

硅氮烷改性含硅芳炔树脂及其复合材料的性能

杨建辉 周燕 汪强 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 采用胺解法合成了二(3-乙炔基苯胺)-二甲基硅烷(SZ),并与含硅芳炔(PSA)树脂熔融共混制备了PSA/SZ。利用一系列测试手段考察了PSA/SZ树脂的流变行为、固化反应、热稳定性、弯曲、介电性能以及石英布增强PSA/SZ复合材料的力学性能。结果表明,硅氮烷SZ的加入有效降低了PSA/SZ树脂的黏度,PSA/SZ浇铸体的弯曲强度提高了62.7%,石英纤维增强PSA/SZ复合材料的弯曲和层剪强度分别提高了18.7%和60.4%。

关键词 硅氮烷,含硅芳炔树脂,高性能树脂,先进树脂基复合材料

中图分类号:TB3

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2014.06.009

Properties of A Silicon-Containing Arylacetylene Resin Modified With Silazane and Its Composite

YANG Jianhui ZHOU Yan WANG Qiang HUANG Farong DU Lei

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

Abstract A silicon-containing arylacetylene resin (PSA) was modified by blending bis(3-acetylenophenyl) dimethylsilazane (SZ) synthesized by an aminolysis procedure. A series of test methods were used to investigate the rheological behavior, curing reaction, thermal stability, flexural and dielectric properties of PSA/SZ. The mechanical properties of quartz fiber reinforced composites were also measured. The results show that with the increase of SZ, the viscosities of PSA/SZ resins decrease remarkably, the flexural strength of PSA/SZ resin increases by 62.7%, the flexural strength and interlaminar shear strength of quartz fiber reinforced PSA/SZ resin composite increase by 18.7% and 60.4%, respectively.

Key words Silazane, Silicon-containing arylacetylene resin, High performance resin, Advanced resin matrix composite

0 引言

含硅芳炔树脂是近年发展起来的一种芳基多炔树脂,具有突出的耐热、介电与高温陶瓷化性能,作为耐高温、透波、耐烧蚀材料和高温陶瓷化先驱体等,具有广阔的应用前景。日本的 Itoh 等^[1]以氧化镁为催化剂脱氢合成了含硅氢键的芳炔树脂(MSP树脂),惰性气氛中 T_d^5 接近860℃。法国的 Buvat 等^[2]制备了苯乙炔封端的含硅芳炔树脂(BLJ树脂),树脂分子量适中,黏度易于控制。华东理工大学对含硅芳炔树脂(PSA树脂)进行了大量的研究^[3-11]。尽管含硅芳炔树脂耐热性优异,但其固化物的力学性能较低,同

时由于树脂极性较低,与纤维的粘接强度不高,因而限制了它在航空航天等领域的应用。

硅氮烷作为耐热材料^[12-14]、耐热橡胶改性剂^[15-16]及硅基陶瓷先驱体等具有重要的应用。宋宁等^[17]通过二氯硅烷和乙炔基苯胺的反应,合成了一系列相似结构的乙炔基封端的硅氮烷;韩伟健等^[18]发现此类硅氮烷具有较高的热分解温度与高温残留率,且高温烧结时可得到SiC与Si₃N₄;滕雅娣等^[19]对六苯基环三硅氮烷与甲基乙烯基硅橡胶共混物的力学性能进行了考察,发现六苯基环三硅氮烷的加入,改变了硅橡胶结构,有效提高了硅橡胶的硬度、抗

收稿日期:2014-09-19

基金项目:上海市重点学科(B502)

作者简介:杨建辉,1988年出生,硕士,主要从事耐高温材料研究。E-mail: yangjianhui0827@163.com

通讯作者:黄发荣,教授,E-mail: fhuanglab@ecust.edu.cn

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2014年 第6期

拉和断裂强度。

共混或共聚是改性含硅芳炔树脂的有效方法^[20-22]。为改善 PSA 树脂及复合材料的力学性能,本文利用 3-氨基苯乙炔与二甲基二氯硅烷反应合成了 SZ,并与 PSA 树脂熔融共混制备了 PSA/SZ 树脂,进而考察了 PSA/SZ 树脂及其复合材料的性能。

