

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20200507.003

侧氰基芳醚硅芳炔树脂的制备与表征

马满平, 戴妮婷, 李传, 刘晓天, 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: 在无水三氟甲磺酸锌催化下通过 2,6-双-(4-乙炔基苯氧基)-苯腈和二甲基二氯硅烷室温反应制备了侧氰基芳醚硅芳炔树脂 (CNSA); 采用¹H-NMR、FTIR、DSC、TGA 等分析测试技术表征了 CNSA 的结构与性能。结果显示, CNSA 树脂具有好的溶解性和宽的加工窗口, 可在较低温度 (<200℃) 下发生固化反应; 树脂固化物具有好的热性能, 在 50~400℃ 之间无玻璃化转变, 在 N₂ 中质量损失 5% 的温度 T_{d5} 达 512℃; T300 碳纤维平纹布/CNSA(CF/CNSA) 复合材料的室温弯曲强度达 383.8 MPa, 弯曲模量为 62.9 GPa。

关键词: 氰基; 含硅芳炔树脂; 催化聚合; 复合材料; 固化反应

中图分类号: TB332; TQ323 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2020)12-3035-08

Preparation and characterization of a silicon-containing
arylacetylene resin with cyano groups

MA Manping, DAI Niping, LI Chuan, LIU Xiaotian, YUAN Qiaolong, HUANG Farong*

(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 silicon-containing arylacetylene resin with cyano groups (CNSA resin) was formed by reaction of 2,6-bis-(4-ethynylphenoxy)-phenylnitrile polymerized with dimethyldichlorosilane by the catalysis of anhydrous zinc trifluoromethane sulfonate at room temperature. The structure and properties of the CNSA resin were characterized by ¹H-NMR, FTIR, DSC and TGA analysis techniques. The results show that the CNSA resin has good solubility and a wide processing window. The curing reactions of the CNSA resin take place at low temperature (<200℃). The cured CNSA resin has good heat resistance. There is no glass transition in the temperature range of 50~400℃. The decomposition temperature of 5% mass loss T_{d5} is 512℃ in nitrogen. The flexural strength and the flexural modulus of T300 carbon fiber cloth/CNSA (CF/CNSA) composites are 383.8 MPa and 62.9 GPa at room temperature, respectively.

Keywords: cyano group; silicon-containing arylacetylene resin; catalytic polymerization; composite; curing reaction

含硅芳炔树脂是一类有高耐热性的新型热固性树脂, 具有良好的力学性能, 在航空航天等领域展现广泛的应用前景。近年来, 诸多研究者从事含硅芳炔树脂的相关研究。Itoh 等^[1-2]通过脱氢耦合制备了含 Si—H 结构的含硅芳炔树脂 [—Si(Ph)H—C≡C—C₆H₄—C≡C—]_n(MSP), 该树脂可低温固化, 具有优异的耐热性能; Buvat 等^[3]

和 MANOJ 等^[4]制备了苯乙炔封端的硅芳炔树脂 C₆H₅—C≡C—[—Si(Ph)H—C≡C—C₆H₄—C≡C—]_n—Si(Ph)H—C≡C—C₆H₅(BLJ), 体系黏度低, 可用于树脂传递模塑法 (RTM) 成型。张玲玲等^[5]、WANG 等^[6]、CHEN 等^[7]、MA 等^[8]、WANG 等^[9]、GUO 等^[10]、GAO 等^[11]、JIANG 等^[12]、ZHANG 等^[13]、黄琛等^[14]、CHOON 等^[15]、LI 等^[16]对含硅芳炔树

收稿日期: 2020-03-09; 录用日期: 2020-04-10; 网络首发时间: 2020-05-07 16:25:49
网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200507.003>
基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金 (50321042017001)
通信作者: 黄发荣, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为特种聚合物及复合材料 E-mail: fluanglab@ecust.edu.cn

引用格式: 马满平, 戴妮婷, 李传, 等. 侧氰基芳醚硅芳炔树脂的制备与表征 [J]. 复合材料学报, 2020, 37(12): 3035-3042.
MA Manping, DAI Niping, LI Chuan, et al. Preparation and characterization of a silicon-containing arylacetylene resin with cyano groups[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2020, 37(12): 3035-3042(in Chinese).

脂开展了系列研究,成功制备了新型结构含硅芳炔树脂 $[-Si(R_1R_2)-C\equiv C-C_6H_4-C\equiv C-]_n(PSA, R_1, R_2\neq H)$,显示出其优良的加工性能、优异的耐热性和介电性能、良好的力学性能;并相继进行了大量的树脂改性研究。为了进一步提升树脂的力学性能,CHEN等^[7]和MA等^[8]制备了主链含有苯醚结构的含硅芳炔树脂,在保证优良耐热性能的前提下,树脂的力学性能获得大幅度提高。氰基是一种高温下可自交联的基团,常用于制备和/或改性高性能树脂^[17-20]。WANG等^[18]和YU等^[19]将氰基引入聚苯醚或聚芳醚酮中,使聚合物的性能获得提升,发现随着聚合物中氰基含量增加,其玻璃化转变温度逐渐升高,力学性能也逐渐提高。

针对含硅芳炔树脂机械性能低,本文将氰基引入含有苯醚结构的含硅芳炔树脂,以此增强含硅芳炔树脂的性能。此外,通过催化法^[21]替代格氏试剂法制备侧氰基芳醚硅芳炔树脂,并对其结构和性能进行了表征。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

