石英纤维/含硅芳炔复合材料的 制备与性能

肖沅谕*,武元娥,沙晓涵,李 松#,张雪梅,柴笑笑

北京玻钢院复合材料有限公司,北京 Email: xiaoyuanyu1018@126.com, #lisong1996@126.com

收稿日期: 2021年2月27日; 录用日期: 2021年3月22日; 发布日期: 2021年3月29日

摘要

采用DSC、FTIR、TG和流变仪对含硅芳炔树脂(PSA)的固化反应特性、热稳定性以及流变性能进行了 表征和分析。以石英纤维(QF)为增强体,采用模压成型工艺制备了QF/PSA复合材料。研究了树脂含量、 成型压力、固化温度等不同工艺参数对QF/PSA复合材料力学性能的影响,在此基础上确定了复合材料 的成型工艺参数:树脂含量30%,成型压力3.0~4.0 MPa,固化温度为250℃。考察了QF/PSA复合材料 约0℃和500℃高温下的力学强度以及复合材料在RT-500℃和7~18GHz范围内的介电性能。结果表 明,PSA树脂5%热失重温度(Td5)为600℃,10%热失重温度(Td10)为715℃,800℃残炭率为86.3%。 所得QF/PSA复合材料具有良好的高温力学性能:300℃下力学强度保持率高于69%,500℃下力学强 度保持率高于51%。QF/PSA复合材料在RT~500℃和7~18 GHz的宽频范围内具有稳定的介电常数和 介电损耗。

关键词

含硅芳炔,模压成型,介电性能,力学性能,耐热性能

Preparation and Performance of Quartz Fiber/Silicon-Containing Arylacetylene Composites

Yuanyu Xiao*, Yuan'e Wu, Xiaohan Sha, Song Li#, Xuemei Zhang, Xiaoxiao Chai

Beijing Composite Materials Co., Ltd., Beijing Email: xiaoyuanyu1018@126.com, *lisong1996@126.com

Received: Feb. 27th, 2021; accepted: Mar. 22nd, 2021; published: Mar. 29th, 2021

*第一作者。 [#]通讯作者。

文章引用: 肖沅谕, 武元娥, 沙晓涵, 李松, 张雪梅, 柴笑笑. 石英纤维/含硅芳炔复合材料的制备与性能[J]. 材料科 学, 2021, 11(3): 271-280. DOI: 10.12677/ms.2021.113033

Abstract

The curing reaction characteristics, thermal stability and rheological Properties of Silicon-containing Arylacetylene resin (PSA) were characterized and analyzed by DSC, FTIR, TG and rheometer. The QF/PSA composites were prepared by compression molding process with Quartz Fiber (QF) as reinforcement. The effects of different process parameters (resin content, molding pressure, curing temperature) on mechanical properties of QF/PSA composites were studied as follows: the resin content 30%, the molding pressure $3.0 \sim 4.0$ MPa, curing temperature 250° C. On this basis, the molding process system of composites was determined. The mechanical strength of QF/PSA composites at 300° Cand 500° Cand the dielectric properties of the composites in the range of RT-500°Cand $7 \sim 18$ GHz were investigated. According to the results, the decomposition temperature of 5% loss (T_{d5}) and the decomposition temperature of 10% loss (T_{d10}) of the cured PSA are 600° C and 715° C, and its residue rate is up to 86.3% at 800° C. The prepared QF/PSA composites exhibit excellent high temperature mechanical properties: the retention rate of mechanical strength at 300° C is above 69% and the retention rate of mechanical strength at 500° C is above 51%. QF/PSA composites show stable dielectric constant and dielectric loss in the temperature range from room temperature to 500° C and the broad frequency from7GHz to 18 GHz.

