

RTM用改性硅炔杂化树脂及其复合材料

胡文杰 张钧钧 高明宇 蒋峰光 刘敏 周权

Modified silicone alkyne hybrid resin for RTM and its composite

HU Wenjie, ZHANG Junjun, GAO Mingyu, JIANG Fengguang, LIU Min, ZHOU Quan

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230524.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

苯并噻-氨基稀释剂改性硅炔杂化树脂及其复合材料性能

Properties of silicone-acetylene resin modified with ethynyl benzoxazine-amino diluent and its composite

复合材料学报. 2020, 37(11): 2718-2725 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200224.002>

双酚A型邻苯二甲腈树脂改性硅炔杂化树脂及其复合材料性能

Bisphenol A type o-phthalonitrile resin modified silicoalkyne hybrid resin and its composite properties

复合材料学报. 2021, 38(11): 3652-3660 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210114.003>

含炔基酚醛树脂改性PSA及碳纤维布/PSA-EPAN复合材料性能

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

复合材料学报. 2018, 35(3): 545-552 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170420.002>

新型含硅聚芳炔树脂基透波复合材料的制备与性能

Preparation and properties of novel silicon-containing polyarylacetylene resin based wave-transparent composite

复合材料学报. 2021, 38(11): 3629-3639 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210210.009>

RTM快速成型环氧树脂时间-温度-转变图的构建及其碳纤维/环氧树脂复合材料评价

Establishment of time-temperature-transfer diagram of epoxy resin for rapid RTM process and evaluation of carbon fiber/epoxy resin composites

复合材料学报. 2019, 36(8): 1804-1812 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180925.002>

酚化酶解木质素-环氧树脂/环氧树脂复合材料的合成及性能

Synthesis and properties of phenolic modified enzymatic hydrolysis lignin-epoxy resin/epoxy resin composites

复合材料学报. 2017, 34(12): 2681-2688 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170401.001>



扫码关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20230524.002

RTM 用改性硅炔杂化树脂及其复合材料



分享本文

胡文杰¹, 张钧钧², 高明宇¹, 蒋峰光¹, 刘敏¹, 周权^{*1}

(1. 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;

2. 上海富晨新材料有限公司, 上海 200241)

摘要: 树脂传递模塑 (RTM) 成型工艺是一种液体闭模成型工艺, 成品表面光滑、安全环保、成本较低, 极具发展潜力。硅炔杂化树脂是一种耐高温性能优异的有机无机杂化树脂, 在航空航天领域均有广泛应用, 但其与纤维的结合性能较差, 复合材料力学性能不佳, 成为制约其发展应用的主要因素。本文以苯并噁嗪树脂 (PBZ) 和氨基稀释剂 (PAD) 共混改性聚(间二乙炔基苯-甲基氢硅烷)树脂 (PSA), 制备了适用于 RTM 成型工艺的改性硅炔杂化树脂 (PPA)。通过 DSC、FTIR、流变仪、旋转黏度计和热重等方法对 PPA 树脂的 RTM 成型工艺、固化行为及耐热性能进行分析。结果表明: PPA 树脂的加工窗口宽, 可以实现 RTM 成型的目标, 但固化温度高于 PSA 树脂; PPA 树脂的耐热性能优异, 其中 PPA-1 (PSA : PBZ : PAD 质量比为 5 : 1 : 2) 树脂在氮气和空气中质量损失 5% 的温度 (T_{d5}) 分别为 585.4℃ 和 568.3℃, 1 000℃ 质量保留率分别为 88.3% 和 26.0%。复合材料力学性能测试表明, 石英纤维增强 PPA 树脂复合材料 (QF/PPA) 力学性能随 PBZ 含量的增加而逐渐升高, 其中 QF/PPA-1 常温下弯曲强度为 346.2 MPa, 层间剪切强度为 21.4 MPa, 较 QF/PSA 复合材料分别提高了 120.6% 和 72.6%, 400℃ 热老化 2 h 后的弯曲强度和层间剪切强度分别为 256.5 MPa 和 17.1 MPa, 400℃ 热老化 2 h 后的力学性能保留率超过 70%。

关键词: 硅炔杂化树脂; 共混改性; RTM 成型工艺; 固化行为; 热性能; 复合材料

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2024)02-0685-09

Modified silicone alkyne hybrid resin for RTM and its composite

HU Wenjie¹, ZHANG Junjun², GAO Mingyu¹, JIANG Fengguang¹, LIU Min¹, ZHOU Quan^{*1}

(1. Key Laboratory of Specially Functional Polymeric Materials and Related Technology (Ministry of Education), School of Material Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Fuchen (Shanghai) CO., LTD., Shanghai 200241, China)

Abstract: Resin transfer molding (RTM) forming process is a liquid closed mold forming process, which has a smooth surface of the finished product, safety and environmentally friendly, low cost, and has great development potential. Silicone alkyne hybrid resin is an organic-inorganic hybrid resin with excellent high-temperature resistance, widely used in aerospace field, but its poor bonding performance with fibers and poor mechanical properties of composites have become the main factors restricting its development and application. Poly(m-diacetylbenzene-methylhydrosilane) resin (PSA) was modified by blending benzoxazine resin (PBZ) and amino diluent (PAD) to prepare modified silicone alkyne hybrid resin (PPA) suitable for RTM molding process. The RTM molding process, curing behavior, and heat resistance of PPA resin were analyzed by DSC, FTIR, rheometer, rotational viscometer, and thermogravimetry. The results show that the processing window of PPA resin is wide, which can achieve the goal of RTM molding, but the curing temperature is higher than that of PSA resin. The heat resistance of PPA resin is excellent, and the temperature of 5% mass loss (T_{d5}) of PPA-1 resin (PSA : PBZ : PAD

收稿日期: 2023-03-31; 修回日期: 2023-05-10; 录用日期: 2023-05-11; 网络首发时间: 2023-05-25 08:01:10

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230524.002>

基金项目: 国家自然科学基金 (52173074)

National Natural Science Foundation of China (52173074)

通信作者: 周权, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为耐高温树脂及其复合材料 E-mail: qzhou@ecust.edu.cn

引用格式: 胡文杰, 张钧钧, 高明宇, 等. RTM 用改性硅炔杂化树脂及其复合材料 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(2): 685-693.

