复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 36 卷 第 3 期 3 月 2019 年
Vol. 36 No. 3 Mar 2019

DOI：10.13801/j.cnki.fhclxb.20180705.001

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

成滨，扈艳红*，邓诗峰，杜磊，周燕，杨藤，崔方旭

（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： 设计并合成了一种含有二腈基的硅烷偶联剂 DCA（Dicyanide-containing Silane Coupling Agent），采用 FTIR、^{1}H-NMR、^{13}C-NMR 表征了其化学结构。将 DCA 添加到石英纤维/含硅芳炔（QF/PSA）复合材料体系中，DCA 含量为 QF 的 2.0wt%时，常温条件下改性后的 QF/PSA 复合材料层间剪切强度（ILSS）和弯曲强度分别提升了 63.3%和 28.1%；250℃时 ILSS 和弯曲强度的保留率分别为 83.0%和 81.9%；500℃时 ILSS 和弯曲强度的保留率分别为 54.7%和 60.0%。偶联剂 DCA 固化后的热失重 5%的温度（T_{d5}）为 357.8℃，900℃时残炭率为 55.7%。XPS 和 DSC 数据表明，偶联剂 DCA 在 QF/PSA 复合材料界面形成化学桥接，其中腈基在 229℃固化，炔基在 245℃参与 PSA 的固化，在 PSA 与 QF 间形成强界面层。SEM 观察表明，经偶联剂 DCA 改性后 QF/PSA 复合材料的破坏属于韧性断裂。新型偶联剂 DCA 可显著改善 QF/PSA 复合材料界面，提高其高温力学性能。

关键词： 邻苯二甲腈；硅烷偶联剂；复合材料界面；界面增强

中图分类号： TB332；TQ342　　**文献标志码：** A　　**文章编号：** 1000-3851(2019)03-0545-10

Interfacial modification of quartz fiber/silicon-containing arylacetylene composites using novel dicyanide-containing silane coupling agent

CHENG Bin, HU Yanhong*, DENG Shifeng, DU Lei, ZHOU Yan, YANG Teng, CUI Fangxu

(Key Laboratory for Special Polymer Materials and Related Technology, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: A novel dicyanide-containing silane coupling agent (DCA) was synthesized and characterized with FTIR, ^{1}H-NMR and ^{13}C-NMR. After modified by the coupling agent DCA(2.0wt%), the interlaminar shear strength (ILSS) and flexural strength of the quartz fiber/poly(silicon-containing arylacetylene) (QF/PSA) composites increase by 63.3% and 28.1% at room temperature respectively. The retention of ILSS and flexural strength of QF/PSA are 83.0% and 81.9% respectively at 250℃, the retention of ILSS and flexural strength are 54.7% and 60.0% respectively at 500℃. The decomposition temperature of 5% loss (T_{d5}) of the cured DCA is 357.8℃, and its residue rate is up to 55.7% at 900℃. According to DSC analysis, the dicyanide groups cure at about 229℃, and the alkenyl groups copolymerized with PSA at 245℃. The strong interfacial layer form between QF and PSA. XPS analysis shows that DCA could form chemical bonds as the bridges between the matrix and fibers. Confirmed by SEM, the rupture mode of QF/PSA composites modified by DCA on the interface is obviously ductile fracture. DCA can apparently modify the interface of QF/PSA composites and improve its mechanical properties.

Keywords: phthalonitrile; silane coupling agent; composite interface; interface reinforcement

收稿日期： 2018-04-26；**录用日期：** 2018-06-05；**网络出版时间：** 2018-07-06　08:28
网络出版地址： https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180705.00
基金项目： 特种功能高分子材料及相关技术教育部重点实验室(B类)开放基金上海市重点学科(B502)
通讯作者： 扈艳红，博士，副研究员，硕士生导师，研究方向为树脂基复合材料表面改性　E-mail：huyhxy@ecust.edu.cn
引用格式： 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 Bin, HU Yanhong, DENG Shifeng, 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 (in Chinese).

http://fhclxb.buaa.edu.cn

本研究中的含硅芳炔树脂(PSA)是华东理工大学自主研发的一类新型耐高温树脂[1-3]，它在固化后可以形成高度交联的体型结构，具有优异的耐高温性能。但是 PSA 的化学结构是非极性，表面能较低[4]，导致制备复合材料时，存在界面黏结性差的问题，严重影响了复合材料的力学性能[5-7]。利用偶联剂的桥接作用对复合材料界面进行处理，提高其界面黏结强度，进而提高复合材料的力学性能是复合材料界面改性中最有效的方法之一[8-9]。但目前常用的硅烷偶联剂耐热性较差，高温条件下使用失效，无法满足 PSA 复合材料的应用需求，迫切需要研发新型的耐热型偶联剂[10-14]。

聚邻苯二甲腈树脂是 20 世纪 70 年代由美国海军实验室率先研发成功的一种新型耐高温有机树脂[15-18]，玻璃化转变温度通常达到 500℃以上，热氧稳定性好，残炭率高，阻燃性能优异[19-21]。邻苯二甲腈树脂在国内外受到越来越广泛的关注，在航空航天领域具有潜在的应用前景。

针对 PSA 树脂的弱极性问题，为了提高复合材料的力学性能和耐高温性能，本文将二甲腈基团引入偶联剂中，设计并合成了一种新型的含腈基硅烷偶联剂 DCA(Dicyanide-containing Silane Coupling Agent)。偶联剂中的端炔参与 PSA 树脂固化，使偶联剂与 PSA 树脂形成良好的化学键合；而硅氧烷基团可与石英纤维(QF)表面的硅羟基脱水缩合形成 Si—O—Si，且 QF 表面的 Si—OH、偶联剂的 Si—OH 和上浆剂中的—NH_2 可以催化偶联剂中—CN 的固化，防止偶联剂高温下分解，增强界面层，提高 QF/PSA 复合材料在高温条件下的力学性能。

1　实验材料及方法

1.1　原材料

2,3-二氨基-2-丁烯二腈，纯度为 99%，上海贤鼎生物科技有限公司；2-酮戊二酸(纯度为 99%)、盐酸(分析纯)、无水乙醇(分析纯)、四氢呋喃(分析纯)、N,N-二甲基甲酰胺(分析纯)、N′-(乙基亚胺基亚甲基)-N，N-二甲基-1,3-丙二胺单盐酸盐(EDCI，纯度为 97%)、N,N-二甲基-4-吡啶胺(DMAP，纯度为 99%)、二丁基二月桂酸锡(DBDU，纯度为 95%)，上海泰坦科技股份有限公司；异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷，纯度为 98%，阿法埃莎试剂有限公司；3-氨基苯乙炔，纯度为 98%；B 型石英玻璃纤维布(QF)，菲利华石英玻璃纤维股份有限公司；含硅芳炔树脂(PSA)，实验室自制。

