

含硅氢基团甲基芳炔树脂的合成及表征

张玲玲, 高飞, 周围, 张健, 黄发荣, 杜磊

(华东理工大学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: 以二氯甲基硅烷和间二乙炔基苯为原料, 通过格氏反应合成了不同分子量的含硅氢基团甲基芳炔树脂 (PSA-H), 并分析确定了合成产物的结构. 树脂的热固化行为和固化树脂的热稳定性分析表明, PSA-H 树脂具有良好的加工性能, 可在较低的温度下(低于 200 °C)发生交联反应. 其固化物有较低的介电常数(2.57 F/m)、较低的介电损耗 ($\tan\delta$ 0.001)和优异的热稳定性, 在 N_2 气氛下 5%失重温度 T_{d5} 为 675~703 °C, 1000 °C 的残留率为 90.9%~91.4%. PSA-H 树脂固化物在氩气中 1450 °C 下烧结可形成含 β -SiC 陶瓷.

关键词: 含硅芳炔树脂; 含硅氢基团树脂; 陶瓷先驱体

中图分类号: TB35 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2009)03-0574-06

1 前言

含硅聚合物(如聚碳硅烷、聚硅烷、聚氮硅烷和聚碳硅氮烷)具有优良的机械性能和耐高温性能^[1,2], 可用作陶瓷先驱体材料. 近年来, 主链中含 Si—C≡C—基团的含硅聚合物成为研究热点, 在光刻材料、半导体材料、光学材料和陶瓷先驱体材料方面有潜在应用前景^[3-6].

将 Si—H 基团引入聚合物主链中可在降低聚合物熔点、增加其溶解性能的同时, 不降低或较少降低其耐热性, 且 Si—H 键的高反应活性可降低固化温度. 高温状态下聚合物中 Si 原子可形成热稳定的无机化合物(如 SiC, SiO₂ 等), 起到防热及抗氧化作用. Itoh 等^[7]采用脱氢偶合反应方法制备了含 Si—H 基团的苯基芳炔树脂, 简称 MSP(Mitsui Silicon Containing Polymer)树脂, 固化树脂的热分解温度(T_{d5})高达 860 °C, 该固化树脂在 1000 °C 以上开始陶瓷化, 陶瓷化率很高. 但用该方法合成的树脂分子量高, 不易加工, 合成过程中易发生树脂交联固化. Buvat 等^[8]在 Itoh 等^[7]的基础上合成了一种含 Si—H 和 C≡C 活性基团的苯乙炔封端的苯基芳炔树脂, 简称 BLJ[Poly(silylene ethynylene phenylene ethynylene)]树脂, 该树脂在 200 °C 左右可固化, 固化树脂的分解温度接近 495 °C, 热稳定性能较 MSP 树脂稍差.

自 2002 年以来, 本实验室设计并合成了一系列不同主链结构的含硅芳炔树脂. Wang 等^[9]合成了苯乙炔基封端的二甲基含硅芳炔树脂, 具有优良的加工性能和耐热性能, 是优异的陶瓷先驱体材料; Zhang 等^[10]制备的含硅芳炔树脂基复合材料在室温和高温(250 °C)下都展现了很好的力学性能; 黄发荣等^[11]申请了含硅氧烷芳炔

树脂的合成专利, 该树脂具有优良的加工性能; Li 等^[12]合成了一种新型主链含八甲基笼形倍半硅氧烷芳炔聚合物, 固化后的树脂具有良好的热性能和热稳定性能.

将 Si—H 基团引入芳炔树脂, 使树脂同时具有更高的硅含量和良好的加工性能, 可用于制备碳/硅基复合材料. 本工作以二氯甲基硅烷和间二乙炔基苯为原料, 通过格氏反应制备了不同分子量的含硅氢基团甲基芳炔树脂, 称为 PSA-H[(Poly(arylacetylene) resins containing methylsilylene groups)]树脂, 利用 FT-IR, GPC, ¹H-NMR, DSC 和 TGA 等分析技术对其结构和性能进行了表征.