Keywords

Silicon-Containing Arylacetylene, Compression Molding Process, Dielectric Properties, Mechanical Properties, Heat-Resistance Properties

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). <u>http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</u> CC Open Access

1. 引言

先进复合材料(ACM)具有高比强度、高比模量、耐高温、耐腐蚀、耐疲劳、阻尼减震性好、破损安 全性好,性能可设计等优点,在航空航天、电子信息等高技术领域得到了广泛应用[1][2][3][4]。随着航 空航天工业的发展,对复合材料的耐温性能要求越来越高[5][6],常用的聚酰亚胺基复合材料耐温等级为 400℃左右,逐渐无法满足需要,而耐温性较好的石英陶瓷基复合材料成本高、制备周期长、加工性能差, 限制了其在中温区的应用[7][8][9]。因此,研究耐温等级更高的新型高性能树脂基复合材料成为未来的 研究趋势[10][11][12]。

含硅芳炔树脂是指大分子主链中具有芳炔链节和硅烷链节的聚合物,为目前耐温性最高的有机材料 之一[13] [14]。该树脂具有优异的耐热性、较低的粘度、固化温度低,可使用于多种成型工艺等优点,其 石英纤维增强含硅芳炔树脂基复合材料具有在宽温宽频范围内介电常数和介电损耗稳定的优点,是耐高 温天线罩理想基体树脂[15] [16] [17] [18]。

本文对含硅芳炔树脂(PSA)的化学反应特性、流变性能进行了测试分析,研究了加压温度、加压大小、 固化温度等不同工艺参数对石英纤维(QF)/PSA 复合材料力学性能的影响,在此基础上确定了复合材料的 成型工艺制度。考察了复合材料在 500℃高温下的力学强度以及宽频范围内的介电性能,为石英纤维/含 硅芳炔复合材料进一步应用于耐高温透波材料领域提供参考。

2. 实验方法

2.1. 原材料

含硅芳炔树脂(PSA),华东理工大学; B型石英玻璃纤维布(QF),纤维布厚度 0.2 mm,面密度(210±21)g/m²,武汉鑫友泰光电科技有限公司;丙酮:分析纯,上海凌峰化学试剂公司。

2.2. 试样制备

将 PSA 树脂和丙酮按质量比 2:1 混合,均匀涂覆在石英布表面,晾置 12 小时后在烘箱中烘干制得石 英纤维布增强含硅芳炔预浸料(以下简称预浸料)。将预浸料裁剪、铺放于模具中,并在压机上采用模压工 艺制备得到 QF/PSA 复合材料层压板,机械加工得到力学性能和介电性能等测试试样。

2.3. 性能测试方法

2.3.1. 树脂性能

示差扫描量热分析(DSC)采用日本岛津公司生产的 DTG-60Plus 型差热热重同步热分析仪测定,测试 温度范围为-65℃~350℃,升温速率为 10℃/min,氮气氛围;热重分析(TGA)采用日本岛津公司生产的 DTG-60H 差热热重同步热分析仪测定,测试温度范围为 30℃~800℃,升温速率为 10℃/min;红外光谱 分析采用日本岛津公司生产的 IRPrestige-21 型傅里叶红外光谱仪进行测试,测试范围 4000~500 cm⁻¹;树 脂的流变性能采用德国 HAAKE 公司的 Mars 40 流变仪进行测试,升温速率 5℃/min。

2.3.2. 复合材料性能

力学性能采用 Instron1185 型万能试验机并参考标准 GB/T 1447-2005 [19]、GB/T 1449-2005 [20]、GB/T 1450.1-2005 [21]及 GB/T 9979-2005 [22]进行测试;动态力学分析(DMA)采用瑞士 METTLER TOLEDO 公司的 DMA 1 型动态力学性能测试仪进行测试,升温速率 5℃/min。介电性能由航天材料及工艺研究所采用带状线谐振腔法和短路波导法对复合材料的介电常数和损耗角正切进行相关测试。

