 8 Robitaille S, Patz G, Saba M. RS-3 polycyanate ester resin the satellite's community choice for high-performance composites S695/001/99, USA
- 9 Blair C, Zakrzewski J. Moisture absorption and mechanical properties for high modulus pitch 75 graphite fiber/modified cyanate ester resin laminates *SPIE*, 1992; (1690): 300~308

(编辑 李洪泉)