

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.06.023

POSS改性邻苯二甲腈树脂制备及性能

刘文博, 孔国强, 于秋兵, 王康, 徐国芬, 袁文婕, 王新宇, 邵蒙, 安振河

(山东非金属材料研究所, 济南 250031)

摘要: 为探究不同结构笼型聚倍半硅氧烷(POSS)对邻苯二甲腈(PN)树脂综合性能的影响,以PN树脂为基体,分别添加了三硅烷醇苯基POSS、氨基丙基异丁基POSS、缩水甘油基异丁基POSS、三硅醇异丁基POSS及环氧环己基异丁基POSS 5种POSS,利用溶液共混法制备了改性PN浇铸体试样,并制备了PN/石英布复合材料。开展了热重分析、动态热机械分析、透波率测试、介电性能测试等多种试验,研究了不同结构POSS对PN树脂热稳定性以及复合材料透波性能和介电性能的影响。结果表明,POSS的引入提升了PN树脂的耐热性能及热分解起始温度,同时,POSS的引入提高了PN树脂的玻璃化转变温度,提高了材料的可用温度范围,也提升了PN复合材料在12~18 GHz及26.5~40 GHz两个波段下的透波性能。除环氧环己基异丁基POSS使PN复合材料的介电损耗有所增大外,其余4种POSS对复合材料的介电性能影响较小。综合分析5种改性后的试样表明,使用三硅醇异丁基POSS改性的PN树脂及复合材料具有最优的综合性能。该改性PN复合材料在12~18 GHz频率下的平均透波率可达74.21%,在26.5~40 GHz频率下的平均透波率可达76.55%,玻璃化转变温度可达378.5 °C,并且在氮气环境下的热分解起始温度达到了515.1 °C,且介电性能相对未改性变化不大,是一种优异的耐高温透波材料。

关键词: 邻苯二甲腈树脂; 笼型聚倍半硅氧烷; 透波材料

中图分类号: TQ322.4+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)06-0141-05

Preparation and Properties of POSS Modified Phthalonitrile

Liu Wenbo, Kong Guoqiang, Yu Qiubing, Wang Kang, Xu Guofen, Yuan Wenjie, Wang Xinyu, Shao Meng, An Zhenhe

(Shandong Nonmetallic Materials Institute, Jinan 250031, China)

Abstract : To investigate the effect of polyhedral oligomeric sesquioxane (POSS) with different structure on the comprehensive properties of phthalonitrile (PN) resin, PN resin was used as the matrix, and five types of POSS were added, namely trisilol phenyl POSS, aminopropyl isobutyl POSS, glycidyl isobutyl POSS, trisilol isobutyl POSS, and epoxy cyclohexyl isobutyl POSS. Modified PN casting specimens were prepared using solution blending method, and PN/quartz cloth composites were prepared. Various experiments were conducted, including thermogravimetric analysis, dynamic thermomechanical analysis, transmittance testing, and dielectric performance testing, to investigate the effects of different structures of POSS on the thermal stability of PN casting specimens, transmittance and dielectric performances of PN composites. The results show that the introduction of POSS improves the heat resistance and thermal decomposition initial temperature of PN resin. At the same time, the introduction of POSS increases the glass transition temperature of PN resin and the available temperature range of the material, and can also improve the transmission performance of PN composite in the 12–18 GHz and 26.5–40 GHz bands. Except epoxy cyclohexyl isobutyl POSS increases the dielectric loss of PN composite, the other four POSS has little effects on the dielectric performances of the composite. A comprehensive analysis of the five modified samples shows that the PN resin and composite modified with trisilol isobutyl POSS has the best comprehensive performance. The average transmittance of this modified composite can reach 74.21% at a frequency of 12–18 GHz, and 76.55% at a frequency of 26.5–40 GHz. The glass transition temperature can reach 378.5 °C, and the thermal decomposition initial temperature in a nitrogen environment can reach 515.1 °C, the dielectric performances have little change compared with those of unmodified composite. It is an excellent high-temperature resistant and wave-transparent material.

