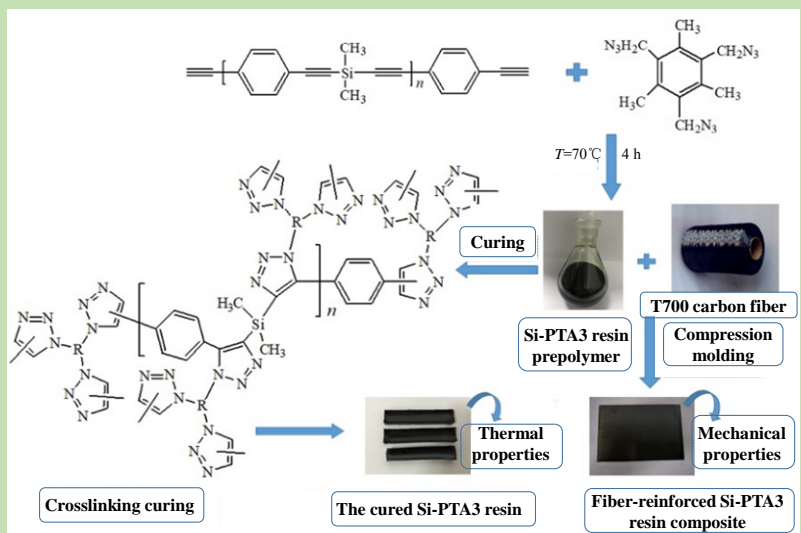


Preparation of a novel polytriazole resin based on silicon-containing multi-aromatic acetylene compounds

Wenmei LUO, Liqiang WAN*, Shuaishuai ZHU, Chao FU, Xinyue HAN, Farong HUANG

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

Abstract: In recent years, the rapid development of aerospace vehicles urgently needs materials with high temperature resistance, light weight and high strength, which provides a good opportunity for the development of high temperature resistant polymer matrix resins. The polytriazole resin prepared by the 1,3-dipolar cycloaddition of an azide group and an alkynyl group has excellent heat resistance due to a rigid triazole ring in the main chain. The thermal properties of the polytriazole resin can be further improved by increasing



the functionality of the polytriazole resin and the crosslinking density of the cured resin. In this work, a novel polytriazole resins Si-PTA3 were synthesized from silicon-containing multi-aromatic acetylene compounds (PSA) and 1,3,5-triazidomethyl-2,4,6-trimethylbenzene (TAMTMB) via 1,3-dipolar cycloaddition. The rheological properties of the Si-PTA3 resins were studied by rotating rheometer, the curing behaviors of the resins were traced by infrared spectra analysis and differential scanning calorimetry, the thermal properties and the effect of mole ratio of monomer on thermal properties were studied by dynamic mechanical analysis and thermogravimetric analysis. T700 carbon fiber-reinforced Si-PTA3 composites T700/Si-PTA3 were prepared by compression molding, and the mechanical properties of the composites were characterized by a tensile machine. The results showed that Si-PTA3 resins had good processing properties and can be cured at 80°C . The cured resin had excellent thermal properties, the best molar ratio of alkynyl group to azide group was 1.1:1.0, the glass transition temperature (T_g) and 5% weight loss temperature (T_{d5}) reached 334 and 351°C , respectively. With the increase of the alkyne ratio, T_g decreased gradually, and T_{d5} reached more than 341°C . Composites T700/Si-PTA3 had good mechanical and thermal properties, the flexural strength at ambient temperature was higher than 1670 MPa and their retention rate at 250°C was more than 67%. The Si-PTA3 resins can be used as a matrix of high temperature resistant resin composites.

Key words: 1,3-dipolar cycloaddition; polytriazole resin; thermal property; composite; mechanical property

收稿: 2019-01-28, 修回: 2019-03-18, 网络发表: 2019-03-28, Received: 2019-01-28, Revised: 2019-03-18, Published online: 2019-03-28

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(编号: 222201817001)

作者简介: 罗文梅(1993-), 女, 山东省临沂市人, 硕士研究生, 研究方向: 耐高温树脂及其复合材料, Tel: 18221993752, E-mail: luowenmei1220@163.com; 万里强, 通讯联系人, Tel: 13816934673, E-mail: wanliqiang@163.com.

引用格式: 罗文梅, 万里强, 朱帅帅, 等. 基于含硅多芳炔化合物制备新型聚三唑树脂. 过程工程学报, 2019, 19(5): 1022-1029.

Luo W M, Wan L Q, Zhu S S, et al. Preparation of a novel polytriazole resin based on silicon-containing multi-aromatic acetylene compounds (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2019, 19(5): 1022-1029, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.219119.

基于含硅多芳炔化合物制备新型聚三唑树脂

罗文梅, 万里强*, 朱帅帅, 付超, 韩心悦, 黄发荣

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

摘要: 以含硅多芳炔化合物(PSA)与 1,3,5-三叠氮甲基-2,4,6-三甲基苯(TAMTMB)为原料, 通过 1,3-偶极环加成反应制备了新型含硅聚三唑树脂 Si-PTA3, 考察了树脂的流变性能、固化行为、热性能及单体配比对其热性能的影响。采用模压法制备了单向 T700 碳纤维增强的 Si-PTA3 树脂复合材料 T700/Si-PTA3, 测定了其力学性能。结果表明, Si-PTA3 树脂具有良好的加工性能, 可在 80 °C 下固化, 耐热性较好; 炔基与叠氮基摩尔比为 1.1:1.0 时树脂固化物的热性能最好, 玻璃化转变温度达 334 °C, 在氮气中热失重 5% 时的温度达 351 °C; 复合材料 T700/Si-PTA3 常温下的弯曲强度高于 1670 MPa, 250 °C 时弯曲强度保留率超过 67%。

