第 46 卷 第 10 期 材 料 工 程 Vol. 46 No. 10
2018 年 10 月 第 149－155 页 Journal of Materials Engineering Oct. 2018 pp. 149－155

耐高温聚(间二乙炔基苯-甲基氢硅烷-苯基硅烷)树脂的合成及性能

Synthesis and Properties of High Temperature Resistant Poly (m-diethynylbenzene-methylsilane-phenylsilane) Resin

葛 娟[1],赛力克·达尼拜[2],周 权[1],彭峥强[1],倪礼忠[1]
(1 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;2 哈萨克自治州产品质量检验所,新疆 伊宁 835800)

GE Juan[1],SAILIKE Danibai[2],ZHOU Quan[1],PENG Zheng-qiang[1],NI Li-zhong[1]
(1 Key Laboratory for Specially Functional Polymers and Related Technology of Ministry of Education,East China University of Science and Technology,Shanghai 200237,China;2 Product Quality Inspection Institute in Kazak Autonomous Prefecture,Yining 835800,Xinjiang, China)

摘要:以间二乙炔基苯、甲基氢二氯硅烷和苯基三氯硅烷为原料,利用格氏试剂法合成出一种耐高温硅炔树脂聚(间二乙炔基苯-甲基氢硅烷-苯基硅烷)(PDMP)。采用红外光谱分析、核磁共振谱图分析表征树脂的结构、凝胶渗透色谱测量树脂的分子量分布,利用差示扫描量热分析、旋转流变仪研究树脂的固化行为、热重分析表征聚合物的耐热性能。结果表明:随着苯基三氯硅烷与甲基氢二氯硅烷摩尔比的增加,树脂的耐热性先增高后降低。苯基三氯硅烷与甲基氢二氯硅烷摩尔比为 4∶7 时,合成的 PDMP 树脂耐热性最佳,氮气氛围中失重 5%时的温度(T_{d5})达 654℃,1000℃质量残留率为 90.3%,空气氛围中的 T_{d5} 达 574℃,1000℃质量残留率为 34.0%。

关键词:摩尔比;硅炔树脂;固化;耐高温
doi:10.11868/j.issn.1001-4381.2017.000385
中图分类号:TQ324.8 **文献标识码**:A **文章编号**:1001-4381(2018)10-0149-07

Abstract: Poly (m-diethynylbenzene-methylsilane-phenylsilane)(PDMP), the heat-resistant silicon-alkyne resin, was synthesized from m-diethynylbenzene, methylsilane and phenylsilane by the method of Grignard reagent. FT-IR, NMR and GPC were selected to characterize the structure of PDMP resin. The curing behavior was analyzed by DSC and rheometer, and heat performance was measured by TGA. The study shows that heat-resistant of resins first increases and then decrease with the increase of mole ratio of phenylsilane and methylsilane. When the mole ratio comes to 7∶4, PDMP's heat-resistant is the best. And the T_{d5} (5% mass loss temperature) and residual are respectively 654℃ and 90.3% in N_2, 574℃ and 34.0% in air after 1000℃.

Key words: mole ratio; silicon-alkyne resin; curing; heat-resistant

硅炔杂化树脂其主链中因炔基的引入,使得其耐热性能显著,在航空航天、国防等高端领域发挥着至关重要的作用,引起国内外相关研究人员的关注[1-4]。这类高分子聚合物在陶瓷前躯体材料、耐高温材料及先进复合材料的基体等方面展现出巨大的应用潜能[5-7],国内外相关报道也层出不穷。Itoh 等[8]采用脱氢耦合法和格式试剂法合成聚苯基硅-乙炔基-1,3-苯乙炔(MSP),其在氩气氛围中 T_{d5} 达到 860℃,1000℃的质量保留率高达 94%,在空气氛围中 1000℃时质量残留率为 25.3%。Wang 等[9]以对乙炔基苯胺、二苯基二氯硅烷等为原料,通过 Sonogashira 偶联反应合成含芳炔的有机硅树脂,其在 N_2 氛围下 T_{d5} 为 394℃,1000℃下的质量残留率是 72%;而在空气中的 T_{d5} 为 386℃,1000℃下的质量残留率为 14%。Chen 等[10]以二氯硅

