

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

王林靖, 扈艳红*, 杜磊, 杨海荟

(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: 运用自主设计合成的含有端炔和芳酰胺酸结构的硅烷偶联剂(CA-K)改善石英纤维(QF)/含硅芳炔(PSA)复合材料的高温界面黏结性能。FTIR、DSC 以及 TGA 跟踪分析表明:CA-K 在 PSA 固化时同步发生热闭环, 形成耐热的酰亚胺环结构, CA-K 同时参与 PSA 的固化;XPS 分析推断出 CA-K 与纤维发生化学键合;CA-K 处理后 QF/PSA 复合材料的界面黏结强度增加, 常温下层间剪切强度(ILSS)和弯曲强度分别较未处理时提高了 34.7% 和 40.4%, 在 250 °C 时 ILSS 和弯曲强度的保留率分别达到 82.5% 和 54.9%, 而 500 °C 时 ILSS 和弯曲强度保留率为 85.1% 和 64.2%。

关键词: 石英纤维; 含硅芳炔; 乙炔基芳酰胺酸硅烷; 酰亚胺环; 高温界面增强

中图分类号: TB332; FQ342

文献标志码: A

文章编号: 1000-3835(2016)02-0287-10

2002 年以来, 华东理工大学^[1-2]研究合成了一系列含有不同主链结构的含硅芳炔(PSA)树脂, 它们具有优异的耐热性能, 作为一种新型的耐高温、耐烧蚀材料, 在航空航天领域有广泛的应用前景^[3-5]。

然而由于 PSA 树脂本身分子结构的刚性, 与增强纤维不能很好地复合, 影响到材料最终的力学性能。梁秀华等^[6]设计合成了不同官能团的硅烷偶联剂对石英纤维(QF)进行表面处理, 最终得到的石英纤维/含硅芳炔(QF/PSA)复合材料的常温力学性能有了明显的改善, 但其在高温时的力学强度损失较大。市售 QF 表面的上浆剂也主要是耐热等级不高的环氧树脂及胺类固化促进剂。因此迫切需要设计研究耐高温的偶联剂, 扩展 QF/PSA 复合材料在高温领域的应用。

聚酰亚胺是目前耐热等级最高的有机聚合物, 主要因其结构中含有高热稳定的酰亚胺环^[7]。由于酰亚胺环上羰基的诱导效应, 使酰亚胺环具有较强的极性。故设想将酰亚胺环结构单元引入硅烷偶联剂中, 在提高硅烷偶联剂耐高温性能的同时, 也增加树脂的极性。针对 PSA 树脂基复合材料的耐热

问题, 在前期工作^[6]的基础上, 研究团队运用化学桥接理论设计合成了一种含有酰胺酸和端炔结构的硅烷偶联剂(CA-K), 不仅含有可以参与 PSA 树脂固化的端炔基以及能够增强与 QF 黏结的硅氧烷基团, 还在分子结构中引入芳酰亚胺环提高偶联剂在高温下的稳定性。

本文考察了 CA-K 在 QF/PSA 复合材料体系中的反应, 探究了 CA-K 的加入对 QF 与 PSA 界面的影响, 分析了复合体系的耐热性能, 测试了 CA-K 对 QF/PSA 复合材料常温 and 高温力学性能的影响, 表征了不同处理条件对 QF/PSA 复合材料界面黏结的影响, 推理了 CA-K 的作用机制。

1 实验材料及方法

1.1 实验原料

采用的实验原料为: 偏苯酸酐(A-1, 纯度 > 98%)、(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷(KH-550, 98%), 阿达马斯试剂有限公司; 苯乙炔衍生物(A-2, 98%); 二氯甲烷(DCM, 分析纯), 上海化学试剂有限公司; 三乙胺(TEA, 分析纯)、1,4-二氧六环(分析纯)、丙酮(分析纯)、甲酰胺(分析纯), 上海凌峰

收稿日期: 2015-03-06; 录用日期: 2015-04-29; 网络出版时间: 2015-05-11 08:35

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150511.0835.001.html

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界面改性。E-mail: huyhxy@ecust.edu.cn

引用格式: 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).

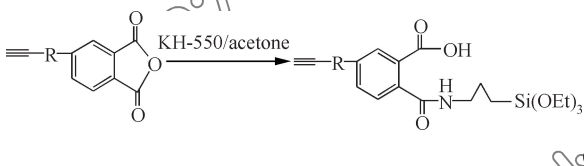
化学试剂有限公司;四氢呋喃(THF,分析纯),上海泰坦科技股份有限公司;PSA,实验室自制;QF织布,湖北菲利华石英玻璃纤维股份有限公司。

1.2 CA-K 的合成

实验装置严格除水除氧,氮气气氛保护,冰浴降温之后在 250 mL 四口烧瓶中一次加入 100 mL DCM、A-1、与 A-1 等物质的量的 A-2 的 DCM 溶液以及过量 10% 的 TEA,常温反应 8 h 后抽滤并使用 DCM、去离子水洗涤,1,4-二氧六环重结晶,得到酸酐中间体 A-3。

装置干燥氮气保护后在 50 mL 三口烧瓶中加入 25 mL 丙酮、A-3 和与 A-3 等物质的量的 KH-550,常温反应 3 h 后除去丙酮得到浅黄的固体粉末终产物 CA-K。

使用 FTIR 以及 $^1\text{H-NMR}$ 表征了 CA-K 的结构,主要官能团的确认得到了目标化合物。反应方程式为



1.3 QF 的表面处理

将相对于纤维 0.5wt%、1.0wt%、1.5wt%、2.0wt%、2.5wt%、3.0wt% 的 CA-K 溶解于一定量的 THF 中,滴加少量醋酸调节 pH 值至弱酸性,密封浸渍 QF 0.5 h 后取出,溶剂自然挥发待用。其中部分纤维布由 2.0wt% 的 CA-K 浸渍处理后取出,经超声除去未作用的 CA-K,然后放入真空干燥箱干燥 2 h。将充分干燥的样品在 150 °C 下热处理 2 h,留待 XPS 分析。