关键词: 1,3-偶极环加成; 聚三唑树脂; 热性能; 复合材料; 力学性能

中图分类号: TQ322.4+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2019)05-1022-08

1 前言

1893 年 Michael 首次发现叠氮-炔的 1,3-偶极环加成反应^[1]。20 世纪 60 年代末, Huisgen 等^[2-4]系统研究了该反应, 最终产物中含两种取代的三唑环异构体。三唑环为刚性五元芳香杂环, 其聚合物耐热性较好^[5-9]。利用该反应已合成了一系列高性能材料并应用于多个领域^[10-13]。自 2002 年起, 本课题组^[14-21]设计开发了多种结构的炔单体, 同时利用叠氮-炔的 1,3-偶极环加成反应获得一系列具有良好耐热性的聚三唑树脂。其中黎迎春等^[19]开发了一种含 Si 原子的三官能度的内炔基化合物甲基三苯乙炔基硅烷(MTPES), 将其与二元叠氮反应制备了热性能优异的含硅聚三唑树脂, 固化后玻璃化转变温度(T_g)为 293 °C, 在 N₂ 氛围中热失重 5% 的温度(T_{d5})约为 340 °C, 其耐热性优于常用的环氧树脂。郭冰等^[20]通过小分子含硅多芳炔化合物(LPSA)与二元叠氮反应制备了含硅聚三唑树脂, 固化后树脂的 T_g 为 310 °C, 氮气气氛中 T_{d5} 约为 340 °C。杜磊等^[21]设计合成了全内炔化合物苯乙炔封端含硅芳炔(DMSPA), 将其与二元叠氮反应制备了封端型含硅聚三唑树脂, 固化后 T_g 为 289 °C, 氮气中 T_{d5} 为 341 °C, 具有良好的耐热性。

聚三唑树脂作为一种高性能树脂基体已在航空航天领域广泛应用, 但随着航空航天事业的迅猛发展, 对树脂基体耐热性的要求也越来越高, 提高树脂的耐热性成为高性能复合材料树脂基体的研究热点。含硅多芳炔化合物(PSA)是指含-Si-C≡C-Ar-结构的一类有机-无机杂化树脂, 无机元素 Si 具有优异的热稳定性。本研究通过 PSA 与三官能团叠氮化合物的 1,3 偶极环加成聚合反应, 将 Si 引入聚三唑树脂中, 开发了耐热性能优异的含硅聚三唑树脂 Si-PTA3, 通过提高官能度来提高树脂的交联密度, 从而进一步提高聚三唑树脂的耐热性; 采

用模压法制备了单向 T700 碳纤维增强的 Si-PTA3 树脂复合材料 T700/Si-PTA3, 考察了炔基与叠氮基配比对树脂耐热性及复合材料性能的影响。

2 实验

2.1 原料与试剂

四氢呋喃(Tetrahydrofuran, THF, AR, 上海泰坦科技有限公司), 含硅多芳炔化合物(PSA)自制, 1,3,5-三叠氮甲基-2,4,6-三甲基苯(TAMTMB)自制, 碳纤维 T700SC-12K(日本东丽公司)。

2.2 实验设备与分析仪器

Waters 1515 型凝胶色谱分析仪(GPC, 美国 Waters 公司), MARS III 型旋转流变仪(美国 Thermo Hakke 公司), Q2000 型差示扫描量热分析仪(DSC, 美国 TA 公司), 5700 型红外光谱仪(FT-IR, 美国 NICOLET 公司), DMA 1 型动态力学热分析仪(DMA, 瑞士 METTLER TOLEDO 公司), TGA/DSC 1 型热失重分析仪(TGA, 瑞士 METTLER TOLEDO 公司), DDL100 型拉力机(长春机械科学研究院有限公司), SU8020 型扫描电镜(SEM, 日本日立公司)。

2.3 实验过程

2.3.1 Si-PTA3 树脂的制备及固化

按表 1 所示官能团摩尔比称取 PSA 与 TAMTMB,

表 1 Si-PTA3 树脂中炔基与叠氮基的摩尔比
Table 1 Molar ratios of alkynyl groups to azide groups in Si-PTA3 resins

Sample	Molar number of alkynyl group, -C≡C-	Molar number of azide group, -N ₃
Si-PTA3-1	1.1	1.0
Si-PTA3-2	1.2	1.0
Si-PTA3-3	1.3	1.0
Si-PTA3-4	1.4	1.0
Si-PTA3-5	1.5	1.0

置于 100 mL 三口烧瓶内, 加入一定量 THF 配成 70wt% 的溶液, 70℃下搅拌反应 4 h, 得到棕黄色均匀透明树脂预聚液。旋蒸除去溶剂, 得 Si-PTA3 树脂。将其浇注至 70℃下预热 2 h 的模具中, 在 70℃下真空脱泡约 40 min。TAMTMB 单体在 70℃下真空脱泡 40 min 前后基

本无质量变化, 表明其在该过程中不会挥发, 影响官能团配比。待树脂中不再有气泡时, 升温至 80℃固化 12 h, 按 120, 150, 180, 210 和 250℃下各固化 2 h 的工艺对 Si-PTA3 树脂进行后处理, 反应过程如图 1 所示。

