

引用格式: 卢丹, 束长朋, 周权, 等. 聚(间二乙炔基苯-甲基氢硅烷)/含乙炔基苯并噁嗪树脂共混体系固化行为及其耐热性能研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2019, 46(3): 54–60.

LU Dan, SHU ChangPeng, ZHOU Quan, et al. Curing behavior and heat resistance of poly (m-diethynylbenzene-methylsilane)/acetylene-functional benzoxazine blended resins[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2019, 46(3): 54–60.

聚(间二乙炔基苯-甲基氢硅烷)/含乙炔基苯并噁嗪树脂共混体系固化行为及其耐热性能研究

卢丹 束长朋 周权* 宋宁 倪礼忠

(华东理工大学材料科学与工程学院 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: 聚(间二乙炔基苯-甲基氢硅烷)(PSA)和含乙炔基苯并噁嗪树脂(A-PBZ)在热作用下均能够聚合形成交联网状结构。研究了 PSA/A-PBZ 共混树脂(SB)的固化行为。通过红外光谱(FT-IR)、旋转流变仪和差示扫描量热仪(DSC)研究了 PSA/A-PBZ 质量比为 5:2 时共混树脂(SB-2)的固化特性, 利用动态 DSC 分析, 根据 Kissinger 方法和 Ozawa 方法计算得出 SB-2 共混树脂固化反应的表现活化能分别为 108.4 kJ/mol、111.1 kJ/mol, 反应级数分别为 0.93 和 0.95, 固化反应遵循一级反应机理。同时还对 SB 共混树脂体系的耐热性能进行了探究, 热重分析(TGA)结果表明: 在氮气和空气氛围下, SB 共混树脂固化物失重 5% 的温度(T_{d5})和 1 000 °C 时的质量保留率均随着 A-PBZ 树脂加入量的增加而减小, 但 SB 共混树脂仍然表现出优异的耐热性能。

关键词: 聚(间二乙炔基苯-甲基氢硅烷); 含乙炔基苯并噁嗪树脂; 固化行为; 耐高温

中图分类号: O633 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2019.03.008

引言

聚(间二乙炔基苯-甲基氢硅烷)(PSA)是一种主链上含有芳基和碳碳三键的有机硅聚合物, 分子中的碳碳三键和硅氢键在热作用下可发生交联反应, 高度交联形成稳定的三维网状结构^[1-3]。这类聚合物具有比较高的热稳定性, 在航空航天等领域应用前景广阔^[4-5]。但是 PSA 树脂的力学性能较差, 限制了其应用。含乙炔基苯并噁嗪树脂(A-PBZ)分子链中含有六元杂环结构和乙炔基, 由于杂原子 N、O 的影响, 噁嗪环中存在环张力, 在热和活泼氢作用下容易开环形成酚羟基, 酚羟基的存在会进一步自催化噁嗪环开环, 进而交联成三维网状结构, 使该树脂具有良好的力学性能和耐热性能^[6-8]。将 PSA 树脂与 A-PBZ 树脂进

行共混, A-PBZ 分子结构中含有的乙炔基能够与 PSA 分子链中的硅氢键和碳碳三键发生交联反应, 且两种树脂相容性好, 固化时能够形成致密的交联网状结构, 因此选用 A-PBZ 作为改性树脂, 既能够提升 PSA 树脂的力学性能, 又能够保持其优异的耐热性能。

Kuroki 等^[9]研究了 Si(H)—C≡C 基团的交联固化反应, 发现在 150 °C 以上时, 该基团能够发生两种交联反应, 即硅氢键与碳碳三键之间的硅氢加成反应和碳碳三键之间的 Diels-Alder 反应。Jang 等^[10]研究了苯并噁嗪树脂的固化机理, 发现其遵循自催化机理; 对苯并噁嗪固化前后进行红外分析发现, 固化后噁嗪环特征峰消失, 在 3 200 ~ 3 600 cm⁻¹ 处出现酚羟基的特征峰。

本文采用红外光谱(FT-IR)、旋转流变仪和差示扫描量热仪(DSC)等测试方法研究了 PSA/A-PBZ 共混树脂(SB)的固化行为及其固化动力学, 并利用热重分析(TGA)探究了该共混树脂固化物的耐热性能, 为该共混树脂后期的加工成型及应用提供理论数据。

