

http://pmse.scu.edu.cn

苯并噁嗪改性硅炔树脂固化行为及性能

王志德¹, 李泽宇², 白小陶², 贾宇翔², 胡文杰², 周 权²

(1.北京航空材料研究院,北京 100095; 2.华东理工大学材料科学与工程学院 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)

摘要:通过含氟基和乙炔基的苯并噁嗪(BZ-BPA)改性聚(间二乙炔基苯一甲基氢硅烷)(PSA)制备了一系列BP共混树脂。采用傅里叶变换红外光谱、旋转流变仪、差示扫描量热分析、热重分析法分析了BP共混树脂的固化行为,结果表明,噁嗪环、硅氢键、端乙炔基、内乙炔基及氟基等活性基团均参与了固化反应。BP-3固化物在N₂和空气中热失重5%的温度(T_{d5})及1000℃质量保留率分别为687.3℃,92.1%和582.4℃,26.5%。石英纤维增强BP树脂复合材料(QF/BP)的力学性能和耐热性能测试结果显示,常温下弯曲强度从153.5 MPa提高至300.4 MPa、层间剪切强度从21.6 MPa提高至35.6 MPa;400℃热氧化2 h后,QF/BP复合材料的力学强度保留率高于60%,600℃热氧化15 min后树脂结构已遭破坏;QF/BP-3的玻璃化转变温度(T_g)超过500℃。以上结果表明,BP共混树脂及其复合材料具有优异的耐热性能,力学性能有所提升。

关键词:聚(间二乙炔基苯一甲基氢硅烷);苯并噁嗪;固化行为;力学性能

中图分类号:

文献标识码: A

文章编号: 1000-7555(2022)11-000

硅炔杂化树脂^[1-4]是利用有机无机杂化技术在芳炔树脂中引入无机元素硅,形成的含有 $[(SiR=C=C=C=R=C=C)]_n$ 结构单元的聚合物,兼具有机材料和无机材料的特性,具有质轻、高强、耐高温等优点,可用于制造耐高温复合材料,广泛应用于航空航天、船舶军舰、电子信息等领域。聚(间二乙炔基苯一甲基氢硅烷)(PSA)主链中的硅能够提高树脂的耐热性,使其具有高温陶瓷化性能^[5],且大量端乙炔基和内乙炔基在热作用下交联固化,形成稳定的三维网状结构,固化物缺陷少,交联密度高,具有优异的耐热性能。但由于硅炔树脂固化交联密度过大,树脂脆性大,导致其力学性能较差、工艺性差,因此需要对其进行共混改性,在保持其优异耐热性能的基础上提高加工性能和力学性能,制备出满足不同需求的共混树脂体系,拓宽其应用范围。

苯并噁嗪树脂^[6-8]具有优良的耐热性能、阻燃性能、电性能、力学性能、加工性能、接近于零的体积收缩率及优异的分子设计性。含有氟基和乙炔基的苯并噁嗪树脂(BZ-BPA)具有优良的热稳定性及耐热氧化性,QF/BZ-BPA复合材料中树脂与纤维间

有较强的界面结合力,力学性能优异,常温下的弯曲强度为764.2 MPa,层间剪切强度为57.3 MPa。

张鸿翔^[9]合成了一系列带有活性基团的含氟苯并噁嗪,并对PSA进行了共混改性。浇铸体断面呈现微裂纹和韧性断裂带,弯曲强度随含氟苯并噁嗪(BOZF)的增加而提高。卢丹等^[10]采用含乙炔基苯并噁嗪树脂(A-PBZ)与PSA共混改性,结果表明,共混树脂固化反应为一级反应;树脂固化物的 T_{d5} 和1000℃时的质量残留量均随A-PBZ比例的提高而下降,但SB-5在N₂中的 T_{d5} 和质量残留量分别为552.7℃和84.98%,表现出优异的耐热性能。杜峰可等^[11]制备了含硅芳炔树脂/氰酸酯/苯并噁嗪三元共混体系(PPB),其固化物在氮气氛围中的 T_{d5} 高于500℃、玻璃化转变温度 T_g 高于450℃,PPB浇筑体的弯曲强度和冲击强度较PSA树脂提高均超过100%,冲击断裂面表现出韧性断裂特性。

为充分发挥2种树脂的优势,在保留优异耐热性的基础上提高力学性能,本文将BZ-BPA与PSA共混,制备了一系列BP共混树脂及其复合材料,采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、差示扫描量热分

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0256

收稿日期:2022-03-28

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52173074)

通讯联系人:周权,主要从事耐高温树脂研究,E-mail:qzhou@ecust.edu.cn

析(DSC)、旋转流变仪、热重分析(TGA)研究了树脂固化行为及固化物的热稳定性,并对复合材料的力学性能及耐热性能进行了探究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PSA: 参照文献^[12]合成; BZ-BPA: 华东理工大学复合材料教研室自制; N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、四氢呋喃(THF)、1,4-二氧六环(NMP)、乙酸乙酯、丙酮、苯酚、氯仿、甲苯: 分析纯, 均为上海泰坦科技股份有限公司; 石英纤维布(QF): 斜纹、厚度0.2 mm, 重庆国际复合材料有限公司。