1.4 QF/PSA 复合材料的制备

配制 PSA 固含量为 35% 的 THF 溶液,浸渍预处理过后的 QF,真空干燥 2 h 抽除脱泡,模压成型制备 QF/PSA 复合材料。固化工艺为模具 170 °C 预热→试样进模→预热 1/3 凝胶时间→2/3 凝胶时间加压至 2 MPa→保压 2 h→升温至 210 °C 保压 2 h→升温至 250 °C 保压 4 h→自然冷却,卸压脱模。成型设备为 XLB-D350×350×1 型平板硫化仪(上海齐才液压器械有限公司)。考虑到模压过程中会有小分子放出,在加压过程中多次泄压放出小分子气体。成型后 QF/PSA 复合材料树脂含量为 $(30\pm 2)\text{wt}\%$ 。

1.5 CA-K 与 PSA、QF 相互作用及耐热性表征

采用美国 Nicolet 公司的 Thermo Nexus 670 型傅里叶变换红外吸收光谱仪(FTIR)分析 CA-K 以及添加了 20wt% CA-K 的 PSA 树脂在固化过程中结构的变化。采用美国 TA 公司的 TAQ2000 型差示扫描量热仪(DSC)分析 CA-K、纯 PSA 树脂以及 20wt% CA-K+PSA 混合树脂体系在升温过程中的吸放热状况及 CA-K 与 PSA 在固化进程中的相互作用。

采用美国 TA 公司的 SDTQ600 型热失重分析仪(TGA)分析 CA-K 的添加对混合树脂体系耐热性的影响。

采用美国 PHI 5000C ESCA System 型 X 射线光电子能谱仪分析不同处理方法处理后 QF 表面元素组成及键合状况的变化。并采用 XPS Peak4.1 软件进行分峰拟合。

采用长春机械科学研究院有限公司 CCSS-44100 型电子万能试验机,按照 JC/T 773—1982^[8] 标准进行层间剪切强度测试,按照 GB/T 9341—2000^[9] 标准进行弯曲强度测试。分析改性前后 QF/PSA 复合材料常温、250 °C、500 °C 时的界面性能。

采用日本日立公司 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM)分析层间剪切测试后的样条断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 CA-K 与 PSA 相互作用及耐热性表征结果

2.1.1 固化过程中的热焓变化

图 1 为 CA-K、20wt% CA-K+PSA 及 PSA 的

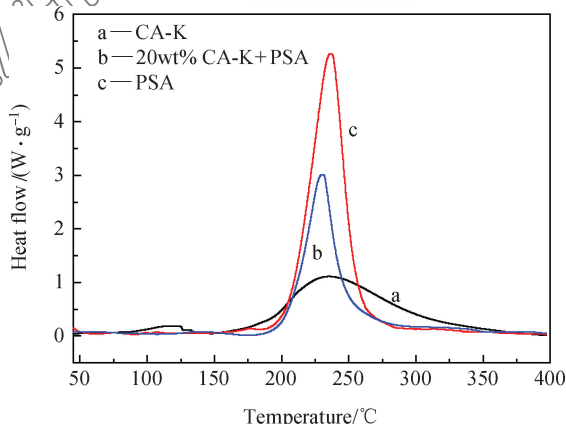


图 1 CA-K、20wt% CA-K+PSA 及 PSA 的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of CA-K, 20wt% CA-K+PSA and PSA

DSC 曲线。由曲线 a 可见, CA-K 首先在 80~150 ℃ 之间出现 1 个明显的放热峰, 应为酰胺酸发生热闭环反应, 生成了酰亚胺环^[10], 同时伴随有硅醇的缩聚反应^[11]。在 180~300 ℃ 之间又出现 1 个较大的放热峰, 应为 CA-K 结构中的端炔发生交联固化反应^[12]。

由曲线 b 和曲线 c 可见, PSA 树脂的起始固化温度为 204.97 ℃, 放热峰温度为 236.67 ℃, 热焓为 678.3 J/g; CA-K 中端炔官能团交联起始温度为 185.13 ℃, 放热峰温度为 236.13 ℃, 热焓为 337.3 J/g; 混合树脂在图 1 中显示的起始固化温度为 205.59 ℃, 与纯 PSA 树脂的起始温度基本一致, 但放热峰温度在 229.98 ℃, 介于 2 种反应体系之间, 而热焓为 373.6 J/g, 更接近于 CA-K 的热焓值。上述现象表明, CA-K 的加入并不会对 PSA 的起始固化温度和固化工艺造成影响, 但混合树脂反应热焓值明显小于 CA-K 与 PSA 按比例混合的简单加和(617.36 J/g); 关联放热峰温度的变化均说明 CA-K 与 PSA 之间不是简单的共混, 而是发生了相互作用。

2.1.2 固化过程中的结构变化

图 2 为 CA-K 及 20wt% CA-K+PSA 树脂体系固化进程 FTIR 谱图。由图 2(a) 可以观察到 170 ℃ 处理 2 h 后—C≡CH 峰的衰减, 这与 DSC 热反应曲线一致, 端炔发生固化反应; 在 1 770 cm⁻¹ 和 1 720 cm⁻¹ 处可以观察到酰亚胺环双碳基的对称不对称伸缩振动峰的出现, 说明 CA-K 同时发生热闭环反应; 此外 2 900 cm⁻¹ 附近来自 CA-K 烷氧基的 C—H 伸缩振动峰随着温度的升高不断减弱, 而 1 100 cm⁻¹ 附近—Si—O—Si—吸收峰明显增强, 说明在固化过程中 CA-K 偶联剂另一官能团也发生自聚反应。

图 2(b) 与纯 PSA 固化一致^[13], 可以看出 170 ℃、0.5 h 固化刚开始时 3 300 cm⁻¹ 附近—C≡CH 峰还很明显, 但随着固化时间的延长,—C≡CH 峰逐渐减弱, 当 170 ℃ 处理 2 h 后该峰明显衰减, 并随着温度升高进一步变弱, 主要因端炔的固化反应, 但不能区分出是来自 CA-K 还是 PSA 的端炔, 表明它们可以相互反应; 结合图 2(a) 发现, 将 CA-K 混入树脂中, 在 1 770 cm⁻¹ 和 1 720 cm⁻¹ 处同样出现酰亚胺环双碳基的对称和不对称伸缩振动峰, 说明在固化过程中 CA-K 同时发生热闭环反应, 该过程并不会受端炔交联的影响。1 100 cm⁻¹

