

含炔基酚醛树脂改性 PSA 及碳纤维布/PSA-EPAN
复合材料性能

司书帅, 袁养龙*, 黄发荣

(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: 合成了乙炔基苯基偶氮酚醛树脂(EPAN), 通过溶液共混的方法用其对含硅芳炔树脂(PSA)进行改性, 研究了 PSA-EPAN 树脂的热性能, 并制备了 PSA-EPAN 的碳布预浸料, 经热模压制备碳纤维布(T300CF)增强 PSA-EPAN 复合材料, 对其力学性能进行了研究。结果表明: EPAN 均匀分布于 PSA 树脂中, EPAN 共混改性 PSA 树脂的固化温度提高, 混入质量分数为 7% 的 EPAN, N₂ 中固化 PSA-EPAN 树脂在 800℃ 残留率超过 90%, 其玻璃化转变温度高于 500℃, PSA-EPAN 共混树脂浇铸体的弯曲性能高于 PSA 树脂, 达 40.7 MPa, 提高了 95.5%; PSA 树脂经 T300CF/PSA-EPAN 复合材料力学性能显著提高, 弯曲强度达到了 423.5 MPa, 提高了 74%, 层间剪切强度(ILSS)提高至 29.53 MPa, 增加了 65%。

关键词: 含硅芳炔树脂; 乙炔基苯基偶氮酚醛树脂; 碳纤维; 复合材料; 力学性能

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2018)03-0545-08

Properties of PSA modified by alkynyl-containing phenolic resin and
carbon fabric/PSA-EPAN composites

SI Shushuai, YUAN Qiaolong*, HUANG Farong

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

Abstract: An ethynyl phenyl azo novolac resin(EPAN) was prepared by Diazo coupling reaction. The ethynyl-containing phenolic resin was used to modify the silicon-containing arylacetylene resin (PSA) through solution blending. The thermal properties of the modified PSA were studied. The modified PSA-EPAN was used to prepare the carbon fabric prepregs. The T300 carbon fabric (T300CF) reinforced the modified PSA-EPAN composites were thermally press-molded, and the mechanical properties of the composites were further investigated. The results show that the EPAN can be well distributed in the PSA matrix, and the cure temperature of the PSA-EPAN blend resin enhances. With mass fraction of 7% EPAN in the PSA-EPAN blend resin, the residual yield at 800℃ in N₂ of the cured blend resin is more than 90%, and the glass transition temperature of the cured blend resin is more than 500℃. The flexural strength of the cured PSA-EPAN blend resin reaches 40.7 MPa which is more than that of the cured PSA resin and increases by 95.5%. The flexural strength and interlayer shear strength of the T300 carbon fabric reinforced PSA-EPAN blend resin composite can reach 423.5 MPa and 29.5 MPa, increasing by 74% and 65%, respectively.

Keywords: silicon-containing arylacetylene resin (PSA); ethynyl phenyl azo novolac resin (EPAN); carbon fiber; composites; mechanical property

收稿日期: 2017-03-07; 录用日期: 2017-04-17; 网络出版时间: 2017-04-20 12:53
网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20170420.1253.004.html>
基金项目: 装备预研教育部联合基金(6141A0222); 中央高校基本科研业务费专项资金
通讯作者: 袁养龙, 教授, 研究方向为耐高温材料 E-mail: qlyuan@ecust.edu.cn
引用格式: 司书帅, 袁养龙, 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 Shushuai, YUAN Qiaolong, HUANG Farong. 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 (in Chinese).

高性能热固性树脂是当今世界先进树脂基复合材料领域研究热点之一,目前已开发出包括环氧树脂、酚醛树脂、双马来酞亚胺树脂、氰酸酯树脂、聚酞亚胺树脂、氰基树脂和含硅芳炔树脂等在内的多种高性能热固性树脂^[1]。随着飞行器飞行速度的加快和电子产品的轻薄化发展,对树脂基体的耐热性要求越来越高。含硅芳炔树脂(PSA)是一种高耐热的高性能树脂,加工性能好,固化中无小分子副产物产生,介电常数和介电损耗低,PSA 浇铸体的玻璃化转变温度和热分解温度高,残炭率高,非常适合作为耐热低介电-结构一体化复合材料的基体树脂,可以满足航空航天、电子电器和交通运输产品对材料轻质高性能发展的需要。