HU Wenjie, ZHANG Junjun, GAO Mingyu, et al. Modified silicone alkyne hybrid resin for RTM and its composite[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(2): 685-693(in Chinese).

mass ratio 5 : 1 : 2) resin is 585.4℃ and 568.3℃, respectively. The mass retention rates at 1 000℃ is 88.3% and 26.0%, respectively. The mechanical property tests show that the mechanical properties of quartz fiber reinforced PPA resin composites (QF/PPA) gradually increase with the increase of PBZ content. The flexural strength of QF/PPA-1 at room temperature is 346.2 MPa, and the interlaminar shear strength is 21.4 MPa, which is 120.6% and 72.6% higher than that of QF/PSA composites, respectively. After thermal aging at 400℃ for 2 h, the flexural strength and interlaminar shear strength are 256.5 MPa and 17.1 MPa, respectively, and the retention rate of mechanical properties after thermal aging at 400℃ for 2 h exceeds 70%.

Keywords: silicone alkyne hybrid resin; blending modification; RTM molding process; curing behavior; thermal performance; composites

硅炔杂化树脂是一种在航空航天、高铁及核电等领域有着广泛应用的有机-无机杂化树脂, 硅的引入大幅提高了硅炔杂化树脂的耐热性^[1-2], 同时提高了加工性、化学稳定性、介电性和溶解性等性能^[3-6]。Corriu 等^[7]通过二乙炔基锂和各种二卤代硅烷的偶联反应合成了一种有机硅聚合物 $[-(\text{SiR}_1\text{R}_2)_m-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-]_n$ 。氩气保护下在 1 000℃ 以上的高温下得到高产率 (84%) 含 SiC 的陶瓷。Itoh 等^[8-10]合成了结构为 $-\text{Si}(\text{R})\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}-(\text{R}=\text{Ph}, \text{CH}_3, \text{H})$ 的含硅芳炔树脂 (MSP), 其在氩气中质量损失 5% 的温度 ($T_{\text{d}5}$) 为 860℃, 1 000℃ 时, 热失重为 6%。袁航等^[11]发现乙炔基封端的含硅芳炔树脂, 玻璃化转变温度高于 500℃, 氮气中 $T_{\text{d}5}$ 高达 625℃。王志德等^[12]将 B—O 键引入到硅炔杂化树脂中, 制备硼硅炔杂化树脂 (PEBS), 氮气中 $T_{\text{d}5}$ 为 609℃, 900℃ 质量保留率为 89.3%。虽然硅炔杂化树脂具有突出的耐热性, 但其黏度通常较大, 固化温度较高, 固化物脆性大, 树脂与纤维的界面结合不佳, 力学性能较差。

司书帅等^[13]通过含炔基酚醛树脂改性硅炔杂化树脂, 其碳纤维 T300 增强复合材料的弯曲强度为 423.5 MPa, 层间剪切强度为 29.53 MPa, 较改性前分别提高了 74% 和 65%。Tong 等^[14]采用阳离子交换法改性蒙脱土 (MMT) 得到有机改性蒙脱土 (OMMT), 并将其与聚 (间二乙炔基苯-甲基氢硅烷) 树脂 (PSA) 树脂及 MMT 混合, 并制备 PSA/MMT 和 PSA/OMMT 纳米复合材料, 复合材料的玻璃化转变温度高于 500℃, 弯曲强度大幅提高。王茂源等^[15]采用力学性能出色的邻苯二甲腈树脂 (BAPh-P) 改性硅炔杂化树脂 PDMP, 制备了新型改性硅炔杂化树脂 PBA, 石英纤维增强 PBA 树脂复合材料 (QF/PBA) 高温力学性能显著提高, 400℃ 弯曲强度高达 330 MPa。

树脂传递模塑 (RTM) 成型工艺是近年来快速

发展的一种复合材料液态闭模工艺^[16-18], 能够生产复杂结构件, 产品尺寸稳定性高、表面光滑、成本低, 符合绿色环保的要求^[19-20]。RTM 成型工艺要求树脂在注射温度下的黏度在 200~800 mPa·s 之间, 以保证树脂流动顺畅, 充分浸润增强材料, 排除气泡, 最终固化成型^[21-23]。

为进一步提高硅炔杂化树脂复合材料的力学性能, 本文采用苯并噁嗪 (PBZ) 和氨基稀释剂 (PAD) 共混改性聚 (间二乙炔基苯-甲基氢硅烷) 树脂 (PSA), 制备得到改性硅炔杂化树脂 (PPA), 研究 PPA 树脂的黏度、固化行为、流变特性、耐热性及复合材料力学性能与热性能。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

聚 (间二乙炔基苯-甲基氢硅烷) 树脂 (PSA) 和含乙炔基苯并噁嗪树脂 (PBZ), 实验室自制, 结构式如图 1 所示; 氨基稀释剂 (PAD), 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司; 石英纤维斜纹布 (QF), 湖北菲利华石英玻璃股份有限公司。

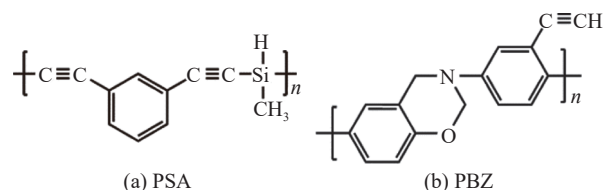


图 1 聚 (间二乙炔基苯-甲基氢硅烷) 树脂 (PSA) 和含乙炔基苯并噁嗪树脂 (PBZ) 的结构式

Fig. 1 Structures of poly(m-diethylbenzene-methylhydrosilane) resin (PSA) and benzoxazine resin (PBZ)

1.2 PPA 树脂及固化物制备

按照表 1 的配比, 在单口烧瓶中分别加入 PSA 树脂、PBZ 树脂和 PAD, 室温下搅拌混合均匀得到均一状液体 PPA 共混树脂。

分别称取部分的 PSA 和 PPA 树脂于坩锅中, 固化制度为 180℃/2 h-200℃/2 h-220℃/2 h-250℃/2 h-300℃/2 h。固化结束得到黑色固体, 密封保存。

表 1 不同比例的改性硅炔杂化树脂 (PPA) 配方
Table 1 Modified silicone alkyne hybrid resin (PPA)
formula with different proportions

Sample	Resin mass ratio		
	PSA	PBZ	PAD
PPA-1	5	1	2
PPA-2	5	2	2
PPA-3	5	3	2

Note: PAD—Amino diluent.