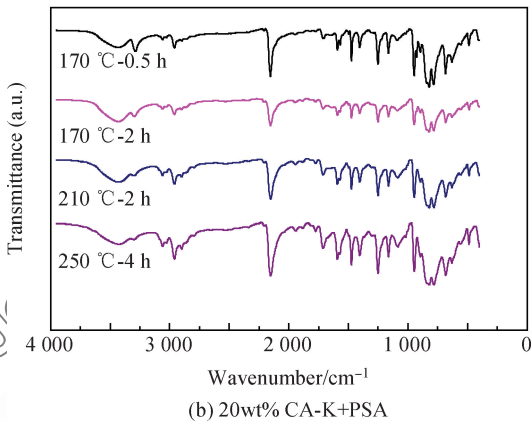
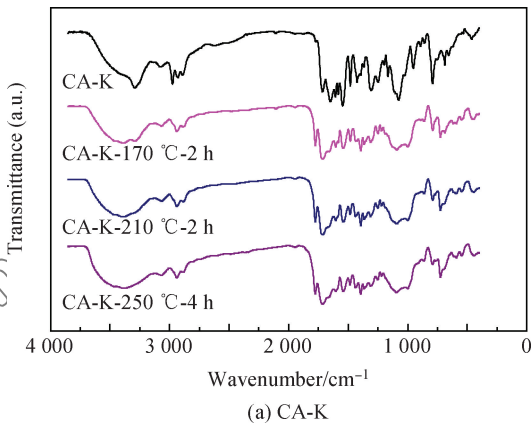


图 2 CA-K 及 20wt% CA-K+PSA 树脂体系固化进程 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of CA-K and 20wt% CA-K+PSA resin system at curing steps

附近—Si—O—Si—吸收峰依然会有所加强, 说明升温过程中混合树脂体系中的 CA-K 在参与 PSA 固化的过程中依然会发生自聚, 并形成交联互穿网络的结构。

2.2 CA-K 与 PSA 树脂耐热性变化

图 3 为固化后 CA-K、PSA 及 20wt% CA-K+PSA 树脂体系 TGA 曲线。可以看到, 对于纯 CA-K 固化体系, 440 ℃ 下的失重率仅为 5%, 表明它本身分子结构中的官能团具有较好的热稳定性, 当温度继续升高, 部分较弱的键发生断裂, 失重集中在 450~600 ℃ 之间。而 PSA 固化树脂耐热性能良好, T_{d5} 为 607 ℃, 到 1 000 ℃ 时失重仅为 8.8%。加入 20wt% CA-K 之后, 固化的混合体系失重曲线与纯 PSA 树脂的非常相似, 虽然失重率相对于纯固化树脂略有上升, T_{d5} 为 560 ℃, 到 1 000 ℃ 时的失重率为 15.3%。这主要是由于添加的 CA-K 失重率较大使得混合树脂整体的失重率上升, 但若

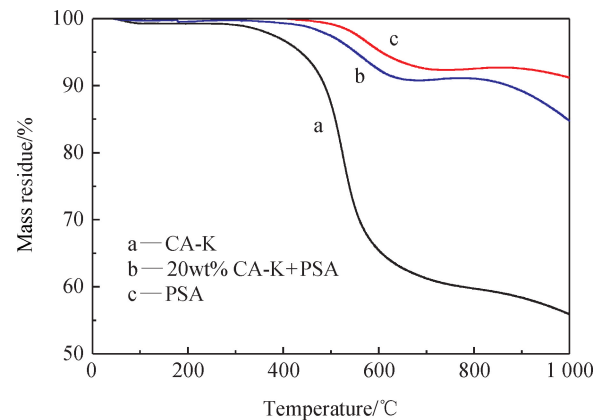


图3 固化后 CA-K、PSA 及 20wt% CA-K+PSA 树脂体系 TGA 曲线

Fig.3 TGA curves of CA-K, PSA and 20wt% CA-K+PSA resin system after curing

将其失重率与单纯 CA-K 与 PSA 树脂按照比例简单加和的失重率数值进行对比,结果如图 4 所示。可以看出,加入 CA-K 之后,在 450 °C 之后混合体系失重率是小于单纯的失重加和的,而这一温度区间正是 CA-K 开始明显失重的区间。

理论失重的计算公式为

$$m_{ml}=0.8m_{mlc-PSA}+0.2m_{mlc-CA-K}$$
 (2)

式中: m_{ml} 为总的失重质量; $m_{mlc-PSA}$ 为固化 PSA 的失重质量; $m_{mlc-CA-K}$ 为固化 CA-K 的失重质量。与 2.1 节中 DSC 数据和 FTIR 谱图分析结果一致,进一步证明 CA-K 与 PSA 在固化过程中发生了相互作用,来自不同体系的端基相互反应,同时 CA-K 也自身发生聚合,生成更加耐热的结构,并形成互穿网络结构。无论是端基交联还是硅氧烷自聚形成的结构

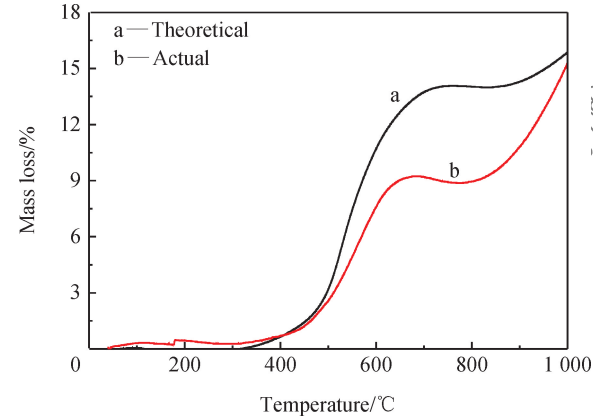


图4 20wt% CA-K+PSA 理论和实际失重曲线

Fig.4 Theoretical and actual mass loss curves of 20wt% CA-K+PSA

都有较高的键能,需要很高的温度才能被破坏。因此即使 CA-K 本身耐热较差的少部分链段断开,依然可以通过一定的物理缠结以及酰亚胺环的极性作用,保持混合树脂体系有更好的耐热效果,减缓了混合固化树脂的降解。

2.3 QF 处理前后表面元素变化

表 1 给出未处理过的 QF(UT-QF)、CA-K 浸渍过的 QF(CA-QF)以及 150 °C 下处理的浸渍过的 QF(HT-CA-QF) 3 种纤维的表面元素分析。与 UT-QF 相比,CA-QF 中 C 元素含量从 81.90 % 减少到 67.57 %, Si 元素含量从 9.25 % 增加到 18.55 %, N 元素含量从 8.85 % 增加至 13.88 %;而 HT-CA-QF 相对于 CA-QF,其中的 N 元素含量分别下降了 1.59 %, C 元素和 Si 元素含量则增加了 1.14 % 和 0.45 %。