烷和有机镁格氏试剂缩合合成了聚(甲基苯基-间乙炔基硅烷)树脂(PMPS),该树脂在 N_2 气氛中固化,发现其热降解温度 T_{d5} 达到 572℃,1000℃的质量保留率为 86.5%。周权等[11-13]合成的硅炔杂化树脂(PSA)具有优良的热稳定性,推动了国内耐高温硅炔树脂的发展。

本工作设计采用间二乙炔基苯、甲基氢二氯硅烷和苯基三氯硅烷为主要原料,以格式试剂法制备了不同硅、苯基含量的聚(间二乙炔基苯-甲基氢硅烷-苯基硅烷)(PDMP),合成的树脂具有良好的溶解性,高温裂解后的质量残留率较高。研究树脂的结构、耐热性、溶解性能以及固化性能,运用红外光谱、核磁共振和凝胶渗透色谱法进行结构表征,采用差示扫描量热分析、流变分析和热重分析研究树脂的固化行为和耐热性能。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

镁粉:100 目,上海国药化学试剂有限公司;溴乙烷:分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;间二乙炔基苯(m-DEB):工业级,上海菲达有限公司;甲基氢二氯硅烷,分析纯,Sigma-Aldrich 化学试剂有限公司;苯基三氯硅烷和氢化铝锂:上海麦克林生化科技有限公司;四氢呋喃:上海化学试剂有限公司。其中四氧呋喃(THF)要在惰性气体 Ar 的气氛下使用钠-二苯甲酮除水蒸馏后使用。

1.2 实验方法

先将装置抽真空,紧接着通入高纯度 N_2 来排除装置中的水分和空气,此过程反复多次进行。并在 N_2 的保护下,将 5.1g 镁粉、碘晶和 40g THF 放入配备有机械搅拌器、恒压漏斗、冷凝管、温度计的 250mL 四口烧瓶中,搅拌均匀后,通过恒压漏斗滴加 20.9g 溴乙烷和 39g THF 的混合溶液。反应体系颜色由黄色变澄清时,开始引发反应,立即用冷水浴冷却。滴加结束,体系升温至 60℃,回流反应 2h 生成格氏试剂。随后反应体系冷却至 30℃以下,滴加 12.6g m-DEB 和 32.9g THF 混合溶液,滴加完毕后,反应 1h。体系冷却后,滴加 9.87g 甲基氢二氯硅烷和 32.9g THF 混合溶液,加热回流反应 1h。反应釜冷却后,快速加入 4.3g 苯基三氯硅烷和 32.9g THF 混合溶液,加热回流反应 1h。将体系降温至 −5℃后,加入 3.2g $LiAlH_4$,温度维持在 −5℃反应 1h,再升温至 60℃回流反应 1h,得到 PDMP 树脂溶液,合成路线如图 1 所示。经过后处理得到 PDMP 树脂,合成的 PDMP 树脂产率为 72%～76%。