1.3 石英纤维增强复合材料 (QF/PPA) 的制备

在模具上涂抹均匀脱模剂，将石英纤维铺好放入模具中，在纤维上依次铺好脱模布、导流网，封闭模具，将树脂装入树脂瓶中，对树脂瓶和整个模具抽真空，在 40℃ 预热模具和树脂，然后注射树脂，注射完毕后按照 180℃/2 h-200℃/2 h-220℃/2 h-250℃/2 h 固化，固化完成后降至室温取出复合材料备用。

1.4 测试与表征

FTIR 分析：使用美国热电公司 Nicolet 6700 型傅里叶红外光谱仪对 PPA 树脂的结构和固化行为进行分析。样品采用 KBr 压片涂膜制备，波长范围：4 000~400 cm⁻¹。

差示扫描量热分析 (DSC)：选用德国 NETZSCH 公司 200 F3 型差示扫描量热分析仪测试 PPA 树脂的吸放热变化。氮气氛围下测试，升温速率：10℃/min，温度范围：40~350℃。

黏度测试：使用 NDJ-79 型旋转黏度计 (同济机电厂) 测试 PPA 树脂的黏度，测试温度为 25℃ 至 40℃。

流变分析：采用美国 TA 公司 Discovery HR-1 式流变仪测试 PPA 树脂的黏度随温度的变化情况。测试温度范围：40~180℃，升温速率：2℃/min。

热重分析 (TGA)：选用德国 NETZSCH 公司 TGA 209F3 热重分析仪测试在空气和氮气中 PPA 树脂固化物的质量损失。升温速率：10℃/min，测试温度范围：30~1 000℃。

复合材料力学性能测试：采用美特斯工业系统有限公司 E44/304 万能拉力试验机测试复合材料的弯曲强度和层间剪切强度。弯曲强度按照 GB/T 1449—2005^[24] 标准测试，层间剪切强度按照 GB/T 1450.1—2005^[25] 标准测试。

动态热机械分析 (DMA)：选用美国 TA 公司 Discovery DMA 850 测试 QF/PPA 复合材料。试验方法为三点法，温度：50~500℃，升温速率 5℃/min，样品尺寸为 45 mm×10 mm×2 mm。

2 结果与讨论

2.1 PPA 树脂的黏度

PSA 树脂和 PBZ 树脂在常温下均是高黏度液体，PAD 呈现低黏度液体状，三者混合后形成低黏度均相溶液。PSA 树脂和 PPA 树脂在不同温度的黏度如表 2 所示。常温下随着 PBZ 含量的增加，PPA 树脂的黏度逐渐增加到 4 000 mPa·s，升高温度，共混树脂的黏度逐渐降低，当温度达到 40℃ 时，PSA 树脂的黏度降至 100 mPa·s；PPA-1、PPA-2 和 PPA-3 的黏度分别为 230 mPa·s、400 mPa·s 和 640 mPa·s，均满足 RTM 成型工艺对于树脂黏度在 200~800 mPa·s 之间的要求。

表 2 PPA 树脂的黏度
Table 2 Viscosity of PPA resin

Sample	Viscosity/(mPa·s)		
	25℃	30℃	40℃
PSA	740	350	100
PPA-1	1 000	610	230
PPA-2	1 700	1 000	400
PPA-3	4 000	1 800	640

2.2 RTM 成型工艺研究

根据 RTM 成型工艺的要求及黏度测试的结果，选取 PPA-3 树脂测试其在不同温度下黏度随时间变化情况，图 2 为 PPA-3 树脂黏度随时间的变化曲线。PPA-3 树脂在各温度下黏度均能保持稳定，没有出现黏度快速增长，发生凝胶的现象，能够长时间保持低黏度状态，确保树脂可以完全注射并充分浸润树脂。因此，选择 40℃ 作为 PPA 树脂的 RTM 成型工艺的注射温度。

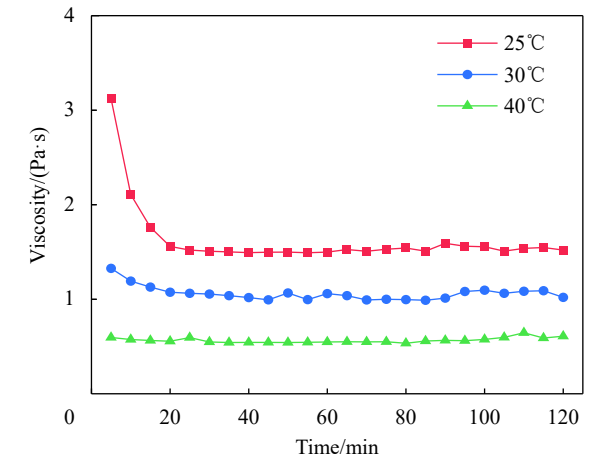


图 2 PPA-3 树脂的黏度-时间曲线

Fig. 2 Viscosity-time curves of PPA-3 resin

2.3 PPA 树脂的固化行为

2.3.1 PPA 树脂的 DSC 分析

图 3 为 PSA、PBZ 和 PPA 树脂的 DSC 曲线。可以看出，PSA 树脂在 232.0℃ 有一个明显的放热峰。PSA 树脂中含有高反应活性的 Si—H 键，可以与炔基发生反应，降低了固化峰值温度。PBZ 树脂中含有噁嗪环，在较低温度下受热即可开环产生酚羟基，催化—C≡C—交联聚合，固化峰值温度为 212.7℃。PPA 树脂均呈现出单一的固化放热峰，且固化放热峰随着 PBZ 含量的增加向低温方向移动，说明 PBZ 开环产生的酚羟基可以降低 PPA 树脂的固化温度。但是 PPA 树脂的固化放热峰温度均高于 PSA 和 PBZ 树脂，原因可能是 PAD 的氨基与体系中的乙炔基之间发生了反应，导致了固化峰温度升高。

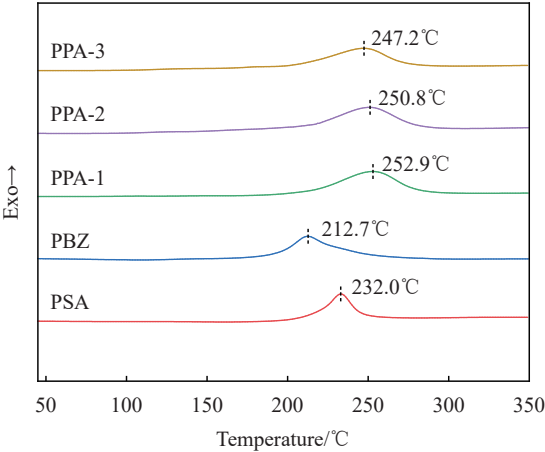


图 3 PPA 树脂的 DSC 曲线
Fig. 3 DSC curves of PPA resin

2.3.2 PPA 树脂的流变分析

PPA 树脂的流变曲线如图 4 所示。PPA 树脂在常温下是黏稠状的树脂，随着温度升高，黏度逐渐降低，温度升至 40℃ 时，PPA 树脂的黏度降至 500 mPa·s 以下。温度在 40~145℃ 之间，黏度稳定在 100~400 mPa·s。PPA-1、PPA-2、PPA-3 树脂黏度突变的温度分别为 157.2℃、149℃ 和 145℃，表明树脂开始发生交联聚合反应，黏度快速增大，开始发生凝胶现象，黏度突增的起始温度随 PBZ 含量的增加而逐渐降低，表明 PBZ 可以加快树脂的凝胶速度。

