复 合 材 料 学 报　　第22 卷　第5 期　10 月　2005 年
Acta Materiae Compositae Sinica　　Vol. 22　No. 5　October　2005

文章编号: 1000-3851(2005) 05-0089-05

双(N-间乙炔基苯基邻苯二甲酰亚胺)醚改性甲基二苯乙炔基硅烷

戴泽亮, 陈　麒, 倪礼忠*
(华东理工大学 材料科学与工程学院, 复合材料教科组, 上海 200237)

摘　要: 甲基二苯乙炔基硅烷(MDPES)聚合后具有耐高温、低介电损耗等优异性能, 但力学性能低。采用双(N-间乙炔基苯基邻苯二甲酰亚胺)醚(DAIE)添加到MDPES中进行共聚改性。通过二者不同质量配比的共聚反应发现, 当 $M_{DAIE}/M_{MDPES}=4:5$ 时, 共聚后改性效果较好, 在氮气中的 T_{d_5}(质量损失5%时的温度)为467 ℃, 800 ℃时质量保留率为82.7%, 所制备的复合材料在常温下弯曲强度达到274 MPa; 高温弯曲强度保留率为88.5%。在频率为1 MHz时介电常数为4.18, 介电损耗角正切tan δ为 2.5×10^{-3}。

关键词: 甲基二苯乙炔基硅烷; 改性; 耐高温; 复合材料
中图分类号: TB 332　　**文献标识码**: A

DI-N-M-ACETYLENE-PHENYLPHTHALIMIDE-ETHER MODIFYING METHYL-DI-PHENYLACETYLENE-SILANE

DAI Zeliang, CHEN Qi, NI Lizhong*
(School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Polymer of methyl-di-phenylacetylene-silane (MDPES) possesses excellent properties of high temperature-resistance, low dielectric dissipation fraction, etc, but its mechanical property is not significant for its poor bonding with glass-fiber. The di-N-m-acetylene-phenylphthalimide-ether (DAIE) was added into MDPES to modify its properties through copolymerization. To research copolymerization of DAIE and MDPES at different mass ratios, it was found that when M_{DAIE}/M_{MDPES} was 4:5, the value of T_{d_5} (temperature of 5% weight loss) is 467 ℃ in nitrogen; its mass residual ratio is 82.7% based on the initial mass at 800 ℃ in nitrogen; the flexural strength at room temperature is 274 MPa; the flexural strength at 235 ℃ is 241 MPa; the flexural strength retention at 235 ℃ is 88.5%; its permittivity is 4.18 and tan δ is 2.5×10^{-3} in the frequency of 1 MHz.

Keywords: methyl-di-phenylacetylene-silane; modification; high temperature-resistance; composites

分子结构中含有Si(H)—C≡C基团的化合物是一类可以通过交联聚合形成具有优良耐热性的聚合物, 近十年国外学者对该类化合物开展了一些研究工作[1~3], 其中Itoh对聚苯基二乙炔基苯硅烷(MSP) [—Si(C_6H_5)H—C≡C—C_6H_4—C≡C—]的结构、固化机理、所具有的耐热性和力学性能都进行了研究[4~6]。与MSP的结构不同, 我们合成了一种新的化合物甲基二苯乙炔基硅烷(MDPES)[7~9](Ph—C≡C—Si(CH_3)H—C≡C—Ph), 研究发现MDPES同样具有优异的耐热性能, 在空气中 T_{d_5}(质量损失5%时的温度)达到578 ℃(MSP为567 ℃), 介电损耗tan δ为 2.47×10^{-3} (1×10^6 Hz)[5]。Joji Ohshita[10]使用有机锂试剂对乙氧基硅苯烷聚合物中的亲核取代基EtO—Si键进行取代, 制备得到二(乙炔基苯基)硅苯烷系列聚合物, 研究表明: 该系列聚合物有很高的耐热性, 用TGA测试在氮气中的 T_{d_5}(质量损失5%时的温度)是651～711 ℃, 在空气中的 T_{d_5} 是436～