3. 结果与讨论

3.1. PSA 树脂固化反应特性

PSA 树脂的 DSC 曲线如图 1 所示。从图可看出,在固化过程中会发生明显的放热。树脂从 160℃开始出现放热现象,峰值温度是 224.4℃,固化终止温度为 238.7℃,树脂固化放热为 589.8 J/g,且 300℃以上还有放热的趋势,具体数据见表 1 所示。

PSA 树脂存在内炔和外炔基团,一般情况下,

PSA 树脂的固化反应从外炔开始,即在 160℃开始反应,250℃反应基本结束。由于内炔的位阻较大,反应活性远远低于外炔,因此 300℃以上放热主要为内炔基团的交联反应。如果近一步提高固化温度至 300℃,大部分内炔基团发生交联反应,树脂交联密度提高,会导致复合材料力学性能下降。因此树脂固 化温度可以选在 250℃~300℃之间。固化放热峰形比较尖锐,说明固化反应比较剧烈,反应速度过快将 不利于固化反应的充分进行,固化过程应阶梯式升温固化,并在每个温度段留有充分的保温时间。

图 2 是 PSA 树脂固化前后的红外图谱。从红外谱图中可以看出,3299 cm⁻¹处是端炔基中 C-H 键的 伸缩振动吸收峰;2155 cm⁻¹ 处的强峰归属于-C=C-键的伸缩振动吸收峰,-Si-C-键的伸缩振动吸收峰在 1245 cm⁻¹。树脂固化前,3299 cm⁻¹处的振动峰尖锐而强烈,固化后,该处的振动峰已基本消失,且2155 cm⁻¹处的振动峰强度减弱,说明 PSA 树脂在固化后外炔基团大都发生了交联反应,只剩下内炔基团未完 全发生反应,与 DSC 分析结果一致。通过控制固化温度可以在一定程度上,控制 PSA 外炔和内炔的交



联反应程度,若使树脂内炔反应程度提高,则需进一度提高固化温度。

Figure 1. DSC curves of the PSA 图 1. PSA 树脂的 DSC 曲线

Table 1. DSC analysis results of PSA	ł
表 1. PSA 树脂的 DSC 分析结果	

Resin	T _i (°C)	T _p (°C)	T _t (°C)	ΔH (J/g)
PSA	203.4	224.4	238.7	589.8

 T_i : initial curing temperature; T_p : peak temperature; T_i : terminal temperature; ΔH (J/g): the cure energy.



图 2. PSA 树脂固化前后的红外图谱

3.2. PSA 树脂及其复合材料的热稳定性

图 3 为固化后的 PSA 树脂在氮气中的 TGA 曲线,具体数据见表 2 所示。可以看出,PSA 树脂 5%热失重温度(T_{d5})高达 600℃,10%热失重温度为 715℃,800℃残炭率为 86.3%,显示出含硅芳炔树脂具有良好的热稳定性。这可归因于其固化是由芳炔基的交联反应引起,可发生环三聚、共轭多烯等,形成高度 交联结构,从而具有优异的耐热性能。

同时,采用动态力学分析法(DMA)测试了 QF/PSA 复合材料的玻璃化转变温度(Tg),结果显示,温度升至 600℃时,未见损耗角正切出现显著地上升以及峰值,说明 QF/PSA 复合材料的 Tg 大于 600℃,热稳定性优异。



Figure 3. TGA curves of the cured PSA in N₂ 图 3. PSA 树脂固化物在氮气气氛下的 TGA 曲线

Table 2. TGA analysis results of the cured PSA resin 表 2. PSA 树脂固化物的 TGA 分析结果

Cured resin	Td5 (°C)	Td10 (°C)	Rw (%)
PSA	600	715	86.3

T₅, 5% weight loss temperature; T₁₀, 10% weight loss temperature; R_w, char yield at 800°C.