1.2　新型硅烷偶联剂 DCA 的合成

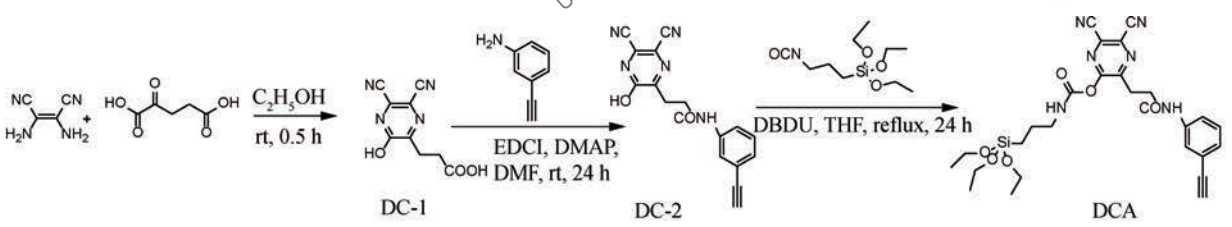
通过 2,3-二氨基-2-丁烯二腈和 2-酮戊二酸的缩合反应，合成含腈基、酚羟基和羧基的吡嗪衍生物，再以 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)做溶剂，EDCI 和 DMAP 做催化剂，与 3-氨基苯乙炔进行酰胺化反应，最后以四氢呋喃(THF)为溶剂，以 DBDU 为催化剂与 3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷(IPTS)反应，成功制备了一种新型的含腈基硅烷偶联剂 DCA。合成新型硅烷偶联剂 DCA 的设计如图 1[22]所示。

1.3　QF 表面处理

称取相对于 QF 质量 2.0wt%的硅烷偶联剂 DCA，溶解于 THF 中，醋酸调节 pH 到 4～5，浸渍定量的 QF，室温挥发溶剂，用丙酮清洗未反应的残留偶联剂，真空烘箱干燥 2 h。

1.4　QF/PSA 复合材料的制备

用不同浓度的 DCA 溶液和 35wt% PSA 的 THF 溶液浸渍 QF，65℃真空干燥 2 h，除去溶剂，最后将预浸料放入 XLB-D 350×350×1 型平板硫化仪(上海齐才液压机械有限公司)中，制备复合材料层压板，表压为 2.6 MPa。固化工艺为：170℃/2 h、210℃/2 h、250℃/4 h。QF/PSA 的含胶量(PSA+DCA)为 30wt%±2wt%。



EDCI—N'-(ethyliminomethylene)-N, N-dimethyl-1,3-propanediamine monohydrochloride; DMAP—N,N-dimethyl-4-pyridinamine; DMF—Dimethyl formamide; RT—Room temperature; DBDU—Dibutyltin dilaurate; THF—Tetrahydrofuran; DCI—3-(5,6-dicyano-3-hydroxypyrazin-2-yl)propanoic acid; CD2—3-(5,6-dicyano-3-hydroxypyrazin-2-yl)-N-(3-ethynylphenyl)propanamide.

图 1　新型含腈基的硅烷偶联剂(DCA)的合成

Fig. 1　Synthesis of dicyanide-containing silane coupling agent(DCA)

http://fhcxb.buaa.edu.cn

1.5 测试方法

用美国 Nicolet 公司 Thermo Nexus 670 型 FTIR 表征偶联剂的化学结构。波数扫描范围为 4 000～500 cm^{-1}，分辨率为 4 cm^{-1}，扫描次数为 32。

用 Bruker DRX 500 型核磁共振仪分析表征偶联剂的化学结构。以氘代二甲基亚砜(DMSO)为溶剂，以四甲基硅烷(TMS)为内标。

采用美国 Mettler Toledo 公司 MTD TGA 1 型热失重分析仪对偶联剂的耐热性进行分析。升温速率为 10℃/min。

采用美国 Mettler Toledo 公司 MTD DSC 1 型差示扫描量热仪进行固化放热测试，跟踪了 PSA、10wt% DCA/PSA、DCA 的固化进程。升温速率为 10℃/min。

采用长春机械科学研究院有限公司 CCSS-44100 型电子万能拉力机测试 QF/PSA 复合材料的层间剪切强度(ILSS)和弯曲强度，加载速度为 2 mm/min。ILSS 测试按 JC/T 773—2010[23]标准，弯曲强度测试按 GB/T 1449—2005[24]标准。

采用日本日立公司 3.0/S-3400 型 SEM 对纤维和复合材料断面形貌分析。

采用美国 Thermo Fisher 公司 ESCAL-AB250Xi 型 XPS 分析经过偶联剂改性后的纤维表面元素变化情况。

2 结果与讨论

2.1 DCA 对 QF/PSA 复合材料力学性能影响

图 2 为不同添加量的 DCA 对 QF/PSA 复合材料 ILSS 和弯曲强度的影响。可见，随着 DCA 的添加量逐渐增多，QF/PSA 复合材料的 ILSS 和弯曲强度都呈先增大后减小的趋势，在添加量为 2.0wt%时达到最大值。未经偶联剂 DCA 处理的 QF/PSA 复合材料 ILSS 和弯曲强度分别为 16.9 MPa、226.2 MPa，当 DCA 添加量为 2.0wt%

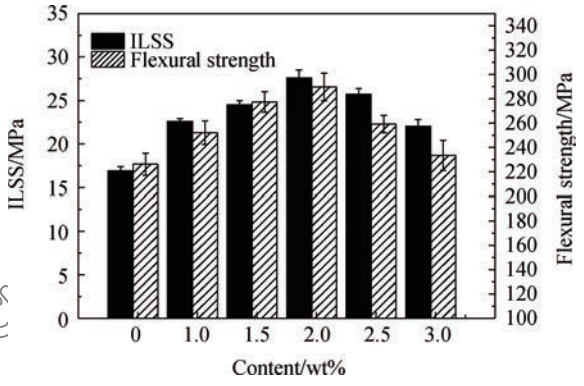


图 2 DCA 添加量对改性后石英纤维/含硅芳炔(QF/PSA)复合材料层间剪切强度(ILSS)和弯曲强度的影响

Fig. 2 Influence on interlaminar shear strength (ILSS) and flexural strength of quartz fiber/poly(silicon-containing arylacetylene) (QF/PSA) modified by different contents of DCA

时，QF/PSA 复合材料 ILSS 达 27.6 MPa，提高了 63.3%，弯曲强度达 289.7 MPa，提高了 28.1%。当偶联剂 DCA 添加量继续增大时，QF/PSA 复合材料的 ILSS 开始下降。原因是当偶联剂含量过多时，过量的偶联剂之间自聚并附着在纤维表面形成弱界面层，降低了界面黏结强度[25]。同时，偶联剂与 QF 表面反应后形成偶联剂界面层，此时添加过量的偶联剂将覆盖原偶联剂层，被覆盖的炔基无法与 PSA 树脂接触而难以发挥偶联剂的作用。因此，偶联剂添加量应适当，才会发挥偶联剂的最佳效果。

