

文章编号: 1008-9357(2025)01-0078-09

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20240624001

聚硅氮烷催化氰酸酯树脂聚合反应

王帆¹, 李洪丽², 郝旭峰², 霍肖蒙¹, 朱亚平¹, 齐会民¹

(1. 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; 2. 上海复合材料科技有限公司, 上海 200120)

摘要: 通过氨解法合成了两种聚硅氮烷聚合物——聚二甲基硅氮烷(PMS)和聚甲基氢硅氮烷(PHS)。采用PMS和PHS催化聚合双酚A型氰酸酯单体(BADCy), 分别得到预聚物PMS-BADCy和PHS-BADCy。采用傅里叶红外光谱(FT-IR)、核磁共振波谱(NMR)等对聚硅氮烷和预聚物的结构进行了表征, 研究了催化聚合反应机理, 确定了预聚物的固化加工工艺, 并验证了树脂固化物的性能。结果表明: 聚硅氮烷可有效催化氰酸酯树脂在80 °C发生聚合反应生成三嗪环结构, 形成具有致密均相结构的固化物, 其热机械性能较好、热稳定性优异、耐湿性能良好, 且聚硅氮烷催化聚合氰酸酯较纯氰酸酯树脂固化后呈现出更加优异的力学性能。预聚反应机理研究表明, 聚硅氮烷催化氰酸酯树脂的聚合反应过程中形成了含有-O-Si-NH-CN结构的高活性中间体, 此活性中间体可继续与-C≡N反应, 生成含有-C=NH结构的二聚体或多聚体, 然后经环三聚反应形成对称或不对称的三嗪环结构。

关键词: 氰酸酯; 聚硅氮烷; 催化聚合; 高性能树脂; 低温成型

中图分类号: TB332

文献标志码: A

Polymerization Reactions of Polysilazane-Catalyzed Cyanate Esters

WANG Fan¹, LI Hongli², HAO Xufeng², HUO Xiaomeng¹, ZHU Yaping¹, QI Huimin¹

(1. Key Laboratory of Specially Functional Polymeric Materials and Related Technology of Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. Shanghai Composite Material & Technology Co. Ltd, Shanghai 200120, China)

Abstract: Two types of polysilazane polymers, polydimethylsilazane (PMS) and polymethylsilazane (PHS), were synthesized through ammonolysis. PMS and PHS were used to catalyze the polymerization of cyanate ester resin (BADCy), resulting in the prepolymers, PMS-BADCy and PHS-BADCy, respectively. The structures of polysilazanes and prepolymers were characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), dynamic mechanical analysis (DMA), thermogravimetric analysis (TGA), and scanning electron microscopy (SEM). Catalytic polymerization mechanism and curing process of prepolymers were examined, and the properties of the resulting cured resin products were also verified. Results indicated that polysilazanes effectively catalyzed the polymerization of cyanate ester resins at 80 °C, and catalyzed the formation of triazine ring structures in BADCy resin. Research into the prepolymerization mechanism showed that during the catalytic polymerization of cyanate ester resins by polysilazanes, highly reactive

收稿日期: 2024-06-24

基金项目: 国家重点研发计划(2019 YFA0708901)

作者简介: 王帆(1977—), 女, 博士, 副研究员, 主要研究方向为高性能热固性树脂及其复合材料。E-mail: wangfan@ecust.edu.cn

引用格式: 王帆, 李洪丽, 郝旭峰, 霍肖蒙, 朱亚平, 齐会民. 聚硅氮烷催化氰酸酯树脂聚合反应[J]. 功能高分子学报, 2025, 38(1): 78-86.

Citation: WANG Fan, LI Hongli, HAO Xufeng, HUO Xiaomeng, ZHU Yaping, QI Huimin. Polymerization Reactions of Polysilazane-Catalyzed Cyanate Esters [J]. Journal of Functional Polymers, 2025, 38(1): 78-86.

intermediates containing $-O-Si-NH-CN$ structures were formed. These intermediates subsequently reacted with $-C\equiv N$ to form dimers or oligomers containing $-C=NH$ structures, followed by cyclotrimerization to form symmetric or asymmetric triazine ring structures. The cured resin exhibited excellent thermal mechanical properties, superior thermal stability, and improved moisture resistance. The cured product exhibited a dense, homogeneous structure. Polysilazane-catalyzed cyanate ester resins showed significantly enhanced mechanical properties compared to pure cyanate ester resins. It is very promising that the reaction between $-OCN$ and polysilazane may be used to reduce the prepolymerization temperature and achieve controllable prepolymerization. The prepolymers have a wide processing window and exhibit a lower curing temperature and curing exothermic enthalpy when compared to BADCy.

Key words: cyanate ester; polysilazane; catalytic polymerization; high performance resin; low temperature molding

氰酸酯树脂是碳纤维增强复合材料的理想基体树脂,主要用于高频、高速通讯电子设备的印刷电路板、航空航天结构部件、飞机隐身结构、高性能先进雷达罩和卫星天线等^[1-3]。氰酸酯树脂中的极性基团 $-OCN$ 固化后形成具有高交联密度和对称性的三嗪环结构,赋予了材料优异的力学性能、耐高温性能、空间低逸气性、高尺寸稳定性和耐高低温交变等性能^[4-8]。由于 $-OCN$ 反应活化能高,需要在高温条件(170 °C 以上)下才能固化,且固化后的高交联密度结构导致材料脆性大。高温的翘曲变形和内应力导致制件产生形变,影响了结构件的尺寸精度,造成材料服役稳定性差。同时,高温固化的高能耗与低产能导致大尺寸、异形复合材料的制造和装配困难极大,严重影响氰酸酯树脂的发展与应用。