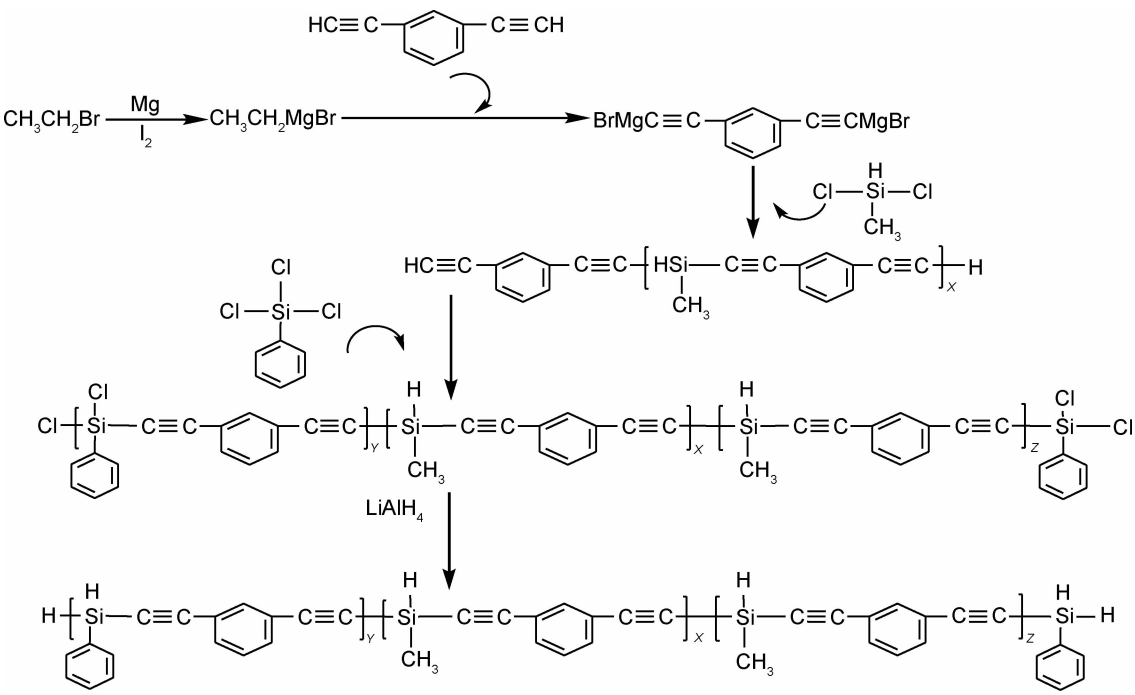

图 1 PDMP 树脂合成路线

Fig. 1 Synthetic route of PDMP resin

实验过程中调节甲基氢二氯硅烷和苯基三氯硅烷的摩尔比,合成得到不同含苯基量、硅量的 PDMP 树脂,甲基氢二氯硅烷和苯基三氯硅烷的摩尔比及树脂中的苯基量、硅量如表 1 所示。

表 1　PDMP 树脂配方比

Table 1　Different mole rates of PDMP resin

Sample	n(m-DEB)/mol	n(dichoromethylsilane)/mol	n(trichorophenylsilane)/mol	w(Si)/%	w(phenyl)/%
PDMP-1	0.1	0.09	0.02	11.5	34.1
PDMP-2	0.1	0.07	0.04	10.6	37.0
PDMP-3	0.1	0.04	0.07	9.6	40.5

利用 Nicolet 6700 型红外光谱仪及 VANCE 500 超导傅立叶变换核磁共振波谱仪表征树脂的结构;采用 Waters1515 型凝胶渗透色谱仪(GPC)测定树脂的相对分子质量;借助 NETZSCH 200 F3 型差示扫描量热分析仪和 RS600 型旋转流变仪分析树脂的固化行为;通过 NETZSCH 209 F1 型热重分析仪测量树脂的热稳定性。

2　结果与分析

2.1　PDMP 树脂的结构表征

通过调节甲基氢二氯硅烷和苯基三氯硅烷的摩尔比,利用格氏试剂法合成不同苯基、硅含量的 PDMP 树脂。

图 2 是 PDMP-1 树脂的 NMR 图,图 2(a)为^{1}H-NMR,图 2(b)为^{13}C-NMR。图 2(a)中,δ=7.0～8.0 处为苯环上氢原子的化学位移,δ=4.6 处的峰为 Si—H 中的质子峰,δ=3.7 处的峰为—C≡C—H 的质子峰,δ=0.5 处的峰为 Si—CH_3 的质子峰;图 2(b)中,δ=120～140 处的峰为苯环上碳原子的吸收峰,δ=105.1 和 δ=77.1 处为内炔基(—C≡C—)分别与 Si 原子相连和与苯环相连的碳原子吸收峰[14]。δ=87.2 和 δ=67.2 处为—C≡C—H 中碳原子的化学位移。δ=－3.6 为 Si—CH_3 中碳原子的吸收峰。PDMP-2 和 PDMP-3 的光谱数据如表 2 所示。由核磁分析结构可知,合成的 PDMP 树脂分子结构与设计相符。