PSA 树脂的主链含有硅芳炔基($\text{—Si—C}\equiv\text{C—Ar—}$)结构,可由二乙炔基苯(芳炔)和二氯代硅烷通过缩合聚合^[2]、Sonogashira 偶合^[3]、脱氢偶合^[4-5]、格氏法^[6]等方法制备。1960 年代,前苏联研究人员通过脱氢和缩合制备了高熔点和弹性变形温度的黄色或深褐色 PSA 树脂,对该类杂化聚合物的热性能和电性能进行了研究,但聚合物的溶解性差,聚合物在 300℃ 都不熔融^[7-8]。1990 年代,日本的 Itoh 研究小组用 MgO 催化脱氢合成了多种主链含 $\text{Si(H)—C}\equiv\text{C—}$ 单元的 PSA 聚合物,研究了聚合物的组成和结构与其热稳定性的关联^[9]。活性 Si—H 键可使聚合物获得很高的热稳定性^[10],用其中的聚[(苯基亚甲基基)-亚乙炔基-1,3-亚苯基亚乙炔](MSP)作为基体树脂与各种纤维复合,研究了复合材料的热性能^[11]。2004 年,严浩等^[12]由格氏法合成了二乙炔基苯与二甲基二氯硅烷缩聚、苯乙炔封端的 PSA 树脂,树脂的加工工艺性好,浇铸体在 N_2 中 800℃ 时残留率在 80% 以上。将此树脂改性苯并噁嗪树脂可明显提高树脂基体的耐热性,但会降低复合材料的力学性能^[13]。

PSA 树脂极性低,固化后树脂呈脆性,开展 PSA 树脂力学性能的改进研究可提高其性能以满足应用需求。Huang 等^[14]用乙炔基苯并噁嗪(BA-apa)改性 PSA 树脂,不仅保留了 PSA 树脂优异的耐热性,制备的单向 T700 碳纤维增强复合材料的弯曲强度提升了 34%。李晓杰等^[15]合成了端乙炔基聚酞亚胺(BPAEI-apa)改性 PSA 树脂,并制备了 T300 碳布增强 PSA-BPAEI-apa 复合材料,常温下复合材料的弯曲强度提高了 59%,达 408 MPa。黄发荣等^[16]用含炔丙氧基的苯并噁嗪改性 PSA 树

脂,并制备了 T300 碳布增强 PSA-P-apa 复合材料,其室温弯曲强度达 330 MPa,但是共混树脂中苯并噁嗪的比例高,耐热性能下降的也多。苗春卉等^[17]用酚醛树脂改性聚芳基乙炔树脂,改性树脂浇铸体的弯曲强度提高了 26.5%,复合材料的收缩率也有所降低,韧性有所提高。乙炔基苯基偶氮酚醛树脂(EPAN)是一种侧基含端乙炔基的线性酚醛树脂,加成固化后的 EPAN 树脂的耐热性能比普通的酚醛树脂耐热性能高,并且具有良好的力学性能和高的残炭率,且炭化物中含少量晶体^[18-19]。EPAN 浇铸体在 350℃ 有较好的弯曲强度,玻璃纤维增强的 EPAN 复合材料在 350℃ 弯曲强度比酚醛树脂基复合材料在 350℃ 高出 112%^[20-21]。EPAN 树脂中含有偶氮键、酚羟基和乙炔基苯基,分子极性大,可参与含硅芳炔树脂中炔基的热固化,提高 PSA 树脂的力学性能和复合材料中对纤维的黏结性。本文合成了 EPAN,用其与 PSA 共混制得 PSA-EPAN 树脂,并研究了 PSA-EPAN 树脂的性能和碳纤维增强 PSA-EPAN 复合材料的性能。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

苯酚、多聚甲醛、草酸、醋酸锌、亚硝酸钠、氢氧化钠、碳酸氢钠、盐酸、丙酮和二甲基甲酰胺(DMF),化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司。3-氨基苯乙炔,胶州市精细化工有限公司,含量 98%。含硅芳炔树脂(PSA),参照文献^[12]实验室自制。PSA 的分子结构式如图 1 所示,体积排除色谱法(SEC)测得其数均分子量为 2230, PDI 为 1.81。T300 碳纤维平纹布(T300CF),东丽 3K, 200 g/m²,江苏天鸟高新技术股份有限公司。

1.2 高邻位线性酚醛树脂的合成

在装有机械搅拌、温度计和球形冷凝管的 500 mL 四口烧瓶中依次加入苯酚(50 g, 0.53 mol)、多聚甲醛(12.7 g, 0.42 mol), 70℃ 下反应 20 min。同时称取 2.30 g 醋酸锌配置成 0.2 mol/L 的溶液,通

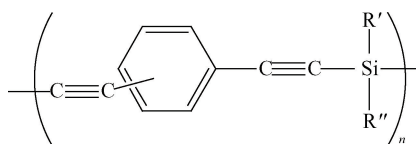


图 1 含硅芳炔树脂(PSA)的分子结构式

Fig. 1 Molecular formula of silicon-containing arylacetylene resin (PSA)

过恒压滴液漏斗慢慢滴加至四口烧瓶中，100℃下反应 3 h。称取 1.30 g 草酸配成 0.2 mol/L 的溶液，通过恒压漏斗缓慢滴加到烧瓶中，100℃反应 2 h。暂停加热，待反应体系温度降至 50℃，减压蒸馏，慢慢升温至 120℃，减压蒸馏 30 min。将产物溶于二氯甲烷，过滤，水洗 4 次，最后旋蒸得到高邻位线型酚醛树脂(Novolac 型酚醛树脂)。SEC 法测得其数均分子量为 610，PDI 为 1.27。

