

功能高分子学报

JOURNAL OF FUNCTIONAL POLYMERS

聚硅炔酰亚胺树脂及其复合材料的制备与性能

宋爽 张宋奇 蔡春华 林嘉平 杜磊

Preparation and Performance of Poly(silicon-alkyne imide) Resins and Their Composites

SONG Shuang, ZHANG Songqi, CAI Chunhua, LIN Jiaping, DU Lei

在线阅读 View online: <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20210918001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

三(3-乙炔基苯胺)-苯基硅烷改性含硅芳炔树脂的性能

Properties of Silicon-Containing Arylacetylene Resin Modified by Tri(3-acetylenephénylamino)phenylsilane

功能高分子学报. 2017, 30(2): 240-248 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.2017.02.014>

耐高温端乙炔基聚醚酰亚胺改性含硅芳炔树脂

Silicon-Containing Arylacetylene Resin Modified by High Temperature Acetylene-Terminated Polyetherimide

功能高分子学报. 2017, 30(3): 296-305 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.2017.03.007>

氮化铝改性含硅芳炔树脂的导热性能

Thermal Conducting Properties of the Silicon-Containing Arylacetylene Resin Modified by AlN Particles

功能高分子学报. 2019, 32(3): 389-397 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20180504002>

含氟苯并噁-含硅芳炔改性树脂的制备与性能

Preparation and Properties of Fluorinated Benzoxazine Modified Si-Containing Arylacetylene Resin

功能高分子学报. 2021, 34(3): 284-292 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20201116001>

全内炔型含硅聚三唑树脂的制备与性能

Preparation and Properties of Total Internal Acetylene Silicon-Containing Polytriazole Resin

功能高分子学报. 2019, 32(3): 360-366, 388 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.20180403003>

含噁环硅烷偶联剂对石英纤维/含硅芳炔复合材料性能的影响

Effects of Benzoxazine-Containing Silane Coupling Agent on Properties of QF/PSA Composites

功能高分子学报. 2017, 30(3): 347-353 <http://doi.org/10.14133/j.cnki.1008-9357.2017.03.014>



扫码关注公众号，获取更多信息！

文章编号: 1008-9357(2021)06-0497-09

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20210918001

聚硅炔酰亚胺树脂及其复合材料的制备与性能

宋 爽, 张宋奇, 蔡春华, 林嘉平, 杜 磊

(华东理工大学材料科学与工程学院, 上海市先进聚合物材料重点实验室, 上海 200237)

摘 要: 首先通过材料基因组方法(MGA)设计筛选得到了一种具有高耐热性的乙炔基封端聚酰亚胺(ATPI), 然后以 2,3,3',4'-二苯醚四甲酸二酐、3,4'-二氨基二苯醚、3-氨基苯乙炔 3 种单体为原料合成了 ATPI。利用傅里叶变换红外光谱、核磁共振氢谱对 ATPI 的化学结构进行了表征。通过 ATPI 与甲基乙烯基含硅芳炔(PSA)树脂共聚, 得到聚硅炔酰亚胺(PSI)树脂。利用差示扫描量热仪分析了 PSI 树脂的热固化行为, 确定了其固化工艺。采用热重分析表征了 PSI 固化物的耐热性, 结果显示其质量损失 5% 的热分解温度(T_{d5})及 800 °C 残碳率(Y_{r800})分别为 573 °C 和 85.9%。万能拉力机测试得到 PSI 浇注体的弯曲强度达到 49.8 MPa, 比 PSA 树脂提升了 1.5 倍。通过模压及热压罐成型工艺分别制备了石英纤维及 T800 碳纤维增强的 PSI 复合材料。T800 碳纤维增强的复合材料弯曲强度和层间剪切强度(ILSS)分别为 1 553 MPa 和 84.1 MPa, 在 350 °C 处理 100 h 后, ILSS 基本保持不变, 复合材料具有良好的耐热性及力学稳定性。石英纤维增强的复合材料弯曲强度和 ILSS 分别为 539 MPa 和 37.5 MPa。用网络分析仪对石英纤维增强的复合材料的介电性能进行了表征, 500 °C 处理后材料的介电常数与常温下的数值相近, 复合材料的高温介电稳定性较好。

关键词: 材料基因组; 含硅芳炔树脂; 聚酰亚胺; 复合材料; 力学性能

中图分类号: O63

文献标志码: A

Preparation and Performance of Poly(silicon-alkyne imide) Resins and Their Composites

SONG Shuang, ZHANG Songqi, CAI Chunhua, LIN Jiaping, DU Lei

(Shanghai Key Laboratory of Advanced Polymeric Materials, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Silicon-containing arylacetylene resin has excellent heat resistance and low-temperature curing properties. Its main defects are the brittleness of the cured resin and poor interface adhesion with the reinforcement. Polyimide (PI) resin has good thermal and mechanical properties, and excellent interfacial adhesion with reinforcement. The idea of copolymerizing PI and silicon-containing arylacetylene resin is proposed aiming to develop a high-temperature resistant composite matrix resin with excellent heat resistance and low temperature curing properties, and good adhesive property with the reinforcement.

收稿日期: 2021-09-18

基金项目: 国家自然科学基金 (51833003)

作者简介: 宋 爽(1994—), 女, 博士生, 主要研究方向为高性能树脂。E-mail: y20160038@mail.ecust.edu.cn

通信联系人: 蔡春华, E-mail: caichunhua@ecust.edu.cn; 林嘉平, E-mail: jlin@ecust.edu.cn

引用格式: 宋 爽, 张宋奇, 蔡春华, 等. 聚硅炔酰亚胺树脂及其复合材料的制备与性能 [J]. 功能高分子学报, 2021, 34(6): 497-505.

Citation: SONG Shuang, ZHANG Songqi, CAI Chunhua, *et al.* Preparation and Performance of Poly(silicon-alkyne imide) Resins and Their Composites [J]. Journal of Functional Polymers, 2021, 34(6): 497-505.