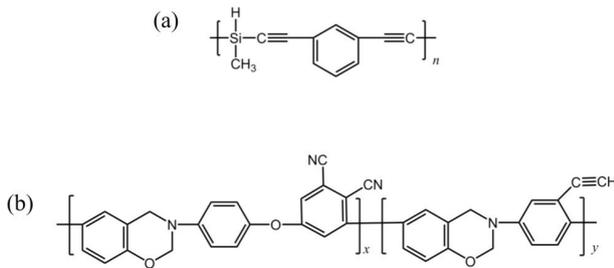


Fig.1 Structures of (a)PSA and (b)BZ-BPA

旋转蒸发器: R502B型, 产自上海申胜生物技术有限公司; 平板硫化机: 25t/BL-6170A型, 产自东莞宝轮精密检测仪器公司。

1.2 样品制备

1.2.1 BP共混树脂及其固化物的制备: 将PSA和BZ-BPA按不同的质量比称量后置于单口烧瓶中, 加入适量丙酮搅拌使其完全溶解, 旋蒸处理后得到混合均匀的BP共混树脂, 其配方如Tab.1所示, 分别记为BP-1~BP-5。

Tab. 1 Preparation of the BP resins

Resin	$m(\text{BZ-BPA}):m(\text{PSA})$
BP-1	1:5
BP-2	2:5
BP-3	3:5
BP-4	4:5
BP-5	5:5

称取适量的BP树脂于坩埚中, 按以下固化程序升温固化: 180 °C/1 h→200 °C/1 h→220 °C/1 h→250 °C/2 h→280 °C/2 h→300 °C/2 h。

1.2.2 QF/BP石英纤维增强复合材料的制备: 将制备的BP共混树脂溶于丙酮中, 得到黏性溶液, 然后将其涂刷在8 cm×12.5 cm的石英纤维布上, 室温干

燥24 h以除去溶剂。将14层石英纤维预浸布置于板状模具中, 施加2 MPa压力, 按照如下升温程序进行固化: 180 °C/2 h→200 °C/2 h→250 °C/2 h→280 °C/2 h→300 °C/2 h。降至室温后脱模取出, 得到石英纤维增强BP树脂复合材料(QF/BP), 该复合材料的基体树脂质量分数为30%~35%。

1.3 测试与表征

1.3.1 FT-IR分析: 采用美国Thermo Nicolet Corporation公司的Nicolet 6700型傅里叶变换红外光谱仪对BP树脂及其固化物进行表征。波数范围400~4000 cm⁻¹, 扫描32次, 采用KBr压片法和涂膜法制备样品。

1.3.2 DSC分析: 采用德国NETZSCH公司的200F3型差示扫描量热仪表征PSA, BZ-BPA及BP共混树脂的吸放热曲线。N₂气氛, 升温速率为10 °C/min, 测试温度范围为30~350 °C。

1.3.3 热稳定性分析: 采用德国NETZSCH公司的209F1型热重分析仪(TGA)分析BP共混树脂固化物的耐热性。在N₂和空气氛围下, 升温速率为10 °C/min, 测试范围为50~1000 °C。

1.3.4 流变性能分析: 采用美国Thermo-Hake公司的RS 600型旋转流变仪测定共混树脂黏度随温度的变化曲线。升温速率为3 °C/min, 剪切速率为0.01 s⁻¹, 测试温度范围为60~200 °C。

1.3.5 耐热性能分析: 采用美国TA公司的Discovery DMA 850型动态热机械分析仪测试QF/BP复合材料的耐热性能。升温速率为5 °C/min, 频率为1 Hz, 测试方法为三点弯曲法, 样品尺寸为45 mm×10 mm×3 mm, 测试温度为50~500 °C。

1.3.6 力学性能测试: 采用中国美特斯工业系统有限公司E44/304万能试验拉力机测试复合材料弯曲强度和层间剪切强度。弯曲强度测试按国标GB/T1449-2005, 层间剪切强度测试按国标GB/T1450.1-2005。

1.3.7 形貌表征: 采用S-4800型场发射扫描电子显微镜表征QF/BP复合材料的断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 BP共混树脂的流变行为

Fig.2为BP共混树脂黏度随温度变化的流变曲线。室温时的BP共混树脂为半流动黏性状, 随温度升高树脂的黏度变化不大, 稳定在1.5 Pa·s。当

温度超过 185 °C, BP 共混树脂的黏度急剧增大, 说明树脂发生了交联固化, 产生了凝胶现象。随着 BZ-BPA 树脂含量的提高, 凝胶点温度逐渐降低, 加工窗口略变窄, 但差别不超过 5 °C。说明 BZ-BPA 树脂的加入对 PSA 的加工工艺性能基本不产生影响, BP 共混树脂在 190 °C 附近均可固化成型, 且具有较宽的加工窗口温度范围。