1.3 EPAN 的合成

EPAN 树脂合成流程如图 2 所示^[20]。将间氨基苯乙炔(11.7 g, 100 mmol)加入到 250 mL 四口烧瓶中，用恒压滴液漏斗将盐酸溶液缓慢的滴加到四口烧瓶中，0~5℃下搅拌 10 min，用恒压滴液漏斗将亚硝酸钠溶液缓慢滴加到四口烧瓶中，0~5℃下搅拌 30 min，抽滤得到重氮盐溶液。将合成的 Novolac 酚醛树脂、NaOH 和 NaHCO₃ 水溶液加入到另一 250 mL 四口烧瓶，用恒压滴液漏斗将重氮盐溶液缓慢滴加到四口烧瓶中，0~5℃下搅拌 4 h。结束反应，抽滤产物，水洗 4 次后，在真空烘箱 70℃下烘 10 h，再将产物溶于丙酮，水中沉淀后抽滤，水洗，真空烘箱 70℃烘干，得到棕黄色 EPAN 粉末。FTIR: 3 285 cm⁻¹ (≡C—H)，3 300、3 600 cm⁻¹ (Ph—OH)，1 550~1 600 cm⁻¹ (苯环)，1 593 cm⁻¹ (—N=N—)，2 102 cm⁻¹ (—C≡C—)；¹H NMR (*d*₆ acetone, ppm) δ: 7.28~7.58 (s, 4H, aromatic)，2.98 (s, 1H, C≡C—H)，3.8 (s, 2H, —CH₂—)；元素分析仪 (Vario EL III)测得 EPAN 的氮含量为 8.30%，依据氮元素理论含量与实测含量可推算得 EPAN 中乙炔基苯基的摩尔分数为 69.4%。

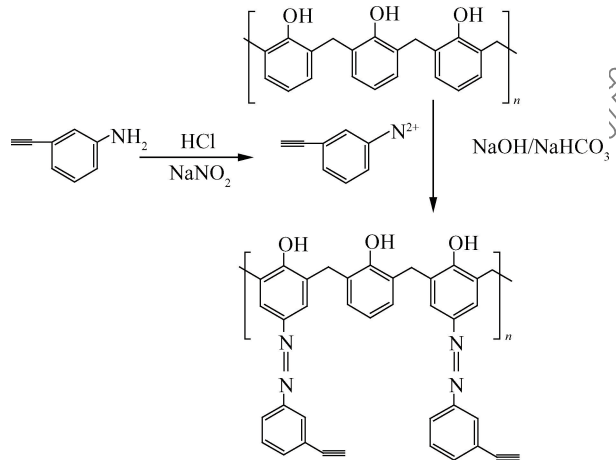


图 2 乙炔基苯基偶氮酚醛(EPAN)树脂的合成路径
Fig. 2 Synthetic route of ethynyl phenyl azo novolac(EPAN) resin

1.4 PSA-EPAN 改性树脂及 T300CF/PSA-EPAN 复合材料制备

称取一定质量分数的 EPAN 树脂和 PSA 树脂于 500 mL 三口烧瓶中，加入 300 mL DMF，配置成固含量为 20% 的树脂溶液，加热至 120℃下恒温，机械搅拌 4 h 后冷却至室温，在 50~70℃下减压旋转蒸馏除去 DMF，真空烘箱中 120℃真空干燥 2 h 得到共混树脂。不同的 PSA-EPAN 共混树脂所含 EPAN 的质量分数见表 1。

表 1 PSA-EPAN 共混树脂的配方
Table 1 Formulation of PSA-EPAN blend resins

Sample	Mass fraction/wt%	
	EPAN	PSA
PSA	0	100
PSA-EPAN-3	3	97
PSA-EPAN-5	5	95
PSA-EPAN-7	7	93
PSA-EPAN-10	10	90
PSA-EPAN-20	20	80
PSA-EPAN-30	30	70

将树脂溶解于四氢呋喃，然后浸渍 T300 碳纤维布制得预浸料，将预浸料在 65℃真空烘箱中干燥 2 h，再在热压机(XLB 型，上海齐才液压机械有限公司)上压制成型，压制工艺为 170℃/2 h+210℃/2 h+250℃/4 h，成型压力为 3 MPa。