收稿日期: 2019-01-15

基金项目: 国家自然科学基金(51573044)

第一作者: 女, 1993 年生, 硕士生

* 通信联系人

E-mail: qzhou@ecust.edu.cn

1 实验部分

1.1 实验原料

聚(间二乙炔基苯-甲基氢硅烷), 参照文献 [11] 合成; 含乙炔基苯并噁嗪树脂, 参照文献 [12] 合成。PSA 和 A-PBZ 的分子结构如图 1 所示。

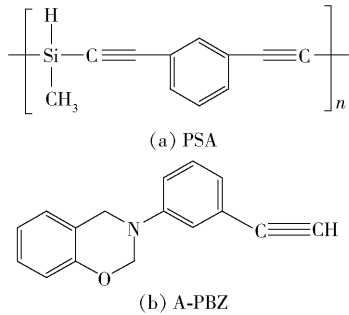


图 1 PSA 和 A-PBZ 的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of PSA and A-PBZ

1.2 SB 共混树脂的制备及固化

取单口烧瓶, 按照表 1 中的配比分别称量 PSA 和 A-PBZ 树脂, 加入适量的丙酮搅拌溶解均匀, 旋蒸后得到均匀的 SB 共混树脂。

表 1 不同比例的 SB 共混树脂体系

Table 1 SB blending resins with different proportions

样品	<i>m</i> (PSA): <i>m</i> (A-PBZ)
SB-1	5:1
SB-2	5:2
SB-3	5:3
SB-4	5:4
SB-5	5:5

取一定质量比的 SB 共混树脂置于坩埚中, 其固化制度为 120 ℃/2 h→150 ℃/2 h→180 ℃/2 h→200 ℃/2 h→230 ℃/2 h→250 ℃/2 h。固化后得到带有少量气孔的黑色固体即为 SB 共混树脂固化物。

1.3 测试与表征

利用美国 ThermoElectron 公司 Nicolet6700 型傅里叶红外转换光谱仪 (FT-IR) 对 SB-2 共混树脂的结构进行原位红外分析, 升温速率 10 ℃/min, 温度范围 20 ~ 350 ℃, 扫描频次 1 min⁻¹, 利用溴化钾涂膜法制备样品; 通过德国 Netzsch 公司的 200F3 型差示扫描量热仪 (DSC) 研究 SB-2 共混树脂的固化行为及固化动力学, 在 N₂ 氛围下, 气体流速 20 mL/min, 升温速率 5、10、15 和 20 ℃/min; 利用美国 Thermo-Hake 公司的 RS 600 型旋转流变仪测定 SB-2 共混

树脂黏度随温度的变化曲线, 升温速率 3 ℃/min, 剪切速率 0.01 s⁻¹, 测试温度范围 60 ~ 200 ℃; 采用德国 Netzsch 公司的 209F1 型热重分析仪 (TGA) 探究 SB 共混树脂的耐热热性能, 吹扫气流速 20 mL/min, 升温速率 10 ℃/min, 气体为氮气和空气。

2 结果与讨论

2.1 SB 共混树脂的固化行为

2.1.1 FT-IR 分析结果

SB-2 共混树脂中含有碳碳三键、硅氢键以及噁嗪环等特征官能团。取一定量的 SB-2 树脂进行原位红外分析, 研究其在固化过程中特征官能团吸收峰的变化。图 2 为 SB-2 共混树脂的原位红外谱图, 其中图 2(a) 为 400 ~ 4 000 cm⁻¹ 下的全部红外谱图, 图 2(b) 为 900 ~ 1 500 cm⁻¹ 下的局部红外谱图。