Keywords : phthalonitrile resin ; polyhedral oligomeric silsesquioxane ; wave-transparent material

通信作者: 孔国强, 研究员, 主要从事功能复合材料制备及应用研究

收稿日期: 2023-04-12

引用格式: 刘文博, 孔国强, 于秋兵, 等. POSS改性邻苯二甲腈树脂制备及性能[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(6): 141–145.

Liu Wenbo, Kong Guoqiang, Yu Qiubing, et al. Preparation and properties of POSS modified phthalonitrile[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(6): 141–145.

透波材料是指能较好地透过电磁波且几乎不改变电磁波性质的一类材料,在国防军工、航空航天、国民经济等领域有着重要的应用前景^[1-4]。透波材料可以按照其基体的不同主要分为陶瓷基透波材料和树脂基透波材料两种^[5],其中树脂基透波材料具有质轻、比强度高、比模量高、耐腐蚀等特点,在航空航天、地面雷达、弹箭武器等装备上获得了广泛应用。传统的树脂基透波材料,如有机硅树脂、双马来酰亚胺树脂、氰酸酯树脂等材料的适用温度较低,长期使用温度一般不超过 300 ℃。当飞行速度达到 3 马赫以上时,由于“热障”效应,飞行器及导弹的表面温度会升至 350 ℃以上,传统的透波材料难以满足严苛的工作环境。

邻苯二甲腈(PN)树脂是一种新型的以邻苯二甲腈结构封端的热固性树脂,相比于传统树脂,其耐热温度更高,适用范围更广。与目前常用的聚酰亚胺耐高温树脂相比,PN 树脂通过加成聚合固化成型,固化过程中不产生小分子,材料内部孔隙率低,制品拥有更好的内部质量和成型工艺性,受到了国内外学者的广泛关注^[6-13]。

不过,目前针对 PN 的研究仍有待深入,其耐热性能、介电性能也有一定的提升空间。如何选用合适的改性剂对 PN 树脂进行改性,以更好地发挥出 PN 树脂的性能,满足更加苛刻的环境要求,也是人们不断探索的目标。

笼型聚倍半硅氧烷(POSS)是一种由硅氧原子构成笼状结构的有机-无机杂化材料。它兼具无机材料的高耐热性和有机材料的可设计性^[14-16],而且其尺寸与分子相当,与聚合物单体具有良好的相容性。此外,它还具有较大的自由体积、低分子极化率和高孔隙率等特点,满足了透波领域对材料的基本要求^[17]。因此,使用 POSS 改性 PN 树脂,有望在耐热性能和透波性能上得到突破。

笔者以不同结构 POSS 作为改性剂,制备了一系列 POSS 改性 PN 树脂及复合材料,研究了不同结构 POSS 对树脂耐热性能及复合材料透波性能、介电性能等性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PN 树脂预聚物:中国科学院化学研究所;

B 型平纹石英布:河南神玖天航新材料有限公司;

三硅烷醇苯基 POSS (SO1458-POSS)、氨基丙基异丁基 POSS (AM0265-POSS)、缩水甘油基异丁基 POSS (EP0418-POSS)、三硅醇异丁基 POSS (SO1450-POSS)、环氧环己基异丁基 POSS (EP0402-POSS):美国 Hybrid Plastics 公司。

1.2 主要仪器及设备

同步热分析仪:STA-449C 型,德国耐驰仪器制造有限公司;

动态热机械分析仪:DMA-242C 型,德国耐驰仪器制造有限公司;

真空烘箱:HOC-ZH45 型,上海恒黔电子科技有限公司;

高温模压机:P-V-50-3RT-PCD 型,磐石油压工业(安徽)有限公司。

1.3 试样制备

改性 PN 树脂溶液的制备:取一定量的 PN 树脂预聚物,分为 6 份溶于丙酮中,制成质量分数为 40% 的溶液,其中前 5 份分别加入一定量的 SO1458-POSS, AM0265-POSS, EP0418-POSS, SO1405-POSS 以及 EP0402-POSS,其中 POSS 的添加量为其所在溶液中 PN 脂预聚物质量的 3%,第 6 份为空白对照。将 6 组溶液超声分散 30 min 后,依次命名为 PN-1, PN-2, PN-3, PN-4, PN-5 以及 PN-0 (即不含 POSS 的对照组)6 种树脂溶液。