通常采用活泼氢化合物、过渡金属化合物、有机锡化合物和紫外光激活等方法催化氰酸酯的聚合反应,通过对氰酸酯单体进行预聚合制备出氰酸酯预聚物,降低氰酸酯固化时的放热量,控制固化反应过程^[9-14]。Shimp 等^[15]研究表明,酚类与过渡金属化合物的混合催化剂具有更高的活性,形成的金属- π 键活性中间体会进一步催化氰酸酯的聚合反应。Zhang 等^[16]将含有酚羟基的改性低聚倍半硅氧烷与氰酸酯固化,由于酚羟基对 $-OCN$ 基团的催化作用,使得固化反应峰值温度降低至 134.7 °C。

本课题组^[17-19]曾报道了降低氰酸酯树脂固化反应温度的相关研究,但是,小分子催化剂最终会残留在固化物中,造成内部缺陷,降低材料的结构稳定性。本文摒弃了以往的小分子催化聚合方法,在氰酸酯单体预聚的过程中引入以 Si-N 键为主链的聚硅氮烷有机聚合物,利用聚硅氮烷结构中的 Si-NH、Si-NH₂ 等活性基团催化 $-C\equiv N$ 与氰酸酯树脂共聚,形成均一的交联网络结构,降低聚合反应温度并改善氰酸酯的加工工艺。同时,通过不同硅取代基结构的设计,有效调整氰酸酯树脂聚合物网络结构,从而获得最佳固化物性能。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

双酚 A 型氰酸酯单体(BADCy):熔点 80 °C,纯度 99.5%,自制;二甲基二氯硅烷、甲基氢二氯硅烷:化学纯,浙江新安化工集团股份有限公司;氨气(NH₃):纯度 99%,上海杰盟化工有限公司;二氯甲烷:化学纯,上海豪登有机化工有限公司。

1.2 测试与表征

傅里叶变换红外光谱(FT-IR):美国热电公司 Nicolet 5700 型红外光谱仪,波长范围为 4000~400 cm⁻¹,扫描次数为 32 次,分辨率为 0.09 cm⁻¹,采用液体涂膜或固体 KBr 压片的方式制样。

核磁共振(NMR):德国 BRUKER 公司 AVANCE 600 MHz 型核磁共振谱仪,以二甲基亚砜(DMSO)作为溶剂、四甲基硅烷作为谱图分析的内标,进行了核磁共振氢谱(¹H-NMR)以及碳谱(¹³C-NMR)测试。

流变性能:用美国 Thermo Hake 公司 HAAKE MARS3 型旋转流变仪测试树脂的黏度-温度曲线,温度范围为 25~180 °C,升温速率为 2 °C/min,转速为 0.01 r/s。

凝胶时间:采用平板小刀法,测试树脂在 120、130、140、150 °C 和 160 °C 下的凝胶时间,从样品开始熔融时开始计时,到样品表现出凝胶并且无法拉丝时结束计时,期间用刀片搅拌样品使其受热均匀。

差示扫描量热(DSC)分析:美国 TA 公司 Q2000 型差示扫描量热仪,样品用量为 3~5 mg,精确称量样品置于坩埚中,测试气氛为 N₂,温度范围为 30~400 °C,升温速率为 10 °C/min。

热稳定性能: 德国 NETZSCH 仪器制造公司 STA409 PC 型综合热分析仪, 样品为 8~15 mg 的颗粒或粉末, 测试气氛是 N_2 , 气流量是 70 ml/min, 温度范围是 25~1000 $^{\circ}C$, 升温速率是 10 $^{\circ}C$ /min。

热机械性能(DMA): 瑞士 METTLER 公司 METTLER TOLEDO DMA1 型动态热机械分析仪, 样条尺寸为 45 mm×8 mm×2.5 mm, 选用三点弯曲测试模式, 以 N_2 为保护气氛, 测试频率是 1 Hz, 温度范围是 30~350 $^{\circ}C$, 升温速率是 5 $^{\circ}C$ /min。

吸湿性能: 将树脂固化物(样品尺寸为 60 mm×60 mm×2 mm)置于 50 $^{\circ}C$ 的烘箱中烘干 24 h, 随后在真空干燥箱内冷却到室温, 用分析天平精确测得样品的初始质量, 记作 m_0 , 将样品悬挂于装有 2 L 蒸馏水的烧杯中, 水温控制为 23 $^{\circ}C$, 样品整体完全浸没在蒸馏水中, 每隔 24 h 从蒸馏水中取出并在 1 min 内用纸巾擦去样品表面的水分, 测定样品质量, 记作 m_t 。样品的吸湿率计算公式如下:

$$\text{Moisture adsorption rate} = (m_t - m_0)/m_0 \times 100\%$$

力学性能: 深圳新三思材料检测有限公司 2 T/CMT 4204 型万能拉力试验机, 依照 GB/T 2567—2008 进行测试, 弯曲样品的尺寸是 80 mm×15 mm×4 mm, 夹具的跨距设为 60 mm, 样品的加载速率设为 2 mm/min, 每组至少含有 6 个样品, 最后取平均值。

样品形貌: 日本日立公司 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM)表面喷金, 加速电压是 15 kV, 放大倍数选用 500 倍。

1.3 实验步骤

1.3.1 聚硅氮烷的合成 采用氨解法合成 PMS、PHS^[20]。氮气保护下, 在装有温度计、氨气导入管和搅拌装置的 2 L 三口烧瓶中, 加入溶剂二氯甲烷 1000 mL, 盐水浴使烧瓶体系内降温至 -10 $^{\circ}C$, 加入二甲基二氯硅烷(或者甲基氢二氯硅烷)130 mL, 缓慢机械搅拌, 开始通氨气并调整其气流量。待导出管处气体使 pH 试纸变蓝, 呈碱性时, 再通氨气 0.5 h 后反应结束, 抽滤掉白色沉淀物, 旋蒸滤液除去溶剂, 得到的 PMS 和 PHS 均为无色透明状。合成路线如图 1 所示。