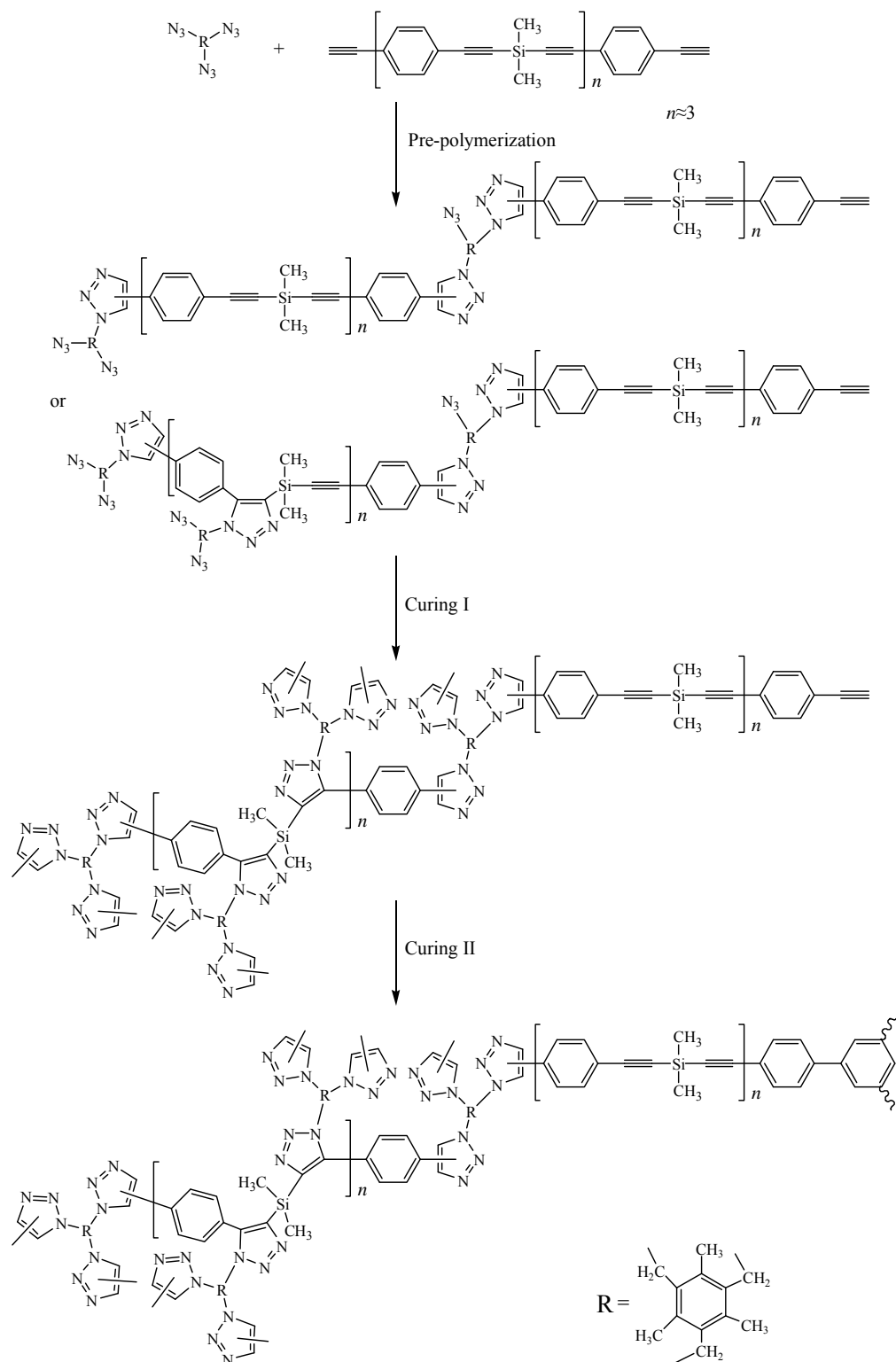


图 1 Si-PTA3 树脂交联固化反应

Fig.1 The crosslinking reaction of Si-PTA3 resin

2.3.2 单向 T700 碳纤维增强 Si-PTA3 复合材料制备

通过模压法制备单向 T700 碳纤维增强 Si-PTA3 复合材料。将 Si-PTA3 树脂预聚液配成 35wt% 的 THF 溶液, 设置排布机张力为 3 N, 排布线宽度为 4 mm, 使单向 T700 碳纤维表面均匀涂覆预聚液并缠绕至排布机辊筒上, 制备 T700/Si-PTA3 预浸料。室温下放置 3~4 h, 待溶剂挥发后将其剪裁成 12 块 150 mm×100 mm 的片层预浸料, 单向对齐叠放, 置于真空烘箱中于 55℃抽真空 1 h, 脱除溶剂后放入 80℃预热 2 h 的模具中, 在平板硫化机中 80℃下将压力逐渐升至 1 MPa 固化 12 h, 成型压力保持在 1 MPa, 在 120, 150, 180, 210 和 250℃下各固化 2 h, 得到树脂含量 30wt%~33wt%、尺寸为 150 mm×100 mm×2 mm 的复合材料 T700/Si-PTA3。