PN 浇铸体的制备:分别取上述溶液各 50 g,置于 80 ℃下真空干燥 30 min (去除溶剂),同时按 200 ℃/2 h, 250 ℃/4 h 固化,并按 315 ℃/3 h, 375 ℃/3 h 后处理,制得的浇铸体编号与树脂溶液相同。

PN 复合材料的制备:裁剪 6 块 1 000 mm×1 000 mm 的 B 型石英布,按照石英布:PN 树脂预聚物质量比为 3:2 的比例称取 PN 树脂预聚物,配制对应质量的改性 PN 树脂溶液,详见表 1。

表 1 6 种 PN 复合材料的原料配比

序号	石英布质量/g	PN 树脂质量/g	对应溶液	POSS 改性剂型号	改性剂质量/g
1	155.70	103.38	PN-1	SO1458	3.10
2	156.69	104.46	PN-2	AM0265	3.13
3	155.91	103.94	PN-3	EP0418	3.11
4	156.02	104.01	PN-4	SO1405	3.12
5	161.38	107.58	PN-5	EP0402	3.22
6	160.92	107.28	PN-0	无	0

配制好溶液后,用刮板将溶液均匀涂覆在石英布上,晾晒去除溶剂,6 组预浸布分别裁成 180 mm×180 mm 的方形预浸布,将其铺覆于模具中,在

200 °C 处理 1 h (常压), 随后加压至 4 MPa, 按 200 °C/1 h, 250 °C/4 h, 315 °C/3 h, 375 °C/3 h 的固化工艺在高温模压机中固化, 制得的复合材料编号与树脂溶液相同。

1.4 测试与表征

热重(TG)分析:使用同步热分析仪在氮气环境下对 PN 浇铸体进行 TG 测试, 温度范围为 25~800 °C, 升温速率为 10 °C/min;

动态热机械分析:使用双悬臂模式测试 PN 浇铸体的动态热机械性能, 温度范围为 25~500 °C, 升温速率为 5 °C/min;

透波率测试:参照 GJB 7954-2012 测量 PN 复合材料的透波率;

介电性能测试:采用自由空间法测试 PN 复合材料常温下的介电常数及介电损耗角正切值。

2 结果与讨论

以 PN 为基体材料, 利用多种 POSS 对其进行改性, 通过对比改性前后 PN 树脂的耐热性能和复合材料的透波性能及介电性能, 对改性后的 PN 树脂进行了综合分析评价。

2.1 不同结构 POSS 对 PN 浇铸体热性能的影响

利用同步热分析仪, 在氮气氛下对 6 组试样进行了表征, 其 TG 分析曲线如图 1 所示, 根据图 1, 汇总出其外推热分解温度及 800 °C 热失重率, 见表 2。

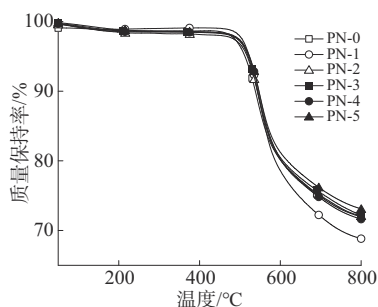


图1 不同结构POSS改性PN浇铸体的TG曲线

表2 不同结构POSS改性PN浇铸体的热性能

浇铸体编号	热分解起始温度/°C	800 °C热失重率/%	玻璃化转变温度/°C
PN-1	512.3	31.0	388.1
PN-2	510.8	27.5	359.8
PN-3	510.1	27.6	372.7
PN-4	515.1	28.1	378.5
PN-5	514.2	26.7	392.4
PN-0	501.6	27.2	345.5

由图 1 及表 2 可知, PN-0 对照组的热分解起始温度为 501.6 °C, 800 °C 的热失重率 27.2%; 加入了

SO1458 的改性 PN-1 树脂在氮气氛中的热分解起始温度为 512.3 °C, 800 °C 热失重为 31%; 加入了 AM0265 的改性 PN-2 树脂的热分解起始温度为 510.8 °C, 800 °C 的热失重率为 27.5%; 加入了 EP0418 的改性 PN-3 树脂的热分解起始温度为 510.1 °C, 800 °C 的热失重率为 27.6%; 加入了 SO1405 的改性 PN-4 树脂的热分解起始温度为 515.1 °C, 800 °C 的热失重率为 28.1%; 加入了 EP0402 的改性 PN-5 树脂的热分解起始温度为 510.6 °C, 800 °C 的热失重率为 27.2%。可以发现, 改性后树脂的热分解起始温度都得到了一定程度的提高, 其中又以 PN-4 树脂提升效果最好。由此可知, POSS 改性剂的引入可以较为有效地提升 PN 树脂的热稳定性。