图 5 为不同处理前后 QF 的 C1s、N1s 以及 Si2p 谱图,各个谱峰的结合方式及含量如表 2、表 3 和表 4 所示。由表 2 可以看出,UT-QF 表面主要含有一C—C— (284.6 eV)、—C—N— (286.1 eV)、—C—OH (286.8 eV) 和一C=O (287.2 eV),含碳官能团主要来自纤维表面的环氧上浆剂以及少量胺类处理剂^[14];而经过 CA-K 处理之后 QF 表面的一C—C—有所减少,—C—OH 由于偶联剂的覆盖和相互作用消失,—C—N—含量增加主要是来自于 CA-K 结构中的酰胺键,也表明 CA-K 确实作用于纤维的表面;而经过 150 °C 处理之后—C—N— (286.1 eV)的含量又有了明显的增加,说明又有新的一C—N—生成,外加 O 含量的相对降低,进一步印证了 CA-K 与纤维本体作用之后依然会有闭环反应发生。

如表 3 所示,未处理的 QF 表面 N 的主要结合方式为一NH—CO— (399.8 eV)以及一些含氮杂环结构(398.2 eV),这些主要来自于纤维表面的上浆剂。随着 CA-K 的加入,引入了新的一NH—CO—结构,并且由于 CA-K 的覆盖,杂环结构的 N

表 1 不同处理前后 QF 表面元素分布

Table 1 Surface element distribution of QF before and after different treatments

| QF | Content of C1s/ % | Content of N1s/ % | Content of Si2p/ % |
|----------|-------------------|-------------------|--------------------|
| UT-QF | 81.90 | 8.85 | 9.25 |
| CA-QF | 67.57 | 13.88 | 18.55 |
| HT-CA-QF | 68.71 | 12.29 | 19.00 |

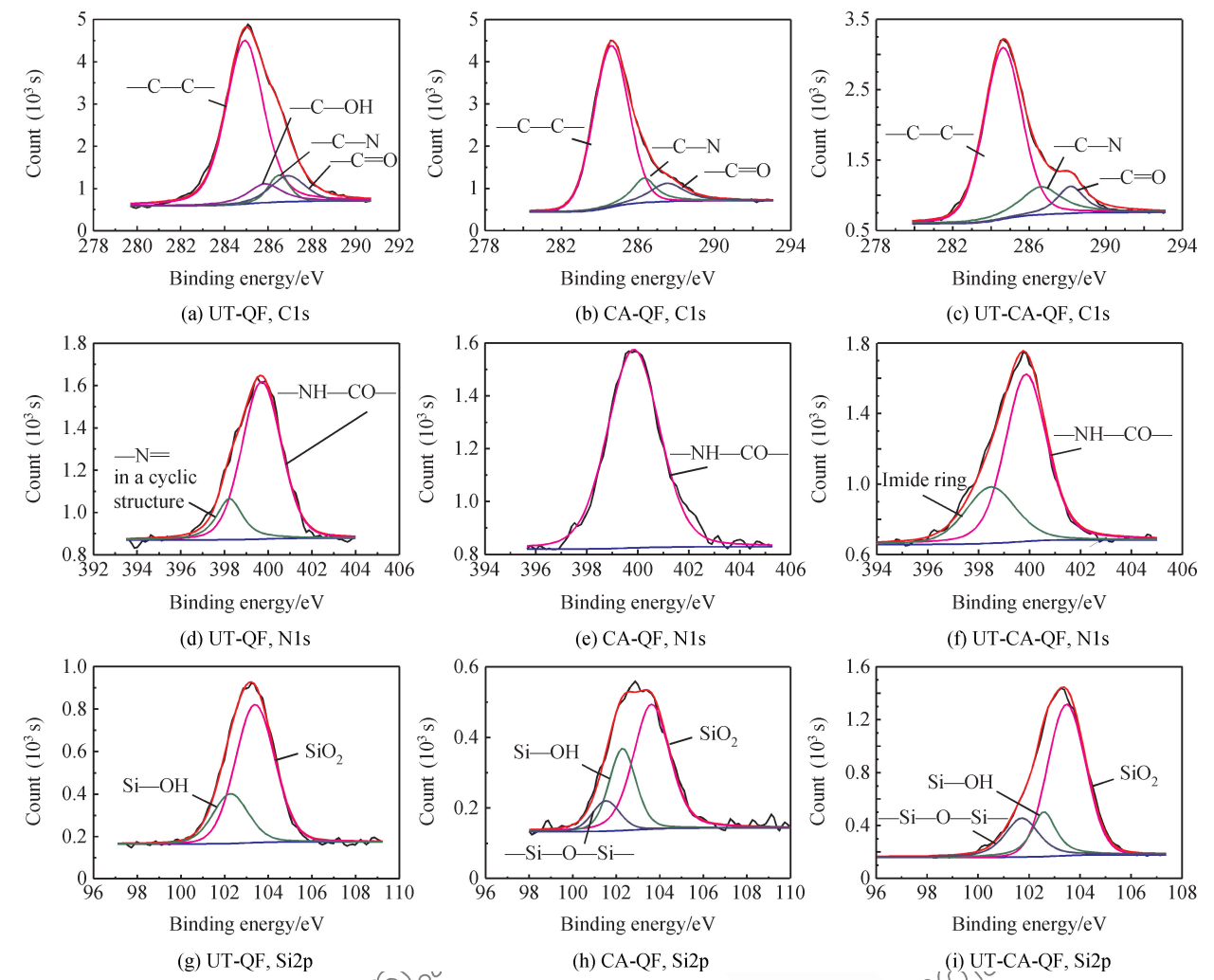


图5 不同处理前后 QF 的 C1s、N1s 以及 Si2p 谱图
Fig. 5 Spectra of C1s, N1s and Si2p for QF before and after different treatments

表 2 QF C1s 结合方式及含量

| Table 2 C1s affiliation modes and contents of QF | | | | |
|--|----------------|----------------------|-------|----------|
| Binding energy/eV | Component peak | Relative component/% | | |
| | | UT-QF | CA-QF | HT-CA-QF |
| 284.6 | —C—C— | 73.32 | 77.80 | 73.13 |
| 286.1 | —C—N— | 9.03 | 11.20 | 16.64 |
| 286.8 | —C—OH | 6.75 | | |
| 287.2 | —C=O | 10.8 | 11.03 | 10.23 |