1.5 测试及表征

红外光谱仪(美国热电公司 Nicolet 5700 傅里叶变换红外光谱仪)，扫描 16 次，分辨率为 4 cm⁻¹；核磁共振波谱仪(Bruker 公司 AVANCE 500 型)，溶剂为氘代丙酮；体积排除色谱仪(SEC, Waters1515 型凝胶色谱仪，多检测仪为德国 DAWN HELEOS 型，THF 淋洗剂，淋洗速度为 1 mL/min)；差示扫描量热仪(DSC, 美国 TA 公司 DSC-Q2000 型)，N₂ 气氛，升温速率为 10 K/min，温度范围为 40~400℃；热重分析仪(TGA, 梅特勒-托利多公司 TGA/DSC 1)，N₂ 气氛，N₂ 流量为 50 mL/min，升温速率为 10℃/min，温度范围为 40~1000℃；动态热力学分析仪(DMA, 上海梅特勒-托利多有限公司 DMA1)，采用三点弯曲模式，频率为 1 Hz，升温速率为 5℃/min，室温至 500℃；树脂浇铸体和复合材料的弯曲性能参照标准 GB/T 2570—1995^[22] 和 GB/T 1449—2005^[23] 进行制样和测试，采用上海德杰仪器公司的 DXLL-5000 型电子拉力试验机，测试速率为 2 mm/min；将复合材

料样品粘在样品台上,经喷金后在 SEM(日本日立 S-3400VB/PC 型)上观察复合材料剥离面的形貌;采用场发射扫描电子显微镜(日本日立公司 S-4800 型)上的 EDS(德国布鲁克 AXS 有限公司 QUAN-TAXA 400-30)对复合材料剥离面进行能谱分析。

2 结果与讨论

2.1 改性 PSA 树脂的固化

PSA 与 EPAN 共混后树脂的固化反应 DSC 测试结果如图 3 和表 2 所示。可以看出,EPAN 树脂固化的起始温度(T_i)、峰值温度(T_p)和结束温度(T_f)都低于 PSA 树脂,但 PSA 与 EPAN 共混后树脂的固化放热峰值温度提高了,且固化峰值温度随 EPAN 树脂含量的增加而逐步提高。EPAN 树脂的放热量(ΔH)明显高于 PSA 树脂,共混后树脂的放热量下降,EPAN 在共混物中质量分数低于 10%,其固化放热量低,共混质量分数超过 10%,则共混树脂的固化放热量高于 PSA 树脂的固化放热。这反映了少量 EPAN 与 PSA 热共混中,活性端炔发生了预聚反应,后续热固化中活性端炔反应数减少,相应的固化放热也减少。增加 EPAN 的

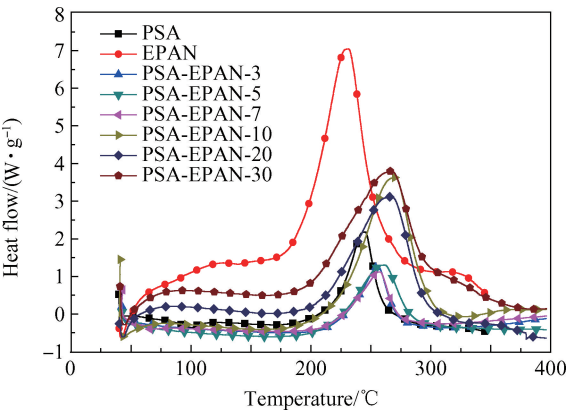


图3 PSA-EPAN 树脂的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of PSA-EPAN blend resin

表 2 PSA-EPAN 树脂的 DSC 数据

Table 2 DSC date of PSA-EPAN blend resin

Resin	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
PSA	219.3	245.1	262.7	405.6
EPAN	192.7	231.4	256.9	745.4
PSA-EPAN-3	224.6	255.1	273.9	117.8
PSA-EPAN-5	217.2	258.8	286.0	148.6
PSA-EPAN-7	221.3	256.1	274.1	114.3
PSA-EPAN-10	201.6	267.5	302.0	507.2
PSA-EPAN-20	209.4	267.3	296.7	452.6
PSA-EPAN-30	221.4	263.8	297.5	412.9

Note: T_i , T_p , T_f —Initial temperature, peak temperature and final temperature of cure exotherm.

共混质量分数,热共混中只有少量活性端炔参与了反应,仍有一定数量的活性端炔参与共混树脂的热固化反应,相应的放热量提高。

图 4 为 PSA-EPAN-7 共混改性树脂固化过程不同阶段 FTIR 谱图。可以看出,改性树脂在固化过程中主要是 $3\,285\text{ cm}^{-1}$ 处端炔氢($\text{C}\equiv\text{H}$)的变化,随着固化的进行,端炔氢的峰在逐渐减小,直到 250°C 固化 4 h 后,端炔氢的峰消失,说明树脂固化中端乙炔完全反应了。而 $2\,160\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\text{C}\equiv\text{C}$ 特征峰,随固化温度升高和时间延长, $\text{C}\equiv\text{C}$ 特征峰减弱,但固化后共混树脂中仍有内炔存在。偶氮— $\text{N}=\text{N}$ —的特征吸收与苯环骨架振动峰相重合。