2,6-二氟苯腈(纯度98%)、二甲基二氯硅烷(纯度99%)、对碘苯酚(纯度98%)产自上海迈瑞尔化学科技有限公司;碳酸钾(纯度99%)、三甲基硅基乙炔(纯度98%)、双三苯基膦二氯化钯(纯度98%)、碘化亚铜(纯度98%)、四氢呋喃(THF,分析纯)、三乙胺(NEt_3 ,分析纯)、二氯甲烷(CH_2Cl_2 ,分析纯)、氯仿($CHCl_3$,分析纯)、甲苯(分析纯)、乙酸(分析纯)、 N,N -二甲基甲酰胺(DMF,分析纯)、石油醚(PE,分析纯)、乙醇($EtOH$,分析纯)、丙酮(分析纯)、二甲基亚砷(DMSO,分析纯)均产自上海泰坦科技有限公司;T300碳纤维维纹布(CF , $200\text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$)产自日本东丽公司。

1.2 测试方法

核磁共振氢谱(1H -NMR)分析采用BRUKA公司的400 MHz超导傅里叶变换核磁共振波谱仪,溶剂为氘代氯仿,四甲基硅烷(TMS)为内标;傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析采用美国热电公司的NICOLET傅里叶变换红外光谱仪,KBr压片,扫描区间为 $4\,000\sim 500\text{ cm}^{-1}$;差示扫描量热分析(DSC)采用TA公司的Q2000型差示扫描量热仪, N_2 流量为 $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,测定范围为 $40\sim 400^\circ\text{C}$,升温速率为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$;动态力学分析(DMA)采用METTLER TOLEDO的DMA1型热机械分析仪,以

三点弯曲法测试,频率为1 Hz,测试区间为 $50\sim 400^\circ\text{C}$;热失重分析(TGA)采用MELLTER TOLEDO的TGA/DSC1型热重分析仪,升温速率为 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,测定区间为 $40\sim 900^\circ\text{C}$, N_2 流量为 $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;力学性能测试用深圳三思材料检测有限公司的SANS CMT(4204)型万能试验机(加载速率为 $5\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$)。

1.3 2,6-双-(4-乙炔基苯氧基)-苯腈(BEPBN)的合成

(1)将250 mL的四口烧瓶抽真空干燥处理,通入 N_2 ,加入2,6-二氟苯腈(13.9 g, 0.1 mol)、对碘苯酚(44.0 g, 0.2 mol)、碳酸钾(40.4 g, 0.3 mol)和150 mL干燥的 N,N -二甲基甲酰胺,然后升温至 120°C 反应12 h。反应过程中,反应液由浅棕色渐渐变为深黑色。反应完成后,等其冷却到室温,将其倒入500 mL的冰水中,剧烈搅拌1 h,待其沉淀完全。过滤取滤饼,水洗3~4次。再用乙醇重结晶,得到50.5 g白色粉末状固体,即2,6-双-(4-碘苯氧基)-苯腈(BIPBN),产率为93.6%,熔点为 $159\sim 161^\circ\text{C}$ 。

(2)将BIPBN(53.9 g, 0.1 mol)加入到300 mL的 $THF-NEt_3$ (体积比为2:1)溶液中,搅拌使其溶解。再加入双三苯基膦二氯化钯(1.0 g)、碘化亚铜(1.0 g)和三甲基硅乙炔(30.0 g, 0.3 mol), 80°C 下搅拌5 h。反应结束后,过滤除去不溶物;将溶液蒸馏除去溶剂得到粗产物,将粗产物用 CH_2Cl_2 /石油醚重结晶,得到38.7 g黄色粉末,即2,6-双-(4-三甲基硅烷基乙炔基-苯氧基)-苯腈(BTEPBN),产率为90.2%,熔点为 $155\sim 157^\circ\text{C}$ 。

(3)将BTEPBN(21.5 g, 0.05 mol)加入200 mL的 $THF-EtOH$ (体积比为1:1)溶液中,搅拌溶解,再加入20 g碳酸钾,室温搅拌12 h,得到黑色混合物;过滤除去不溶物,滤液经蒸馏除去溶剂得到粗产物,粗产物再用 CH_2Cl_2 -PE溶解,并通过硅胶短柱分离纯化,除去溶剂后得到13.6 g黄白色粉末即BEPBN,产率为81.2%,熔点为 $152\sim 155^\circ\text{C}$ 。合成路线如图1所示。

1.4 侧氰基芳醚硅芳炔树脂(CNSA)的制备

在无水无氧的条件下,500 mL的四口烧瓶中加入11 g的三氟甲磺酸锌和40 mL的无水 CH_2Cl_2 -THF(体积比为1:1),再滴加6.1 g的无水 NEt_3 溶液,室温搅拌30~60 min,混合物变为米色悬浊液。再滴加5.0 g的BTEPBN的 CH_2Cl_2 溶液20 mL,室温搅拌1 h后,溶液变为黑红色。然后滴加1.9 g的二甲基二氯硅烷,再在室温搅拌15 h左右。反

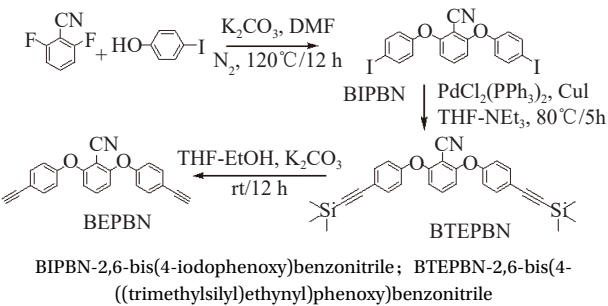


图1 2,6-双-(4-乙炔基苯氧基)-苯腈 (BEPBN) 的合成

Fig. 1 Synthesis of 2,6-bis(4-ethynylphenoxy) benzonitrile (BEPBN)

应结束后,滴加 10 g 醋酸水溶液淬灭。将反应产物倒入分液漏斗中,水洗几次,直至水溶液 pH 值显示中性。收集有机相,用无水硫酸钠干燥,减压除去溶剂得到黑红色的 CNSA (5.77 g, 96.8%)。合成路线如图 2 所示。