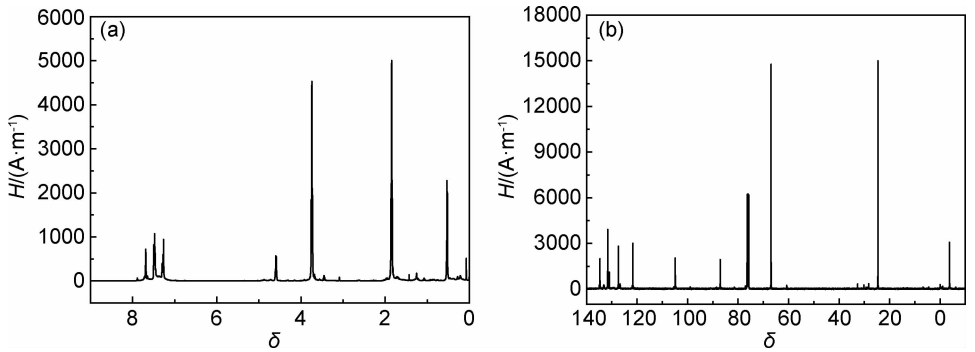

图 2　PDMP-1 树脂核磁谱图　(a)^{1}H-NMR;(b)^{13}C-NMR

Fig. 2　NMR spectra of PDMP-1 resin　(a)^{1}H-NMR;(b)^{13}C-NMR

表 2　PDMP 树脂光谱数据

Table 2　Spectra data of PDMP resin

Sample	Wavenumber/cm^{-1}	δ(^{1}H-NMR)	δ(^{13}C-NMR)
PDMP-2	3292(—C≡C—H) 3066(PhH) 2158(C≡C,SiH) 1256(Si—CH_3)	0.47(Si—CH_3) 3.5(—C≡CH) 4.5(—Si—H) 7-8(Ph—H)	－2.8(—CH_3) 77.0(—C≡C—Si) 87.3,67.1(—C≡C—H) 105.5(—C≡C—Ph) 120-140(—Ph)
PDMP-3	3293(—C≡C—H) 3068(PhH) 2157(C≡C,SiH) 1257(Si—CH_3)	0.45(Si—CH_3) 3.3(—C≡CH) 4.6(—Si—H) 7-8(Ph—H)	－3.0(—CH_3) 76.3(—C≡C—Si) 87.4,67.2(—C≡C—H) 105.5(—C≡C—Ph) 120-140(—Ph)

PDMP 树脂的红外光谱图见图 3，3295cm^{-1}处是—C≡C—H 的伸缩振动峰。2157cm^{-1}处强而尖的峰为碳碳三键对称伸缩振动和 Si—H 伸缩振动的重叠吸收峰，1598cm^{-1}是 Si—Ph 中芳环的伸缩振动吸收峰，1054cm^{-1}是 Si—Ph 的振动吸收峰。根据朗伯-比耳(Lambert-Beer)定律进行红外光谱的半定量分析，FT-IR 最常用的定量分析方法是峰高法[15]，随着苯基三氯硅烷与甲基氢二氯硅烷摩尔比的增加，PDMP 树脂特征峰的出峰强度有所差异，体系中—C≡C—H 的含量是相近的，所以树脂在 3295cm^{-1}处的出峰强度相近。2157cm^{-1}处的出峰强度明显逐渐减弱，这是由于体系中甲基氢二氯硅烷的比例逐渐减少，1598cm^{-1}和 1054cm^{-1}处的出峰强度略微增强，这是由于体系中苯基三氯硅烷的比例逐渐增加。这些特征峰的变化使得 PDMP 树脂的性能有所差异。

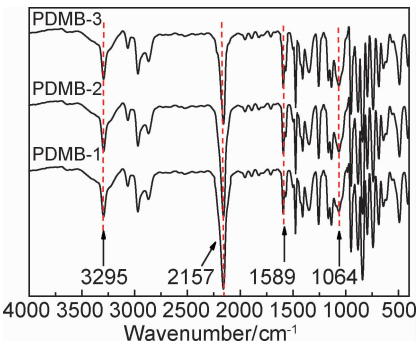

图 3 PDMP 树脂红外谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of PDMP resin

2.2 PDMP 树脂的性能

2.2.1 PDMP 树脂相对分子质量及其分布

不同物料比的 PDMP 树脂的相对分子量及分布如表 3 所示，随着苯基三氯硅烷与甲基氢二氯硅烷摩尔比的增加，PDMP 树脂的重均分子量先增大后减小，分子量分布指数也由 1.35 先增至 1.77 再减小至 1.12。这是因为苯基三氯硅烷为三官能团单体，反应活性更大，因此随其反应量的增加，分子链长度增加，分子量增加。而当体系反应到一定程度时，树脂分子链末端存在的苯基及因三官能团单体生成的支化结构增加反应位阻，使得多余的单体生成低聚物，导致树脂分散性增加。当甲基氢二氯硅烷的加入量减小至 0.04mol 时，反应体系中 m-DEB 的量仍为 0.1mol，远多于甲基氢二氯硅烷的量，故此步反应生成较多的低聚物，随后加入的苯基三氯硅烷原料则会优先和反应体系中多余的 m-DEB 反应，故体系中生成较多的低聚物，分子量降低，分子量分布指数减小。