POSS 的加入对 PN 树脂 800 °C 热失重率影响不大, 部分 POSS 会略微增大树脂的热失重率, 主要是因为 800 °C 下 POSS 结构上的有机基团已发生分解, 随着有机基团占 POSS 分子质量的比例不同, 对改性 PN 树脂的热失重率影响有高有低, 但由于 POSS 加入量有限, 因此 PN 树脂 800 °C 热失重率整体变化不大。

玻璃化转变温度是指树脂从玻璃态转化为高弹态的温度, 玻璃化转变温度越高, 材料的耐热性能越好。动态热机械分析法是测量玻璃化转变温度的常见方法之一, 采用双悬臂模式测试了 6 组试样的玻璃化转变温度, 结果见表 2。从表 2 可以看出, POSS 的引入可以提升 PN 树脂的耐热性能, 其中 PN-1, PN-4, PN-5 树脂的玻璃化转变温度提升效果较好, 提升率分别为 12.3%, 9.5%, 13.5%。

关于 POSS 提升 PN 树脂耐热性能的机理, 分析如下: POSS 具有刚性分子结构, 同时其分子尺寸较传统的无机填料更大, 因此 POSS 粒子的引入增大了树脂的分子链运动受到的空间位阻, 当树脂所处的环境升温时, 分子链需要更高的能量才能开始运动; 此外, POSS 分子内含有多个 Si—O 键, 该键相比于有机物中的 C—C 键有着更高的解离能, 这也增加了 PN 树脂的耐热性能; 同时, 官能化的 POSS 分子可能以化学键或者分子间作用力的形式参与到树脂交联网络结构中, 在一定程度上进一步限制了分子链段运动能力, 提升了 PN 树脂的热学性能。

2.2 不同结构 POSS 对 PN 复合材料透波率的影响

POSS 的笼状分子结构为其提供了较大的内部

空腔,其分子结构为非致密型,这使得POSS具有较低的介电常数,拥有较好的透波性能,这为POSS改性透波PN树脂提供了可行性。图2和图3分别展示了复合材料在12~18 GHz和26.5~40 GHz频率内透波率的变化情况。表3为根据图2和图3计算的平均透波率。从图2和表3可以看出,相比未添加改性剂的PN-0复合材料,改性后的复合材料试样透波率在12~18 GHz的大部分波段内都有所提高,其中含有AM0265-POSS的PN-2复合材料的平均透波率最高。从图3和表3可以看出,5组改性试样在26.5~30 GHz和37~40 GHz频率内都对透波率有一定提升作用,其中含有SO1405-POSS的PN-4复合材料几乎在整个26.5~40 GHz波段内的性能都优于未改性复合材料。综合分析认为,在12~18 GHz波段内,AM0265-POSS对PN树脂的透波率改性效果最好,计算平均透波率后表明,PN-2复合材料的透波率从未改性的73.99%提升至75.44%;而在26.5~40 GHz高频波段内,SO1405-POSS的改性效果更佳,对应的PN-4透波率从未改性的72.50%提升至

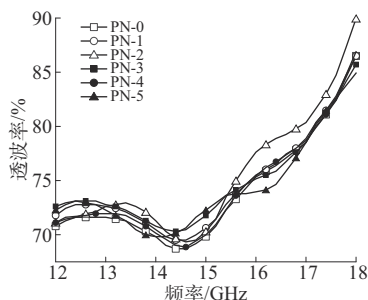


图2 12~18 GHz下不同结构POSS改性PN复合材料透波率

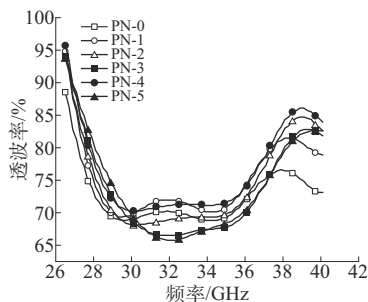


图3 26.5~40 GHz下不同结构POSS改性PN复合材料透波率

表3 不同结构POSS改性PN复合材料的平均透波率 %

复合材料编号	平均透波率	
	12~18 GHz	26.5~40 GHz
PN-1	74.62	75.14
PN-2	75.44	74.79
PN-3	74.79	73.75
PN-4	74.21	76.55
PN-5	74.05	74.04
PN-0	73.99	72.50