表 1 和图 3 为添加 2.0wt% DCA 时，对 QF/PSA 复合材料在 250℃和 500℃条件下 ILSS 和弯曲强度的影响。可知，随着偶联剂 DCA 添加量增大，与常温条件下的变化规律一致，改性后 QF/PSA 复合材料 ILSS 呈先增大后减小的趋势。在 250℃和 500℃时，未添加偶联剂的 QF/PSA 复合材料层间剪切强度分别下降至 14.3 MPa 和 8.7 MPa；添加 DCA 后，ILSS 可分别达到 22.9 MPa 和 15.1 MPa，保留率分别达 83.0%和 54.7%。不添加偶联剂的 QF/PSA 复合材料常温条件下弯曲强度为 226.2 MPa，在 250℃和 500℃条件下，分别下

表 1 2wt% DCA 改性后的 QF/PSA 复合材料在常温、250℃和 500℃下的层间剪切强度(ILSS)

Table 1 Interlaminar shear strength (ILSS) of QF/PSA composites at room temperature, 250℃ and 500℃ modified with 2wt% DCA

Temperature/℃	ILSS/MPa		Retention rate of ILSS		Flexural strength/MPa		Retention rate of flexural strength	
	Untreated	Modified	Untreated	Modified	Untreated	Modified	Untreated	Modified
RT	16.9±0.4	27.6±0.5	—	—	226.2±9.1	289.7±7.1	—	—
250	14.3±0.7	22.9±0.3	84.8	83.0	190.6±9.8	237.2±12.4	84.3	81.9
500	8.7±0.6	15.1±0.7	51.6	54.7	132.7±11.4	173.8±8.6	58.7	60.0

http://hclxb.buaa.edu.cn

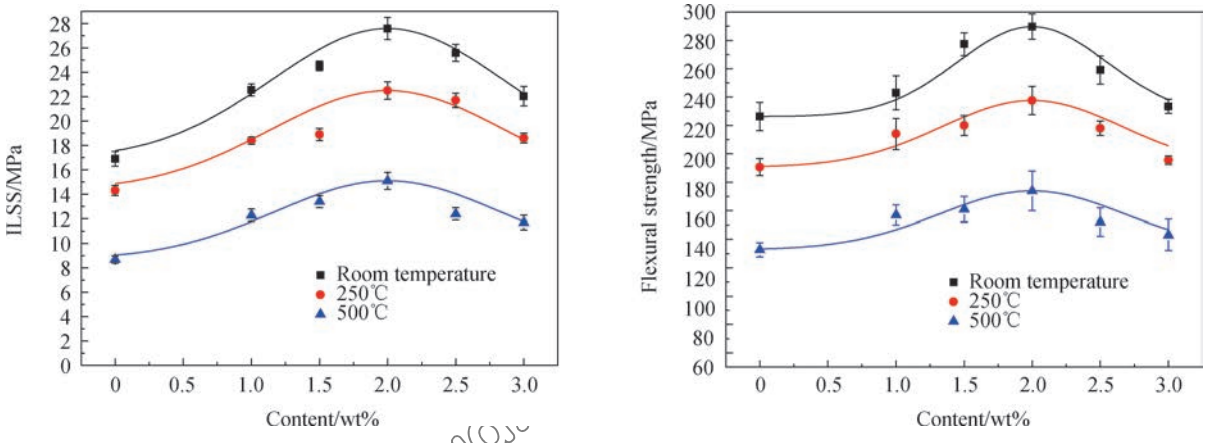


图 3　DCA 改性后的 QF/PSA 复合材料在常温、250℃和 500℃下的 ILSS

Fig. 3　ILSS of QF/PSA composites at room temperature, 250℃ and 500℃ modified with DCA

降为 190.6 MPa 和 132.7 MPa，添加 2.0wt% 偶联剂 DCA 改性后的 QF/PSA 的弯曲强度可分别达到 237.2 MPa 和 173.8 MPa，保留率分别达 81.9%和 60.0%。结果表明，加入 DCA 改性后的 QF/PSA 复合材料的高温力学性能得到明显改善[22]。

2.2　DCA/PSA 树脂耐热性能

图 4 为固化后的 PSA、10wt% DCA/PSA 及偶联剂 DCA 的热失重曲线。可知，PSA 树脂的热失重 5%温度(T_{d5})达 640.1℃，900℃时残炭率高达 91.5%。固化后偶联剂 DCA 由于—C—N—键和部分脂肪链的存在，耐热能力稍差，其 T_{d5} 为 357.8℃，900℃残炭率为 55.7%。当添加 10wt% DCA 于 PSA 中，发现 PCA/PSA 共聚树脂的 T_{d5} 下降为 590.8℃，残炭率由 91.5%下降为 87.4%，不过 TGA 曲线变化趋势与纯 PSA 树脂一致。在实际的 QF/PSA 复合材料体系中，偶联剂添加量仅为纤维质量的 2.0wt%，偶联剂 DCA 的添加对 PSA 树脂的耐热性能不利影响较小，而主要是偶联剂中的官能团分别与树脂、纤维之间的相互作用、大分子链间的相互缠绕及二腈基在高温下的自聚等[19]，都提高了复合材料体系高温力学性能，因此 QF/PSA 复合材料即使在 500℃仍有较高的力学性能保留率。

2.3　DCA 与 PSA 的固化性能

图 5 为按照 PSA 加工工艺固化 10wt% DCA/PSA 的固化进程 FTIR 图谱。可知，随着固化温度的逐步升高，2 230 cm^{-1} 处的—CN 峰逐渐变小，但并未完全消失，这是由于—CN 在 229℃左右固化生成三嗪结构，固化反应时仍有—CN 未参与反应[26]。在 3 266 cm^{-1} 处的炔基吸收峰消失，表明 DCA 可以参与 PSA 的固化。综上所述，DCA 可以与 PSA 共固化建立化学键链接。

