http://pmse.scu.edu.cn

硅乙炔共聚树脂的制备及其复合材料性能

李居影[1], 徐欣玥[2], 袁荞龙[2]

(1. 山东非金属材料研究所, 山东 济南 250031;
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:高速飞行器速度的提升对其天线罩(窗)的性能提出了更高的要求,高性能耐热透波树脂基复合材料可满足此需求。用格氏法合成了硅乙炔共聚树脂(ETSA-MP-MH),经热压法制备了石英纤维(QF)增强共聚树脂复合材料(QF/ETSA-MP-MH),研究了共聚树脂的结构与性能和复合材料的性能。结果表明,2 种硅烷甲基二氯硅烷和甲基苯基二氯硅烷与乙炔格氏试剂可聚合形成共聚树脂,合成的液态共聚树脂溶于常见极性溶剂,固化起始温度随共聚树脂中 Si—H 的增加而降低;固化的共聚树脂在氮气和空气中的热稳定性随共聚树脂中苯环侧基的增加而增加,氮气中 5%热失重温度(T_{d5})和 800 ℃质量残留率(Y_{r800})分别可达 536 ℃和 87.5%,空气中 T_{d5} 和 Y_{r800} 分别为 539 ℃和 51.6%;QF/ETSA-MP-MH 的玻璃化转变温度(T_g)超过 470 ℃,损耗因子低于 0.01,介电常数随基体共聚树脂中苯基侧基含量增加而降低,在 10^4~10^7 Hz 内可低于 3.5;增加共聚树脂的苯环侧基和偶联剂处理 QF 可提高复合材料的力学性能,其弯曲强度和弯曲模量分别达 141 MPa 和 15 GPa,层间剪切强度提升至 11.8 MPa。硅乙炔共聚树脂可作为高耐热透波复合材料的一种新型基体树脂,应用于航空航天和电子信息领域。

关键词:硅乙炔共聚树脂;热稳定性;石英纤维;介电性能;力学性能
中图分类号:TB332 **文献识别码**:A **文章编号**:1000-7555(2026)03-0130-11

随着航空航天技术的不断发展,耐高温结构功能一体化材料正面临着极端环境中严苛性能的挑战。高速飞行器的天线罩/窗急需高温的承载/隔热、承载/透波及承载/隔热/透波性能结构功能一体化性能优异的新型材料[1,2]。高耐热的聚酰亚胺、邻苯二甲腈树脂和硅芳炔树脂已开展高温环境中透波材料的应用研究[3~5]。硅芳炔树脂是由硅烷和二乙炔基芳环构成的一类有机无机杂化树脂,因其加工性能好、高耐热可作为防热材料、透波材料和陶瓷前驱体的基体树脂[6,7]。经树脂传递模塑工艺(RTM)制备的石英纤维增强硅芳炔树脂复合材料在 520 ℃可达 1000 s,介电常数稳定在 3.1~3.2,介电损耗稳定在 3×10^{-3} [8]。硅芳炔树脂极性低,作为基体树脂会影响复合材料的力学性能,加入极性组分改性硅芳炔树脂可提高树脂的力学性能。将芳醚结构和三氟甲基(—CF_3)基团引入硅芳炔树脂中可降低树脂的介电常数(ε)和损耗因子($\tan\delta$),并提高树脂的弯曲强度,石英纤维增强的复合材料的 ε 和 $\tan\delta$ 分别为 3.26 和 3.84 10^{-3},但耐热性降低[9]。合成的双酚 A 型含硅芳炔醚和二苯醚型含硅芳炔醚树脂共混改性硅芳炔树脂固化物的玻璃化转变温度(T_g)均高于 500 ℃,这 2 种改性树脂浇铸体的弯曲强度与硅芳炔树脂的弯曲强度相比,分别可提高 78.3% 和 54.2%[10]。加入乙炔基苯基偶氮酚醛树脂与硅芳炔树脂共混,改性硅芳炔树脂在 800 ℃的残留率超过 90%,浇铸体的弯曲性能提高 95.5%[11]。苯乙炔全封端硅芳炔树脂和含炔丙氧基苯并噁嗪(P-appe)共混改性硅芳炔树脂,可明显降低树脂的黏度,树脂浇

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0043
收稿日期: 2025-03-26
基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助(JKD01251701)
通讯联系人: 袁荞龙, 主要从事耐热树脂及其复合材料制备与性能研究, E-mail: qlyuan@ecust.edu.cn

铸体的弯曲强度提高 26.5%,冲击强度可提高 109%[12]。

硅芳炔树脂虽可在 200 ℃固化后高温使用,但在高温氧化环境中的热稳定性有待提高[13]。提高硅芳炔树脂中硅含量是改善树脂热氧稳定性的有效方法之一。主链中单元为 —SiR_2—C≡C— 的硅乙炔树脂可有效提升树脂中硅含量,其热氧稳定性也明显提高[14]。Barton 等[15]采用丁基锂将三氯乙烯定量地转化为乙炔基二锂,与二氯硅烷缩聚制备了高分子量的陶瓷前驱体聚合物(—SiR_2—C≡C— 和 —$SiMe_2$—$SiMe_2$—C≡C—),可用作 SiC 纤维的前驱体。Shim 等[16]用同样的方法在硅乙炔树脂中通过甲基硅引入 Si—H 以提高硅含量,所得甲基硅乙炔树脂(重均分子量为 2000)在惰性气氛中的残留率为 86%,高于二甲基硅乙炔(80%)。进一步,用二氢二氯硅烷与同样方法制备的乙炔基二锂缩聚得到的硅乙炔树脂(重均分子量为 1070)固化后,在 900 ℃的残留率可达 95%以上,而引入甲基二氯硅烷与乙炔基二锂的共缩聚物相对分子质量可提高,虽残留率有所下降,但在氮气和空气中残留率仍高于 90%[17]。二苯基二氯硅烷和甲基硅烷与乙炔基二锂共缩聚物固化后,氮气中在 800 ℃的残留率为 87%,空气中残留率为 47%[18]。乙炔基溴化镁进一步格氏化后与二甲基二氯硅烷和甲基二氯硅烷共缩聚制备的硅乙炔树脂用二乙炔基苯封端后固化,所得树脂在 800 ℃氮气中残留率达 88%,空气中残留率达 52.6%,玻璃化转变温度高于 500 ℃[14]。硅乙炔树脂主链侧基的体积位阻会影响树脂的相对分子质量,树脂固化后形成的交联网络微孔随侧基体积增加而增大[19]。二氯硅烷侧基对不同二氯硅烷与乙炔组成的共聚树脂性能的影响尚需开展研究,本文将 2 种二氯硅烷与乙炔格氏试剂缩聚制备了硅乙炔共聚树脂(ETSA-MP-MH),研究了硅乙炔共聚树脂的结构及其对固化后树脂热稳定性的影响,并对石英纤维布增强的硅乙炔共聚树脂复合材料的热性能、力学性能和介电性能进行了研究,为该树脂在高温透波材料中的应用提供了依据。

