

单官能团氰酸酯改性氰酸酯树脂的介电性能

唐培毅 李洪深 裴雨辰

(航天特种材料及工艺技术研究所,北京 100074)

文 摘 为了获得更低介电常数及介电损耗的材料,采用单官能团氰酸酯改性氰酸酯树脂,研究了单官能团单体对聚合物分子网络结构形成过程、反应过程的流变行为及固化产物性能的影响。研究表明,单官能团单体在固化反应初期参与反应比例较小,反应后期才逐步参与反应进入分子网络并促进反应程度的提高,改性树脂体系介电常数为 2.8~2.9 (7~18 GHz),介电损耗也有一定下降。

关键词 单官能团单体, 氰酸酯, 介电性能

中图分类号:TQ316.6

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2015.04.017

Dielectric Performance of Cyanate Ester Resin Modified by Monofunctional Cyanate Ester

TANG Peiyi LI Hongshen PEI Yuchen

(Research Institute of Aerospace Special Materials and Processing Technology, Beijing 100074)

Abstract Cyanate ester resins modified by monofunctional cyanate ester had been synthesized. Characterization of the resins had been carried out including polymer reaction activity, rheology and dielectric performance. Results indicated that monofunctional cyanate ester partly inserted the polymer network during the final curing stage and improved the reaction degree of cyanate groups. The cured cyanate ester exhibited a lower dielectric constant ranged from 2.8 to 2.9 (7~18 GHz) and a lower dissipation factor than those of the cured BADCy resin.

Key words Monofunctional cyanate ester, Dielectric constant, Dissipation factor

0 引言

氰酸酯树脂(CEs)具有良好的透波和耐湿热性能,因此应用于对透波性能有着严格要求的雷达罩制备领域。氰酸酯树脂是由一类含有两个或两个以上氰酸酯基团的单体聚合得到的树脂材料,氰酸酯单体中的氰酸酯基团在热或催化条件下形成三嗪环,得到高密度交联聚合物网络结构。氰酸酯树脂良好的耐热和透波性能与该结构特点有关。氰酸酯树脂中交联密度、极性基团密度、自由体积及疏水性等影响着氰酸酯树脂的介电性能^[1]。为进一步提高氰酸酯树脂的介电性能,合成新单体、引入催化剂、共混等手段都得到应用^[2-4]。

单官能团单体改性最早被报道用于提高氰酸酯树脂的耐湿热性能^[5],进一步用以降低氰酸酯树脂

的介电常数及损耗^[6-10],改性体系的介电常数及介电损耗均得到了确切降低,但是由于固化后氰酸酯树脂结构表征困难,单官能团氰酸酯单体改性过程缺乏细致机理研究。单官能团氰酸酯单体改性氰酸酯树脂后可能发生如图 1 所示的分子网络结构变化,结构 a 被结构 b 所替代,交联点密度降低,自由体积发生变化。

目前,双酚 A 型氰酸酯树脂单体(BADCy)是国内商品化比较成熟的品种,改性与应用工作开展较多。本文选用和 BADCy 具有相似结构的对叔丁基氰酸苯酯(4TPCY,图 2)为引入单体改性双酚 A 型氰酸酯树脂体系,研究了 4TPCY 加入量、加入条件及程序、固化制度对改性树脂体系的聚合过程及固化产物介电性能的影响。