图 6 为 PSA、10wt% DCA/PSA、DCA 的 DSC 曲线。可知，PSA、10wt% DCA/PSA、DCA 的起始

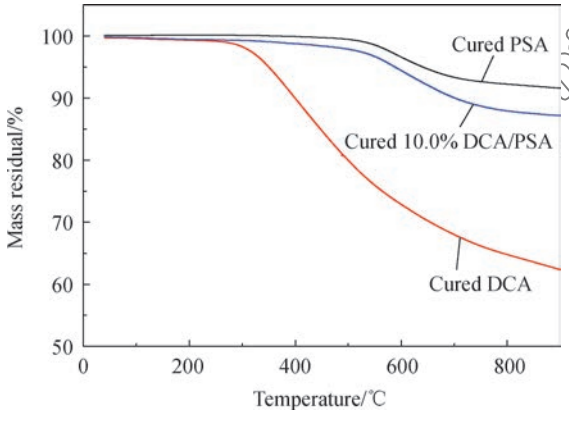


图 4　PSA、10wt% DCA/PSA 和 DCA 的热失重曲线

Fig. 4　TG curves of PSA, 10wt% DCA/PSA and DCA

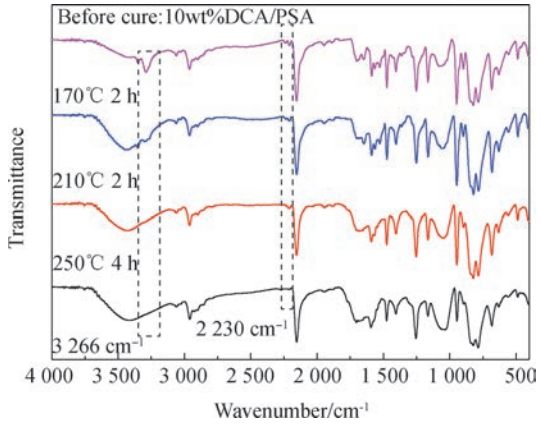


图 5　DCA 和 10wt% DCA/PSA 固化过程的 FTIR 图谱

Fig. 5　FTIR spectra of curing DCA and 10wt% DCA/PSA

http://fhclxb.buaa.edu.cn

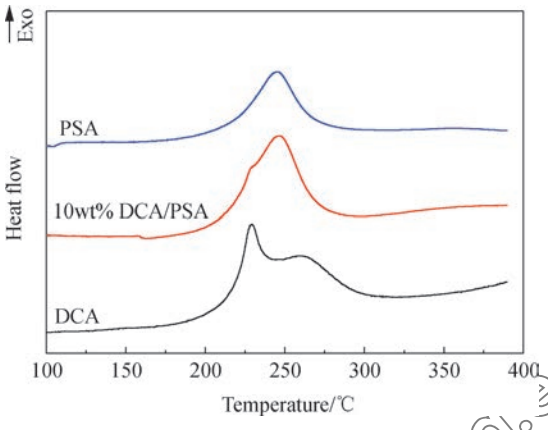


图 6 PSA、10wt% DCA/PSA、DCA 的 DSC 曲线

Fig. 6 DSC curves of PSA, 10wt% DCA/PSA and DCA

固化温度分别为 215.0℃、213.6℃、216.3℃，温度相差不大。PSA、10wt% DCA/PSA、DCA 的炔基放热峰分别为 246.1℃、245.2℃和 258.0℃，DCA 的加入对 PSA 的固化峰无明显影响。

—CN 的固化温度通常在 300℃以上，但 DCA 水解后形成的—Si—OH 可以催化—CN 固化，DCA 中的—CN 固化放热集中在 229.1℃，且峰形尖锐[26-27]。在混合体系中可看到 229.3℃处—CN 固化放热产生的肩峰。

PSA、10wt%DCA/PSA、DCA 的热焓分别为 528.2 kJ/g、474.0 kJ/g、313.9 kJ/g，理论上，添加 10wt% DCA 的综合热焓应为 506.7 kJ/g，实际放热为 474.0 kJ/g，PSA 与 DCA 共固化时，反应热分别来源于两组分中的炔基固化，或二组分炔基共固化，由于化学环境改变，反应热焓降低。

2.4 DCA 与 QF 的相互作用

图 7 为 QF 和 2.0wt% DCA 浸渍过的 QF XPS 图谱及分峰拟合处理曲线。可知，在 QF 表面，Si2p 主要有两种结合形式，分别是 SiO_2 和 Si—OH，QF 表面含有的 C—C、C—N、C—O、C ═O 等官能团主要来源于 QF 表面涂覆的上浆剂，上浆剂为有机混合物[28]。而 DCA 处理过的 QF 表面，SiO_2 被 DCA 覆盖，因此含量由 46.09% 下降到 26.37%；Si—OH 减少，Si—O—Si 增多，这是由于 DCA 水解并与 QF 表面的 Si—OH 之间发生脱水缩合反应，生成了新的 Si—O—Si 结构。C ═O 的含量从 14.3%提高到 21.57%，主要来源于 DCA 中的酰胺基和氨酯基上的 C ═O 结构。由于 DCA 中含有吡嗪环结构，C ═N 的含量增加到 25.6%。C≡N 是 DCA 的特征峰，检测到 C≡N 的结合能信号，证明 DCA 已经化学吸附在 QF 表面。

表 2 QF 的 C1s 结合方式和含量

Table 2 C1s peak affiliation and content of QF

Elements combining state	Binding energy/eV	Mole fraction/%	
		QF	QF-DCA
C—C	284.5	47.40	36.29
C—N	285.8	15.48	19.70
C≡N	286.3	—	13.82
C—O	286.9	23.11	17.10
C ═O	288.5	14.01	13.10

表 3 QF 的 O1s 结合方式和含量

Table 4 O1s peak affiliation and content of QF

Elements combining state	Binding energy/eV	Mole fraction/%	
		QF	QF-DCA
SiO_2	532.7	46.09	26.37
Si—O	531.2	28.96	27.11
C—OH	532.5	—	12.13
C—O—C	533.6	10.60	12.81
C ═O	531.6	14.30	21.57

表 4 QF 的 Si2p 结合方式和含量

Table 3 Si2p peak affiliation and content of QF

Elements combining state	Binding energy/eV	Mole fraction/%	
		QF	QF-DCA
SiO_2	103.5	62.83	37.51
Si—OH	102.5	37.17	22.96
Si—O—Si	101.6	—	19.53

表 5 QF 的 N1s 结合方式和含量

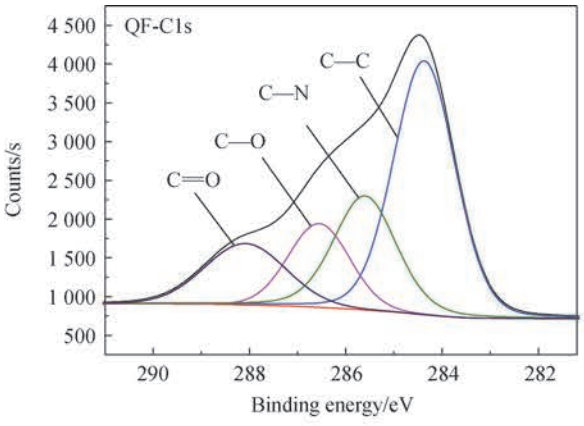
Table 5 N1s peak affiliation and content of QF