1 实验

1.1 原料

二甲基二氯硅烷,纯度 99%,浙江新安化工有限公司,使用前常压蒸馏;3-氨基苯乙炔,工业级,胶州市精细化工有限公司,使用前减压蒸馏;三乙胺,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司,使用前除水后蒸馏;甲苯、四氢呋喃、无水硫酸钠,均为分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;PSA 树脂,自制^[23];B 型石英布(厚度 0.14 mm),湖北省菲利华石英纤维股份有限公司。

1.2 仪器设备

NDJ-79 型旋转式黏度计,上海森地科学仪器设备有限公司;Rheo Stress RS600 型旋转流变仪,美国 Thermo Hakke 公司;Q2000 差示扫描量热仪,美国 TA 公司;Concept 40 宽频介电阻抗谱仪,德国 NOVO-CONTROL 公司;SDT Q600 热分析仪,美国 TA 公司;SANS CMT 4204 型微机控制电子万能试验机,深圳新三思材料检测有限公司。

1.3 PSA 树脂与 SZ 的溶度参数 δ 计算

基于 Van Krevelen 与 Hoftyzer 的三维溶度参数理论^[24], δ 可按式(1)进行计算。

$$\delta^2 = \delta_p^2 + \delta_d^2 + \delta_h^2 \quad (1)$$

式中, δ_p 为偶极力的贡献值, δ_d 为色散力的贡献值, δ_h 为氢键的贡献值。

δ 的计算采用美国 ChemSW 公司的 Molecular Modeling Pro 软件,先构建 PSA 树脂与 SZ 分子结构模型(图 1);再模拟计算。

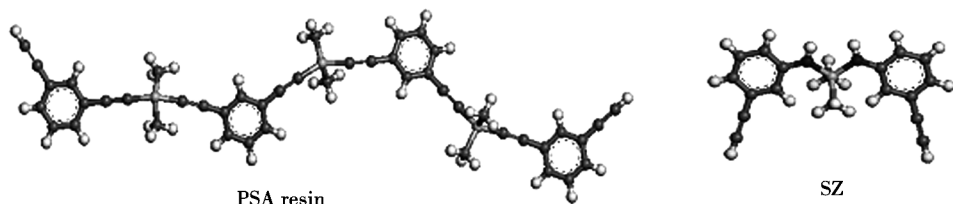


图 1 PSA 树脂与 SZ 分子结构模型

Fig. 1 Structure models of PSA resin and SZ molecules

1.4 SZ 的合成

SZ 按文献[18]合成,其合成路线如图 2 所示。在氮气保护下,向装有搅拌器、回流冷凝器和温度计的 250 mL 四口烧瓶中加入三乙胺(0.050 mol)与 3-氨基苯乙炔(0.050 mol)的 30 mL 甲苯溶液,将其冷却至(-10±2)℃,再将 30 mL 甲苯和二甲基二氯硅烷(0.025 mol)的混合溶液通过 50 mL 恒压漏斗缓慢滴加到烧瓶中,滴加完毕后反应 1 h,随后升温并控制在(25±2)℃

反应 4 h,反应结束后,抽滤,将滤液水洗 4~5 次,并用无水硫酸钠除水,旋蒸除去溶剂,重结晶得白色晶体,熔点为 90.7℃,产率约为 75%。¹H-NMR(CDCl₃): 0.42(Si-CH₃),3.00(≡CH),3.71(N-H),6.79/6.89/7.09(Ph-H);²⁹Si-NMR(CDCl₃): -9.8; FT-IR(KBr): 3374 cm⁻¹(N-H),3290 cm⁻¹(≡CH),2961 cm⁻¹(CH₃),2105 cm⁻¹(C≡C),1254 cm⁻¹(Si-CH₃),958 cm⁻¹(Si-N),780 cm⁻¹(Si-C)。

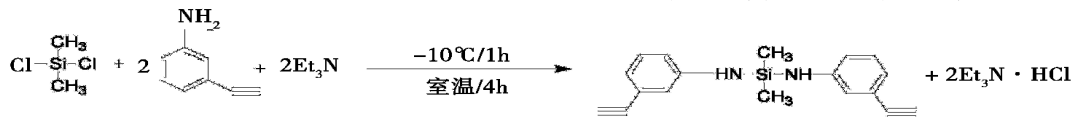


图 2 SZ 的合成路线

Fig. 2 Synthetic route of SZ

1.5 PSA/SZ 树脂及复合材料的制备

将 PSA 树脂与 SZ 按不同配比加入到装有搅拌器、温度计和回流冷凝管的烧瓶中,通氮气保护,缓慢升温至 110℃后开动搅拌,待反应物完全熔融后继续搅拌 1 h,制得红棕色 PSA/SZ 树脂,其配比见表 1。其固化工艺:150℃/2 h+170℃/2 h+210℃/2 h+250℃/4 h。