收稿日期:2015-04-12

作者简介:唐培毅,1990 年出生,硕士研究生,主要研究方向为透波复合材料树脂基体。E-mail: toot1990@126.com。

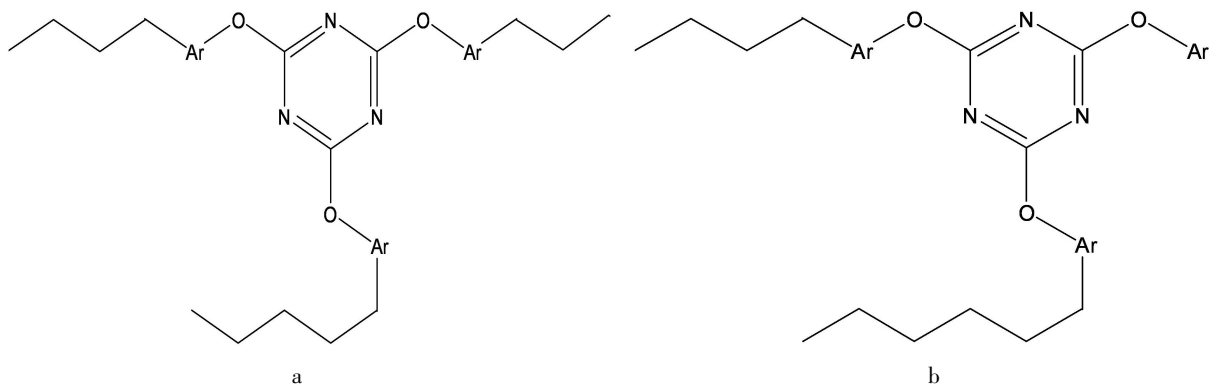


图1 单官能团单体引起结构变化示意图

Fig.1 Construction change caused by monofunctional cyanate ester

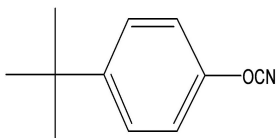


图2 4TPCY 化学结构

Fig.2 Construction of 4TPCY

1 实验

1.1 原材料

丙酮,北京化工厂,化学纯;四氢呋喃,北京化工厂,化学纯;4TPCY,扬州天启化学股份有限公司,纯度99%;BADCy,江都市吴桥树脂厂,纯度99%。

1.2 试样制备

将10 gBADCy置于烧杯中,在170℃油浴下熔融搅拌,预聚120 min后,分5次向反应容器中添加2 g 4TPCY,每次添加量0.40 g,添加间隔20 min,添加完成后继续反应180 min,反应过程中定时取样10 mg左右,测试分子量分布。

将BADCy/4TPCY不同比例、程序混合所得产物按指定固化制度固化,不同比例对照试样采用熔融共混法制备,不同添加过程对比试样首先将4TPCY于190℃熔融,然后缓慢多次加入BADCy,并按照相同固化条件固化,作为4TPCY初期过量对比组。试件按照介电性能测试要求加工成所需尺寸的试样测试复介电常数。

1.3 测试与表征

分子量分布测试每次取样(7.0±2.0) mg,溶解到1 mL四氢呋喃中,0.45 μm纤维素滤芯过滤,采用Waters1515高效液相泵-Waters2415示差折光检测器联用测试分子量分布,凝胶色谱柱温度35℃,凝胶色谱柱通过分子量0~20 000。

将BADCy/4TPCY按设定比例、程序混合,取样,测凝胶过程的流变学行为,流变行为测试采用Anton Paar MCR302流变仪,温度范围RT~300℃。取样品在指定固化制度下固化,并测试固化度、热失重、耐溶剂性等,固化度按照HB 7614-98采用差示扫描量热仪(DSC822e,梅特勒-托利多仪器有限公司,瑞士)宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2015年 第4期

上进行测定,测定温度范围RT~400℃,升温速率10℃/min,氮气速率10 mL/min;热失重行为采用热重/差热同步分析仪(TGA/SDTA851e,梅特勒-托利多仪器有限公司,瑞士)进行分析,测试温度RT~600℃,升温速率10℃/min,氮气速率10 mL/min;固化树脂的耐溶剂性及小分子洗脱行为采用丙酮回流结合质量分析评价,并将回流用丙酮浓缩,蒸干得到白色固体,测试热行为。

固化树脂的复介电常数按照GB/T 5597-1999在高Q腔法复介电常数测试系统上进行测定,室温测试,测试频率范围是7~18 GHz,测试系统由电子科技大学电子工程学院提供。

2 结果与讨论

材料的介电性质取决于内部偶极的存在,获得低介电常数及介电损耗的必要条件是降低体系极性^[11]。降低氰酸酯树脂的介电常数及介电损耗,可通过降低交联密度,增大自由体积,提高反应程度,减少极性基团等手段降低材料极性来实现。4TPCY改性BADCy实现介电常数及损耗的降低也可通过以上路径来实现。改性过程中4TPCY反应活性、对交联网络形成过程的改变等都对产物的性能有所影响。4TPCY如能充分进入到BADCy的网络中,降低交联密度,同时与BADCy未反应基团反应,就可能实现介电常数及介电损耗的降低。