2.2.2 PDMP 树脂溶解性

PDMP 树脂能够良好地溶解于一些常见的有机溶剂中，这使得该树脂的应用性得到拓展，表 4 列出了 PDMP 树脂常温条件下在四氢呋喃、丙酮、甲苯等溶剂中的溶解性，可知 PDMP 树脂的溶解性能良好，这也为树脂的应用带来了极大的便利。

表 3 PDMP 树脂的相对分子量及分布

Table 3 Relative molecular mass and distribution of PDMP resin

Sample	n(m-DEB)/mol	n(dichoromethylsilane)/mol	n(trichorophenylsilane)/mol	M_n/(g·mol^{-1})	M_w/(g·mol^{-1})	M_w/M_n
PDMP-1	0.1	0.09	0.02	2263	3055	1.35
PDMP-2	0.1	0.07	0.04	3014	5356	1.77
PDMP-3	0.1	0.04	0.07	1319	1477	1.12

表 4 PDMP 树脂的溶解性

Table 4 Solubility of PDMP resin

THF	Acetone	Toluene	DMF	Ether	Cyclohexane	Alcohol
+	+	+	+	+	+	−

Note: "+" good solubility; "−" poor solubility or insolubility

2.2.3 PDMP 树脂的固化研究

PDMP 树脂固化时的机理可能是发生—C≡C—与 Si—H 之间的硅氢加成反应和—C≡C—间的 Dields-Alder 加成反应[16]。图 4 即为 PDMP 树脂可能的固化机理图。

为了验证 PDMP 树脂固化机理的正确性，进行了 DSC 分析和 FT-IR 分析。图 5 为 PDMP 树脂的 DSC 固化曲线，PDMP-1，PDMP-2，PDMP-3 树脂固化放热峰的温度先增加后减少，即固化放热峰的温度：PDMP-2(235.7℃)＞PDMP-1(232.8℃)＞PDMP-3(228.2℃)。这正是因为 PDMP 树脂固化时碳碳三键与硅氢键之间发生了硅氢加成反应，同时也会有碳碳三键间的 Dields-Alder 加成反应。随着苯基三氯硅烷含量的增加，分子量增加，树脂分子链中的苯基数增