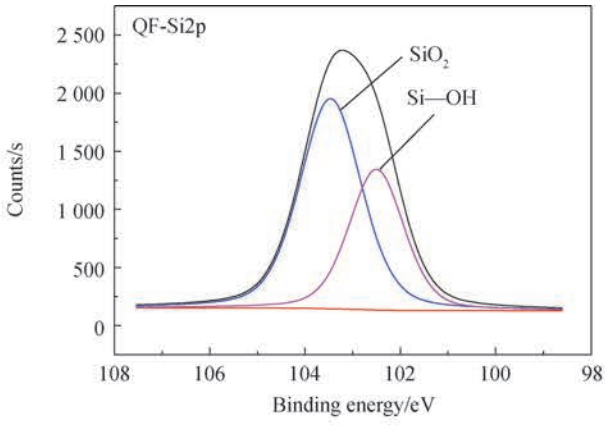
Elements combining state	Binding energy/eV	Mole fraction/%	
		QF	QF-DCA
C—N	399.8	75.8	57.7
C ═N	398.7	24.2	25.6
C≡N	400.2	—	16.7

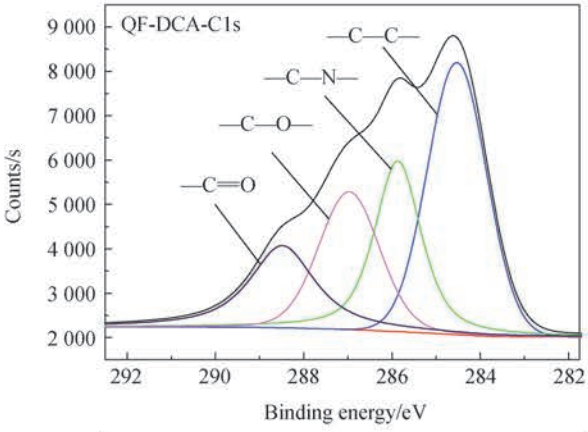
2.5 DCA 改性 QF/PSA 复合材料的界面形貌

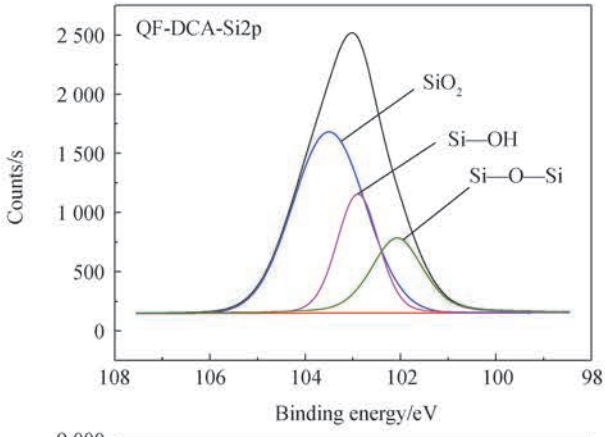
图 8 为 QF 在 DCA 处理前后表面形貌 SEM 图像。可知，未经处理的 QF 表面光滑，经 DCA 处理后的 QF 表面凹凸不平，为与 PSA 良好黏接提供了条件。图 9 为 DCA 改性前后的 QF/PSA 复合材料经过层间剪切强度测试后的断面 SEM 图像。可知，未添加 DCA 的 QF 与 PSA 树脂界面分明，两相之间有明显的分界线，QF 在外界剪切力的作用下，从 PSA 树脂基体中剥离，且 QF 表面光滑，只有极少量树脂黏附，在纤维拔出的位置对应产生了光滑圆柱状凹槽，说明 QF 与 PSA 树脂界面黏结性能较差，两相之间存在间隙，成为复合材料体系中的缺陷，当复合材料受到外力