收稿日期: 2004-11-15; 收修改稿日期: 2005-02-01
基金项目: "863"计划项目(2003AA350660)
通讯作者: 倪礼忠, 教授, 研究方向: 耐高温树脂基复合材料　E-mail: nilizhong@online.sh.cn

566 ℃，在氮气中1000 ℃下的样品的质量保留率达到90 %～92 %。

MDPES 和 MSP 一样，由于交联固化后分子中没有极性基团，且呈刚性，其粘结性能较差，用其浸渍玻璃纤维制备的复合材料弯曲强度较低。因此，为提高其力学性能，本文中合成了双(N-间乙炔基苯基邻苯二甲酰亚胺)醚(DAIE)改性 MDPES。利用 DAIE 改性 MDPES 所形成的预聚物，制备玻璃纤维增强复合材料。在保留 MDPES 优异的耐热性的前提下，显著提高其力学性能。改性前 MDPES 所制备的复合材料弯曲强度低于100 MPa，改性后弯曲强度超过200 MPa。研究过程中采用不同配比的 DAIE 和 MDPES 进行预聚合反应，研究了不同配比的 DAIE/MDPES 的固化反应程度，不同配比 DAIE/MDPES 共聚物固化后的耐热性和由共聚物制成的复合材料的力学性能和介电性能。

1　实验部分

1.1　原　料

氢氧化钾(CP)、四氯化碳(CP)、甲醇(CP)、溴乙烷(CP)、四氢呋　(CP)、甲苯(CP)和盐酸(CP)由上海菲达工贸有限公司生产。甲基二氯硅烷(工业品)为浙江新安化工厂产品；间氨基苯乙炔(CP)、镁(CP)为上海化学试剂公司产品；溴(CP)为上海试剂一厂产品；4,4′-氧双邻苯二甲酸酐(CP)、碘(CP)为上海凌峰化学试剂有限公司产品；无水氯化钙(CP)为上海金山区兴塔化工厂产品；甲基二苯乙炔基硅烷(MDPES)[7]，合成方法按照本课题组申请的中国专利。

1.2　DAIE 的合成

在装有搅拌器、温度计的2000 mL 的三口烧瓶中加入1200 mL 丙酮，54.6 g 4,4′-氧双邻苯二甲酸酐，37.8 g 间氨基苯乙炔，在催化剂和脱水剂的作用下回流反应4 h；滴加800 mL 去离子水后在10 ℃以下继续反应0.5 h；用布氏漏斗抽滤得白色固态的双(N-间乙炔基苯基邻苯二甲酰亚胺)醚，得到DAIE 产物67.1～71.6 g，产率为75 %～80 %。

1.3　DAIE 改性 MDPES

分别按照质量比为 M_{DAIE}/M_{MDPES} = 1∶5、2∶5、3∶5、4∶5 和5∶5 的比例将 DAIE 和 MDPES 先后加入到装有搅拌器和温度计的三口烧瓶中，在氮气保护、常压下加热反应，逐渐升温至200 ℃；在200 ℃聚合反应2 h，得到黄褐色的预聚物。冷却至室温。

DAIE/MDPES 浇注体的制备：将不同配比 DAIE 和 MDPES 预聚反应的产物 DAIE/MDPES 倒入试管中，在220 ℃下固化4 h，240 ℃固化4 h，260 ℃固化4 h，280 ℃固化4 h，300 ℃固化4 h(总共20 h)。

DAIE/MDPES 复合材料的制备：将 DAIE 和 MDPES 预聚反应的产物 DAIE/MDPES 加入10 %丙酮稀释溶解后，涂在玻璃纤维增强材料上(预聚物和玻璃纤维按1∶1 重量)；在100 ℃烘箱中将丙酮烘干；然后将浸有预聚物的玻璃布叠放在一起，放入压机中压制成型，压机温度调到200 ℃，压力为8 MPa，恒温恒压下压制4 h；接下来后处理从220 ℃开始每4 h 升高20 ℃，后处理固化到300 ℃。

