

文章编号: 1008-9357(2021)03-0284-09

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20201116001

含氟苯并噁嗪-含硅芳炔改性树脂的制备与性能

张鸿翔, 王帆, 朱亚平, 齐会民

(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其相关技术教育部重点实验室, 上海 200237)

摘要: 采用溶剂法合成了一系列带有活性基团的含氟苯并噁嗪(烯丙基含氟苯并噁嗪(BOZF-1)、苯乙炔基含氟苯并噁嗪(BOZF-2)和炔丙基含氟苯并噁嗪(BOZF-3)), 并将其与含硅芳炔树脂(PSA)进行共混改性, 研究不同氟苯并噁嗪(BOZF)的结构与质量分数对改性树脂性能的影响。采用差示扫描量热法(DSC)研究 BOZF/PSA 的固化行为, 采用扫描电子显微镜(SEM)观察 BOZF/PSA 浇铸体断面的微观形貌, 采用热重分析(TGA)和动态热机械分析(DMA)研究 BOZF/PSA 浇铸体的耐热性能和热机械性能, 同时还研究了介电性能。结果表明, BOZF 的加入使浇铸体断面形貌由光滑平整转变为出现许多微裂纹和韧性断裂带, 且能够提高 PSA 树脂的韧性, 浇铸体弯曲强度随 $w(\text{BOZF})$ 的增加而提高, 当 $w(\text{BOZF-1}) = 30\%$ 时, 改性树脂的弯曲强度达到 28.1 MPa, 比 PSA 的相应值提高了 44.1%。随着 BOZF 的加入, BOZF/PSA 的耐热性能略有下降, 介电常数略有上升, 介电性能良好。其中 BOZF-1/PSA, BOZF-2/PSA, BOZF-3/PSA ($w(\text{BOZF})$ 均为 10%) 在 N_2 气氛下, 5% 热失重温度 (T_{d5}) 分别为 544、604 $^\circ\text{C}$ 和 584 $^\circ\text{C}$, 1 000 $^\circ\text{C}$ 下残留率分别为 84.4%, 89.0% 和 88.1%。

关键词: 含硅芳炔树脂; 含氟苯并噁嗪; 增韧; 力学性能; 介电性能

中图分类号: TB35

文献标志码: A

Preparation and Properties of Fluorinated Benzoxazine Modified Si-Containing Arylacetylene Resin

ZHANG Hongxiang, WANG Fan, ZHU Yaping, QI Huimin

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

Abstract: Fluorinated benzoxazines with allyl (BOZF-1), phenyl acetylene (BOZF-2) and propargyl (BOZF-3) were synthesized and used to modify silicon-containing arylacetylene resin(PSA). The effects of the structure and the contents of BOZF on the properties of modified resin (BOZF/PSA) were investigated. The curing behavior of BOZF/PSA resins were studied by differential scanning calorimetry (DSC). The micro-morphology of the blend resin casting was analyzed by Scanning Electron Microscope (SEM). The thermal stability and thermal mechanical properties of the cured BOZF/PSA resin were analyzed by Thermogravimetric Analysis (TGA) and Dynamic Mechanical Analysis (DMA). The dielectric property

收稿日期: 2020-11-16

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(50321041918013; 5032104917001)

作者简介: 张鸿翔(1990—), 男, 安徽马鞍山人, 硕士生, 研究方向为特种功能材料。E-mail: 15021599762@163.com

通信联系人: 齐会民, E-mail: qihm@ecust.edu.cn

引用格式: 张鸿翔, 王帆, 朱亚平, 等. 含氟苯并噁嗪-含硅芳炔改性树脂的制备与性能 [J]. 功能高分子学报, 2021, 34(3): 284-292.

Citation: ZHANG Hongxiang, WANG Fan, ZHU Yaping, *et al.* Preparation and Properties of Fluorinated Benzoxazine Modified Si-Containing Arylacetylene Resin [J]. Journal of Functional Polymers, 2021, 34(3): 284-292.

was also studied. Results showed that the addition of BOZF resins could improve the toughness of PSA resin, and the bending properties of cured products improved with the increase of benzoxazine mass fraction. Among them, the bending strength of modified resin ($w(\text{BOZF-1})=30\%$) could reach 28.1 MPa, which was increased by 44.1% compared with PSA resin. The heat resistance of modified PSA resin decreased slightly with the addition of BOZF resin, the 5% mass loss temperature of the cured resin BOZF-1/PSA, BOZF-2/PSA and BOZF-3/PSA ($w(\text{BOZF}) = 10\%$) was 544, 604 °C and 584 °C in nitrogen, and their residual rate at 1 000 °C was 84.4%, 89.0% and 88.1%, respectively. With the addition of BOZF, dielectric constant of modified resin was slightly increased, but still maintained a good dielectric performance. SEM showed that the smooth and flat cross-sections turned into tough ones with many cracks and ductile fracture zones, which proved that the modified resin changed from typical brittle fracture to ductile fracture.