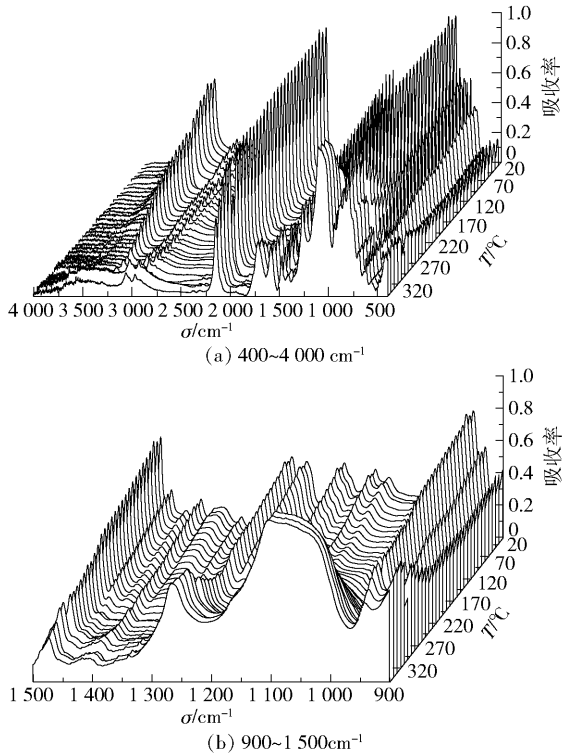


图 2 SB-2 的原位红外谱图
Fig. 2 FT-IR spectra of SB-2

在图 2(a) 中起始温度 20 ℃ 时, 可以明显地观察到 3 292 cm⁻¹ 处 —C≡CH 的吸收峰, 2 156 cm⁻¹ 处 —C≡C— 和 Si—H 的重叠振动吸收峰, 1 594 cm⁻¹ 和 1 488 cm⁻¹ 处苯环的吸收峰; 在 1 228 cm⁻¹ 处是噁嗪环上 C—O—C 的伸缩振动吸收峰, 而与噁嗪环相连的苯环的特征吸收峰在 948 cm⁻¹ 处。可以发现, 当温度逐渐升高时, 以上的特征峰强度均逐渐减小,

同时在 3545 cm^{-1} 处出现酚羟基的吸收振动峰,说明 A-PBZ 中的噁嗪环发生了开环反应,生成了酚羟基。从图 2(b) 可以明显看出,在 $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后, 1100 cm^{-1} 处附近出现了一个新的特征峰,该特征峰为碳碳三键交联时生成的 $-\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}-$ 的吸收峰,证明了 Diels-Alder 加成反应的发生^[13]。当温度升至 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,特征峰数量明显减少,其中 3292 cm^{-1} 处 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 和 948 cm^{-1} 处噁嗪环的特征峰基本消失,说明 SB-2 共混树脂发生固化反应时,碳碳三键、硅氢键以及噁嗪环等活性基团均参与了交联反应;但也可以看到 2156 cm^{-1} 处 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 振动吸收峰并未完全消失,这是因为部分炔基可能会在更高的温度发生进一步反应^[14]。

2.1.2 流变分析结果

PSA 和 A-PBZ 都是热固性树脂,在固化时都会发生交联反应生成网状结构,这个过程会导致树脂黏度发生变化。图 3 为 SB-2 共混树脂黏度随温度的变化曲线。由图可知,在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之前,SB-2 共混树脂的黏度很大,随后急剧下降,在 $70\sim 183\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时树脂黏度大小基本没有波动,保持在 $20\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 左右;当温度大于 $183\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,共混树脂的黏度又开始出现大幅度的上升。这是由于当温度达到 $183\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右时,共混树脂发生热交联反应,生成交联网状结构,使得体系黏度快速上升。SB-2 共混树脂从熔融到开始固化的温度范围较大,说明树脂的加工温度区间较大,固化时间较短,有利于成型加工。

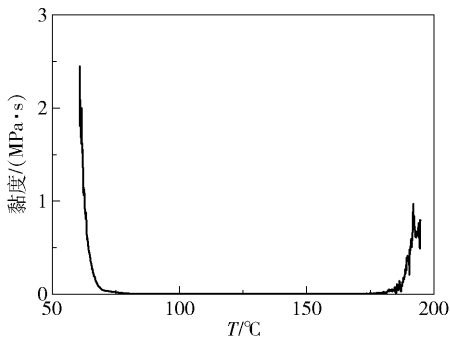


图 3 SB-2 的流变曲线
Fig.3 Rheological curve of SB-2

2.1.3 DSC 分析结果

PSA、A-PBZ 和 SB-2 树脂的 DSC 曲线如图 4 所示,图 5 为 SB-2 共混树脂在升温速率分别为 5、10、15 和 $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时的 DSC 曲线,表 2 为不同升温速率下的 DSC 数据。