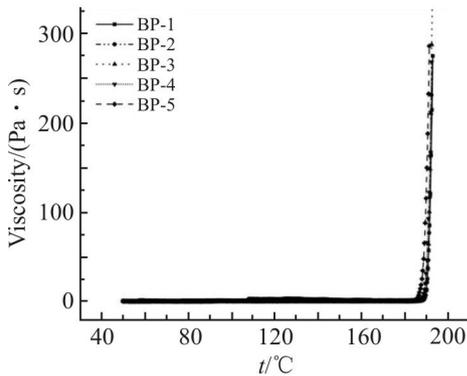


Fig.2 Rheological curves of BP resins

2.2 BP 共混树脂的固化行为

2.2.1 BP 树脂的 DSC 曲线: Fig.3 为 PSA, BZ-BPA 及 BP 共混树脂的 DSC 曲线。PSA 树脂的固化放热峰峰值为 230.3 °C, BZ-BPA 树脂的固化放热峰呈双峰形式, 为 224.6 °C 和 273.8 °C, 2 个放热峰分别对应噁嗪环的开环聚合与乙炔基加成聚合的叠加、氰基的自催化固化。BP 共混树脂呈现单一的固化放热峰^[13], 并随着 BZ-BPA 含量的提高而降低, 300 °C 后 DSC 曲线无上翘的放热趋势。说明 BZ-BPA 中的噁嗪环开环温度较低, 能够降低共混树脂的固化温度, 并且, PSA 中含有大量端乙炔基及内乙炔基, 能够进一步催化 BZ-BPA 中氰基的固化, 使其固化温度进一步降低, 改善了 BZ-BPA 树脂难以固化完全的缺点。

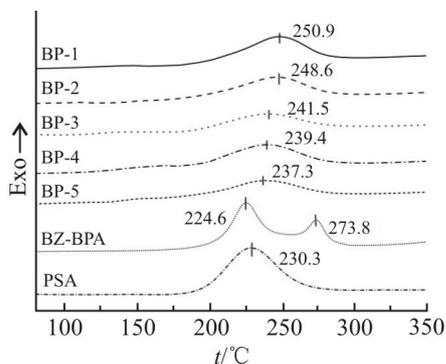


Fig.3 DSC curves of BP resins

2.2.2 BP 树脂的凝胶时间: Fig.4 为 BP 树脂在 180 °C 时的凝胶时间。BP-1~BP-5 树脂的凝胶时间

呈现先缩短后延长的趋势, 说明在一定范围内, 随着 BZ-BPA 树脂含量的增加, BP 共混树脂在热的作用下发生固化反应, 噁嗪环开环产生的酚羟基、乙炔基与氰基发生相互作用, 催化固化反应, 提高了固化反应速率, 凝胶时间缩短。BP-5 的凝胶时间有所延长, 可能是由于 BZ-BPA 含量达到一定值时, 酚羟基和乙炔基的含量不足以催化 BZ-BPA 中氰基的聚合, 对共混树脂的交联固化产生了阻碍, 固化速率降低。凝胶时间的测试对后续复合材料的制备工艺确定提供了数据支持。