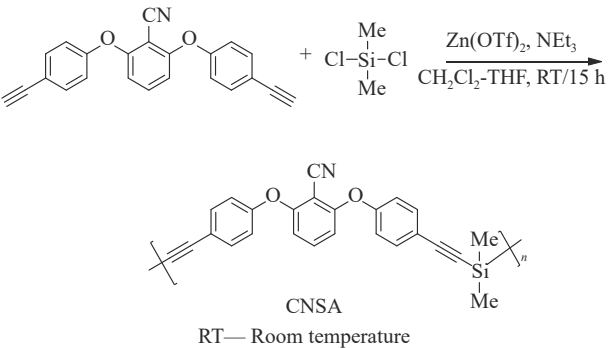


图2 侧氰基芳醚硅芳炔树脂 (CNSA) 的合成

Fig. 2 Synthesis of silicon-containing arylacetylene resin with cyano groups (CNSA)

1.5 CNSA 树脂的固化

称取 1.0g 的树脂,在空气气氛中按照 $170^\circ C/2h+210^\circ C/2h+250^\circ C/2h+280^\circ C/2h$ 的固化工艺逐步升温固化,自然冷却至室温,最后得到黑色致密的光亮固体。

1.6 CNSA 树脂浇铸体的制备

先将模具预加热到 $130^\circ C$,将树脂加入模具中融化,放入真空烘箱中减压除去气泡和少量的溶剂,再按照 $170^\circ C/2h+210^\circ C/2h+250^\circ C/2h+280^\circ C/2h$ 的固化工艺逐步升温固化(升温速率 $2^\circ C \cdot min^{-1}$),固化结束后自然冷却至室温,得到树脂浇铸体。

1.7 CF/CNSA 复合材料的制备

剪取尺寸为 $10\text{ cm} \times 15\text{ cm}$ 的 T300 碳纤维平纹布 12 片,称重。再将事先制好的 CNSA 树脂溶液浸渍纤维布,均匀浸透后,干燥得到 CF/CNSA 预浸料,预浸料的含胶量 (CNSA) 为 30wt%~33wt%。

将同向铺设的预浸料放入烘箱中真空 $60^\circ C$ 除去残余溶剂,之后将其放入平板硫化机,按照 $170^\circ C/2h+210^\circ C/2h+250^\circ C/2h+280^\circ C/2h$ 的固化工艺逐步升温固化(升温速率: $2.5^\circ C \cdot min^{-1}$),然后自然冷却到室温,制得复合材料。切割成标准尺寸试样,在万能试验机上按照标准 GB/T1449—2005^[22] 测试其性能。

2 结果与讨论

2.1 CNSA 树脂结构表征

CNSA 树脂的核磁共振氢谱 (^1H-NMR) 如图 3 所示。按照化学位移大小分别标注 a、b、c 三处,分别为 CNSA 树脂氢的核磁振动峰: $Si-CH_3$ 在 $\delta(10^{-6})$ 为 0.5 处, $C\equiv C-H$ 在 $\delta(10^{-6})$ 为 3.09 处和 $Ar-H$ 在 $\delta(10^{-6})$ 为 6.55、7.08、7.34、7.55 处。其中, $\delta(10^{-6})$ 为 3.09 与 0.50 处峰面积比例为 1.00 : 5.21,符合设计值 (1.00 : 6.00),说明 CNSA 树脂已经成功制备。

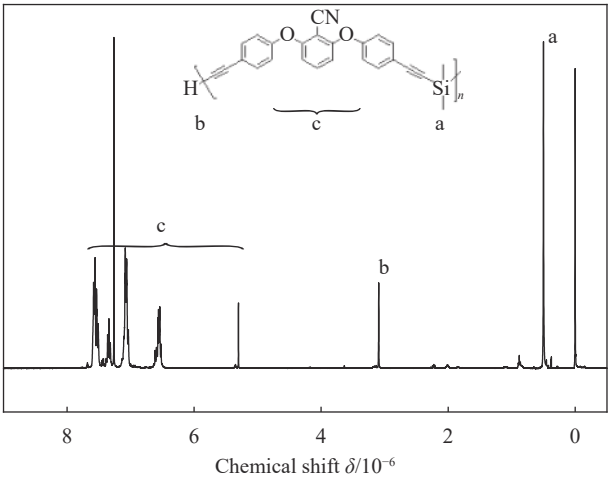


图3 CNSA 树脂 ^1H-NMR 图谱

Fig. 3 ^1H-NMR spectrum of CNSA resin

CNSA 树脂的 FTIR 图谱如图 4 所示。可知, $3\ 282\text{ cm}^{-1}$ 处为 $\equiv C-H$ 的吸收峰, $3\ 060\text{ cm}^{-1}$ 处为芳环上氢 $Ar-H$, $2\ 961\text{ cm}^{-1}$ 处为 $Si-CH_3$ 氢吸收峰, $2\ 226\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\ 158\text{ cm}^{-1}$ 处分别为 $-C\equiv N$ 和 $-C\equiv C-$ 吸收峰, $1\ 022\text{ cm}^{-1}$ 处为 $Ar-O-Ar$ 吸收峰。树脂中各个基团皆有归属,与 CNSA 预期结构相符。

用凝胶渗透色谱 (Gel permeation chromatography, GPC) 测定 CNSA 树脂分子量,其数均分子量 M_n 为 1 463,重均分子量 M_w 为 2 932,多分散系数 (PDI) 为 2.00。