由图 4 可知,PSA 的固化峰值为 $216\text{ }^{\circ}\text{C}$,A-PBZ

的固化峰值为 $212\text{ }^{\circ}\text{C}$,两者之间的固化峰值很接近,但 SB-2 只有一个固化放热峰,说明 PSA 与 A-PBZ 之间的固化反应是同步进行的。SB-2 的固化峰值为 $237\text{ }^{\circ}\text{C}$,但若 PSA 与 A-PBZ 之间是单独发生自交联反应,则 SB-2 的固化峰值应在 $210\sim 216\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,因此可以推测 PSA 与 A-PBZ 之间发生了交联反应,导致固化峰向高温方向偏移。由图 5 和表 2 可知,随着升温速率 β 的增大,固化起始温度(T_i)、固化峰值温度(T_p)和固化结束温度(T_f)都随之升高,而固化时间 t 则随之缩短。这是由于升温速率越大, dH/dT 越大,即单位时间内产生的热效应大,热惯性也越大,产生的温度差就越大,固化反应放热峰也相应地向高温方向移动^[15]。从表 2 中也可以发现在不同的升温速率下,固化起始温度均在 $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,这与流变结果较吻合;固化峰值温度在

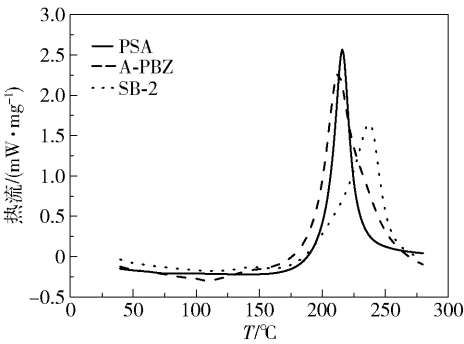


图 4 PSA、A-PBZ 和 SB-2 的 DSC 曲线
Fig.4 DSC curves of PSA, A-PBZ and SB-2

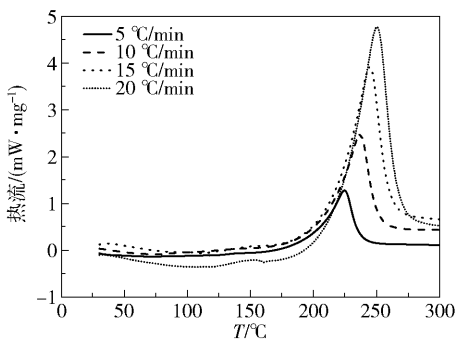


图 5 不同升温速率下 SB-2 的 DSC 曲线
Fig.5 DSC curves of SB-2 at different heating rates

表 2 不同升温速率下 SB-2 的 DSC 数据

Table 2 DSC data for SB-2 at different heating rates

$\beta/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	$T_i/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$T_f/^{\circ}\text{C}$	t/min
5	204	224	235.5	6.3
10	211.8	236.3	249.2	3.7
15	215.5	243.9	258.8	2.9
20	218.2	249.7	265.5	2.4

220 ~ 250 ℃ 之间, 固化结束温度在 235 ~ 265 ℃ 之间。因此, 为确保 SB 共混树脂固化完全, 需固化至 250 ℃ 左右。

为了探究 SB-2 共混树脂的固化反应动力学, 采用 Kissinger 法^[16] 和 Ozawa 法^[17] 计算 SB-2 共混树脂的固化反应动力学参数。

Kissinger 法计算公式为

$$\frac{d\ln(\beta/T_p^2)}{d(1/T_p)} = -\frac{E}{R} \tag{1}$$

Ozawa 法计算公式为

$$\frac{d\ln\beta}{d(1/T_p)} = -\frac{1.052E}{R} \tag{2}$$

式中, E 为活化能, kJ/mol; R 为摩尔气体常数, 8.314 J/(mol·K)。以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 、 $\ln\beta$ 对 $1000/T_p$ 作图, 分别得到图 6 和图 7。表 3 为 SB-2 共混树脂的固化反应 DSC 参数。