Key words: Si-containing arylacetylene resin; fluorinated benzoxazine; toughness; mechanical property; dielectric property

含硅芳炔树脂(PSA)是一类主链含有 $-\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ar}-$ 结构的有机/无机杂化聚合物,具有优良的工艺性能、耐热性能和介电性能^[1,2],可用作耐高温材料、透波材料^[3,4],在航空航天及军工领域有着广泛的应用前景^[5]。国内外学者对 PSA 的反应机理、合成及性能进行了深入研究^[6,7],但 PSA 固化后交联密度过高,导致树脂脆性大,因此对 PSA 进行共混改性,提高其韧性和力学性能^[8-10],就成了亟待解决的问题。马峰岭等^[11]利用双叔丁基过氧化二异丙基苯(BIBP)作促进剂,将丁苯树脂(SBR)和 PSA 共混,当 $w(\text{SBR})$ 增加到 40% 时,改性后的 PSA 弯曲强度和弯曲模量分别增加了 93% 和 173%。韩梦娜等^[12]合成了乙炔基封端液晶(MPBE),将其和 PSA 共混得到改性 PSA,通过扫描电镜分析观察到 MPBE 的加入使树脂在固化过程中产生介晶域,当受到外力作用时介晶域可以作为应力集中区起到分散应力的作用,从而改善 PSA 的韧性。

苯并噁嗪树脂通过开环聚合交联固化,其固化过程无小分子释放,孔隙率低且体积收缩率很小,固化物具有良好的耐热性、阻燃性和介电性,可将苯并噁嗪树脂与 PSA 共混进行改性。童旻等^[13]合成了含氰基和乙炔基的苯并噁嗪(CPh-apa),将其和 PSA 共混制备改性树脂,并用其制备的碳纤维布增强改性树脂基复合材料的弯曲强度和层间剪切强度分别提高了 22.3% 和 24.0%,但耐热性能和介电性能均有所下降。当 $w(\text{CPh-apa})=10\%$ 时,改性树脂的介电常数较 PSA 的相应值增加了 0.2。杜峰可等^[14]将双酚 A 型氰酸酯(BADCy)和含炔丙氧基苯并噁嗪(P-appe)与 PSA 进行共混得到三元体系(PPB),改性树脂的弯曲强度提高了 115%,但其在氮气气氛下质量损失 5% 时的温度(T_{d5})从 618 °C 下降到 491 °C。黄发荣课题组^[15,16]合成了一系列苯并噁嗪树脂,将其与 PSA 共混,改性树脂的力学性能普遍提升较大,但苯并噁嗪改性对 PSA 的耐热性能和介电性能均有明显影响。

含氟聚合物具有优良的化学稳定性、热稳定性以及较低的介电常数^[17],因此将含氟基团引入苯并噁嗪树脂中既可以保持苯并噁嗪原有的优良性能,又能提高其耐热与介电性能。武俊辉^[18]合成了一种含有碘代全氟烷基的新型含氟苯并噁嗪(BOZF),与普通不含氟基团的苯并噁嗪相比具有更好的热稳定性和残炭率。本文合成了一系列带有活性基团的含氟苯并噁嗪,并将其与 PSA 进行共混改性。对 BOZF/PSA 改性树脂的工艺性能,以及浇铸体的耐热性能、介电性能和力学性能等进行了研究,以揭示不同结构及质量分数的含氟苯并噁嗪对 BOZF/PSA 性能的影响规律。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

PSA: 实验室自制^[3],以二乙炔基苯和二氯硅烷为原料,室温下为棕褐色黏稠液体;BOZF: 实验室自制^[19],以烯丙胺、间乙炔基苯胺、炔丙胺作为胺源,与双酚 AF、多聚甲醛反应合成,室温下为棕黄色黏稠液体。甲苯(TL): 分析纯,国药集团化学试剂有限公司。烯丙基含氟苯并噁嗪(BOZF-1)、苯乙炔基含氟苯并噁嗪(BOZF-2)和炔丙基含氟苯并噁嗪(BOZF-3)的合成路线如图 1 所示。

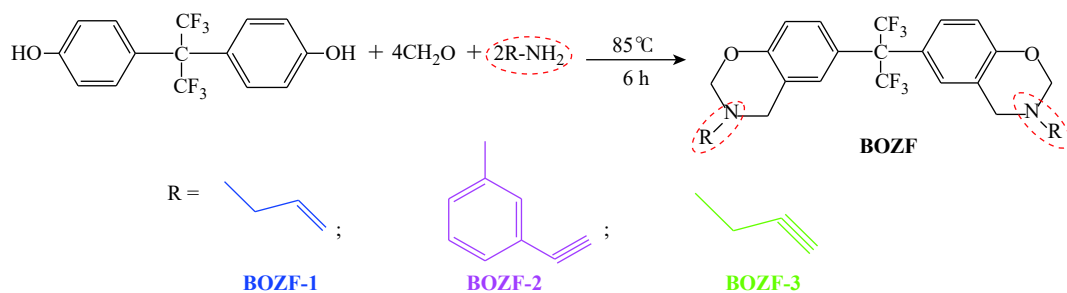


图1 BOZF的合成路线

Fig. 1 Synthesis routes of BOZF

1.2 测试与表征

红外光谱(FT-IR):采用美国 Nicolet 公司 6700 型傅里叶变换红外光谱仪,波长范围 $4\ 000\sim 400\ \text{cm}^{-1}$,分辨率为 $0.09\ \text{cm}^{-1}$,扫描次数为 8 次,采用涂膜制样。

核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$):采用 Bruker ADVANCE 400 MHz 核磁共振谱仪,以 CDCl_3 为溶剂,以四甲基硅烷为内标。

差示扫描量热(DSC):采用美国 TA 公司 Q2000 型差示扫描量热仪,在 N_2 气氛下进行测试,升温速率为 $10\ \text{°C}/\text{min}$,温度范围由室温到 $300\ \text{°C}$ 。

动态热机械分析(DMA):采用瑞士 METTLER TOLEDO DMA1 型测试仪,以 3 点弯曲模式测试树脂的玻璃化转变温度(T_g),样条尺寸为 $45\ \text{mm}\times 8.5\ \text{mm}\times 2.5\ \text{mm}$,升温速率为 $5\ \text{°C}/\text{min}$,温度范围为 $50\sim 450\ \text{°C}$ 。

热失重分析(TGA):采用美国 TA 公司 SDT Q600 型热失重分析仪进行测试,升温速率为 $10\ \text{°C}/\text{min}$,温度范围为 $50\sim 1\ 000\ \text{°C}$,样品称取 $3\sim 10\ \text{mg}$ 。