4TPCY/BADCy体系预聚反应初期,假如4TPCY与BADCy反应活性相当,可能形成如图3所示不同结构,结构a由三个BADCy分子反应得到,具有进一步参与形成交联网络的反应活性;结构b由两个BADCy分子和一个4TPCY分子反应得到,具有进一步参与接入交联网络的反应活性;结构c由一个BADCy分子与两个4TPCY分子反应得到,仅剩一个反应活性点,将成为链短封端;结构d由三个4TPCY分子反应得到,不具有继续反应活性,只能作为惰性组分保留在体系中。结构a和b是期望发生的反应,当体系中以恰当的比例形成结构a和b,就有可能降低体系极性,从而实现材料的介电常数及介电损耗的降低。

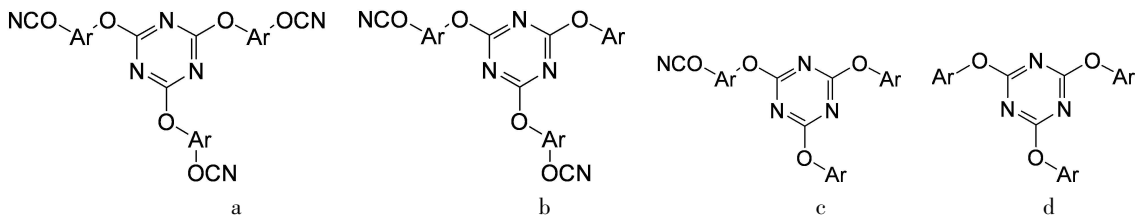


图3 BADCy/4TPCY 共聚体系中的化学结构

Fig. 3 Constructions existing in the copolymerization of BADCy/4TPCY

2.1 改性体系反应初期改性单体参与反应情况分析

单官能团单体进入氰酸酯交联网络改变交联网络的交联密度的必要条件是单官能团单体不容易自身三聚反应形成图3所示结构d。对单官能团单体的DSC分析(图4)表明,单官能团单体在RT~250℃内仅表现出熔融行为,无其他明显吸热及释热行为,说明单官能团单体自身发生反应的可能性较小。

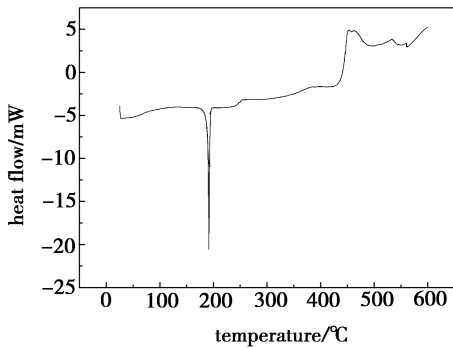
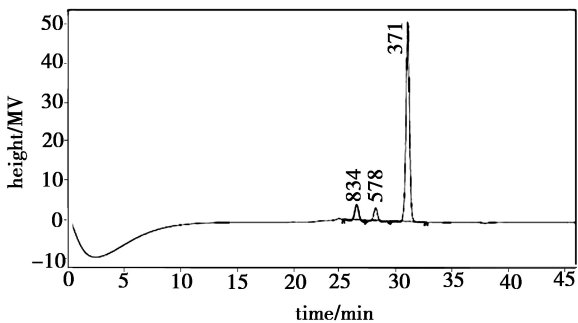