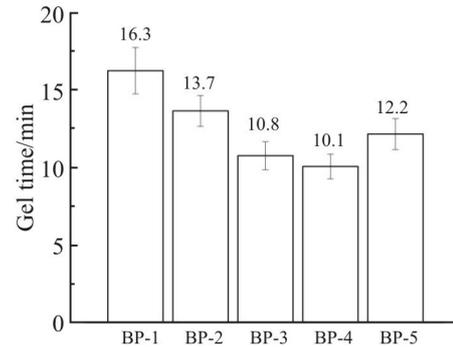


Fig.4 Gelation time of BP resins at 180 °C

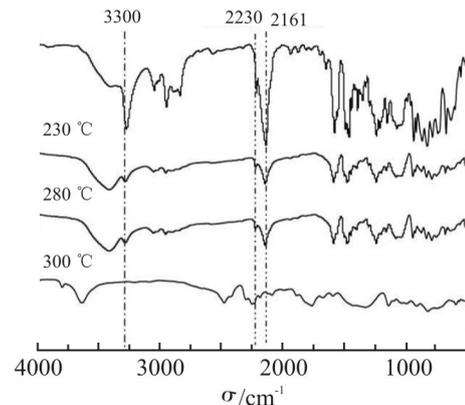


Fig.5 Curing infrared analysis of PB-3 resin

2.2.3 BP 树脂的固化红外分析: 以 BP-3 为例研究 BP 共混树脂的固化行为, Fig.5 为 BP-3 树脂固化过程中不同温度段的红外光谱。固化前红外分析曲线中各特征峰出峰明显^[14-16]: 3300 cm^{-1} 处为端乙炔基的特征吸收峰, 2230 cm^{-1} 处为氰基的特征吸收峰, 2161 cm^{-1} 处为硅氢键和内乙炔基重叠的特征吸收峰, 950 cm^{-1} 和 1503 cm^{-1} 处为噁嗪环的特征吸收峰, 1226 cm^{-1} 处为 C=O=C 的伸缩振动峰, 说明 BP 共混树脂中包含 PSA 和 BZ-BPA 所有基团的特征吸收峰。当固化温度为 230 °C 时, 新的酚羟基吸收峰出现在 3420 cm^{-1} 处, 此时苯并噁嗪发生了开环反应; 3300 cm^{-1} 处端乙炔基特征吸收峰急剧减弱, 说明交联反应有大部分端乙炔基参与; 2161 cm^{-1} 处内乙

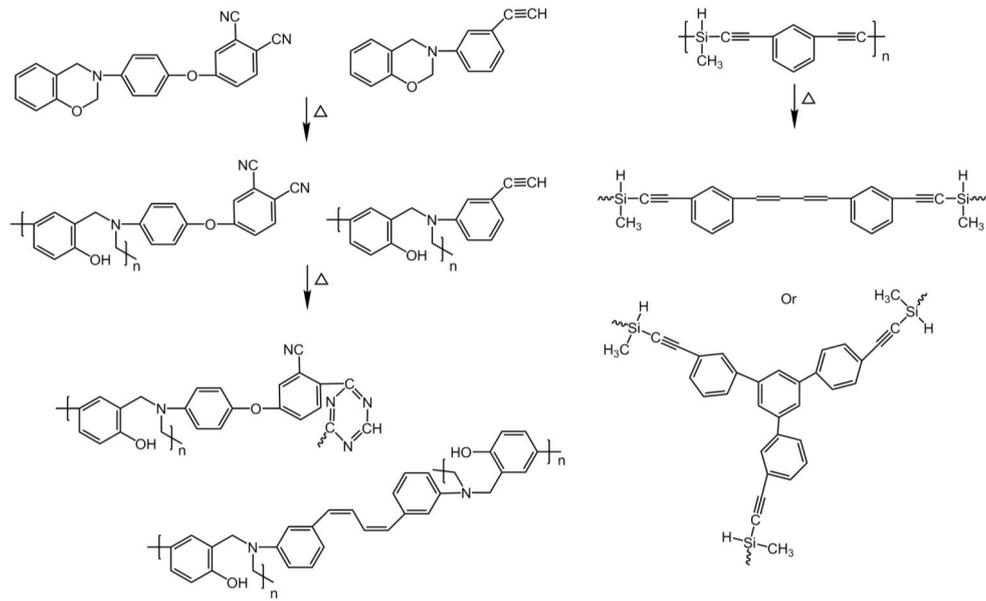


Fig.6 Thermal curing reaction process of modified silicon acetylene hybrid resin

炔基的特征吸收峰也产生了减弱; 2230 cm^{-1} 处氰基的特征吸收峰强度也有少量降低, 说明也有部分氰基发生了固化反应。固化温度为 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 3300 cm^{-1} 处的乙炔基吸收峰消失, 说明端炔基已经全部参加交联反应; 950 cm^{-1} 和 1503 cm^{-1} 处无特征吸收峰, 说明噁嗪环已经完全开环; 1 个新的特征吸收峰出现在 1730 cm^{-1} 处, 说明发生了 Diels-Alder 加成反应, 碳碳三键交联生成了 $=\text{CH}=\text{CH}=\text{}$ 。随着固化程度的深入, 2230 cm^{-1} 处的氰基特征峰也逐渐减弱, 固化温度为 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 2230 cm^{-1} 处的氰基特征吸收峰十分微弱, 并在 1361 cm^{-1} 出现了新的三嗪环的吸收峰。

由此可知, BP 共混树脂固化交联的过程中, 噁嗪环、硅氢键、端乙炔基、内乙炔基及氰基等活性基团都参与了固化反应。因此, 推测 BP 树脂的热固化反应过程如 Fig.6 所示。

2.3 BP 共混树脂固化物的耐热性

Fig.7 和 Fig.8 分别为 PSA, BZ-BPA 及 BP-3 共混树脂固化物在 N_2 和空气中的 TGA 曲线。

PSA 树脂在空气和氮气氛围中的 T_{d5} 分别为 $597.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $738.2\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 质量保留率分别为 30.4% 和 93.0% ; BZ-BPA 树脂在空气和氮气氛围中的 T_{d5} 分别为 $506.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $502.6\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 质量保留率为 19.3% 和 71.8% 。BP-3 共混树脂固化物的热稳定性虽然略有下降, 但远优于 BZ-BPA 树脂固化物。与 DSC 曲线及固化过程不同温度段的红外光谱相