宽频介电分析:采用德国 NOVOCONTROL CONCEPT 40 型宽频介电谱仪测试介电性能,样品打磨成直径 $30\ \text{mm}$,厚度 $1\sim 2\ \text{mm}$ 的圆片,频率为 $1\sim 1\times 10^6\ \text{Hz}$ 。

弯曲性能测试:采用深圳新三思材料检测有限公司 2T/CMT 4204 型万能试验机,根据 GB/T 2567—2008 测试力学性能,样品尺寸为 $80\ \text{mm}\times 15\ \text{mm}\times 4\ \text{mm}$,跨距设置为 $60\ \text{mm}$,加载速率为 $2\ \text{mm}/\text{min}$,每组测试 6 根样条,取平均值。

扫描电子显微镜(SEM):采用日本日立公司 S-4800N 型扫描电子显微镜,加速电压为 $15\ \text{kV}$ 。

1.3 BOZF/PSA 改性树脂的制备和固化

按照一定的共混比例称取 BOZF 和 PSA,用甲苯作溶剂进行溶解,然后超声至树脂混合均匀,得到棕红色透明均匀溶液,减压蒸馏除去溶剂得到 BOZF/PSA 改性树脂。

将改性树脂趁热浇入模具,随后转入真空烘箱, $90\ \text{°C}$ 真空状态下 2 h 脱去气泡,最后转入高温烘箱进行升温固化,固化程序为: $120\ \text{°C}$, 2 h; $150\ \text{°C}$, 2 h; $180\ \text{°C}$, 2 h; $210\ \text{°C}$, 2 h; $250\ \text{°C}$, 4 h。

2 结果与讨论

2.1 BOZF 的结构表征

图 2 为 BOZF 的红外光谱图。其中 $1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 处为 C—F 的伸缩振动峰, $1\ 503\ \text{cm}^{-1}$ 和 $823\sim 825\ \text{cm}^{-1}$ 处对应苯环上的 1, 2, 4-三取代特征吸收峰, $1\ 328\sim 1\ 329\ \text{cm}^{-1}$ 处的弱峰为噁嗪环上亚甲基的摇摆振动吸收峰; $1\ 240\sim 1\ 247\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 097\ \text{cm}^{-1}$ 处分别为噁嗪环上 C—O—C 和 C—N—C 的伸缩振动吸收峰。对于 BOZF-1, $1\ 643\ \text{cm}^{-1}$ 处为 C=C 双键的伸缩振动吸收峰, $985\ \text{cm}^{-1}$ 处为烯丙基上 C—H 的伸缩振动吸收峰。对于 BOZF-2 和 BOZF-3, $3\ 289\sim 3\ 291\ \text{cm}^{-1}$ 处为炔基上 C—H 的伸缩振动吸收峰。

图 3 为 BOZF 的核磁共振氢谱图。对于 BOZF-1, 5.20 和 5.88 处分别是烯丙基中 =CH₂ 和 =CH— 上的质子峰, 3.37 处归属于烯丙基上的 —CH₂— 上的质子峰, 3.86 和 4.82 处分别归属于 —Ar—CH₂—N— 和 —O—CH₂—N— 上的质子峰; 对于 BOZF-2, 4.60 和 5.36 处分别归属于噁嗪环上 —Ar—CH₂—N— 和 —O—CH₂—N— 上的质子峰, 3.05 处归属于炔基 C≡CH 上的质子峰; 对于 BOZF-3, 噁嗪环上 —Ar—CH₂—N— 和 —O—N—CH₂— 上的质子峰分别对应于 3.60 和 4.95 处, 2.31 和 4.08 处分别归属于 —C≡CH 和 —CH₂— 上的质子峰。