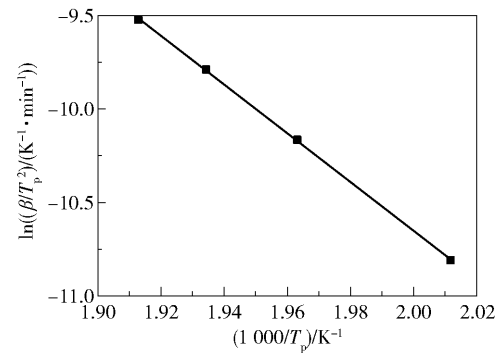


图 6 以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1000/T_p$ 作图

Fig. 6 Plot of $\ln(\beta/T_p^2)$ against $1000/T_p$

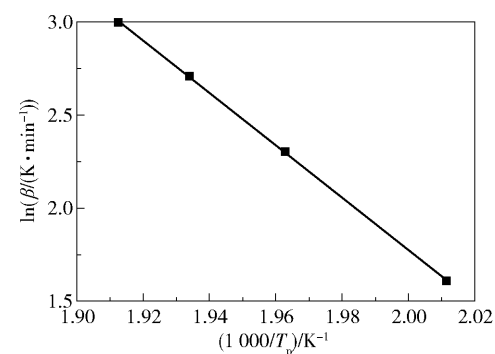


图 7 以 $\ln\beta$ 对 $1000/T_p$ 作图

Fig. 7 Plot of $\ln\beta$ against $1000/T_p$

根据 Crane 经验方程^[18] (式(3)) 可以求出固化反应的反应级数

$$\frac{d\ln\beta}{d(1/T_p)} = -\frac{E}{nR} - 2T_p \tag{3}$$

因为 $2T_p \ll E/nR$, $2T_p$ 可忽略不计, 由式(3)可

分别求得 Kissinger 法和 Ozawa 法的反应级数, 所得的固化动力学参数如表 4 所示。可以看出, 由 Kissinger 法和 Ozawa 法计算得到的活化能 E 分别为 108.4 kJ/mol 和 111.1 kJ/mol, 反应级数 n 分别为 0.93 和 0.95, 均接近一级反应。

表 3 SB-2 固化反应 DSC 参数

Table 3 DSC parameters of SB-2 in curing reactions

$\beta/$ (K·min ⁻¹)	T_p/K	$(1000/T_p)/$ K ⁻¹	$\ln((\beta/T_p^2)/$ (K ⁻¹ ·min ⁻¹))	$\ln(\beta/$ (K·min ⁻¹))
5	497.15	2.011	-10.808	1.609
10	509.45	1.963	-10.164	2.303
15	517.05	1.934	-9.788	2.708
20	522.85	1.913	-9.523	2.996

表 4 SB-2 的固化动力学参数

Table 4 Curing kinetic parameters for SB-2

方法	线性方程	R^2	$E/$ (kJ·mol ⁻¹)	n
Kissinger	$y = -13.036x + 15.418$	0.9998	108.4	0.93
Ozawa	$y = -14.055x + 29.885$	0.9999	111.1	0.95

2.2 SB 共混树脂的固化反应机理

通过原位红外、DSC 和流变分析可知, SB 共混树脂在 180 ℃ 时开始发生固化反应, 固化反应包括 PSA 的自交联、A-PBZ 的自交联以及 PSA 与 A-PBZ 间的交联。其中 PSA 的硅氢键和碳碳三键发生硅氢加成反应, 生成—Si—C≡C—基团, 碳碳三键之间发生 Diels-Alder 反应, 形成芳香环结构; A-PBZ 树脂会发生开环聚合反应和碳碳三键交联反应; PSA 和 A-PBZ 的碳碳三键之间也会发生交联聚合。共混树脂固化机理如图 8 所示。

2.3 SB 共混树脂固化物的耐热性能

对 SB 共混树脂固化物的耐热性能进行探究, 图 9 是各个共混体系在氮气氛围和空气氛围下的热重曲线。从图 9(a) 中可以看到, 随着 A-PBZ 在体系中质量分数的增加, 共混体系质量损失 5% 时的温度 (T_{d5}) 逐渐降低, 1 000 ℃ 时的质量残留率也呈现不断减少的趋势。这是因为 A-PBZ 树脂的耐热性能比 PSA 树脂差, A-PBZ 树脂含量越多, SB 共混树脂的耐热性能越差。A-PBZ 质量分数从 16.7% 增加至 50% 时, 共混树脂的 T_{d5} 从 690 ℃ 降低到 552.7 ℃, 下降了 19.9%, 质量残留率也从 90.88% 降低到 84.98%。从图 9(b) 中同样可以看出, 随着