2.4 分析测试方法

用 GPC 分析 Si-PTA3 树脂溶液的反应程度, 以聚苯乙烯为标样, THF 为流动相, 淋洗速度 1 mL/min; 用流变仪分析 Si-PTA3 树脂的加工性能, 测试温度 25~150℃, 升温速率 3℃/min, 剪切速率 0.1 s⁻¹; 用 DSC 分析 Si-PTA3 树脂的固化行为, 测试温度 50~350℃, 升温速率 10℃/min; 用 FT-IR 分析 Si-PTA3 树脂在固化过程中的基团变化, 扫描范围 400~4000 cm⁻¹, 分辨率 0.09

cm⁻¹, 扫描次数 32, 固体样品用 KBr 压片法, 液体样品用涂膜法; 用 DMA 分析 Si-PTA3 树脂的热性能, 采用双悬臂梁模式, 升温速率 5℃/min, 振动频率 11 Hz, 测试温度 50~350℃; 用 TGA 分析 Si-PTA3 树脂的热稳定性, N₂ 气氛, 气体流量 60 mL/min, 升温速率 10℃/min, 测试温度 40~800℃; 用拉力机分析复合材料的力学性能, 弯曲性能按国家标准 GB/T3356-1999 测定, 层间剪切性能按建材行业标准 JC/T773-1996 测定, 用 SEM 分析复合材料的微观形貌。

3 结果与讨论

3.1 PSA 与 TAMTMB 溶液的聚合反应

为研究 PSA 与 TAMTMB 溶液聚合制备 Si-PTA3 树脂的反应程度, 对 PSA 和 Si-PTA3 树脂进行了 GPC 测试, 表 2 为 PSA 和各官能团配比下 Si-PTA3 树脂预聚液的分子量及其分布。从表可见, 炔基比例增加时, Si-PTA3 树脂预聚液的数均分子量和重均分子量增大, 分子量分布逐渐变宽。表明炔基比例越大, 外炔基与叠氮基的摩尔比越高, 树脂的反应活性越大, 导致体系反应程度越高。

表 2 PSA 与不同配比的 Si-PTA3 树脂预聚液的分子量
Table 2 Molecular weights of PSA and Si-PTA3 resins prepolymer with different ratios

Sample	Number-average molecular weight, M_n	Weight-average molecular weight, M_w	Polydispersity
PSA	1808	3484	1.93
Si-PTA3-1	2046	4329	2.12
Si-PTA3-2	2080	4464	2.15
Si-PTA3-3	2125	4612	2.17
Si-PTA3-4	2174	4805	2.21
Si-PTA3-5	2213	5007	2.26

3.2 Si-PTA3 树脂的溶解性

在室温下对 Si-PTA3 树脂的溶解性进行了测试。从表 3 可见, Si-PTA3 树脂溶解性良好, 可溶于甲苯、THF 和 N,N-二甲基甲酰胺(N,N-dimethylformamide, DMF)等一些常用有机溶剂中, 有利于后期加工成型。

表 3 Si-PTA3 树脂的溶解性
Table 3 Solubility of Si-PTA3 resin

Solvent	Solubility	Solvent	Solubility
Tetrahydrofuran	Soluble	Cyclohexane	Insoluble
Toluene	Soluble	Dimethyl sulfoxide	Soluble
Acetone	Soluble	Dichloromethane	Soluble
Chloroform	Soluble	Methanol	Insoluble
N,N-dimethylformamide	Soluble	Isopropanol	Insoluble

3.3 Si-PTA3 树脂的流变行为

用旋转流变仪测试了不同官能团配比下 Si-PTA3 树脂的流变性能, 结果如图 2 所示。从图可见, 40~92℃

下 5 种不同官能团配比的树脂均具有较低的粘度, 使树脂易浸渍纤维及成型加工, 表明树脂的工艺性能良好。继续升温, 聚合速率加快, 树脂粘度急剧升高。炔基比

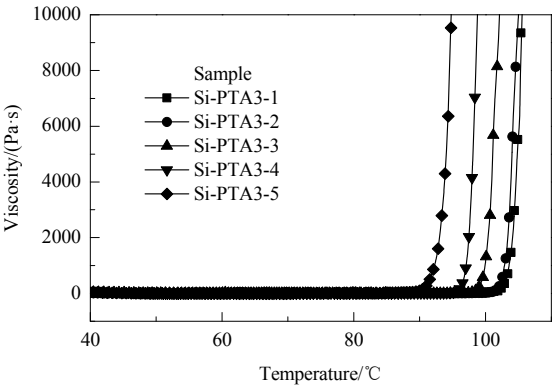


图 2 Si-PTA3 树脂的粘度
Fig.2 Viscosity of Si-PTA3 resins

例越大,外炔基与叠氮基的摩尔比越高,树脂开始反应时的活性越大,越易产生交联凝胶,粘度开始急剧增大的温度越低。炔基与叠氮基的摩尔比为 1.1:1.0 时,40~102℃下 Si-PTA3-1 树脂呈流动状液体且粘度仍然较小,此时加工窗口较宽;温度升至 102℃时,树脂粘度急剧上升,表明在该温度下树脂开始发生快速 1,3-偶极环加成反应生成交联网络结构。流变特性表明 5 种不同官能团配比的 Si-PTA3 树脂均具有较好的加工性能。

3.4 Si-PTA3 树脂的固化行为

用 DSC 对 Si-PTA3 树脂的固化行为进行测试,结果见表 4。由表可知,3 种 Si-PTA3 树脂均存在 2 个放热峰,随炔基比例增加,树脂的反应活性增大,放热峰