3.3. PSA 树脂的流变性能

为了使树脂在模腔中较好地流动并有效浸润增强材料,树脂本身需要有较好的流变性能,以满足复合材料成型和加工的需要。图 4 是 PSA 树脂的黏温曲线,从图中可以看出,PSA 树脂黏度随着温度升高 而逐渐降低:温度上升至 90℃时,树脂黏度即下降至 100 mPa.s,当温度达到树脂粘度在 160℃时达到最低,约为 35 mPa.s。进一步测试了树脂在 160℃温度条件下的黏时曲线,如图 5 所示。图中可看出,在



Figure 4. Viscosity temperature curve of PSA 图 4. PSA 树脂的黏温曲线

160℃条件下,树脂黏度随着时间推移而逐渐增大,这归因于树脂的缓慢固化。另外,从图中还可看到树脂在 160℃条件下的表观凝胶点时间为 41 min,具有合适的凝胶时间。



Figure 5. Isothermal viscosity profile of PSA at 160°C 图 5. PSA 树脂在 160°C下的等温黏度曲线

3.4. QF/PSA 复合材料的成型工艺

3.4.1. 树脂含量对 QF/PSA 复合材料性能的影响

图 6 为不同树脂含量的 QF/PSA 复合材料的力学性能。由图中可以看出,树脂含量对 QF/PSA 复合材料的力学性能影响显著,随着树脂含量的增加,复合材料的力学性能呈现先增大后减小的趋势,其中弯曲强度和层间剪切强度变化明显。这是因为树脂在复合材料中起到应力转移和分散的作用。当树脂含量较少时,纤维粘结力不足,无法作为一个整体来抵抗形变和外力;当树脂含量过高时,纤维质量分数降低,致使纤维的增强作用减弱,复合材料的力学性能下降。因此,QF/PSA 复合材料的树脂含量控制在30%~35%。



Figure 6. Effect of resin content on mechanical properties of QF/PSA composite 图 6. 树脂含量对 QF/PSA 复合材料力学性能的影响

3.4.2. 成型压力对 QF/PSA 复合材料性能的影响

固化工艺参数中加压大小是影响 QF/PSA 复合材料构件成型的主要因素。加压压力越大,越有利于 材料固化成型时小分子的排除,降低孔隙率,提高 QF/PSA 复合材料的质量和力学性能。图 7 是不同压 力成型 QF/PSA 复合材料层压板的力学性能。可以看出,随着压力的不断增大,QF/PSA 复合材料的拉伸 强度和弯曲强度不断提高,但压力增加至 3.0 MPa 之后,强度增幅较小,压力的改变对复合材料的力学 强度影响不明显,复合材料的力学强度趋于稳定。QF/PSA 复合材料的层间剪切强度先随压力的增加而不断增大,但当压力增加至4 MPa时,层间剪切强度略有下降。这是由于压力过大时,大量树脂被挤出流失,使 QF/PSA 复合材料含胶量降低,层间粘结强度减小,层剪强度下降。因此,综合考虑 QF/PSA 复合材料加压大小应选择 3.0~4.0 MPa。



Figure 7. Effect of pressure on mechanical properties of QF/PSA composite 图 7. 成型压力对 QF/PSA 复合材料力学性能的影响

3.4.3. 固化温度对 QF/PSA 复合材料性能的影响

由 PSA 树脂的 DSC 测试可知, PSA 树脂在 250℃基本反应结束,以 250℃作为固化温度的参考温度 点选择不同的固化温度成型 QF/PSA 复合材料层压板,并进行力学性能的测试,结果见图 8。试验结果显 示固化温度为 250℃时,QF/PSA 复合材料的力学强度最高,与 DSC 测试的结果一致。选择最佳的固化 温度,使固化交联完全度尽可能最大,提高了 QF/PSA 复合材料的质量和力学性能。

综上所述,QF/PSA 复合材料树脂含量应控制在 30%~35%之间,成型压力为 3.0~4.0 MPa,固化温度 在 250℃时为最佳。



Figure 8. Effect of curing temperature on mechanical properties of QF/PSA composite 图 8. 固化温度对 QF/PSA 复合材料力学性能的影响