2.3.3 PPA 树脂的凝胶时间

PPA 树脂在不同温度的凝胶时间测试结果如表 3 所示。PPA 树脂的凝胶时间随着温度的提高而逐渐减小，其中，在 160℃ 时，PPA 树脂的凝

胶时间分别为 23.5 min、20.1 min 和 18.2 min，当温度升至 200℃ 时，凝胶时间分别缩短至 5.1 min、4.0 min 和 3.0 min。可以发现，凝胶时间随着 PBZ 含量的增加呈现逐渐减小的趋势，这与流变分析及 DSC 的结果相互对应。

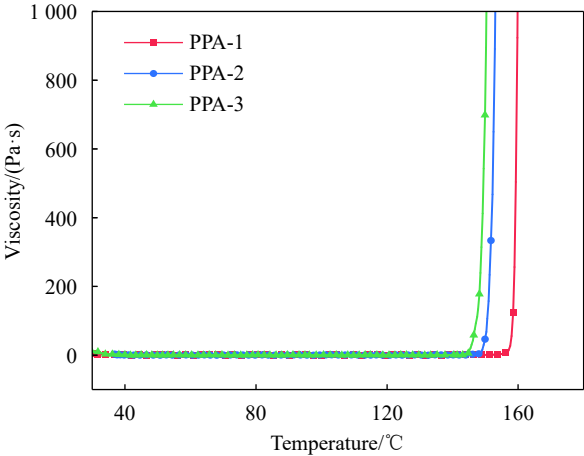


图 4 PPA 树脂的流变曲线
Fig. 4 Rheological curves of PPA resin

表 3 PPA 树脂的凝胶时间
Table 3 Gelation time of PPA resin

Sample	Gel time/min		
	160℃	180℃	200℃
PPA-1	23.5	11.0	5.1
PPA-2	20.1	9.3	4.0
PPA-3	18.2	8.1	3.0

2.3.4 PPA 树脂的不同温度固化红外分析

选取 PPA-2 树脂在不同温度下固化，研究其固化过程中的结构变化，PPA-2 树脂不同温度固化的 FTIR 图谱如图 5 所示。常温未固化的 PPA-2 树脂在 2 153 cm⁻¹ 处特征峰为 —C≡C— 和 Si—H

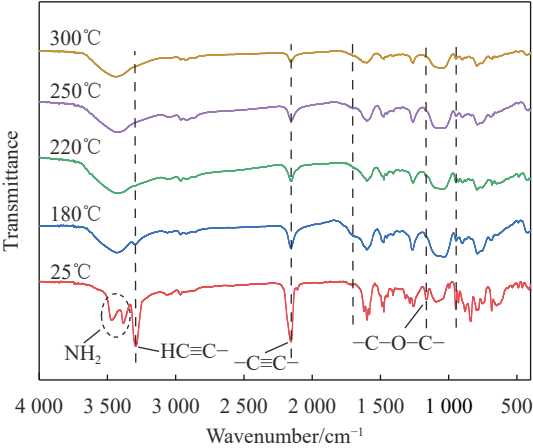


图 5 不同固化温度的 PPA-2 树脂红外图谱

Fig. 5 Infrared spectra of PPA-2 resin at different curing temperatures

的重叠振动吸收峰， $\text{—C}\equiv\text{CH}$ 的特征峰出现在 $3\,290\text{ cm}^{-1}$ 。 $3\,290\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{—C}\equiv\text{CH}$ 完全消失，表明端炔基已经全部固化。随着固化温度升高， $\text{—C}\equiv\text{C—}$ 的特征吸收峰逐渐减弱，但还有部分 $\text{—C}\equiv\text{C—}$ 未完全反应。PAD 中 —NH_2 的特征峰出现在 $3\,400\text{ cm}^{-1}$ 处的双峰，固化后完全消失，说

明 —NH_2 参与了固化交联反应。PBZ 中的苯并噁嗪的 C—O—C 的特征吸收峰出现在 $1\,228\text{ cm}^{-1}$ 处，固化后特征峰消失，噁嗪环的特征峰出现在 948 cm^{-1} ，固化后逐渐减弱消失，表明 PBZ 中的噁嗪环已全部反应。综上所述，推测 PPA 树脂固化反应机制如图 6 所示。