略向低温方向移动。Si-PTA3-1、Si-PTA3-3 和 Si-PTA3-5 的放热峰 I 均在 80~190℃区间,放热量分别为 968.7、982.2 和 1038.7 J/g,为炔基与叠氮基发生 1,3-偶极环加成反应放热;放热峰 II 均在 200~280℃之间,放热量分别为 67.5、103.2 和 151.3 J/g,是过量端炔基的自聚反应放热。而内炔的自聚反应放热峰在 300℃以上,过量的内炔基在固化条件下难以进行自聚反应。由于 Si-PTA3 树脂在固化第一阶段的反应放热量较大,为避免局部反应放热量过大引起爆聚,因此选择在 80℃下固化 12 h,再逐步升温,分别于 120、150、180、210 和 250℃下固化 2 h。

表 4 Si-PTA3 树脂的固化性能
Table 4 Curing properties of Si-PTA3 resins

Resin	Stage	Temperature of peak I/℃		Temperature of peak II/℃		Heat enthalpy/(J/g)		Reaction degree/%	
		Initial curing	Maximum	Initial curing	Maximum	Peak I	Peak II	1,3-Dipolar cycloaddition	Terminal alkynyl self-polymerization
Si-PTA3-1	A	93.5	151.7	220.7	241.2	968.7	67.5	—	—
	B	—	—	—	—	171.5	65.9	82.3	2.4
	C	—	—	—	—	0	59.2	100.0	12.3
	D	—	—	—	—	0	46.2	100.0	31.6
	E	—	—	—	—	0	30.8	100.0	54.4
	F	—	—	—	—	0	6.7	100.0	90.1
	G	—	—	—	—	0	0	100.0	100.0
Si-PTA3-3	A	88.7	150.1	217.6	238.1	982.2	103.2	—	—
	B	—	—	—	—	106.1	100.5	89.2	2.6
	C	—	—	—	—	0	90.1	100.0	12.7
	D	—	—	—	—	0	71.3	100.0	30.9
	E	—	—	—	—	0	42.6	100.0	58.7
	F	—	—	—	—	0	8.5	100.0	91.8
	G	—	—	—	—	0	0	100.0	100.0
Si-PTA3-5	A	85.3	148.6	213.4	236.7	1038.7	151.3	—	—
	B	—	—	—	—	74.8	146.9	92.8	2.9
	C	—	—	—	—	0	128.1	100.0	15.3
	D	—	—	—	—	0	103.8	100.0	31.4
	E	—	—	—	—	0	59.2	100.0	60.9
	F	—	—	—	—	0	8.7	100.0	94.2
	G	—	—	—	—	0	0	100.0	100.0

Note: Stage A. Before curing; B. Curing at 80℃ for 12 h; C. Curing at 80℃ 2 h+120℃ 2 h; D. Curing at 80℃ 12 h+120℃ 2 h+150℃ 2 h; E. Curing at 80℃ 12 h+120℃ 2 h+150℃ 2 h+180℃ 2 h; F. Curing at 80℃ 12 h+120℃ 2 h+150℃ 2 h+180℃ 2 h+210℃ 2 h; G. Curing at 80℃ 12 h+120℃ 2 h+150℃ 2 h+180℃ 2 h+210℃ 2 h+250℃ 2 h.

图 3 为 TAMTMB 的 DSC 曲线。从图可以看出,TAMTMB 分解温度在 180℃以上,而叠氮与炔的 1,3-偶极环加成反应在 120℃已基本反应完全,表明固化过程中叠氮官能团不会分解,故不会对固化动力学产生影响。继续升温,端炔自聚反应的放热峰 II 不断减小,到 250℃基本消失(表 4),此时端炔自聚反应程度接近 100%。

图 4 为 Si-PTA3 树脂的红外光谱。从图可以看出,虽然炔基比例改变,但特征峰的变化规律相似。端炔氢(≡C-H)的特征峰位于 3296 cm⁻¹附近,2159 cm⁻¹处为参与固化反应的内炔基(-C≡C-)的伸缩振动峰,2087 cm⁻¹附近为叠氮基(-N₃)的伸缩振动与端炔基(-C≡C-H)的碳

