

# 八氨基苯基笼形倍半硅氧烷改性的双马来酰亚胺树脂

黄福伟 周燕 沈学宁 黄发荣 杜磊

(华东理工大学国防材料工程研究所,上海 200237)

**文 摘** 从苯基三氯硅烷出发,通过水解缩合合成八苯基笼形倍半硅氧烷 (OPS),经发烟硝酸硝化得到八硝基苯基笼形倍半硅氧烷 (ONPS),再经 Pd/C催化还原得到八氨基苯基笼形倍半硅氧烷 (OAPS),用红外光谱 (IR)和核磁共振 (NMR)表征了它们的结构。以溶液聚合制备了 OAPS/BMI 树脂,研究了 OAPS含量对 OAPS/BMI 固化树脂热性能的影响,并考察了 OAPS/BMI 固化树脂的介电性能。研究结果显示:随着 OAPS含量的上升,OAPS/BMI 固化树脂的  $T_g$ 变化不大,5%失重温度 ( $T_d^5$ )下降。含 5%质量分数 OAPS的 OAPS/BMI 固化树脂的  $T_g$ 达到 429 ;  $T_d^5$ 达到 475 ,800 残重率为 51.9%;在 7.95 MHz下其介电常数为 2.92,  $\tan \delta$  为  $9.69 \times 10^{-3}$ 。

**关键词** 八氨基苯基笼形倍半硅氧烷,改性双马来酰亚胺树脂,耐热树脂,热性能,介电性能

## Bismaleimide Resins Modified by Octa (Aminophenyl) Silsesquioxane

Huang Fuwei Zhou Yan Shen Xuening Huang Farong Du Lei

(Institute of Advanced Materials, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

**Abstract** Octa (aminophenyl) silsesquioxane (OAPS) was prepared by nitration of octaphenylsilsesquioxane (OPS) in fuming nitric acid to form octa (nitrophenyl) silsesquioxane (ONPS) and by mild reduction of ONPS with Pd/C as a catalyst. OPS, ONPS and OAPS were characterized by FT-IR,  $^1\text{H}$  NMR, and  $^{29}\text{Si}$  NMR. The OAPS/BMI resin was prepared by solution polymerization of OAPS and BMI. The curing behavior of OAPS/BMI resin was investigated by DSC and the thermal and dielectric properties of cured OAPS/BMI resin were studied. The DMA and TGA results indicated that the glass transition temperature ( $T_g$ ) of cured OAPS/DPBPA/BMI resin changed unremarkably with the increase of OAPS content, while thermal decomposition temperature ( $T_d^5$ ) decreased. The  $T_g$  of cured resin with 5% OAPS is 429 ,  $T_d^5$  is 475 , and char yield 51.9% (800 ), dielectric constant 2.92 and  $\tan \delta$   $9.69 \times 10^{-3}$ .

**Key words** Octa (Aminophenyl) silsesquioxane, Modified Bismaleimide resin, Heat-Resistant resin, Thermal properties, Dielectric properties

### 1 前言

航天航空透波材料应具有优异的介电性能、良好的耐热性能、耐环境性以及机械性能<sup>[1-2]</sup>。笼形倍半硅氧烷 (POSS)是近年来发展迅速的一类纳米级的聚合物增强材料,由于 POSS中含有无机 Si—O 骨架和

特殊的笼状结构,所以能提高聚合物的耐热性能和介电性能<sup>[3-6]</sup>。Choi等人<sup>[7]</sup>利用八氨基苯基笼形倍半硅氧烷 (OAPS)和二苯醚四甲酸二酐 (ODPA)制备的 OAPS/ODPA 纳米复合材料的 5%失重温度 ( $T_d^5$ )在 570 以上。Huang等人<sup>[8]</sup>采用溶胶凝胶法制备的

收稿日期:2007-10-16;修回日期:2007-12-07

基金项目:国家安全重大基础研究计划资助 (5131802)