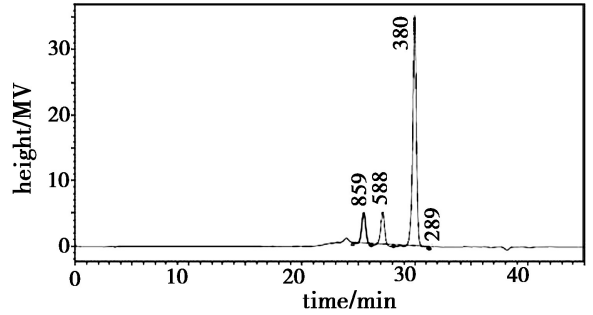
图4 4TPCY 的DSC曲线

Fig. 4 Curve of DSC on 4TPCY

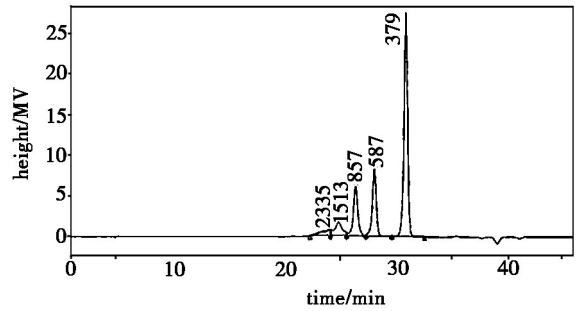
4TPCY 改性 BADCy 预聚反应体系中, BADCy 分子、4TPCY 分子、齐聚物分子在分子量上具有明显区分, 聚合反应初期体系分子量分布变化能够反映 4TPCY 初期参与反应情况(图5)。(375±5)℃的峰为 BADCy 分子, (580±10)℃的峰为 4TPCY 分子。分子量分布结果表明随着反应不断进行, 反应程度不断提高, 分子量分布不断向大分子方向移动, 提高速度较为缓和。采用面积积分比例方法计算 BADCy 分子和 4TPCY 分子在体系内的含量, 结果见表1。



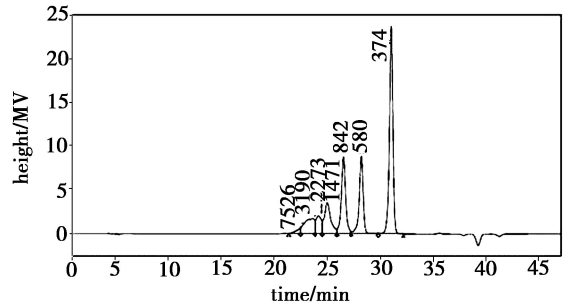
(a) 加入 0.40 g 4TPCY 反应 15 min



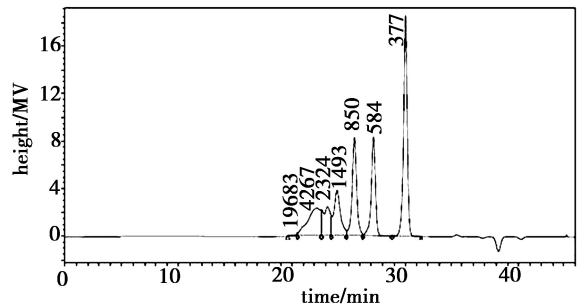
(b) 加入 1.20 g 4TPCY 反应 15 min



(c) 加入 2 g 4TPCY 反应 15 min



(d) 加入 2 g 4TPCY 反应 80 min



(e) 加入 2 g 4TPCY 后 135 min

图5 10 g BADCy 累计加入不同计量 4TPCY 反应不同时间后分子量分布

Fig. 5 Curve of GPC on 10 g BADCy had copolymerized with different count 4TPCY

表1可知,BADCy单体不断消耗,呈现较快的含量下降,而4TPCY含量下降相对较慢。说明4TPCY在反应初期参与反应活性较低,部分保留到反应凝胶后的体系中。

表1 改性体系预聚过程中BADCy与4TPCY含量随反应时间变化

Tab.1 Content change of BADCy/4TPCY versus reaction time

加入改性单体后反应时间/min	BADCy 含量/%	4TPCY 含量/%
15	58.42	18.29
80	39.48	16.94
135	31.67	16.37

2.2 改性体系反应过程的流变性能变化

氰酸酯聚合过程具有典型的逐步聚合特点,先形成小分子齐聚物,进一步形成较大的分子团簇,最终形成大规模交联网络,这种结构变化在体系流变行为上有所体现,即在由分子团簇形成交联网络的变化过程中出现储能模量突变。对氰酸酯单体进行预聚,测试所得预聚体(PCy)的流变行为,观察到预聚体相对于单体具有较低的储能模量突变温度(图6)。