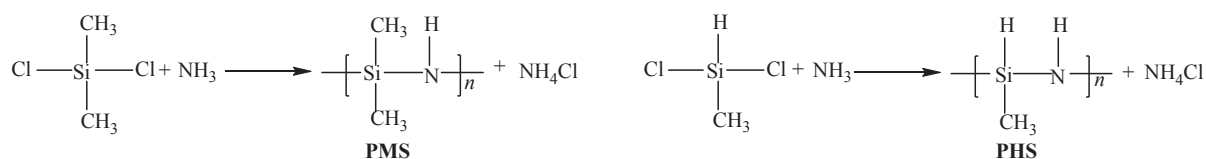


图 1 PMS 和 PHS 的合成路线
Fig. 1 Synthesis route of PMS and PHS

1.3.2 PMS、PHS 催化聚合 BADCy 在装有四氟搅拌棒和温度计的 500 mL 三口烧瓶中加入 BADCy, 待 BADCy 熔融后, 缓慢滴加相对于 BADCy 质量 8% 的 PMS(或 PHS)。在 80 $^{\circ}C$ 下持续反应 4 h, 得到预聚物样品 PMS-BADCy(或 PHS-BADCy), 均为淡黄色树脂状, 且室温放置未有结晶析出。

1.3.3 固化样品的制备 将预聚物倒入预热好的模具中, 在 60 $^{\circ}C$ 的真空烘箱中排气 2 h, 之后转入高温烘箱中按照既定固化工艺进行预聚物的固化。待模具冷却到室温, 将固化好的样品从模具中取出得到黄褐色透明状固化物。

2 结果与讨论

2.1 PMS 和 PHS 的结构分析

PMS 和 PHS 的 FT-IR 光谱如图 2(a) 所示。在两种聚硅氮烷中, N—H 键的伸缩以及弯曲振动峰分别出现在 3379 cm^{-1} 和 1174 cm^{-1} , 990~810 cm^{-1} 处为 Si—N—Si 的伸缩振动峰, 2958 cm^{-1} 和 2900 cm^{-1} 处为 —CH₃ 的反对称伸缩和对称伸缩峰, 1407 cm^{-1} 和 1255 cm^{-1} 处为 Si—CH₃ 的变形振动峰。与 PMS 相比, PHS 在 2129 cm^{-1} 处出现了 Si—H 的伸缩振动峰。对 PMS 和 PHS 进一步采用核磁共振氢谱分析, 如图 2(b) 所示。PMS 和 PHS 在化学位移约为 0 处均出现了 Si—CH₃ 的质子共振峰, PHS 在 4.1~4.9 处出现了 Si—H 的质子共振峰。PMS 中 N—H 的质子共振峰在 0.9~1.7 处较强, PHS 中 N—H 的质子共振峰在 0.9~2.7 处较强, 两

种聚硅氮烷中 N—H 的质子共振峰位置有一定的差异,这是因为 N—H 上的 H 是一种活泼氢,易与溶剂中的氘等发生质子交换。综上所述,制备得到的两种聚硅氮烷与设计结构一致。

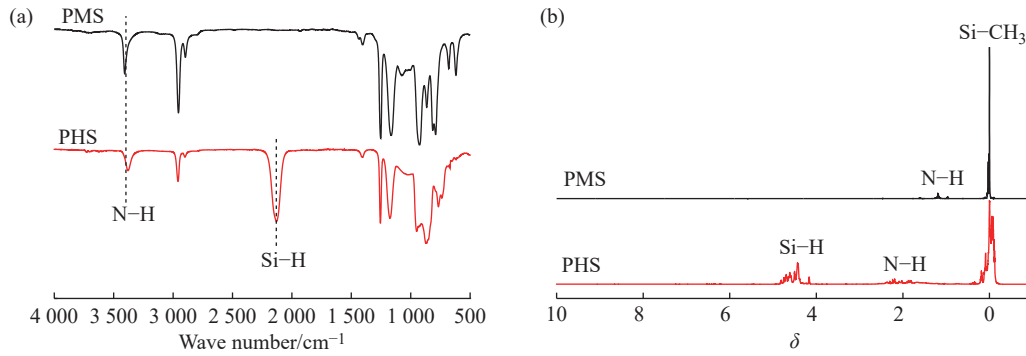


图2 PMS 和 PHS 的(a)FT-IR 谱图和(b)核磁共振氢谱图
Fig. 2 (a) FT-IR spectra and (b) $^1\text{H-NMR}$ spectra of PMS and PHS

2.2 PMS-BADCy 和 PHS-BADCy 的聚合反应分析

图3所示为 BADCy 与预聚物 PMS-BADCy、PHS-BADCy 的 DSC 曲线,其特征数据汇总于表1。BADCy 在 82 °C 有一个尖锐的熔融吸热峰,熔融焓为 90.9 J/g,此为 BADCy 的熔融吸热峰;在 306 °C 处出现固化放热峰,放热焓(ΔH)为 703.8 J/g。与 BADCy 相比,PMS-BADCy 和 PHS-BADCy 未出现熔融吸热峰,表明 BADCy 经聚硅氮烷催化聚合后已不含有结晶单体,两种预聚物的固化放热峰值温度和固化放热焓较 BADCy 有大幅降低。以上结果表明,两种聚硅氮烷的加入明显降低了 BADCy 的聚合反应温度,使 BADCy 在 80 °C 下较短时间内(4 h)发生聚合反应,且聚合后无结晶析出,实现了氰酸酯树脂在较低温度下发生聚合反应。同时,PHS-BADCy 具有最低的起始聚合反应温度(T_{Onset})、聚合反应峰值温度(T_{Peak})及聚合反应终止温度(T_{End}),表明在催化聚合 BADCy 过程中 PHS 具有较高活性,这可能是由于 PMS 中的 $-\text{CH}_3$ 是推电子结构,降低了 PMS 的反应活性,故 PHS 的催化聚合效果更为明显。