1.4　结构表征

将不同配比 DAIE/MDPES 交联固化后的聚合物分别研磨成粉末状，在丙酮中萃取后测定其固化度。用 Magna-IR550 FT-IR 仪进行结构分析。

1.5　性能测试

对浇铸体用 DuPont 1090 TGA Analysis V2.0 分别测定空气和氮气中样品的热失重；对制备的复合材料用日本岛津材料万能试验机 AG-2000A 进行常温和高温(235 ℃)弯曲强度的测试；在常温下用 BROADBAND DIELECTRIC SPECTROMETER novocontrol GmbH 测定样品的介电常数和介电损耗角正切 $\tan\delta$。

2　结果与讨论

2.1　不同配比 DAIE/MDPES 的固化程度和结构

不同质量比的 DAIE 和 MDPES 之间聚合后，聚合物的固化度见表1。从表1 可以看出，不同质量比的 DAIE/MDPES 共聚并在固化温度升至300 ℃形成固化物以后，固化程度在94.6 %～96.5 %。固化程度随着 DAIE 的加入有所提高，表明 DAIE 的加入有利于共聚物的固化。

表1　不同质量配比 DAIE/MDPES 的固化度

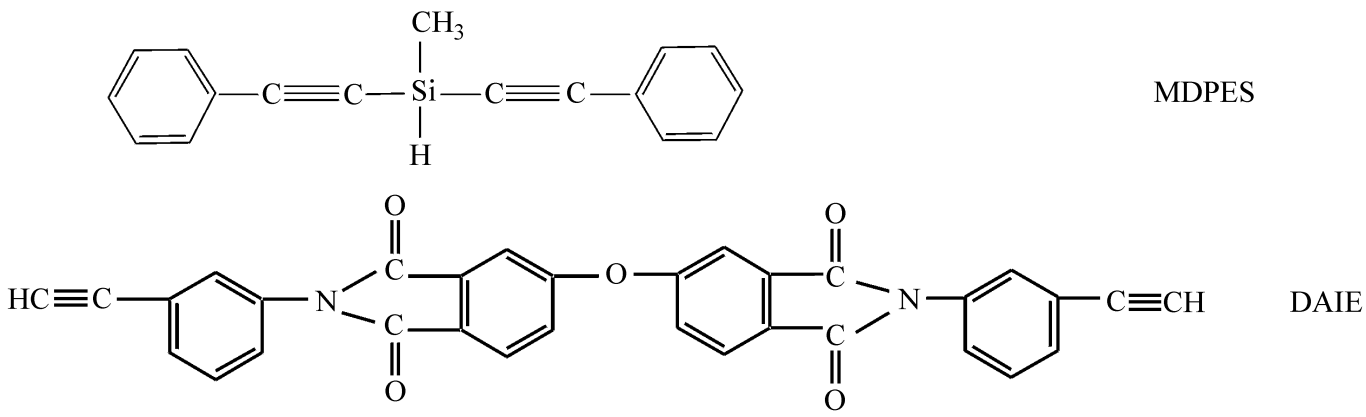
Table 1　Curing degree of DAIE/MDPES at different mass ratios

M_{DAIE}/M_{MDPES}	1∶5	2∶5	3∶5	4∶5	5∶5
Curing degree/ %	94.6	94.9	95.9	96.2	96.5

MDPES 和DAIE 的分子结构如式1 所示，其相应的FT-IR 图谱如图1 中的图1(a)、图1(b) 所示。MDPES 分子结构有CH_3、Si—H、Ph 和C≡C 等基团，其在图1(a) 中都有相应的特征吸收峰。其中Si—H 键伸缩振动的特征吸收峰在2130 cm^{-1}，而MDPES 分子结构中的双取代炔C≡C 的伸缩振动峰也在2160 cm^{-1} 附近，两者有所重叠，但以苯取代的炔烃峰的强度较弱，而Si—H 键的吸收是强吸收带。此外苯环上的C—H 的特征峰在2950 cm^{-1} 处。波数为1650～1450 cm^{-1} 的吸收峰是芳环的C—C 伸缩振动吸收峰。

DAIE 分子结构中含有—C≡CH、酰亚胺、醚、苯基等基团的化合物。在图1(b) 中，1718 cm^{-1} 处出现了C=O 的特征吸收峰，在1603 cm^{-1}、1578 cm^{-1}、1475 cm^{-1} 处的吸收峰是苯环上C=C 双键的伸缩振动吸收峰。