将 PSA/SZ 溶于四氢呋喃中,待溶解后,浸渍裁剪石英布,在压机上压制成型。其压制工艺为:170℃/2 h+210℃/2 h+250℃/4 h,成型压力为 3

MPa,复合材料的含胶量为(30~32)wt%。

表 1 PSA/SZ 树脂的配比

Tab. 1 Formulations of PSA/SZ resins

Sample	SZ	PSA	wt%
PSA	0	100	
PSA/SZ-10	10	90	
PSA/SZ-20	20	80	
PSA/SZ-30	30	70	
PSA/SZ-40	40	60	

1.6 测试与表征

树脂黏度测定,转子转速为 750 r/min;树脂的流变特性测定,升温速率为 2°C/min,剪切速率为 0.01/s;DSC 升温速率为 10°C/min, N₂ 气氛;介电常数测定,测试频率为 1 Hz ~ 1 MHz;TGA 升温速率为 10°C/min, N₂ 流量为 50 mL/min;树脂浇注体及复合材料弯曲性能试验分别按 GB/T 2570—1997 和 GB/T 1449—2005 进行。

2 结果与讨论

2.1 PSA 树脂与 SZ 的共混相容性

表 2 为 PSA 树脂与 SZ 溶度参数的模拟计算值。可知,PSA 树脂与 SZ 的溶度参数值较为接近,说明两者具有较好的相容性,这与实验情况相符。另外, SZ 的 δ_p 与 δ_h 值明显高于 PSA 树脂,说明 SZ 具有较大的极性。

表 2 PSA 树脂与 SZ 的溶度参数计算值

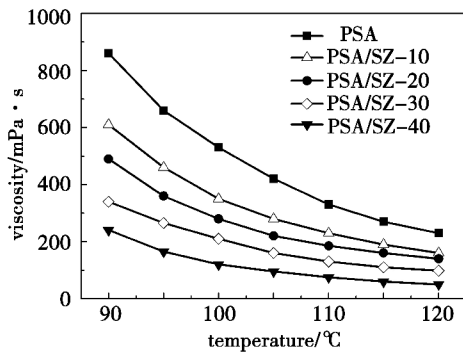
Tab.2 Calculated solubility parameters of PSA resin and SZ $J^{1/2}/cm^{3/2}$

Sample	δ_p	δ_d	δ_h	δ
PSA	0.16	20.6	0	20.6
SZ	1.22	20.6	5.0	21.2

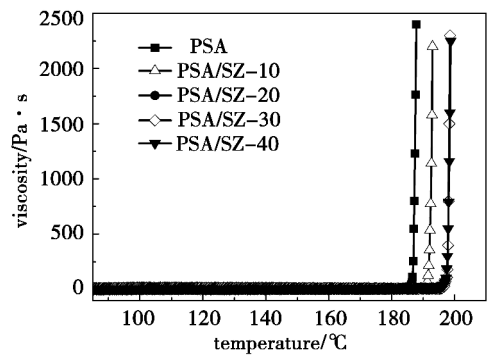
2.2 PSA/SZ 树脂的流变特性

图 3(a)为 PSA 和 PSA/SZ 树脂在 90 ~ 120°C 的黏度变化情况。可以看出,PSA 和 PSA/SZ 树脂的黏度均随温度的升高而降低,且在同一温度下树脂黏度随 SZ 含量的增加而逐渐降低。这归因于 SZ 的熔融黏度很低,引入 PSA 树脂后,使整个树脂体系的黏度显著降低。

图 3(b)为 PSA 和 PSA/SZ 树脂在较高温度的流变曲线。在温度低于 185°C 时,PSA 树脂为低黏度液体,当超过 185°C 时,树脂黏度迅速上升,说明树脂发生交联凝胶。由于 SZ 的反应活性低于 PSA 树脂,因此 PSA/SZ 树脂随 SZ 含量的增加,凝胶温度略向高温方向移动,但当 SZ 含量达到 20% 后,凝胶起始温度均为 196°C,说明 PSA/SZ 树脂可低于 200°C 发生交联。