2 实验

2.1 试剂与材料

无水乙醇、甲醇、石油醚、冰醋酸、浓盐酸、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、丙酮、苯、甲苯、氯仿、四氢呋喃(THF)、无水硫酸钠、二苯甲酮均为分析纯, 购自上海国药集团化学试剂有限公司; 镁粉、溴乙烷、钠为化学纯, 上海国药集团化学试剂有限公司提供; 间二乙炔基苯(*m*-DEB)纯度 99%, 自制; 甲基二氯硅烷(DCMS)纯度 99%, 浙江新安化工集团出品.

镁粉用 5%盐酸处理约 2~3 min, 至光亮, 用去离子水洗 3 次, 滤干后用无水乙醇洗 3 次, 滤干后再用石油醚冲洗 3 次, 抽滤至镁粉呈粉状, 备用. THF 用钠片或钠丝(加少量二苯甲酮)干燥处理, 即在氮气保护下加热回流(约 80 °C)至变为蓝色, 蒸出备用. 溴乙烷和甲基二氯硅烷蒸馏后使用.

2.2 实验装置与仪器

实验装置如图 1 所示. 装置各接口密封, 隔绝水和

氧气, 实验过程中通氮气保护.

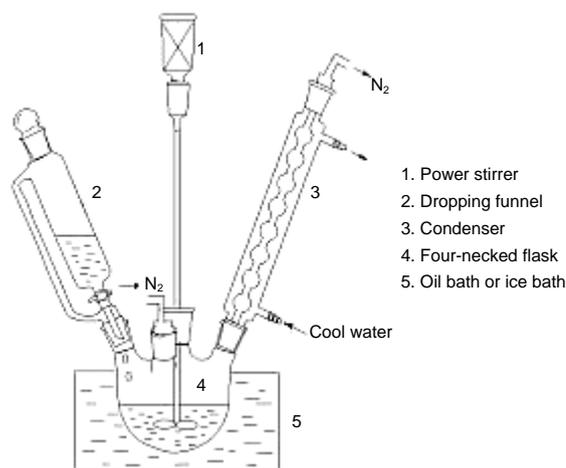


图1 含硅氢基团甲基芳炔树脂的合成装置

Fig.1 Schematic diagram of synthesis of PSA-H resins

2.3 实验方法

2.3.1 含硅氢基团甲基芳炔树脂(PSA-H)的合成

在装有搅拌器、回流冷凝器、恒压漏斗和通气口的 250 mL 四口烧瓶中通氮气保护, 加入 3.45 g(0.144 mol) 镁粉, 用恒压漏斗于室温下缓慢滴加 13.6 g(0.125 mol) 溴乙烷与 30 mL THF 的混合溶液, 滴加时间约 1.5 h. 滴加完毕后 50 °C 加热回流 2 h, 冷却至室温, 此时反应溶液呈灰黑色. 称取 7.56 g(0.06 mol) 间二乙炔基苯, 加入 30 mL THF 形成溶液, 在冰水浴冷却下缓慢将该溶液滴入反应烧瓶中, 滴加时间约 1.5 h. 滴加完后加热至 65 °C

回流约 2 h, 瓶中反应物逐渐由灰黑色变为白色. 冷却至室温, 冰水浴冷却下继续向烧瓶中滴加 5.52 g(0.048 mol) 甲基二氯硅烷的 THF 溶液 30 mL, 滴加时间约 1 h, 滴加过程中反应溶液颜色由白色变为灰绿色, 滴加完后加热至 40 和 70 °C 各反应 1 h, 冷却至室温. 将装置改为蒸馏装置, 在约 75 °C 蒸馏除去 THF. 在冰水浴冷却下向反应烧瓶中滴加 7.2 g(0.12 mol) 冰醋酸和 50 mL 甲苯的混合溶液并充分搅拌, 滴加时间约 0.5 h, 再滴加 2.0% 稀盐酸水溶液, 滴加时间约 0.5 h. 将溶液倒入 500 mL 分液漏斗, 分离出上层有机相, 用去离子水将溶液水洗至中性, 加入无水 Na_2SO_4 干燥, 过滤, 减压蒸馏去除甲苯, 得橙红色粘稠状 PSA-H 树脂. 合成路线如图 2 所示.