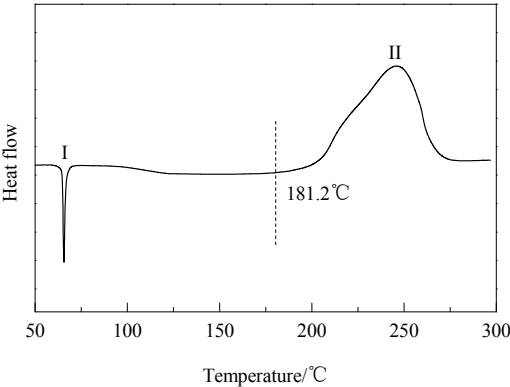


图 3 TAMTMB 的 DSC 曲线
Fig.3 DSC curve of TAMTMB

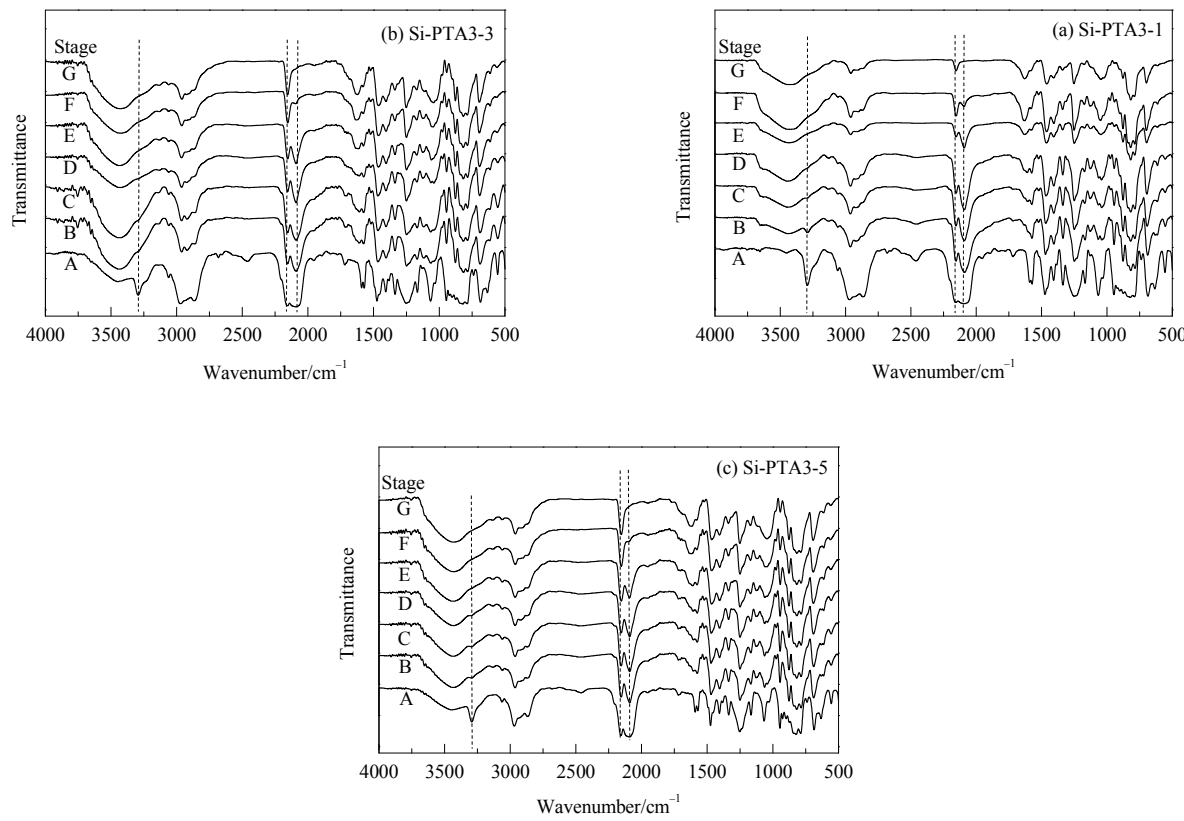


图 4 不同处理阶段 Si-PTA3 树脂的红外光谱
Fig.4 FT-IR spectra of Si-PTA3 resins at different curing stages

碳三键伸缩振动重叠峰。随固化温度升高, 3296 cm^{-1} 处的峰消失, 2087 和 2159 cm^{-1} 处的峰逐渐减弱, $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 2087 cm^{-1} 处的峰已不存在。结合 DSC 分析可以看出, 在 $80\sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 发生 1,3-偶极环加成反应, $150\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为过量端炔基发生自聚反应, 固化至 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 端炔自聚反应接近完全, 但未达到内炔基自聚合温度, 因此, 2159 cm^{-1} 处的内炔基伸缩振动峰仍存在, 且炔基过量越多, 未反应的内炔量越高, 此峰越明显。

3.5 Si-PTA3 树脂的热性能

表征聚合物的耐高温性能主要有两个指标, 一个为聚合物的玻璃化转变温度(T_g), 另一个为聚合物的热分解温度(热失重 5% 时的温度, T_{d5})。固化后树脂的 T_g 可通过 DMA 测定, T_{d5} 用 TGA 测定。

图 5 为 Si-PTA3 树脂固化后在 N_2 氛围下的热性能 [E' 为弯曲模数(Pa), δ 为损耗角($^{\circ}$)], 结果列于表 5。由图表可知, Si-PTA3-1 树脂 T_g 最高, 为 $334\text{ }^{\circ}\text{C}$, Si-PTA3-5 树脂 T_g 较低, 仅为 $305\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这主要是由于 Si-PTA3 树脂中的炔基与叠氮基的配比不同, 当炔基与叠氮基含量接近时, 树脂的交联密度增大, 不同分子间运动困难, 导致 T_g 上升。相反, 随炔基量提高, 过量内炔基未发生自聚会导致交联密度降低, 结合图 4 可知, 过量的内炔基

在固化条件下难以进行自聚反应, 未反应的内炔含量越高, 所得树脂的 T_g 越低。

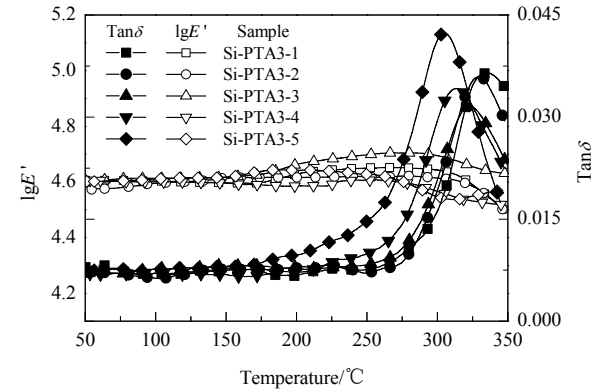


图 5 Si-PTA3 树脂在 N_2 中的 DMA 曲线
Fig.5 DMA curves of Si-PTA3 resins in N_2

表 5 Si-PTA3 树脂的热性能
Table 5 Thermal properties of Si-PTA3 resins

Sample	Glass transition temperature, T_g / $^{\circ}\text{C}$	5% weight loss temperature, T_{d5} / $^{\circ}\text{C}$
Si-PTA3-1	334	351
Si-PTA3-2	330	349
Si-PTA3-3	318	345
Si-PTA3-4	313	357
Si-PTA3-5	305	358