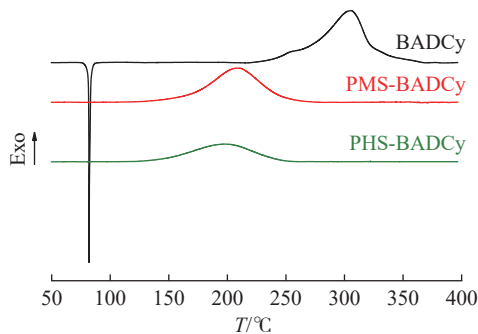


图3 样品的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of samples

表1 样品的 DSC 数据

Table 1 DSC data of samples

Sample	$T_{\text{Onset}}/\text{°C}$	$T_{\text{Peak}}/\text{°C}$	$T_{\text{End}}/\text{°C}$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
BADCy	254	306	335	703.8
PMS-BADCy	148	209	253	557.4
PHS-BADCy	122	196	250	358.9

2.3 PMS-BADCy 和 PHS-BADCy 的 FT-IR 分析

图4所示为预聚物的 FT-IR 光谱。1576 cm^{-1} 和 1368 cm^{-1} 处为三嗪环的特征吸收峰,由此可判断 PMS-BADCy 和 PHS-BADCy 中均已生成三嗪环结构。3100~3500 cm^{-1} 处为 N—H 键的吸收峰,PHS-BADCy 在 2162 cm^{-1} 处出现了 Si—H 键的吸收峰。两种树脂预聚物均在 2200 cm^{-1} 和 1652 cm^{-1} 处出现新吸收峰。氰酸酯结构中 $-\text{OCN}$ 基团含有带正电性的碳原子,进攻聚硅氮烷中的 N 原子后可形成 $-\text{NH}-\text{CN}$ 的结构^[21],故 2200 cm^{-1} 处的吸收峰应归属于 $-\text{NH}-\text{CN}$ 中的 $-\text{CN}$ 基团;在 1652 cm^{-1} 处的特征吸收峰归属于 $-\text{C}=\text{NH}$,表明氰酸酯单体中的 $-\text{OCN}$ 基团在活泼氢的催化下,生成了含有 $-\text{C}=\text{NH}$ 结构的二聚体或多聚体。

2.4 PMS-BADCy 和 PHS-BADCy 的核磁分析

图5(a)所示为 BADCy 和预聚物的核磁共振氢谱。化学位移 1.6 处为 $\text{C}-\text{CH}_3$ 上的质子共振吸收峰;0.1~0.3 处为 $-\text{NH}-\text{CN}$ 结构上的质子共振吸收峰;4.2~5.0 处较弱的质子共振峰归属于 PHS-BADCy 中的

Si-H 结构; PMS-BADCy 和 PHS-BADCy 在 8.2~9.2 处新出现的峰, 归属于与三嗪环相连的 -NH 质子共振吸收峰。从局部放大图可以看出, PHS-BADCy 比 PMS-BADCy 的共振吸收峰更强, 表明 PHS-BADCy 中含有更多的三嗪环结构。图 5(b) 所示为 BADCy、PMS-BADCy 和 PHS-BADCy 的核磁共振碳谱。苯环上碳的共振吸收峰出现在 115~152 处。PMS-BADCy 和 PHS-BADCy 在 121.8 和 127.8 处出现了新的共振吸收峰, 归属于二聚体或多聚体中苯环的碳。PMS-BADCy 在 102.8 处的共振吸收峰归属于 C₈, 此为二聚体或多聚体结构。两种预聚物在 168.6~172.4 处均出现了新的共振吸收峰, 而 PHS-BADCy 中的信号更强, 此峰归属于三嗪环上的碳, 证实了预聚物中形成了三嗪环结构。由于 PHS 活性更强, 所以在聚合过程中形成的三嗪环结构更多。

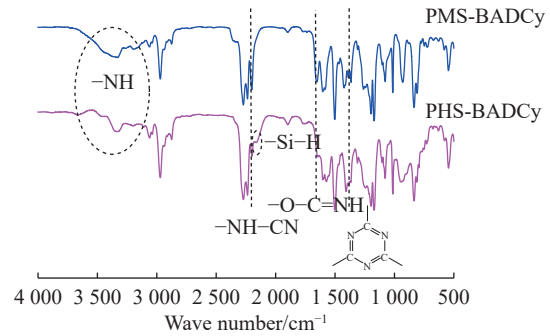
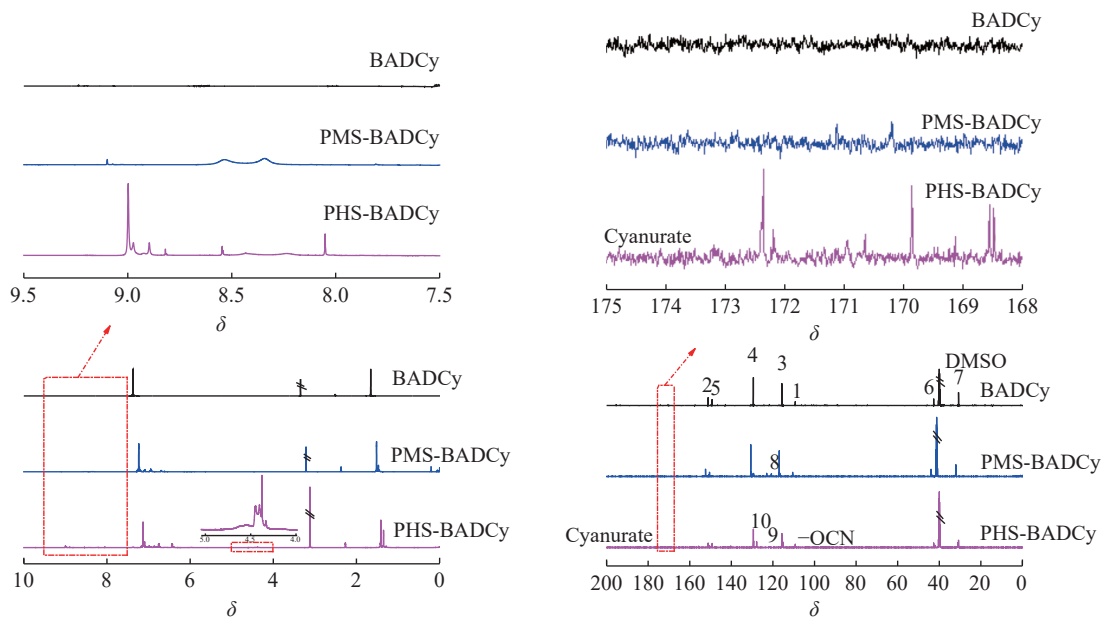