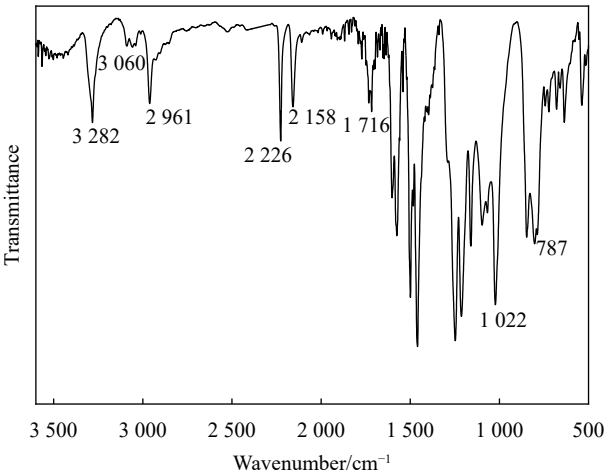


图4 CNSA 树脂 FTIR 图谱

Fig. 4 FTIR spectrum of CNSA resin

2.2 CNSA 树脂溶解性

CNSA 树脂在室温下的溶解性如表 1 中所示。极性的氰基和芳醚链段的存在，使 CNSA 树脂在常见溶剂中有较好的溶解性能，在室温下，树脂能溶于 THF、甲苯、CHCl₃、丙酮等常见溶剂。

表 1 CNSA 室温溶解性

Table 1 Solubility of CNSA at room temperature

Solvent	Solubility	Solvent	Solubility
CHCl ₃	++	DMSO	++
THF	++	CH ₃ CN	+
Toluene	+	EtOH	-
Acetone	++	Hexane	-
DMF	++	PE	-

Notes: THF— Tetrahydrofuran; DMF—N, N-dimethylformamide; DMSO—Dimethyl sulfoxide; EtOH—Ethyl alcohol; PE— Petroleum ether.

2.3 CNSA 树脂流变性能

CNSA 树脂在 2℃·min⁻¹ 升温速率下的黏度变化如图 5 所示。室温条件下，CNSA 树脂为黑红色固体粉末。随着温度连续升高，CNSA 树脂由固体变为粘稠液体，再变为凝胶。随温度升高，CNSA 树脂的黏度随树脂融化而逐渐降低，在 110~165℃ 之间保持最低，但超过 165℃ 之后 CNSA 树脂黏度由于凝胶反应而急剧上升。可见，CNSA 树脂具有较宽的加工窗口。

2.4 CNSA 树脂固化行为

通过 DSC 探究了 CNSA 树脂在 10℃·min⁻¹ 的升温速率下在 N₂ 气氛中从 40~400℃ 之间的固化行为，其结果如图 6 所示。可见，固化曲线呈现出两个明显的固化放热峰，CNSA 树脂在 150℃ 之

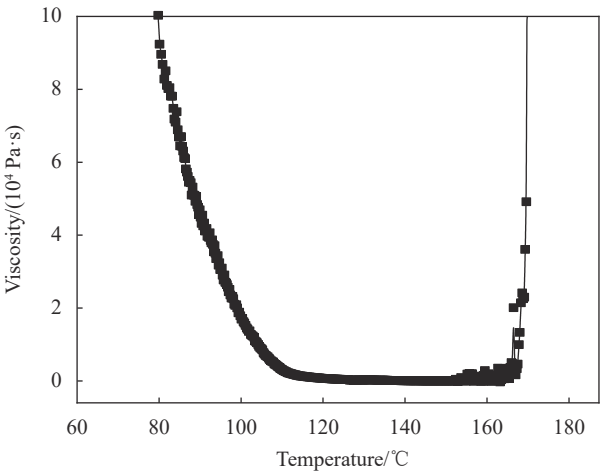


图5 CNSA 树脂流变曲线

Fig. 5 Rheological curve of CNSA resin (2℃·min⁻¹)

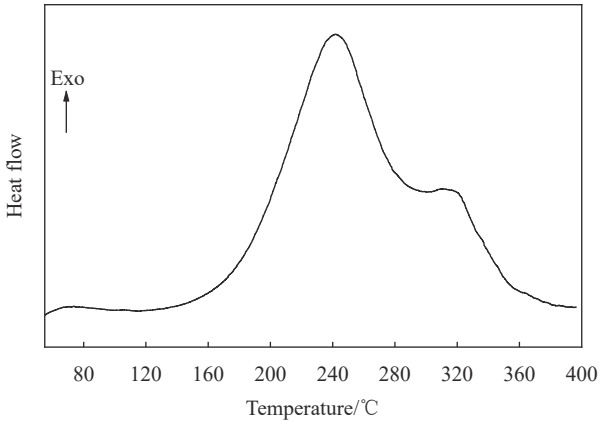


图6 CNSA 树脂的 DSC 曲线 (10℃·min⁻¹)

Fig. 6 DSC curve of CNSA resin(10℃·min⁻¹)

后就开始反应，随温度升高到 300℃ 左右产生第二个放热峰，具有宽的放热区间。这表明在该树脂的固化过程中具有多重的固化反应，不仅有外炔基固化反应，也有内炔基和氰基固化反应^[10, 18-19]。固化反应的放热焓为 287.6 J·g⁻¹，且放热区间在 150~350℃ 之间，较宽的放热区间有利于加工。同时，在该曲线中未见明显的树脂熔融吸热峰，这说明了 CNSA 树脂为非晶结构。

CNSA 树脂在不同升温速率下的 DSC 曲线及其数据分别如图 7 和表 2 所示。

通过 Kissinger 方法和 Ozawa 方法来探究其固化动力学。其处理方程如下：

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)=\ln\left(\frac{AR}{E_a}\right)-\frac{E_a}{RT_p}$$

(1)

$$\ln\beta=-1.052\frac{E_a}{RT_p}+C$$

(2)