1　实验部分

1.1　主要原料

镁粉、正己烷:化学纯,国药化学试剂公司;溴乙烷、四氢呋喃(THF):化学纯,乙炔基溴化镁:0.5 mol/L in THF,上海泰坦科技有限公司;甲基二氯硅烷、甲基苯基二氯硅烷:化学纯,上海阿达玛斯试剂有限公司;冰醋酸:化学纯,上海麦克林生化试剂科技有限公司;乙炔基三乙氧基硅烷(TEOAS):纯度 99%,上海万纳巨合高分子技术有限公司;石英纤维平纹布(QF):单层厚度 0.10 mm,天津中天俊达玻纤制品有限公司。

1.2　ETSA-MP-MH 及其复合材料的制备

ETSA-MP-MH 的合成路线如 Fig.1 所示,共聚单体二氯甲硅烷的组成和相应共聚树脂的代号见 Tab.1。ETSA-MP-MH 合成方法如下,干燥氮气保护下将 150 mL 四氢呋喃和 14.40 g 镁粉(0.60 mol)加入到装有机械搅拌、冷凝管、恒压滴液漏斗和温度计的 2 L 四口烧瓶中,冰水浴下滴加 55.57 g 溴乙烷(0.51 mol)溶于四氢呋喃的混合溶液,升温至 45 ℃保温 1.5 h 得乙基溴化镁。冰水浴降温至 10 ℃,滴加 1 L 乙炔基溴化镁的四氢呋喃溶液,升温回流 2 h,冰水浴中冷却至 10 ℃,向该混合物中滴入混合均匀的不同组成的二氯硅烷(0.40 mol)四氢呋喃溶液,常温搅拌 1 h 后升温回流 2 h,结束反应,低温时向反应烧

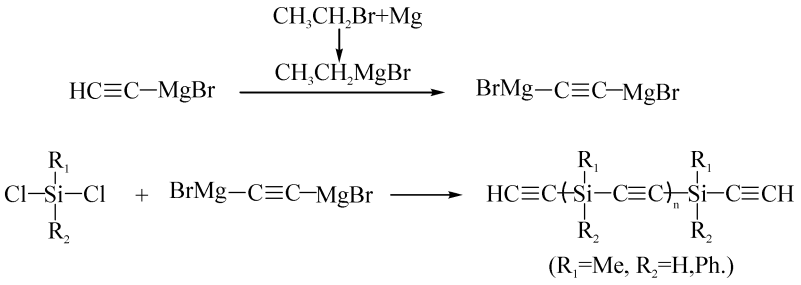


Fig. 1　Synthetic route of ETSA-MP-MH copolymer resins

Tab. 1 Copolymerization monomer compositions of ETSA-MP-MH resins

Coded resin	Dichlorosilane comonomer composition (mole ratio)	
	Dichloromethylphenyl silane	Dichloromethyl silane
ETSA-9MP-1MH	9	1
ETSA-8MP-2MH	8	2
ETSA-7MP-3MH	7	3
ETSA-5MP-5MH	5	5

瓶中滴加 15 g 冰醋酸的甲苯溶液,搅拌 0.5 h 后滴加稀盐酸溶液。经水洗、无水 Na_2SO_4 干燥、过滤、减压蒸馏除溶剂后,得到深棕色黏稠状硅乙炔共聚树脂(ETSA-MP-MH)。4 种硅乙炔共聚树脂的产率分别为 89%(ETSA-9MP-MH),85%(ETSA-8MP-2MH),86%(ETSA-7MP-3MH)和 86%(ETSA-5MP-5MH)。

将与石英纤维布质量比为 2∶100 的偶联剂 TEOAS 溶于四氢呋喃,滴入冰醋酸控制四氢呋喃溶液的 pH 为 4~5 左右。将 QF 布完全浸渍于弱酸性溶液中密封 30 min,取出后用干净的 THF 冲洗并超声除去残留偶联剂,室温待溶剂挥发后放入 60 ℃真空烘箱 1 h,取出自然冷却,偶联剂改性后的石英布命名为 T-QF。将偶联剂改性的 QF 裁剪为 15 cm×10 cm,将该石英纤维布叠加 18 层,称取适量的 ETSA-MP-MH 共聚树脂,配置成 50%的四氢呋喃溶液后完全浸渍石英纤维布,放入真空烘箱除去溶剂制成预浸料。将预浸料置于喷有脱模剂的模具中,放入平板硫化仪(XLB-360X350XL,上海齐才液压机械有限公司),预热后缓慢加压至 3 MPa,按相应的 ETSA-MP-MH 共聚树脂的固化程序进行升温固化,热压结束后自然冷却至室温,得到 T-QF 增强的 ETSA-MP-MH 复合材料板(T-QF/ETSA-MP-MH)。未用偶联剂 TEOAS 处理的石英布增强共聚树脂复合材料为 QF/ETSA-MP-MH。

1.3 测试与表征

1.3.1 *波谱分析*:树脂核磁共振氢谱(^{1}H-NMR)在德国布鲁克公司 400 MHz 超导傅里叶变换核磁共振波谱仪(AVANCE Ⅲ 400 MHz)上获得,溶剂为氘代氯仿,内标为四甲基硅烷(TMS);树脂液体样品涂膜于 KBr 片上,固体样品碾碎后进行 KBr 压片,在美国 Thermo Fisher Scientific 公司的傅里叶变换红外光谱仪(Nicolet iS10 型)上进行傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析,扫描波数范围为 500~4000 cm^{-1},分辨率为 4 cm^{-1},扫描 32 次。

1.3.2 *相对分子质量测试*:树脂的相对分子质量及其分布用体积排除色谱法测试。在美国 Waters 公司 1515 型凝胶渗透色谱分析仪上进行,流动相为四氢呋喃,流速为 1 mL/min。