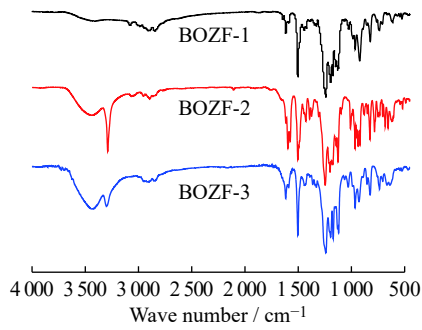


图2 BOZF的红外光谱

Fig. 2 FT-IR spectra of BOZF

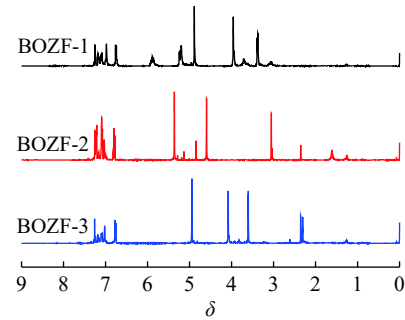


图3 BOZF的核磁共振氢谱

Fig. 3 ¹H-NMR spectra of BOZF

2.2 BOZF/PSA 改性树脂的热性能

图4为BOZF/PSA改性树脂的DSC曲线,其数据汇总如表1所示。

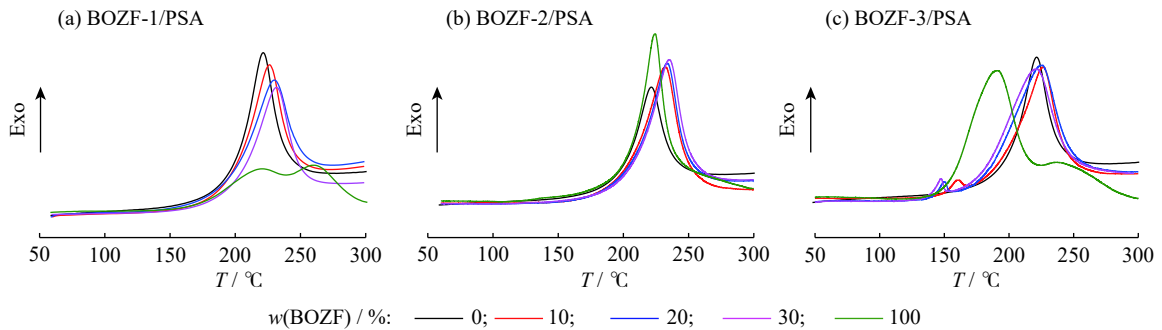


图4 BOZF/PSA树脂的DSC曲线

Fig. 4 DSC curves of BOZF/PSA resins

由BOZF-1/PSA的DSC曲线(图4(a))可以看出,PSA树脂和BOZF-1/PSA改性树脂均只有1个放热峰,说明BOZF-1的固化放热温度和PSA树脂的接近。PSA树脂的起始固化温度(T_{Onset})为200℃,峰值温度(T_{Peak})为221℃,放热量(ΔH)为400.9 J/g,该放热峰主要由树脂中的芳炔基之间交联固化引起。随着 $w(\text{BOZF})$ 的增加,BOZF-1/PSA改性树脂的放热峰值温度和终止温度(T_{End})向高温方向移动,这是因为BOZF-1中的乙烯基使引发交联反应的活性降低,BOZF-1/PSA不易在较低温度下热固化反应,其固化放热量随着 $w(\text{BOZF-1})$ 的增加呈下降趋势,这是因为BOZF-1的加入,单位质量树脂内可参与反应的芳炔基含量减少,而BOZF-1自身的固化放热量较低,导致改性树脂总放热量相应减少。

随着 $w(\text{BOZF-2})$ 的增加,改性树脂的 T_{Onset} 和 T_{Peak} 向高温方向移动, T_{End} 略微降低, ΔH 逐渐增大(图4(b))。这是因为BOZF-2自身固化反应放热量较高,间氨基苯乙炔在高温下和PSA中的芳炔基发生环三聚反应^[20]导致交联度上升。

随着 $w(\text{BOZF-3})$ 的增加,改性树脂的 T_{Onset} 和 T_{Peak} 向低温方向移动, ΔH 相对PSA的逐渐增大

表1 BOZF/PSA树脂的DSC数据

Table 1 DSC data of BOZF/PSA resins

Sample	$w(\text{BOZF})/\%$	$T/^\circ\text{C}$			$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
		Onset	Peak	End	
PSA	0	200	221	252	400.9
BOZF-1/PSA	10	199	226	252	385.8
BOZF-1/PSA	20	200	229	254	361.7
BOZF-1/PSA	30	201	231	257	357.2
BOZF-1	100	172	220; 259	297	336.1
BOZF-2/PSA	10	202	231	250	491.2
BOZF-2/PSA	20	205	233	248	546.0
BOZF-2/PSA	30	207	234	251	561.7
BOZF-2	100	205	224	235	567.2
BOZF-3/PSA	10	192	226	244	508.8
BOZF-3/PSA	20	182	224	247	561.6
BOZF-3/PSA	30	175	219	245	607.1
BOZF-3	100	159	191; 237	287	701.7

(图 4(c))。这是因为 BOZF-3 中的端炔基与 PSA 中的芳炔基之间会发生 Diels-Alder 反应^[21], 降低了 PSA 的起始固化温度, 使得树脂固化放热过程比较平缓, 而 BOZF-3 自身放热量较大, 所以改性树脂的放热量随着 $w(\text{BOZF-3})$ 的增加而上升。

2.3 BOZF/PSA 改性树脂浇铸体的动态热机械性能

图 5 为 BOZF/PSA 改性树脂浇铸体的 DMA 曲线。室温下 PSA 的储能模量为 4.3 GPa, 当温度超过 320 °C 时, 储能模量出现 1 个上升的台阶, 在 420 °C 时达到最大值, 随后缓慢降低。这是因为 PSA 结构中含有的内炔基固化不完全, 在高温下进一步交联固化, 树脂的刚性随之提高、储能模量增加, 当温度达到 420 °C 时, 交联反应基本结束, 固化程度不再提高, 分子链段的运动能力随温度提高缓慢增加, 储能模量缓慢降低。相比 PSA, BOZF-1/PSA 树脂浇铸体在室温下储能模量相对较低, 这是因为 BOZF-1 树脂结构中的烯丙基固化交联后形成柔性脂肪链, 提高了改性树脂的韧性。当 $w(\text{BOZF-1}) > 20\%$ 时, 改性树脂在 180 °C 附近出现了小峰, 这可能是由于 BOZF-1 树脂中的脂肪链结构发生局部内旋转导致。当材料受到外力时, 这类较小运动单元的局部松弛运动会发生一定的形变, 吸收部分能量, 进而削弱外力对材料的破坏。