表 3 QF N1s 结合方式及含量

| Table 3 N1s affiliation modes and contents of QF | | | | |
|--|---------------------------|----------------------|--------|----------|
| Bouding energy/eV | Component peak | Relative component/% | | |
| | | UT-QF | CA-QF | HT-CA-QF |
| 399.8 | —NH—CO— | 82.04 | 100.00 | 71.14 |
| 398.2 | —N= in a cyclic structure | 18.96 | | |
| 398.6 | Imide ring | | | 28.85 |

表 4 QF Si2p 结合方式及含量

| Table 4 Si2p affiliation modes and contents of QF | | | | |
|---|------------------|----------------------|-------|----------|
| Binding energy/eV | Component peak | Relative component/% | | |
| | | UT-QF | CA-QF | HT-CA-QF |
| 103.4 | SiO ₂ | 74.23 | 60.47 | 65.28 |
| 102.3 | —Si—OH | 25.76 | 28.85 | 16.36 |
| 101.5 | —Si—O—Si— | | 10.67 | 18.36 |

很难再检测到; 经过 150 °C 处理之后, —NH—CO—结构减少了 28.86%, 而 QF 表面又出现了 28.85% 酰亚胺环的结构(398.6 eV), 证明在 150 °C 处理之后, 酰胺酸结构的 CA-K 发生了热闭环。

从表 4 中可以看出, 处理前 QF 的 Si2p 结合主要为 2 种形式, 即 QF 本身的 SiO₂ (103.4 eV) 以及与游离水吸附形成的 —Si—OH (102.3 eV)^[15], 而经过 CA-K 处理之后, 纤维表面的 SiO₂ 部分被 CA-K 遮蔽, 含量有所下降, 但 —Si—OH 的含量有所增加,

这主要是 CA-K 中硅氧烷水解形成了新的—Si—OH，并且有一部分转化为了—Si—O—Si—；经过高温处理之后，—Si—OH 进一步脱水形成—Si—O—Si—，因此—Si—OH 含量下降至 16.36%，而—Si—O—Si—的含量则增加至 18.36%。

2.4 QF/PSA 复合材料的力学性能

图 6 为 CA-K 用量对 QF/PSA 复合材料在不同温度下的层间剪切强度和弯曲强度的影响。表 5 为 2.0wt% CA-K 对 QF/PSA 复合材料在 250℃和 500℃时力学性能保留率的影响。

层间剪切强度(ILSS)如图 6(a)所示，在常温时，未加入 CA-K 的 QF/PSA 复合材料的 ILSS 为 17.0 MPa，加入 CA-K 后出现比较明显的提升，当添加量为 0.5wt% 时 ILSS 提升至 17.2 MPa，当添加量达到 2.0wt% 时，QF/PSA 复合材料的 ILSS 达到最大值 22.9 MPa，提高了 34.7%，CA-K 与 QF 以及 PSA 树脂之间的相互作用达到最佳；若 CA-K 用量继续增加，则 QF/PSA 复合材料的 ILSS 反而开始下降，当添加量达到 3.0wt% 时，提高程度下降至 22.8%。这主要是由于过量的 CA-K 发生自聚，成为杂质影响到界面结合，从而影响 QF/PSA 复合材料的力学性能。

在 250℃以及 500℃条件下，随 CA-K 添加量的增加，QF/PSA 复合材料的 ILSS 变化趋势与常温下情况大体一致，在 CA-K 的添加量达到 2.0wt% 时，QF/PSA 复合材料的 ILSS 达到最佳。

但随着温度的升高，QF/PSA 复合材料的 ILSS 总体都有所下降。未添加 CA-K 时，250℃以及 500℃ TQF/PSA 复合材料 ILSS 分别下降至 12.1 MPa 及 7.0 MPa；添加 CA-K 后，QF/PSA 复合材料的 ILSS 下降程度基本相同，添加 2.0wt% CA-K 时，250℃以及 500℃ TQF/PSA 复合材料的 ILSS 为 18.9 MPa 及 12.6 MPa，相对于常温时同样处理条件的样品，保留率分别为 82.5% 及 54.9% (见表 5)，远高于同样温度时未经处理的空样数据，说明 CA-K 在高温条件下依然能够在纤维和树脂之间有良好的键合作用，增强界面结合。

QF/PSA 复合材料的弯曲强度变化与 ILSS 呈现相似的趋势。由图 6(b)看出，当添加 2.0wt% 的 CA-K 时，样品的弯曲强度达到最高 288.4 MPa，较未处理的 205.4 MPa 提高 40.4%。在 250℃和 500℃，CA-K 添加量为 2.0wt% 时，QF/PSA 复合材料的弯曲强度相比较于未处理的 QF/PSA 复合材料分别提升 43.2% 和 92.3%，保留率达到 85.1%

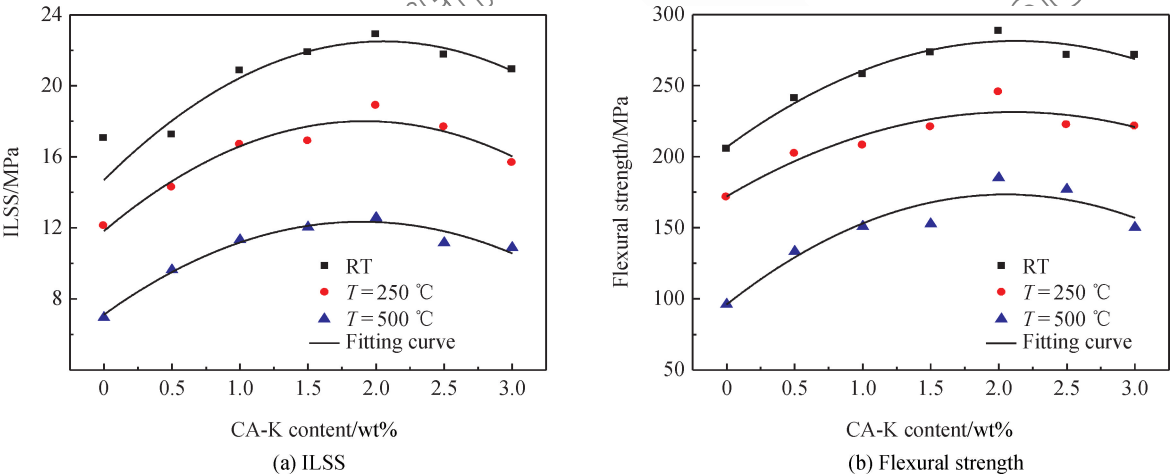


图 6 CA-K 用量对 QF/PSA 复合材料在不同温度下的层间剪切强度和弯曲强度的影响

Fig. 6 Effects of CA-K content on interlaminar shear strength and flexural strength of QF/PSA composites at different temperatures