图 4 样品的 FT-IR 光谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of samples

图 5 样品的(a)¹H-NMR 谱图和(b)¹³C-NMR 谱图Fig. 5 (a) ¹H-NMR spectra and (b) ¹³C-NMR spectra of samples

通过 DSC、FT-IR 以及 NMR 分析, 我们对 PMS 和 PHS 催化 BADCy 的预聚反应过程进行了推测, 反应机理如图 6 所示。首先, BADCy 中 -OCN 基团上具有正电性的碳原子进攻聚硅氮烷上的氮原子, 形成含 -O-Si-NH-CN 结构的中间体(A); 接着, 中间体 A 上的活泼氢催化 -NH-CN 结构上的 -C≡N 反应或催化 BADCy 中的 -OC≡N 反应, 生成含 -C=NH 结构的二聚体等聚合物(B、C 和 D); 最后, 聚合物 D 脱除一个含活泼氢的物质, 发生环三聚反应形成对称或不对称的三嗪环结构。由于 Si-CH₃ 的推电子作用, 使得 PMS 的活性弱于 PHS, PHS 与 BADCy 反应生成更多的活性中间体和三嗪环结构。

2.5 PMS-BADCy 和 PHS-BADCy 的流变性能

PMS-BADCy 和 PHS-BADCy 的流变性能和凝胶时间随温度变化的结果如图 7 所示。预聚物在 55~130 °C 的黏度均小于 20 Pa·s, 具有较宽的加工窗口。PMS-BADCy、PHS-BADCy 分别在 162、140 °C 处黏度迅速增大, 流变曲线出现转折点, 即此温度下树脂黏度迅速增加, 并发生凝胶(图 7(a))。综上所述, PHS-BADCy 在较低温度下发生凝胶, 这与预聚物中含有较多的活性中间体和三嗪环结构有关。进一步对比 2 种预聚物的聚合反应行为, 随温度的提高, 预聚物的凝胶时间有规律的呈现持续下降趋势, 在相同温度下 PHS-BADCy 的凝胶时间明显短于 PMS-BADCy(图 7(b)), 同样证明了 PHS-BADCy 的活性较高。