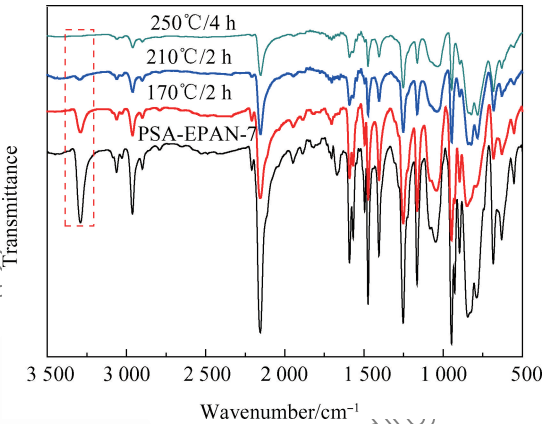


图4 PSA-EPAN-7 树脂固化中的红外谱图

Fig. 4 FTIR spectra of PSA-EPAN-7 during curing at different temperatures

2.2 PSA-EPAN 共混固化物的性能

图 5 为 PSA-EPAN 共混树脂固化物在 N_2 下的 TGA 曲线,分析结果列于表 3。可以看出,EPAN 固化后的热稳定性低于 PSA 树脂,PSA 固化树脂在 N_2 中的热稳定性随混入 EPAN 的质量分数增加而降低;当 EPAN 共混入 PSA 的质量分数为 7wt% 时, 800°C 残留率超过 90%;当 EPAN 共混入 PSA 的质量分数为 10wt% 时,共混树脂 5% 热失重温度 (T_{d5}) 仍有 580°C ,而 800°C 残留率有 90%。

图 6 为热稳定性较好的 PSA-EPAN 共混树脂固化物(N_2 中 T_{d5} 高于 580°C)动态热力学分析曲线。可以看出,固化树脂的储能模量(E')随温度的增加而降低,PSA-EPAN 共混树脂中 EPAN 的质量分数增加,固化树脂的储能模量下降的也多。但温度升到 280°C 左右,树脂的模量又开始上升。这与树脂内的内炔参与固化反应有关,交联度的增加

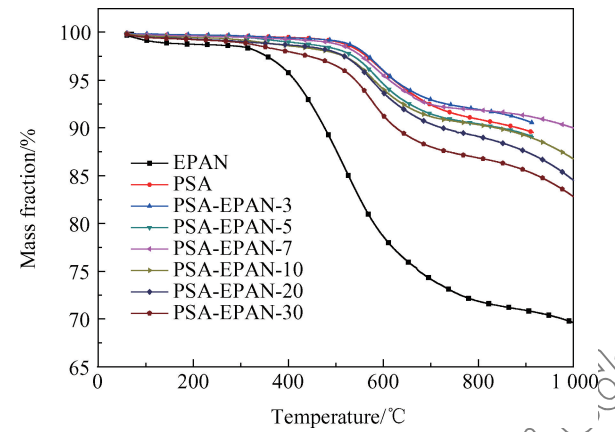


图 5 PSA-EPAN 共混树脂固化物在 N₂ 下的 TGA 曲线
Fig. 5 TGA curves of the cured PSA-EPAN blend resin

表 3 PSA-EPAN 共混树脂固化物的 TGA 数据(N₂ 中)

Table 3 TGA data of the cured PSA-EPAN blend resins (in N₂)

Cured resin	T _{d5} /°C	Residue yield at 800°C/%
EPAN	413.5	71.9
PSA	620.5	91.9
PSA-EPAN-3	612.8	90.9
PSA-EPAN-5	613.8	91.8
PSA-EPAN-7	591.9	90.3
PSA-EPAN-10	580.0	90.3
PSA-EPAN-20	575.2	89.1
PSA-EPAN-30	541.0	86.9

Note: T_{d5}—Temperature at 5% mass loss.

使其储能模量上升。固化树脂的损耗因子随温度的升高在 190℃附近有一次级松弛，这与交联网络中分子链段的局部活动有关，继续升高温度至 500℃，未出现主松弛峰。说明与主松弛峰峰值温度对应的玻璃化转变温度(T_g)未呈现，即固化 PSA 树脂及其 PSA-EPAN 共混树脂的 T_g 高于 500℃。由固化 PSA 及其共混树脂的热性能可看出，该树脂可在 300℃以上使用。

表 4 为 PSA-EPAN 共混改性树脂浇铸体的弯曲性能。可以看出，PSA 树脂中混入 EPAN 后，共混树脂浇铸体的弯曲性能提高。其中加入 7wt% (质量分数)EPAN 共混树脂浇铸体弯曲性能最好，其弯曲强度达 40.7 MPa，弯曲模量为 2.89 GPa，分别提高了 95.5%和 7.4%。继续增加 EPAN 树脂在共混树脂中的质量分数，因为 EPAN 树脂的黏度偏高，PSA-EPAN 改性树脂的成型工艺性变差，制备的浇铸体中存在少量气泡，所以共混质量分数为 7wt%的 PSA-EPAN 树脂浇铸体弯

