

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.03.021

含硅芳炔树脂的热性能和玻璃化转变温度研究

李莹¹, 李居影¹, 尹磊¹, 孙晓冬¹, 孔国强¹, 于秋兵¹, 安振河¹, 袁莽龙²

(1. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031; 2. 华东理工大学, 上海 200237)

摘要:采用热失重分析、差热分析和动态力学分析等方法对含硅芳炔树脂(PSA-1)和改性含硅芳炔树脂(PSA-1B)进行了氮气氛围下的800℃热失重率、空气氛围下的热失重率达到5%时的温度(T_{d5})和玻璃化转变温度(T_g)等性能表征研究。研究表明, PSA-1和PSA-1B氮气氛围下的800℃热失重率分别为9.23%和12.16%, 空气氛围下的 T_{d5} 分别为542.5℃和537.5℃。分析认为, 上述两种含硅芳炔树脂的高温耐热性能优异, 其中PSA-1的高温热性能略优于改性含硅芳炔树脂(PSA-1B), 两者均可作为高温耐烧蚀复合材料树脂基体使用。同时, PSA-1和PSA-1B的玻璃化转变温度均高于500℃, 分析认为, 上述两种含硅芳炔树脂具有良好的工艺性能和优良环保性。

关键词:含硅芳炔; 热性能; 玻璃化转变温度; 表征

中图分类号: TQ322.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)03-0106-05

Study on Thermal Performance and Glass-Transition Temperature of Silicon-Containing Arylacetylene Resin

Li Ying¹, Li Juying¹, Yin Lei¹, Sun Xiaodong¹, Kong Guoqiang¹, Yu Qiubing¹, An Zhenhe¹, Yuan Qiaolong²

(1. Institute 53, China North Industries Group Corporation, Jinan 250031, China;

2. East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Thermal properties such as weightlessness rate at 800℃ in nitrogen, temperature at 5% thermal weightlessness (T_{d5}) in air and glass-transition temperature (T_g) of silicon-containing arylacetylene resin (PSA-1) and modified silicon-containing arylacetylene resin (PSA-1B) were characterized by thermal weightlessness, differential scanning calorimeter and dynamic mechanical analysis. The results show that weightlessness rate at 800℃ in nitrogen of PSA-1 and PSA-1B is respectively 9.23% and 12.16%, T_{d5} in air of the above two resins is respectively 542.5℃ and 537.5℃. Analysts believe that high temperature thermal performance of the above two silicon-containing arylacetylene resins is excellent enough to be the resin matrix of ablative composites. High temperature thermal performance of PSA-1 is slightly better than that of PSA-1B. At the same time, glass-transition temperature of PSA-1 and PSA-1B is both above 500℃. Analysts believe that the above two silicon-containing arylacetylene resins have good environmental performance and process performance.

Keywords: silicon-containing arylacetylene; thermal performance; glass-transition temperature; characterization

芳基乙炔聚合物(PAA树脂)是由多乙炔基芳烃单体聚合而成的一类高性能聚合物。它耐高温性能优异,热解成炭率高。但是该树脂固化收缩率大,容易产生裂纹^[1-2]。含硅芳炔树脂(PSA树脂)通过在PAA树脂分子主链结构中引入硅元素改变了PAA树脂的特性,降低了PAA树脂的交联密度和固化脆性,提高了树脂与纤维的黏结力,同时提高了PAA树脂的耐高温性能和抗氧化性,在航天、航空、兵器等领域得到了广泛的应用^[3-5]。

笔者以含硅芳炔树脂(PSA-1)和改性含硅芳炔树脂(PSA-1B)为研究对象,采用热失重(TG)分析、差示扫描量热(DSC)分析和动态力学分析(DMA)开展了含硅芳炔树脂和改性含硅芳炔树脂氮气氛围下的800℃热失重率、氮气氛围下不同升温速率的吸放热特性、空气氛围下的热分解温度(T_d)以及玻璃化转变温度(T_g)等性能表征研究,并对上述两种含硅芳炔树脂的热性能和环境使用性能等进行了综合评价^[6]。

通讯作者: 李居影, 副研究员, 主要从事热防护材料研究 E-mail: ljy223@163.com

收稿日期: 2019-01-06

引用格式: 李莹, 李居影, 尹磊, 等. 含硅芳炔树脂的热性能和玻璃化转变温度研究[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(3):106-110.

Li Ying, Li Juying, Yin Lei, et al. Study on thermal performance and glass-transition temperature of silicon-containing arylacetylene resin[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(3):106-110.