1.3.3 *热性能分析*:树脂的差示扫描量热(DSC)分析用德国 Netzsch 公司的 214 型差示扫描量热分析仪,气体氛围为氮气,流速为 60 mL/min,升温范围为室温~400 ℃;升温速度为 10 ℃/min。固化树脂的热失重分析(TGA)在瑞士 Mettler Toledo 公司的 TGA-DSC1 型热重同步热分析仪上进行,气体氛围为氮气和空气,升温范围为室温~800 ℃;升温速度为 10 ℃/min,气体流速为 50 mL/min。固化树脂的玻璃化转变温度用动态力学热分析仪(DMA)在瑞士 Mettler Toledo 公司的 DMA 1 上测得,采用三点弯曲法模式,频率为 1 Hz,升温速率为 5 ℃/min;升温范围为 50~470 ℃;样条尺寸为 36 mm×8 mm×2 mm。

1.3.4 *介电性能测试*:将复合材料板切割为 18 mm×18 mm×2 mm 的样条,使用安捷伦的阻抗分析仪(E4980A,Agilent)进行介电频谱测试。GWDS 控温台控制温度为室温,测试频率为 40 Hz~100 MHz。

1.3.5 *力学性能测试*:将复合材料板切割为 45 mm×15 mm×2 mm,参照国标 GB/T 1449—2005 在电子万能试验机(CMT 5504 型,SANS 泰捷公司)上测试复合材料的弯曲性能,跨距为 32 mm,外力加载速率为 2 mm/min,室温测试,每组样条>5 根。将复合材料板切割为 20 mm×10 mm×2 mm,参照标准 JC/T 773—2010 在电子万能试验机(CMT 5504 型,SANS

泰捷公司)上进行复合材料层间剪切强度(ILSS)测试,模式为三点弯曲测试,外力加载速率为 1 mm/min,跨距为(5+5)mm,室温测试,每组样条>7 根。

1.3.6 断面形貌表征:将复合材料切割为 5 mm×2 mm×2 mm 块状小样,在乙醇中浸没超声 1 h 清洁断面,真空烘干溶剂后用导电胶黏附至样品台,采用磁控离子溅射仪(MSP-1S,日本日立公司)对样品表面进行喷金处理,复合材料的断面形貌用场发射扫描电子显微镜(S-3400VB/PC,日本日立公司)进行观察,加速电压为 15 kV。

2　结果与讨论

2.1　ETSA-MP-MH 树脂的结构

合成的 ETSA-MP-MH 共聚树脂结构用氢核磁共振表征,谱图如 Fig.2 所示。其中 δ0.36 左右的共振峰归属于 Si—CH_3 ,δ2.47 附近的共振峰归属于 C≡C—H ,δ7.21 ~ 7.78 的峰为苯环上氢的共振峰。δ4.4 和 δ4.6 附近处的特征峰归属于不同结构中的 Si—H ,表明存在共聚结构。硅原子可插入共轭的不饱和碳链中,通过 Si—C 和 C≡C 的 σ^*-π 超共轭进行电荷传输[20,21],硅原子上的苯环大 π 轨道通过 Si—C 的 σ 和 C≡C 的 π^* 构成 π-π^* 共轭而实现电子的离域[22]。—Si—H 在其均聚链段中的化学位移为 δ4.4[16,17,19],Fig.2 中可见其峰强随共聚单体中甲基二氯硅烷单体含量的增加而增强,共聚链段中的 —Si—H 通过 C≡C 与 Si—Ph 形成共轭结构,电子的离域使得共聚结构中的 —Si—H 出现在 δ4.6 处。不同硅乙炔共聚树脂在这两处的 Si—H 特征峰面积列于 Tab.2 中,可以看出,随着共聚树脂中 Si—H 组分的增加,共聚和均聚结构中 Si—H 峰面积随之增加,且 ETSA-MP-MH 共聚树脂中,—Si—H 与 C≡C 构成的均聚链段结构多于其通过 C≡C 与 Si—Ph 构成的共聚链段。这反映硅烷的苯基通过电子效应和空间位阻效应影响硅氢单体通过乙炔基与苯基硅烷形成共聚结构。

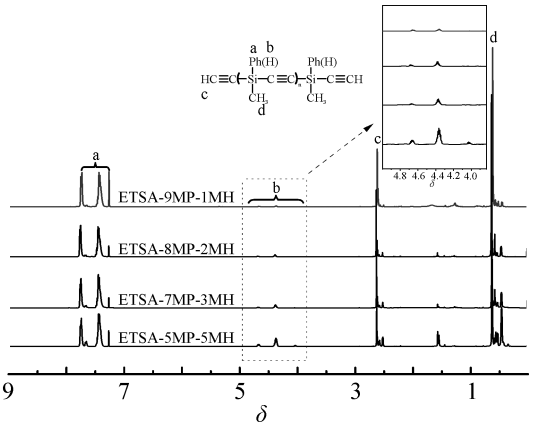


Fig. 2　^{1}H-NMR spectra of ETSA-MP-MH resins

4 种共聚树脂的 FT-IR 如 Fig.3 所示。3285 cm^{-1} 处为 ≡C—H 的伸缩振动峰,3062 cm^{-1} 处为 Ar—H 的伸缩振动峰,2966 cm^{-1},1252 cm^{-1} 和 865 cm^{-1} 处分别归属于 Si—CH_3 的伸缩、弯曲及摇摆振动峰,Si—H 的伸缩振动峰在 2155 cm^{-1} 处,且硅氢的特征峰强度随着共聚树脂中甲基二氯硅烷投料比增加而增强,C≡C 的伸缩振动峰在 2037 cm^{-1} 处。1580 cm^{-1} 附近对应的是苯环碳骨架的特征峰,该峰强度随着 ETSA-MP-MH 共聚树脂甲基苯基二氯硅烷投料比的减少而减弱,1430 cm^{-1} 处 Si—C(Ph) 的特征峰也反映了这一趋势。结合上述,^{1}H-NMR 图

Tab. 2　Integral areas of —Si—H in ^{1}H-NMR spectra of the copolymer resins

Resin	Integral areas of Si—H	
	at δ4.4	at δ4.6
ETSA-9MP-1MH	0.06	0.03
ETSA-8MP-2MH	0.14	0.05
ETSA-7MP-3MH	0.20	0.05
ETSA-5MP-5MH	0.59	0.17

note:integral area of —Si—H is relative to the integral area of —C≡C—H at δ2.47 as 1