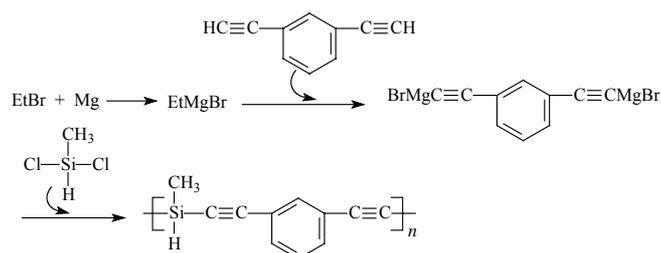


图2 含硅氢基团甲基芳炔树脂的合成路线

Fig.2 Synthesis route of PSA-H resin

通过加入不同量间二乙炔基苯与二氯甲基硅烷合成不同分子量的 PSA-H 树脂. 间二乙炔基苯与二氯甲基硅烷的用量如表 1 所示. 所合成的树脂为橙红色粘稠状物质, 分子量越小, 颜色越深, 产率为 84%~90%.

表1 单体间二乙炔基苯和二氯甲基硅烷用量及树脂产率

Table 1 Loading quantities of *m*-DEB and DCMS for the synthesis of resins and yield of resins

Sample	Molar ratio of DEB to DCMS	<i>m</i> -DEB (mol)	DCMS (mol)	Yield (%)	Appearance
PSA-H1	3/2	0.06	0.04	85	Brown viscous liquid
PSA-H2	5/4	0.06	0.048	90	Orange viscous liquid
PSA-H3	10/9	0.06	0.054	84	Yellow solid (softing point 70 °C)

2.3.2 含硅氢基团甲基芳炔树脂的固化

在称量瓶中称取 PSA-H 树脂 1.00 g, 在空气气氛中逐步升温对其进行固化, 程序为 130 °C 5 h, 150 °C 2 h, 170 °C 2 h, 210 °C 2 h, 250 °C 2 h, 300 °C 2 h. 130 °C 2 h 后 PSA-H3 树脂凝胶, 130 °C 3 h 后 PSA-H2 树脂凝胶, 130 °C 5 h 后 PSA-H1 树脂凝胶, 最后得到致密的棕黑色光亮固体.

2.3.3 含硅氢基团甲基芳炔树脂固化物的高温烧结

将含硅氢基团的甲基芳炔树脂固化物置于刚玉坩埚, 放进高温管式马弗炉中, 氩气气氛进行烧结. 烧结工艺为 400 °C 2 h, 600 °C 2 h, 800 °C 2 h, 1000 °C 2 h, 1200 °C 2 h, 1450 °C 6 h, 升温速度 2 °C/min. 得到的树脂烧结产物为坚硬光亮的黑色固体.

2.3.4 分析表征方法

红外光谱测定用美国 Nicolet 5700 红外光谱仪, 固体试样采用 KBr 压片法制样, 液体采用涂膜法制样. 核磁共振氢谱测定采用美国布鲁克公司 BRUKER AVANCE 500 型核磁共振仪, 以氘代氯仿作溶剂, 四甲基硅烷作内标. 树脂相对分子质量测定采用德国 DAWN HELEOS 型多检测凝胶色谱, 四氢呋喃作溶剂. 流变特性由 Thermo Hakke RS600 平板流变仪测定, 温度为室温~250 °C, 升温速率 2 °C/min, 剪切速率 0.01 s⁻¹. 粘度由 NDJ-79 型旋转式粘度计测定, 温度 40~95 °C. DSC 分析用德国 NETZSCH DSC 204 型差示扫描量热分析仪, 氮气气氛. TGA 分析用美国 SDTQ 600 型热失重分析仪, 氮气或空气气氛. 介电性能用德国

NOVACONTRL公司的Concept 40宽频介电阻抗谱仪测定,测试频率 $1\sim 10^6$ MHz. X射线衍射分析采用日本RIGAKU公司的D/max 2550 VB/PC转靶X射线多晶衍射仪,扫描速度 $8^\circ/\text{min}$,扫描范围 $0^\circ\sim 75^\circ$.

3 结果与讨论

3.1 含硅氢基团甲基芳炔树脂结构的表征

间二乙炔基苯与二氯甲基硅烷以不同摩尔比投料,制备不同分子量的含硅氢基团甲基芳炔树脂,典型树脂(PSA-H2)的核磁氢谱如图3所示,H—Si—CH₃中C—H的化学位移在0.52 ppm处(峰a),C≡CH中C—H在3.05 ppm处(峰b),Si—H的化学位移在4.60 ppm处(峰c),在7.26, 7.48, 7.69 ppm处的峰是苯基上的质子峰(峰d),1.60 ppm左右的小尖峰为氘代氯仿溶剂中水的吸收峰.