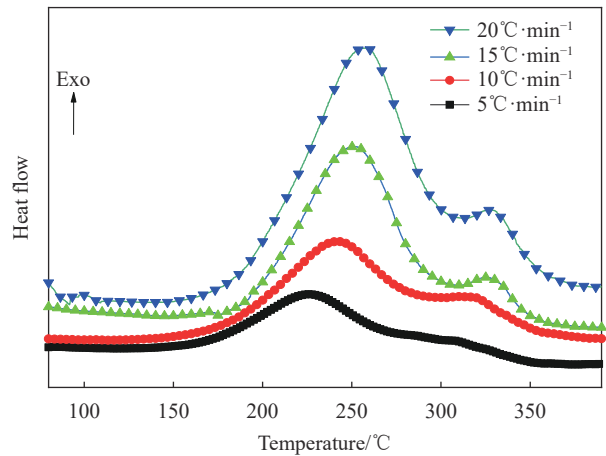


图7 不同升温速率的 CNSA 树脂 DSC 曲线

Fig. 7 DSC curves of CNSA resin at different heating rates

表 2 不同升温速率下 CNSA 树脂的 DSC 分析数据

Table 2 DSC data of CNSA resin at different heating rates				
Heating rate/ (°C·min ⁻¹)	T _i /°C	T _p /°C	T _f /°C	ΔH/(J·g ⁻¹)
5	168.6	225.7	265.4	351.3
10	180.3	242.1	280.6	287.6
15	194.9	251.6	287.5	249.9
20	193.7	258.2	295.2	246.6

Notes: T_i, T_p and T_f—Initial curing temperature, peak curing temperature and final curing temperature, respectively; ΔH—Exothermic enthalpy change of curing reactions.

其中: β 为升温速率; R 为气体常数; E_a 为表观活化能; C 为常数; T_p 为固化反应的峰值温度, 具体处理结果如表 3 所示。

表 3 CNSA 树脂的固化反应的 DSC 分析数据
Table 3 DSC data for treatment of CNSA reaction

β/(°C·min ⁻¹)	T _p /K	1 000/T _p /K ⁻¹	ln(β/T _p ²)	lnβ
5	498.85	2.005	-10.815	1.609
10	515.21	1.941	-10.187	2.303
15	524.76	1.906	-9.818	2.708
20	531.32	1.882	-9.555	2.996

Notes: β—Heating rate; T_p—Peak temperature of curing reactions.

将 ln(β/T_p²)、lnβ 分别对 1 000/T_p 作图并进行线性拟合, 得到图 8 所示曲线, 拟合相关系数大于 0.999。通过得到的直线斜率经过 Kissinger 和 Ozawa 方程计算其树脂固化反应表观活化能, 分别为 85.2 kJ·mol⁻¹ 和 89.1 kJ·mol⁻¹, 可见反应活化能较低, 说明 CNSA 树脂在加热情况下容易发生固化反应。

2.5 CNSA 树脂固化物的结构表征

通过原位红外跟踪 CNSA 树脂的固化过程, 检测过程中结构的变化, 结果如图 9 所示。炔基

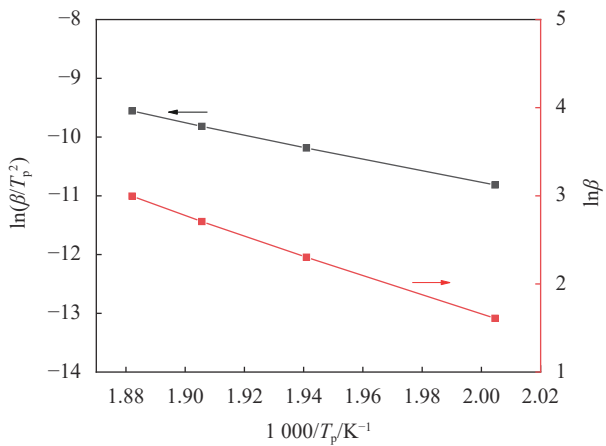


图 8 CNSA 树脂的 ln(β/T_p²)、lnβ 与 1 000/T_p 的关系

Fig. 8 ln(β/T_p²) vs 1 000/T_p and lnβ vs 1 000/T_p plot of CNSA resin

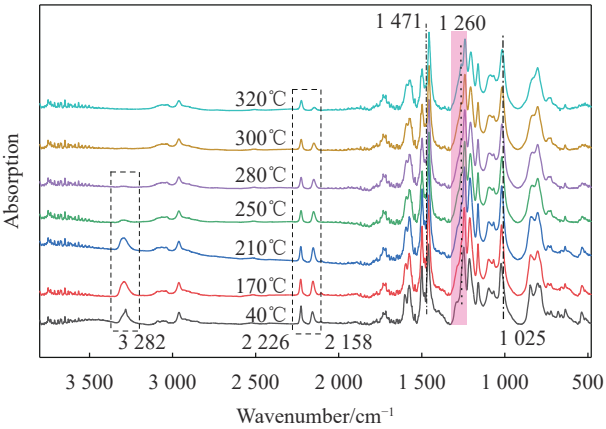


图 9 CNSA 树脂不同温度下的 FTIR 图谱

Fig. 9 FTIR spectra of CNSA resin at different temperatures

和氰基的交联反应, 可使树脂的 FTIR 图谱发生变化; 根据树脂在不同温度区间基团的吸收峰变化, 推测树脂的固化进程, 并设置固化工艺。随着温度上升, 到 170 °C 时, 3 282 cm⁻¹(≡C—H) 处的伸缩振动吸收峰变宽变小, 说明树脂开始固化反应; 当温度到 250 °C 之后, 树脂中的端炔基团(—C≡CH) 完全反应。同时, 树脂中的 2 158 cm⁻¹(—C≡C—) 与 2 226 cm⁻¹(—C≡N) 处的基团吸收峰都开始降低, 说明氰基和内炔基都发生反应; 氰基反应使在 1 471 cm⁻¹ 和 1 260 cm⁻¹ 处出现三嗪环的吸收峰^[18-19]。此外, 在室温到 320 °C 之间, 芳环上氢(Ar—H) 和芳香醚键(1 025 cm⁻¹) 的吸收峰强度并未发生改变。可见, 当 CNSA 树脂的固化到 250 °C 以后, 其外炔基基本完全反应。当温度继续升高, 氰基与内炔基发生一定的热交联反应, 可使树脂固化程度更高^[10, 18-19]。根据图 9 图谱变化, CNSA 树脂可发生的热交联反应机制如图 10 所示。