谱解析可以说明合成了符合预期结构的 4 种 ETSA-MP-MH 共聚树脂。

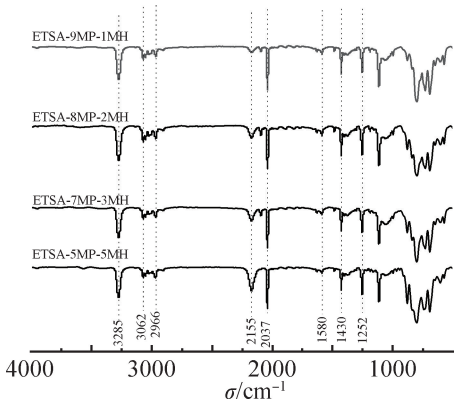


Fig. 3 FT-IR spectra of ETSA-MP-MH resins

4 种 ETSA-MP-MH 共聚树脂的相对分子质量及其分布由凝胶渗透色谱仪(GPC)测得,曲线如 Fig.4 所示,数据列于 Tab.3。制备的 4 种 ETSA-MP-MH 共聚树脂在乙炔格氏试剂与氯硅烷相同的摩尔比下,其相对分子质量相差不大,数均分子量($\overline{M_n}$)和重均分子量($\overline{M_w}$)分别在 610~720 和 640~810 之间,当苯基甲基二氯硅烷与甲基二氯硅烷的摩尔比为 1∶1 时,共聚树脂的相对分子质量因大体积侧基苯环含量减少而增加,共聚树脂多分散指数(PDI)表明,该共聚树脂的分子量分布窄,说明格氏试剂与氯硅烷共缩聚链两端的离子性相同,聚合反应无链终止和链转移,所得树脂的分子量分布窄。

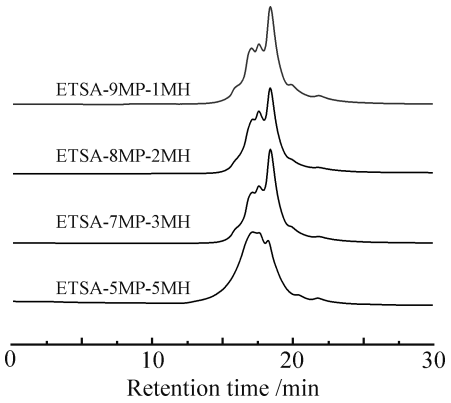


Fig. 4 GPC curves of ETSA-MP-MH resins

用 10 mL 常见的 14 种溶剂对 1 mg 共聚树脂进行溶解性试验。除在石油醚中溶解性稍差,该共聚树脂易溶于大多数常见溶剂,如甲醇、乙醇、丙酮、N-甲基吡咯烷酮、乙酸乙酯、THF、乙醚、乙二醇二甲醚、乙腈、氯仿、甲苯、二甲亚砜、N, N-二甲基甲酰胺等。

Tab. 3 GPC data of ETSA-MP-MH resins

Sample	$\overline{M_n}$	$\overline{M_w}$	PDI
ETSA-9MP-1MH	640	680	1.06
ETSA-8MP-2MH	610	640	1.05
ETSA-7MP-3MH	640	670	1.05
ETSA-5MP-5MH	720	810	1.13

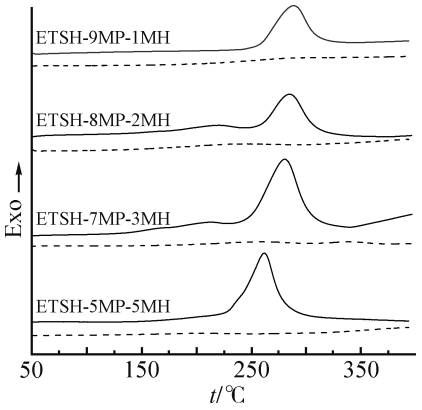


Fig. 5 DSC curves of ETSA-MP-MH resins (full curve: before cured; dashed curve: after cured)

2.2 ETSA-MP-MH 树脂的热固化

4 种 ETSA-MP-MH 共聚树脂在室温~400 ℃温度范围内的吸、放热情况通过 DSC 进行示踪,其 DSC 曲线见 Fig.5 中实线,共聚树脂的起始固化温度(T_i)、峰值温度(T_p)和固化放热焓(ΔH)结果见 Tab.4。由结果可知,ETSA-MP-MH 共聚树脂在高温发生固化反应,随着共聚树脂主链侧基硅氢基团含量增多,树脂的 T_i 和 T_p 依次向低温方向转移,这与共聚树脂链段中端链为乙炔-甲基硅烷结构增多有关。因为乙炔格氏试剂与甲基氯硅烷缩聚树脂的固化反应温度低于乙炔格氏试剂与甲基苯基氯硅烷缩聚的树脂[19]。同时,树脂的固化放热量逐渐增大。这是因为硅氢基团可以与硅乙炔树脂中的炔键及固化中形成的双键发生硅氢加成反应,硅氢活性基团

的增多降低了内炔的固化温度,并且提升了共聚树脂的放热焓值。另一方面,大尺寸的侧基会阻碍内部炔基发生固化交联反应,刚性苯基的空间位阻较大,导致活性基团之间难以反应,因此,随着 ETSA-MP-MH 共聚树脂中侧基苯环数量减少,侧基体积减小,固化反应易于进行,放热峰值温度向低温方向移动。ETSA-8MP-2MH 和 ETSA-7MP-3MH 共聚树脂在 220 ℃左右有 1 个小的反应放热峰,这应与少量乙炔格氏试剂与甲基氯硅烷缩聚为主的树脂固化有关。根据 DSC 结果,可以确定 ETSA-9MP-MH 的升温程序为 230 ℃/2 h+250 ℃/2 h+270 ℃/2 h+290 ℃/2 h,ETSA-8MP-2MH 的升温程序为 180 ℃/1 h+200 ℃/2 h+220 ℃/2 h+250 ℃/2 h+290 ℃/2 h,ETSA-7MP-3MH 的升温程序为 150 ℃/1 h+180 ℃/1 h+200 ℃/2 h+220 ℃/2 h+250 ℃/2 h+280 ℃/2 h,ETSA-5MP-5MH 的升温程序为 150 ℃/1 h+180 ℃/1 h+200 ℃/2 h+220 ℃/2 h+250 ℃/2 h+260 ℃/2 h。将按上述固化程序升温固化的 ETSA-MP-MH 共聚树脂固化物进行 DSC 分析,结果见 Fig.5 中虚线,共聚树脂固化后放热焓(ΔH_c)列于 Tab.4 中。固化前后共聚树脂放热焓对比可知,共聚树脂按上述固化工艺固化,其固化度可达 95%以上。

Tab. 4　DSC data of ETSA-MP-MH resins before and after cured

Sample	T_i/℃	T_{p1}/℃	T_{p2}/℃	ΔH/(J·g^{-1})	ΔH_c/(J·g^{-1})
ETSA-9MP-1MH	235		289	577.5	15.1
ETSA-8MP-2MH	181	220	285	654.7	25.7
ETSA-7MP-3MH	175	213	280	723.1	36.1
ETSA-5MP-5MH	161		262	768.1	11.4