对应, BZ-BPA 树脂改性 PSA 树脂后, 由于 PSA 中含有大量内乙炔基及外乙炔基, 能够明显的催化 BZ-BPA 树脂中氰基的固化, 在酚羟基及乙炔基的共同催化下, 降低了 BZ-BPA 树脂的固化温度, 改善了 BZ-BPA 树脂难以固化完全的缺点, 提高了 BZ-BPA 树脂的耐热性。

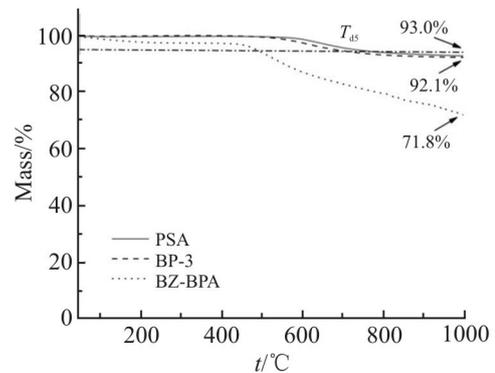


Fig.7 TGA curves of PSA, BP-3 and BZ-BPA in N_2

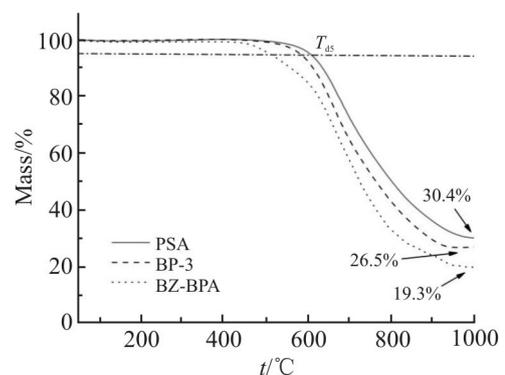


Fig.8 TGA curves of PSA, BP-3 and BZ-BPA in air

Tab. 2 TGA results of PSA,BP- 3 and BZ- BPA curing compound

Sample	$T_{as}/^{\circ}\text{C}$		Mass retention/%	
	In air	In N_2	In air	In N_2
BZ-BPA	506.0	502.6	19.3	71.8
PSA	597.0	738.2	30.4	93.0
PB-3	582.4	687.3	26.5	92.1

2.4 QF/BP 复合材料性能分析

2.4.1 QF/BP 复合材料的力学性能: Fig.9 和 Fig.10 分别为 QF/BP 复合材料在室温时的弯曲强度和层间剪切强度。随着 BZ-BPA 树脂含量的提高, QF/BP 复合材料的弯曲强度从 153.5 MPa 逐渐提高至 300.4 MPa, QF/BP 复合材料的层间剪切强度从 21.6 MPa 逐渐提高至 35.6 MPa, BZ-BPA 树脂(弯曲强度 764.2 MPa、层间剪切强度 57.3 MPa)对 QF/BP 复合材料弯曲强度的提升效应由强到弱。QF/BP-5 相较于 QF/PSA 复合材料, 弯曲强度提高了 245.7%、层间剪切强度提高了 107.0%。

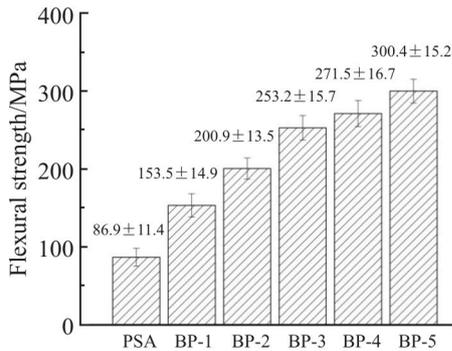


Fig.9 Flexural strength of QF/BP composites at room temperature

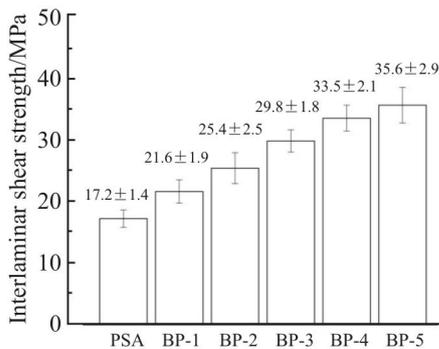


Fig.10 Interlaminar shear strength of QF/BP composites at room temperature

Fig.11 和 Fig.12 分别为 QF/BP 复合材料在 400 °C 热氧化 2 h 及 600 °C 热氧化 15 min 后的弯曲强度及层间剪切强度。400 °C 热氧化 2 h 后 QF/BP 复合材