First, a highly heat-resistant acetylene-terminated polyimide (ATPI) was designed and screened by a material genome approach (MGA). And then ATPI was synthesized by 3,4'-oxydiphthalic anhydride, 3,4'-oxydianiline and 3-ethynylaniline. The chemical structure was investigated by means of Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR) and hydrogen nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$). By copolymerizing ATPI and poly(vinylsilylene ethynylene phenylene ethynylene) (PSA) resin, poly(silicon-alkyne imide) (PSI) resin was prepared. The thermal curing behavior of PSI resin was investigated by differential scanning calorimetry (DSC), and the curing process was designed based on the result of DSC. The thermal stability of the cured PSI resin was analyzed by thermogravimetric analysis (TGA). The results showed that the decomposition temperature of 5% mass loss (T_{d5}) and carbon yield ratio at 800 °C (Y_{r800}) of the cured PSI resin were 573 °C and 85.9% respectively in nitrogen. The mechanical property of the cured PSI resin was characterized by universal testing instruments. The flexural strength of the cured PSI resin was up to 49.8 MPa, which was 1.5 times higher than that of PSA resin. Next, quartz and T800 carbon fiber reinforced PSI composites were prepared by compression molding or heat pressure tank molding process. The flexural strength and interlaminar shear strength (ILSS) of reinforced composites were measured by universal testing instruments. The flexural strength and ILSS of T800 carbon fiber reinforced composite reached 1 553 MPa and 84.1 MPa, respectively. After 350 °C treated for 100 h, ILSS could remain basically unchanged. The T800 carbon fiber composite material had good heat resistance and mechanical stability. The flexural strength and ILSS of quartz fiber reinforced composite were 539 MPa and 37.6 MPa, respectively. The dielectric property of quartz fiber reinforced composite was also studied. After 500 °C treated for 5 min, the dielectric constant of the material was basically unchanged compared with that at room temperature. The dielectric property of the quartz fiber composite material was stable at high temperature.

Key words: material genome approach; silicon-containing arylacetylene resin; polyimide; composite; mechanical property

随着航空航天技术的发展,轻质高强树脂基复合材料正在取代金属材料,在保证复合材料力学性能的同时对其耐热性提出了更高要求^[1-2]。常用的树脂基体中,环氧树脂主要在 100 °C 下使用,酚醛树脂和双马来酰亚胺树脂等可在 200~300 °C 使用,炔基树脂耐热性能好,其使用温度达到 500 °C 以上^[1,3]。树脂基复合材料的力学性能在很大程度上取决于基体树脂与增强体之间的界面黏结状态,提高界面黏结性能常用的方法包括偶联剂改性复合材料界面、与具有高界面黏结强度的树脂共混/共聚等^[4-8]。相比于添加偶联剂仅对界面进行改性,与综合性能优异的树脂进行共聚不仅能够改善界面黏结性能,还能提高树脂基体的综合性能,从而有效提高复合材料的力学性能。

含硅芳炔树脂是一种新型有机-无机杂化的热固性树脂,具有优异的耐热和高温陶瓷化性能;其固化温度低,固化前熔体黏度小,溶于常用有机溶剂,适用于多种成型工艺^[9-13]。然而,含硅芳炔树脂的化学结构极性小、表面能低,导致其与增强体界面黏结性差^[14-15],并且树脂固化物脆性大^[16-18],以上原因导致含硅芳炔树脂复合材料力学性能较差,限制了其实际应用。热固性聚酰亚胺(PI)树脂是一种具有活性端基的聚酰亚胺,其端基包括降冰片烯、乙炔基、苯乙炔等,具有优异的热稳定性和力学性能,与玻纤、碳纤等常用增强体界面黏结性能优异^[19-22]。因此,本文提出了利用 PI 共聚改性含硅芳炔树脂的思路,期望改性树脂具有优异的耐热性、低温固化性能以及与增强体良好的黏结性能,发展一种具有优异性能的新型耐高温复合材料基体树脂。

使用传统专家经验的实验试错法设计 PI 树脂结构难以保证找到性能优异的 PI 树脂,又会消耗大量人力、物力和时间,无法适应高性能树脂快速精确设计的需求。因此,利用计算机技术、理论计算和实验相结合,在实验合成前先行预测材料性能的材料基因组方法(MGA)因其节约研发时间和成本而备受关注^[23-27]。类似于生物基因组的定义,MGA 首先要提取材料中决定材料性能的基本单元并将这种基本单元定义为材料的“基因”,那么材料的性能就是由材料的“基因”决定的材料的“性状”,这也是材料基因组名称的由来。MGA 通过明确物质组分-结构-宏观性质的相互作用关系,提升了研发新材料的速率^[13, 28-29]。

本文首先用 MGA 设计筛选得到一种高耐热性的乙炔基封端聚酰亚胺(ATPI),并以 2,3,3',4'-二苯醚四甲酸二酐(ODPA)、3,4'-二氨基二苯醚(ODA)和 3-氨基苯乙炔(APA)3 种单体为原料合成了 ATPI。通过红外光谱、核磁共振氢谱对 ATPI 的结构进行了表征,然后将 ATPI 与甲基乙炔基含硅芳炔(PSA)树脂共聚得到聚硅炔酰亚胺(PSI)树脂,通过差示扫描量热、热重分析等手段表征了树脂的热固化行为及耐热性。然后,利用模

压成型及热压罐成型工艺制备了石英纤维和碳纤维增强的 PSI 树脂复合材料。使用万能试验机对 PSI 树脂及其复合材料的力学性能进行了测试,并用网络分析仪对石英纤维增强的复合材料的介电性能进行了表征。结果表明 PSI 树脂及其复合材料具有优异的耐热和力学性能,复合材料还具备较好的高温介电稳定性。将 MGA 运用到耐高温树脂的设计和筛选中,相较于传统试错法,节省了时间和资源,为新型耐高温树脂的设计和研发提供了新的途径。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

ODPA、ODA、APA: 色谱纯,梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;乙酸酐、三乙胺、*N,N'*-二甲基甲酰胺(DMF)、乙醇: 分析纯,上海泰坦科技股份有限公司;PSA 树脂: 自制;石英纤维布(B-QF): B 型,平纹,厚度 0.14 mm, 菲利华石英玻璃纤维股份有限公司;石英纤维布(QW120, 平纹)、碳纤维布(U8190, T800 单向帘子布): 航空工业复合材料技术中心提供;脱模剂(LPT-02): 上海理亿科技发展有限公司。