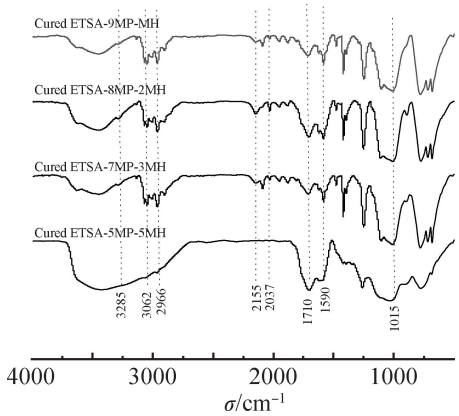


Fig. 6　FT-IR spectra of cured ETSA-MP-MH resins

4 种 ETSA-MP-MH 固化树脂的红外图谱见 Fig.6。由乙炔-硅烷缩聚树脂红外谱图中所属的特征峰[19],可对 Fig.6 中共聚树脂的特征峰进行归属。3285 cm^{-1} 和 2037 cm^{-1} 处对应的 ≡C—H 和 C≡C 伸缩振动峰明显减弱甚至消失,说明树脂中大量乙炔基发生交联反应。3062 cm^{-1} 处对应 Ar—H 伸缩振动峰,2155 cm^{-1} 处 Si—H 的伸缩振动峰减弱甚至消失,说明 Si—H 键与炔键发生了硅氢加成反应,1710 cm^{-1} 左右新出现的峰为 C═O 的伸缩振动峰,这是由树脂固化过程中乙炔基的氧化所致。1590 cm^{-1} 左右归属于苯环骨架的伸缩振动峰。1015 cm^{-1} 处新生成的宽峰由硅烷氧化生成的 Si—O—Si 键引起。

2.3　ETSA-MP-MH 树脂的热稳定性分析

4 种固化共聚树脂在氮气和空气中的热稳定性能由热失重分析(TGA)研究,其热失重曲线如 Fig.7 所示,数据列于 Tab.5 中。由结果可知,5 种 ETSA-MP-MH 共聚树脂固化物在氮气与空气气氛中表现出优秀的耐热性能,共聚树脂固化物在氮气和空气中的 5%热失重温度(T_{d5})均高于 500 ℃,氮气中 800 ℃残留率(Y_{r800})均超过 80%,且都随着 ETSA-MP-MH 共聚树脂中硅氢侧基含量的提升而提高。这是因为 Si—H 基团在固化过程中发生了硅氢加成反应,增加了固化树脂的网络交联密度,所以,硅氢基团含量高的共聚树脂固化物拥有更好的热稳定性。空气气氛中,ETSA-MP-MH 共聚树脂的热稳定性与氮气气氛中相差不大,说明合成的 ETSA-MP-MH 共聚硅乙炔树脂具有优秀的耐热氧稳定性。空气环境中,固化共聚树脂的 Y_{r800} 随硅氢侧基占总侧基比例的增加而增大,这是因为共聚树脂中相应的硅原子

含量增加,硅原子氧化后能形成致密的二氧化硅层附着在样品表面[23],硅乙炔共聚树脂中硅含量的提高可以增加树脂在空气中的热稳定性。以上分析结果表明,增加硅乙炔共聚树脂中 Si—H 基团含量可以显著提升固化树脂的热稳定性能及高温抗氧化性能。

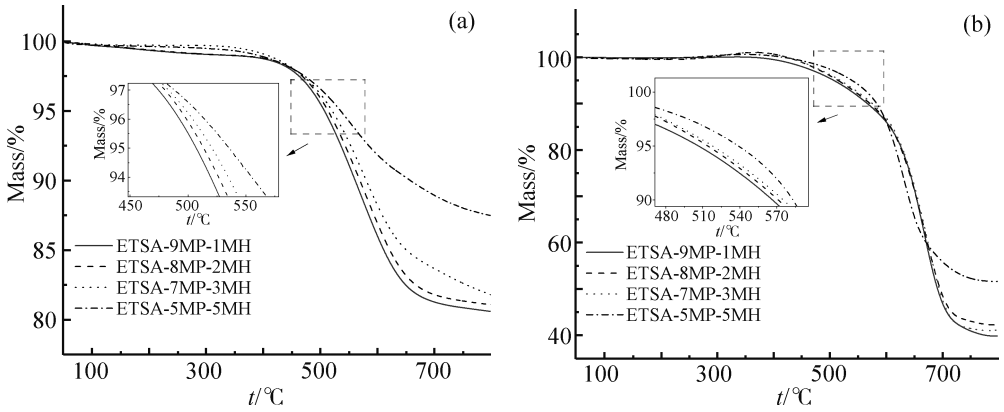


Fig. 7 TGA curves of cured ETSA-MP-MH resins in (a) nitrogen and (b) air

Tab. 5 TGA data of cured ETSA-MP-MH resins in nitrogen and air

Sample	T_{d5} in N_2/℃	Y_{r800} in N_2/%	T_{d5} in air/℃	Y_{r800} in air/%
ETSA-9MP-1MH	507	80.6	506	39.9
ETSA-8MP-2MH	514	81.1	514	42.3
ETSA-7MP-3MH	520	81.8	518	41.2
ETSA-5MP-5MH	536	87.5	539	51.6

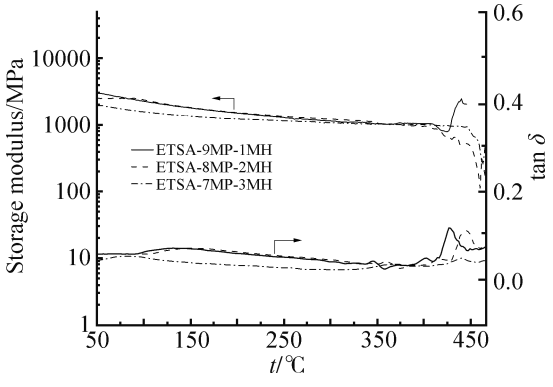


Fig. 8 DMA curves of cured ETSA-MP-MH resins

2.4 ETSA-MP-MH 树脂的动态力学性能分析

ETSA-MP-MH 共聚树脂浇铸体的高温黏弹性用 DMA 进行研究,结果如 Fig.8 所示。由图可知,ETSA-MP-MH 树脂的储能模量在 50~400 ℃范围内随温度升高缓慢下降,超过 400 ℃后,共聚树脂浇铸体的储能模量开始明显下降;ETSA-7MP-3MH 树脂的储能模量在 445 ℃时才开始明显下降。ETSA-9MP-MH 和 ETSA-8MP-2MH 树脂浇铸体的损耗角正切极大值分别出现在 422 ℃和 445 ℃,与其对应的是玻璃化转变温度,ETSA-7MP-3MH 树脂直到 465 ℃未见明显主松弛损耗峰。因为硅氢侧基含量较多的共聚树脂, Si—H 可以发生硅氢加成反应,固化树脂的交联密度更大,所以在更高的温度树脂的链段才会发生运动。