(a) <120°C



(b) ~200°C

图 3 PSA/SZ 树脂的黏度—温度曲线

Fig.3 Viscosity-temperature curves of PSA/SZ resins

2.3 PSA/SZ 树脂的固化特性

从图 4 可看出,树脂在 200 ~ 300°C 表现出一个固化放热峰,对应于树脂中端炔基的固化交联。且随 SZ 含量增加,固化放热峰向高温方向移动,这与图 3 (b) 的流变曲线规律相一致。由于 SZ 的引入,使树脂体系中端炔基团数量增多,因此 PSA/SZ 树脂的固化放热量随 SZ 含量的增加而显著增大。

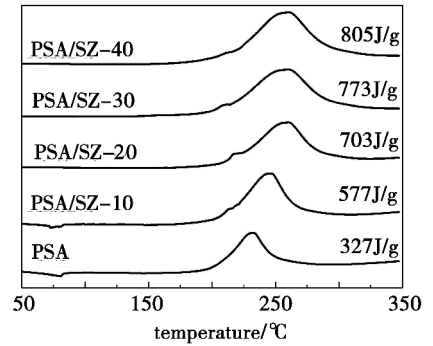


图 4 PSA/SZ 树脂的 DSC 曲线

Fig.4 DSC curves of PSA/SZ resins

2.4 PSA/SZ 浇铸体的弯曲性能

图 5 为 PSA 和 PSA/SZ 浇铸体的弯曲性能。

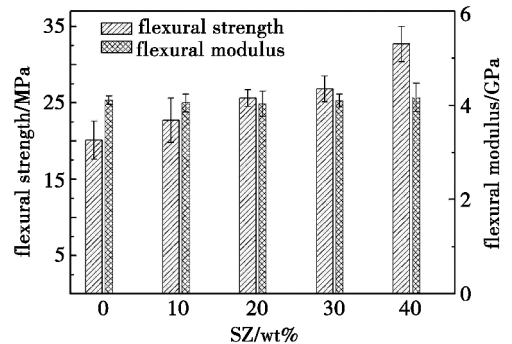


图 5 PSA/SZ 浇铸体的弯曲性能

Fig.5 Flexural properties of cured PSA/SZ resins

可见,浇铸体的弯曲强度随 SZ 含量的增加,依次提高。与 PSA 浇铸体相比,当 SZ 含量为 20% 和 40% 时,PSA/SZ 浇铸体的弯曲强度分别提高了 27.4% 和 62.7%。极性较大的 SZ 与 PSA 树脂共聚后,使树脂体系的分子极性增加,分子链间的相互作用

用力增大,使得浇铸体的弯曲性能提高。

2.5 PSA/SZ 浇铸体的热稳定性能

PSA 和 PSA/SZ 浇铸体在 N_2 气氛下的 TGA 曲线如图 6 所示,其中 PSA 浇铸体的 T_d^5 为 $603^\circ C$,当 SZ 含量为 10% ~ 40% 时,其 T_d^5 依次为 574、578、562 与 $529^\circ C$ 。可见,随 SZ 含量的增加,PSA/SZ 树脂的热稳定性呈下降趋势。由于 SZ 的热稳定性低于 PSA 树脂^[18],与 PSA 树脂共聚后,会降低 PSA 树脂的热稳定性。但当 SZ 含量低于 30% 时,树脂 T_d^5 下降程度不大,仍具有较好的热稳定性。

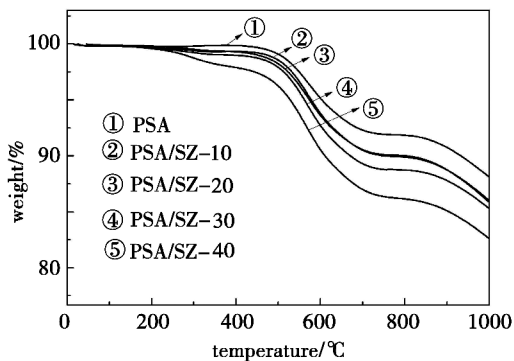


图 6 PSA/SZ 浇铸体在氮气下的 TGA 曲线

Fig.6 TGA curves of cured PSA/SZ resins in N_2

2.6 PSA/SZ 浇铸体的介电性能

图 7 给出 PSA 和 PSA/SZ 浇铸体的介电常数随频率的变化情况。随着 SZ 含量的增加,PSA/SZ 树脂的介电常数呈增大趋势。由于 SZ 的极性较高,引入 PSA 树脂中,使树脂极性增加,导致介电常数增大。