作者简介:黄福伟,1982年出生,博士研究生,主要从事耐高温材料的研究

OAPS/PI纳米复合材料与纯的PI相比,  $T_g$  从 301.4 提高到 421.0。Leu等<sup>[9]</sup>将 2.5%的  $\text{NH}_2$ -POSS引入到 EMDA/ODA中,其介电常数从 3.40 降到 3.09。可见 POSS是一种有潜力的透波材料。

双马来酰亚胺(BMI)树脂既有优良的耐(湿)热、耐辐射等多种性能,又有易加工性能和优良的介电性能,因此在航天航空领域得到了广泛应用。将 POSS与 BMI树脂相结合,可形成一种具有优良耐热性能和介电性能的材料。本文采用 OAPS来改性 BMI树脂,制备了有机/无机杂化树脂,并表征了树脂的耐热性能和介电性能。

## 2 实验

### 2.1 主要原料

苯基三氯硅烷,辽宁大连市元永有机硅厂。苯基三甲基氢氧化铵的甲醇溶液[50%(质量分数)],江苏金坛市西南化工研究所。发烟硝酸,上海试剂四厂。二苯甲烷型双马来酰亚胺,湖北洪湖双马来酰亚胺厂。Pd/C催化剂[5%(质量分数)]及其他试剂均购自上海国药集团化学试剂有限公司。

苯基三氯硅烷通过减压蒸馏提纯,氯仿用 4A分子筛除水,四氢呋喃和三乙胺用 4A分子筛除水后再加入钠和二苯甲酮(指示剂)蒸馏提纯。

### 2.2 仪器设备

红外光谱分析采用 Nicolet 550型傅里叶红外光谱仪, KBr压片。核磁共振分析采用 BRUKER AVANCE 500 MHz核磁共振波谱仪,以  $\text{CDCl}_3$ 和  $\text{DM}_2\text{SO}-d_6$ 为溶剂。热分析采用 Netzsch 200 DSC分析仪,升温速率  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $\text{N}_2$ 气氛。动态力学分析采用 Netzsch 242 DMA分析仪,频率 1 Hz,升温速率  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 。热失重分析采用 METTLER TGA/SDTA 851 TGA分析仪,升温速率  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $\text{N}_2$ 气氛。介电性能测试采用 Q表 AS28571测试,测试温度  $20^\circ\text{C}$ , 频率 7.95 MHz。

### 2.3 八苯基笼形倍半硅氧烷(OPS)的合成

将苯基三氯硅烷(50 g, 0.24 mol)和苯(240 mL)加入 1 L装有冷凝管、温度计和搅拌棒的三口烧瓶中,机械搅拌,冷凝管通冷凝水,室温下缓慢滴加去离子水(125 g),滴加完毕后室温反应 24 h。然后将混合物转移到 1 L分液漏斗中,用去离子水洗去 HCl,至 pH 7。再将苯层转移到 500 mL三口烧瓶中,加入催化剂苯基三甲基氢氧化铵的甲醇溶液(10 mL),

混合物加热回流反应 4 h。然后停止加热与搅拌,静置 4 d。再加热回流反应 24 h。冷却至室温,抽滤后得到白色粉末产物,用去离子水洗去掉残余的催化剂,再经真空烘箱干燥即可<sup>[10~11]</sup>。产率:90%。FT-IR:  $3074\text{ cm}^{-1}$  (C—H),  $1595\text{ cm}^{-1}$  (phenyl),  $1115\text{ cm}^{-1}$  (Si—O—Si)。<sup>29</sup>Si NMR: -77.7。

### 2.4 八硝基苯基笼形倍半硅氧烷(ONPS)的合成

将 OPS(40 g)和氯仿(240 mL)加入 1 L装有冷凝管、温度计和搅拌棒的四口烧瓶中,机械搅拌,冷凝管通冷凝水,用冰盐浴冷却烧瓶。然后缓慢滴加发烟硝酸(240 mL),滴加完毕后在冰盐浴冷却下再反应 1 h,然后室温反应过夜。将混合物倒入 400 g冰中,等冰融化后将混合物转移到 1 L分液漏斗中,用去离子水洗去  $\text{HNO}_3$ ,至 pH 7。有机层蒸馏除掉氯仿后得到淡黄色粉末产物。产率:90%。FTIR:  $1350\text{ cm}^{-1}$  (N=O),  $1530\text{ cm}^{-1}$  (N=O),  $1098\text{ cm}^{-1}$  (Si—O—Si)。<sup>1</sup>H NMR: 8.6(1.0 H), 7.8-8.4(4.2 H), 7.7(2.8 H)。<sup>29</sup>Si NMR: -79.5(1.0 Si), -82.6(1.1 Si)。