1.2 实验步骤

1.2.1 PSI 树脂的合成 PSI 树脂的合成路线如图 1 所示。首先通过 ODPA 与 ODA 反应以及 APA 封端合成聚酰亚胺酸,酰亚胺化后得到 ATPI,然后通过 ATPI 与 PSA 共聚合成 PSI 树脂。

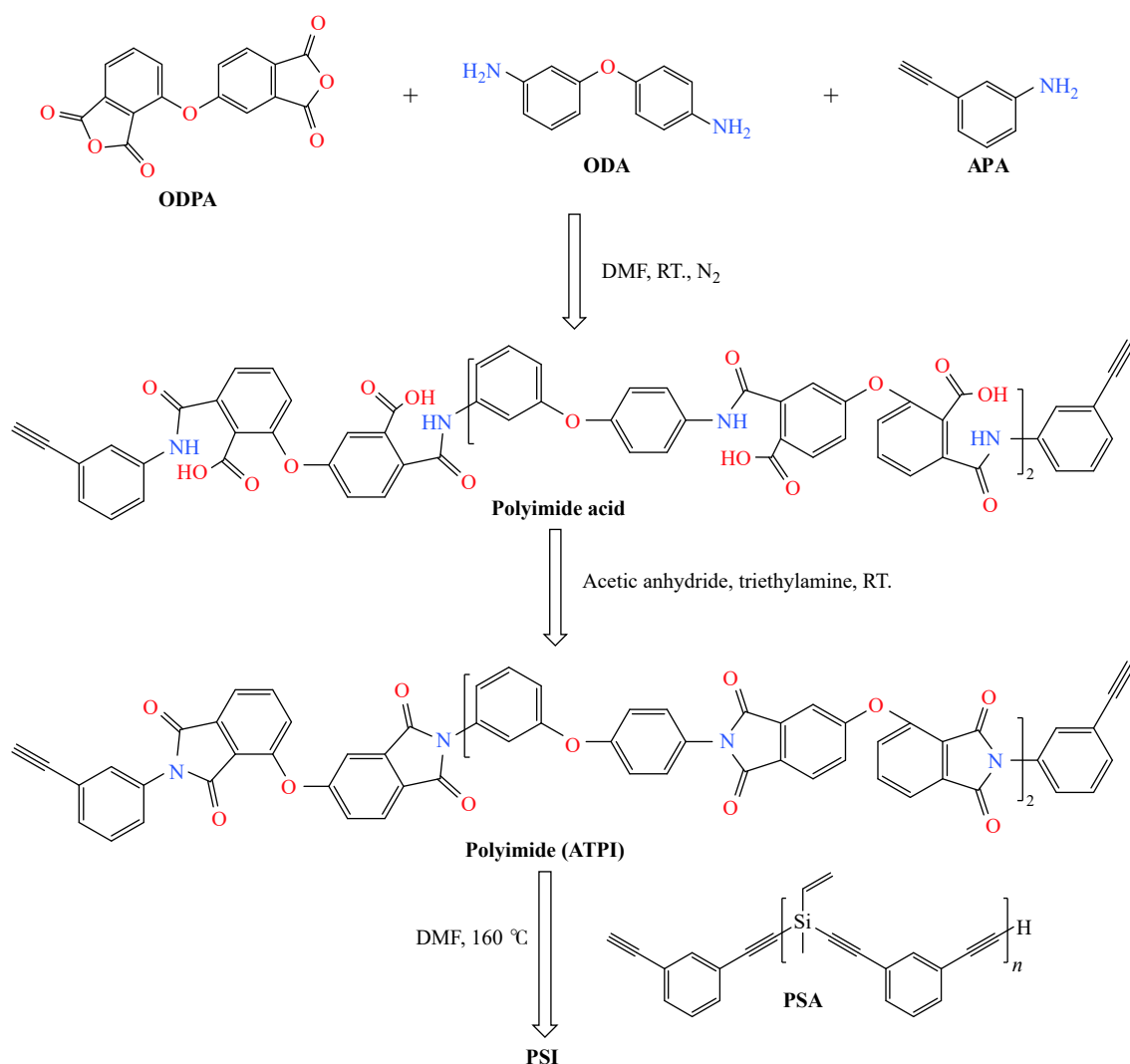


图 1 PSI 树脂的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of PSI resin

合成 ATPI 步骤如下: 氮气保护状态下向三口反应瓶中加入 25.00 g (0.080 6 mol) ODPa 和 180 mL DMF, 磁力搅拌使 ODPa 充分溶解后加入 10.76 g (0.053 7 mol) ODA (预先溶解在 60 mL 的 DMF 中), 磁力搅拌下常温反应 2 h。然后, 将 6.30 g (0.053 7 mol) APA (预先溶解在 20 mL 的 DMF 中) 用注射器加入反应瓶中, 常温搅拌反应 4 h, 得到聚酰胺酸溶液。向上述溶液中注射加入 16.46 g (0.161 mol) 乙酸酐和 16.31 g (0.161 mol) 三乙胺, 继续反应 12 h。反应结束后, 将反应液倒入 1 L 去离子水中沉淀得到粗产物, 抽滤并用去离子水洗涤 2 次, 再用乙醇洗涤 1 次。将收集的固体产物置于真空烘箱中, 于 55 °C 下干燥 12 h, 得到粉末状产物 ATPI 36.26 g, 产率 92.6%。

合成 PSI 步骤如下: 在 250 mL 单口茄形瓶中称取 12 g ATPI, 加入 40 mL 的 DMF 并超声震荡使 ATPI 充分溶解, 然后加入 28 g PSA, 磁力搅拌使其完全溶解后, 置于 160 °C 油浴下反应 7 h。反应结束后, 55 °C 下开始旋蒸逐渐升温至 95 °C 除去溶剂, 得到 PSI 树脂 (文中 PSI 均按 $m(\text{ATPI}):m(\text{PSA})=3:7$, 即 PSA 质量分数 $w(\text{PSA})=70\%$ 的比例制备)。使用同样方法, 调整投料比制备了 $w(\text{PSA})$ 为 80%、90% 的 PSI 树脂, 分别标记为 PSI-80、PSI-90。PSI 具有良好的溶解性, 在有机溶剂 DMF、 N,N' -二甲基乙酰胺 (DMAC) 和二甲基亚砷 (DMSO) 中均易于溶解; 并且 PSI 树脂黏度较低, 在 110 °C 黏度低于 5 Pa·s (安东帕 MCR302 型旋转流变仪测试)。