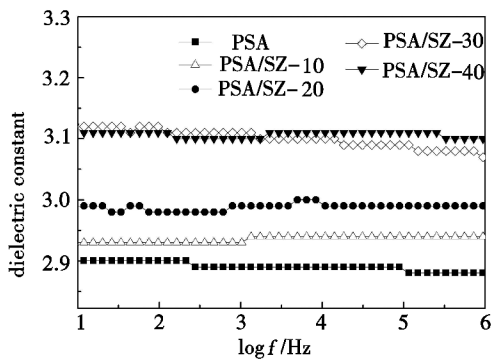


图 7 不同频率下 PSA/SZ 浇铸体的介电常数

Fig.7 Frequency dependences of dielectric constant for cured PSA/SZ resins

2.7 PSA/SZ 树脂复合材料的力学性能

选 SZ 含量为 20% 配比,考察复合材料的力学性能(表 3)。从表 3 可见,PSA/SZ 树脂复合材料的弯曲与层剪强度比 PSA 树脂复合材料提高了 18.7% 与 60.4%。引入 SZ 后,PSA 树脂复合材料的层剪性能有较大提高。这可能是 PSA/SZ 树脂的极性较强,改善了树脂与纤维的界面粘接性能。

表 3 PSA 和 PSA/SZ 树脂复合材料的力学性能

Tab.3 Mechanical properties of PSA and PSA/SZ resins composites

Sample	flexural strength/MPa	flexural modulus/GPa	ILSS/MPa
PSA	197±8.8	18.7±1.5	14.4±0.6
PSA/SZ-20	234±3.6	17.3±2.2	23.1±1.5

3 结论

(1) 硅氮烷 SZ 的加入有效降低了 PSA/SZ 树脂的黏度,且 PSA/SZ 树脂可在低于 $200^\circ C$ 下发生交联;

(2) 与 PSA 浇铸体相比,PSA/SZ 浇铸体的热稳定性和介电性能略有下降,但弯曲性能有提高,当 SZ 含量为 40%,弯曲强度提高了 62.7%;

(3) 石英纤维增强 PSA/SZ 树脂复合材料的弯曲与层剪性能优于 PSA 树脂复合材料,其中弯曲强度提高了 18.7%,层剪强度提高了 60.4%。

参考文献

- [1] Itoh M, Misuzuka 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
- [2] 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
- [3] 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
- [4] Wang F, Zhang Jian, Huang J X, et al. Synthesis and characterization of poly(dimethylsilyleneethynylene-phenyleneethynylene) terminated with phenylacetylene [J]. *Polymer Bulletin*, 2006, 56(1): 19-26
- [5] 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
- [6] 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
- [7] Zhou Q, Mao Z J, 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
- [8] 周围,张健,尹国光,等. 氯化含硅芳炔树脂的合成 [J]. *石油化工*, 2007, 36(6): 618-622
- [9] 邓鹏,石松,周燕,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
- [10] Qi H M, Pan G Y, Huang F R, et al. Preparation and characterization of high char yield polybenzoxazine/polyarylacetylene blends for resin-transfer molding [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 114(5): 3026-3033
- [11] 高飞,王帆,等. 含硅氮烷芳炔树脂的合成与表征 [J]. *武汉理工大学学报*, 2009, 31(21): 9-12

[12] 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

[13] 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

[14] 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

[15] 彭文庆, 谢择民. 高热稳定性硅橡胶的研究[J]. *高分子通报*, 2000(1): 1-8

[16] 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

[17] 宋宁, 倪礼忠, 徐芳, 等. 一种新型硅氮烷-二乙炔基苯胺硅烷及其制备方法[P]. CN, 101709062A, 2010-05-19

[18] Han W J, Ye L, Hu J D, et al. Preparation, cure kinetics, and thermal properties of novel acetylene terminated silazanes[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 123(3): 1384-1391