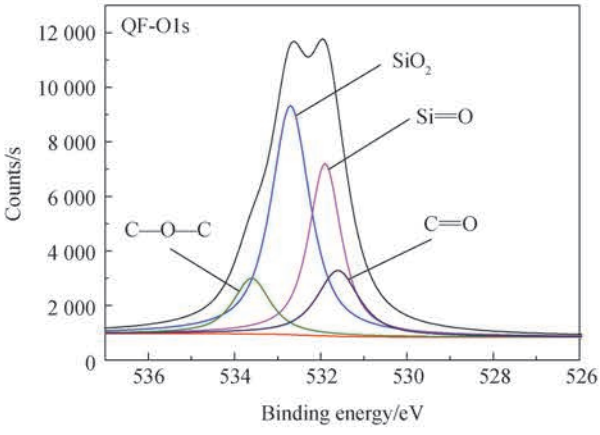
http://fhclxb.buaa.edu.cn

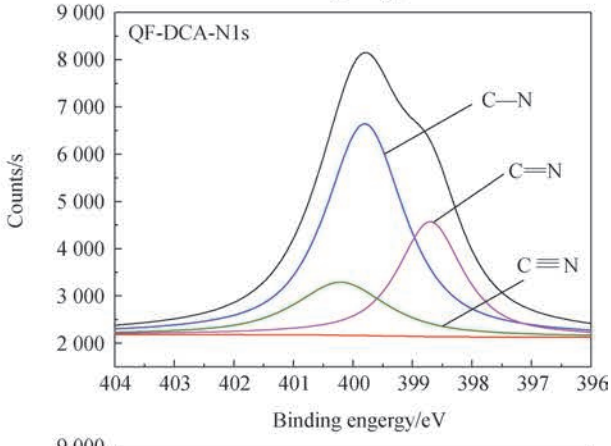


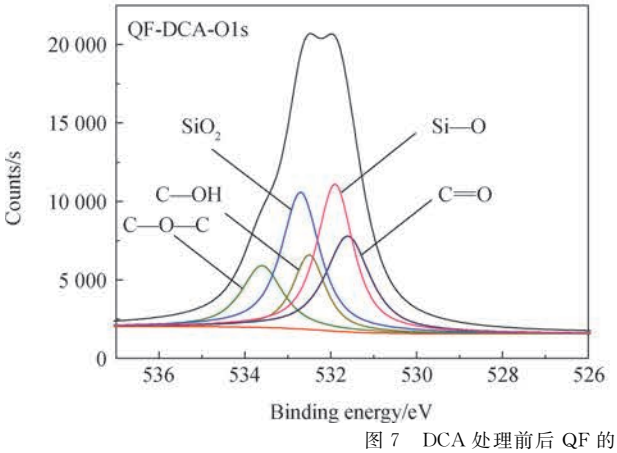












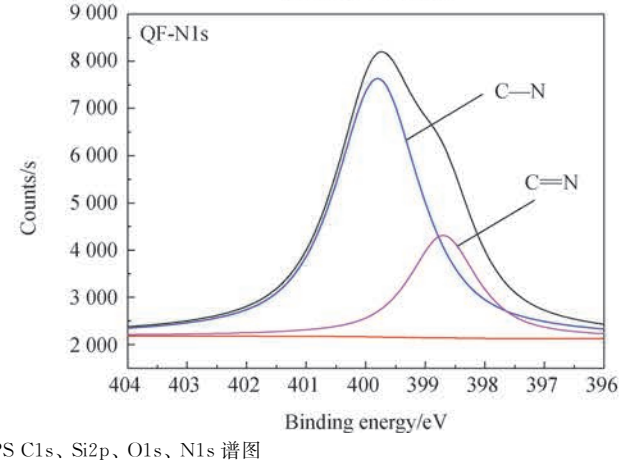


图 7　DCA 处理前后 QF 的 XPS C1s、Si2p、O1s、N1s 谱图

Fig. 7　C1s, Si2p, O1s and N1s XPS spectra of QF before and after DCA treatment

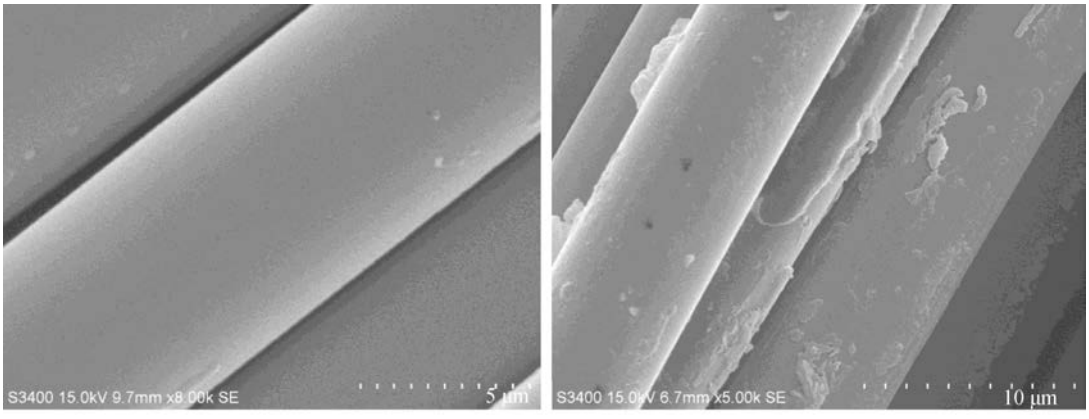


图 8　DCA 处理前后 QF 表面形貌 SEM 图像

Fig. 8　SEM images of QF before (a) and after(b) modification by DCA

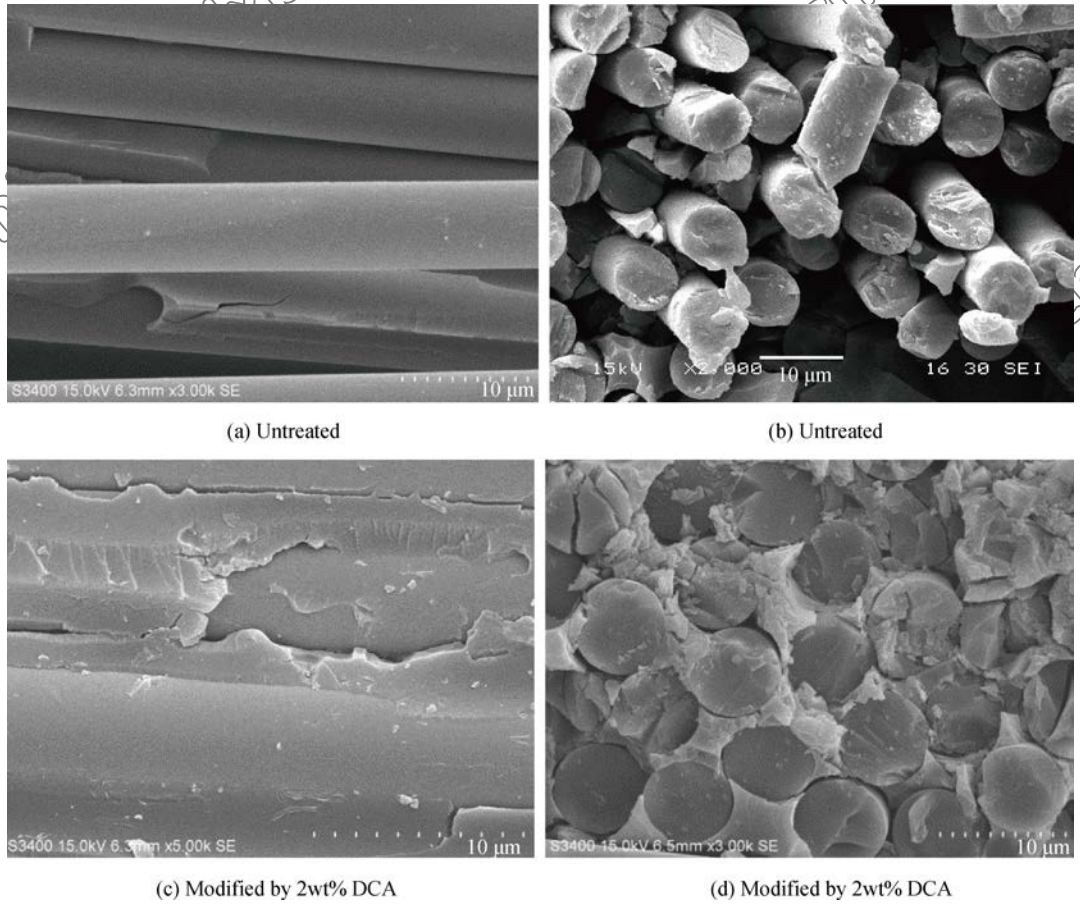


图 9　QF/PSA 和 DCA 改性后 QF/PSA 断裂横截面 SEM 图像

Fig. 9　SEM images of QF/PSA composite before and after modification by DCA fracture cross-sections

作用时，作用力无法有效地通过相界面传递到 QF 上去，从而导致应力集中处的树脂基体破坏，降低了 QF/PSA 复合材料的力学性能。用 2.0wt% DCA 处理过的 QF/PSA 复合材料层间剪切断裂面的裂纹呈河流状，呈现出没有主裂痕的无规断裂，韧窝多，为典型的韧性断裂，说明 DCA 的添加提高了 PSA 的韧性，可在裂纹生长过程中吸收更多的能量[29-30]。QF 与 PSA 的界面无明显分界线，相界面趋于消失，且 QF 表面有明显的树脂黏附，在断裂面无纤维拔出现象，整体表现为 QF 与树脂基

体的断裂。SEM 形貌分析表明，经过 2.0wt% DCA 处理的 QF/PSA 复合材料，树脂与纤维的黏附性增强，QF 被 PSA 树脂紧紧包裹，当复合材料受到外界作用力时，树脂基体可以通过相界面有效地将载荷传递到 QF 上去，从而提高复合材料的力学性能。

2.6　DCA 与 QF/PSA 复合材料的作用机制

综合各种表征，本研究认为 DCA 的偶联机制如图 10 所示。首先偶联剂 DCA 水解，硅乙氧基水解为—Si—OH，并与 QF 表面的—Si—OH 之间形成氢键，然后脱水缩合形成—Si—O—Si—键；复合材料制备成型过程中，DCA 中的—CN 固化形成三嗪环，而炔基与 PSA 树脂共同固化，发生环三聚反应形成苯环。—CN、炔基的固化都没有小分子产生，不会对复合材料产生缺陷，固化零收缩。DCA 分别与 QF 和 PSA 发生化学键合，在 QF/PSA 复合材料界面形成化学桥接，形成耐热结构，同时固化后的偶联剂分子与 PSA 树脂形成交联互穿网络，增强复合材料界面黏结力，显著提高复合材料的高温力学性能。