图1(c) 是DAIE/MDPES 在200 ℃下预聚后的红外图谱。通过将DAIE 和MDPES 单体红外图谱、以及预聚物的红外图谱相比较，发现：—C≡CH 在3290 cm^{-1} 和634 cm^{-1} 处的吸收峰在预聚后基本消失，Si—H 和C≡C 在2190 cm^{-1} 处的特征吸收峰有所降低，在1600 cm^{-1}、1475 cm^{-1} 和1436 cm^{-1} 处苯



结构式1

Scheme 1

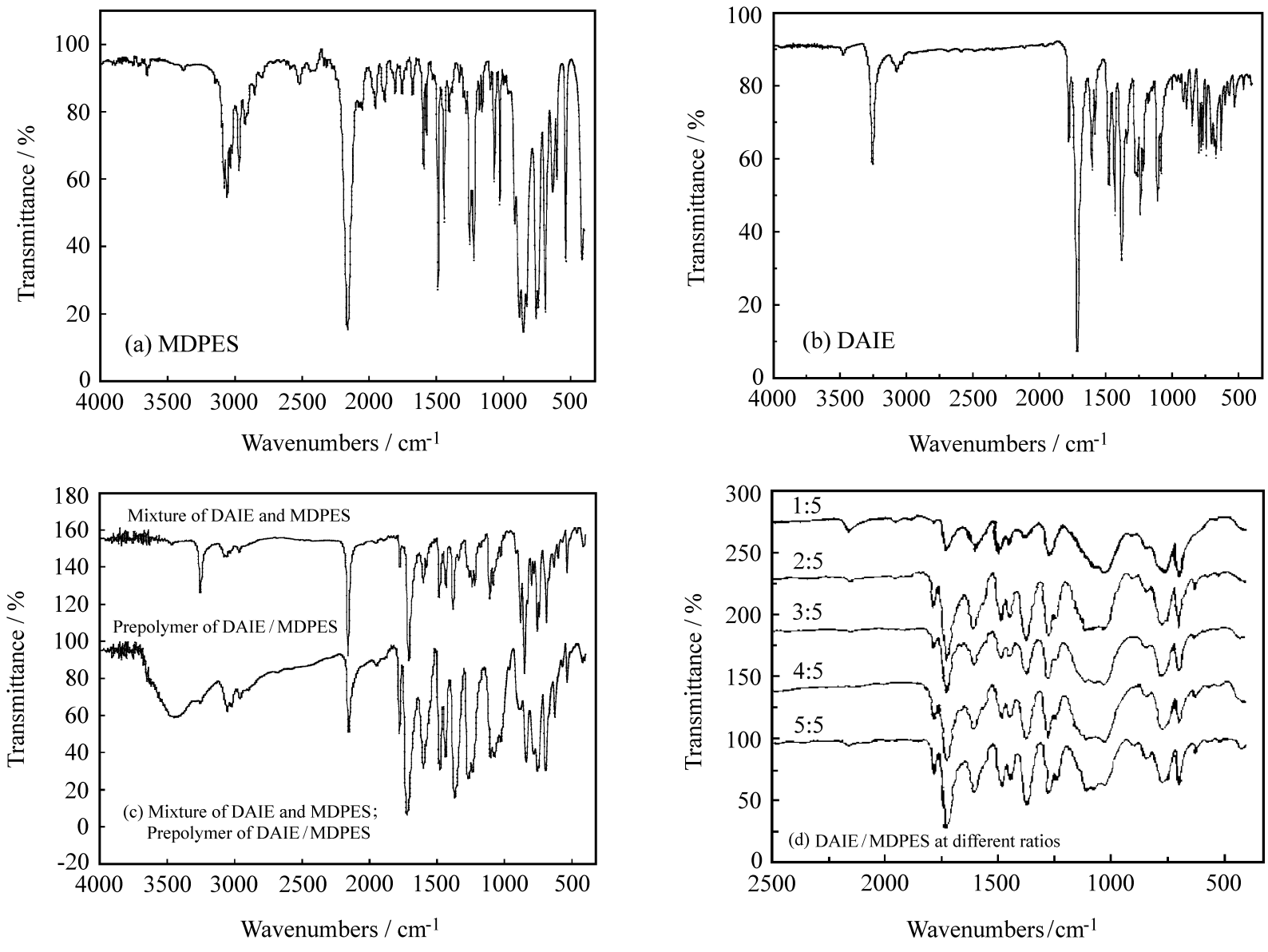


图1　MDPES、DAIE、DAIE 和 MDPES 预聚物以及不同质量比的DAIE/MDPES 的FT-IR 图谱

Fig. 1　FT-IR spectrum of FT-IR of MDPES, DAIE, mixture of DAIE and MDPES and prepolymer and DAIE/MDPES at different ratios

环的振动吸收峰强度和峰高明显比单体混合物在此处的吸收峰增加。这表明共聚反应过程中H—C　C，Si—H和C　C都参加了反应，而且有环聚反应发生。

图1(d)中列出了5种配比的DAIE/MDPES聚合物固化处理后的红外图谱。由图1(d)可以发现，共聚后2100 cm^{-1}附近的Si—H、C　C的特征峰基本消失，表明共聚反应过程中发生了Si—H和C　C之间的加成反应。另一方面，结合固化度的测定表明，当不同配比的DAIE和MDPES共聚反应至300 ℃，其固化程度受DAIE的影响较小，表明MDPES在此温度可以发生聚合交联反应，而DAIE的加入可以使共聚物的聚合固化程度有所提高。

2.2　DAIE改性MDPES的耐热性能