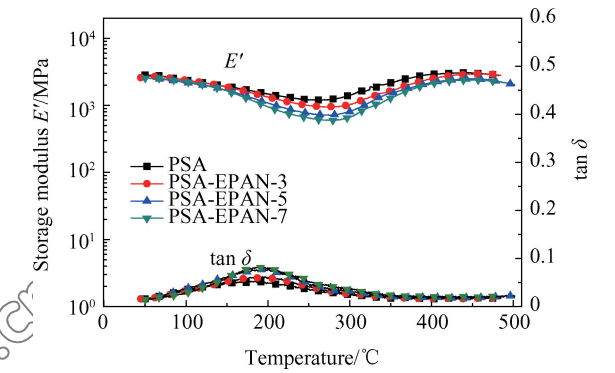


图 6 PSA 及共混树脂固化物的 DMA 曲线
Fig. 6 DMA curves of the cured PSA and blend resins

表 4 PSA-EPAN 共混树脂浇铸体的弯曲性能
Table 4 Flexural properties of the cured PSA-EPAN blend resin

Cured resin	Flexural strength/MPa	Flexural modulus/GPa
PSA	26.82±0.99	2.69±0.08
PSA-EPAN-3	38.96±4.23	2.86±0.15
PSA-EPAN-5	34.73±4.78	2.67±0.16
PSA-EPAN-7	40.71±2.76	2.89±0.15

曲性能最好。

2.3 T300CF/PSA-EPAN 力学性能

表 5 是 T300 碳布增强 PSA 和 EPAN/PSA 复合材料的力学性能。可以看出，与 PSA 基复合材料相比，PSA-EPAN 基复合材料的力学性能有了很大程度的提高。PSA 树脂与 EPAN 共混改性后，浇铸体的弯曲性能提高，也使纤维增强改性树脂的复合材料弯曲性能提升。T300 碳布增强 PSA-EPAN-7 复合材料的弯曲强度和弯曲模量分别达到 423.5 MPa 和 46.6 GPa，分别提高了 74%和 8%；复合材料的层间剪切强度(ILSS)提高至 29.53 MPa，增加了 65%。与文献结果相比，质量分数为 7wt%的 EPAN 共混 PSA-EPAN 树脂可获得较高的力学性能，其碳纤维增强的 PSA-EPAN 复合材料力学性能也高，且 EPAN 共混质量分数少，对 PSA-EPAN 改性树脂及其复合材料的热性能影响也小。PSA-EPAN-10 改性树脂制备的复合材料的力学性能出现了下降，这与 PSA-EPAN 树脂黏度变大引起的缺陷有关。

图 7 为 T300CF 增强 PSA 和 PSA-EPAN-5 复合材料剥离面的 SEM 图像。从图 7(a)可以看出，未改性的 PSA 树脂呈脆性，T300CF/PSA 复合材料剥离面上 PSA 树脂断面光滑，且可观察到包覆纤维的树脂上有微裂纹出现，形成的缺陷会导致

表 5 T300 碳布增强 PSA 和 PSA-EPAN 复合材料的力学性能

Table 5 Mechanical properties of PSA and PSA-EPAN composites reinforced by T300CF

Matrix resin	Mass fraction of resin in the composite/%	Flexural strength/MPa	Flexural modulus/GPa	ILSS/MPa
PSA	31.3	243.0±8.65	43.1±0.76	17.87±0.83
EPAN	32.2	484.5±17.26	44.6±0.61	31.08±1.27
PSA-EPAN-3	31.1	398.5±2.89	50.6±1.48	20.82±1.71
PSA-EPAN-5	31.7	420.6±12.5	55.4±0.78	25.60±1.37
PSA-EPAN-7	30.8	423.5±27.3	46.6±1.12	29.53±0.76
PSA-EPAN-10	30.4	381.3±9.83	45.2±2.13	27.41±0.66

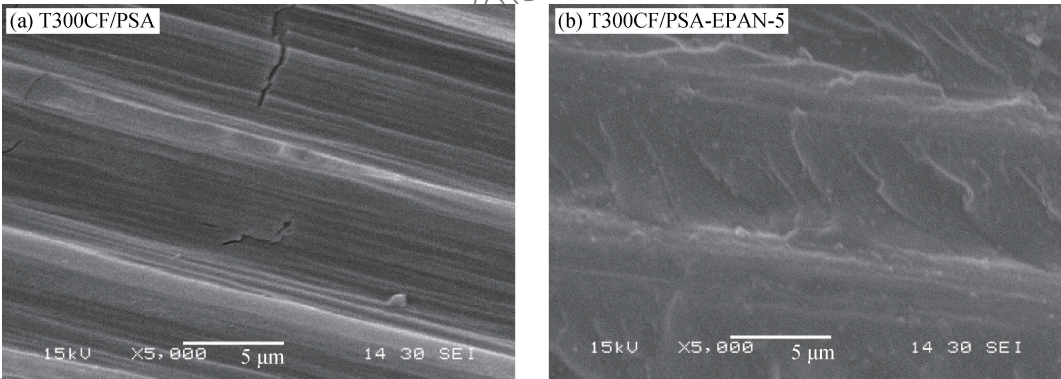


图 7 T300CF/PSA 和 T300CF/PSA-EPAN-5 复合材料剥离面的 SEM 图像

Fig. 7 SEM images of the peeled surface of T300CF/PSA and T300CF/PSA-EPAN-5 composites