### 2.5 OAPS的合成

将 ONPS(30 g)和 Pd/C催化剂(3.68 g)加入 1 L装有冷凝管、温度计和搅拌棒的四口烧瓶,烧瓶除水除氧,  $\text{N}_2$ 保护,加入 240 mL无水四氢呋喃和 240 mL无水三乙胺,机械搅拌,通冷凝水。加热至  $60^\circ\text{C}$ , 缓慢滴加甲酸(31.2 mL),滴加完毕后继续反应 5 h。待冷却后将 150 mL水和 150 mL四氢呋喃加入反应体系,搅拌至稠状体系变成黑色悬浮液。抽滤分离出 Pd/C,滤液加 150 mL乙酸乙酯,用 300 mL去离子水洗 4次,有机层加 15 g  $\text{MgSO}_4$ 干燥,  $\text{N}_2$ 保护过夜。抽滤除去  $\text{MgSO}_4$ ,用 2 L石油醚沉淀,抽滤分离得到沉淀物,再溶于 90 mL四氢呋喃(THF)和 150 mL乙酸乙酯中,再用 1 L石油醚沉淀,抽滤分离得到产物,经真空烘箱干燥即可。OAPS的合成示意图 1所示。产率:73%。FTIR:  $3380\text{ cm}^{-1}$  (N—H),  $1621\text{ cm}^{-1}$  (N—H),  $1128\text{ cm}^{-1}$  (Si—O—Si)。<sup>1</sup>H NMR: 6.0~7.8(2.3 H), 4.0~5.4(1.0 H)。

### 2.6 OAPS/BMI树脂的合成

将计量配比的 OAPS和 BMI加入三口烧瓶,加入溶剂无水二氧六环,机械搅拌,通冷凝水,  $\text{N}_2$ 保护,  $100^\circ\text{C}$  反应 1 h。待冷却后,用石油醚沉淀,抽滤分离得到产物,经真空烘箱干燥即得 OAPS/BMI树脂。合成并研究了 1<sup>#</sup>~4<sup>#</sup>试样, OAPS的质量分数分别为 5%、10%、15%和 20%, 0<sup>#</sup>试样为纯 BMI树脂。OAPS/BMI树脂的合成示意图 2所示。