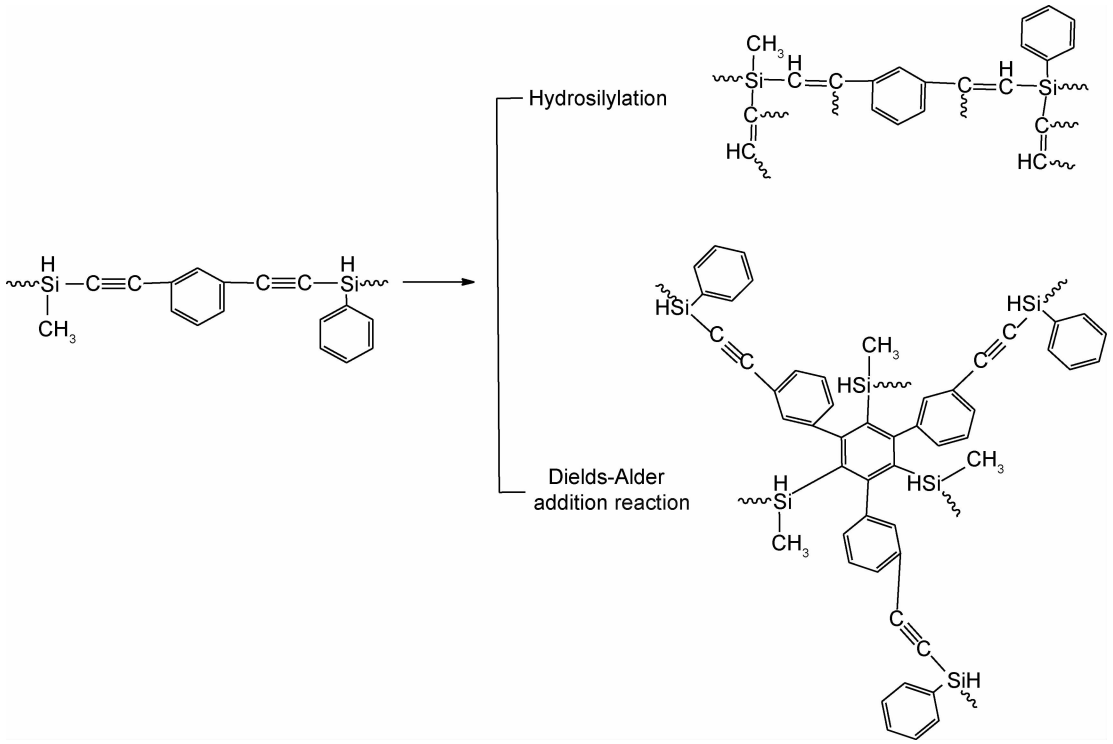

图 4　PDMP 树脂的固化机理

Fig. 4　Curing mechanism of PDMP resin

加，导致分子链运动的空间位阻增加，故需要在较高温度下完成固化反应。PDMP-3 树脂分子量较小，分子链移动位阻小，在较低温度下可完成固化。这一固化行为是对固化机理的佐证。

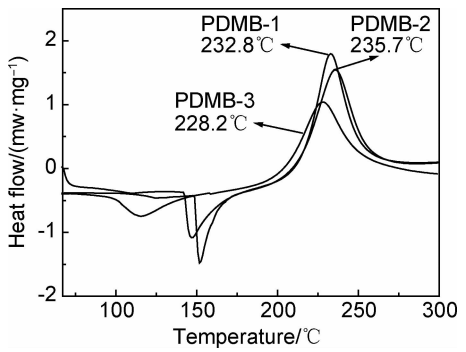

图 5　PDMP 树脂 DSC 曲线

Fig. 5　DSC curves of PDMP resin

图 6 是 PDMP-2 树脂固化前后的红外谱图，3292cm^{-1}处的 C≡C—H 特征峰明显减弱，表明共聚物中的大部分端炔氢参与了固化反应。芳炔共聚物中含有双炔基，但其中只有一个炔基参与 Diels-Alder 反应，固化完成后仍存在炔基和硅氢键。因此 2160cm^{-1}左右 C≡C 键和 Si—H 键重叠伸缩振动峰的强度会明显减小但仍存在。3400cm^{-1}出现 H_2O 的特征峰，是由于树脂固化物吸收了空气中少量的水。这就进一步验证了固化机理的正确性。

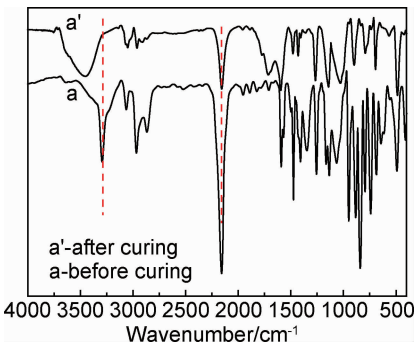

图 6　PDMP-2 树脂固化前后红外谱图

Fig. 6　FT-IR spectra of PDMP-2 before and after curing

为进一步观察研究树脂的固化行为，以 PDMP-2 树脂为样品，用旋转流变仪分析其固化过程，树脂黏度随时间的变化曲线如图 7 所示。在温度低于 185℃时，树脂黏度没有发生变化，这是因为虽然随着温度的增加，小分子物质的挥发会使得树脂黏度增大，但同时也使得分子链运动变得容易，因此树脂黏度不发生变化[17]。当温度达到 185℃时，树脂黏度开始骤增，此时树脂固化反应速率快速增加，发生高度交联反应，流变结果与 DSC 分析结果一致。

2.2.4　PDMP 树脂固化物的热稳定性

PDMP 树脂固化物的 TG 曲线如图 8 所示。图 8(a)