1.2.2 PSI 固化物的制备 取适量 PSI 树脂于包覆铝箔纸的瓷舟中, 放入高温烘箱进行固化。固化工艺为 150 °C 保温 4 h, 210 °C 保温 2 h, 240 °C 保温 2 h, 260 °C 保温 2 h。固化结束将树脂固化物研磨后进行测试。另将 PSI 树脂放入烘箱中熔融, 然后浇注在已经附有一层脱模剂的弯曲样品模具中, 将装有树脂的模具放入 120 °C 真空烘箱中真空脱泡 1.5 h, 然后转移至高温烘箱中同前述固化工艺进行固化。固化结束将样品脱模并打磨后进行测试。

1.2.3 复合材料的制备 模压法制备 B-QF/PSI 复合材料板。将 B-QF 裁剪成 1 000 mm × 500 mm 的长方形并称重, 称取 PSI 树脂 (PSI 树脂与纤维布的质量比为 45:55), 配制 PSI 的 DMF 溶液 (质量浓度为 1 g/mL)。将石英纤维布平铺在离型纸上, 用尼龙刷将 PSI 溶液均匀涂刷于纤维布上制备预浸料; 待大部分溶剂自然挥发后, 将预浸料裁剪成 18 mm × 18 mm 小块, 并放入 80 °C 真空烘箱干燥 1 h 除去残余 DMF。最后, 按照要求厚度铺叠一定层数, 以模压成型工艺制备 B-QF/PSI 复合材料板。压制参数为: 160 °C 保温 4 h, 210 °C 保温 2 h, 240 °C 保温 2 h, 260 °C 保温 2 h, 压力均保持 18 MPa。自然冷却至室温后卸压取出板材待用。

热压罐成型法制备 QW120/PSI 复合材料板。将 QW120 石英纤维布裁剪成 1 000 mm × 900 mm 的长方形, 同前述方法制备预浸料, 并裁剪成 300 mm × 250 mm 小块, 按照需求厚度铺叠, 真空袋干燥除去残余溶剂, 最后热压罐成型固化得到 QW120/PSI 复合材料板。压制参数为 160 °C 保温 4 h, 210 °C 保温 2 h, 240 °C 保温 2 h, 260 °C 保温 2 h, 压力均保持 0.5 MPa。U8190 碳纤维布增强 PSI 复合材料板 (U8190/PSI) 用同样方法制备。

1.3 测试与表征

傅里叶变换红外光谱 (FT-IR): 采用美国热电公司 Nicolet 6 700 型傅里叶变换红外光谱仪, 波数范围为 4 000~400 cm^{-1} , 分辨率为 0.09 cm^{-1} ; 扫描次数为 32 次, 采用 KBr 压片制样。

核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$): 采用瑞士布鲁克公司 AVANCE III 400 型 400 MHz 超导傅里叶变换核磁共振波谱仪, 以氘代二甲基亚砷 ($\text{DMSO}-d_6$) 为溶剂, 以四甲基硅烷为内标。

差示扫描量热分析 (DSC): 采用美国 TA 仪器公司 DSC250 型差示扫描量热仪, 升温速率为 10 °C/min, 温度范围为 30~350 °C。

热重分析 (TGA): 采用德国耐驰仪器制造有限公司 NETZSCH TG 209F1 Libra 型热重分析仪, 氮气或空气气氛下进行测试, 升温速率为 10 °C/min, 温度范围为 30~850 °C。

力学性能分析: 采用中国新三思材料测试公司 CMT 4204 型电子万能试验机对复合材料弯曲强度和层间剪切强度 (ILSS) 进行测试, PSI 浇注体及 B-QF/PSI 复合材料弯曲强度测试标准分别为 GB/T 2567—2008 和 GB/T 1449—2005, B-QF/PSI 复合材料 ILSS 测试标准为 JC/T 733—2010, 加载速率为 2 mm/min, QW120/PSI 及 U8190/PSI 复合材料弯曲强度测试标准为 ASTM D7264/7264M-15, ILSS 测试标准为 ASTM D2344/2344M-13, 加载速率为 1 mm/min。

介电性能分析: 采用美国安捷伦公司 Agilent-E8363C 型网络分析仪对 QW120/PSI 复合材料的介电性能进行测试, 频率范围为 8~18 GHz。

2 结果与讨论

2.1 MGA 设计筛选乙炔基封端聚酰亚胺

采用材料基因组的思想,根据 PI 化学结构和合成路线的特点,将其核心原料二酐、二胺类比为 PI 的 2 类“基因”,2 类“基因”的变化对应于不同化学结构的 PI 树脂。明确了 PI 结构设计的“基因”后,本文确立了高耐热性能和高韧性作为材料基因组方法设计 PI 的目标。在设计筛选过程中,以其质量损失 50% 的热分解温度 (T_{d50}) 作为高耐热性能的衡量指标。由于理论计算的限制,常见的韧性指标如断裂伸长率难以快速批量获得。因此,根据相关文献^[30],以本体模量 (K) 与剪切模量 (G) 的比 (K/G) 作为韧性的衡量指标, K/G 越大,韧性越高。

通过以下 4 步建立了关于筛选兼具耐热性和韧性的乙炔基封端 PI 分子主链的材料基因组方法: (1) 在 ChemSpider 和 PubChem 数据库中通过相似性搜索获得 27 种二酐“基因”和 10 种二胺“基因”; (2) 通过 2 类“基因”组合, 获得 270 种化学结构的 PI; (3) 通过分子连接指数法快捷批量地预测所有“基因”组合的目标性能; (4) 将预测得到的 2 项性能数据归一化, 以耐热性能占比 0.4, 韧性占比 0.6 的权重进行综合评分计算, 通过综合评分筛选出最佳 PI 主链结构, 其流程图如图 2(a) 所示。考虑到与 PSA 能够更好地反应以及耐热性能, 封端剂