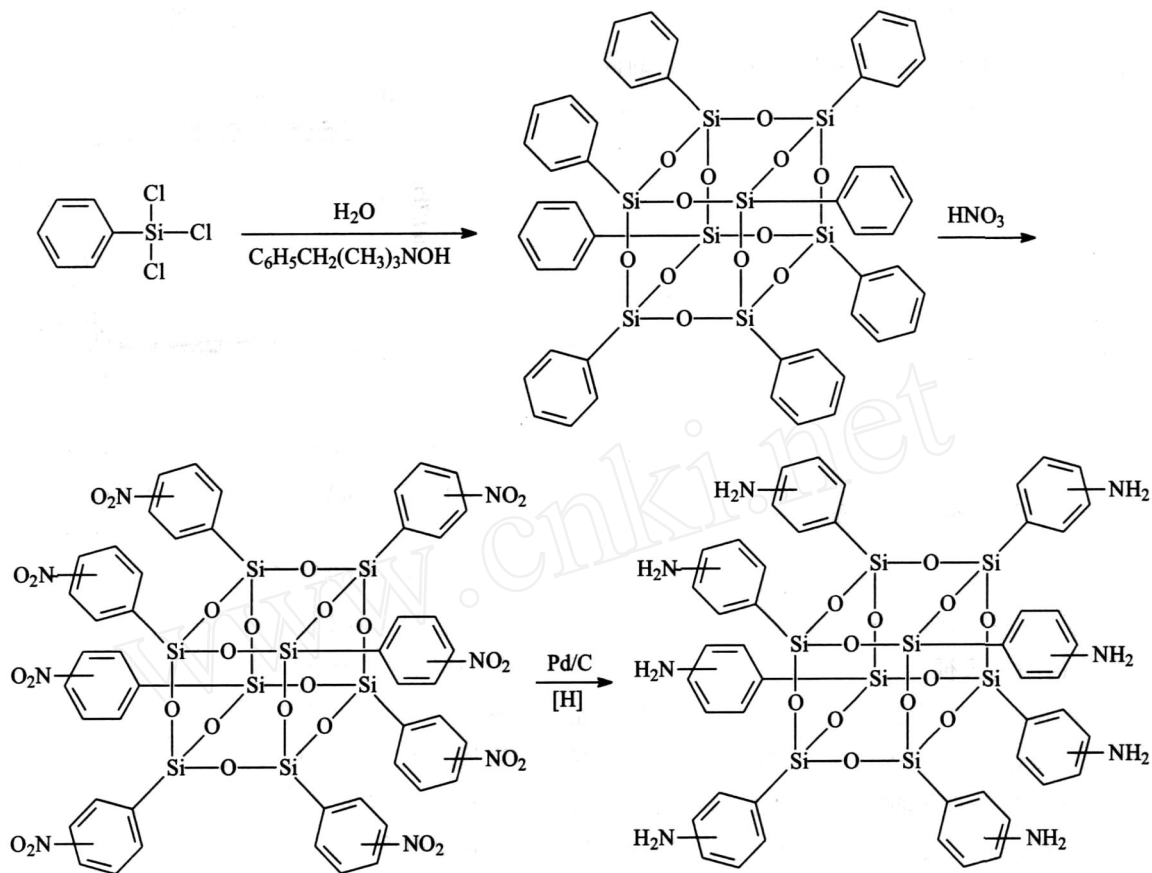


图 1 OAPS的合成

Fig 1 Synthesis of OAPS

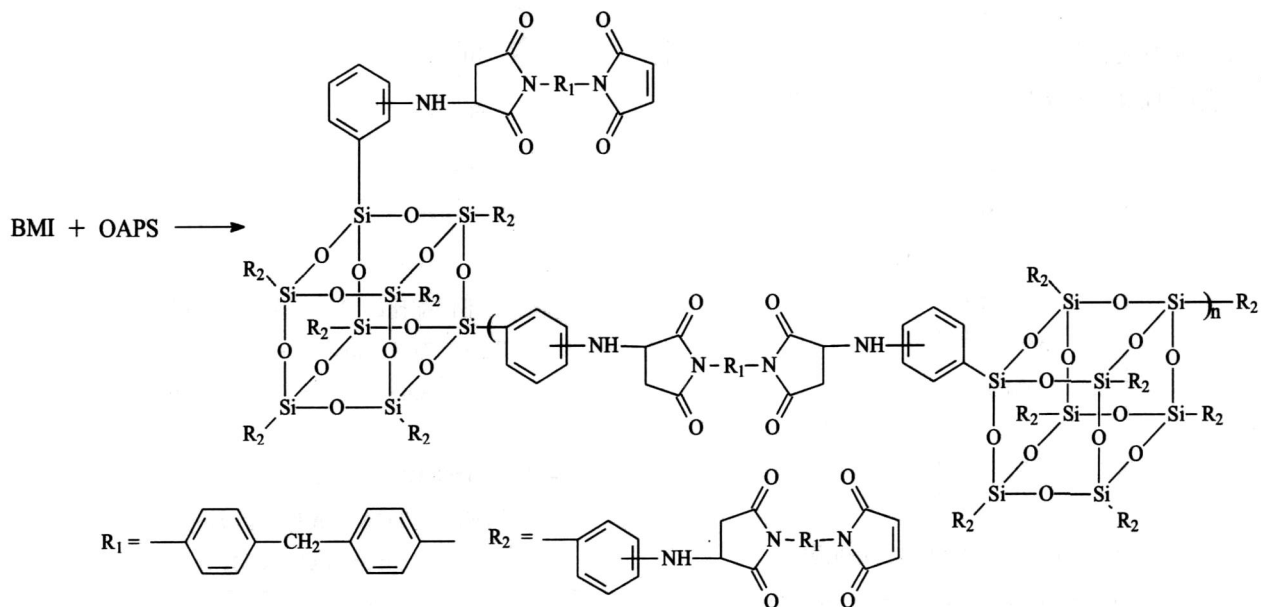


图 2 OAPS/BMI 树脂的合成

Fig 2 Synthesis of OAPS/BMI resin

### 3 结果与讨论

#### 3.1 树脂的固化

图 3是 1#试样的 DSC曲线,从图上可以看出在

159 有一个熔融吸热峰,吸热量为 90 J/g,为树脂的  
 熔化峰,与 BM 熔点接近;在 219 有一个宽放热峰,  
 为 OAPS/BMI 树脂的固化放热峰,放热量为 155 J/g

固化放热峰的起始温度为 184 ,峰温为 219 ,终止温度为 255 ,因此初步确定 OAPS/BM 树脂的固化工艺为 170 /2h + 200 /2h + 230 /2h + 260 /5h,

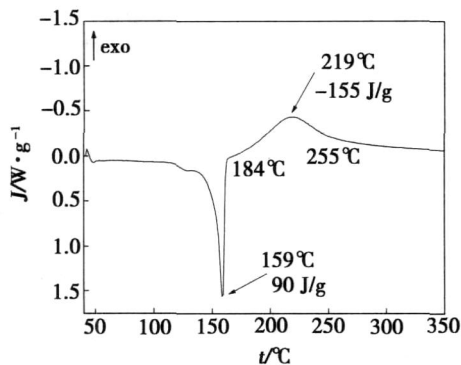


图 3 1#试样的 DSC 曲线

Fig 3 DSC curves of sample 1

### 3.2 固化树脂的表征

固化树脂的红外光谱如图 4 所示。研究结果显示 OAPS 的伯氨基在  $3380\text{ cm}^{-1}$  的伸缩振动吸收峰和  $1622\text{ cm}^{-1}$  的弯曲振动吸收峰都已经减弱,取而代之的是在  $3471\text{ cm}^{-1}$  处出现仲氨基伸缩振动吸收峰。