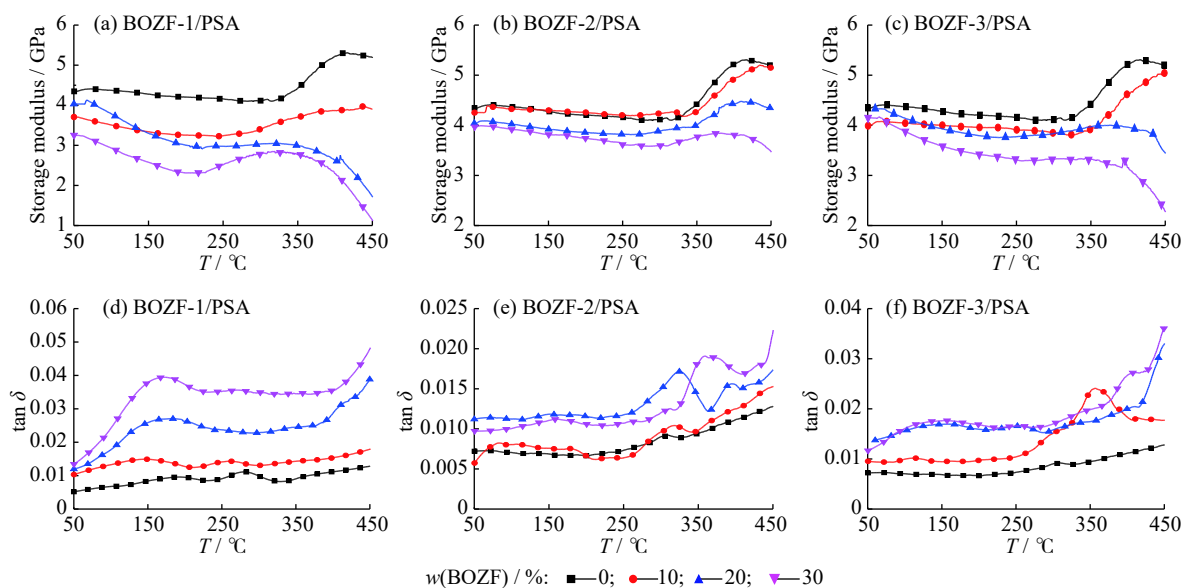


图 5 BOZF/PSA 树脂的 DMA 曲线

Fig. 5 DMA curves of BOZF/PSA resins

室温下 BOZF-2/PSA 改性树脂浇铸体储能模量(图 5(b))较 PSA 的略低, 但下降幅度很小, 储能模量保持在 3.9 GPa 以上。随着温度升高, 分子链的热运动加剧, 导致 BOZF-2/PSA 储能模量略微下降。当温度超过 320 °C 时, 随着 PSA 的内炔基开始交联固化, 树脂刚性上升, 储能模量出现上升的台阶, 温度超过 420 °C 后开始下降。

室温下 BOZF-3/PSA 改性树脂浇铸体的储能模量(图 5(c))较高, 在室温~300 °C, 随着温度升高, 储能模量略微下降, 其中 $w(\text{BOZF-3}) = 10\%$ 的 BOZF-3/PSA 其储能模量变化趋势和 PSA 的相似, 超过 300 °C 后储能模量开始升高。当 $w(\text{BOZF-3}) = 30\%$ 时, 在 400 °C 以上共混树脂的储能模量出现下降趋势。

由 BOZF/PSA 的损耗角 ($\tan \delta$) 曲线(图 5(d, f))可知, 在测试温度范围内未出现明显的玻璃化转变温度峰, 表明其玻璃化转变温度大于 450 °C, 具有良好的热机械性能。

2.4 BOZF/PSA 改性树脂固化物的热稳定性

图 6 为 BOZF/PSA 改性树脂固化物在 N_2 气氛下的 TGA 曲线, 其特征数据汇总如表 2 所示。从 BOZF-1/PSA 的 TGA 曲线(图 6(a))可以看出, PSA 树脂固化物的 T_{d5} 为 642 °C, 1000 °C 的残留率 ($Y_{c,1000}$) 为 90.1%。BOZF-1/PSA 树脂在 400 °C 以下热失重很小, 主要的热失重温度区间在 400~800 °C。当 $w(\text{BOZF-1}) = 10\%$, 20%, 30% 时, 相应固化物的 T_{d5} 均在 500 °C 以上, $Y_{c,1000}$ 虽然呈递减趋势, 但都维持在 80% 上下。BOZF-1 树脂的加入导致改性树脂热失重增加, 主要是因为 N-烯丙基固化后会生成饱和脂肪链, 该结构在高温下容易热解脱去, 导致改性树脂的耐热性下降。但是烯丙基和 PSA 中的端炔基在高温下固化形成交联网络结构, 提高

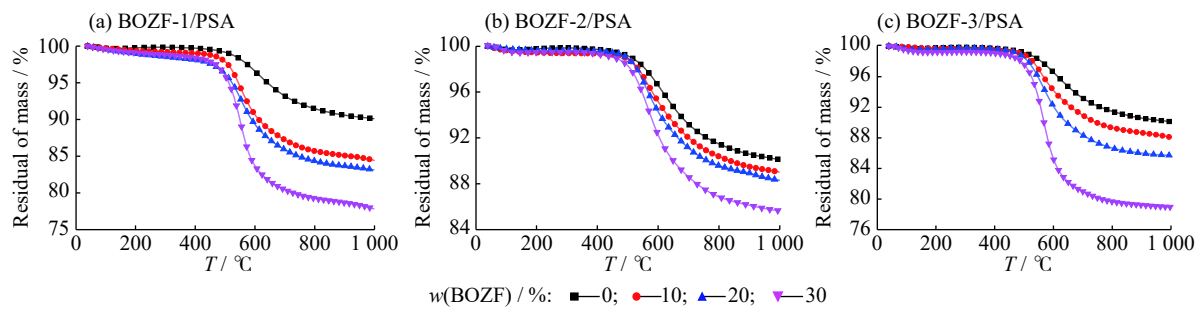


图6 BOZF/PSA树脂的TGA曲线

Fig. 6 TGA curves of BOZF/PSA resins

了树脂的交联密度,因此耐热性能下降并不明显。

由BOZF-2/PSA的TGA曲线(图6(b))可知,BOZF-2/PSA树脂固化物在 N_2 气氛下的主要热失重区间在 $450\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$,随着 $w(\text{BOZF-2})$ 的增加,相应固化物的 T_{d5} 略微降低保持在 $560\text{ }^\circ\text{C}$ 以上, $Y_{c,1000}$ 在85%以上,耐热性能优于BOZF-1/PSA和BOZF-3/PSA树脂的。这主要是因为BOZF-2含有大量的刚性苯环结构,同时苯乙炔基可以和PSA中的芳炔基在高温下发生环三聚反应和Diels-Alder反应生成耐高温的芳环结构,因而BOZF-2/PSA改性树脂热稳定性性能优良。