料的力学强度保留率高于 60%, 弯曲强度及层间剪切强度先提高后趋于稳定, 表明共混树脂的结构没有遭到破坏, 仍然保持着较强的力学性能, BZ-BPA 树脂起到了高温增强作用。

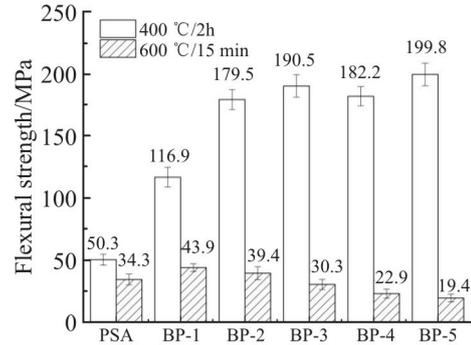


Fig.11 Flexural strength of QF/BP composites after heat treatment

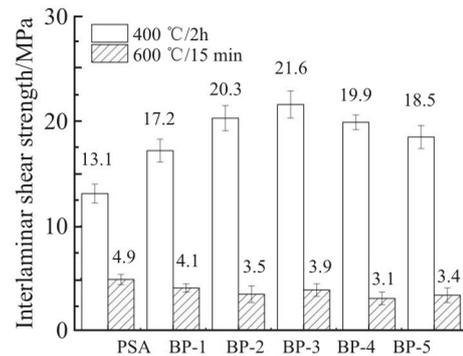


Fig.12 Interlaminar shear strength of QF/BP composites after heat treatment

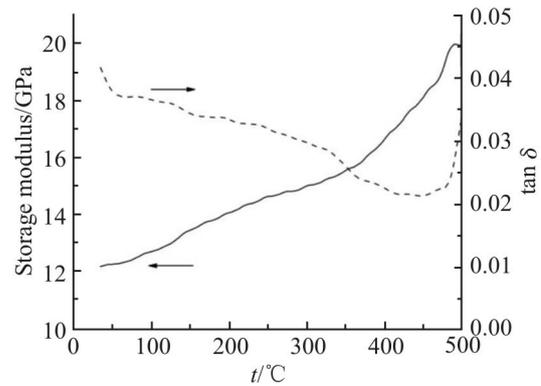


Fig.13 DMA curves of QF/BP-3 composite

600 °C 热氧化 15 min 后 QF/BP 复合材料的力学性能很差, 弯曲强度低于 45 MPa、层间剪切强度低于 5 MPa, 说明共混树脂的结构已经遭到破坏。

2.4.2 QF/BP 复合材料的热性能: Fig.13 为 QF/BP-3 复合材料的 DMA 曲线。以 $\tan\delta$ 曲线的峰值温度作为玻璃化转变温度 (T_g), 500 °C 前没有出现峰值, 玻璃化转变温度高于 500 °C。QF/BP-3 复合材料的初

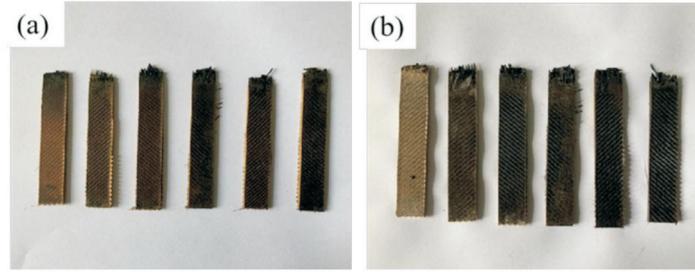


Fig.14 Appearance change of QF/BP composite before and after thermal aging
(a): at room temperature; (b): 400 °C thermal ageing for 10 h

Tab. 3 Mass loss of QF/PB composites after thermal aging at 400 °C for 10 h

Sample	QF/PSA	QF/BP-1	QF/BP-2	QF/BP-3	QF/BP-4	QF/BP-5
Mass loss/%	4.68	2.89	2.86	2.58	2.64	2.11

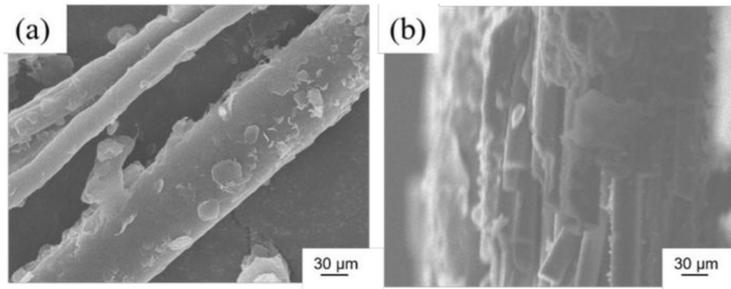


Fig.15 SEM images of(a) QF/BP-1 and (b) QF/BP-5 composites

始储能模量为 12 GPa, 随着温度升高, 复合材料的储能模量持续增加。说明随温度升高, 固化程度进一步增加, 刚性链增多, 交联密度增大。综上, 说明 QF/BP 复合材料具有优异的耐热性。