2.5 QF/ETSA-MP-MH 复合材料性能分析

选用 ETSA-5MP-5MH 和 ETSA-7MP-3MH 2 种共聚树脂制备石英纤维增强树脂复合材料。硅乙炔树脂极性低,与石英纤维的浸润效果不够理想,为改善石英纤维界面粘接性能,采用偶联剂 TEOAS 对石英纤维表面进行预处理。QF 增强共聚树脂复合材料的介电性能见 Fig.9。由 Fig.9(a)可见,3 种复合材料的介电常数随着频率增大均呈现略微下降趋势,但基本稳定。QF/ETSA-5MP-5MH 的介电常数约为 4, QF/ETSA-7MP-3MH 与 T-QF/ETSA-7MP-3MH

的介电常数接近,均为 3.5 左右。说明基体树脂中侧基苯基对局部链段运动的位阻影响更大,不易发生取向极化而导致复合材料介电常数降低。树脂交联网络微孔随侧基体积增加而增大[19],微孔的引入也降低了树脂的介电常数。Fig.9(b)中 3 种复合材料的介电损耗在 10^4 ~ 10^6 Hz 范围内基本保持稳定不变,且低于 0.01。

3 种复合材料的动态力学性能分析结果见 Fig.10。从 Fig.10(a)可看出,QF/ETSA-7MP-3MH 与 T-QF/ETSA-7MP-3MH 样条的储能模量相近,略高于 QF/ETSA-5MP-5MH。反映了刚性侧基苯环增加可提高交联网络的弹性。三者的储能模量在室温~230 ℃范围内几乎保持不变,230 ℃后随温度升高略微上升,继而趋于稳定。复合材料基体树脂中存在未固化的内炔,随温度升高,内炔键继续反应,树脂固化交联密度上升,导致储能模量增加。在 50~470 ℃范围内,3 种复合材料的损耗角正切曲线(Fig.10(b))基本保持平稳,未见明显的主松弛损耗峰,说明 ETSA-MP-MH 树脂基体较高的交联密度限制了网络链段运动,3 种复合材料的玻璃化转变温度均高于 470 ℃。

石英纤维增强共聚树脂复合材料的弯曲性能与复合材料的层间剪切强度(ILSS)列于 Tab.6 中。3 种复合材料的弯曲强度及 ILSS 的变化趋势表明,QF/ETSA-7MP-3MH 的力学性能明显优于 QF/ETSA-5MP-5MH。说明共聚树脂中含有较多的苯环大侧基有利于基体树脂力学性能的提高。硅乙炔树脂的主链结构为 Si 和乙炔的结构单元,含有大量内炔,树脂主链 —Si—H 侧基可与乙炔基反应提高交联密度,因而树脂固化过程中放热量大,会产生大的内应力,导致树脂固化物易产生裂纹。引入刚性苯环侧基,可降低硅乙炔树脂固化中的放热量及固化引起的收缩应力,从而提高硅乙炔基复合材料的力学性能。另一方面,ETSA-7MP-3MH 基体树脂侧基所含刚性苯环基团较多,因而其复合材料的弯曲模量较高。硅乙炔共聚树脂的极性弱,与石英纤维的

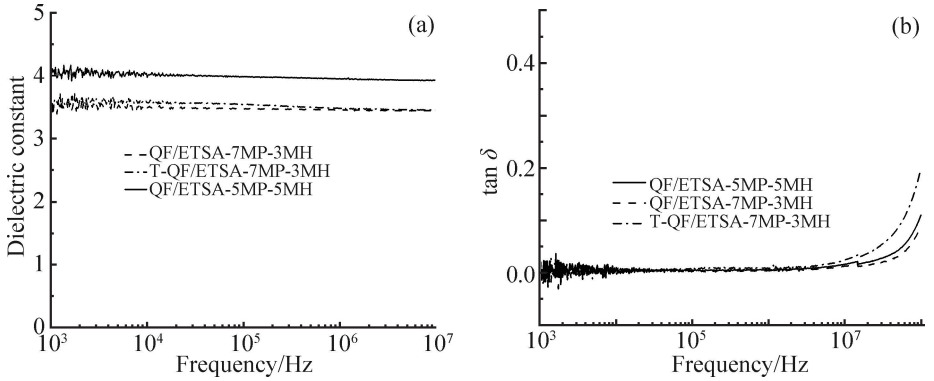


Fig. 9　(a) Dielectric constant and (b) loss angle tangent of QF/ETSA-MP-MH composites

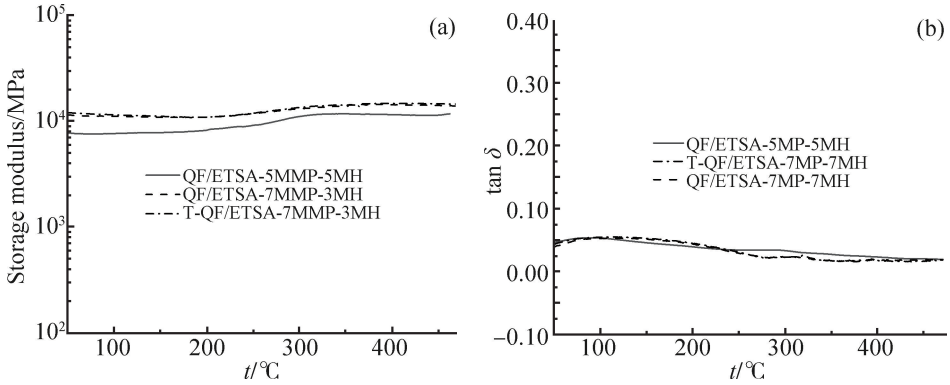


Fig. 10　DMA curves of QF/ETSA-MP-MH composites: (a) storage modulus; (b) tan δ

Tab. 6 Mechanical properties of QF/ETSA-MP-MH composites at room temperature

Sample	Flexural strength/MPa	Flexural modulus/GPa	ILSS/MPa
QF/ETSA-5MP-5MH	81.6±9.2	11.8±2.4	5.0±0.4
QF/ETSA-7MP-3MH	134.8±3.3	14.9±0.6	10.3±0.3
T-QF/ETSA-7MP-3MH	141.0±2.5	15.0±0.3	11.8±0.3