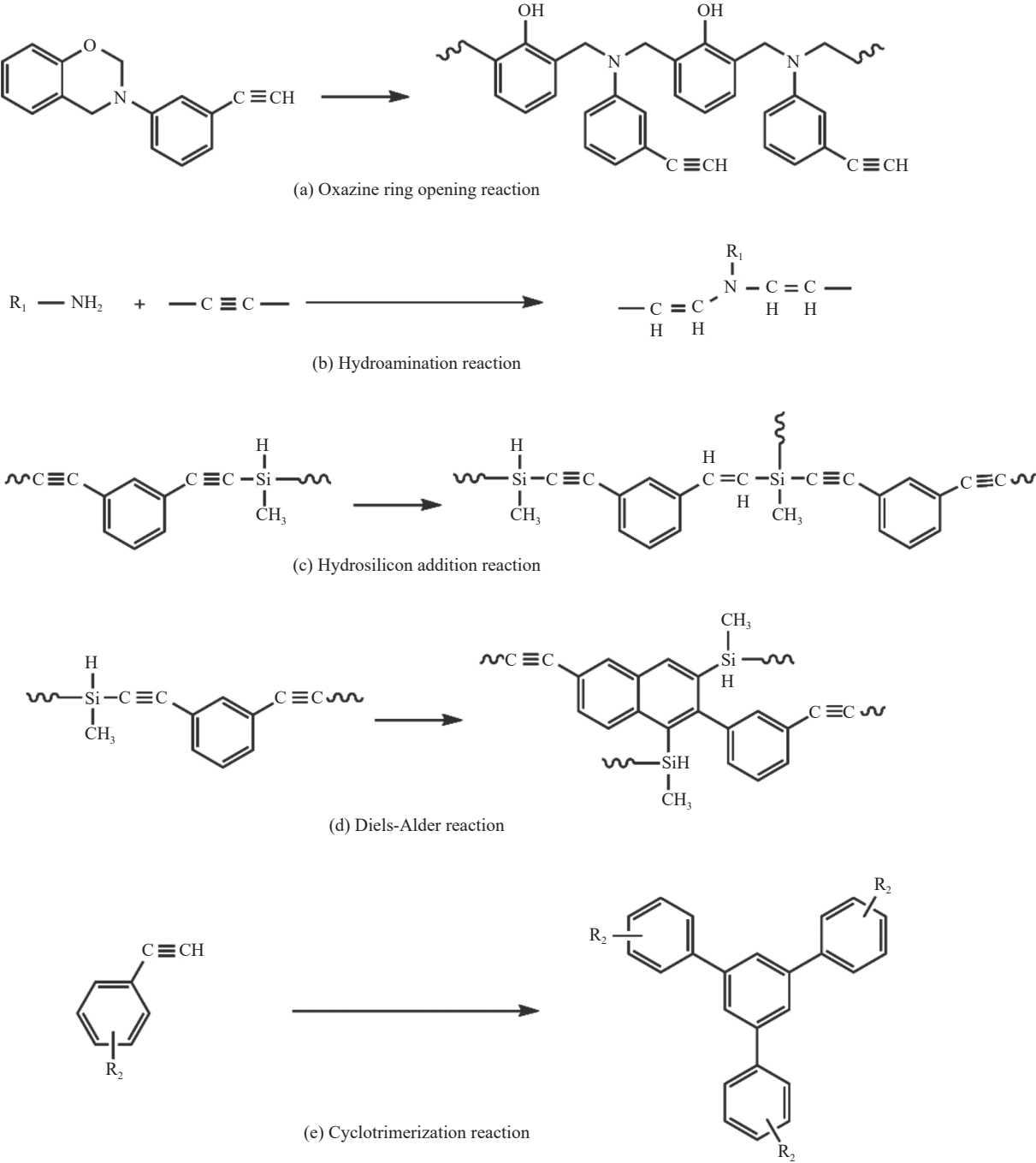


图 6 PPA 树脂固化反应机制

Fig. 6 Curing reaction mechanism of PPA resin

2.4 PPA 树脂的耐热性能

PSA 和 PPA 树脂固化物 TGA 测试结构如图 7

和表 4 所示。PSA 树脂在氮气和空气中的 T_{d5} 分别为 689.8°C 和 563.1°C ， $1\,000^{\circ}\text{C}$ 的质量保留率分别

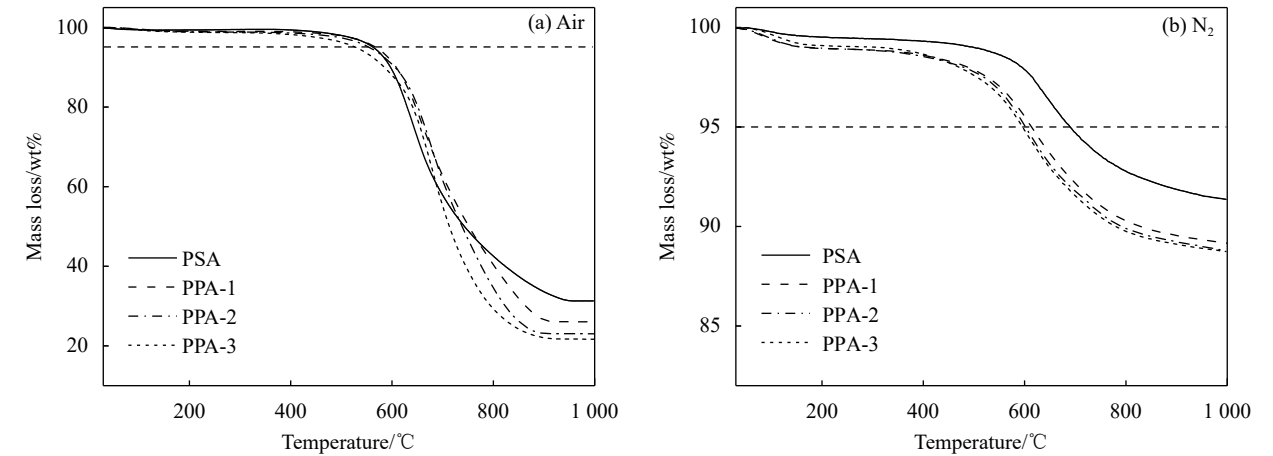


图 7 PPA 树脂的 TGA 曲线

Fig. 7 TGA curves of PPA resin

表 4 PPA 树脂的 TGA 数据
Table 4 TGA data of PPA resin

Sample	$T_{d5}/^{\circ}\text{C}$		Mass retention/%	
	Air	N ₂	Air	N ₂
PSA	563.1	689.8	31.26	91.36
PPA-1	568.3	613.7	26.01	89.13
PPA-2	555.4	601.8	23.04	88.78
PPA-3	538.6	595.9	21.66	88.74

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

为 91.36% 和 31.26%，耐热性能优异。PPA 树脂的耐热性能随着 PBZ 的含量增加呈现下降的趋势，其中，PPA-1 树脂在氮气中的 T_{d5} 下降至 613.7℃，1 000℃ 的质量保留率为 89.13%，表明 PBZ 和 PAD 的加入对 PPA 树脂的耐热性能产生不利的影响，但是 PBZ 和 APA 中的乙炔基可以与 PSA 树脂的乙炔基相互交联形成致密的网状结构，使 PPA 树脂仍然表现出优异的耐热性能。空气中 PPA-1 树脂

的 T_{d5} 为 568.3℃，相较于 PSA 树脂还有所提升，PPA-3 树脂的 T_{d5} 为 538.6℃，下降幅度较小，质量保留率则下降至 21.66%，原因可能是 PSA 树脂中 Si 元素含量较高，PBZ 和 APA 中不含该元素，PPA 树脂中 Si 元素含量相对减少，因此 PSA 树脂质量保留率较高，PPA 树脂则明显下降，但 Si 元素对 T_{d5} 影响不大，PPA 树脂的 T_{d5} 只是稍有降低。

2.5 QF/PPA 复合材料的性能分析

2.5.1 QF/PPA 复合材料的力学性能

图 8 为 QF/PSA 和 QF/PPA 复合材料在室温 (RT) 和 400℃ 热老化 2 h 后的弯曲强度和层间剪切强度。QF/PSA 复合材料室温弯曲强度为 156.9 MPa，加入 PBZ 和 PAD 后，QF/PPA 复合材料的力学性能明显提高，其中，QF/PPA-3 复合材料的室温弯曲强度为 390.6 MPa，相较于 QF/PSA 复合材料提高了 148.9%。400℃ 高温热老化 2 h 后的 QF/PPA