表 5 2.0wt% CA-K 对 QF/PSA 复合材料在 250℃和 500℃时力学性能保留率的影响

| Tempera- ture | ILSS/MPa | | Retention rate of ILSS | | Flexural strength/MPa | | Retention rate of flexural strength | |
|------------------|-----------|-------------|------------------------|-------------|-----------------------|-------------|-------------------------------------|-------------|
| | Untreated | 2.0wt% CA-K | Untreated | 2.0wt% CA-K | Untreated | 2.0wt% CA-K | Untreated | 2.0wt% CA-K |
| RT | 17.0 | 22.9 | | | 205.4 | 288.4 | | |
| T=250℃ | 12.1 | 18.9 | 71.1 | 82.5 | 171.4 | 245.5 | 83.5 | 85.1 |
| T=500℃ | 7.0 | 12.6 | 40.9 | 54.9 | 96.3 | 185.2 | 46.9 | 64.2 |

及 64.2%(见表 5), 仍然有较好的力学强度。

2.5 QF/PSA 复合材料的界面形貌

图 7 为 2.0wt% CA-K 改性前后 QF/PSA 复合材料在室温、250 °C 及 500 °C 下断裂横截面的 SEM 照片。图 7(a)与图 7(b)分别为常温下处理前后的断面形貌, 可以看出未经 CA-K 处理的 QF/PSA 复合材料断面 QF 被大量拔出, 而且拔出纤维表面十分光滑, 只黏附了少量树脂, QF 和 PSA 树脂之间存在较大的间隙, 表明 QF 和 PSA 树脂之间的黏结强度很弱^[16]; 经过处理后的 QF/PSA 复合材料断面露出的 QF 明显变短, 绝大部分纤维包埋于 PSA 树脂之中, 拔脱的纤维表面也黏附了较多的树脂, 说明 QF 和 PSA 树脂形成了较好的黏结^[17]。250 °C 时(见图 7(c)和图 7(d)), 未处理的 QF/PSA 复合材料样品表面树脂黏附情况与常温下相比并没有太大的变化, 纤维表面光滑, 仍只黏附了少量的树脂, 纤维与树脂的间隙增大了; CA-K 处理过的 QF/PSA 复合材料中 QF 表面依然黏附较多的树脂, 大部分纤维都包埋在树脂之中, 但相对于图 7(b), 图 7(d)中纤维与树脂之间的间隙也有所增大, 表明在较高温下, 脱粘情况加剧。由图 7(e)和图 7(f)可以看出, QF/PSA 复合材料在 500 °C 高温下的断面形貌相对于常温和 250 °C 测试

的样品更多的是界面处被破坏造成 QF/PSA 复合材料的失效, 经过 500 °C 测试后 2 个样品断面黏附的树脂都明显减少, 并且树脂跟纤维之间的间隙进一步变大。由图 7(e)可以看出, 未经改性的 QF/PSA 复合材料断面, 纤维已经无法保持有序排列, 而图 7(f)中的改性样品纤维还能保持较为有序的状态, 并且纤维表面依然黏附着相对较多的树脂, 但相对于图 7(b)和图 7(d), 其脱粘现象更为严重, 绝大部分纤维被拔脱。其原因主要是在 500 °C 高温下 PSA 树脂已经开始发生分解, 无法黏结约束 QF, 并且 QF 本体也由于高温导致自身缺陷增多^[18], 使得其力学性能骤降, 经过 500 °C 高温测试, QF/PSA 复合材料整体被严重破坏。而加入 CA-K 后, 一方面 CA-K 与 QF 之间形成—Si—O—Si—键合, 一定程度上弥补纤维自身的缺陷, 另一方面 CA-K 结构中的芳酰亚胺环在 500 °C 高温下依然能够保持相对稳定的结构, 与 PSA 树脂间的相互反应及互穿网络结构, 增强了树脂与纤维之间的结合强度。