1 实验部分

1.1 主要原材料

PSA-1, PSA-1B: 华东理工大学。

1.2 主要设备与仪器

真空烘箱: DZ-3A 型, 天津市泰斯特仪器有限公司;

同步热分析仪: STA-449C 型, 德国耐驰仪器制造有限公司;

DSC 仪: 204 型, 德国耐驰仪器制造有限公司;

DMA 仪: 德国耐驰差示扫描量热分析仪;

平板模: 300 mm × 300 mm, 自制。

1.3 试样制备

按照 ASTM D7028-2015 测定聚合物基复合材料 T_g 中关于试样厚度和平板模的尺寸计算所需含 PSA 树脂的质量。将计量好的 PSA 树脂放入烧杯中高温熔融。然后将熔融的树脂倒入平板模中自流平, 同时进行抽真空脱泡处理。待真空脱泡处理完毕, 按照 PSA 树脂的固化工艺进行固化成型。最后, 将固化成型 PSA 树脂平板按照标准中关于试样尺寸的规定进行加工制备。

1.4 性能测试

TG 分析: 采用同步热分析仪进行测试。测试条件: 温度范围 30 ~ 800 °C, 升温速度 10 °C/min, 氮气氛围。

DSC 分析: 采用 DSC 仪进行测试。测试条件: 温度范围 20 ~ 350 °C, 升温速度分别为 5 °C/min, 10 °C/min 和 20 °C/min, 氮气氛围。

DMA 分析: 采用 DMA 仪, 测试温度范围 20 ~ 600 °C, 升温速度 10 °C/min, 氮气氛围。

T_d 测试: 按照 GB/T 27761-2011 测试。采用同步热分析仪, 测试条件: 温度范围 30 ~ 800 °C, 升温速度 10 °C/min, 空气氛围。

T_g 测试: 按照 ASTM D7028-2015 测定。采用 DSC 分析仪, 测试条件: 温度范围 20 °C ~ 600 °C, 升温速度 10 °C/min, 空气氛围。

2 结果与分析

以 PSA-1 和 PSA-1B 为研究对象, 采用 TG 分析、DSC 分析和 DMA 分析开展了上述两种 PSA 树脂氮气氛下的 800 °C 热失重率、不同升温速率下的固化吸放热特性、空气氛下热失重达到 5% 时的温度 (T_{d5}) 以及 T_g 等性能表征研究, 并对两种含硅芳炔树脂的热性能进行了综合分析评价。

2.1 TG 分析

采用同步热分析仪分别对 PSA-1 和 PSA-1B 树脂进行了氮气氛下的热失重分析。

图 1 分别为 PSA-1 和 PSA-1B 在氮气氛下的 800 °C 的 TG 曲线。表 1 为 PSA-1、PSA-1B 与苯并恶嗪树脂在氮气氛下 800 °C 的热失重率对比。

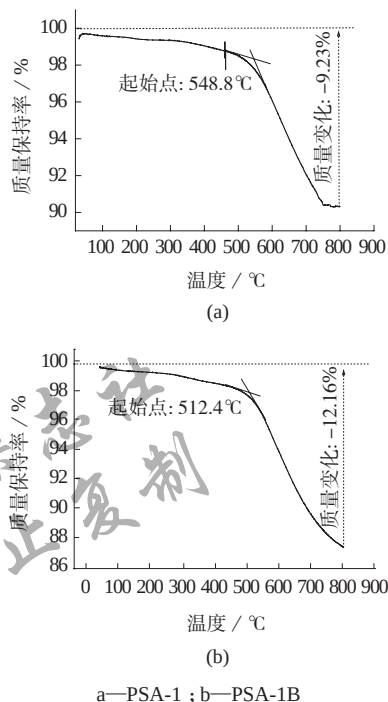


图 2 PSA-1 和 PSA-1B 树脂的 TG 曲线

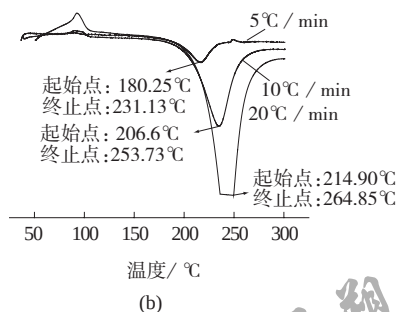
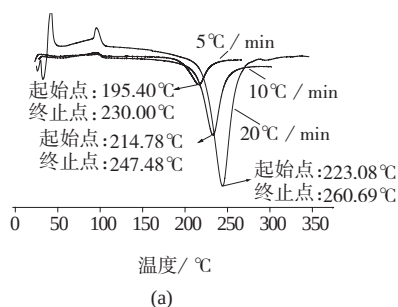
表 1 几种树脂的 800 °C 热失重率对比