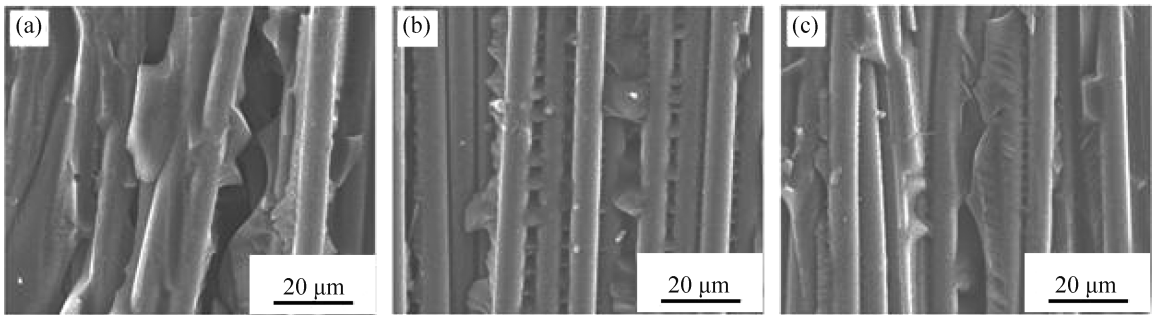


Fig. 11 SEM images of fracture surfaces of QF/ETSA-MP-MH composites: (a) QF/ETSA-5MP-5MH; (b) QF/ETSA-7MP-3MH; (c) T-QF/ETSA-7MP-3MH

界面作用低,石英纤维增强共聚树脂复合材料的 ILSS 低。对石英纤维表面用 TEOAS 处理后,TEOAS 中的乙氧基在弱酸性环境中水解后生成羟基,并与石英纤维表面的硅羟基发生相互作用生成氢键,受热后脱水生成了耐热的 —Si—O—Si— 键,使硅烷偶联剂接枝在 QF 表面。T-QF/ETSA-7MP-3MH 的力学性能得以提升,说明复合材料中基体树脂 ETSA-MP-MH 中的乙炔基和 —Si—H 可与纤维表面 TEOAS 中的乙炔基反应形成界面结合,复合材料的力学性能得以提高。

3 种 QF/ETSA-MP-MH 复合材料的断面形貌如 Fig.11 所示。由复合材料断面 SEM 图可知,未处理的 QF 表面黏附部分树脂,纤维间存在少量间隙,表明未处理的石英纤维与硅乙炔树脂的粘接强度较弱。基体树脂为 ETSA-5MP-5MH 的复合材料中存在较大空隙,这是体积收缩引起的,导致复合材料力学性能低于基体树脂为 ETSA-7MP-3MH 的复合材料。Fig.11(c)是 ETSA-7MP-3MH 共聚树脂与使用偶联剂 TEOAS 处理的石英纤维制备的复合材料断面形貌图,图中纤维基本都被包埋在硅乙炔共聚树脂中,说明用偶联剂处理后的石英纤维与硅乙炔共聚树脂间界面结合紧密,两者粘接性较好,这也印证了 T-QF/ETSA-7MP-3MH 复合材料力学性能高于纤维未处理的复合材料。

3 结论

(1)用格氏法制备了液态硅乙炔共聚树脂(ETSA-MP-MH),可溶于常见极性溶剂,可在 150~290 ℃内固化至 95% 以上,固化起始温度随共聚树脂中苯基侧基的减少而降低。

(2)固化的共聚树脂 ETSA-MP-MH 在氮气和空气中的热稳定性随共聚树脂中苯环侧基的增加而增加,10 ℃/min 升温速率下氮气中 5% 热失重温度和 800 ℃残留率可达 536 ℃和 87.5%,空气中 T_{d5} 和 Y_{r800} 可达 539 ℃和 51.6%。

(3)固化共聚树脂的玻璃化转变温度随树脂中 Si—H 侧基的增加而增加,摩尔分数为 30% 的甲基二氯硅烷合成的共聚树脂(ETSA-7MP-3MH)固化后的 T_g 可达 465 ℃,石英纤维布(QF)增强的共聚树脂复合材料的 T_g 超过 470 ℃。

(4)QF 增强共聚树脂复合材料在 10^3 ~ 10^7 Hz 范围内损耗因子基本保持稳定,且低于 0.01,基体共聚树脂中硅氢侧基减少可有效降低介电常数,QF/ETSA-7MP-3MH 的介电常数低于 3.5。

(5)QF 增强的含苯环侧基较多的共聚树脂基复合材料的弯曲性能和层间剪切强度(ILSS)高于含苯

环侧基较少的共聚树脂基复合材料,且 QF 经偶联剂处理后可显著提升复合材料的弯曲性能和 ILSS,ETSA-7MP-3MH 基复合材料的弯曲强度和弯曲模量分别达到 141 MPa 和 15 GPa,ILSS 提升至 11.8 MPa;

参考文献:

[1] 向天意, 李端, 李俊生, 等. 高温电磁透波材料的研究进展[J]. 材料导报, 2023, 37(18): 22090029.
Xiang T Y, Li D, Li J S, *et al*. Research progress of high temperature resistant electromagnetic wave-transparent materials[J]. Materials Reports, 2023, 37(18): 22090029.

[2] 冯志海, 李俊宁, 田跃龙, 等. 航天先进复合材料研究进展[J]. 复合材料学报, 2022, 39(9): 4187-4195.
Feng Z H, Li J N, Tian Y L, *et al*. Research progress of advanced composite materials for aerospace applications[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(9): 4187-4195.

[3] Wu Y, Xiao Y, Zou C, *et al*. High-temperature resistance and wave-transmitting quartz-fibre/polyimide composite[J]. Plastics, Rubber and Composites, 2022, 51(9): 489-496.

[4] 翁志焕, 宗立率, 刘程, 等. 邻苯二甲腈树脂分子结构及性能调控工作进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(1): 189-199.
Weng Z H, Zong L S, Liu C, *et al*. Progress in molecular structure and property control of phthalonitrile resin[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(1): 189-199.

[5] 唐均坤, 周燕, 袁荞龙, 等. 高耐热有机硅杂化芳炔树脂的研究进展[J]. 固体火箭技术, 2023, 46(4): 629-636.
Tang J K, Zhou Y, Yuan Q L, *et al*. Research progress of high heat-resistant organosilicon hybrid arylacetylene resin[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2023, 46(4): 629-636.