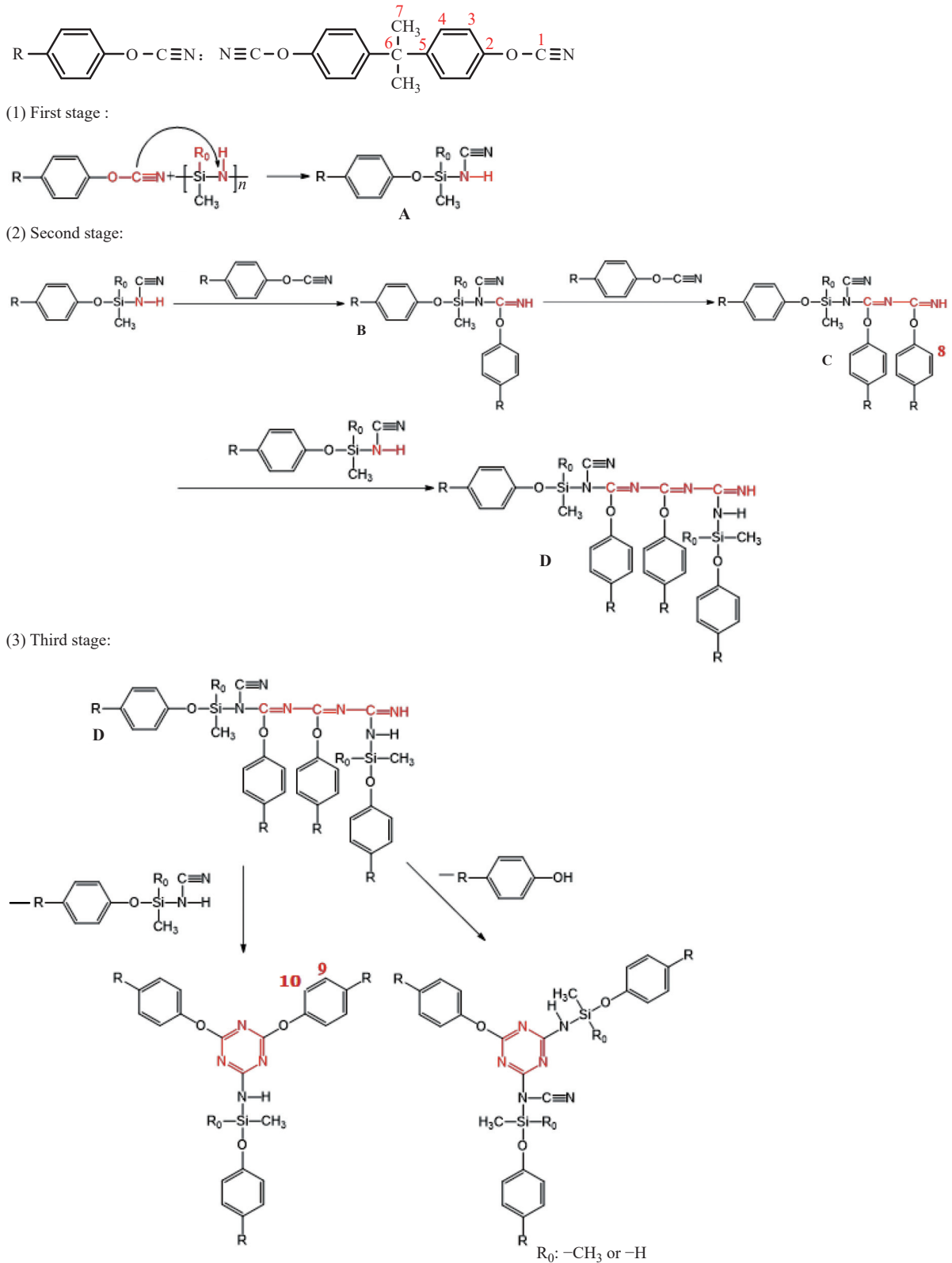


图 6 PMS 和 PHS 催化 BADCy 的聚合反应机理

Fig. 6 Polymerization reaction mechanism of the BADCy catalyzed by PMS and PHS

2.6 PMS-BADCy 和 PHS-BADCy 固化物性能

根据 DSC 测试结果, 再结合树脂的流变性能和凝胶时间, 确定了聚硅氮烷催化 BADCy 预聚物的固化工 艺为: 120 °C, 2 h→150 °C, 2 h→180 °C, 2 h, 后处理工艺为: 200 °C, 2 h→220 °C, 2 h。纯 BADCy 固化样品和 PMS-BADCy、PHS-BADCy 固化样品的动态热机械分析曲线如图 8 所示。PMS-BADCy、PHS-BADCy 固化物

的初始储能模量均高于 BADCy 树脂固化物,随着温度的升高,分子链运动增加,固化样品的储能模量均降低,且 PMS-BADCy 和 PHS-BADCy 固化样品较 BADCy 固化样品有较快的下降趋势,这是由于引入的 O—Si—NH—结构提高了分子链的运动能力(图 8(a))。PMS-BADCy 和 PHS-BADCy 固化样品的损耗模量峰值温度均低于 BADCy 固化物,且损耗模量的峰值小于 BADCy 固化物(图 8(b))。本文采用 DMA 测试中损耗正切值的峰值温度作为树脂的玻璃化转变温度(T_g),其亦有相同趋势。经聚硅氮烷催化的树脂固化物的 T_g 较 BADCy 树脂固化物的 T_g 均有所下降,且 PMS-BADCy 固化物样品下降更为明显(图 8(c))。聚硅氮烷的加入在大分子网络结构中引入了较为柔性的—O—Si—NH—单元,降低了氰酸酯树脂固化物本身的刚性结构。

固化物的热稳定性能如图 9 所示。PMS-BADCy 固化物样品质量损失 5% 时的温度(T_{d5})较 BADCy 固化物降低 35 °C,而 PHS-BADCy 固化物的 T_{d5} 则较 BADCy 固化物高 20 °C,同时 1000 °C 热解残留率为 53.29% (图 9(a))。DTG 曲线(图 9(b))进一步分析,树脂固化物的分解主要在 2 个阶段:410~480 °C 和 480~570 °C。

图 10 所示为 PMS-BADCy 和 PHS-BADCy 固化物的吸湿曲线。在实验初期,固化物的吸湿率均增长较

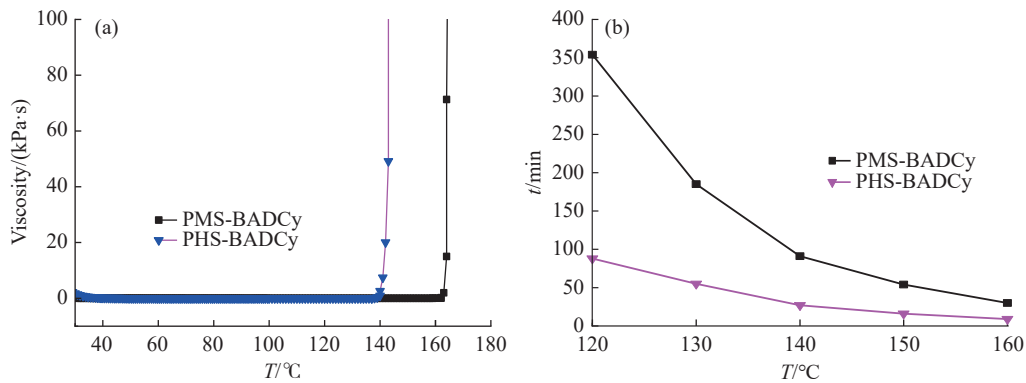


图 7 预聚物的(a)黏度和(b)凝胶时间

Fig. 7 (a) Viscosity and (b) gelation time of prepolymers

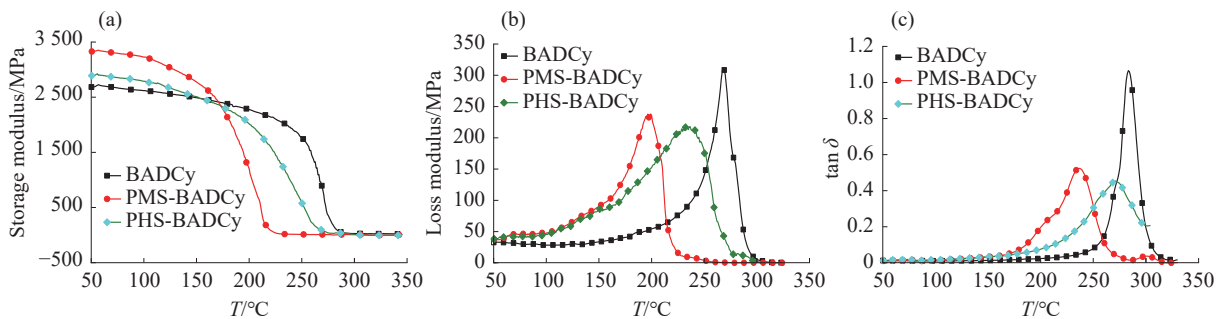


图 8 固化物的 DMA 曲线: (a) 储能模量; (b) 损耗模量; (c) 损耗正切值

Fig. 8 DMA curves of cured resins: (a) storage modulus; (b) loss modulus; (c) $\tan \delta$