由BOZF-3/PSA的TGA曲线(图6(c))可以看出,随着 $w(\text{BOZF-3})$ 的增加,BOZF-3/PSA树脂热稳定性略微下降,这是因为噁嗪环上的C-N键高温下容易因断裂从分子链中脱去,导致固化物出现热失重,但另一方面炔丙基可以和PSA中的端炔基交联固化形成大量芳环结构,仍保持着较好的热稳定性。总体来看,BOZF/PSA改性树脂具有较高的 T_{d5} 和质量残留率,且耐热性能优良。

2.5 BOZF/PSA改性树脂浇铸体的介电性能

由BOZF/PSA改性树脂浇铸体的介电常数和介电损耗随频率变化曲线(图7)可知,PSA和BOZF/PSA改性树脂浇铸体的介电常数随着频率的增加略有降低。当频率为1 Hz时,PSA树脂的介电常数为3.01,当频率为1 MHz时,介电常数则为2.96。

对于BOZF/PSA改性树脂,随着 $w(\text{BOZF})$ 的提高,其浇铸体介电常数有增大的趋势。当频率为1 Hz时, $w(\text{BOZF})=10\%$ 的改性树脂浇铸体的介电常数为 $3.03\sim 3.13$; $w(\text{BOZF})=30\%$ 的改性树脂浇铸体的介电常数为 $3.10\sim 3.25$ 。这是因为噁嗪环开环产生的酚羟基为极性基团,在电场作用下易发生极化,导致介电常数增加。但是,BOZF中引入的原子半径较大的F元素具有较大的空间位阻,C-F键会增加树脂的自由体积;此外,含氟苯并噁嗪分子内的氢键一定程度上弱化了酚羟基的极化,同时BOZF中的烯丙基、苯乙炔基和炔丙基在高温下发生交联固化提高了改性树脂的交联密度,阻止分子链段运动,抑制结构的极化,从而降低介电常数。BOZF-1的烯丙基交联固化生成低极性的脂肪链结构,具有较低的极化率,进一步降低了介电常数。BOZF-2树脂固化物介电性能相对最好,主要是因为苯乙炔基在高温下高度交联,固化物分子内链段的运动受限,抑制结构极化;另外生成的芳环是刚性结构,具有较大的空间位阻,可有效提高分子内的自由体积,降低介电常数。BOZF-3/PSA树脂在固化时可以得到较高的交联密度,但是端炔基固化后产生易于极化的共轭结构,使介电常数略有上升。

BOZF/PSA改性树脂浇铸体的介电损耗较低,BOZF-1/PSA和BOZF-2/PSA的介电损耗在0.01以内,BOZF-3/PSA的介电损耗也低于0.02。

表2 BOZF/PSA树脂TGA数据

Table 2 TGA data of BOZF/PSA resins

Sample	$w(\text{BOZF})/\%$	$T_{d5}/^\circ\text{C}$	$Y_{c,1000}/\%$
PSA	0	642	90.1
BOZF-1/PSA	10	544	84.4
BOZF-1/PSA	20	523	83.2
BOZF-1/PSA	30	512	78.8
BOZF-2/PSA	10	604	89.0
BOZF-2/PSA	20	585	88.3
BOZF-2/PSA	30	561	85.7
BOZF-3/PSA	10	584	88.1
BOZF-3/PSA	20	560	85.7
BOZF-3/PSA	30	535	79.0