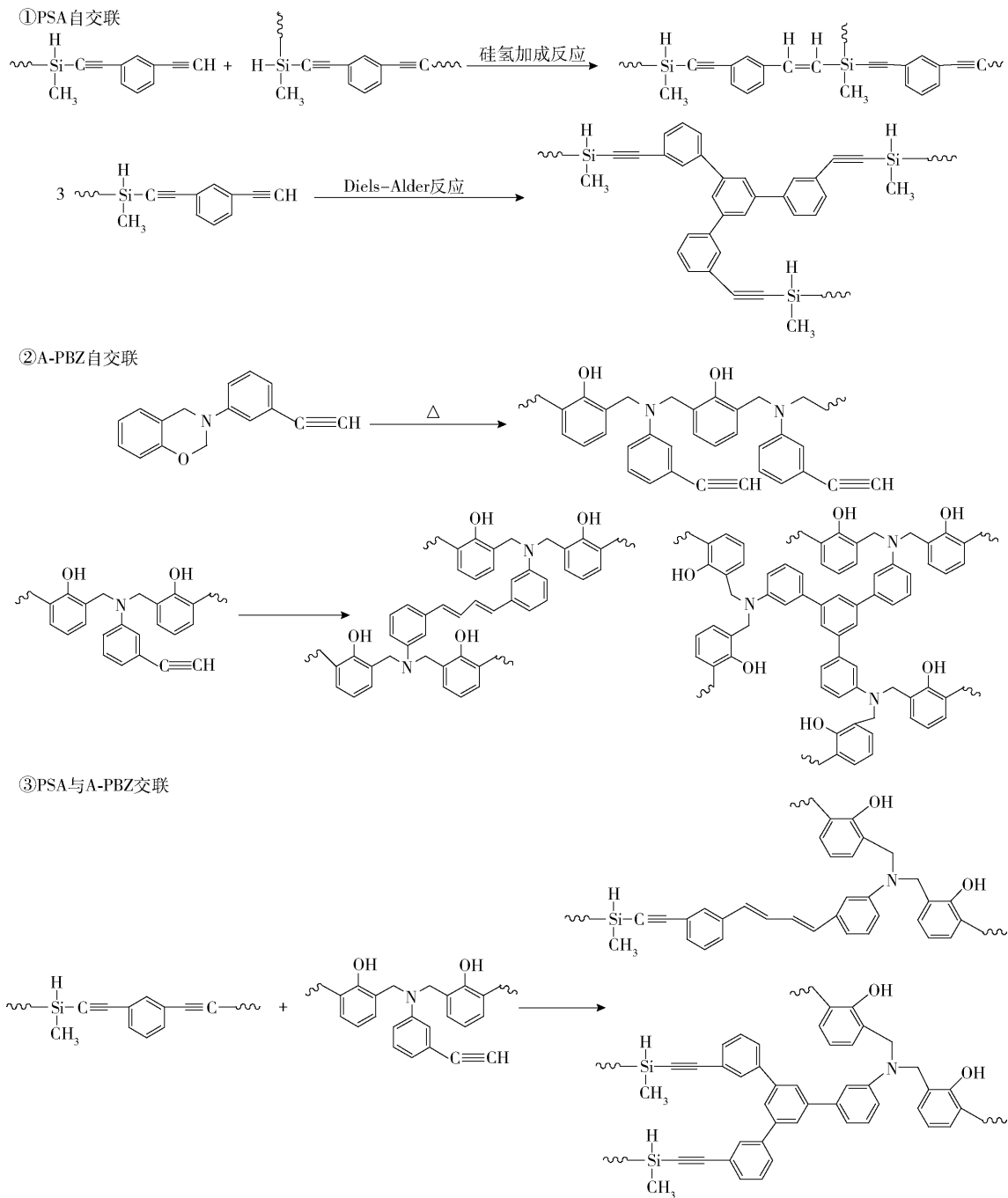


图 8 SB 共混树脂固化反应机理图

Fig. 8 Diagram of the mechanism of curing of SB blending resin

A-PBZ 在共混体系中含量的升高,树脂在 $1\,000\,^{\circ}\text{C}$ 时的 T_{d5} 和质量残留率也呈现不断减少的趋势,且空气氛围下的 T_{d5} 整体较低,质量残留率要远远低于氮气氛围下的相应值。表 5 将不同氛围下 PSA/A-PBZ 共混树脂固化物的 T_{d5} 和 $1000\,^{\circ}\text{C}$ 下的质量残留率进行了比较,可以发现,PSA/A-PBZ 共混树脂的耐热性能较好,即使 A-PBZ 含量较高的 SB-5 在氮气中的 T_{d5} 仍然较高,达到了 $552.7\,^{\circ}\text{C}$ 。