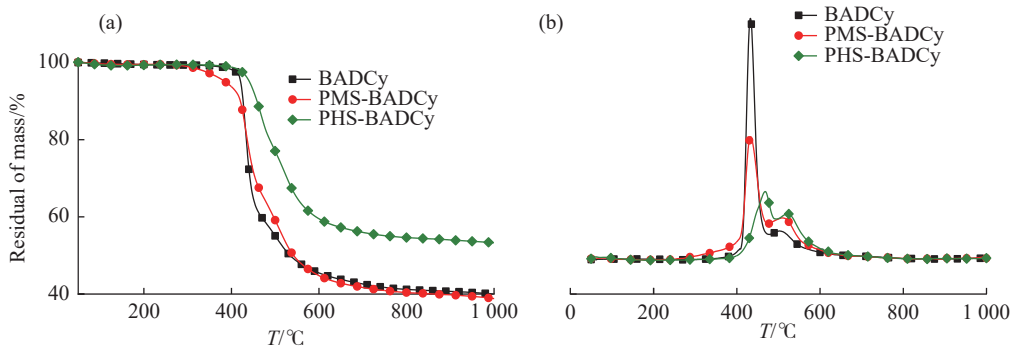


图 9 固化物的(a)TG 和(b)DTG 曲线

Fig. 9 (a) TG and (b) DTG curves of cured resins

快,随着时间的延长呈现逐渐减缓的趋势。在水中浸泡 1 d 后, PMS-BADCy 和 PHS-BADCy 的吸湿率分别为 0.47% 和 0.81%。PHS-BADCy 固化物的吸湿率较高,可能是由于结构中含有 Si-H 键,与水反应易生成 Si-OH 结构^[22,23]。PMS-BADCy 固化物在 21 d 后的吸湿率曲线基本呈现平缓趋势。

BADCy 及 PMS-BADCy 和 PHS-BADCy 固化物的弯曲性能如表 2 所示,断裂面 SEM 图如图 11 所示。BADCy 固化物的弯曲强度以及模量分别为 97 MPa 和 3.70 GPa,其结构中含有高度对称的三嗪环结构,且交联密度大,承受载荷时易发生脆性断裂。PMS-BADCy 固化样品的弯曲强度(146 MPa)以及模量(4.10 GPa)最高,PHS-BADCy 固化物样品的弯曲强度(125 MPa)和模量(3.80 GPa)也较 BADCy 树脂固化物有明显提升。固化物 SEM 断面形貌均相、致密,呈现河流状,材料发生脆性断裂。聚硅氮烷与氰酸酯通过催化聚合,生成的一 O-Si-NH- 结构单元均匀地分布在大分子网络结构中,其较强的运动能力,弥补了 BADCy 自聚反应生成的部分缺陷,同时打破了氰酸酯高度规整且对称的三嗪环网络结构,提高了分子链的柔性,从而改善了固化物的力学性能。

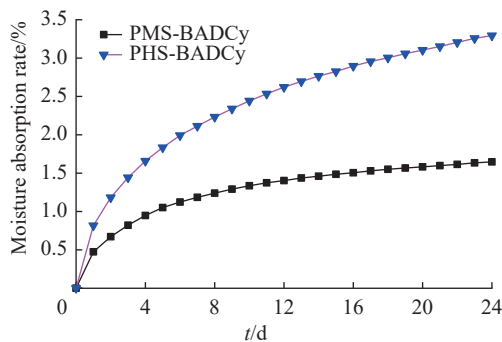


图 10 固化物的吸湿率

Fig. 10 Moisture absorption rate of cured resins

表 2 固化物的弯曲性能

Table 2 Flexural properties of cured resins

Sample	Flexural strength/MPa	Flexural modulus/GPa
BADCy	97	3.70
PMS-BADCy	146	4.10
PHS-BADCy	125	3.80

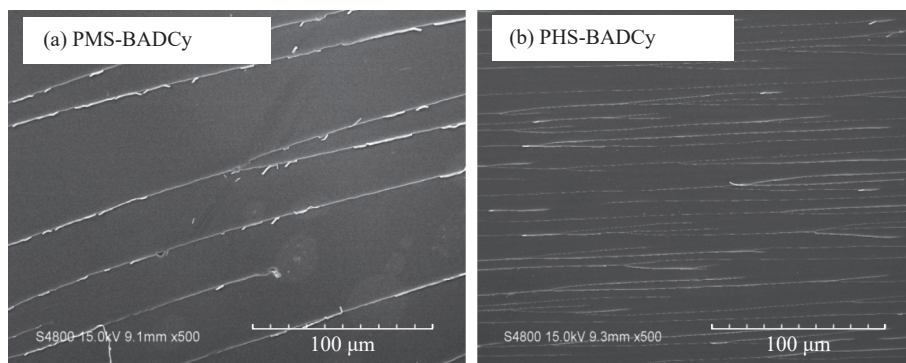


图 11 固化物的 SEM 图

Fig. 11 SEM images of cured resins

3 结 论

(1) 通过氨解法合成了 PMS 和 PHS, 并用于催化双酚 A 型氰酸酯单体 BADCy 在较低温度下聚合, 聚硅氮烷的加入明显降低了 BADCy 的预聚合温度、缩短了预聚合时间。由于 Si-CH₃ 的推电子作用, PHS 比 PMS 具有更强的反应活性, 因而 PHS-BADCy 比 PMS-BADCy 的低温预聚效果更好。

(2) PMS-BADCy 和 PHS-BADCy 预聚物在 55~130 °C 温度区间内具有较低黏度, 加工工艺性能良好。预聚物的固化反应峰值温度比 BADCy 单体降低了约 100 °C, 且固化放热量也明显降低。

(3) PMS-BADCy 和 PHS-BADCy 固化物具有较好的耐热性及低吸湿率, 其断面呈现出致密的均相结构。

参考文献:

- [1] KANDELBAUER A. Cyanate Ester Resins: In Handbook of Thermoset Plastics [M]. The Netherlands: Elsevier, 2022.