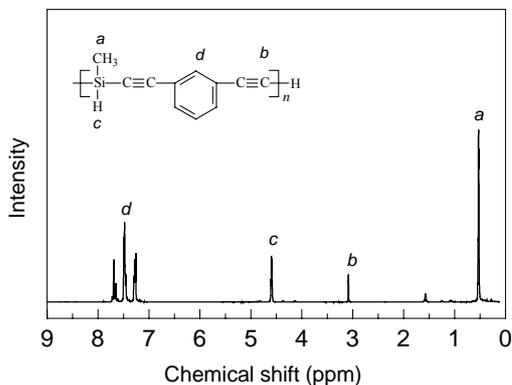


图3 含硅氢基团甲基芳炔树脂(PSA-H2)的¹H-NMR谱图
Fig.3 ¹H-NMR spectrum of PSA-H2

图4是含硅氢基团甲基芳炔树脂(PSA-H2)的红外图谱. 3295 cm^{-1} 处强而尖的吸收峰为炔氢的非对称伸缩振动, 3063 和 3025 cm^{-1} 处系苯环C—H伸缩振动, 2970 cm^{-1} 处是—CH₃的非对称伸缩振动峰, 2158 cm^{-1} 处是—C≡C—伸缩振动与Si—H振动的重叠吸收峰, 1594 和 1474 cm^{-1} 处是苯环C=C骨架振动的吸收峰, 1254 cm^{-1} 处为Si—CH₃基对称变形振动的特征吸收峰,而 796 cm^{-1} 处是苯环上间位取代的特征峰.由此可见,

合成的树脂与设计树脂的结构相符.

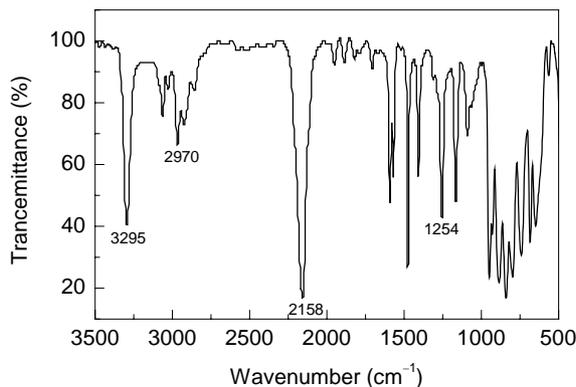


图4 含硅氢基团甲基芳炔树脂(PSA-H2)的红外谱图
Fig.4 FT-IR spectrum of PSA-H2 resin

树脂的凝胶色谱(GPC)和¹H-NMR分析结果列于表2.从表可看出, GPC和¹H-NMR分析所得分子量与设计分子量接近.随间二乙炔基苯用量减少,合成树脂的相对分子量增加.以上分析结果表明,改变反应物摩尔比可有效控制含硅氢基团甲基芳炔树脂的分子量,制得不同分子量的含硅氢基团甲基芳炔树脂.

表2 含硅氢基团甲基芳炔树脂(PSA-H)的分子量
Table 2 The molecular weight of PSA-H resins

Sample	Molar ratio of DEB to DCMS	Molecular weight		GPC		
		Cal. ¹⁾	¹ H-NMR	\bar{M}_n	\bar{M}_w	PDI
PSA-H1	3/2	462	518	463	1093	2.36
PSA-H2	5/4	798	883	840	1182	1.41
PSA-H3	10/9	1638	1521	1239	2701	2.18

Note: 1) Calculated based on the loading reactant.

3.2 含硅氢基团甲基芳炔树脂(PSA-H)的性能表征

3.2.1 溶解性能

PSA-H树脂在各种溶剂中的溶解性如表3所示,其在溶度参数(单位体积的内聚能即内聚物密度的平方根)为 $16.8\sim 24.8\text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 的溶剂中有良好的溶解性,但不同分子量的溶解性略有差别,如低分子量的PSA-H1在环己烷中可以溶解,但较高分子量的PSA-H3树脂在环己烷中不溶解.