MDPES具有优异的耐热性，不同配比的DAIE/MDPES在相同的条件下固化后制成的浇注体，在空气中和氮气中进行的热失重分析结果见表2。从表2中可以看出，DAIE的加入使MDPES的T_{d_5}有所降低，但仍然保持了较高的耐热性。当M_{DAIE}/M_{MDPES}=4∶5时，空气中T_{d_5}仍然有408 ℃，氮气中T_{d_5}有467 ℃，表明用DAIE改性MDPES后形成的聚合物仍然具有较好的耐热性能。

表2　不同质量配比DAIE/MDPES的热性能

Table 2　The high temperature-resistant property of DAIE/MDPES at different mass ratios

M_{DAIE}/M_{MDPES} (Mass ratio)	T_{d_5}/℃ (In air)	T_{d_5}/℃ (In nitrogen)	800 ℃ mass residual ratio/% (In nitrogen)
0∶5	578	646	90.9
1∶5	498	549	84.5
2∶5	495	533	83.4
3∶5	464	480	83.1
4∶5	408	467	82.7
5∶5	401	451	68.0

2.3　DAIE改性MDPES复合材料的弯曲强度和高温弯曲强度

用DAIE改性MDPES，能显著改善MDPES的弯曲强度，不同配比DAIE/MDPES预聚物通过与玻璃纤维复合并固化后制备的复合材料在室温下测得的弯曲强度以及在235 ℃恒温1 h测定的弯曲强度如图2所示。当M_{DAIE}/M_{MDPES}=1∶5时，其弯曲强度低于100 MPa，随着DAIE含量的增加，DAIE/MDPES复合材料的弯曲强度相应增大；当M_{DAIE}/M_{MDPES}=4∶5时，复合材料在室温下测得的弯曲强度达到274 MPa，235 ℃测得的弯曲强度达到241 MPa，高温下弯曲强度保留率达到88.5%。结果表明：DAIE能有效提高MDPES的弯曲强度，而且高温下弯曲强度保留率很好。