76.55%。

2.3 不同POSS结构对PN复合材料介电性能的影响

为确保材料的有效性,不仅需要检验改性试样的透波性能,还需要关注不同种类POSS的引入是否会对材料的介电性能产生不利的影响。故分别对这些改性复合材料的介电常数和介电损耗进行了表征,具体结果见表4。通过表4可以观察到,引入含环氧环己基异丁基的EP0402-POSS后,PN-5复合材料的介电损耗增加明显。由于透波率和介电损耗之间存在负相关性,即介电损耗越高透波率越低^[18],这也是PN-5复合材料试样透波率表现不佳(表3)的原因之一。与未改性复合材料试样相比,其它4组改性复合材料试样的介电性能没有显著变化,表明其它结构的POSS对PN复合材料介电性能影响较小。这是因为PN树脂基体以及石英纤维布本身拥有较好的介电性能,故POSS的引入对其作用不明显。

表4 不同结构POSS改性PN复合材料的介电性能

复合材料编号	介电常数	介电损耗角正切值
PN-1	3.35	3.68×10^{-2}
PN-2	3.34	3.24×10^{-2}
PN-3	3.25	3.13×10^{-2}
PN-4	3.36	3.19×10^{-2}
PN-5	3.30	5.43×10^{-2}
PN-0	3.30	3.14×10^{-2}

3 结论

(1) POSS的引入会提升PN树脂的耐热性能和热分解起始温度。其中含有SO1458-POSS的PN-1树脂、含有SO1405-POSS的PN-4树脂以及含有EP0402-POSS的PN-5树脂的耐热性能较好,玻璃化转变温度分别提升了12.3%、9.5%及13.5%。

(2) POSS的引入会在12~18 GHz、26.5~30 GHz及37~40 GHz多个波段提升PN树脂的透波率,这其中又以含有AM0265-POSS的PN-2树脂,以及含有SO1405-POSS的PN-4树脂在12~18 GHz和26.5~40 GHz两个波段中表现最好。

(3) POSS的引入对PN树脂的介电性能影响不大,除含有EP0402-POSS的PN-5树脂外,其余树脂的介电损耗角正切值没有明显提高。

(4) 含有SO1405-POSS的PN-4树脂在26.5~40 GHz频率下的平均透波率为76.55%,玻璃化转变温度为378.5℃,氮气氛的热分解起始温度达到了515.1℃,具有更优异的综合性能,SO1405-POSS对PN树脂的综合性能有更有效的促进作用。

