

# 新型含硅芳炔树脂复合材料制备工艺

黄琛 周燕 邓鹏 黄发荣 杜磊

(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** 以含硅芳炔树脂为基体、高强玻璃布为增强材料制备了新型含硅芳炔树脂复合材料,探讨了树脂的固化工艺,研究了树脂含量、成型温度和成型压力对复合材料性能的影响,确定了含硅芳炔树脂复合材料成型的工艺参数:树脂质量分数 31%、升温程序 170℃/2 h+210℃/2 h+250℃/4 h、成型压力 1.0 MPa。优化工艺条件下制备的复合材料弯曲强度达 278 MPa。

**关键词** 含硅芳炔树脂,成型工艺,高性能复合材料

## Preparation of New Silicon-Containing Arylacetylene Resin Composites

Huang Chen Zhou Yan Deng Peng Huang Farong Du Lei

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

**Abstract** New glass fiber reinforced silicon-containing arylacetylene resin(SCAR) composites were prepared from SCAR and glass fiber cloth. The influence of the resin content, molding temperature and molding pressure on the flexural properties of the composites was investigated. On the basis of the determined curing process, the optimum manufacturing conditions for the SCAR composites were obtained as follows: the molding pressure 1.0 MPa, the resin content 31% wt and temperature procedure 170℃/2 h+210℃/2 h+250℃/4 h. The flexural strength of the composite reach 278 MPa.

**Key words** Silicon-containing arylacetylene resin(SCAR), Molding technology, High performance composite

### 1 引言

含硅芳炔树脂是一类新型的芳炔树脂,组成和结构特征使其赋有机物特性与无机物功能,其主链一般由苯基、乙炔基和硅烷基组成,固化后呈现高度交联的结构,具有优异的耐热性能、高温陶瓷化性能。日本的 Itoh 等学者<sup>[1~2]</sup>对含硅芳炔树脂进行了深入研究,他们制备了多种含硅芳炔树脂,其中对带硅氢基团的含硅芳炔树脂(MSP)的各项性能进行了详细的研究。法国 Buvat 等人<sup>[3~4]</sup>制备了苯乙炔封端的含硅芳炔树脂(BIJ 树脂),固化 BIJ 树脂的分解温度接近 495℃。2002 年以来,本课题组设计并合成了一系列不同主链结构的含硅芳炔树脂<sup>[5~8]</sup>,包括主链中含硅烷、硅氧烷、POSS 等结构,它们均具有优良的耐热性能。目前含硅芳炔树脂的研究主要集中在其合成与性能方面,其复合材料的制备与成型工艺研究报

道很少。

本文在研究含硅芳炔树脂的固化成型工艺的基础上,探讨了复合材料制备工艺对其性能的影响,优化了含硅芳炔树脂复合材料的制备工艺。

### 2 实验

#### 2.1 主要原料

含硅芳炔树脂(SCAR),本实验室合成<sup>[9]</sup>。高强玻璃布,5w90-160,南京玻璃纤维研究设计院第六研究所生产。

#### 2.2 测试仪器

红外光谱分析采用 Nicolet 550 型傅里叶红外光谱仪, KBr 压片法测试。热分析采用 Netzsch200 DSC 分析仪,升温速率 10℃/min, N<sub>2</sub> 气氛。凝胶时间采用平板小刀法测定。材料的弯曲性能采用 DX-II-5000 型电子拉力试验机,常温下测定。

收稿日期:2009-09-20

作者简介:黄琛,1984 年出生,硕士研究生,主要从事耐高温材料研究。E-mail: fhuanglab@ecust.edu.cn

### 2.3 复合材料制备

将含硅芳炔树脂四氢呋喃溶液浸渍裁好的纤维布,浸渍的玻璃布在阴凉通风处放置 12 h,待溶剂挥发后再将制得预浸料置入真空烘箱 70℃ 下干燥,随后放入压机按一定的升温程序压制复合材料。复合材料的制备过程示意图见图 1,按此过程制备不同树脂质量分数为 20%、26%、31% 和 35% 的复合材料;同时在成型压力为 0.3、0.6、1.0、1.5 和 2.0 MPa 分别制备树脂质量分数为 31% 的复合材料。