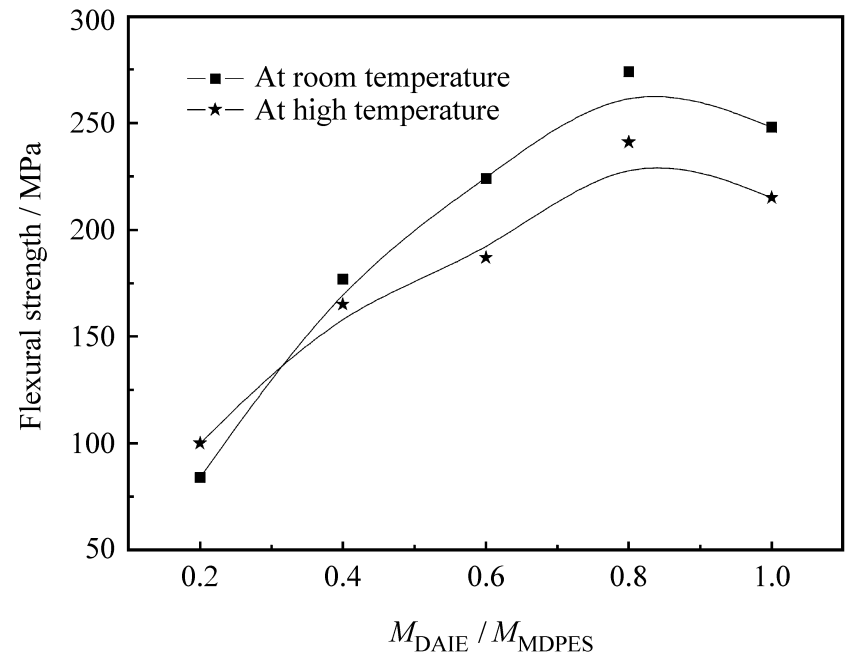


图2　不同质量配比DAIE/MDPES复合材料在室温和235 ℃测得的弯曲强度

Fig. 2　Flexural strength of DAIE/MDPES composites at different mass ratios at room temperature and 235 ℃

2.4　DAIE改性MDPES的介电性能

改变添加到MDPES中DAIE的质量含量对复合材料的介电性能会有一定的影响，在相同固化条件和测试条件下，DAIE/MDPES复合材料的介电损耗角正切如图3所示。由图3可以看出，随着DAIE含量的增加，DAIE/MDPES复合材料的介电损耗角正切逐渐降低。当M_{DAIE}/M_{MDPES}=4∶5时，在1 MHz下，DAIE/MDPES复合材料的介电损耗角正切值为2.5×10^{-3}，介电常数为4.18，改性后的介电性能优异。