表3 含硅氢基团甲基芳炔树脂的溶解性

Table 3 The solubility of PSA-H resins in various organic solvents (at room temperature)

Sample	Cyclohexane	Benzene	Toluene	Chloroform	THF	Acetone	DMF	Methanol
Solubility parameter $[(\text{J/cm}^3)^{1/2}]$	16.8	18.7	18.2	19.0	19.0	20.1	24.8	26.0
PSA-H1	+ ¹⁾	+	+	+	+	+	+	-
PSA-H2	± ²⁾	+	+	+	+	+	+	-
PSA-H3	- ³⁾	+	+	+	+	+	+	-

Note: 1) Fully soluble; 2) Partially soluble; 3) Insoluble.

3.2.2 树脂的流变行为

图5是不同分子量含硅氢基团甲基芳炔树脂的升温流变曲线,数据列于表4.从图表可以看到,树脂的

粘度先下降,然后稳定在某一较低值,最后骤然上升,即发生凝胶.从PSA-H1到PSA-H3,随着分子量的增大,熔体粘度增大,且树脂加工窗口缩小,树脂的凝胶

温度亦降低. 这主要是由于在 PSA-H 树脂中含有 Si—H 和—C≡C—两种反应性基团, 在高于 150℃ 时均开始发生反应, 随 Si—H 基团含量提高, 树脂易发生凝胶.

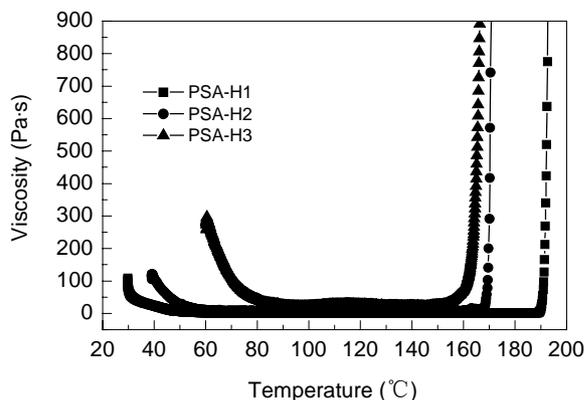


图5 含硅氢基团甲基芳炔树脂的升温流变曲线

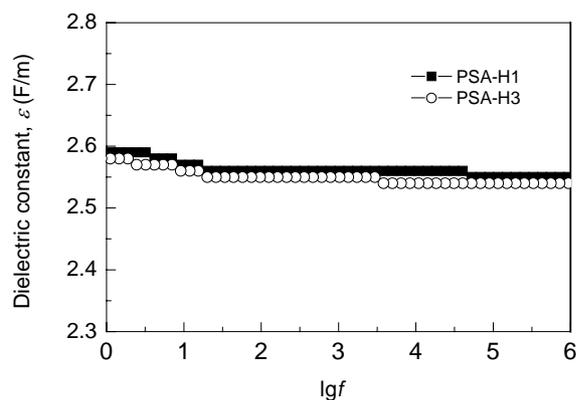
Fig.5 Curves of viscosity vs. temperature for PSA-H resins

表4 含硅氢基团的芳炔树脂的流变数据
Table 4 Rheological analysis of PSA-H resins

Sample	Viscosity of melted resin (Pa·s)	Gelation temperature (°C)	Processing window temperature (°C)	Window width (°C)
PSA-H1	0.09	192	52~192	140
PSA-H2	6.21	167	60~167	107
PSA-H3	19.6	160	89~160	71

3.2.3 含硅氢基团甲基芳炔树脂的固化行为

图6为含硅氢基团甲基芳炔树脂的差热分析曲线, 可见该树脂具有较低的固化温度, 在低于 200℃ 就发生固化反应, 且不同分子量树脂的固化峰温度变化不大. 含硅氢基团甲基芳炔树脂中含有 Si—H 和—C≡C—两种反应性基团, 高于 150℃ 时 Si—H 与—C≡C—发生硅



氢加成反应, 高于 200℃ 时—C≡C—之间可发生 Diels-Alder 反应^[13]. PSA-H 树脂分子链中含有内炔和外炔, 随树脂的分子量逐步增大, 内炔含量逐渐增加, 放热峰会向高温处移动^[14]. 另一方面, Si—H 基团含量增加导致硅氢加成反应更易进行, 放热峰向低温移动. 两方面的影响使固化放热峰随分子量变化不明显.