树脂种类	800 °C 热失重率 / % (氮气氛)
PSA-1	9.23
PSA-1B	12.16
苯并恶嗪树脂	31

从图 1 可以明显看出, PSA-1 和 PSA-1B 树脂氮气氛下的热分解起始点温度分别为 548.8 °C 和 512.4 °C, 800 °C 热失重率分别达到了 9.23% 和 12.16%。试验结果表明, PSA-1 氮气氛下的热分解起始点温度明显高于 PSA-1B, 同时 PSA-1 氮气氛下的 800 °C 热失重率明显低于 PSA-1B。分析认为, 相比于 PSA-1, PSA-1B 体系中由于引入了改性剂苯并恶嗪树脂, 减少了 PSA-1B 树脂体系中碳碳三键内炔的含量, 从而降低了树脂体系的交联密度, 导致了本身的热分解起始点温度降低。同时从表 1 可以看出, 苯并恶嗪树脂的 800 °C 热失重率达到了 31%, 远高于含硅芳炔树脂 PSA-1 的 9.23%, 从而导致 PSA-1B 的 800 °C 热失重率增加了 2.93%, 达到了 12.16%^[7]。

2.2 固化吸放热特性分析

采用 DSC 仪分别对 PSA-1 和 PSA-1B 进行了氮气氛围不同升温速率下的固化吸放热特性分析。图 2 分别为 PSA-1 和 PSA-1B 树脂在升温速率 20, 10, 5 °C/min 下的交联固化的吸放热特征曲线。



a—PSA-1; b—PSA-1B

图 2 PSA-1 和 PSA-1B 树脂的固化吸放热曲线

笔者分别对 PSA-1 和 PSA-1B 树脂在升温速率 20, 10, 5 °C/min 下交联固化的主放热峰起始点温度和终止点温度进行了比较。从图 2 可以明显看出, 两种树脂在不同升温速率下交联固化反应的主放热峰起始点温度和终止点温度表现出了一定规律的变化, 即随着固化升温速率的增加, 交联固化反应出现的主放热峰均同时向高温方向移动, 同时树脂的放热峰值成倍增加。

笔者分别对 PSA-1 和 PSA-1B 在相同固化升温速率 20 °C/min 下的固化主放热峰起始点温度和终止点温度进行了比较。从图 2 可以看出, 在相同的固化升温速率 20 °C/min 下, PSA-1 树脂出现的固化主放热峰值起始点温度为 223.08 °C, 终止点温度为 260.69 °C; PSA-1B 树脂出现的固化主放热峰值起始点温度为 214.90 °C, 终止点温度为 264.85 °C。试验结果表明, PSA-1 树脂固化主放热峰值起始点温度值高于 PSA-1B, 但固化主放热峰终止点温度值却低于 PSA-1B。同样当固化升温速率在 10 °C/min 和 5 °C/min 下出现的固化主放热峰起始点温度和终止点温度也表现出了相同的变化规律。分析

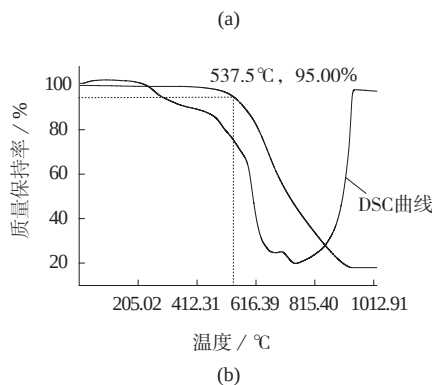
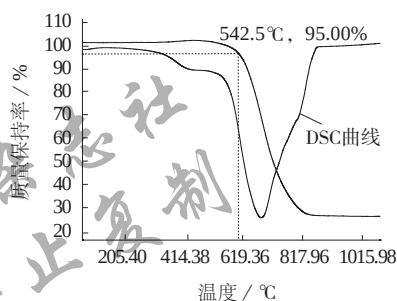
认为, PSA-1B 体系中热稳定性较差的苯并恶嗪树脂的引入导致了 PSA-1 树脂固化主放热峰起始点温度和固化终止点温度上的差异^[8]。