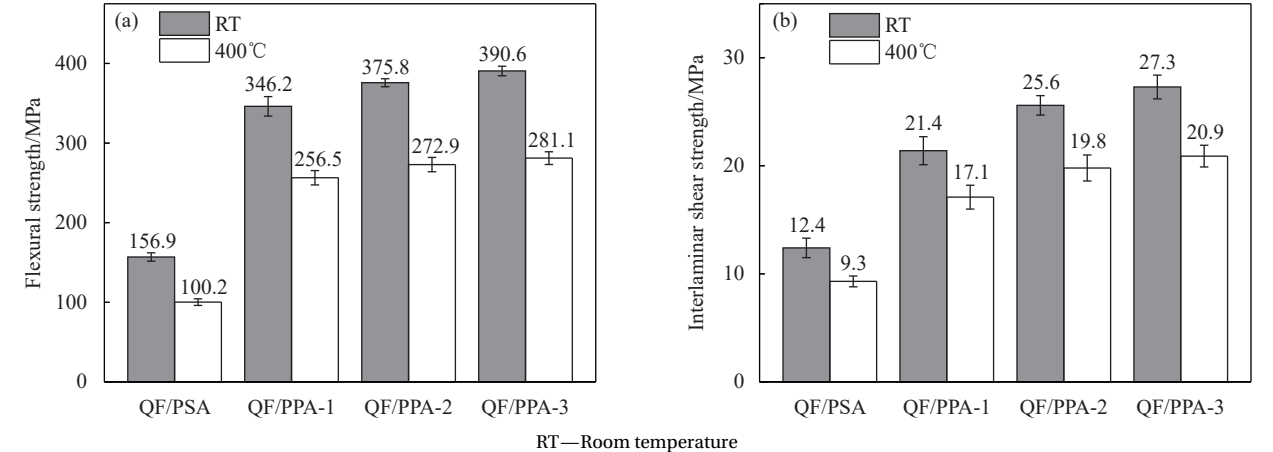


图 8 石英纤维增强 PPA 树脂复合材料 (QF/PPA) 的弯曲强度与层间剪切强度

Fig. 8 Flexural strength and interlaminar shear strength of quartz fiber reinforced PPA resin composites (QF/PPA)

复合材料弯曲强度随着 PBZ 含量的增加而逐渐提高,弯曲强度的保留率超过了 70%,在高温下仍然保持较好的弯曲性能。层间剪切强度的变化规律与弯曲强度相同,QF/PPA-3 复合材料室温和 400℃ 热老化 2 h 后的层间剪切强度分别为 27.3 MPa 和 20.9 MPa,相比于 QF/PSA 复合材料分别提高了 120.2% 和 124.7%。结果表明,引入 PBZ 树脂可以有效提高 PSA 复合材料的力学性能。

2.5.2 QF/PPA 复合材料的热性能

图 9 为 QF/PPA 复合材料的 DMA 曲线,可以看出,QF/PPA 复合材料的损耗角正切($\tan\delta$)曲线

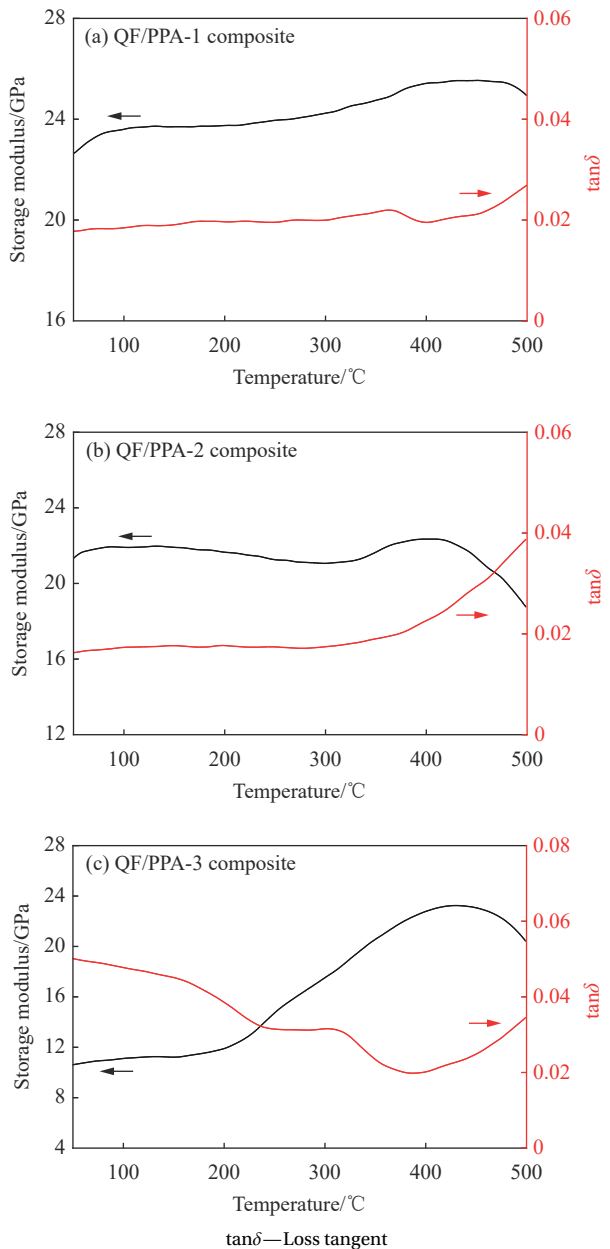


图 9 QF/PPA 复合材料的 DMA 曲线

Fig. 9 DMA curves of QF/PPA composite

在 500℃ 前均没有出现峰值,表明其玻璃化转变温度均高于 500℃,耐热性能较好。QF/PPA-1 复合材料的储能模量随着温度有小幅的提升,没有其余明显的变化,表明树脂固化程度高,稳定性强;QF/PPA-2 复合材料在 400℃ 前储能模量较平缓,表明树脂的固化程度较高,复合材料的储能模量较稳定,而 400℃ 后储能模量开始下降,原因可能是分子链段受热运动,导致了储能模量的下降;QF/PPA-3 复合材料随着温度升高储能模量大幅提高,表明树脂进一步固化,复合材料的刚性增加,表明其具有优异的耐热性能。