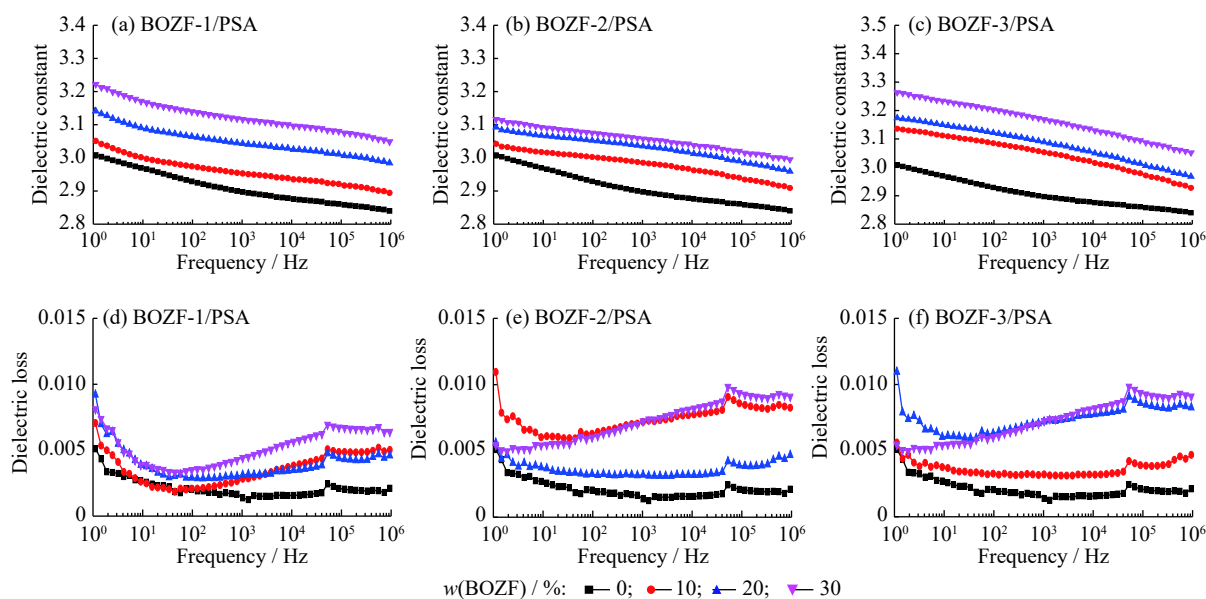


图 7 BOZF/PSA 树脂介电性能与频率的关系

Fig. 7 Frequency dependence of dielectric properties of BOZF/PSA resins

2.6 BOZF/PSA 改性树脂浇铸体的力学性能

表 3 为 BOZF/PSA 改性树脂浇铸体的弯曲性能测试结果。由于 PSA 通过芳炔基交联固化形成高度交联网状结构, 分子链段的运动受限, PSA 浇铸体呈脆性断裂, 弯曲强度只有 19.5 MPa, 弯曲模量达到 6.78 GPa。当 $w(\text{BOZF-1})=30\%$ 时, 改性树脂浇铸体的弯曲强度为 28.1 MPa, 比 PSA 的相应值提高了 44.1%。这是由于烯丙基交联反应形成柔性脂肪链结构, 增加了改性树脂的韧性, 使得弯曲强度上升。随着 $w(\text{BOZF})$ 的增加, BOZF-1/PSA 改性树脂的弯曲模量呈下降趋势, 主要是因为 BOZF-1 树脂韧性较好, 加入到 PSA 中降低了改性树脂的刚性。BOZF-2/PSA 和 BOZF-3/PSA 均随着 $w(\text{BOZF})$ 的增加, 弯曲强度呈上升趋势, 树脂的韧性得到提高。这是由于含氟苯并噁嗪结构中的苯乙炔基、炔丙基与 PSA 结构中的乙炔基发生热聚合反应形成的交联结构, 提高了改性树脂浇铸体的力学性能。

2.7 BOZF/PSA 改性树脂浇铸体的 SEM 分析

图 8 为 PSA 和 BOZF/PSA 改性树脂浇铸体 ($w(\text{BOZF})=20\%$) 断裂面的 SEM 照片。从图中可以看出, PSA 和 BOZF/PSA 的断面呈均相结构, 表面形貌非常致密, 说明苯并噁嗪与含硅芳炔在固化过程中发生了共

表 3 BOZF/PSA 树脂的弯曲性能

Table 3 Flexural properties of BOZF/PSA resins

Sample	$w(\text{BOZF})/\%$	Flexural strength/MPa	Flexural modulus/GPa
PSA	0	19.5	6.78
BOZF-1/PSA	10	23.3	6.01
BOZF-1/PSA	20	26.6	5.95
BOZF-1/PSA	30	28.1	5.48
BOZF-2/PSA	10	20.5	5.72
BOZF-2/PSA	20	22.8	5.68
BOZF-2/PSA	30	25.2	5.55
BOZF-3/PSA	10	22.7	5.56
BOZF-3/PSA	20	24.9	5.25
BOZF-3/PSA	30	26.0	5.12

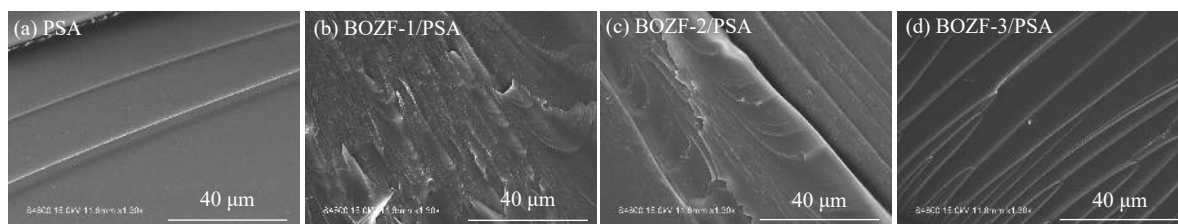


图 8 BOZF/PSA 浇铸体断裂面的 SEM 照片

Fig. 8 SEM images of fracture surface of cured BOZF/PSA resins

聚反应且两者之间相容性良好。PSA 浇铸体的断面结构平整,只有很少的微裂纹产生,无塑性形变,属于典型的脆性断裂;随着 BOZF 的加入,BOZF/PSA 改性树脂浇铸体的断裂面转变为韧性断裂:BOZF-1/PSA 断面裂纹较深,出现韧性的凹陷区,这些结构在树脂断裂过程中吸收大量的能量,提高了改性树脂的韧性;BOZF-2/PSA 和 BOZF-3/PSA 改性树脂浇铸体的断裂面变得粗糙,河流状裂纹明显变多,证明了其在固化时形成的交联网络结构可以提高 PSA 的韧性。

3 结 论

(1)随着 BOZF-1 和 BOZF-2 的加入,改性树脂初始固化温度和峰值固化温度略有提高,在 200 °C 左右开始交联固化;BOZF-3 树脂的加入提高了改性树脂的活性,当 $w(\text{BOZF-3})=30\%$ 时,改性树脂在 180 °C 以下即开始交联固化。BOZF-1 的加入使改性树脂固化放热量逐渐降低,而 BOZF-2 和 BOZF-3 的加入则使改性树脂固化放热量呈上升的趋势。

(2)BOZF/PSA 改性树脂在室温到 350 °C 储能模量未出现明显下降,其浇铸体的玻璃化转变温度高于 450 °C,具有较好的热机械性能。

(3)与 PSA 相比,BOZF/PSA 改性树脂的热稳定性略有下降,但下降程度并不明显,BOZF-1/PSA 改性树脂 1000 °C 下质量残留率在 80% 左右,BOZF-2/PSA 改性树脂的质量残留率超过 85%,具有优良的耐高温性能。BOZF/PSA 改性树脂浇铸体的介电常数均在 3.25 以内,介电损耗小于 0.02,具有良好的介电性能。