从图 2 还可以看出, PSA-1 和 PSA-1B 树脂在温度 100 °C 左右均出现了峰值较小的吸热峰。分析认为, 该吸热峰的出现主要由于 PSA 树脂中小分子化合物和少量溶剂的分解吸热和气化吸热所致^[9]。

2.3 T_d 分析

T_d 是评价高聚物材料高温热稳定性能的重要指标。笔者采用同步热分析仪测得了 PSA-1 和 PSA-1B 在空气氛下的 T_{d5} 。

图 3 为 PSA-1 和 PSA-1B 在空气氛下的热失重曲线。



a—PSA-1; b—PSA-1B

图 3 PSA-1 和 PSA-1B 树脂在空气氛下 TG 曲线

从图 3 可以看出, PSA-1 和 PSA-1B 在空气氛中的 T_{d5} 分别达到了 542.5 °C 和 537.5 °C。试验结果表明, 上述两种 PSA 树脂的 T_{d5} 均高于 500 °C, 且 PSA-1B 的 T_{d5} 稍低于含硅芳炔树脂 PSA-1, 数值仅相差 5 °C。分析认为, 这主要是由于苯并恶嗪树脂的热稳定性低于含硅芳炔树脂 PSA-1, 当与 PSA-1 共混后, 导致改性含硅芳炔树脂 PSA-1B 的热稳定性有所降低^[10]。

表 2 为 PSA-1 和 PSA-1B 与两种耐烧蚀酚醛树脂空气氛中 T_{d5} 的对比。从表 2 中数据可以看出, PSA-1 和 PSA-1B 的 T_{d5} 均高于耐烧蚀酚醛树脂

(MgPF) 和耐烧蚀酚醛树脂 (APF), 数值相差 200℃ 以上。分析认为, 上述两种含硅芳炔树脂均表现出了优异的热稳定性能, 是一种理想的耐热树脂材料, 可作为耐烧蚀复合材料树脂基体使用。

表 2 几种树脂的 T_{d5} 对比

树脂种类	$T_{\text{d5}} / ^\circ\text{C}$ (空气氛)
PSA-1	542.5
PSA-1B	537.5
MgPF	274.8
APF	286.1

2.4 T_g 分析

T_g 直接影响着材料的使用性能和工艺性能。笔者采用动态力学分析法进行了 PSA-1 和 PSA-1B 的 T_g 测试^[11-12]。图 4 为采用 DMA 测得的 PSA-1 和 PSA-1B 树脂 DMA 曲线。

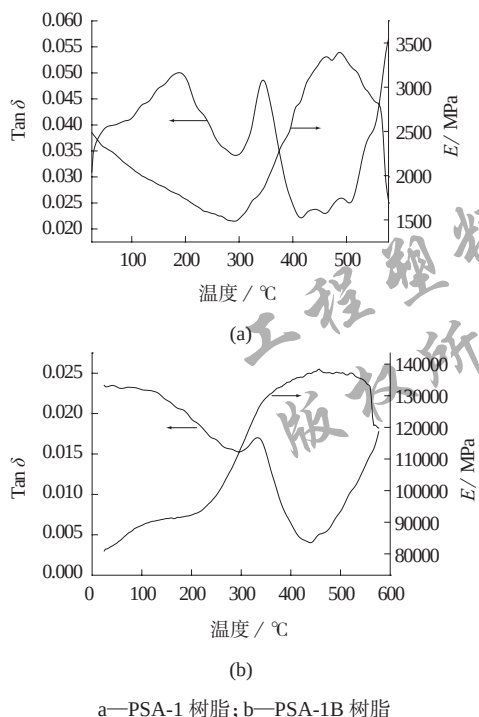


图 4 PSA-1 和 PSA-1B 树脂的 DMA 曲线

图 4a 为 PSA-1 树脂的 DMA 曲线。从图 4a DMA 曲线中温度-损耗角正切 ($\tan\delta$) 曲线可以看出, PSA-1 浇铸体的 $\tan\delta$ 随温度的变化在 500℃ 前未出现主损耗峰, 即与主松弛损耗峰峰值温度对应的 PSA-1 树脂的 T_g 未呈现, 这说明树脂固化物的 T_g 超过了 500℃。曲线中出现在 190℃ 和 344℃ 温度点处的损耗峰峰值均低于 0.06, 这属于树脂交联网络中局部分子链段的运动所致, 是次级松弛损耗峰, 非主松弛损耗峰。这反映了 PSA-1 树脂交联网络中分子链在温度上升时的活动能进一步导致内炔