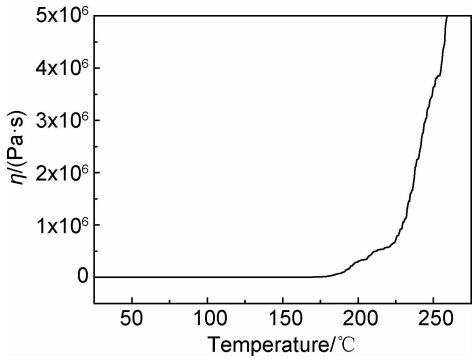

图 7 PDMP-2 树脂流变曲线

Fig. 7 Rheological curve of PDMP-2 resin

为氮气氛围下的热失重曲线。在氮气中，PDMP 树脂固化物的 T_{d5} 随着苯基含量的增加呈现先增加后减小的趋势。开始随着苯基三氯硅烷含量增加，分子链中的苯基随之增多，分子量增加，PDMP 树脂的 T_{d5} 增加。当苯基含量增加到一定量后，分子链间的位阻增大，阻碍了树脂分子链间和分子链内的硅氢加成和 Dields-Alde 交联反应，导致树脂的交联密度减小，PDMP 树脂的 T_{d5} 减小，耐热性降低。但 PDMP 树脂仍表现出优异的稳定性。

图 8(b)为空气氛围下的热失重曲线。PDMP 树脂在空气氛围中的热稳定性变化趋势与在氮气氛围中的相似。PDMP-2 因分子量大，分子链中含有较多的苯基和 Si—C，T_{d5} 达 574℃ 远高于另外两个树脂。PDMP 树脂的热性能数据如表 5 所示。

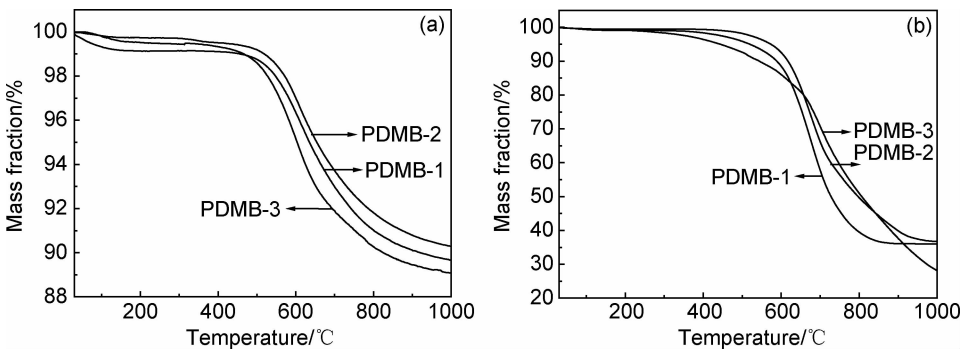

图 8 PDMP 树脂的热失重曲线 (a)氮气氛围；(b)空气氛围

Fig. 8 TG curves of PDMP resin (a)N_2；(b)air

表 5 PDMP 树脂的 TG 数据

Table 5 TG data of PDMP resin

Sample	N_2		Air	
	T_{d5}/℃	Char yields at 1000℃/%	T_{d5}/℃	Char yields at 1000℃/%
PDMP-1	639	89.6	519	36.0
PDMP-2	654	90.3	574	36.7
PDMP-3	604	89.1	443	28.2

3 结论

(1)利用格氏试剂法，以间乙炔基苯、甲基氢二氯硅烷和苯基三氯硅烷为原料，合成不同硅、苯基含量的 PDMP 树脂，其溶解性能良好。

(2)合成的 PDMP 树脂在 185℃ 开始固化，300℃ 固化完全。

(3)当苯基三氯硅烷与甲基氢二氯硅烷摩尔比为 4∶7 时，PDMP 树脂的热稳定性最佳。在氮气氛围下的 T_{d5} 达到了 654℃，1000℃ 的质量保留率达 90.3%，在航空航天等耐高温高性能材料的树脂基体中有应用潜能。

参考文献

[1] HAN W J, YE L, HU J D, et al. Preparation, cure kinetics, and thermal properties of novel acetylene terminated silazanes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123(3): 1384-1391.

[2] WANG F, ZHANG J, HUANG J H, et al. Synthesis and characterization of poly (dimethylsilylene ethynylenephenyleneethynylene) terminated with phenylacetylene[J]. Polymer Bulletin, 2005, 56(1): 19-26.

[3] 高禹，王钊，陆春，等. 高性能树脂基复合材料典型空天环境下动态力学行为研究现状[J]. 材料工程，2015，43(3)：106-112.
GAO Y, WANG Z, LU C, et al. State of the dynamic mechanical behaviors of high performance polymer composites in typical aerospace enviornments[J]. Journal of Materials Engineering, 2015, 43(3): 106-112.