(4)BOZF/PSA 改性树脂的力学性能明显优于 PSA 的,随着 $w(\text{BOZF-1})$ 的增加,改性树脂浇铸体的弯曲强度可达 28.1 MPa,相比 PSA 的提高了 44.1%,明显改善了 PSA 的脆性。

(5)PSA 浇铸体的断裂面形貌致密平整,只有较少的裂纹,而改性后的树脂断裂面则有很多河流状裂纹和韧性断裂带,BOZF 的加入使树脂从脆性断裂转变为韧性断裂。

参考文献:

- [1] GAO F, ZHANG L, TANG L, *et al.* Synthesis and properties of arylacetylene resins with siloxane units [J]. *Bulletin- Korean Chemical Society*, 2010, 31(4): 976-980.
- [2] BOURY B, CORRIU R J P, MURAMATSU H. Organisation and reactivity of silicon-based hybrid materials with various cross-linking levels [J]. *New Journal of Chemistry*, 2002, 26(8): 981-988.
- [3] 高金森,齐会民,张健,等.新型含硅芳炔树脂及其复合材料的性能 [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.
- [4] 周晓辉,黄发荣,唐均坤,等.耐高温端乙炔基聚醚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.
- [5] 刘衍兵,郭康康,齐会民,等.聚硅烷改性含硅芳炔树脂的耐热性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2010, 38(S1): 84-87.
LIU Y B, GUO K K, QI H M, *et al.* Thermal stability of blends of polysilane and silicon-containing arylacetylene resin [J]. *New Chemical Materials*, 2010, 38(S1): 84-87.
- [6] 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.
- [7] GUO K, LI P, ZHU Y, *et al.* Thermal curing and degradation behavior of silicon-containing arylacetylene resins [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2016, 131: 98-105.
- [8] 董斯堃,袁莽龙,黄发荣.芳基二炔丙基醚改性含硅芳炔树脂的性能 [J]. *华东理工大学学报(自然科学版)*, 2019, 45(3): 411-418.
DONG S K, YUAN Q L, HUANG F R. Properties of aryl dipropargyl ether modified silicon-containing arylacetylene resin [J]. *Journal of East China University of Science and Technology*, 2019, 45(3): 411-418.
- [9] QI H, PAN G, YIN L, *et al.* Preparation and characterization of high char yield polybenzoxazine/polyarylacetylene blends for resin-

- transfer molding [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 114(5): 3026-3033.
- [10] 汤乐旻, 周燕, 田鑫, 等. 改性含硅芳炔树脂及其复合材料性能研究 [J]. *玻璃钢/复合材料*, 2012(6): 41-46.
TANG L M, ZHOU Y, TIAN X, *et al.* Investigation on properties of a modified silicon-containing arylacetylene resin and its composites [J]. *Composites Science and Engineering*, 2012(6): 41-46.
- [11] 马峰岭, 李小慧, 金石磊, 等. 丁苯树脂增韧改性含硅芳炔树脂的性能 [J]. *理化检验(物理分册)*, 2020, 56(6): 10-14, 26.
MA F L, LI X H, JIN S L, *et al.* Properties of poly(silylene-acetylenearyleneacetylene) toughened and modified by styrene-butadiene resin [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis(Physical Testing)*, 2020, 56(6): 10-14, 26.
- [12] 韩梦娜, 郭康康, 王帆, 等. 乙炔基封端液晶-含硅芳炔共聚树脂的固化机理 [J]. *功能高分子学报*, 2017, 30(3): 279-289.
HAN M N, GUO K K, WANG F, *et al.* Curing mechanism of acetylene terminated liquid crystal and silicon-containing arylacetylene copolymer resin [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2017, 30(3): 279-289.
- [13] 童畅, 杜峰可, 袁养龙, 等. 含硅芳炔树脂/含官能团苯并噁嗪共混树脂的性能与应用 [J]. *绝缘材料*, 2016(49): 24-28.
TONG Y, DU F K, YUAN Q L, *et al.* Application and properties of silicon-containing arylacetylene resin and benzoxazine with functional groups blend [J]. *Insulating Materials*, 2016(49): 24-28.
- [14] 杜峰可, 袁养龙, 黄发荣. 含硅芳炔树脂/苯并噁嗪/氰酸酯三元聚合体系研究 [J]. *高分子学报*, 2018(3): 410-418.
DU F K, YUAN Q L, HUANG F R. Studies on the terpolymer of poly(silylene-acetylenearyleneacetylene)/benzoxazine/cyanate ester [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2018(3): 410-418.
- [15] 王呈成, 崔方旭, 袁养龙, 等. 含硅芳炔树脂的改性及复合材料性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2019, 35(11): 35-40, 47.
WANG C C, CUI F X, YUAN Q L, *et al.* Modification of silicon-containing arylacetylene resin and properties of carbon fiber reinforced composites [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2019, 35(11): 35-40, 47.
- [16] 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.
- [17] 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 Y J, GUO K K, WANG F, *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.
- [18] 武俊辉. 新型含氟苯并噁嗪的合成和性质研究 [D]. 上海: 上海应用技术大学, 2016.
WU J H. Synthesis and properties of novel fluorinated benzoxazines [D]. Shanghai: Shanghai Institute of Technology, 2016.
- [19] 韩东明. 双酚 AF 型苯并噁嗪的合成及性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2012.
HAN D M. Synthesis and properties of bisphenol AF benzoxazines [D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2012.
- [20] 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.
- [21] 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.