复合材料受力时力学性能的降低。由图 7(b)可看出,加入 EPAN 后,纤维表面大量被 PSA-EPAN-5 共混改性树脂包埋,树脂面也由光滑面变为粗糙,且剥离面无微裂纹。说明共混树脂中 EPAN 提高了 PSA 基体树脂与碳纤维的黏合力,有利于应力在纤维增强体间的传递,因而复合材料的力学性能提高。

图 8 为 T300CF/PSA-EPAN-5 复合材料剥离面 EDS 分析结果,图 8(a)是剥离面表面树脂中氮元素分布,图8(b)是剥离面表面树脂中硅元素的分布。可以看出,氮元素和硅元素在树脂基体中分布较均匀,说明含氮元素的 EPAN 树脂在 PSA 树脂中均匀分散,没有出现团聚现象,反映了含乙炔基苯基的 EPAN 与 PSA 有较好的相容性。

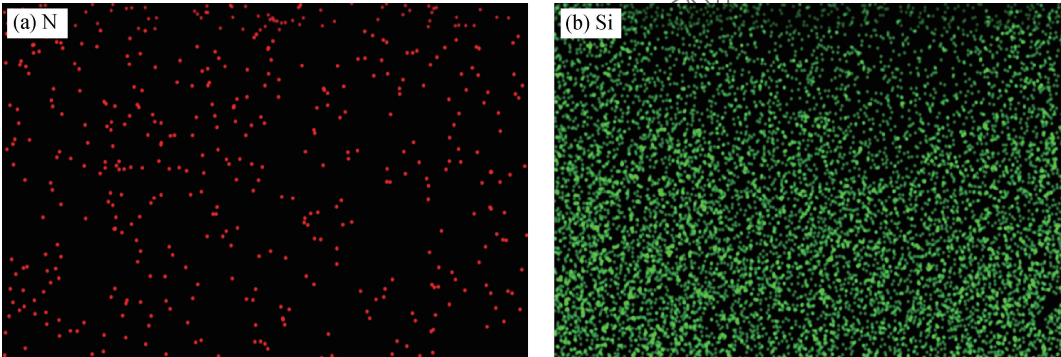


图 8 T300CF/PSA-EPAN-5 复合材料剥离面树脂的氮和硅元素分布

Fig. 8 Nitrogen and silicon element distribution images of the peeled surface of T300CF/PSA-EPAN-5 composite

3 结 论

(1) 通过重氮偶联反应成功合成了乙炔基苯基偶氮酚醛树脂 (EPAN), 将其与含硅芳炔树脂

(PSA) 溶液共混制备了 PSA-EPAN 改性树脂, EPAN 均匀分布于 PSA 树脂中。
(2) PSA 混入 EPAN 树脂后, 改性树脂的固化

温度升高,混入EPAN低于10wt%(质量分数),共混树脂的放热量低,对固化后改性PSA树脂的热稳定性影响小, N_2 中固化改性树脂在800℃残留率仍超过90%。EPAN共混改性PSA树脂的玻璃化转变温度大于500℃。

(3) PSA-EPAN共混改性树脂的浇铸体弯曲性能高于PSA树脂,加入质量分数为7wt% EPAN的PSA-EPAN-7共混树脂浇铸体弯曲强度达40.7 MPa,弯曲模量为2.89 GPa,分别提高了95.5%和7.4%。该改性PSA树脂经T300碳纤维增强的复合材料力学性能显著提高,复合材料弯曲强度和弯曲模量达到423.5 MPa和46.6 GPa,分别提高了74%和8%;层间剪切强度提高至29.53 MPa,增加了65%。

参考文献:

- [1] 刘峰,周恒,赵彤.高性能树脂基体的最新研究进展[J].宇航材料工艺,2012,42(4):1-6.
LIU F, ZHOU H, ZHAO T. Progress of high-performance thermosetting resins[J]. Aerospace Materials and Technology, 2012, 42(4): 1-6 (in Chinese).
- [2] SHIM W, RISENW M J. Synthesis and spectral study of low dimensional poly-yne polymers containing phthalocyanine silicon and dimethyl silicon in the polymer backbone[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 1984, 260(2): 171-179.
- [3] CORRIU R J P, DOUGLAS W E, YANG Z X. Synthesis of poly(alkynylsilanes) having various aromatic groups in the backbone[J]. Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters, 1990, 28(13): 431-437.
- [4] ITOH M, MITSUZUKA 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.
- [5] ISHIKAWA J, ITOH M. Dehydrogenative coupling between hydrosilanes and alkynes catalyzed by alkoxides, alkylmetals, and metalamides[J]. Journal of Catalysis, 1999, 185(2): 454-461.
- [6] ITOH M, INOUE K, IWATA K, et al. New highly heat-resistant polymers containing silicon: Poly(silyleneethynylene-phenylene-ethynylene)s[J]. Macromolecules, 1997, 30(4): 694-701.
- [7] KORSHAK V V, SLADKOV A M, LUNEVA L K. Synthesis of heteroorganic polymers with acetylenic bonds in the chain[J]. Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR,

Division of Chemical Science, 1962, 11(4): 677.