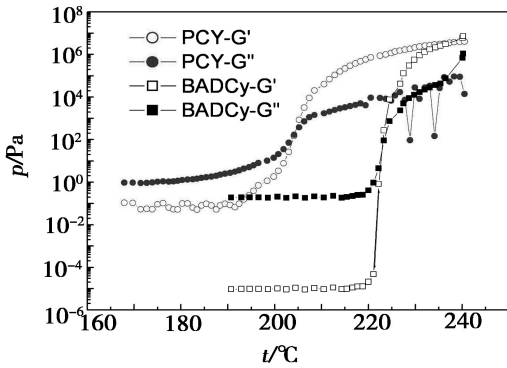
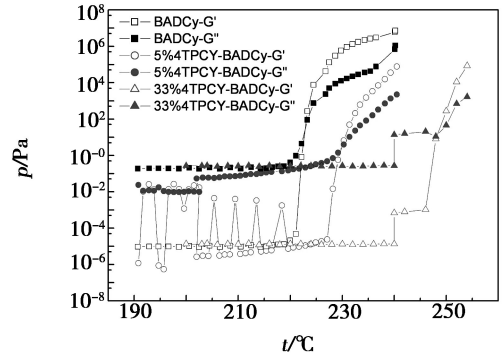


图6 BADCy与PCy流变行为对比

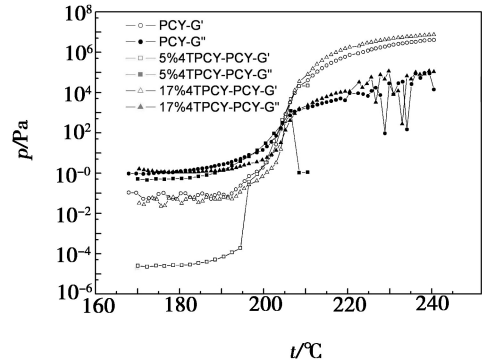
Fig.6 Different rheology behavior of BADCy and PCy

BADCy及PCy体系,储能模量的突变对应的是特定的交联网络形成程度,PCy体系具有较高的反应程度起点,从而使储能模量突变在较低温度出现。在BADCy单体中直接加入4TPCY单体[添加量分别为5%,33%,结果见图7(a)],4TPCY添加量越多,突变温度越高,升高程度与4TPCY含量正相关。结合GPC分析结果,4TPCY在反应初期较少参与反应,作为惰性组分稀释了BADCy单体中氰酸酯基团浓度,使形成分子团簇-交联网络过程放缓,模量实现突变就要求更高的温度。在PCy中添加4TPCY[添加量

分别为5%,17%,结果见图7(b)]并测试流变性能,观察到无论是否有4TPCY添加,添加量多少,PCy的储能模量突变温度均在很小的范围内波动。



(a) BADCy



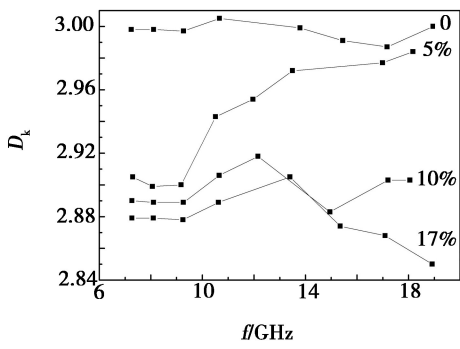
(b) PCy

图7 不同4TPCY含量BADCy、PCy流变行为对比
Fig.7 Different rheology behavior of BADCy and PCy modified by varied 4TPCY content

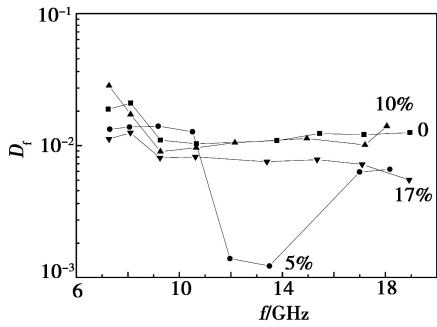
BADCy在预聚形成一定规模的分子团簇后,每个分子团簇具有多个活性反应基团,4TPCY加入后进入分子团簇间,对分子团簇的活性基团继续反应影响较小,不妨碍分子团簇的进一步增长,所以不同4TPCY含量的PCy储能模量突变温度较为接近。