参考文献

- [1] Yin Jianjun, Ma Wensuo, Gao Zuobin, et al. A review of electromagnetic shielding fabric, wave-absorbing fabric and wave-transparent fabric[J]. *Polymers*, 2022, 14(3). DOI: 10.3390/polym14030377.
- [2] 陈叶茹,温原,邓正勇,等.高透波率滚塑天线罩材料的研制[J].*舰船电子对抗*,2020,43(5):91-94.
Chen Yeru, Wen Yuan, Deng Zhengyong, et al. Development of rotational molding radome materia with high transmissivity[J]. *Shipboard Electronic Countermeasure*, 2020, 43(5):91-94.
- [3] 薛坤.基于频率选择表面的多功能隐身雷达天线罩的研究[D].西安:西安电子科技大学,2020.
Xue Kun. Research on multifunctional stealth radome based on frequency selective surface[D]. Xi'an: Xi'an University of Electronic Technology, 2020.
- [4] 曾宪露.有源透波隐身一体化材料的研究与设计[D].成都:电子科技大学,2022.
Ceng Xianlu. Research and design of active wave-transmittingstealth Integrated materials[D]. Chengdu: University of Electronic Science and technology, 2022.
- [5] 冯志海,李俊宁,左小彪,等.航天复合材料研究进展[J].*宇航材料工艺*,2021,51(4):23-28.
Feng Zhihai, Li Junning, Zuo Xiaobiao, et al. Progress of composite materials for aerospace applications[J]. *Aerospace Materials and Technology*, 2021, 51(4):23-28.
- [6] 王安然.生物基邻苯二甲腈的合成及性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2018.
Wang Anran. Synthesis and properties of bio-based phthalonitriles [D]. Harbin: Harbin Institute of Engineering University, 2018.
- [7] 宋媛媛.邻苯二甲腈树脂基杂化耐高温复合材料的研究[D].大连:大连理工大学,2018.
Song Yuanyuan. Research high-temperature performance of novel hybrid composites bearing phthalonitrile resins[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018.
- [8] 任浩.酞菁树脂的共混改性及其复合材料的研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2020.
Ren Hao. Study on the blending modification of phthalocyanine resin and its composite materials[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020.
- [9] 王蒙娜,王志强,苏韬,等.聚酰亚胺改性耐高温透波邻苯二甲腈复合材料制备[J].*工程塑料应用*,2020,48(6):40-45.
Wang Mengna, Wang Zhiqiang, Su Tao, et al. Preparation of high-temperature resistant wave-transmitting phthalonitrile based composites modified by polyimide[J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(6):40-45.
- [10] 乔越. BF/邻苯二甲腈树脂基复合材料增韧改性研究[D].大连:大连理工大学,2021.
Qiao Yue. Study on the toughening modification of basalt fiber reinforced phthalonitrile resin composites[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2021.
- [11] 罗廷福,李罕,黄梦瑶,等.查尔酮型双邻苯二甲腈树脂的合成与性能[J].*塑料工业*,2019,47(4):15-20.
Luo Tingfu, Li Han, Huang Mengyao, et al. Synthesis and properties of chalcone-based biphthalonitrile resin[J]. *China Plastics Industry*, 2019, 47(4):15-20.
- [12] 李晓丹. POSS改性双邻苯二甲腈耐热树脂体系设计制备与改性机理[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2018.
Li Xiaodan. Design and preparation of heat-resistant resin system for POSS modified phthalonitrile and its modifying mechanism [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018.
- [13] 邹兴强.含烯丙基邻苯二甲腈树脂合成、改性及复合材料研究[D].成都:电子科技大学,2016.
Zou Xingqiang. Synthesis, modification and research of the allyl-functional phthalonitrile and its composites[D]. Chengdu: University of Electronic Science and technology, 2016.
- [14] 孔国强,于秋兵,李莹,等.硅醇基POSS改性有机硅树脂的热性能[J].*工程塑料应用*,2020,48(2):98-101.
Kong Guoqiang, Yu Qiubing, Li Ying, et al. Thermal properties of silicone resin modified by silanol based POSS[J]. *Engineering Plastics Application*, 2020, 48(2):98-101.
- [15] 何小芳,胡蕾阳,樊斌斌,等. POSS改性聚合物复合材料阻燃性及热稳定性研究进展[J].*工程塑料应用*,2011,39(6):95-97.
He Xiaofang, Hu Leiyang, Fan Binbin, et al. Progress on polymer materials modified by POSS on inflaming retarding and thermal stability[J]. *Engineering Plastics Application*, 2011, 39(6):95-97.
- [16] 蔡华轮.笼型倍半硅氧烷(POSS)的合成及其应用的研究[D].北京:中国科学院大学,2012.
Cai Hualun. The synthesis and application of cage-like silsesquioxanes[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2012.
- [17] 贺子安.低介电POSS/PI多孔复合薄膜的制备及性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨理工大学,2021.
He Zi'an. Preparation and properties of polyhedral oligomeric silsesquioxane/polyimide porous composite films with low dielectric constant[D]. Harbin: Harbin University of Technology, 2021.
- [18] 郭祚强.新型邻苯二甲腈树脂及其透波复合材料的研究[D].大连:大连理工大学,2018.
Wu Zuoqiang. Study on novel phthalonitrile resins and wave-transparent composites[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018.