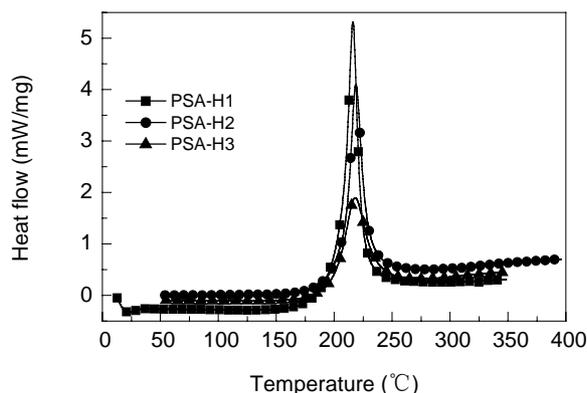


图6 含硅氢基团甲基芳炔树脂的差热分析曲线

Fig.6 DSC curves of PSA-H resins

3.3 含硅氢基团甲基芳炔树脂固化物的性能

3.3.1 含硅氢基团甲基芳炔树脂固化物的介电性能

PSA-H1 和 PSA-H3 固化树脂的介电常数 ϵ 、介电损耗(损耗角 δ 的正切, $\tan\delta$)与频率(f)的关系见图7. 由图可知, 不同分子量的 PSA-H 树脂固化物的介电常数和介电损耗随频率增加基本保持恒定, 介电常数在 2.57 F/m 左右, 介电损耗($\tan\delta$)在 0.001 附近, 即树脂固化物的介电常数和介电损耗随分子量变化不明显.

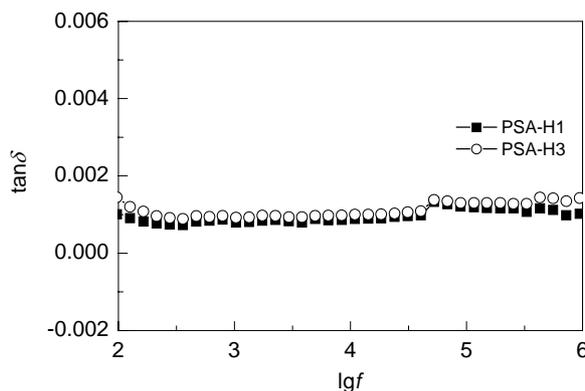


图7 树脂固化物的介电常数、介电损耗与频率的关系

Fig.7 Relationships of dielectric constant and dielectric loss with frequency (f) of PSA-H resins

3.3.2 含硅氢基团甲基芳炔树脂固化物的热稳定性

3种树脂固化物在氮气和空气下的热失重分析曲线如图8所示, 数据列于表5. 在氮气气氛中, 树脂固化物具有良好的热稳定性, PSA-H 树脂固化物在 N_2 气

氛下失重 5% 时的温度 T_{d5} 为 675~703℃, 1000℃ 的残留率为 90.9%~91.4%, 且 T_{d5} 和失重残留率随分子量变化不明显. 在空气气氛下 PSA-H 树脂固化物的 T_{d5} 为 557~578℃, 1000℃ 的残留率为 26.1%~31.7%, 随分子

量增大, 1000 °C 的残留率逐渐增大. 这可能是由于树脂分子量增加, 树脂结构中硅氢基团含量逐渐增大(由 12.5% 增至 15.9%), 在高温下树脂中的硅元素与空气中

的氧气发生氧化反应生成了 SiO_2 . 若体系中的硅元素全部转化成 SiO_2 , 则热失重残留率为 25.9%~32.9%.