为进一步探究 QF/BP 复合材料的耐热氧化性, 将 QF/BP 复合材料置于 400 °C 马弗炉中空气热老化 10 h, 热老化前后外观变化及质量变化分别如 Fig.14 和 Tab.3 所示。

热老化前, QF/PSA 复合材料为黄褐色, 与树脂本身颜色相似, 而 QF/BP 复合材料呈现出黑色金属光泽, 结构致密, 并随着 BZ-BPA 树脂含量的提高颜色变深。400 °C 热氧化 10 h 后, QF/PSA 复合材料明显发白, 断面边缘翘起, 质量损失率为 4.68%; QF/BP 复合材料表面仍然保持黑色金属光泽, 表面颜色略微变浅, 裁切断面处没有出现边缘毛糙, 质量损失率低于 3%, 说明随着热老化的进行, 少量未固化的氰基和乙炔基进一步固化提升了复合材料的耐热性, 充分证明了 QF/BZ-BPA 复合材料具有良好的耐热氧化性。

2.4.3 QF/BP 复合材料的 SEM 分析: Fig.15 分别为 (a) QF/BP-1 和 (b) QF/BP-5 复合材料层间破坏后的内部微观形貌。可以看到, QF/BP-1 中树脂和纤维间存在较大的空隙, 树脂较容易脱落, 界面性能较差, 因此复合材料的力学性能较差。QF/BP-5 中树脂与纤维结合紧密, 纤维表面附的树脂碎屑较多, 形成了均匀的树脂粘接层, 表明 BZ-BPA 树脂含量的提高使树脂与纤维表面的结合能力变强, 具有优异的界面性能。QF/BP-5 复合材料的力学性能优于 QF/BP-1。

3 结论

采用 BZ-BPA 改性 PSA, 制备了改性硅炔杂化树脂 (BP) 及其石英纤维增强复合材料。BP 树脂呈现单一的固化放热峰, 固化温度随 BZ-BPA 树脂含量的增加而降低, 且 PSA 中大量乙炔基能够催化 BZ-BPA 中氰基的固化, 解决了 BZ-BPA 树脂难以固化完全的问题。固化过程包括噁嗪环开环、乙炔基加成反应和氰基的自催化聚合。BP-3 共混树脂固化

物在 N_2 和空气中的 T_{ds} 均高于 $580\text{ }^\circ\text{C}$, N_2 中 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 质量保留率高于 90% , 具有优异的耐热性。PSA 与 BZ-BPA 树脂相容性良好, BP 树脂与纤维间的界面性能得到改善, QF/BP 复合材料的弯曲强度从 153.5 MPa 提高至 300.4 MPa , 层间剪切强度从 21.6 MPa 提高至 35.6 MPa , 力学性能提高; SEM 分析表明, BP 树脂与纤维间具有良好的界面结合力。QF/BP-3 复合材料的玻璃化转变温度高于 $500\text{ }^\circ\text{C}$, 且 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 热氧化 10 h 仍保持致密结构与黑色金属光泽, 质量损失率低于 3% , 具有优异的耐热性和耐热老化性。

本文制备了一种高性能改性硅炔杂化树脂, 在保持其优异耐热性能的基础上提高了其力学性能, 拓展了硅炔杂化树脂在航天航空及结构材料领域的应用范围。

参考文献:

- [1] Zhou C, Guo K K, Qi H M, *et al.* Synthesis and characteristic of borazine- silicon- containing arylacetylene resin[J]. *Advanced Materials Research*, 2015, 1120-1121: 550-553.
- [2] Gao G R, Zhang S Q, Wang L Q, *et al.* Developing highly tough, heat-resistant blend thermosets based on silicon-containing arylacetylene: a material genome approach[J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12: 27587-27597.
- [3] 束长朋, 王茂源, 周权, 等. 苯并噁嗪-氨基稀释剂改性硅炔杂化树脂及其复合材料性能[J]. *复合材料学报*, 2020, 37(11): 2718-2725.
Shu C P, Wang M Y, Zhou Q, *et al.* Properties of silylene hybrid resins modified with benzoxazine- amino diluents and their composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2020, 37(11): 2718-2725.
- [4] 蒋孝杰, 邓诗峰, 杜磊. 不同结构的含硅芳炔树脂共混改性研究[J]. *复合材料科学与工程*, 2016(7): 63-68.
Jiang X J, Deng S F, Du L. Investigation of blending modified poly (silylene-arylacetylene) with different groups[J]. *Composites Science and Engineering*, 2016(7): 63-68.
- [5] Hu J, Hu Y, Deng S F, *et al.* Synthesis and properties of a novel silicon- containing phthalonitrile resin and its quartz- fiber-reinforced composites[J]. *High Performance Polymers*, 2020, 32: 1112-1121.
- [6] He X Y, Wang T, Pan Z C, *et al.* Curing characteristics, kinetics, and thermal properties of multifunctional fluorene benzoxazines containing hydroxyl groups[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138: 50131-50143.
- [7] 冯子健, 曾鸣, 刘程, 等. 苯并噁嗪功能材料的研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2018, 34(1): 184-190.
Feng Z J, Zeng M, Liu C, *et al.* Preparation and applications of functionalized benzoxazine-based materials[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2018, 34(1): 184-190.
- [8] Ghosh N N, Kiskan B, Yagci Y. Polybenzoxazines- New high performance thermosetting resins: Synthesis and properties[J]. *Progress in Polymer Science*, 2007, 32: 1344-1391.
- [9] 张鸿翔. 热循环过程对高体积分数的 Al/SiC_p 电学和热学性能影响的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2007.
Zhang H X. Study of the effect of thermal cycling process on the electrical and thermal properties of high volume fraction Al/SiC_p [D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2007.
- [10] 卢丹, 束长朋, 周权, 等. 聚(间二乙炔基苯-甲基氢硅烷)/含乙炔基苯并噁嗪树脂共混体系固化行为及其耐热性能研究[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*, 2019, 46(3): 54-60.
Lu D, Shu C P, Zhou Q, *et al.* Curing behavior and their heat resistance properties of poly(m- diethynylphenyl-methylhydrosilane)/acetylene- containing benzoxazine resin [J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition)*, 2019, 46(3): 54-60.
- [11] 童昉, 杜峰可, 袁莽龙, 等. 含硅芳炔树脂/含官能团苯并噁嗪共混树脂的性能与应用[J]. *绝缘材料*, 2016(10): 24-28.
Tong Y, Du F K, Yuan Q L, *et al.* Properties and applications of silicone aromatic resin/functional group-containing benzoxazine blended resins[J]. *Insulation Materials*, 2016(10): 24-28.
- [12] Itoh M, Iwata K, Ishikawa J I, *et al.* Various silicon-containing polymers with Si(H)-C C units[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2001, 39: 2658-2669.
- [13] 王呈成, 崔方旭, 袁莽龙, 等. 含硅芳炔树脂的改性及复合材料性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(11): 35-40.
Wang C C, Cui F X, Yuan Q L, *et al.* Modification of silicon-containing arylacetylene resin and properties of carbon fiber reinforced composites[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2019, 35(11): 35-40.
- [14] Ma M, Li C, Liu X, *et al.* Synthesis and Properties of a silicon containing arylacetylene resin with 2,6- diphenoxypyridine unit [J]. *ChemistrySelect*, 2020, 5: 1146-1152.
- [15] Jiang D, Zhou Q, Fan Q, *et al.* Curing behavior and thermal performance of cyanate ester resin modified by poly(methylbenzene diethynylbenzene)Siliane[J]. *Polymer Bulletin*, 2015, 72: 2201-2214.
- [16] Xu M, Ren D, Chen L, *et al.* Understanding of the polymerization mechanism of the phthalonitrile- based resins containing benzoxazine and their thermal stability[J]. *Polymer*, 2018, 143: 28-39.

Curing Behaviour and Properties of Silkyne Resins Modified with BZ-BPA

Zhide Wang¹, Zeyu Li², Xiaotao Bai², Yuxiang Jia², Wenjie Hu², Quan Zhou²

(1. *Beijing Aviation Materials Research Institute, Beijing 100095, China*; 2. *Key Laboratory of Specially Functional Polymeric Materials and Related Technology (Ministry of Education), School of Material Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China*)

ABSTRACT: A series of BP resins were prepared by modifying poly(m-diethynylbenzene monomethylhydrosilane) (PSA) with benzoxazine (BZ-BPA) containing cyano and acetylene group. The curing behaviour of the BP blended resins was analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), rotational rheometry, differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). The results show that the reactive groups such as oxazine ring, silicone hydrogen bond, terminal acetylene group, internal acetylene group and cyano group were involved in the curing reaction. The 5% thermal mass loss of the BP-3 blended resin in N₂ and air (T_{d5}) and mass retention at 1000 °C are 687.3 °C, 92.1% and 582.4 °C, 26.5%, respectively. The mechanical and thermal properties of the quartz fibre reinforced BP resin composites (QF/BP) show that the flexural strength of the QF/BP composites is increased from 153.5 MPa to 300.4 MPa and the interlaminar shear strength increased from 21.6 MPa to 35.6 MPa; the mechanical strength retention of the QF/BP composites is higher than 60% after 2 h of thermal oxidation at 400 °C; the glass transition temperature (T_g) of QF/BP-3 exceeds 500 °C. These results indicate that the BP blended resin and its composites have excellent thermal properties and improved mechanical properties.

Keywords: poly(m-diethynylbenzene monomethylhydrosilane); benzoxazine; curing behaviour; mechanical properties