2.6 CA-K 在 QF/PSA 复合材料界面的作用机制

综合表征结果, 可以推断出 CA-K 对 QF/PSA 复合材料的界面增强机制, 示意图如图 8 所示。CA-K 中的乙氧基首先发生水解形成硅羟基, 与

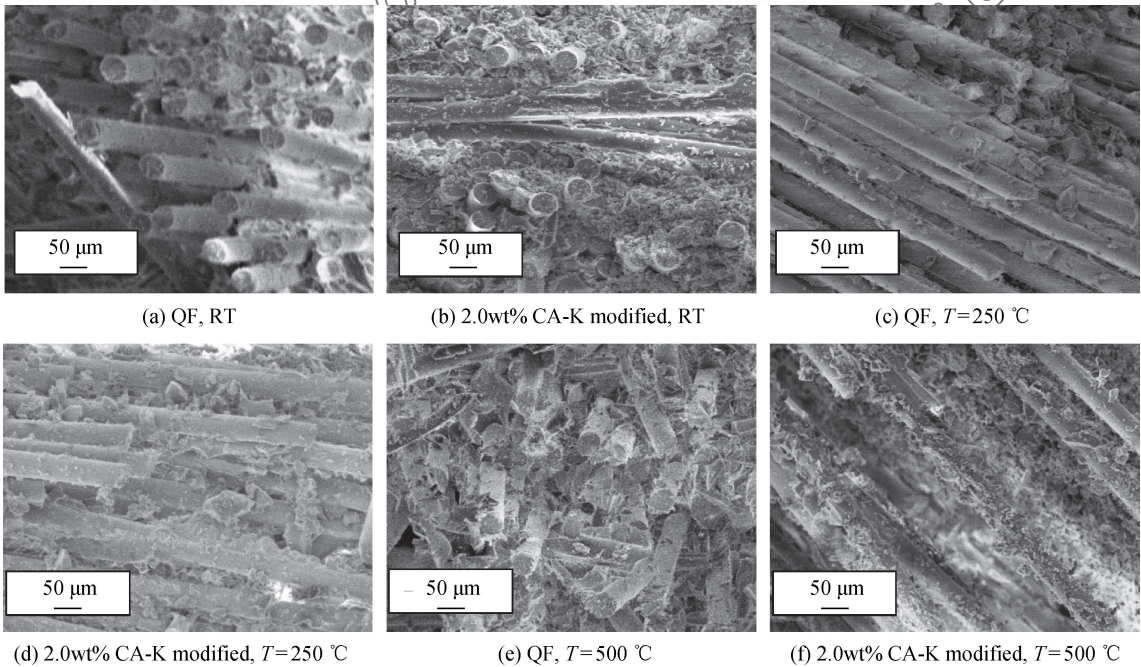


图 7 2.0wt% CA-K 改性前后 QF/PSA 复合材料在室温、250 °C 及 500 °C 下断裂横截面的 SEM 照片
Fig. 7 SEM photographs of fracture cross-sections for QF/PSA composites under room temperature(RT), 250 °C and 500 °C before and after 2.0wt% CA-K modification

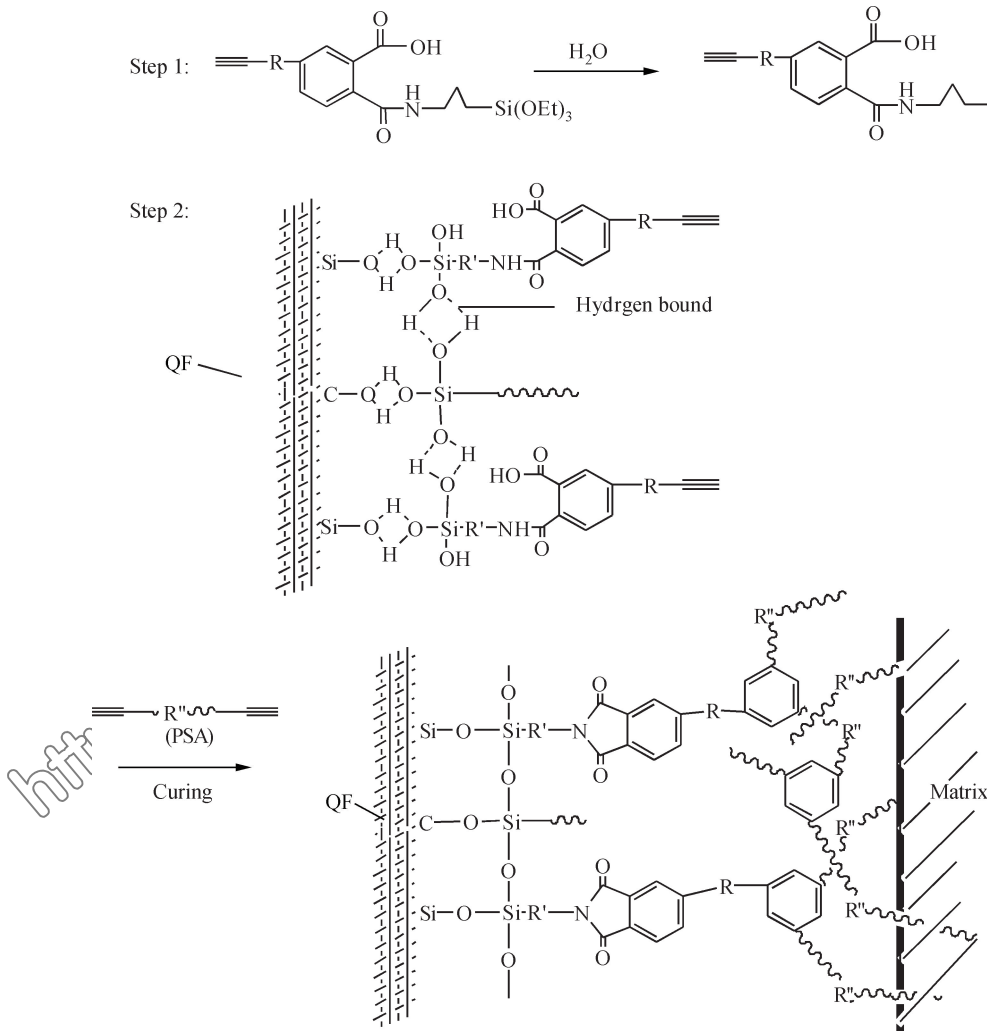


图 8 CA-K 改性 QF/PSA 复合材料界面机制示意图

Fig. 8 Mechanism schematic of QF/PSA composite interface modified by CA-K

QF 表面包括纤维本身以及上浆剂中的羟基形成氢键，PSA 树脂固化进程中，CA-K 中的硅羟基脱去部分水形成耐热的—Si—O—Si—聚合链，CA-K 与 QF 间形成良好的化学键合。

根据文献描述，PSA 树脂的固化机制主要为环三聚反应和 Diels-Alder 反应^[3, 19]，炔交联形成苯环结构。分子设计的 CA-K 结构中也含有端炔，能够发生交联反应，可与 PSA 中的炔基共同反应，生成苯环，CA-K 与 PSA 树脂间形成良好的化学键合。

在 PSA 树脂固化时，CA-K 中的酰胺酸结构也同时发生热闭环，形成耐热的芳酰亚胺结构。CA-K 中—Si—O—Si—的缩聚反应与树脂端炔的固化同时进行，也形成互穿网络结构，进一步增强体系

的耐高温性能。

3 结 论

(1) 设计合成了含有端炔和芳酰胺酸结构的硅烷偶联剂 CA-K，一端含有炔基，另一端为硅氧烷结构，中间含有在加热条件下可以自发热闭环的酰胺酸结构。

(2) 偶联剂 CA-K 在含硅芳炔(PSA)树脂固化进程中形成耐热的酰亚胺环；一端的硅氧烷结构水解形成硅羟基后与石英纤维(QF)表面的羟基形成氢键，加热后缩合成醚键，另一端的炔基参与 PSA 固化反应，CA-K 在 QF 与 PSA 界面形成良好的化学桥接。