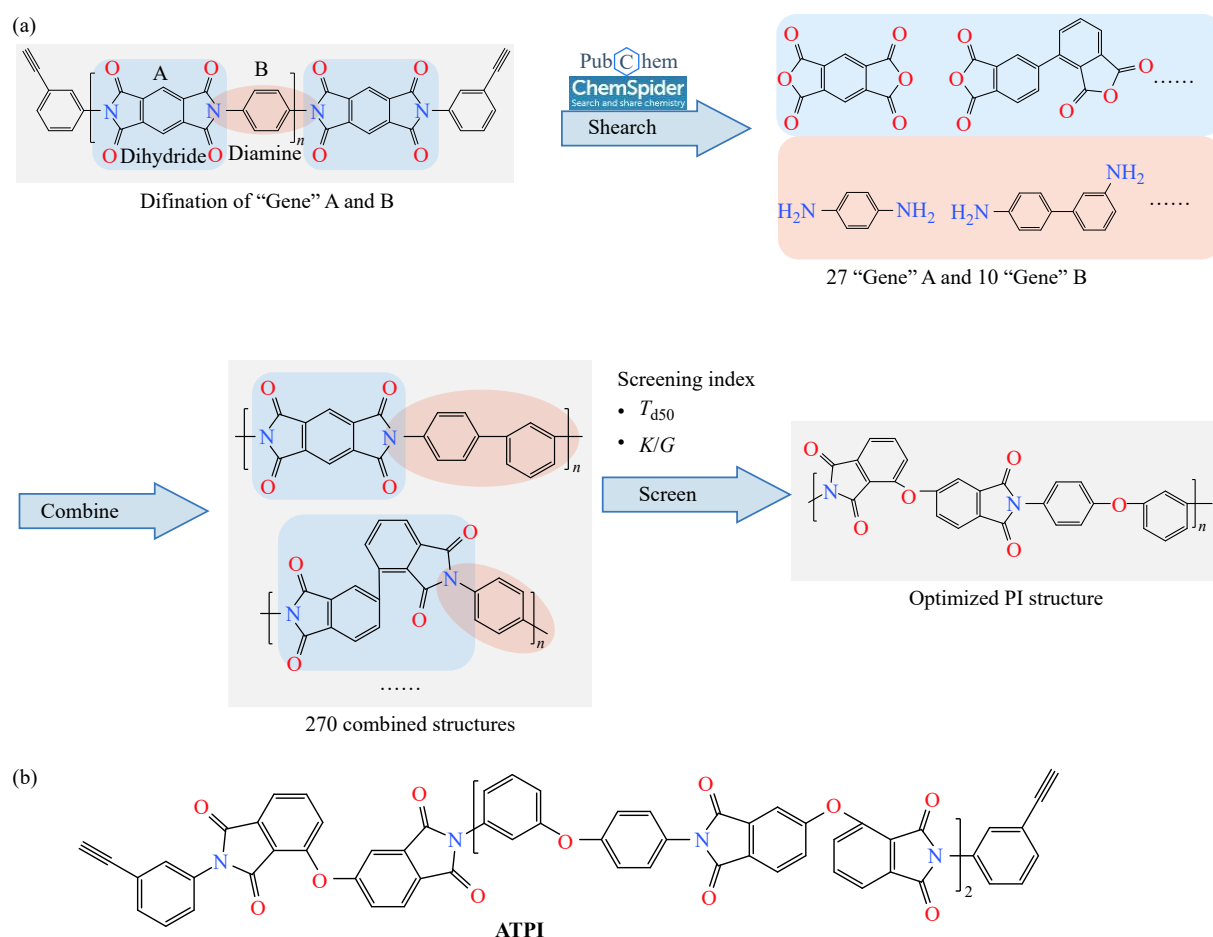


图 2 (a) 高韧性耐高温聚酰亚胺主链结构筛选流程图; (b) 筛选设计出的 ATPI 分子结构

Fig. 2 (a) Flow chart of main chain structure screening of highly toughness and heat temperature resistant polyimide; (b) Structure of the screened ATPI

选用具有乙炔基的 3-氨基苯乙炔, 最终确定如 2(b) 的优选结构 ATPI, 其二酐和二胺“基因”分别为 ODPA 和 ODA。

2.2 ATPI 的结构表征

图 3(a) 示出了 ATPI 的红外光谱图。其中 3284 cm^{-1} 处有明显的末端乙炔基 C—H 的伸缩振动峰, 1780 、 1722 cm^{-1} 和 740 cm^{-1} 处分别是分子链中 C=O 的非对称伸缩振动峰、对称伸缩振动峰和弯曲振动峰,

1 378 cm^{-1} 处是 C—N 的伸缩振动峰, 1 605 cm^{-1} 处的峰归属于苯环骨架的振动峰。图 3(b) 示出了 ATPI 的核磁共振氢谱图。化学位移 4.30 处为 PI 分子末端炔基 $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 的氢质子峰, 7.0~8.3 处为聚酰亚胺中各苯环 Ph-H 的氢质子峰。 $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 质子峰与 Ph-H 氢质子峰的峰面积积分比为 1.00:21.21, 与理论值 (1.00:21.00) 基