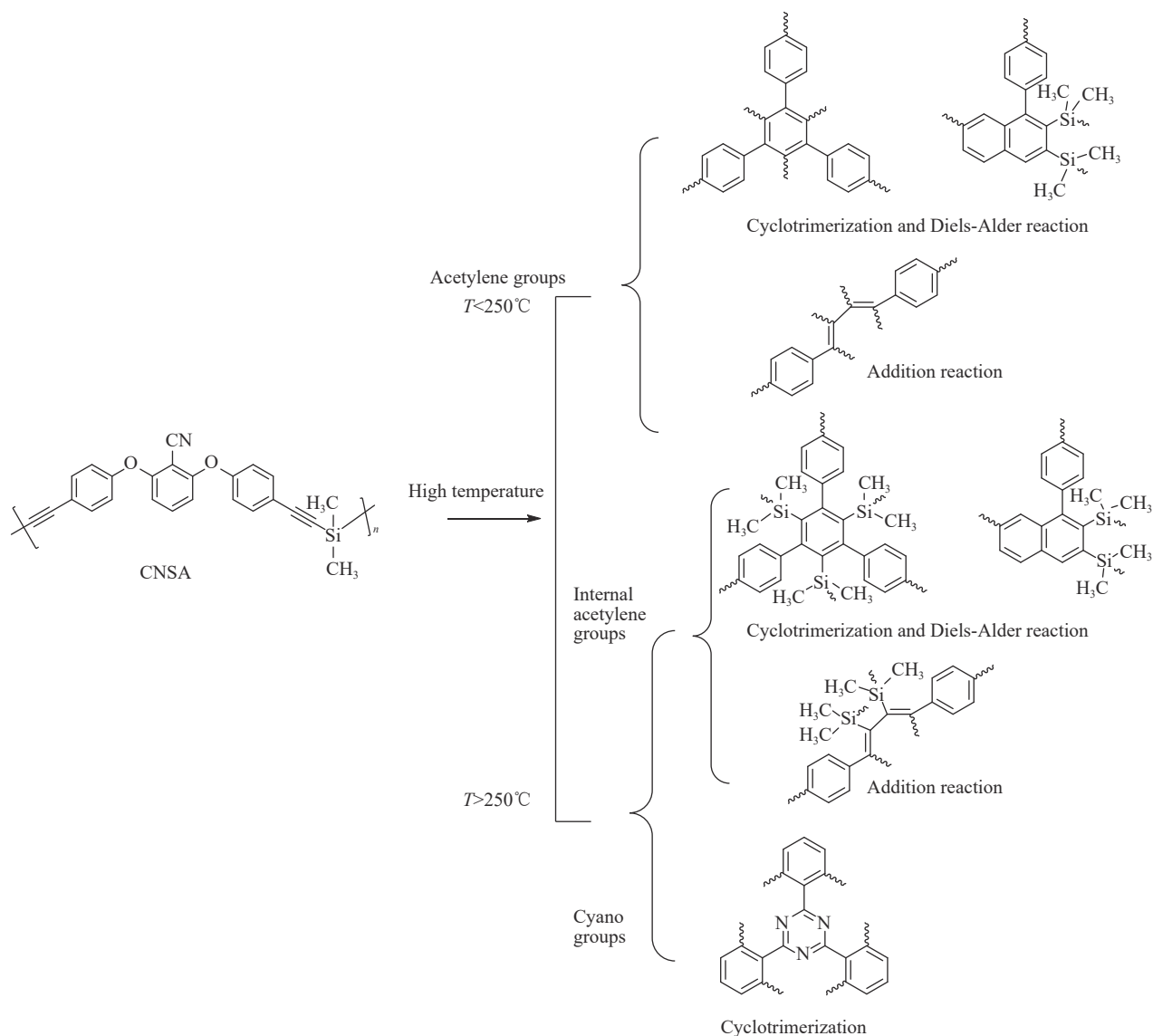


图 10 CNSA 树脂的热交联反应机制

Fig. 10 Thermal cross-linking mechanisms of CNSA resin

2.6 CNSA 树脂固化物的性能

2.6.1 动态力学性能

通过动态力学分析 (DMA) 表征 CNSA 树脂浇铸体的动态力学性能, 其 DMA 曲线如图 11 所示。由于柔性链段的存在, 随着温度升高, 固化 CNSA 树脂的储能模量逐渐降低, 但是储能模量在 350°C 后再升高^[23]。储能模量升高可能是高温下氰基和内炔基的后固化导致的。然而, 在 $50\sim 400^{\circ}\text{C}$ 之间损耗角正切值没有较大变化且维持在 0.2 以下, 且未出现损耗峰。这是由于 CNSA 树脂固化后形成了体型结构, 限制了链段的运动; 也表明 CNSA 树脂浇铸体在 $50\sim 400^{\circ}\text{C}$ 之间无玻璃化转变。