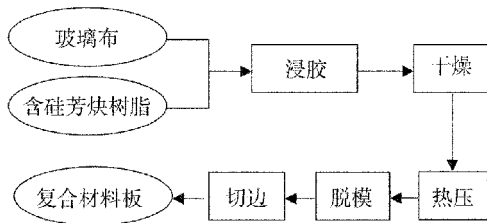


图 1 含硅芳炔树脂复合材料的制备过程示意

Fig. 1 Schematic manufacture process of SCAR composite

## 3 结果与讨论

### 3.1 含硅芳炔树脂的固化工艺

#### 3.1.1 含硅芳炔树脂的 DSC 分析

SCAR 中存在内炔和外炔基团,在树脂固化反应过程中会发生明显的放热。图 2 是 SCAR 的 DSC 曲线,可见,SCAR 树脂从 160℃ 开始出现放热,峰值温度为 233.1℃,树脂固化放热为 259.4 J/g,且 300℃ 以上还有放热的趋势。

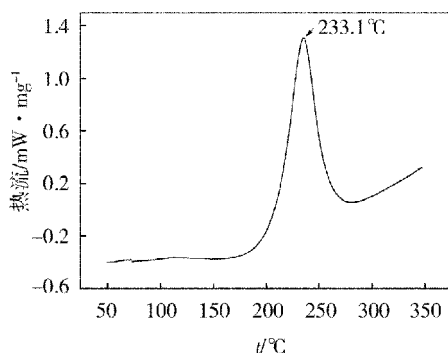


图 2 含硅芳炔树脂的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curve of SCAR

固化反应一般首先从外炔开始,即在 160℃ 开始反应,250℃ 时反应基本结束。由于内炔的位阻较大,其反应活性大大低于外炔,因此谱图上 300℃ 以上的放热主要为内炔基团的交联反应。如果进一步提高固化温度至 300℃,大部分内炔基团发生交联反应,树脂交联密度提高,会导致复合材料力学性能下降<sup>[10~11]</sup>。考虑树脂的固化应平稳进行,因此确定树脂的固化程序为 150℃/2 h+170℃/2 h+210℃/2

h+250℃/4 h。

#### 3.1.2 SCAR 的红外分析

树脂按上述工艺固化后,测定其红外光谱。图 3 是 SCAR 固化前后的红外图谱。从图 3 可看出 3 295 cm<sup>-1</sup> 处强而尖的吸收峰为 C≡CH 的非对称伸缩振动峰,3 063 和 3 025 cm<sup>-1</sup> 处为苯环 C—H 伸缩振动峰,2 970 cm<sup>-1</sup> 为—CH<sub>3</sub> 的非对称伸缩振动峰,2 158 cm<sup>-1</sup> 处特征吸收峰是—C≡C— 伸缩振动峰,1 594、1 474 cm<sup>-1</sup> 处的峰是苯环骨架振动的吸收峰,1 254 cm<sup>-1</sup> 处的峰为 Si—CH<sub>3</sub> 基对称变形振动的特征吸收峰。树脂固化后 3 295 cm<sup>-1</sup> 处的振动峰已基本消失,而在 2 158 cm<sup>-1</sup> 处的—C≡C— 伸缩振动峰强度减弱,说明 SCAR 外炔基团大都已参与了交联反应,而树脂的内炔基团发生了交联反应但仍然存在,该现象与 DSC 分析结果一致。以 2 970 cm<sup>-1</sup> 处—CH<sub>3</sub> 的吸收峰为参比内标峰,计算得 SCAR 的内炔基团发生交联反应的反应程度约为 27.3%,若要使内炔交联反应完全,可进一步提高温度。