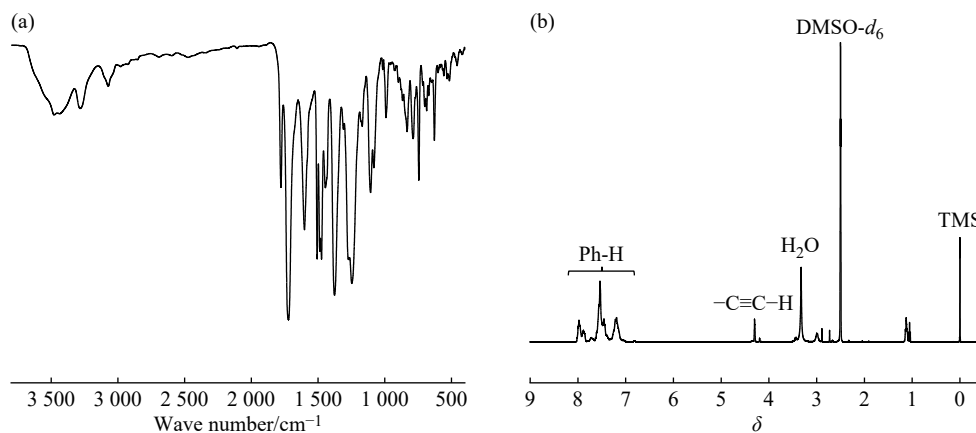


图3 ATPI 的(a) FT-IR 谱图和 (b) ^1H -NMR 谱图

Fig. 3 (a) FT-IR spectrum and (b) ^1H -NMR spectrum of ATPI

本相符。红外及核磁结果表明成功合成了设计目标聚酰亚胺结构。

2.3 PSI 树脂的热固化行为及树脂固化物性能

2.3.1 树脂热固化行为 图 4(a) 示出了 ATPI、PSI 及 PSA 树脂的 DSC 曲线。从图中可以看到, ATPI 树脂的固化温度高于 PSA 树脂, 表明 ATPI 树脂比 PSA 树脂活性低; 而 PSA 树脂的固化放热峰面积比 ATPI 树脂的大, 这是因为同等质量的树脂, PSA 中端炔基的含量较多。共聚树脂 PSI 固化温度介于 ATPI 树脂与 PSA 树脂之间, 且只有一个固化峰, 说明 PSA 和 PI 两种树脂发生了共聚反应。具体的 DSC 结果列于表 1。PSI 的固化峰值温度为 238 $^{\circ}\text{C}$, 略高于 PSA 树脂的固化峰值温度; PSI 树脂的固化放热焓为 452 J/g, 比 PSA 树脂有较为明显的降低。PSI 具有较好的溶剂溶解性和较低的黏度, 加工性能较好。根据 PSI 树脂的固化特性, 将树脂固化程序设定为: 150 $^{\circ}\text{C}$, 4 h; 210 $^{\circ}\text{C}$, 2 h; 240 $^{\circ}\text{C}$, 2 h; 260 $^{\circ}\text{C}$, 2 h。

2.3.2 树脂固化物性能 图 4(b) 是树脂的固化物在 N_2 氛围中的 TG 曲线。由图可以看出, 3 种树脂均表现出较好的耐热性, 具体结果列于表 1。PSA 树脂质量损失 5% 的热分解温度 (T_{d5}) 为 646 $^{\circ}\text{C}$, 800 $^{\circ}\text{C}$ 残碳率 (Y_{r800}) 为 92.0%, 耐热性能优异; ATPI 树脂的 T_{d5} 为 522 $^{\circ}\text{C}$, Y_{r800} 为 59.2%, 也表现出了较好的耐热性能。PSI 树脂的 T_{d5} 和 Y_{r800} 分别为 573 $^{\circ}\text{C}$ 和 85.9%, 耐热性能处于 PSA 树脂和 ATPI 树脂两者之间。如图 4(b) 插图所示, PSI 树脂的耐热性随着 PSA 含量的增加而提高。

除了较高的耐热性以外, PSI 树脂固化物也表现出较好的力学性能。PSI 树脂固化物的弯曲强度为 49.8

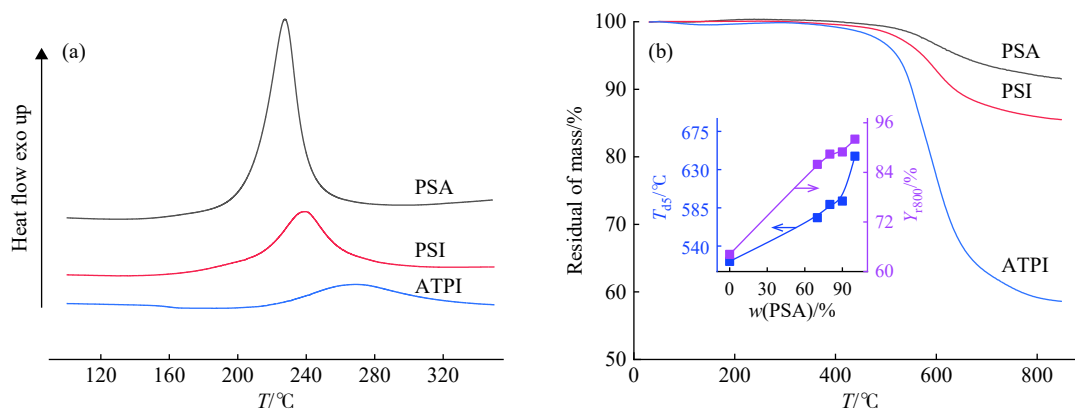


图4 (a)树脂的 DSC 曲线; (b)树脂固化物的 TG 曲线(插图为 T_{d5} , Y_{r800} 与 $w(\text{PSA})$ 的关系)

Fig. 4 (a) DSC curves of resins, (b) TG curves of cured resins (inset is the relationship of T_{d5} , Y_{r800} and $w(\text{PSA})$)

表 1 树脂的 DSC 结果及树脂固化物的 TGA 结果

Table 1 DSC results of resins and TGA results of the cured resins						
Sample	$T_i / ^\circ\text{C}$	$T_p / ^\circ\text{C}$	$T_f / ^\circ\text{C}$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_{d5} / ^\circ\text{C}$	$Y_{r800} / \%$
PSA	207.5	227.7	241.6	610.1	646	92.0
PSI	213.7	238.9	266.4	452.8	573	85.9
ATPI	221.0	268.7	328.0	193.9	522	59.2

T_i : Initial temperature of curing reaction; T_p : Peak temperature of curing reaction; T_f : Terminal temperature of curing reaction

MPa, 比 PSA 树脂固化物的弯曲强度提高了 1.5 倍, 这是由于聚酰亚胺链段柔性基团的引入, 有效提升了材料自身发生形变的能力, 使材料的韧性得到提升。

2.4 复合材料的性能分析

2.4.1 复合材料的力学性能 表 2 列出了复合材料的各项力学性能。表 2 数据显示, 3 种复合材料的力学性能较好。一方面是因为 PSI 分子中柔性链段引入, 树脂基体的强度提升, 另一方面, 聚酰亚胺链段中大量的极性基团使树脂与纤维的浸润性能更佳。U8190/PSI 复合材料在 350 °C 下空气中处理 100 h 后, 材料的 ILSS