键的反应, 使树脂交联密度增加, 储能模量增加。

从图 4a DMA 曲线中温度-储能模量 (E) 曲线可以看出, 在 1 Hz 和 5℃/min 的升温速率下, 室温至 296℃ 温度区间内, 测得的含硅芳炔树脂 PSA-1 浇铸体的 E 随温度的上升先略有下降; 当试验温度升至 296℃ 后, PSA-1 浇铸体的弹性又开始上升。分析认为, 储能模量随温度发生的先降后升的变化与含硅芳炔树脂 PSA-1 交联结构中有效链上的碳碳三键内炔开始发生自由基聚合反应, 进一步形成交联结构有关。当试验温度升至 488℃ 时, PSA-1 浇铸体的储能模量才开始逐步下降。当试验温度升至 570℃ 后, 由于 PSA-1 浇铸体的热稳定性下降, 出现热分解, 储能模量急速降低。

图 4b 为 PSA-1B 树脂的 DMA 曲线。从图 4b DMA 曲线中温度- $\tan\delta$ 曲线可以看出, PSA-1B 浇铸体的 $\tan\delta$ 随温度的变化在 500℃ 前未出现主损耗峰, 即与主松弛损耗峰峰值温度对应的 PSA-1B 树脂的 T_g 未呈现, 这说明树脂固化物的玻璃化转变温度超过了 500℃。曲线中出现在 340℃ 处的损耗峰值均低于 0.02, 这属于树脂交联网络中局部分子链段的运动所致, 是次级松弛损耗峰, 非主松弛损耗峰。这反映了树脂交联网络中分子链在温度上升时的活动能进一步导致内炔键的反应, 使树脂交联密度增加, 储能模量增加。

从图 4b DMA 曲线中温度- E 曲线可以看出, 在 1 Hz 频率和 5℃/min 的升温速率下, 室温至 450℃ 温度区间内, 测得的 PSA-1B 浇铸体的储能模量随温度的上升缓慢增加。分析认为, 这种变化与含硅芳炔树脂 PSA-1B 交联结构中有效链上的碳碳三键内炔开始发生自由基聚合反应, 进一步形成交联结构有关。当试验温度升至 450℃ 后, PSA-1B 浇铸体的储能模量才开始逐步下降。当试验温度升至 563℃ 后, PSA-1B 浇铸体的热稳定性下降, 出现热分解, 储能模量急速降低。

3 结论

(1) PSA-1 和 PSA-1B 树脂的高温耐热性能良好, 均可作为高温耐烧蚀复合材料树脂基体使用。其中, 含硅芳炔树脂 PSA-1 的高温耐热性能略优于改性含硅芳炔树脂 PSA-1B, 800℃ 热失重率达到 9.23%, T_{d5} 达到 542.5℃。