[4] ZHOU Q, XIA F, NI L Z. Novel heat resistant methyl-tri(phenylethynyl) silane resin: synthesis, characterization and thermal properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(3): 11987-12004.

[5] 周华，陈麒，周权，等. 硼改性硅炔杂链聚合物的合成及其耐热氧化稳定性[J]. 固体火箭技术，2016，39(1)：111-115.
ZHOU H, CHEN Q, ZHOU Q, et al. Synthesis and thermal oxidation stability of boron modified silicon-alkyne heterochain poly-

mer[J]. Journal of Solid Rocket Technologe, 2016, 39(1): 111-115.

[6] 熊蒲兰,周权,倪礼忠. 聚(间乙炔基-甲基氢苯基硅烷)树脂的合成及其耐热性能[J]. 功能高分子学报,2013,26(1):69-73.
XIONG P L, ZHOU Q, NI L Z. Synthesis and properties of poly (m-diethynylbenzene-methylsilane) resin[J]. Journal of Functional Polymers, 2013, 26(1): 69-73.

[7] ZHOU H, ZHOU Q, ZHOU Q, et al. Highly heat resistant and thermo-oxidatively stable borosilane alkynyl hybrid polymers[J]. RSC Advances, 2015, 5(2): 12161-12167.

[8] 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, 2002, 27(26): 7917-7919.

[9] WANG R, LIU W, FANG L, et al. Synthesis, characterization and properties of novel phenylene-silazane-acetylene polymers[J]. Polymer, 2010, 51(25): 5970-5976.

[10] CHEN M F, XIONG P L, ZHOU Q, et al. Synthesis and thermal stability of poly(methyl-phenyl-diethynyl) resin[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014, 30(8): 18-26.

[11] 周权,冯霞,赵寒青,等. 甲基三苯乙炔基硅烷树脂的固化行为及其耐热性能[J]. 功能高分子学报,2007,19(1):97-103.
ZHOU Q, FENG X, ZHAO H Q, et al. Curing behavior and thermal property of methyl-tri(phenylethynyl) silane resin[J]. Journal of Functional Polymers, 2007, 19(1): 97-103.

[12] CHEN M F, XIONG P L, ZHOU Q, et al. Synthesis, curing behavior and thermal properties of silicon-containing hybrid polymers with Si—C≡C units[J]. Polymer International, 2014, 63(8): 1531-1536.

[13] 徐志飞,周权,倪礼忠. 聚(甲基氢-间二乙炔基苯硅烷)树脂及其复合材料的制备及性能[J]. 功能材料,2015,46(11):11027-11031.
XU Z F, ZHOU Q, NI L Z. Properties of novel poly(methyl-hydrogen-diethynylbenzene) resin and its composite[J]. Functional Material, 2015, 46(11): 11027-11031.

[14] 梁旭天,周权,倪礼忠,等. 聚(间二乙炔基苯-苯基氢硅烷)树脂的合成及性能[J]. 高分子材料科学与工程,2015,31(11): 10-14.
LIANG X T, ZHOU Q, NI L Z, et al. Synthesis and properties of poly(m-diethynylbenzene-benzenesilane) resin[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2015, 31(11): 10-14.

[15] 周长玉. 付立叶变换红外光谱仪的定量分析方法[J]. 内蒙古石油化工,2004,30(5):81-82.
ZHOU C Y. Quantitative analysis methods for Fourier transform infrared spectrometer[J]. Inner Mongolia Petrochemical Industry, 2004, 30(5): 81-82.

[16] 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.

[17] XU Z F, ZHOU Q. Silicone-acetylene hybrid resin and composite: cure characteristics, thermal stability and mechanical property[J]. High Performance Polymers, 2015, 28(3): 352-358.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51573044);上海市自然科学基金资助项目(15ZR1409800)

收稿日期:2017-03-31;**修订日期**:2017-09-13

通讯作者:周权(1970—),男,副教授,博士,硕士生导师,主要从事高性能有机硅树脂基体的研究,联系地址:上海市徐汇区梅陇路 130 号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(200237),E-mail: qzhou@ecust.edu.cn

(本文责编:解　宏)