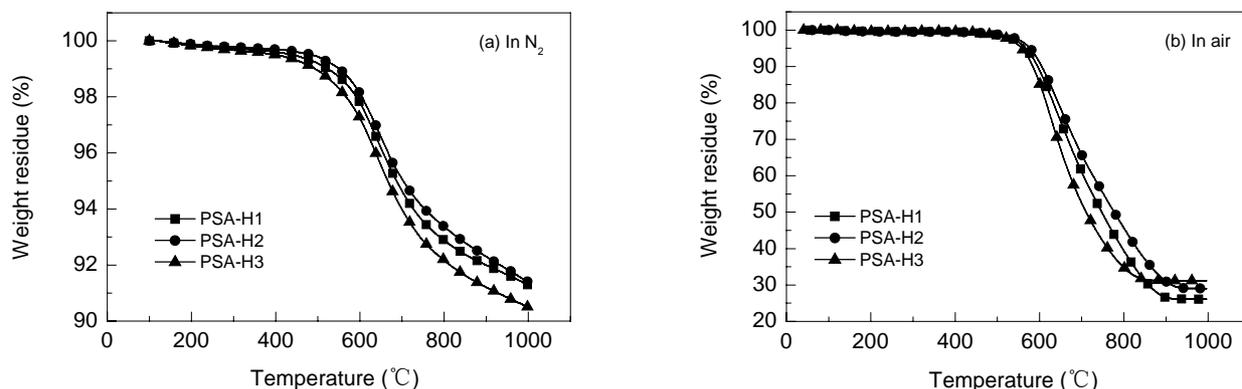


图8 含硅氢基团甲基芳炔树脂固化物在氮气、空气下的热失重分析曲线

Fig.8 TGA curves of the cured PSA-H resins in N_2 and air

表5 含硅氢基团甲基芳炔树脂固化物的热失重分析结果

Table 5 TGA data of the cured PSA-H resins

Sample	In N_2		In air	
	T_{d5} (°C)	Residue at 1000 °C (%)	T_{d5} (°C)	Residue at 1000 °C (%)
PSA-H1	688	91.28	566	26.09
PSA-H2	703	91.40	578	29.02
PSA-H3	675	90.90	557	31.17

3.3.3 含硅氢基团甲基芳炔树脂固化物的烧结特性

含硅氢基团甲基芳炔树脂固化物经 1450 °C 烧结后所得烧结产物为坚硬光亮的黑色固体, PSA-H1, PSA-H2, PSA-H3 的产率(陶瓷化率)分别为 87.95%, 88.27% 和 88.08%. 树脂固化物烧结产物的 XRD 结果如图 9 所示. 可以看出, 其在 $2\theta=21.7^\circ$ 和 43.6° 处出现的宽峰对应无定型碳的衍射峰, 在 $2\theta=35.6^\circ$, 60.1° 和 71.9° 附近出现 3 个尖锐的衍射峰, 晶面间距分别为 0.252, 0.154 和 0.131 nm, 分别对应 $\beta\text{-SiC}$ 的(111), (220)和(311)晶面, 这表明树脂固化物在烧结过程中形成了 $\beta\text{-SiC}$ 晶体.

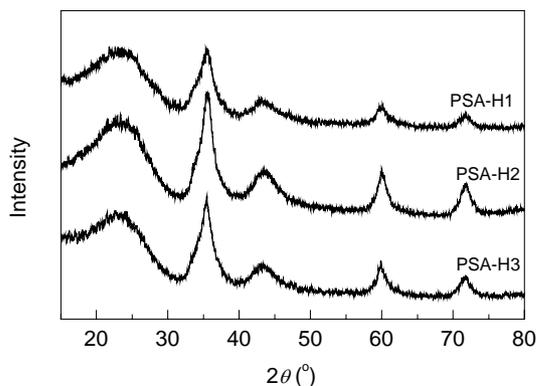


图9 树脂固化物烧结产物的 X 射线衍射谱

Fig.9 XRD spectra of ceramic from the cured PSA-H resins

4 结论

通过对含硅氢基团甲基芳炔树脂的研究得出如下结论:

(1) 通过格氏试剂与卤代硅烷的缩合反应, 合成了不同分子量的含硅氢基团甲基芳炔树脂.

(2) 分子量在 400~1600 的树脂常温下为粘性液体或低软化点的固体, 可溶于常用有机溶剂. 树脂具有较宽的加工窗, 可在低于 200 °C 固化, 具有良好的加工性.

(3) 树脂固化物具有优异的介电性能和热稳定性, 介电常数为 2.57 F/m 左右, 介电损耗 $\tan\delta$ 在 0.001 附近; N_2 气氛下 5% 失重温度 T_{d5} 大于 675 °C, 1000 °C 的残留率为 90.9%~91.4%.

(4) 树脂固化物在氩气气氛 1450 °C 下烧结可形成含 $\beta\text{-SiC}$ 的陶瓷, 陶瓷化率在 88% 左右.