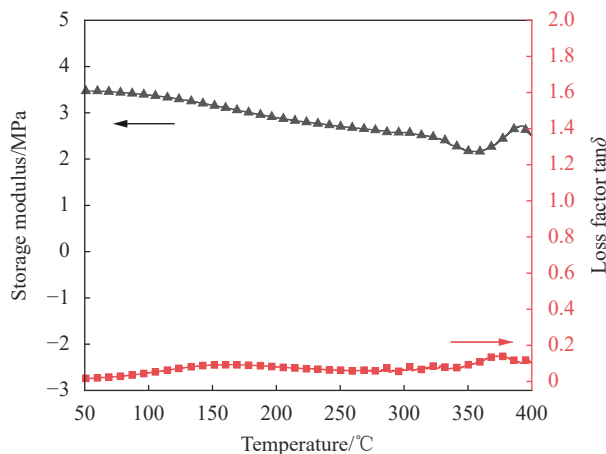


图 11 CNSA 树脂浇铸体的 DMA 曲线

Fig. 11 DMA curves of CNSA resin casting

2.6.2 热稳定性

热稳定性能是衡量热固性树脂应用的重要指标。通过 TGA 表征了 CNSA 树脂固化物的热稳定性能，其热失重曲线如图 12 所示。在 N₂ 气氛中，CNSA 树脂固化物的质量损失 5% 的温度 T_{d5} 和 800℃ 残留率 $Y_{800℃}$ 分别为 512℃ 和 80%，其耐热性与聚醚酰亚胺差不多，但残留率更高^[23-25]。由 DSC 曲线与原位 FTIR 图谱的变化得知，CNSA 树脂在高温下内炔和氰基参与热交联反应，固化物的自由体积变小^[23]，使固化物交联密度变大，表现为 CNSA 树脂固化物有较好的热性能。

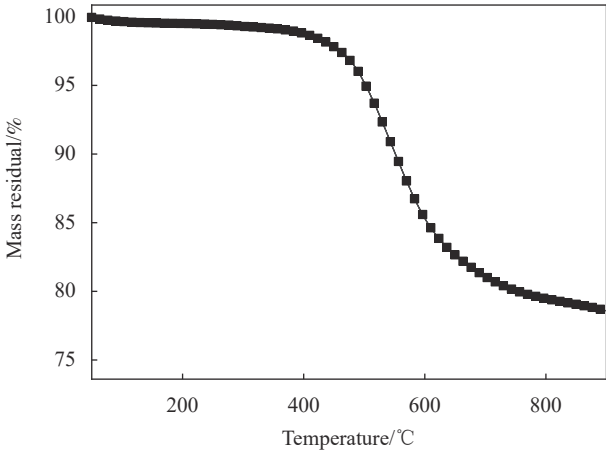


图 12 CNSA 树脂固化物的热失重曲线 (10℃·min⁻¹, N₂)
Fig. 12 Thermogravimetric curve of cured CNSA resin (10℃·min⁻¹, N₂)

2.6.3 力学性能

通过热压工艺制得 CF/CNSA 复合材料，通过万能拉力机测试其力学性能，CF/CNSA 复合材料弯曲强度为 383.8 MPa，弯曲模量为 62.9 GPa，具有较好的力学性能。对比文献^[5, 11]报道的含硅芳炔树脂 (PSA) 的力学性能，显然其弯曲强度和模量明显增加，尤其是模量(如图 13 所示)。强度的增加可能在于树脂中存在柔性的极性芳醚结构。聚合物侧链的氰基发生交联反应使固化体系更致密^[18-19]，抵抗形变能力增加，使材料模量更大。

3 结论

- (1) 成功制备了 2,6-双-(4-乙炔基苯氧基)-苯腈 (BEPBN)。
- (2) 通过催化法制备了新型结构的侧氰基芳醚硅芳炔树脂 (CNSA)。通过 ¹H-NMR、FTIR、DSC、TGA 等分析表征了其结构和性能。CNSA 树脂可溶于四氢呋喃、氯仿等常见溶剂；加工窗口在 110~165℃ 之间，具有较好的加工性能。

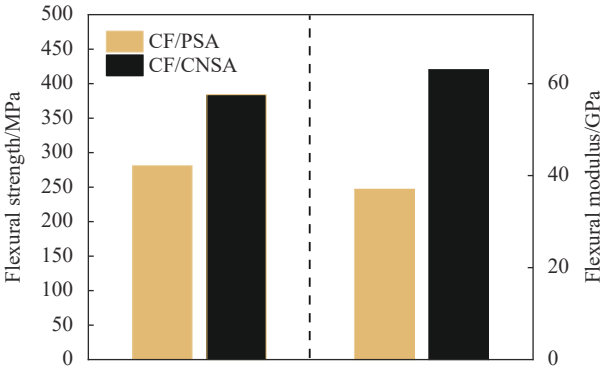


图 13 T300 碳纤维平纹布/CNSA(CF/CNSA) 复合材料弯曲性能
Fig. 13 Flexural properties of T300 carbon fiber cloth/CNSA (CF/CNSA) composite

- (3) CNSA 树脂可在 200℃ 以下固化，具有较低的表观活化能 (85.2 kJ·mol⁻¹ (Kinssiger 法)、89.1 kJ·mol⁻¹ (Ozawa 法))。
- (4) CNSA 树脂固化物有优良的耐热性，在 50~400℃ 之间没有玻璃化转变；N₂ 气氛中，质量损伤 5% 的温度 T_{d5} 为 512℃，800℃ 残留率为 80%。
- (5) T300 碳纤维平纹布/CNSA (CF/CNSA) 复合材料具有较好的力学性能，室温下 CF/CNSA 复合材料的弯曲强度为 383.8 MPa，弯曲模量为 62.9 GPa。

参考文献：

[1] 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.

[2] ITOH M, INOUE K, IWATA K, et al. New highly heat-resistant polymers containing silicon: Poly(silyleneethynylene-phenyleneethynylene)[J]. *Macromolecules*, 1997, 30 (4): 694-701.

[3] BUVAT P, JOUSSE F, DELNAUD L, et al. Synthesis and properties of new processable type polyarylacetylene[J]. *International SAMPE Symposium and Exhibition*, 2001, 46: 134-144.