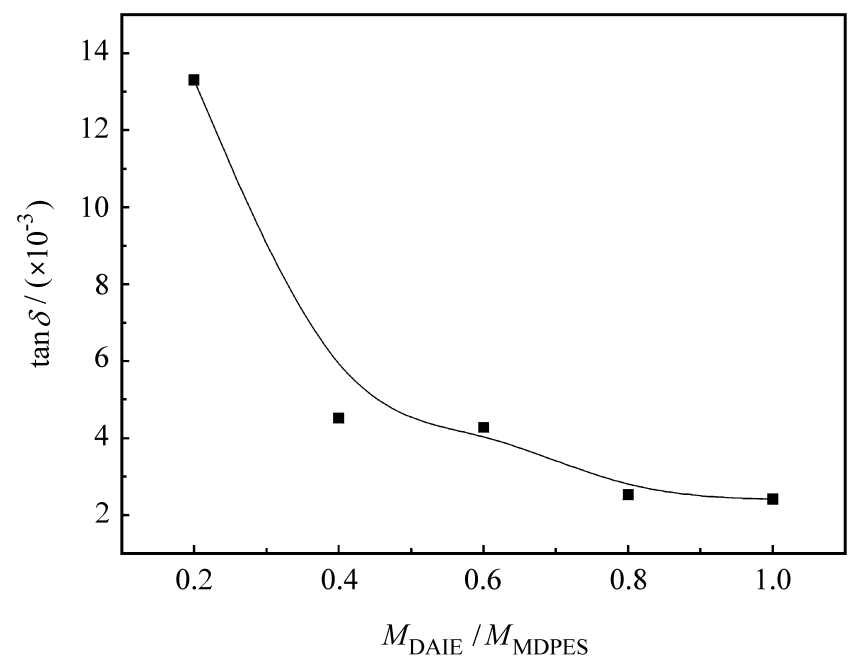


图3　不同质量配比DAIE/MDPES复合材料的介电损耗角正切

Fig. 3　The tan δ of DAIE/MDPES composites at different mass ratios

3 结 论

(1) 用DAIE改性MDPES，可以显著提高MDPES的弯曲强度。通过不同配比DAIE/MDPES预聚物与玻璃纤维复合并固化后制备的复合材料的弯曲强度测定，当 $M_{DAIE}/M_{MDPES}=4:5$ 时，复合材料的弯曲强度达到274 MPa，高温下弯曲强度保留率达到88.5%。

(2) 用DAIE改性MDPES，在显著提高其弯曲强度的同时，交联固化后的聚合物仍然保留了较好的耐热性能。当 $M_{DAIE}/M_{MDPES}=4:5$ 时，复合材料具有274 MPa弯曲强度时的空气中 T_{d_5} 仍然有408 ℃，氮气中 T_{d_5} 有467 ℃，表明用DAIE改性MDPES后形成的聚合物仍然具有较好的耐热性能。

(3) 用DAIE改性MDPES，所制备的复合材料具有较好的介电性能。当 $M_{DAIE}/M_{MDPES}=4:5$，频率为1 MHz时，复合材料介电常数为4.18，介电损耗角正切 $\tan\delta$ 为 2.5×10^{-3}。

参考文献:

[1] Liu Huaqin, Harrod John F. Copper (Ⅰ) chloride catalyzed crossdehydrocoupling reactions between silanes and ethynyl compounds. A new method for the copolymerization of silanes and alkynes [J]. Can J Chem, 1990, 68(2): 1100-1105.

[2] Brefort J L, Corriu R J P, Gerbier Ph, et al. New poly[(silylene) diacetylenes] and poly[(germylene) diacetylenes] [J]. Organometallic, 1992, 11(7): 2500-2506.

[3] Li Hong, West R. Structures and photophysical of silicon-containing phenylenethylene polymers [J]. Macromolecules, 1998, 31(3): 2866-2871.

[4] Itoh Masyohi, Mitsuzuka Masahiko, Iwata Kenji, et al. A novel synthesis and extremely high thermal stability of poly[(phenylsilylene)-ethynlene-1, 3-phenyleneethynylene] [J]. Macromolecules, 1994, 27(7): 7917-7919.

[5] Itoh Masayoshi, Inoue Kohji, Iwata Kenji, et al. New highly heat-resistant polymers containing silicon: Poly(silyleneethynylenephenyleneethynylene)s [J]. Macromolecules, 1997, 30(2): 694-701.

[6] Kuroki S, Okita K, Itoh M. Thermosetting mechanism study of poly[phenylsilylene-ethynylene-1,3-phenyleneethynylene] by solid-state NMR spectroscopy and computational chemistry [J]. Macromolecules, 1998, 31(3): 2804-2808.

[7] 陈 麒，倪礼忠. 苯乙炔基硅烷及其制备方法[P]. 中国专利, 1421446A. 2003-04-26.
Chen Qi, Ni Lizhong. Preparation of phenylacetylene-silane [P]. China Patent, 1421446A. 2003-04-26.

[8] Chen Qi, Ni Lizhong, Hu Chunpu. Synthesis and characterized of methyl-di-phenyl ethynylenesilane and its network polymer [A]. Preprints of Third East Asia Polymer Conference [C]. 2004. 42-44.

[9] 秦 亮，陈 麒，倪礼忠，等. 甲基二苯乙炔基硅烷的改性研究[J]. 功能高分子学报, 2004, 17(1): 109-112.
Qin Liang, Chen Qi, Ni Lizhong, et al. Study on modification of methyl-di-phenylacetylene-silane [J]. Journal of Functional Macromolecules, 2004, 17(1): 109-112.

[10] hshita Joji, Shinpo Akihiro, Kunai Atsutaka. Synthesis of poly{[bis(ethynylphenyl) silylene] phenylene}s with highly heat-resistant properties [J]. Macromolecules, 1999, 32(7): 5998-6002.