2.3 改性体系的介电性能

对介电性能施加影响是改性的最终目的。在相同固化条件下(230°C为最终固化温度,测试结果见图8)4TPCY增加对应介电常数降低。当4TPCY含量为17%时(图9),添加过程和终固化温度都影响介电性能,分别采用单次添加,230°C固化(曲线①);多次添加,230°C固化(曲线②);单次添加,250°C固化(曲线③);多次添加,250°C固化(曲线④)。观察到230°C固化产物中,分次添加得到更低的介电常数,250°C固化产物介电常数明显低于230°C固化产物,并且添加过程造成的差别弱化,说明添加过程和终固化温度都会影响固化产物的介电性能。



(a) 介电常数



(b) 介电损耗

图8 不同4TPCY含量BADCy体系介电性能

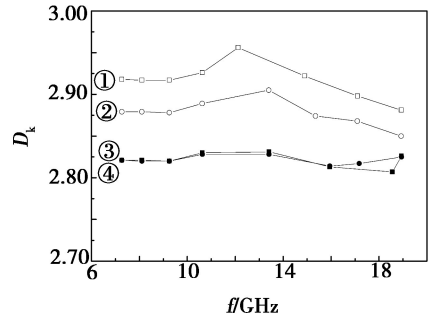
Fig.8 Dielectric constant of BADCy modified by varied 4TPCY content (固化制度:200℃/2h,230℃/1h)

造成产物介电性能变化的可能原因包括:(1)改性物造成体系交联网络结构改变;(2)改性物促进体系反应程度提高;(3)改性物在高固化温度下逸出,造成密度下降。

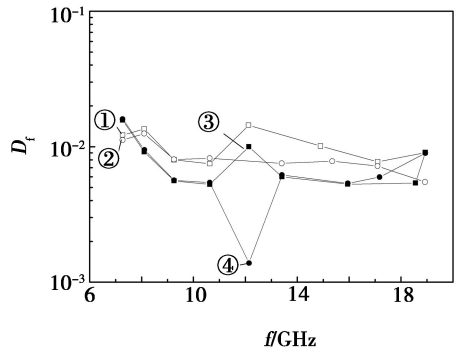
试验过程中试片 250℃ 固化前后,测定试片质量,结果表明,后固化造成的质量损失极其微小(表2),且与4TPCY添加比例无明显相关。改性产物在升高固化温度时表现出质量稳定性一定程度上排除了体系中小分子逸出表观密度降低对降低介电常数及损耗的贡献的可能性,介电常数及介电损耗降低的原因更有可能是改性单体对交联网络的改变和固化度的提高。

对不同改性产物试片进行耐溶剂及小分子溶出测试结果见表3,丙酮浓缩得到白色固体热分析及对比结果见图10、图11。观察到高4TPCY含量试件回流后出现裂纹。高4TPCY含量试件的质量损失和裂纹表明4TPCY含量过高会导致产物耐溶剂性快速下降,表明4TPCY大量添加导致改性产物中残留非交联结构,从而导致耐溶剂性大幅下降,38.50% 4TPCY改性样品9和10分别采用熔融共混和

4TPCY初期过量两种不同工艺,质量损失和样品裂纹状况接近,说明改变投料次序对4TPCY参与反应无明显影响。



(a) 介电常数



(b) 介电损耗

图9 相同4TPCY含量,不同改性及固化工艺BADCy体系介电性能

Fig.9 Dielectric constant of BADCy modified by specific content 4TPCY and varied processes

表2 介电试片 250℃后固化质量损失

Tab.2 Mass loss of samples cured at 250℃

4TPCY /wt%	230℃固化 试件质量/mg	250℃固化 试件质量/g	后固化 质量损失/mg	后固化质量 损失比率/%
3	8.546	8.532	14	0.164
5	8.318	8.304	14	0.168
17	8.113	8.103	10	0.123
17	8.071	8.050	21	0.260