参考文献:

- [1] Miller R D, Michl J. Polysilane High Polymers [J]. Chem. Rev., 1989, 89(6): 1359-1410.
- [2] Birot M, Pillot J P, Dunogues J. Comprehensive Chemistry of Polycarbosilanes, Polysilazanes, and Polycarbosilazanes as Precursors of Ceramics [J]. Chem. Rev., 1995, 95(5): 1443-1477.
- [3] Ijadi-Maghsoodi S, Pang Y, Barton T J. Efficient, "One-pot" Synthesis of Silylene-Acetylene and Disilylene-Acetylene Pre-ceramic Polymers from Trichloroethylene [J]. J. Polym. Sci.: Part A: Polym.

- Chem., 1990, 28(5): 955–965.
- [4] Iwahara T, Hayase S, West R. Synthesis and Properties of Ethynylene–Disilanylene Copolymers [J]. *Macromolecules*, 1990, 23(5): 1298–1301.
- [5] Corriu R J P, Guerin C, Henner B, et al. Organosilicon Polymers: Synthesis of Poly[(silanylene)diethynylene] with Conducting Properties [J]. *Chem. Mater.*, 1990, 2(4): 351–352.
- [6] Ijadi-Maghsoodi S, Barton T. Synthesis and Study of Silylene–Diacylene Polymers [J]. *Macromolecules*, 1990, 23(20): 4485–4486.
- [7] 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.
- [8] Buvat P, Jousse F, Delnaud L, et al. Synthesis and Properties of New Processable Type Polyarylacetylenes [J]. *International SAMPE Symposium and Exhibition*, 2000, 46: 134–144.
- [9] Wang F, Zhang J, Huang J X, et al. Synthesis and Characterization of Poly(dimethylsilylene ethynylene phenylene ethynylene) Terminated with Phenylacetylene [J]. *Polym. Bull.*, 2006, 56: 19–26.
- [10] Zhang J, Huang J X, Zhou W, et al. Fiber-reinforced Silicon-containing Arylacetylene Resin Composites [J]. *Express Polymer Letters*, 2007, 1(12): 831–836.
- [11] 黄发荣, 杜磊, 王帆, 等. 含硅氧烷的芳炔树脂 [P]. 中国专利: CN1709928, 2005–12–21.
- [12] Li Q, Zhou Y, Hang X D, et al. Synthesis and Characterization of a Novel Arylacetylene Oligomer Containing POSS Units in Main Chains [J]. *Eur. Polym. J.*, 2008, 44(8): 2538–2544.
- [13] Kuroki S, Okita K, Kakigano T, et al. Thermosetting Mechanism Study of Poly[(phenylsilylene) ethynylene-1,3-phenyleneethynylene] by Solid-state NMR Spectroscopy and Computational Chemistry [J]. *Macromolecules*, 1998, 31(9): 2804–2808.
- [14] Wang F, Xu J F, Zhang J, et al. Synthesis and Thermal Cure of Diphenyl Ethers Terminated with Acetylene and Phenylacetylene [J]. *Polym. Int.*, 2006, 55(9): 1063–1068.

Synthesis and Characterization of Poly(arylacetylene) Resins Containing Methylsilylene Groups

ZHANG Ling-ling, GAO Fei, ZHOU Wei, ZHANG Jian, HUANG Fa-rong, DU Lei

(Key Lab. Specially Functional Polymeric Materials and Related Technology of Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: A series of poly(arylacetylene) resins containing methylsilylene groups (PSA-H) were synthesized by the condensation reaction between organomagnesium reagents and dichloromethylsilane. The structures of resins were characterized. The curing behavior of PSA-H resins was traced by DSC and thermal stability of the cured resins by TGA. The results showed that the resins were easily processed and cured at temperature lower than 200 °C. The cured PSA-H resins possessed low dielectric constant (2.57 F/m), low dielectric loss ($\tan\delta$ 0.001) and excellent thermal stability. T_{d5} (temperature at 5% weight loss) of the cured resins ranged from 675 °C to 703 °C, and the char yields of cured resins at 1000 °C were 90.9%~91.4% under nitrogen. After the cured resins were sintered, β -SiC-containing ceramic was obtained.

Key words: silicon-containing poly(arylacetylene) resin; resin with methylsilylene groups; ceramic precursor