(3) CA-K 对 QF/PSA 复合材料常温高温力学

性能有良好的改善效果。当 CA-K 用量为 2.0wt% 时, QF/PSA 复合材料层间剪切强度达到 22.9 MPa, 比未处理体系提升 34.7%, 弯曲强度达到 245.5 MPa, 相比未处理体系提升 40.4%, 相对于室温状态, 250 °C 和 500 °C 时的层间剪切强度保留率分别为 82.5% 和 54.9%, 弯曲强度保留率分别为 85.1% 及 64.2%。

参考文献:

- [1] 周围, 张健, 尹国光, 等. 氯化含硅芳炔树脂的合成[J]. 石油化工, 2007, 36(6): 618-622.
ZHOU W, ZHANG J, YIN G G, et al. Synthesis of chlorinated silicon-containing arylene resin[J]. Petrochemical Technology, 2007, 36(6): 618-622 (in Chinese).
- [2] 张玲玲, 高飞, 周围, 等. 含硅氧基团甲基芳炔树脂的合成及表征[J]. 过程工程学报, 2009, 9(3): 574-579.
ZHANG L L, GAO F, ZHOU W, et al. Synthesis and characterization of poly(arylacetylene) resins containing methylsilylene groups[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2009, 9(3): 574-579 (in Chinese).
- [3] ITON M, INOUE K, IWATA K, et al. A heat-resistant silicon-based polymer[J]. Advanced Material, 1997, 6(15): 1187-1190.
- [4] ITON M, MITSUZUKA M, IWATA K, et al. A novel synthesis and extremely high thermal stability of poly(p-phenylsilylene)-ethynylene-1, 3-phenyleneethynylene[J]. Macromolecules, 1994, 27(26): 7917-7919.
- [5] 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).
- [6] 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-含硅芳炔复合材料界面[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-containing resin composite by coupling agent[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composite Materials, 2013(8): 44-50 (in Chinese).
- [7] HSIAO S H, YANG C P, WU F Y. Synthesis and properties of poly (amide-imide)s derived from trimellitic anhydride, wamino acids, and aromatic diamines[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1994, 32(8): 1481-1496.
- [8] 全国塑料标准化技术委员会纤维增强塑料分会. 纤维增强塑料 短梁法测定层间剪切强度: JC/T 773—1982[S]. 北京: 中国标准出版社, 1982.
- [9] 全国纤维增强塑料标准化技术委员会. 塑料弯曲性能试验方法: GB/T 9341—2000[S]. 北京: 中国标准出版社, 2000.
- [10] 黄发荣, 包志军. 乙炔基聚酰亚胺的研究[J]. 聚合物基复合材料, 2002(4): 288-291.
HUANG F R, BAO Z J. Investigation on new ethynyl-capped polyimides[J]. Polymer Based Composite Materials, 2002(4): 288-291 (in Chinese).
- [11] XANTHOS M. Functional fillers for plastics[M]. Weinheim Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2010: 65-72.
- [12] LI Q, ZHOU Y, HANG X, et al. Synthesis and characterization of a novel arylacetylene oligomer containing POSS units in main chains[J]. European Polymer Journal, 2008, 44(8): 2538-2544.
- [13] 黄琛, 周燕, 邓鹏, 等. 新型含硅芳炔树脂复合材料制备工艺[J]. 宇航材料工艺, 2010(2): 33-36.
HUANG C, ZHOU Y, DENG P, et al. Preparation of new silicon-containing arylacetylene resin composites[J]. Aerospace Material Technology, 2010(2): 33-36 (in Chinese).
- [14] JIANG J, CHENG X, NI J, et al. A simple method to prepare miniature quartz fiber boats with super hydrophobicity[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(124): 2038-2042.
- [15] 董超, 扈艳红, 杜磊. AS-1 处理石英纤维对含硅芳炔树脂复合材料界面的影响[J]. 功能高分子学报, 2013, 26(3): 280-288.
DONG C, HU Y H, DU L. Surface modification of quartz fiber by AS-1 and its influence on reinforced silicon-arylacetylene-containing resin composite interface[J]. Journal of Functional Polymers, 2013, 26(3): 280-288 (in Chinese).
- [16] 洗杏娟, 李端义. 复合材料破坏分析及微观图谱[M]. 北京: 科学出版社, 1993: 25-30.
XIAN X J, LI D Y. Composite material damage analysis and microscopic mapping[M]. Beijing: Science Press, 1993: 25-30 (in Chinese).
- [17] 王斌, 金志浩, 丘哲明. 电晕处理对高性能 PBO 纤维的表面性能及其界面粘接性能的影响[J]. 复合材料学报, 2003, 20(4): 101-105.
WANG B, JIN Z H, QIU Z M. Effect of corona treatment on the surface and interfacial adhesion properties of high performance poly (p-phenylene benzobisoxazole) (PBO) fiber

- [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2003, 20(4): 101-105 (in Chinese).
- [18] ZHENG Y, WANG S. Effect of moderately high temperature heat treatment on surface morphology and structure of quartz fibers[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(10): 4698-4701.
- [19] TSENG W, CHEN Y, CHANG G. Curing conditions of polyarylacetylene prepolymers to obtain thermally resistant materials[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(12): 2149-2156.

High-temperature interfacial property of quartz fiber/silicon-containing arylacetylene composites with aromatic amic acid-containing alkyne-terminated silane

WANG Linjing, HU Yanhong, DU Lei, YANG Haihui

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

Abstract: A novel silane coupling agent (CA-K), designed and synthesized by our team, which contains terminal-alkyne and aromatic amic acid groups, was employed to reinforce the interfacial bonding performances of quartz fiber (QF)/silicon-containing arylacetylene (PSA) composites at high-temperature. FTIR, DSC and TGA trace analysis indicate that the imide ring structure is formed in CA-K with PSA curing process, and CA-K takes part in the curing of PSA simultaneously. XPS analysis calculates that chemical bindings form between CA-K and fiber. The interfacial bonding strength of QF/PSA composites are improved after CA-K treatment. The interlaminar shear strength (ILSS) and flexural strength are increased by 34.7% and 40.4% compared with those of unmodified at room temperature and the retention ratios of ILSS and bending strength are 82.3% and 54.9% when the temperature rises up to 250 °C, 85.1% and 64.2% when it is 500 °C.

Keywords: quartz fiber; silicon-containing arylacetylene; terminal-alkyne and aromatic amic acid-containing silane; imide ring; high-temperature interfacial reinforcement