- [8] KORSHAK V V, SLADKOV A M, LUNEVA L K. Heteroorganic polymers[J]. Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science, 1962, 11(12): 2251-2253.
- [9] ITOH M, IWATE K, ISHIKAWA J, et al. Various silicon-containing polymers with Si(H)—C≡C units[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2001, 39(15): 2658-2669.
- [10] ITOH M, INOUE K, IWATA K, et al. A heat-resistant silicon based polymer[J]. Advanced Materials, 1997, 9(15): 1187-1190.
- [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] 严浩,齐会民,黄发荣.新颖含硅芳基多炔树脂的合成与性能[J].石油化工,2004,33(9):880-884.
YAN H, QI H M, HUANG F R. Synthesis and characterization of poly(arylene acetylene) containing dimethylsilylene[J]. Petrochemical Technology, 2004, 33(9): 880-884 (in Chinese).
- [13] 刘志华,袁养龙,黄发荣.苯并噁嗪共混树脂及其玻璃纤维布增强复合材料的制备与性能[J].复合材料学报,2013,30(4):13-21.
LIU Z H, YUAN Q L, HUANG F R. Preparation and properties of polybenzoxazine blends and their glass fabric-reinforced composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(4): 13-21 (in Chinese).
- [14] HUANG J, DU W, ZHANG J, et al. Study on the copolymers of silicon-containing arylacetylene resin and functional benzoxazine[J]. Polymer Bulletin, 2009, 62(2): 127-138.
- [15] 李晓杰,陈会高,袁养龙,等.端乙炔基聚醚酰亚胺改性含硅芳炔树脂的性能[J].石油化工,2015,44(9):1115-1120.
LI X J, CHEN H G, YUAN Q L, et al. Properties of a silicon-containing arylacetylene resin modified with an arylacetylene-terminated polyetherimide[J]. Petrochemical Technology, 2015, 44(9): 1115-1120 (in Chinese).
- [16] 黄发荣,袁养龙,杨丽,等.提高含硅芳炔树脂基复合材料力学性能的方法:中国,CN201510408385.X[P].2015-10-07.
HUANG F R, YUAN Q L, YANG L, et al. A method for improving the mechanical properties of silicone-containing arylacetylene resin matrix composites: China, CN201510408385.X[P]. 2015-10-07 (in Chinese).
- [17] 苗春卉,李敏,王绍凯,等.聚芳基乙炔树脂基复合材料固

- 化缺陷的产生机制[J]. 复合材料学报, 2010, 27(4): 75-80.
- MIAO C P, LI M, WANG S K, et al. The mechanism of curing defects in polyarylacetylene resin matrix composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2010, 27(4): 75-80 (in Chinese).
- [18] REGHUNADHAN N C P, BINDU R L, NINAN K N. Addition curable phenolic resins based onethynyl azo functional novolac[J]. *Polymer*, 2002, 43(9): 2609-2617.
- [19] REGHUNADHAN N C P, BINDU R L, NINAN K N. Thermal characteristics of addition-cure phenolic resins[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2001, 73(2): 251-257.
- [20] 李学梅, 罗振华, 匡松连, 等. 炔基酚醛树脂耐热复合材料的研究[J]. 宇航材料工艺, 2009, 39(2): 46-49.
- LI X M, LUO Z H, KUANG S L, et al. Research of phenolic resin containing ethynyl groups heat-resistant composites [J]. *Aerospace Materials and Technology*, 2009, 39(2): 46-49 (in Chinese).
- [21] LUO Z, YANG M, WANG M, et al. Addition-curable phenolic resin with arylacetylene groups: Preparation, processing capability, thermal properties, and evaluation as matrix of composites[J]. *High Performance Polymers*, 2011, 23(8): 575-584.
- [22] 全国纤维增强塑料标准化技术委员会. 树脂浇铸体弯曲性能试验方法: GB/T 2570—1995[S]. 北京: 中国标准出版社, 1995.
- National Technical Committee on Fiber Reinforcement Plastic Products of Standardization Administration of China. Test method for flexural properties of resin casting body: GB/T 2570—1995[S]. Beijing: China Standards Press, 1995 (in Chinese).
- [23] 全国纤维增强塑料标准化技术委员会. 纤维增强塑料弯曲性能试验方法: GB/T 1449—2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- National Technical Committee on Fiber Reinforcement Plastic Products of Standardization Administration of China. Fiber-reinforced plastic composites: Determination of flexural properties: GB/T 1449—2005[S]. Beijing: China Standards Press, 2005 (in Chinese).