[19] 滕雅娣, 张亮, 母继荣, 等. 六苯基环三硅氮烷与甲基乙炔基硅橡胶共混物力学性能的研究[J]. *沈阳化工学院学报*, 2008, 22(4): 300-303

[20] Huang J X, Du W, Zhang J, et al. Study on copolymers of silicon-containing arylacetylene resin and acetylene-functional benzoxazine[J]. *Polymer Bulletin*, 2009, 62(2): 127-138

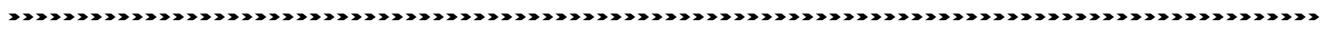
[21] Wang C F, Zhou Y, Huang F R, et al. Synthesis and characterization of thermooxidatively stable poly(dimethylsilylene-ethynylene-phenyleneethynylene) with o-carborane units[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2011, 71(8): 899-904

[22] Li Q, Zhou Y, Hang X D, et al. Synthesis and characterization of a novel arylacetylene oligomer containing POSS units in main chain[J]. *European Polymer Journal*, 2008, 44(8): 2538-2544

[23] 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

[24] Van Krevelen D J. Properties of polymers[M]. Amsterdam: Elsevier, 1990: 200-225

(编辑 吴坚)



(上接第 33 页)

由图 4 可以看出, 含锆沥青分解 DTG 峰温随升温速率的增高而增高, $\ln(\beta/T_m^2)$ 与 $1/T_m$ 呈现出线性关系, 由式(1)计算含锆沥青在 $RT \sim 700^\circ\text{C}$ 分解反应活化能为 58.248 kJ/mol, 与基础沥青活化能相当 (59.786 kJ/mol), 表明在现有锆含量下, 含锆沥青的反应活性与基础沥青相比没有明显变化。

3 结论

(1) 在本研究中, 含锆沥青热解反应与基础沥青相似, 开始分解比较平缓, 中间存在一个沥青组分剧烈分解的温区, 后期热分解速率减缓。

(2) 基础沥青中添加锆后热分解起始温度显著提高, 黏度增大, 随着升温速率的提高, 含锆沥青起始分解和终止分解温度升高, DTG 峰形变尖锐, 峰位向高温方向移动。

(3) 含锆沥青与基础沥青活化能相当, 表明在现有锆含量下, 含锆沥青的反应活性与基础沥青相比没有明显变化。

参考文献

[1] 李秀涛, 等. 含钼碳基复合材料前驱体的制备及表征[J]. *新型炭材料*, 2007, 22(2): 115-120

[2] 史景利, 等. 化学法制备含锆沥青中锆的形态解析

[J]. *新型炭材料*, 2004, 19(3): 204

[3] 许斌, 潘立慧. 炭材料用煤沥青的制备、性能和应用[M]. 武汉: 湖北科学技术出版社, 2002

[4] 史景利, 等. 含锆沥青制备工艺条件和性能的研究[J]. *新型炭材料*, 2003, 18(4): 286-290

[5] 林起浪虎, 等. 二乙烯基苯改性煤沥青的热行为研究[J]. *新型炭材料*, 2001, 16(4): 47-49

[6] 许斌, 等. 升温速率对煤沥青热解缩聚的影响[J]. *炭素技术*, 2004(3): 33-34

[7] 许斌, 等. 炭材料生产用煤沥青的流变性能[J]. *炭素*, 2004(1): 8-10

[8] 郝勇, 等. 煤沥青流变性能初探[J]. *炭素技术*, 2005(5): 50-54

[9] 许斌, 李铁虎, 等. 热聚合改质过程中沥青热解缩聚行为的研究[J]. *炭素*, 2002(2): 3-6

[10] 邱英华, 等. 升温速率对聚丙烯腈薄膜热解影响及动力学研究[J]. *炭素技术*, 2005. (2): 5-7

[11] 宋永忠, 史景利, 等. 碳/碳复合材料浸渍碳化工艺的研究[J]. *炭素技术*, 2000(3): 18-21

[12] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Anal. Chem.*, 1957, 29: 1702-1706

(编辑 李洪泉)