3.5. QF/PSA 复合材料的高温力学性能

QF/PSA 复合材料在高温下的力学性能如表 3 所示。可知,300℃时 QF/PSA 复合材料拉伸强度、弯曲强度、层剪强度保持率分别为 73.3%、76.9%和 69.6%,强度保持率均在 69%以上; 500℃时 QF/PSA 复合材料拉伸强度、弯曲强度、层剪强度保持率分别为 54.6%、57.4%和 51.4%,强度保持率均在 51%以上。因此,QF/PSA 复合材料具有优异的耐热性和力学性能,可以作为耐高温结构复合材料使用。

Temperature/°C	Tensile strength/MPa	Retention rate/%	Flexural strength/MPa	Retention rate/%	Interlaminate shear strength/MPa	Retention rate/%		
RT	489.7	_	230.5	—	21.0	_		
300°C	359.0	73.3	177.3	76.9	14.6	69.5		
500°C	267.4	54.6	132.3	57.4	10.8	51.4		

Table 3. High temperature mechanical properties of QF/PSA composite 表 3. QF/PSA 复合材料的高温力学性能

3.6 QF/PSA 复合材料的介电性能

图 9 和图 10 为 QF/PSA 复合材料在不同温度和频率下的介电性能。可以看出,QF/PSA 复合材料的 介电常数和损耗随温度升高有所增加,但增幅不大,介电常数稳定在 3.30~3.44 之间,介电损耗在(4.7~6.9) × 10⁻³之间。而且,同一温度下,介电性能在 7~18 GHz 频率范围内波动较小。说明,QF/PSA 复合材料 在宽温和宽频范围内具有稳定的介电性能。



Figure 9. Dielectric constant of QF/PSA composites at different temperature and frequency

图 9. QF/PSA 复合材料在不同温度和频率的介电常数



Figure 10. Dielectric loss of QF/PSA composites at different temperature and frequency 图 10. QF/PSA 复合材料在不同温度和频率的介电损耗

4. 结论

1) 采用 DSC、FTIR 和流变仪对含硅芳炔树脂(PSA)的固化反应特性和流变性能进行了表征。结果表明, PSA 树脂在 160℃开始发生放热反应, 250℃之前基本反应完成;树脂黏度随着温度升高而逐渐降低,在 160℃的凝胶时间为 41 min,具有合适的凝胶时间。

2) PSA 树脂 5%热失重温度(T_{d5})高达 600℃,10%热失重温度(T_{d10})为 715℃,800℃残炭率为 86.3%,显示出含硅芳炔树脂良好的热稳定性。

3) 采用模压工艺制备了石英纤维增强含硅芳炔树脂基(QF/PSA)复合材料,研究了树脂含量、成型压力、固化温度对 QF/PSA 复合材料性能的影响,确定了最佳制备工艺参数:树脂含量为 30%~35%,成型 压力为 3.0~4.0 MPa,最佳固化温度为 250℃。

4) QF/PSA 复合材料具有良好的高温力学性能: 300℃时 QF/PSA 复合材料拉伸强度、弯曲强度、层 剪强度保持率分别为 73.3%、76.9%和 69.6%,强度保持率均在 69%以上; 500℃时拉伸强度、弯曲强度、 层剪强度保持率分别为 54.6%、57.4%和 51.4%,强度保持率在 51%以上。

5) 在 RT-500℃范围内,QF/PSA 复合材料的介电常数稳定在 3.30~3.44 之间,介电损耗在(4.7~6.9)×10⁻³之间。同一温度下,介电性能在 7~18 GHz 频率范围内波动较小。说明,QF/PSA 复合材料在宽温和 宽频范围内具有稳定的介电性能。