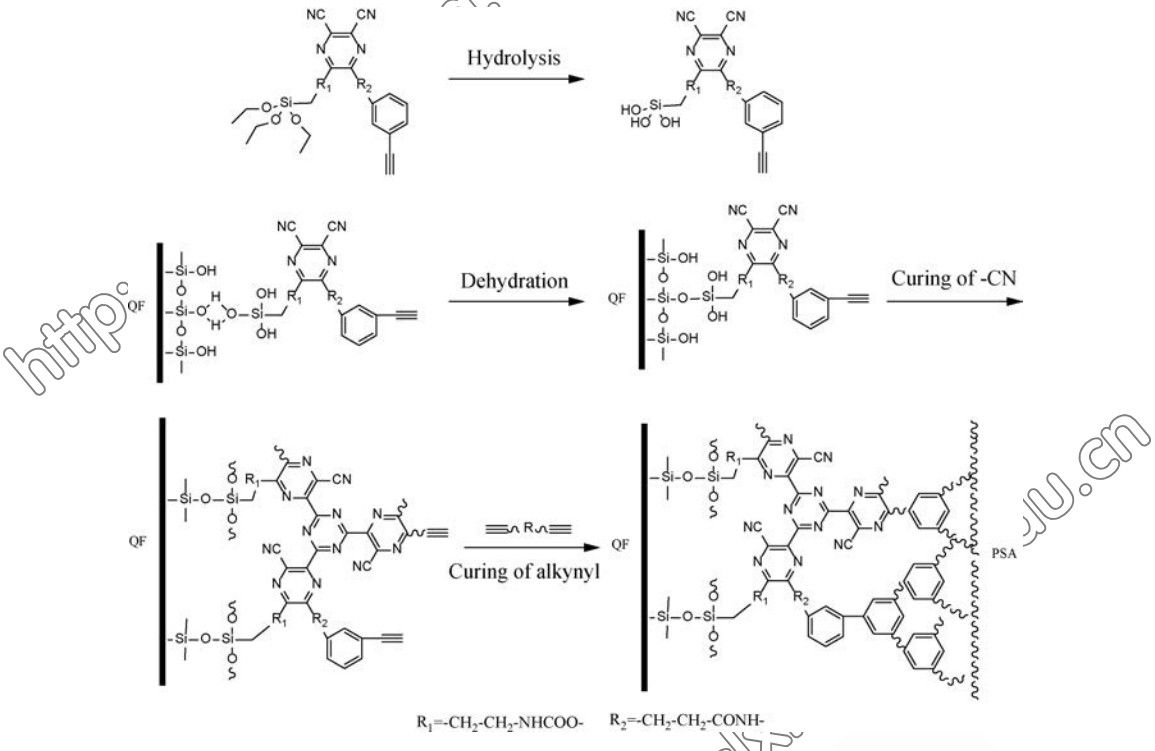


图 10　DCA 改性 QF/PSA 复合材料作用机制

Fig. 10　Mechanism of DCA modifying QF/PSA composites

3　结　论

(1) 成功合成了偶联剂 DCA(Dicyanide-containing Silane Coupling Agent)，并用红外光谱、核磁共振氢谱、核磁共振碳谱表征了偶联剂 DCA 的结构。

(2) 固化后偶联剂 DCA 的耐高温性能良好，热失重 5%温度(T_{d5})达到 357.8℃，900℃时的残炭率达 55.7%。

(3) 偶联剂 DCA 可显著提高石英纤维/含硅芳炔(QF/PSA)复合材料的常温力学性能：采用预处理法处理 QF，添加量为 2.0wt%时，QF/PSA 复合材料层间剪切强度(ILSS)达到最大值，提高了 63.3%，弯曲强度也达到最大值，提高了 28.1%。

(4) 偶联剂 DCA 可显著提高 QF/PSA 复合材料的高温力学性能：250℃时偶联剂 DCA 改性后 QF/PSA 复合材料的 ILSS 和弯曲强度分别为 22.9 MPa 和 190.6 MPa，保留率分别为 83.0%，81.9%。500℃ 时 ILSS 和弯曲强度分别达 15.1 MPa、132.7 MPa，保留率分别为 54.7%、60.0%。

(5) 含二腈基和炔基结构的硅烷偶联剂 DCA 的作用机制为：硅乙氧基与 QF 表面的 Si—OH 反应生成 Si—O—Si 结构，炔基参与 PSA 的固化，腈基之间反应生成三嗪环，形成耐热结构，增强了复

合材料界面黏结力，显著提高了复合材料的高温力学性能。

参考文献：

[1] WANG F, ZHANG J, HUANG J, et al. Synthesis and characterization of poly(dimethylsilylene ethynylenephenyleneethynylene) terminated with phenylacetylene[J]. Polymer Bulletin, 2006, 56(1): 19-26.

[2] ITOH M, INOUE K, HIRAYAMA N, et al. Fiber reinforced plastics using a new heat-resistant silicon based polymer[J]. Journal of Material Science, 2002, 37(17): 3795-3801.

[3] 王沪东，郭康康，周晖，等. 聚硼硅氮烷杂化芳炔基树脂制备及抗热氧化性能[J]. 复合材料学报，2016，33(5)：962-969.
WANG H D, GUO K K, ZHOU H, et al. Preparation and thermal-oxidation resistance of polyborosilazane hybrid polyarylacetylene resin[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(5): 962-969 (in Chinese).

[4] 高金森，齐会民，张健，等. 新型含硅芳炔树脂及其复合材料性能[J]. 化工新型材料，2008，36(12)：45-47.
GAO J M, QI H M, ZHANG J, et al. Properties of new silicon-containing arylacetylene resin and its composite materials[J]. New Chemical Materials, 2008, 36(12): 45-47 (in Chinese).

[5] 徐彬，周权，倪礼忠，等. 硅炔杂化树脂及其复合材料的性能[J]. 功能高分子学报，2012，25(2)：148-151
XU B, ZHOU Q, NI L Z, et al. Properties of silicone resin modified with silicone-acetylene resin and its composites[J]. Journal of Functional Polymers, 2012, 25(2): 148-151 (in Chinese).

[6] PIGGOT M, ANDISON D. The carbon fibre-epoxy interface[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 1987, 6(3): 290-302.

[7] LI J, MA H, HUANG Y. A method for characterizes the interface between carbon fiber and epoxy resin: Three-parameters exponential pattern[J]. Material Chemistry and Physics, 2005, 89(2-3): 367-372.