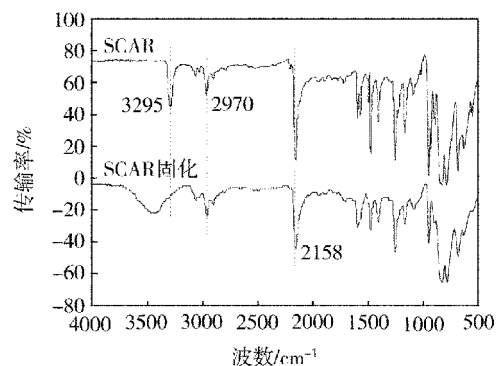


图 3 SCAR 固化前后红外谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of SCAR before and after curing

### 3.2 SCAR 复合材料的制备

#### 3.2.1 树脂含量

表 1 列出不同树脂含量 SCAR 高强玻璃布增强复合材料的力学性能。由表 1 中可知,树脂含量对复合材料的弯曲强度与模量有显著影响,随着树脂含量的提高,复合材料的力学性能呈现先升高后降低的趋势。当树脂质量分数为 20% 时,弯曲强度和模量很低;当树脂质量分数为 31% 时,复合材料的弯曲强度与模量达最高;当树脂质量分数达到 35% 时,复合材料的性能又下降。这是因为树脂在复合材料中起到纤维所承受的应力的分散与转移作用,当树脂含量较低时,纤维间缺乏树脂,纤维无法作为一个整体来抵抗形变和外力;当树脂含量过高时,纤维的相对比例下降,致使纤维增强的作用减弱,因而复合材料的力学性能又会下降。因此树脂质量分数为 31% 的 SCAR 复合材料的力学性能较优。

表 1 不同树脂含量的 SCAR 复合材料弯曲性能<sup>1)</sup>

Tab.1 Flexural properties of SCAR composites with various resin contents

| 树脂质量分数/% | 弯曲强度/MPa | 弯曲模量/GPa |
|----------|----------|----------|
| 20       | 60.1±5.6 | 6.0±0.1  |
| 26       | 258±9.3  | 11±0.6   |
| 31       | 278±6.5  | 12±1.4   |
| 35       | 193±5.9  | 10±0.7   |

注:1)成型工艺为 170℃/2 h+210℃/2 h+250℃/4 h,成型压力为 1.0 MPa。

### 3.2.2 成型温度

凝胶时间是考察树脂固化工艺的一个重要指标,树脂的凝胶时间过长或过短均不利于复合材料的制备。表 2 为 SCAR 在不同温度下的凝胶时间。当温度为 170℃时,树脂的凝胶时间为 33 min,随着温度的升高,SCAR 树脂的凝胶时间迅速缩短,当温度为 190℃时,树脂的凝胶时间只有 10 min。因此选择 170℃作为复合材料的起始压制温度,在该温度下,树脂具有适宜的凝胶时间。综合考虑树脂的固化工艺和树脂凝胶时间,最终确定 SCAR 树脂复合材料的升温程序为 170℃/2 h+210℃/2 h+250℃/4 h。

表 2 SCAR 树脂的凝胶时间

Tab.2 Gelation time of SCAR resin

| 温度/℃ | 凝胶时间/min |
|------|----------|
| 160  | 76       |
| 170  | 33       |
| 180  | 19       |
| 190  | 10       |

### 3.2.3 复合材料的成型压力

表 3 列出不同成型压力下制备的 SCAR 高强玻璃布增强复合材料弯曲性能。

表 3 不同成型压力制备的 SCAR 复合材料弯曲性能<sup>1)</sup>

Tab.3 Flexural properties of SCAR composites made under different molding pressure

| 成型压力/MPa | 弯曲强度/MPa | 弯曲模量/GPa |
|----------|----------|----------|
| 0.3      | 215±5.8  | 8.9±0.2  |
| 0.6      | 264±3.3  | 11±0.6   |
| 1.0      | 270±2.1  | 11±0.4   |
| 1.5      | 274±4.1  | 11±0.3   |
| 2.0      | 278±6.5  | 12±1.4   |