- [2] GOODMAN S H, HANNA D. Handbook of Thermoset Plastics [M]. Third ed. Amsterdam: William Andrew Publishing, 2014.
- [3] HAMERTON I, IREDALE R. On the natural selection of high performance polymers [J]. *Arkivoc*, 2021, 2021: 45-58.
- [4] WOOSTER T, ABROL S, JEFFREY M H, DOUGLAS R M. Thermal, mechanical, and conductivity properties of cyanate ester composites [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2004, 35: 75-82.
- [5] SALUNKE A, SASIDHARAN S, GOPINATHAPANICKER C J, KANDASUBRAMANIAN B, ANAND A. Cyanate ester epoxy blends for structural and functional composites [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 60(8): 3260-3277.
- [6] HAMERTON I, HAY J. Recent technological developments in cyanate ester resins [J]. *High-Performance Polymer*, 1998, 10: 163-174.
- [7] GALUKHIN A, NIKOLAEV I, NOSOV R, VYAZOVKIN S. Solid-state polymerization of a novel cyanate ester based on 4-tert-butylcalix [J]. *Polymer Chemistry*, 2020, 11(2): 4115-4123.
- [8] MONDRAGON I, SOLAR L, NOHALES A, VALLO C I, GOMEZ C M. Properties and structure of cyanate ester/polysulfone/organoclay nanocomposites [J]. *Polymer*, 2006, 47(10): 3401-3409.
- [9] ANDREY G, ROMAN N, GUZEL T, ALEXEY S, LLYA N, DAUT I, SERGEY V. Mechanistic and kinetic insights into phenol-catalyzed cyclotrimerization of cyanate esters [J]. *Thermochimica Acta*, 2022, 718: 179382.
- [10] GUO Y, CHEN F, HAN Y, LI Z, LIU X, ZHOU H, ZHAO T. High performance fluorinated Bismaleimide-Triazine resin with excellent dielectric properties [J]. *Journal of Polymer Research*, 2018, 25: 27.
- [11] SZELUGA U, MORYC P. Viscoelastic properties and morphology of dicyanate ester/epoxy co-polymers modified with polysiloxane and butadiene-acrylonitrile rubbers [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, 114(5): 137-146.
- [12] DAI S, ZHUO D, GU A J, LIANG G Z, YUAN L. A novel hybrid catalyst system and its effects on the curing, thermal, and dielectric properties of cyanate ester [J]. *Polymer Engineering and Science*, 2011, 51(11): 2236-2244.
- [13] KUMAR K S S, NAIR C P R, NINAN K N. Investigations on the cure chemistry and polymer properties of benzoxazine-cyanate ester blends [J]. *European Polymer Journal*, 2009, 45(2): 494-502.
- [14] UEYAMA J, OGAWA R, OTA K, MORI Y, TSUGE A, ENDO T. Rapid curing system of a cyanate ester resin/epoxy resin with a thermal latent polymeric hardener based on a phenol-amine salt [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2018, 31(6): 602-608.
- [15] SHIMP D A. Metal carboxylate/alcohol curing catalyst for polycyanate ester of polyhydric phenols: EP0220906 A1 [P]. 1987-05-06.
- [16] ZHANG S, YAN Y H, LI X D, FAN H J, RAN Q C, FU Q, GU Y. A novel ultra low-*k* nanocomposites of benzoxazinyl modified polyhedral oligomeric silsesquioxane and cyanate ester [J]. *European Polymer Journal*, 2018, 103: 124-132.
- [17] 周晖, 王帆, 刘荣鹏, 朱亚平, 齐会民. 苯并噁嗪改性氰酸酯树脂的制备及性能 [J]. *功能高分子学报*, 2018, 31(6): 602-608.
ZHOU H, WANG F, LIU R P, ZHU Y P, QI H M. Preparation and performance of benzoxazine modified cyanate ester resin [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2018, 31(6): 602-608.
- [18] ZHOU J, GUO K, WANG F, ZHU Y, QI H. Cure behavior and mechanism of cyanate ester with aromatic amines at room temperature [J]. *High Performance Polymers*, 2023, 35(10): 977-990.
- [19] 杨龙, 王帆, 杨华清, 黄彬磊, 王家樑. 新型自阻燃联苯基二元氰酸酯树脂的合成、表征与性能 [J]. *功能高分子学报*, 2015, 28(2): 188-193.
YANG L, WANG F, YANG H Q, HUANG B L, WANG J D. Synthesis, characterization and properties of a novel biphenyl cyanate ester resin [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2015, 28(2): 188-193.
- [20] WEINMANN M, ZERN A, ALDINGER F. Stoichiometric silicon nitride/silicon carbide composites from polymeric precursors [J]. *Advanced Materials*, 2001, 13(22): 1704-1708.
- [21] GUO K, LI P, ZHU Y, WANG F, QI H. An *in situ* self-catalytic hybrid cyanate ester resin and its self-catalytic polymerization behavior [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(83): 80213-80220.
- [22] KUBO T, KOZUKA H. Conversion of perhydropolysilazane-to-silica thin films by exposure to vapor from aqueous ammonia at room temperature [J]. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2006, 114(1330): 517-523.
- [23] NAKAJIMA K, UCHIYAMA H, KITANA T, KOZUKA H. Conversion of solution-derived perhydropolysilazane thin films into silica in basic humid atmosphere at room temperature [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2013, 96(9): 2806-2816.

(责任编辑: 王吉晶)