[6] Itoh M, Inoue K, Iwata K, *et al*. New highly heat-resistant polymers containing silicon: poly(silyleneethynylenephenyleneethynylene)s[J]. Macromolecules, 1997, 30: 694-701.

[7] 黄发荣, 齐会民, 袁荞龙. 耐高温芳炔树脂及其复合材料[M]. 北京: 科学出版社, 2020: 540-552.

[8] 袁航, 孟庆杰, 张昊, 等. 新型含硅聚芳炔树脂基透波复合材料的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2021, 38(11): 3629-3639.
Yuan H, Meng Q J, Zhang H, *et al*. Preparation and properties of novel silicon-containing polyarylacetylene resin based wavetransparent composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(11): 3629-3639.

[9] Gong C, Huang X, Lv S, *et al*. Poly(silylene arylacetylene)s containing hexafluoroisopropylidene with attractive mechanical properties and dielectric performance for wave-transparent composites[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2023, 7: 5015-5027.

[10] 杨唐俊, 董斯堃, 袁荞龙, 等. 碳纤维布增强的改性含硅芳炔树脂基复合材料的制备和性能[J]. 材料研究学报, 2018, 32(6): 464-472.
Yang T J, Dong S K, Yuan Q L, *et al*. Preparation and properties of modified silicon-containing arylacetylene resin composite reinforced by carbon fiber cloth[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2018, 32(6): 464-472.

[11] 司书帅, 袁荞龙, 黄发荣. 含炔基酚醛树脂改性 PSA 及碳纤维布/PSA-EPAN 复合材料性能[J]. 复合材料学报, 2018, 35(3): 545-552.
Si S S, Yuan Q L, Huang F R. Properties of PSA modified by alkynyl-containing phenolic resin and carbon fabric/PSA-EPAN composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(3): 545-552.

[12] 王呈成, 崔方旭, 袁荞龙, 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.

[13] Liu X, Lv S, Heng K, *et al*. Thermal and thermoxidative decomposition of a heat-resistant poly(dimethylsilyleneethynylenephenylene ethynylene) resin[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2023, 148: 8889-8901.

[14] Dong S, Hu X, Yuan Q, *et al*. An easy-to-process poly(silylene-acetylene) terminated by reactive ethynylphenyl: synthesis, properties and composites[J]. Reactive and Functional Polymers, 2022, 170: 105099.

[15] Ijadi M S, Pang Y, Barton T J. Efficient, "one-pot" synthesis of silylene-acetylene and disilylene-acetylene preceramic polymers from trichloroethylene[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1990, 28: 955-965.

[16] Kim D S, Suh M C, Shim S C. Synthesis and properties of new Si—H -containing polymers[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1998, 36: 2275-2282.

[17] Ye L, Han W J, Zhang R L, *et al*. Synthesis, characterization, and properties of silylene-acetylene preceramic polymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 110: 4064-4070.

[18] Chen M F, Liu Y H, Lin J H, *et al*. Characterization of a novel silicon-containing hybrid polymer by thermal curing, pyrolysis behavior, and fluorescence analysis[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 36: 47403.

[19] 徐欣玥, 董仕龙, 袁荞龙. 不同侧基耐热聚硅乙炔树脂的制备及其热性能[J]. 高分子学报, 2024, 55(11): 1561-1574.

Xu X Y, Dong S L, Yuan Q L. Preparation and thermostability of heat-resistant poly(silylene acetylene) resins with different side groups[J]. Acta Polymerica Sinica, 2024, 55(11): 1561-1574.

[20] Apeloig Y, Patai S, Rappoport Z. The chemistry of organic silicon compounds[M]. Chichester: Wiley, 1989: 57.

[21] Tanaka K, Nakajima K, Okada M, *et al*. Electronic structures of simplified polymeric organosilicon systems containing π-conjugated moieties[J]. Organometallics, 1991, 10: 2679-2684.

[22] Iwahara T, Hayase S, West R. Synthesis and properties of ethynylene-disilanylene copolymers[J]. Macromolecules, 1990, 23: 1298-1301.

[23] Dong S, Hu X, Yuan Q, *et al*. C/C-SiC composites derived from single-source poly (silylene-acetylene) precursors[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2022, 19: 3202-3212.

Preparation and Properties of Silylene-Acetylene Copolymer Resins and Their Composites Reinforced with Quartz Fiber Cloth

Juying Li[1], Xinyue Xu[2], Qiaolong Yuan[2]

(*1. Shandong Institute of Nonmetallic Materials, Jinan 250031, China;*

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

ABSTRACT: The increasing flight speed of high-speed aircraft imposes stringent demands on the performance enhancement of radomes (antenna windows). To address these requirements, the composites with excellent heat resistance and wave-transparent properties have been developed. The silylene-acetylene copolymer resins (ETSA-MP-MH) were synthesized via Grignard process and subsequently employed to fabricate quartz fabric (QF)-reinforced composites (QF/ETSA-MP-MH) through hot-press molding in this study. The structure and properties of both copolymers and composites were systematically investigated. The results show that the two silanes, methyldichlorosilane and methylphenyldichlorosilane can copolymerize with Grignard reagent of acetylene to form the copolymer resins, which exhibit solubility in common polar solvents. The initial curing temperature of the copolymer resin decreases with increasing content of Si—H groups in the backbone. The thermal stability of the cured copolymer resin in N_2 and air increases with the increase of phenyl side groups in the copolymer backbones. The temperature of 5% mass loss (T_{d5}) and residual yield at 800 ℃ (Y_{r800}) of the cured resin in N_2 and air can reach 536 ℃ and 87.5%, 539 ℃ and 51.6%, respectively. The glass transition temperature (T_g) of QF/ETSA-MP-MH composite are higher than 470 ℃. The loss factor of the composite exhibits below 0.01. The dielectric constant of the composite decreases with the increase content of phenyl side groups in the copolymer backbones, and is as low as 3.5 in the frequency range of $10^4 \sim 10^7$ Hz. The mechanical properties of the composites can be improved by increase of phenyl side groups in the backbones and QF pretreatment with coupling agent. The flexural strength and flexural modulus, and interlamellar shear strength of the composite can reach 141 MPa, 15 GPa and 11.8 MPa, respectively. These findings highlight the silylene-acetylene copolymers as promising resin matrices for highly heat-resistant and wave-transparent composite, which can be applied in the fields of aerospace and electronic information systems requiring extreme heat resistance and electromagnetic transparency.

Keywords: silylene-acetylene copolymer resin; thermal stability; quartz fiber; dielectric property; mechanical property