为进一步探究 QF/PPA 复合材料在空气中的耐热性能变化,将 QF/PPA 复合材料放入 400℃ 高温烘箱中热老化 10 h,对比热老化前后的外观变化和质量变化,外观变化如图 10 所示,质量变化数据如表 5 所示。常温下的 QF/PSA 复合材料呈现类似树脂本身颜色的黄褐色,QF/PPA 复合材料则是黑色带有 PSA 的黄褐色,PBZ 的含量越高,颜色越深。热老化后,复合材料整体氧化变黑,QF/PSA 复合材料表面整体偏白,质量损失为 4.28%,原因是 PSA 树脂与纤维的层间结合性能较差,结构不够致密,在 400℃ 下热老化 10 h,PSA 树脂中小分子结构高温下易分解,质量损失较大,复合材料结构变得疏松,层间出现缝隙。QF/PPA 复合材料表面小部分发白,整体仍呈现黑色,PPA 树脂与纤维层间结合性能较好,结构致密,树脂质量损失较小,复合材料质量损失均在 3% 以下,QF/PPA 复合材料具有良好的耐热老化性能。

3 结论

(1) 采用苯并噁嗪树脂 (PBZ) 和氨基稀释剂 (PAD) 改性聚 (间二乙炔基苯-甲基氢硅烷) 树脂 (PSA),制备改性硅炔杂化树脂 (PPA)。PPA 树脂室温下是黄褐色黏稠液体,40℃ 的黏度在 200~800 mPa·s,并且在 40℃ 能保持低黏度状态超过 2 h,满足树脂传递模塑 (RTM) 成型工艺制备复合材料树脂的注射要求。

(2) PPA 树脂固化峰值温度随着 PBZ 含量的增加而逐渐降低,放热峰变宽,固化过程中 PSA、PBZ 和 PAD 三组分存在相互反应,可能发生的反应有噁嗪环开环、炔基与氨基的氢胺化反应、Si-H 与炔基的硅氢加成反应及炔基之间的 Diels-Alder 反应和环三聚反应。

(3) PPA 树脂在空气和氮气中的质量损失 5%

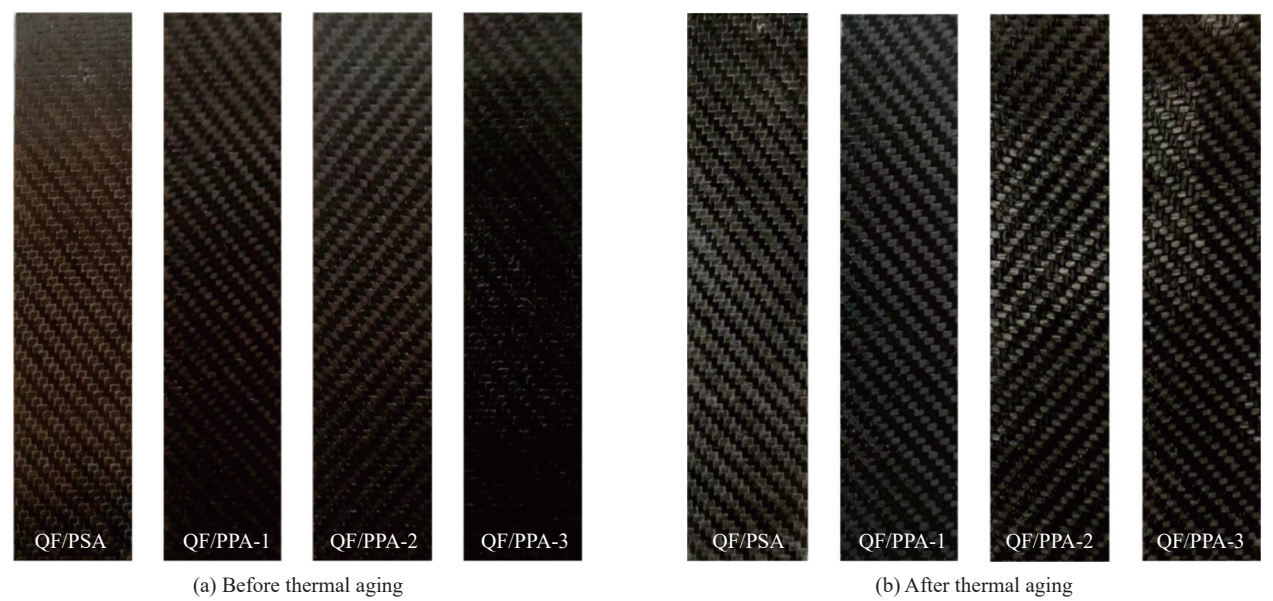


图 10 QF/PPA 复合材料热老化 10 h 前后外观变化

Fig. 10 Appearance change of QF/PPA composites before and after thermal aging

表 5 QF/PPA 复合材料热老化 10 h 质量损失

Table 5 Mass loss of QF/PPA composites thermal aging

Sample	Mass loss/wt%
QF/PSA	4.28
QF/PPA-1	2.06
QF/PPA-2	2.50
QF/PPA-3	2.80

的温度(T_{d5})和质量保留率随 PBZ 的含量增加呈现下降的趋势,氮气中 PPA 树脂的 T_{d5} 均在 595℃ 以上;空气中 PPA-1 树脂的 T_{d5} 为 568.3℃,PPA-3 树脂 T_{d5} 较 PSA 树脂仅下降了 24.5℃,耐热性能表现仍然优异。

(4) 石英纤维增强 PPA 树脂复合材料 (QF/PPA) 的力学性能大幅提高, QF/PPA-3 复合材料室温弯曲强度为 390.6 MPa, 400℃ 热老化 2 h 后的弯曲强度为 281.1 MPa, 较 QF/PSA 复合材料分别提高了 148.9% 和 180.5%; 室温层间剪切强度从 12.4 MPa 提高至 27.3 MPa, 400℃ 层间剪切强度从 9.3 MPa 提高至 20.9 MPa。

(5) QF/PPA 复合材料的玻璃化转变温度高于 500℃, 400℃ 热老化 10 h 后整体外观良好, 结构致密, 层间结合牢固, 质量损失低于 3%, 耐热性能和耐热老化性能优异。

参考文献:

[1] SHEN Y, YUAN Q, HUANG F, et al. Effect of neutral nickel catalyst on cure process of silicon-containing polyarylacetylene[J]. *Thermochimica Acta*, 2014, 590: 66-