[8] PICKERING K, ABDALLA L. The effect of silane coupling agents on radiata pine fibre for use in thermoplastic matrix composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2003, 34(10): 9115-926.

[9] DWIGHT W, HUFF N. Effects of silane coupling agents on the interphase and performance of glass-fiber reinforced polymer composites[J]. Composites Science and Technology, 1997(57): 975-983.

[10] BUREAU M, DENAUL J. Fatigue resistance of continuous glass fiber/polypropylene composites consolidation dependence[J]. Composites Science and Technology, 2004, 64(12): 1785-1794.

[11] WANG L, SHI Y, SA R, et al. Surface modification of aramid fibers by catechol/polyamine codeposition followed by silane grafting for enhanced interfacial adhesion to rubber matrix[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(49): 12547-12556.

[12] CUI H Y, KESSLER M R. Glass fiber reinforced ROMP-based bio-renewable polymers: Enhancement of the interface with silane coupling agents[J]. Composites Science and Technology, 2012, 72(11): 1264- 1272.

[13] 梁秀华，扈艳红，杜磊，等. 异氰酸酯基硅烷偶联剂改性石英纤维/含硅芳炔复合材料表面[J]. 玻璃钢/复合材料，2013(8)：44-50.
LIANG X H, HU Y H, DU L, et al. Interfacial modification of quartz fiber reinforced silicon-arylacetylene resin composite by coupling agent[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2013(8): 44-50 (in Chinese).

[14] 王林靖，扈艳红，杜磊，等. 乙炔基芳酰胺酸硅烷改进石英纤维/含硅芳炔复合材料高温界面性能[J]. 复合材料学报，2016，33(2)：287-296.
WANG L J, HU Y H, DU L, et al. High-temperature interfacial property of quartz fiber/silicon-containing arylacetylene composites with aromatic amic acid-containing alkyne-terminated silane[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(2): 287-296 (in Chinese).

[15] 曾科，杨刚. 聚邻苯二甲腈树脂研究进展[J]. 热固性树脂，2012，27(1)：58-63.
ZENG K, YANG G. Research progress in phthalonitrile resins[J]. Thermosetting Resin, 2012, 27(1): 58-63 (in Chinese).

[16] 曾科，杨刚. 聚邻苯二甲腈树脂研究进展(续)[J]. 热固性树脂，2012，27(2)：60-62.
ZENG K, YANG G. Research progress in phthalonitrile resins[J]. Thermosetting Resin, 2012, 27(2): 60-62 (in Chinese).

[17] 曾科，杨刚. 聚邻苯二甲腈树脂研究进展(续完)[J]. 热固性树脂，2012，27(3)：58-61.
ZENG K, YANG G. Research progress in phthalonitrile resins[J]. Thermosetting Resin, 2012, 27(3): 58-61 (in Chinese).

[18] KELLER T M. Fluorinated high temperature phthalonitrile[J]. Polymer Communications, 1987, 28(12): 337-339.

[19] SASTRI S B, KELLWR T M. Phthalonitrile cure reaction with aromatic diamines[J]. Journal of Polymer Science Part A, 1998, 36(11): 1885-1890.

[20] SASRTI S B, ARMISTEAD J P, KELLER T M, Phthalonitrile-carbon fiber composites[J]. Polymer Composites, 1996,

http://fhclxb.buaa.edu.cn

17(6): 816-822.

[21] 周恒，刘峰，赵彤，等. 新型自催化氰基树脂的制备及其初步热性能[J]. 宇航材料工艺，2010(2)：45-48.
ZHOU H，LIU F，ZHAO T，et al. Preparation and thermal properties of novel self-catalyst resin with cyano group[J]. Aerospace Materials and Technology，2010(2)：45-48 (in Chinese).

[22] CHENG B，HU Y H，DENG S F. Synthesis and application of a novel dicyanide-containing silane coupling agent[C]//6th Annual International Conference on Material Science and Engineering. Suzhou：IOP Publishing，2018.

[23] 中华人民共和国工业和信息化部. 纤维增强塑料短梁法测定层间剪切强度：JC/T 773—2010[S]. 北京：中国标准出版社，2011.
Ministry of Industry and Information Technology of the People's Republic of China. Fiber-reinforced plastics composites：Determination of apparent interlaminar shear strength by short-beam method：JC/T 773—2010[S]. Beijing：China Standards Press，2011 (in Chinese).

[24] 中国国家标准化管理委员会. 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.
Standardization Administration of the People's Republic of China. Fibre-reinforced plastic composites：Determination of flexural properties：GB/T 1449—2005[S]. Beijing：China Standards Press，2005 (in Chinese).

[25] 张芳芳，扈艳红，杜磊，等. 含噁嗪环硅烷偶联剂对石英纤维/含硅芳炔复合材料性能的影响[J]. 功能高分子学报，2017，30(3)：347-353.
ZHANF F F，HU Y H，DU L，et al. Effects of benzoxazine-containing silane coupling agent on properties of QF/PSA composites[J]. Materials Review，2017，30(3)：347-353 (in Chinese).

[26] 李正，张宗波，林先凯，等. 邻苯二甲腈的固化机理与改性研究进展[J]. 材料导报，2013，27(8)：82-87.
LI Z，ZHANG Z B，LIN X K，et al. Progress on curing mechanism and modification of phthalonitrile resin[J]. Materials Review，2013，27(8)：82-87 (in Chinese).

[27] 周恒，刘锋，李小丽，等. 邻间对位自催化氰基树脂的制备及相关性能对比研究[C]//第十六届全国复合材料学术年会，2010.
ZHOU H，LIU F，LI X L，et al. Preparation and property of ortho，meta and para self-catalyzed resin with cyano group[C]//16th National Annual Conference on Composite Materials，2010 (in Chinese).

[28] 李智鹏，扈艳红，杜磊，等. 国产芳纶上浆剂对聚三唑复合材料力学性能的影响[J]. 表面技术，2014，43(4)：17-23.
LI Z P，HU Y H，DU L，et al. Effect of domestic aramid fiber iii sizing agents on mechanical properties of polytriazole composites[J]. Surface Technology，2014，43(4)：17-23 (in Chinese).

[29] 杜烽可，袁荞龙，黄发荣. 含硅芳炔/苯并噁嗪/氰酸酯三元聚合体系研究[J]. 高分子学报，2018(3)：410-417.
DU F K，YUAN Q L，HUANG F R. Studies on the terpolymer of poly(silyleneace-tylene aryleneacetylene)/benzoxazine/cyanate ester[J]. Acta Polymerica Sinica，2018(3)：410-417 (in Chinese).

[30] ZHAO F，HUANG Y D. Improved interfacial properties of carbon fiber/epoxy composites through grafting polyhedral oligomeric silsesquioxane on carbon fiber surface[J]. Material Letters，2010，64(24)：2742-274.

http://fhclxb.buaa.edu.cn