注:1)成型工艺为 170℃/2 h+210℃/2 h+250℃/4 h,树脂质量分数为 31%。

图 4 为弯曲强度与成型压力的关系图。由表 3 和图 4 可知,成型压力的高低对复合材料的弯曲与模量均有影响,随着成型压力的提高,复合材料的力学

性能呈现先升高后趋于平缓。当成型压力为 0.6 MPa 以下时,复合材料的弯曲强度和模量较低;而当成型压力为 1.0 MPa 以上,复合材料的弯曲性能的提高已不显著。因为当成型压力较低时,纤维与树脂的界面缺陷如孔隙多,使复合材料力学性能降低。因此若要复合材料达到较好性能且保证较低的成型压力,优选成型压力 1.0 MPa。

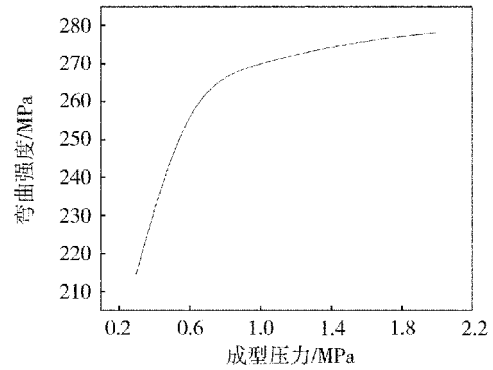


图 4 SCAR 复合材料弯曲强度与成型压力关系

Fig.4 Relation between flexural strength and molding pressure of SCAR composites

### 3.3 复合材料的断面形貌

图 5 为按压制程序 170℃/2 h+210℃/2 h+250℃/4 h,成型压力 1.0 MPa 制备的树脂质量分数为 31%的复合材料破坏断面的 SEM 照片。可见,SCAR 树脂均匀地包裹着玻璃纤维,无明显孔隙,树脂与纤维的粘结性良好。

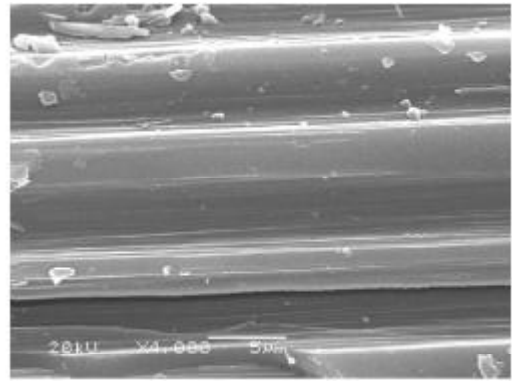


图 5 SCAR 树脂复合材料破坏断面的 SEM 照片

Fig.5 SEM photographs of fractured surface of SCAR composite

## 4 结论

(1)SCAR 的固化工艺定为 150℃/2 h+170℃/2 h+210℃/2 h+250℃/4 h。

(2)SCAR 复合材料的优化工艺参数为:树脂质量分数 31%、成型压力 1.0 MPa、升温程序 170℃/2 h+210℃/2 h+250℃/4 h。

(3)SCAR 与玻璃纤维具有良好的粘结性,其复

合材料弯曲强度达 278 MPa。

### 参考文献

- 1 Itoh M, Inoue K et al. A novel synthesis and extremely high thermal stability of poly[(phenylsilylenc)-ethynylene-1,3-phenylencethynylene]. *Macromolecules*, 1994; 27: 7 917~7 919
- 2 Itoh M, Inoue K et al. New highly heat-resistant polymers containing silicon. *Macromolecules*, 1997; 30: 694~701
- 3 Buvat P. Poly(ethynylene phenylene ethynylene silylene) compositions. FR 2836922, 2003
- 4 Buvat P, Nony F. Modified poly(ethynylenephenyleneethynylenesilylenes), compositions containing them, their preparation processes, and hardened products. FR 2862307, 2005
- 5 Li Q, Zhou Y, Huang F R et al. Synthesis and characterization of a novel arylacetylene oligomer containing POSS units in main chains. *European Polymer Journal*, 2008; 44: 2 538~2 544
- 6 Wang F, Huang F R, Du L et al. Synthesis and charac-

terization of poly(dimethylsilylencethynylenephenyleneethynylene) terminated with phenylacetylene. *Polymer Bulletin*, 2006; 56: 19~26