表 2 纤维增强复合材料的力学性能

Table 2 Mechanical properties of the fiber reinforced composites			
Sample	Flexural strength / MPa	Flexural modulus / GPa	ILSS / MPa
B-QF/PSI	407 ± 12	28.8 ± 0.5	37.5 ± 0.7
QW120/PSI	539 ± 20	24.6 ± 0.5	—
U8190/PSI	1 553 ± 87	157 ± 7	84.1 ± 5.2

为 82.0 MPa, 保留率为 97.5%, 失重仅 1.1%, 耐热性较好。

2.4.2 QW120/PSI 复合材料的介电性能 图 5 示出了 QW120/PSI 复合材料在 8~18 GHz 频率条件下的介电常数 (图 5(a)) 和介电损耗因子 ($\tan \delta$) (图 5(b)) 的变化曲线。未经高温处理的材料介电常数为 3.7, $\tan \delta$ 为 0.016~0.021。复合材料在 500 °C 空气氛围下处理 5 min 后性能略有提升, 介电常数为 3.6, $\tan \delta$ =0.011, 这是由于材料内部的微量水分挥发所致。600 °C 空气氛围下处理 5 min 后复合材料介电常数及 $\tan \delta$ 均明显上升。经 TG 表征, 空气气氛中 PSI 树脂固化物在 600 °C 的残留率为 81.5%, 初步分析 QW120/PSI 复合材料 600 °C 介电性能较大的变化是由材料热氧化分解导致, 具体影响原因还需后续工作进一步深入探究。结果表明 QW120/PSI 复合材料在较宽的频段内能够保持平稳的介电常数, 表现出较好的频率稳定性, 并且可以耐受

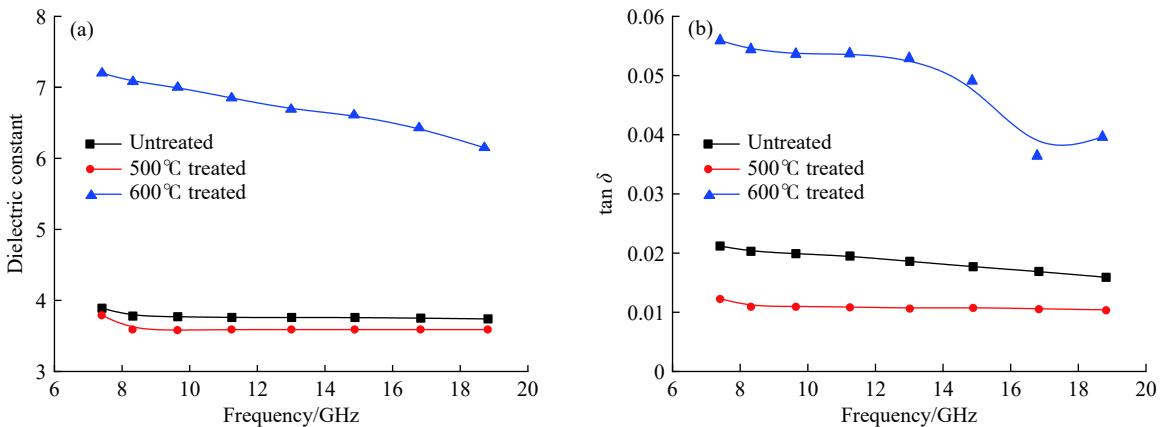


图 5 QW120/PSI 复合材料的 (a) 介电常数和 (b) $\tan \delta$ 与频率的关系

Fig. 5 Frequency dependence of (a) dielectric constant and (b) $\tan \delta$ of QW120/PSI composites

500 °C 的高温环境。

3 结 论

(1)PSI 树脂固化物的 T_{d5} 和 Y_{t800} 分别为 573 °C 和 85.9%, 耐热性能优良, 其弯曲强度 49.8 MPa 较 PSA 的相应值提高了 1.5 倍, 树脂基体的韧性显著提高。

(2)B-QF/PSI、QW120/PSI、U8190/PSI 复合材料表现出优异的力学性能及耐热性能。

参考文献:

- [1] 刘金刚, 沈登雄, 杨士勇. 国外耐高温聚合物基复合材料基体树脂研究与应用进展 [J]. *宇航材料工艺*, 2013, 43(4): 8-13.
LIU J G, SHEN D X, YANG S Y, *et al.* Recent research and development of matrix resins for high temperature polymer composites [J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2013, 43(4): 8-13.
- [2] 黄赤, 秦岩, 黄志雄, 等. 酚醛基烧蚀材料改性研究进展 [J]. *武汉理工大学学报*, 2014, 36(8): 37-43.
HUANG C, QIN Y, HUANG Z X, *et al.* Recent modification research progress of phenolic-based ablative materials [J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2014, 36(8): 37-43.
- [3] 钟正祥, 耿立艳, 祝晶晶, 等. 含炔基、氰基耐高温树脂的研究进展 [J]. *化学与黏合*, 2018, 40(5): 357-362.
ZHONG Z X, GENG L Y, ZHU J J, *et al.* Research progress in high temperature resin containing alkyne and nitrile [J]. *Chemistry and Adhesion*, 2018, 40(5): 357-362.
- [4] VAZQUEZ A, AMBRUSTOLO M, MOSCHIAR S M, *et al.* Interphase modification in unidirectional glass-fiber epoxy composites [J]. *Composites Science and Technology*, 1998, 58(3-4): 549-558.
- [5] 顾渊博, 扈艳红, 杜磊, 等. 聚醚酰亚胺耐热大分子偶联剂增强增韧石英纤维/含硅芳炔复合材料 [J]. *高等学校化学学报*, 2017, 38(9): 1670-1677.
GU Y B, HU Y H, DU L, *et al.* Reinforcement and toughness of quartz fiber/silicon-containing arylacetylene with heat-resistant polyetherimide macromolecular coupling agent [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2017, 38(9): 1670-1677.
- [6] 董斯堃, 袁养龙, 黄发荣. 芳基二炔丙基醚改性含硅芳炔树脂的性能 [J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2019, 45(3): 411-418.
DONG S K, YUAN Q L, HUANG F Q. Properties of aryl dipropargyl ether modified silicon-containing arylacetylene resin [J]. *Journal of East China University of Science and Technology*, 2019, 45(3): 411-418.
- [7] GAO Y, ZHOU Y, HUANG F, *et al.* Preparation and properties of silicon-containing arylacetylene resin/benzoxazines blends [J]. *High Performance Polymers*, 2013, 25(4): 445-453.
- [8] ZHANG J, HUANG J, YU X, *et al.* Preparation and properties of modified silicon-containing arylacetylene resin with bispropargyl ether [J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2012, 33(11): 3706-3710.
- [9] ITOH M, INOUE K, IWATA K, *et al.* New highly heat-resistant polymers containing silicon: Poly(silyleneethynylene)phenyleneethynylene)s [J]. *Macromolecules*, 1997, 30(4): 694-701.
- [10] OHSHITA J, SHINPO A, KUNAI A. Synthesis of poly{[bis(ethynylphenyl) silylene]phenylenes} with highly heat-resistant properties [J]. *Macromolecules*, 1999, 32(19): 5998-6002.
- [11] ITOH M, INOUE K, HIRAYAMA N, *et al.* Fiber reinforced plastics using a new heat-resistant silicon based polymer [J]. *Journal of Materials Science*, 2002, 37(17): 3795-3801.
- [12] JIANG Z, ZHOU Y, HUANG F R, *et al.* Characterization of a modified silicon-containing arylacetylene resin with POSS functionality [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2011, 29(6): 726-731.
- [13] 楚明, 朱峻立, 王立权, 等. 基于材料基因组方法的含硅芳炔树脂的设计与合成 [J]. *高分子学报*, 2019, 50(11): 1211-1219.
CHU M, ZHU J Q, WANG L Q, *et al.* Accelerating the design and synthesis of heat-resistant silicon-containing arylacetylene resins by a material genome approach [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2019, 50(11): 1211-1219.
- [14] 陈元俊, 郭康康, 王帆, 等. 含氟硅芳炔树脂的合成与性能研究 [J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2020, 46(3): 368-375.
CHEN Y J, GUO K K, WANG F, *et al.* Synthesis and performance of fluorine-containing silicon arylacetylene resins [J]. *Journal of East China University of Science and Technology*, 2020, 46(3): 368-375.
- [15] 成滨, 扈艳红, 邓诗峰, 等. 一种含腈基的硅烷偶联剂改性石英纤维/含硅芳炔复合材料 [J]. *复合材料学报*, 2019, 36(3): 545-

554.

CHENG B, HU Y H, DENG S F, *et al.* Interfacial modification of quartz fiber/silicon-containing arylacetylene composites using novel dicyanide-containing silane coupling agent [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2019, 36(3): 545-554.

- [16] 张鸿翔, 王帆, 朱亚平, 等. 含氟苯并噁嗪-含硅芳炔改性树脂的制备与性能 [J]. *功能高分子学报*, 2021, 34(3): 284-292.

ZHANG H X, WANG F, ZHU Y P, *et al.* Preparation and properties of fluorinated benzoxazine modified Si-containing arylacetylene resin [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2021, 34(3): 284-292.

- [17] QI H, PAN G, YIN L, *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.

- [18] 汤乐旻, 周燕, 田鑫, 等. 改性含硅芳炔树脂及其复合材料性能研究 [J]. *玻璃钢/复合材料*, 2012(6): 41-46.

TANG L M, ZHOU Y, TIAN X, *et al.* Investigation on properties of a modified silicon-containing arylacetylene resin and its composites [J]. *FRP/CM*, 2012(6): 41-46.

- [19] 包建文. 耐高温树脂基复合材料及其应用 [M]. 北京: 航空工业出版社, 2018.

BAO J W. High Temperature Resistant Resin Matrix Composite Material and Its Application [M]. Beijing: Aviation Industry Press, 2018.

- [20] MIYAUCHI M, ISHIDA Y, OGASAWARA T, *et al.* Highly soluble phenylethynyl-terminated imide oligomers based on KAPTON-type backbone structures for carbon fiber-reinforced composites with high heat resistance [J]. *Polymer Journal*, 2013, 45(6): 594-600.

- [21] KANEHASHI S, ONDA M, SHINDO R, *et al.* Synthesis, characterization, and CO₂ permeation properties of acetylene - terminated polyimide membranes [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2013, 53(8): 1667-1675.

- [22] 兰中旭, 韦嘉, 俞燕蕾. 耐高温无色透明聚酰亚胺的研究进展 [J]. *功能高分子学报*, 2020, 33(4): 320-332.

LAN Z X, WEI J, YU Y L. Recent progress in colorless and transparent polyimide with high thermal stability [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2020, 33(4): 320-332.

- [23] DIMA A, BHASKARLA S, BECKER C, *et al.* Informatics infrastructure for the materials genome initiative [J]. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 2016, 68(8): 2053-2064.

- [24] 林海, 郑家新, 林原, 等. 材料基因组技术在新能源材料领域应用进展 [J]. *储能科学与技术*, 2017, 6(5): 990-999.

LIN H, ZHENG J X, LIN Y, *et al.* The development of material genome technology in the field of new energy materials [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2017, 6(5): 990-999.

- [25] ZHU J, CHU M, CHEN Z, *et al.* Rational design of heat-resistant polymers with low curing energies by a materials genome approach [J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(11): 4527-4535.

- [26] LI Y, CAO H, YU J. Toward a new era of designed synthesis of nanoporous zeolitic materials [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(5): 4096-4104.

- [27] BOYD P G, LEE Y, SMIT B. Computational development of the nanoporous materials genome [J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2(8): 1-15.

- [28] 刘俊聪, 王丹勇, 李树虎, 等. 材料基因组计划及其实施进展研究 [J]. *情报杂志*, 2015, 34(1): 61-66.

LIU J C, WANG D Y, LI S H, *et al.* Advance on materials genome initiatives [J]. *Journal of Intelligence*, 2015, 34(1): 61-66.

- [29] WANG Y, LIU Y, SONG S, *et al.* Accelerating the discovery of insensitive high-energy-density materials by a materials genome approach [J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 2444.

- [30] LU Y, SHU Y, LIU N, *et al.* Theoretical simulations on the glass transition temperatures and mechanical properties of modified glycidyl azide polymer [J]. *Computational Materials Science*, 2017, 139: 132-139.