3 结论

(1)SB-2 共混树脂的原位红外分析结果表明,在升温过程中碳碳三键、硅氢键和噁嗪环发生了反应,并生成了 $\text{Si}-\text{CH}=\text{CH}-$ 和酚羟基,证实了固化反应的进行。

(2)SB-2 共混树脂动态 DSC 分析结果表明,SB-2 共混树脂在 $180\,^{\circ}\text{C}$ 左右开始出现固化峰,固化

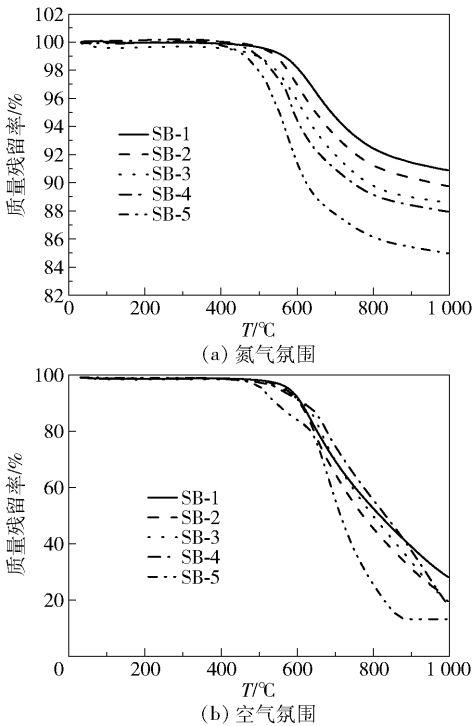


图9 SB共混树脂固化物在氮气和空气氛围下的热重曲线
Fig.9 TGA curves of cured SB blending resin in nitrogen and air

表5 SB共混体系固化物 T_{d5} 及其残留率
Table 5 T_{d5} values and residual mass of cured blends

样品	$T_{d5}^a)/^{\circ}\text{C}$	质量残留率 (1000 $^{\circ}\text{C}$) $^a)/\%$	$T_{d5}^b)/^{\circ}\text{C}$	质量残留率 (1000 $^{\circ}\text{C}$) $^b)/\%$
SB-1	690.0	90.88	586.1	28.18
SB-2	648.3	89.75	577.6	21.56
SB-3	617.8	88.58	571.5	19.45
SB-4	590.3	87.90	563.4	18.01
SB-5	552.7	84.98	513.9	13.29

a—氮气氛围;b—空气氛围。

起始温度在210℃左右,与流变分析结果吻合。采用Kissinger方法计算得到SB-2的表观活化能和反应级数分别为108.4 kJ/mol和0.93,采用Ozawa方法计算得到的对应结果分别为111.1 kJ/mol和0.95,说明该固化反应遵循一级反应机理。

(3)对SB共混树脂进行热重分析的结果表明,随着A-PBZ在体系中含量的增加,不论是在空气还是氮气条件下,树脂的 T_{d5} 和1000℃的质量残留率都呈现不断降低的趋势,但是A-PBZ含量最高的样品SB-5在氮气下的 T_{d5} 和残留率分别为552.7℃和

84.98%,仍然表现出优异的耐热性能。

参考文献:

[1] 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-diethylenebenzene-phenylhydrosilane) resin[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2015, 31(11): 10-14. (in Chinese)

[2] ITOH M, IWATA K, ISHIKAWA J I, et al. Various silicon-containing polymers with Si(H)—C≡C units[J]. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2001, 39(15): 2658-2669.

[3] 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.

[4] 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.