图10中热失重行为对比表明,提取所得的白色固体和4TPCY具有接近的热失重行为,该白色固体可能含较高比例4TPCY成分。图11表明白色固体同4TPCY的DSC吸热峰高度重合,结合热失重及添加过程,说明改性产物中存在一定量未反应4TPCY。

固化度分析结果(表4)表明相同固化制度下,固化度随着4TPCY添加比例的增大而提高,提高趋势宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2015年 第4期

在少量添加时较明显,添加量增大后,固化度进一步提高,但是趋势放缓。说明反应程度与4TPCY添加量有一定相关性,4TPCY加入有利于提高氰酸酯固化度,从而降低产物的介电常数及损耗,但是降低程度与添加量无严格相关。

表3 改性试片沸騰丙酮回流8 h 质量变化

Tab.3 Mass loss of samples after refluxing in acetone for 8 hours

序号	4TPCY 比例/%	原始质量 /mg	浸泡后质量 /mg	质量损失率 /%
1	0	145	145	0
2	5	170	170	0
3	10	188	188	0
4	17	221	221	0
5	20	166	166	0
6	25	164	164	0
7	30	158	149	5.70
8	35	138	109	21.01
9	38.50	246	170	30.89
10	38.50	245	167	31.84

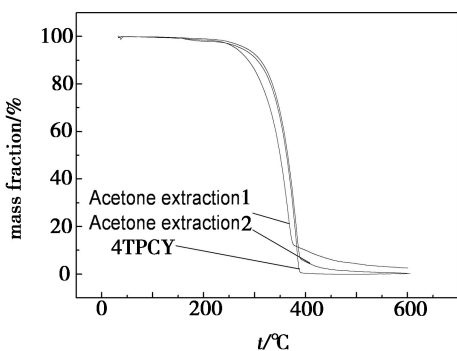


图10 丙酮提取物与4TPCY的TGA曲线

Fig. 10 Curves of TGA on acetone extraction and 4TPCY

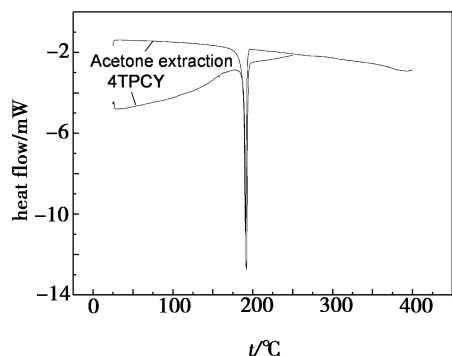


图11 4TPCY与洗脱物DSC曲线对比

Fig. 11 Curves of DSC on acetone extraction and 4TPCY

表4 4TPCY含量及其对应固化度¹⁾

Tab.4 Reaction degree of samples depended on 4TPCY content¹⁾

BADCy/4TPCY 比例	固化度/%
1:0	89.00
9:1	91.97
2:1	92.71

注:1) 固化制度:200°C/2 h,230°C/1 h。

对4TPCY改性BADCy热失重分析结果见图12,可以看到,改性产物在低于BADCy热失重起点的温度出现阶梯状失重,且与4TPCY的失重起点接近,失重初段和4TPCY失重曲线相似,失重阶梯部分占总失重比例与4TPCY添加量正相关,说明4TPCY添加量过大时不够较好地进入交联网络。

图13对比了相同添加量(38.5%),不同添加过程产物的热行为,可以看到具有相同添加量,不同添加程序样品的热失重行为具有一定差别,4TPCY初期过量产物(4TPCY-BADCy)相对于熔融共混制备样品(BADCy-4TPCY)具有较好的耐热性,说明改变添加次序,使反应初期4TPCY过量对促进反应具有一定效果,可以进一步开发其应用。