(2) PSA-1 和 PSA-1B 树脂的 T_g 均高于 500℃, 两者具有良好的工艺性能和优良的环保性。

参考文献

- [1] 周围,张健,尹国光,黄发荣. 氯化含硅芳炔树脂的合成[J]. 石油化工,2007,36(6):618-662.
Zhou Wei, Zhang Jian, Yin Guoguang, et al. Synthesis of chlorinated silicon-containing aryne resin[J]. Petrochemical Technology, 2007, 36(6):618-662.
- [2] 高金森,齐会民,张健. 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 Jinmiao, Qi Huimin, Zhang Jian. Properties of new silicon-containing arylacetylene resin and its composite materials[J]. New Chemical Materials, 2008, 36(12):45-47.
- [3] 黄琛,周燕,黄发荣. 新型含硅芳炔树脂复合材料制备工艺[J]. 宇航材料工艺,2010(2):33-35.
Huang Shen, Zhou Yan, Huang Farong. Preparation of new silicon-containing arylacetylene resin composites[J]. Aerospace Materials & Technology, 2010(2):33-35.
- [4] 严浩,齐会民,黄发荣. 新颖含硅芳基多炔树脂的合成与性能[J]. 石油化工,2004,33(9):880-883.
Yan Hao, Qi Huimin, Huang Farong. Synthesis and characterization of poly(arylene acetylene)containing dimethylsilylene[J]. Petrochemical Technology, 2004, 33(9):880-883.
- [5] Huang Jianxiang, Wang Fan, Qi Huimin, et al. Synthesis and characterization of poly(dimethylsilylene-ethynylene-phenyleneethynylene)terminated with phenylacetylene[J]. Polymer Bulletin, 2006, 56:19-26.
- [6] 丁学文,齐会民,庄元其. 芳基乙炔聚合物固化反应动力学和结构表征[J]. 华东理工大学学报,2001,27:161.
Din Xuewen, Qi Huimin, Zhuang Yuanqi. Curing kinetics and structure characterization of arylacetylene polymer[J]. Journal of East China University of Science And Technology, 2001, 27:161.
- [7] 刘志华,袁养龙,黄发荣. 苯并恶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 Zhihua, Yuan Qiaolong, Huang Farong. Preparation and properties of polybenzoxazine blends and their glass fabric-reinforced composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(4):13-21.
- [8] 徐美玲,石松,黄发荣. 含硅芳炔树脂热裂解行为及动力学[J]. 玻璃钢/复合材料,2010(6):35-39.
Xu Meiling, Shi Song, Huang Farong. Thermal pyrolytic behaviors and kinetics of silicon-containing arylacetylene resin[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2010, (6):35-39.
- [9] 汤乐旻,周燕,田鑫. 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 Lemin, Zhou Yan, Tian Xin. Investigation on properties of a modified silicon-containing arylacetylene resin and its composites[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2012(6):41-46.
- [10] 童畅,杜峰可,袁养龙. 含硅芳炔树脂/含官能团苯并恶嗪共混树脂的性能与应用[J]. 绝缘材料,2016,49(10):24-28.
Tong Yang, Du Fengke, Yuan Qiaolong. Application and properties of silicon-containing arylacetylene resin and benzoxazine with functional groups blend[J]. Insulating Materials, 2016, 49(10):24-28.
- [11] Torre L, Kenny J M, Maffezzoli A M. Degradation behavior of a composite material for thermal protection systems[J]. Part I-Experimental characterization, Journal of Materials Science, 1998(33):3 137.
- [12] Higari M A, Birkner E, Heise B, et al. J Polym Sci: Part A: Polym Chem, 1999, 37, 4 442.

上海石化聚酯产品出口创历史纪录

2018年,中国石化上海石化股份公司聚酯切片出口总量破历史纪录,超过6.3万t,同比增28.5%,其中工业丝专用聚酯切片同比增加大于1.4万t,增幅达30%。

高档工业丝专用聚酯切片,可广泛应用于汽车轮胎、内饰件和机械橡胶制品等,具有性能好、耐冲击、轻量化等优势,国际市场上需求旺盛,但工业化连续大生产难度很高。

该公司聚酯装置克服了生产线设备老化等难题,不断突破产品性能及稳定性难关,持续推进产品结构调整,并采取灵活的市场销售策略,以质量过硬的产品、称心的技术服务撬开国际市场大门,实现了高档工业丝专用聚酯产品出口从无到有、从少到多、从弱到强的突破。

现在,该公司工业丝专用、阻燃、阳离子、复合纺、高收缩、低熔点等系列化高档聚酯产品已成功登陆欧美、东南亚、中东、远东等地区,获得了良好的国际市场口碑,与多家国外客户建立了长期稳定的合作关系。

该公司还将不断开发生产聚酯新材料,提升绿色生产水

平,化单线产能低、生产线多的劣势为优势,为海内外客户提供小批量、个性化、定制化产品,不断提升市场竞争力和产品结构调整能力。(中塑在线)

巴斯夫全新抗氧化剂装置一期在上海漕泾落成投产

2019年1月23日,巴斯夫在上海漕泾基地的全新世界级抗氧化剂装置正式投产。该装置年产能42 000 t,主要为塑料添加剂市场生产抗氧化剂及相应颗粒形态产品和混合物。该装置的一期工程包括粉末混合装置、液体抗氧化剂生产装置和颗粒形态生产装置,现已投入生产运营。

巴斯夫欧洲公司执行董事会成员凯礼博士表示:“通过这项投资,巴斯夫将巩固其作为全球领先的抗氧化剂供应商的地位。目前亚洲是世界上最大的抗氧化剂市场,而中国几乎占亚洲市场的65%。我们认为中国市场将呈现出极具吸引力的中长期增长态势。”

新装置位于上海化学工业区内的巴斯夫漕泾基地,毗邻巴斯夫位于上海的地区研发中心,能为该地区的聚合物生产商提供技术支持。(中塑在线)