72.
[2] LANGE N, DIETRICH P M, LIPPITZ A, et al. New azidation methods for the functionalization of silicon nitride and application in copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition (CuAAC)[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2016, 48(7):621-625.
[3] 陈元俊, 郭康康, 王帆, 等. 含氟硅芳炔树脂的合成与性能研究[J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2020, 46(3): 368-375.
CHEN Yuanjun, GUO Kangkang, WANG Fan, et al. Synthesis and performance of fluorine-containing silicon arylacetylene resins[J]. *Journal of East China University of Science and Technology*, 2020, 46(3): 368-375(in Chinese).
[4] GAO G, ZHANG S, WANG L, et al. Developing highly tough, heat-resistant blend thermosets based on silicon-containing arylacetylene: A material genome approach[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(24): 27587-27597.
[5] MA M, GONG C, LI C, et al. The synthesis and properties of silicon-containing arylacetylene resins with rigid-rod 2, 5-diphenyl-[1, 3, 4]-oxadiazole moieties[J]. *European Polymer Journal*, 2020, 143(4): 110192.
[6] YANG R, WANG Y, HAO B, et al. Synthesis of ortho-methyl-tetrahydrophthalimide functional benzoxazine containing phthalonitrile group: Thermally activated polymerization behaviors and properties of its polymer[J]. *High Performance Polymers*, 2021, 33(2): 196-204.
[7] CORRIU R, GERBIER P, GUÉRIN C, et al. Poly[(silylene) diacetylene]/finemetal oxide powder dispersions: Use as precursors to silicon-based composite ceramics[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2000, 10(9): 2173-2182.

- [8] 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.
- [9] ITOH M, INOUE K, IWATA K, et al. New highly heat-resistant polymers containing silicon: Poly(silyleneethynylene-phenyleneethynylene)s[J]. *Macromolecules*, 1997, 30(4): 694-701.
- [10] ITOH M, IWATA K, ISHIKAWA J I, et al. Various silicon-containing polymers with Si(H)C $\equiv$ C units[J]. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2001, 39(15): 2658-2669.
- [11] 袁航, 孟庆杰, 张昊, 等. 新型含硅聚芳炔树脂基透波复合材料的制备与性能[J]. *复合材料学报*, 2021, 38(11): 3629-3639.
- YUAN Hang, MENG Qingjie, ZHANG Hao, et al. Preparation and properties of novel silicon-containing polyarylacetylene resin based wave-transparent composite[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(11): 3629-3639(in Chinese).
- [12] 王志德, 白小陶, 贾宇翔, 等. 硼硅炔杂化聚合物的合成及耐热性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2022, 38(10): 17-22.
- WANG Zhide, BAI Xiaotao, JIA Yuxiang, et al. Synthesis and heat resistance of borosilyne hybrid polymers[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2022, 38(10): 17-22(in Chinese).
- [13] 司书师, 袁莽龙, 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 Furong. 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).
- [14] TONG Y, YUAN Q, HUANG F. Preparation and characterization of silicon-containing polyarylacetylene/montmorillonite nanocomposites[J]. *Journal of Macromolecular Science Part B—Physics*, 2019, 58(4): 469-488.
- [15] 王茂源, 束长朋, 贾宇翔, 等. 双酚A型邻苯二甲腈树脂改性硅炔杂化树脂及其复合材料性能[J]. *复合材料学报*, 2021, 38(11): 3652-3660.
- WANG Maoyuan, SHU Changpeng, JIA Yuxiang, et al. Bisphenol A type o-phthalonitrile resin modified silicoalkyne hybrid resin and its composite properties[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(11): 3652-3660(in Chinese).
- [16] 王佳明, 贾明印, 董贤文, 等. 树脂传递模塑成型工艺研究进展[J]. *塑料工业*, 2021, 49(11): 9-14, 43.
- WANG Jiaming, JIA Mingyin, DONG Xianwen, et al. Research progress on the molding process of resin transfer mould[J]. *China Plastics Industry*, 2021, 49(11): 9-14, 43(in Chinese).
- [17] 金东升, 张庆茂, 张朋, 等. RTM在耐高温复材结构中的应用问题与对策[C]//第二十一届全国复合材料学术会议(NCCM-21). 北京, 2020: 359-364.
- JIN Dongsheng, ZHANG Qingmao, ZHANG Peng, et al. Application problems and counter measures of RTM in high temperature resistant composite structures[C]//The 21st National Academic Conference on Composite Materials (NCCM-21). Beijing, 2020: 359-364(in Chinese).
- [18] 朱怡臻, 王瑛, 陈鸣亮, 等. 先进树脂基复合材料RTM成型工艺研究及应用进展[J]. *塑料工业*, 2020, 48(5): 18-22, 128.
- ZHU Yizhen, WANG Ying, CHEN Mingliang, et al. Research progress and application of RTM for advanced resin matrix composites[J]. *China Plastics Industry*, 2020, 48(5): 18-22, 128(in Chinese).
- [19] 赵安安, 杨文凯, 于飞, 等. 大型高性能复合材料构件RTM工艺进展[J]. *南京航空航天大学学报*, 2020, 52(1): 39-47.
- ZHAO An'an, YANG Wenkai, YU Fei, et al. RTM progress for large-scale high-performance composite components[J]. *Journal of Nanjing University of Aeronautics and Astronautics*, 2020, 52(1): 39-47(in Chinese).
- [20] 祝庆君. 环氧树脂增韧改性及RTM工艺制备碳纤维复合材料性能研究[D]. 哈尔滨: 黑龙江省科学院石油化学研究院, 2018.
- ZHU Qingjun. Study on the toughening modification of epoxy resin and the properties of carbon fiber composites prepared by RTM process[D]. Harbin: Institute of Petrochemistry, Heilongjiang Academy of Sciences, 2018(in Chinese).
- [21] GAJJAR T, SHAH D, JOSHI S, et al. Investigation on dimensional accuracy for CFRP antenna reflectors using autoclave and VARTM processes[C]//Advances in Computational Methods in Manufacturing. Lecture Notes on Multidisciplinary Industrial Engineering. Singapore: Springer, 2019: 693-702.
- [22] AMIRKHOSRAVI M, PISHVAR M, CENGIZ ALTAN M. Fabricating high-quality VARTM laminates by magnetic consolidation: Experiments and process model[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2018, 114: 398-406.
- [23] 轩立新, 王茂源, 束长朋, 等. RTM成型工艺用改性硅炔杂化树脂性能研究[J]. *中国胶粘剂*, 2020, 29(6): 1-6.
- XUAN Lixin, WANG Maoyuan, SHU Changpeng, et al. Study on properties of modified silicone alkyne hybrid resin for RTM molding process[J]. *China Adhesives*, 2020, 29(6): 1-6(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. Fiber-reinforced plastic composites: Determination of flexural properties: GB/T 1449-2005[S]. Beijing: China Standards Press, 2005(in Chinese).
- [25] 中国国家标准化管理委员会. 纤维增强塑料层间剪切强度试验方法: GB/T 1450.1-2005[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. Fiber-reinforced plastic composites: Determination of interlaminar shear strength: GB/T 1450.1-2005[S]. Beijing: China Standards Press, 2005(in Chinese).