图 6 为 Si-PTA3 树脂固化后在 N_2 氛围下的 TGA 曲线。从图可知, 热分解主要分为两个阶段, 第一阶段为 $300\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 在约 $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时热分解速率迅速增大, 亚甲基与三唑环相连的 $\text{CH}_2\text{-N}$ 键受热发生断裂, 导致聚合

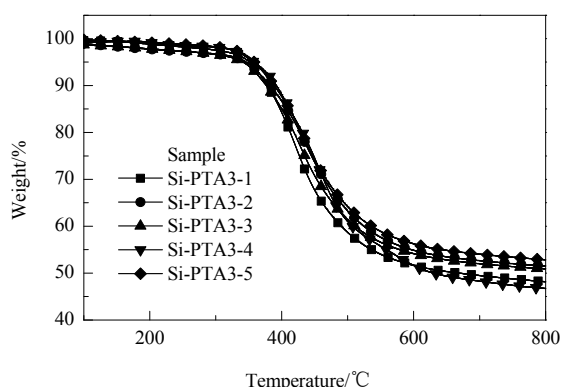


图 6 Si-PTA3 树脂在 N_2 中的热重曲线

Fig.6 TGA curves of Si-PTA3 resins in N_2

表 6 T700/Si-PTA3 复合材料的力学性能

Table 6 Mechanical properties of T700/Si-PTA3 composites

Composite	Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Flexural strength/MPa	Retention rate/%	Flexural modulus, E'/GPa	Interlaminar shear strength/MPa
T700/PTA3-1	Ambient	1760 ± 24	—	147 ± 3	73 ± 2
	250	1275 ± 22	72	129 ± 4	52 ± 3
T700/PTA3-3	Ambient	1715 ± 18	—	139 ± 5	68 ± 3
	250	1201 ± 25	70	118 ± 4	47 ± 5
T700/PTA3-5	Ambient	1670 ± 22	—	129 ± 6	65 ± 4
	250	1119 ± 20	67	105 ± 5	45 ± 7

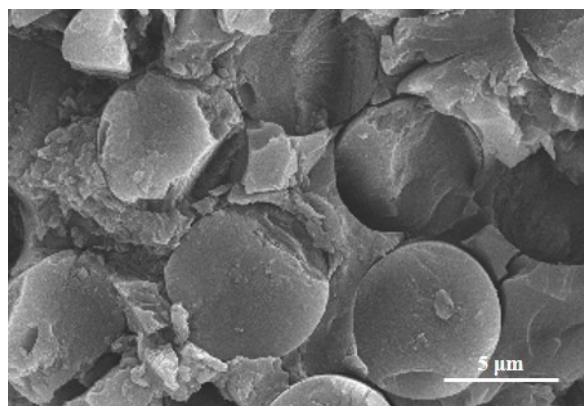


图 7 T700/Si-PTA3-1 复合材料的扫描电镜图

Fig.7 SEM image of T700/Si-PTA3-1 composite

4 结 论

利用含硅多芳炔化合物(PSA)与 1,3,5-三叠氮甲基-2,4,6-三甲基苯(TAMTMB)之间的 1,3-偶极环加成反应, 采用溶液热聚合法制备了新型聚三唑树脂 Si-PTA3, 研究了其性能, 制备了单向 T700 碳纤维增强 Si-PTA3 复合材料 T700/Si-PTA3, 对其进行了表征, 得到如下结论:

(1) Si-PTA3 树脂可溶解在一些常见有机溶剂中, 工艺窗口较宽。

物质质量损失; 第二阶段(大于 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$)是分子链在高温下无规裂解, 随温度不断升高, 分子链的断裂程度提高, 质量进一步损失。在 N_2 氛围下, 固化物的 T_{d5} 均可达到 $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上, 表明 Si-PTA3 树脂具有良好的热稳性。

3.6 T700/Si-PTA3 复合材料的性能

表 6 为单向 T700 碳纤维增强 Si-PTA3 树脂复合材料的力学性能。从表可以看出, 不同官能团配比的复合材料力学性能变化不大, 常温弯曲强度均超过 1670 MPa 。同时, 复合材料具有较好的高温力学性能, $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的弯曲强度保留率均超过 67%, 最高可达 72%。

为了解纤维与树脂之间的粘结性, 用 SEM 对 T700/Si-PTA3-1 复合材料的断裂面进行了分析, 结果如图 7 所示。由图可以看出, 复合材料中碳纤维和树脂结合十分紧密, 几乎没有空隙; 从拔出的碳纤维上也能看到其表面附有 Si-PTA3-1 树脂, 表明二者的粘结性良好。

(2) Si-PTA3 的固化工艺为 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下固化 12 h, 再分别于 120, 150, 180, 210 和 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下各固化 2 h。