[5] 葛娟,赛力克·达尼拜,周权,等. 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[J]. 材料工程, 2018, 46(10): 149-155.
GE J, SALIKE D, ZHOU Q, et al. Synthesis and properties of high temperature resistant of poly (m-diethylenebenzene-methylsilane-phenylsilane) resin[J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(10): 149-155. (in Chinese)

[6] 冯子健,曾鸣,刘程,等. 苯并噁嗪功能材料的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(1): 184-190.
FENG Z J, ZENG M, LIU C, et al. Preparation and applications of functionalized benzoxazine-based materials[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2018, 34(1): 184-190. (in Chinese)

[7] ISHIDA H, AGAG T. Handbook of benzoxazine resins[M]. Amsterdam: Elsevier, 2011: 3-8.

[8] YAGCI Y, KISKAN B, GHOSH N N. Recent advancement on polybenzoxazine—a newly developed high performance thermoset[J]. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2009, 47(21): 5565-5576.

[9] KUROKI S, OKITA K, KAKIGANO T, et al. Thermosetting mechanism study of poly [(phenylsilylene) ethynylene-1, 3-phenyleneethynylene] by solid-state NMR spectroscopy and computational chemistry[J]. Macromol-

- ecules, 1998, 31(9): 2804–2808.
- [10] JANG J, SHIN S. Cure studies of a benzoxazine-based phenolic resin by isothermal experiment [J]. Polymer Journal, 1995, 27(6): 601–606.
- [11] 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, 1994, 27(26): 7917–7919.
- [12] KIM H J, BRUNOVSKA Z, ISHIDA H. Synthesis and thermal characterization of polybenzoxazines based on acetylene-functional monomers [J]. Polymer, 1999, 40(23): 6565–6573.
- [13] JIANG D Y, ZHOU Q, FAN Q, et al. Curing behavior and thermal performance of cyanate ester resin modified by poly (methyl-benzene diethynylbenzene) silane [J]. Polymer Bulletin, 2015, 72(9): 2201–2214.
- [14] 田巧, 向海, 凌鸿, 等. 含乙炔基苯并噁嗪的固化反应的研究[C]//2005 年全国高分子学术论文报告. 北京, 2005: 147.
- TIAN Q, XIANG H, LING H, et al. Study on cure reaction of acetylene-functional benzoxazine [C]//Report on Polymer Academic Papers of China. Beijing, 2005: 147. (in Chinese)
- [15] 于伯龄, 姜胶东. 实用热分析[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1990: 79–112.
- YU B L, JIANG J D. Application of thermal analysis [M]. Beijing: China Textile & Apparel Press, 1990: 79–112. (in Chinese)
- [16] KISSINGER H E. Reaction kinetic in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(11): 1702–1706.
- [17] FLYNN J H, WALL L A. Initial kinetic parameters from thermogravimetric rate and conversion data[J]. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Letters, 1967, 5(2): 191–196.
- [18] CRANE L W, DYNES P J, KAEUBLE D H. Analysis of curing kinetic in polymer composites[J]. Polymer Science, 1973, 11(8): 533–540.

Curing behavior and heat resistance of poly (m-diethynylbenzene-methylsilane)/acetylene-functional benzoxazine blended resins

LU Dan SHU ChangPeng ZHOU Quan* SONG Ning NI LiZhong

(Key Laboratory for Specially Functional Polymers and Related Technology of Ministry of Education, Department of Material Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Poly (m-diethynylbenzene-methylsilane) (PSA) and acetylene-functionalized benzoxazine resin (A-PBZ) have been thermally co-polymerized to form a cross-linked structure. The curing behavior of the PSA/A-PBZ blended resins (SB) was studied. The curing properties of the SB-2 blending resins were studied by FT-IR, rheological analysis and DSC. Dynamic DSC analysis gave a value of the apparent activation energy for the curing reaction of the SB-2 blending resin of about 108 kJ/mol (using the Kissinger method) and 111 kJ/mol (using the Ozawa method) and the calculated reaction orders were 0.93 and 0.95, respectively. The curing reaction follows first-order kinetics. The heat resistance of the SB blended resin was also studied. TGA in nitrogen and air showed that the temperature for 5% mass loss (T_{d5}) and the residual mass at 1 000 °C decreased with increasing content of A-PBZ resin, but the SB blended resin still exhibited excellent heat resistance.

Key words: poly(m-diethynylbenzene-methylsilane); acetylene-functionalized benzoxazine; curing behavior; high temperature resistance

(责任编辑:吴万玲)