[4] MANOJ K K, DAWN D D, CHRISTOPHER A K, et al. Hybrid inorganic-organic poly (carborane-siloxane-arylacetylene) structural isomers with in-chain aromatics: Synthesis and properties[J]. *Journal of Polymer Science: Part A — Polymer Chemistry*, 2013, 51(12): 2638-2650.

[5] 张玲玲, 高飞, 周围, 等. 含硅氢基团甲基芳炔树脂的合成及表征[J]. *过程功能学报*, 2009, 9(3): 574-579.

ZHANG L L, GAO F, ZHOU W, et al. Synthesis and characterization of poly(arylacetylene)resins with containing methylsilylene groups[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2009, 9(3): 574-579(in Chinese).

- [6] WANG C F, HUANG F R, JIANG Y, et al. A novel oxidation resistant SiC/B₄C/C nanocomposite derived from a carborane-containing conjugated polycarbosilane[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, 95(1): 71-74.
- [7] CHEN H G, XIN H, HUANG F R, et al. Synthesis and properties of poly (dimethylsilylene-ethynylene-phenoxyphenylene-ethynylene)[J]. *High Performance Polymers*, 2017, 29(5): 595-601.
- [8] MA M P, YUAN Q L, HUANG F R, et al. Synthesis and properties of a silicon-containing arylacetylene resin with 2,6-diphenoxypyridine unit[J]. *Chemistry Select*, 2020, 5(3): 1146-1152.
- [9] WANG C F, JIANG Y, GAO Y, et al. Carborane-incorporated poly (silyleneethynylene)phenyleneethynylene)s with different side groups[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2012, 52(6): 1301-1308.
- [10] GUO K K, LI P, ZHU Y P, et al. Thermal curing and degradation behavior of silicon-containing arylacetylene resins[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 131(6): 98-105.
- [11] GAO F, ZHANG L L, TANG L M, et al. Synthesis and characterization of poly (tetramethyldisiloxane-ethynylene)phenyleneethynylene)resins[J]. *Journal of Polymer Research*, 2011, 18(2): 163-169.
- [12] JIANG Y, LI J F, HUANG F R, et al. Polymer-derived SiC/B₄C/C nanocomposites: Structural evolution and crystallization behavior[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2014, 97(1): 310-315.
- [13] ZHANG J, HUANG J X, WANG C F, et al. A new silicon-containing arylacetylene resin with amine groups as precursor to Si-C-N ceramic[J]. *Journal of Macromolecular Science: Part B—Physics*, 2009, 48(5): 1001-1010.
- [14] 黄琛, 周圆, 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, 40(2): 33-36.
HUANG C, ZHOU Y, DENG P, et al. Preparation of new silicon-containing arylacetylene resin composites[J]. *Aerospace Material and Technology*, 2010, 40(2): 33-36(in Chinese).
- [15] GAO Y, ZHOU Y, HUANG F R, et al. Preparation and properties of silicon-containing arylacetylene resin/benzoxazines blends[J]. *High Performance Polymers*, 2013, 25(4): 445-453.
- [16] LI C, LUO J W, MA M P, et al. Synthesis and properties of sulfur-contained poly(silylene arylacetylene)s[J]. *Journal of Polymer Science: Part A —Polymer Chemistry*, 2019, 57(23): 2324-2332.
- [17] MENG Y Z, Hill A R, Hay A S, et al. Synthesis and thermal properties of poly (arylene ether ketone)s containing phthalazinone moieties[J]. *Journal of Polymer Science: Part A —Polymer Chemistry*, 1999, 37(12): 1781-1788.
- [18] WANG J Y, WANG M M, LIU C, et al. Synthesis of poly(arylene ether nitrile ketone)s bearing phthalazinone moiety and their properties[J]. *Polymer Bulletin*, 2013, 70(5): 1467-1481.
- [19] YU G P, LIU C, WANG J Y, et al. Synthesis, characterization, and crosslinking of soluble cyano-containing poly(arylene ether)s bearing phthalazinone moiety[J]. *Polymer*, 2010, 51(1): 100-109.
- [20] WU J N, QIN Z H, CHEN L, et al. Tailoring schiff base crosslinking by cyano group toward excellent flame retardancy, anti-dripping and smoke suppression of PET[J]. *Polymer*, 2018, 153(4): 78-85.
- [21] JIANG H L, ZHU S Z. Silylation of 1-alkynes with chlorosilanes promoted by Zn (OTf)₂: An efficient way to the preparation of alkynylsilanes[J]. *Tetrahedron Letter*, 2005, 46(3): 517-519.
- [22] 中国国家标准委员会. 纤维增强塑料弯曲性能试验方法: GB/T1449—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/T1449—2005[S]. Beijing: China Standards Press, 2005(in Chinese).
- [23] ZHOU D R, YUAN L L, YANG S Y. Molecular design of interpenetrating fluorinated polyimide network with enhanced high performance for heat-resistant matrix[J]. *Polymer*, 2019, 173(34): 66-79.
- [24] 包建文, 陈祥宝. 发动机用耐高温聚酰亚胺树脂基复合材料的研究进展[J]. *航空材料学报*, 2012, 32(6): 1-13.
BAO J W, CHEN X B. Advance in high temperature polyimide resin matrix composites for aeroengine[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2012, 32(6): 1-13(in Chinese).
- [25] 周晓辉, 黄发荣, 唐均坤, 等. 耐高温端乙炔基聚酰亚胺改性含硅芳炔树脂[J]. *功能高分子学报*, 2017, 30(3): 296-305.
ZHOU X H, HUANG F R, TANG J K, et al. Silicon-containing arylacetylene resin modified by high temperature acetylene-terminated polyetherimide[J]. *Journal of Functional Polymers*, 2017, 30(3): 296-305(in Chinese).