(3) Si-PTA3 树脂具有较好的热性能, 炔基与叠氮基摩尔比为 1.1:1.0 所制树脂固化物的热性能最好, 玻璃化转变温度(T_g)可达 $334\text{ }^{\circ}\text{C}$, 在 N_2 中热失重 5% 时的温度(T_{d5})为 $351\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。随炔基比例增加, T_g 逐渐减小, T_{d5} 均可达到 $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上。

(4) T700/Si-PTA3 复合材料具有良好的力学和耐热性能, 常温弯曲强度在 1670 MPa 以上, $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的弯曲强度保留率超过 67%。

参考文献

- [1] Michael A. Ueber die einwirkung von diazobenzolimid auf acetylendicarbonsäuremethylester [J]. Journal für Praktische Chemie, 1893, 48(1): 94–95.
- [2] Huisgen R. 1,3-Dipolar cycloadditions: past and future [J]. Angewandte Chemie International Edition, 1963, 2(10): 565–598.
- [3] Huisgen R. Kinetics and mechanism of 1,3-dipolar cycloadditions [J]. Angewandte Chemie International Edition, 1963, 2(11): 633–645.
- [4] Huisgen R, Szeimies G, Möbius L. 1,3-Dipolare cycloadditionen: XXXII. kinetik der additionen organischer azide an CC-mehrfachbindungen [J]. Chemische Berichte, 1967, 100(8): 2494–2507.
- [5] Lee J W, Kim J H, Kim B K, et al. Synthesis of Fréchet type dendritic

- benzyl propargyl ether and Fréchet type triazole dendrimer [J]. *Tetrahedron*, 2006, 62(5): 894–900.
- [6] Horne W S, Yadav M K, Stout C D, et al. Heterocyclic peptide backbone modifications in an α -helical coiled coil [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(47): 15366–15367.
- [7] Baldwin M, Johnson K, Lovinger J, et al. 1,3-Dipolar cycloaddition polymerization of compounds containing both azido and acetylene groups [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 1967, 5(9): 803–806.
- [8] 韩冬菁, 万里强, 汪洋洋, 等. 含联炔多炔丙基化合物的合成及聚三唑树脂的制备 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2017, 33(1): 28–33.
Han D J, Wan L Q, Wang Y Y, et al. Synthesis of N,N,N',N'-tetrapropargyl-1,4-bis(3-aminophenyl)-butadiyne and its polytriazole resin [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2017, 33(1): 28–33.
- [9] 汪洋洋, 万里强, 韩冬菁, 等. 含三苯基吡啶的多炔树脂的合成及固化 [J]. *热固性树脂*, 2017, 32(1): 11–16.
Wang Y Y, Wan L Q, Han D J, et al. Synthesis and curing of polyacetylene resin containing triphenylpyridine [J]. *Thermosetting Resin*, 2017, 32(1): 11–16.
- [10] Xi W, Scott T F, Kloxin C J, et al. Click chemistry in materials science [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(18): 2567–2590.
- [11] Wang Y Y, Wan L Q, Han D J, et al. Investigation of novel polytriazole resins [J]. *Designed Monomers and Polymers*, 2016, 19(7): 688–695.
- [12] Wan L Q, Huang F R, Du L. New heat-resistant polytriazole adhesives: investigation of adhesion of polytriazole resins to metals [J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2013, 27(16): 1767–1777.
- [13] Tasdelen M A, Kiskan B, Yagci Y. Externally stimulated click reactions for macromolecular syntheses [J]. *Progress in Polymer Science*, 2016, 52: 19–78.
- [14] Zhang J, Huang J X, Zhou W, et al. Fiber reinforced silicon-containing arylacetylene resin composites [J]. *Express Polymer Letters*, 2007, 1: 831–836.
- [15] Liu R P, Wan L Q, Huang F R, et al. Kinetic study of the thermal polymerization reactions between diazide and internal diyne [J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2015, 47(2): 124–132.
- [16] Xu Z Y, Du L, Wan L Q, et al. Novel functional polytriazole elastomer with thermal stability and adjustable mechanical properties [J]. *Soft Materials*, 2013, 11(3): 353–362.
- [17] Wan L Q, Luo Y H, Xue L, et al. Preparation and properties of a novel polytriazole resin [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 104(2): 1038–1042.
- [18] Xue L, Wan L Q, Hu Y H, et al. Thermal stability of a novel polytriazole resin [J]. *Thermochimica Acta*, 2006, 448(2): 147–153.
- [19] 黎迎春, 万里强, 张路路, 等. 基于甲基三苯乙炔基硅烷的新型聚三唑树脂的制备与性能 [J]. *功能高分子学报*, 2017, 30(2): 233–239.
Li Y C, Wan L Q, Zhang L L, et al. Preparation and properties of a novel polytriazole resin based on methyl tri(phenylethynyl) silane [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2017, 30(2): 233–239.
- [20] 郭冰, 杜磊, 万里强, 等. 新型含硅聚三唑树脂及其复合材料的制备与性能 [J]. *玻璃钢/复合材料*, 2015, (7): 27–32.
Guo B, Du L, Wan L Q, et al. Preparation and properties of a new silicon-polytriazole resin and its composite [J]. *Fiber Reinforced Plastics/Composites*, 2015, (7): 27–32.
- [21] 杜磊, 黄发荣, 万里强, 等. 一种苯乙炔封端的含硅聚三唑树脂及其制备方法: CN105237772A [P]. 2016–01–13.
Du L, Huang F R, Wan L Q, et al. A silicon-containing triazole resin with benzene acetylene sealing end and its preparation method: CN105237772A [P]. 2016–01–13.