- 7 黄发荣,杜磊,王帆等.含硅氧烷的芳炔树脂.中国, CN1709928,2005
- 8 周围,张健,黄发荣等.氯化含硅芳炔树脂的合成.石油化工,2007;36: 618~622
- 9 Zhang J, Huang F R, Du L et al. Fiber reinforced silicon-containing arylacetylene resin composites. *Express Polymer Letters*, 2007; (1): 831~836
- 10 Itoh M, Inoue K, et al. Fiber reinforced plastics using a new heat-resistant silicon based polymer. *Journal of Materials Science*, 2002; 37: 3 795~3 801
- 11 Ogasawara T, Ishikawa T, Itoh M et al. Carbon fiber reinforced composites with newly developed silicon containing polymer MSP. *Advanced Composite Materials*, 2001; 10: 319~327

(编辑 李洪泉)

(上接第 32 页)

- 10 Gasch M, Ellerby D, Irby E. Processing, properties and arc jet oxidation of hafnium diboride/silicon carbide ultra high temperature ceramics. *Journal of Materials Science*, 2004; 39: 5 925~5 937
- 11 Qu Q, Han W B, Meng S H. Microstructure and mechanical properties of ZrB<sub>2</sub>-based UHTC via reactive hot pressing. *Key Engineering Materials*, 2008; 368: 1 737~1 739
- 12 Zhang X H, Qu Q, Han J C. Microstructure features and mechanical properties of ZrB<sub>2</sub>-SiC-ZrC composites fabricated by hot pressing and reactive hot pressing. *Scripta Materialia*, 2008; 59: 753~756
- 13 Li J, Ma L P. Influence of cobalt phase on mechanical properties and thermal shock performance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC composites. *Ceramics International*, 2005; 31: 945~951
- 14 Schneider G A. Thermal shock criteria for ceramics. *Ceramics International*, 1991; 17: 325~333
- 15 Macnsiri S, Roberts S G. Thermal shock of ground and polished alumina and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC nanocomposites. *Journal of the European Ceramic Society*, 2002; 22: 2 945~2 956
- 16 You X Q, Si T Z, Liu N. Effect of grain size on thermal shock resistance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC ceramics. *Ceramics International*, 2005; 31: 33~38
- 17 Monterverde F. Resistance to thermal shock and to oxida-

tion of metal diborides-SiC ceramics for aerospace application. *Journal of the American Ceramic Society*, 2007; 90: 1 130~1 138

- 18 Ding S Q, Zeng Y P, Jiang D L. Thermal shock resistance of in-situ reaction bonded porous silicon carbide ceramics. *Materials Science and Engineering A*, 2006; 425: 326~329
- 19 Chawla N, Chawla K K, Koopman M. Thermal-shock behavior of a nicalon-fiber-reinforced hybrid glass-ceramic composite. *Composites Science and Technology*, 2001; 61: 1 923~1 930
- 20 Ghosh D, Subhash G, Orlovskaya N. Measurement of scratch-induced residual stress within SiC grains in ZrB<sub>2</sub>-SiC composite using micro-Raman spectroscopy. *Acta Materialia*, 2008; 56: 5 345~5 354
- 21 Hamidouche M, Bouaouadja N, Torrecillas R. Thermomechanical behavior of a zircon-mullite composite. *Ceramics International*, 2007; 33: 655~662
- 22 Han J C, Hong C Q, Zhang X H. Thermal shock resistance of TiB<sub>2</sub>-Cu interpenetrating phase composites. *Composites Science and Technology*, 2005; 65: 1 711~1 718

(编辑 李洪泉)