参考文献

- Ogasawara, T., Ishikawa, T., Yamada, T., *et al.* (2002) Thermal Response and Ablation Characteristics of Carbon Fiber Reinforced Composite with Novel Silicon Containing Polymer MSP. *Journal of Composite Materials*, 36, 143-157. <u>https://doi.org/10.1177/0021998302036002554</u>
- [2] 步晓君,周燕,黄发荣.含柔性链端炔基 POSS(POSS-LA)的合成及对含硅芳炔树脂的改性[J]. 高分子材料科学 与工程, 2017, 33(6): 24-29.
- [3] 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.
- [4] Xu, J.F., Wang, C.Y. and Lai, G.Q. (2007) Synthesis and Characterization of Phenylacethynylene-Terminated Poly(silyleneethynylene-4, 4-pheylethereneethynylene)s. *European Polymer Journal*, 43, 668-672. <u>https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.11.006</u>
- [5] 益小苏. 先进复合材料技术研究与发展[M]. 北京: 国防工业出版社, 2006: 4-85.
- [6] 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.
- [7] 秦伟, 张志谦, 吴晓宏, 等. RTM 成型复合材料的界面改性[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(6): 207-208.
- [8] Tseng, W.C., Chen, Y. and Chang, G.W. (2009) Curing Conditions of Polyarylacetylene Prepolymers to Obtain Thermally. *Polymer Degradation and Stability*, 94, 2149-2156. <u>https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.09.008</u>
- [9] 杨涛, 张朋, 董波涛. 热固性聚酰亚胺树脂基复合材料的增韧改性研究进展[J]. 航空制造技术, 2019, 62(10): 66-72.
- [10] Jiang, Z.X., Cheng, X.Q., Li, W.J., et al. (2012) A Simple Method to Prepare Miniature Quartz Fiber Boats with Superhydrophobicity. Applied Surface Science, 258, 2038-2042. <u>https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.04.108</u>
- [11] 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.
- [12] Bureau, M. and Denaul, J. (2004) Fatigue Resistance of Continuous Glass Fiber/Polypropylene Composites Consolidation Dependence. *Composites Science and Technology*, 64, 1785-1794. <u>https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.01.016</u>
- [13] Wang, L., Shi, Y., Sa, R., et al. (2016) Surface Modification of Aramid Fibers by Catechol/Polyamine Codeposition Followed by Silane Grafting for Enhanced Interfacial Adhesion to Rubber Matrix. Industrial & Engineering Chemistry Research, 55, 12547-12556. <u>https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b03177</u>
- [14] Cui, H.Y. and Kessler, M.R. (2012) Glass Fiber Reinforced ROMP-Based Bio-Renewable Polymers: Enhancement of the Interface with Silane Coupling Agents. *Composites Sciences and Technology*, 72, 1264-1272.

https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.04.013

- [15] 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/含硅芳炔复合材料表面[J]. 玻璃钢/复合材料, 2013(8): 44-50.
- [16] 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.
- [17] 高金淼, 齐会民, 张健, 等. 新型含硅芳炔树脂及其复合材料性能[J]. 化工新型材料, 2008, 36(12): 45-47.
- [18] 徐彬,周权,倪礼忠.等. 硅烷杂化树脂及其复合材料的性能[J]. 功能高分子学报,2012,25(2):145-151.
- [19] 全国纤维增强塑料标准化技术委员会. GB/T1447-2005 纤维增强塑料拉伸性能试验方法[S]. 北京:中国标准出版社, 2005.
- [20] 全国纤维增强塑料标准化技术委员会. GB/T1449-2005 纤维增强塑料弯曲性能试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [21] 全国纤维增强塑料标准化技术委员会. GB/T1450. 1-2005 纤维增强塑料层间剪切性能试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [22] 全国纤维增强塑料标准化技术委员会. GB/T9979-2005 纤维增强塑料层间剪切性能试验方法[S]. 北京:中国标准出版社, 2005.