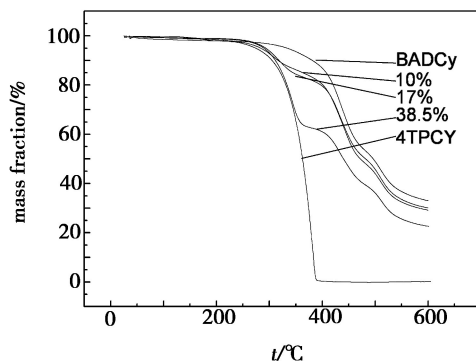


图12 不同4TPCY含量BADCy产物的TGA曲线

Fig. 12 Curves of TGA on BADCy modified by varied 4TPCY content

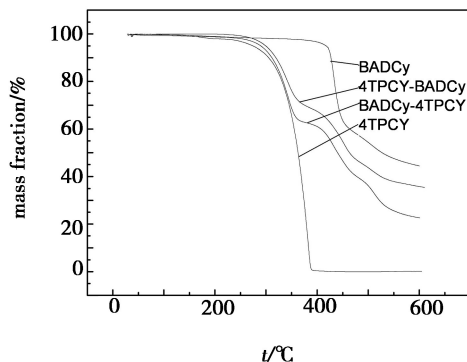


图13 改变投料过程产物的TGA曲线

Fig. 13 Curves of TGA on BADCy modified by certain 4TPCY content, varied processes

单官能团氰酸酯改性氰酸酯树脂体系聚合过程中,单官能团单体的反应活性较低,获得的改性产物固化物相对于未改性树脂固化物表现出更高的固化度,体现出介电常数和介电损耗明显降低,降低程度一定范围内与改性单体加入量正相关,体系内仍残留有一定量未反应的改性单体。

3 结论

(1) 4TPCY 的加入会导致 BADCy 树脂体系介电常数和介电损耗的降低,且降低程度一定范围内与 4TPCY 加入量正相关,为了保证材料的力学及耐热性能,10% 含量能够实现较为平衡的综合性能。

(2) 在改性氰酸酯树脂固化过程中,4TPCY 参与反应活性较低,反应后期仍可能有部分残留,4TPCY 反应初期过量能够促进参与聚合反应。

(3) 4TPCY 改性 BADCy 树脂体系相比于未改性体系相同固化制度下能达到更高反应程度,是其表现出更低介电常数及损耗的可能原因。

参考文献

[1] 柳丛辉,唐玉生,孔杰. 氰酸酯树脂体系介电性能研究新进展[J]. 工程塑料应用,2011,39(11):84-88

[2] James Griffith, Jeffery Greathouse, Robert Soulen, et al. Synthese of a low dielectric perfluoromethylene linked cyanate resin[J]. The Proceedings of the ACS Division of Polymeric Materials: Science and Engineering, San Francisco, 1992(66): 466-467

[3] 洪义强,钟翔峙,包建文. 酚类改性氰酸酯体系介

电性研究[J]. 热固性树脂,2006,21(4):14-47

[4] 张丹枫,蒋春林,焦扬声. 聚四氟乙烯改性氰酸酯树脂[P]. CN1908032A,2007

[5] National Aeronautics and Space Administration. R. A. Brand and E. S. Harrison, Feasibility Study on the Development of Tough, Moisture-Resistant Laminating Resins, NASA Contractor Report 3185, Contract NAS1-151111 [R]. Springfield: U. S. General Dynamics Convair Division, 1979

[6] Daisuke Fujimoto, Yasuyuki Mizuno, Nozomu Takano. Low-transmission-loss modified cyanate ester materials for high-frequency application [C]. IEEE Polytronic 2002 Conference, Institute of Electrical and Electronics Engineers

[7] Shieh J Y, Yang S P, Wu M F. Synthesis and characterization of novel low-dielectric cyanate ester [J]. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2004(42):2589-2600

[8] Shieh J Y, Hwang H J, Yang S P. Synthesis and properties of a cyanate ester containing dicyclopentadiene (II) [J]. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2005(43):671-681

[9] 张中云,王家樑,王帆. 新型单官能团氰酸酯改性氰酸酯树脂的研究[J]. 玻璃钢/复合材料,2010(3):34-37

[10] Schulze K, Schuldt U, Kahle O, et al. Novel low-k polycyanurates for integrated circuit (IC) metallization [J]. Microelectronic Engineering, 2005(82):356-361

[11] Shamiryan D, Abell T, Iacopi F, et al. Low-k dielectric materials [J]. Materialstudy, 2004(1):34-39

(编辑 任涛)