由于 BMI 的  $\text{C}=\text{C}$  双键打开, BMI 亚胺环上的  $\text{C}-\text{N}-\text{C}$  在  $1149\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰在 OAPS/BM 树脂中变为  $1181\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰,此外, BMI 在  $830\text{ cm}^{-1}$  的  $\text{C}=\text{C}$  吸收峰和  $690\text{ cm}^{-1}$  的  $-\text{C}-\text{H}$  吸收峰明显减弱但未完全消失(苯环的骨架振动也存在吸收)。以上结果表明 OAPS 和 BMI 已发生 Michael 加成反应。

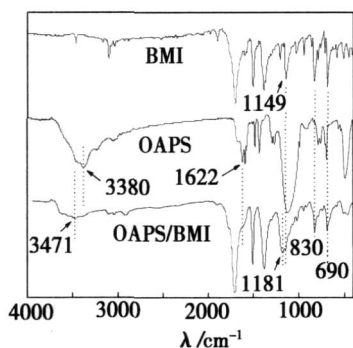


图 4 1#试样和单体的红外光谱

Fig 4 FTIR spectra of cured resin (sample 1) and resin components

### 3.3 固化树脂的性能

#### 3.3.1 固化树脂的热性能

不同配比的 OAPS/BMI 固化树脂的 DMA 曲线如图 5 所示。分析结果列于表 1。可见  $T_g$  随着 OAPS 含量的变化而变化,但变化不大。 $3^\#$  和  $4^\#$  树脂的  $T_g$  已接近热失重温度,所以在图 5 上没有明显的损耗因子峰出现。总的来说, OAPS/BMI 固化树脂的

$T_g$  要高于一般改性 BM 树脂。

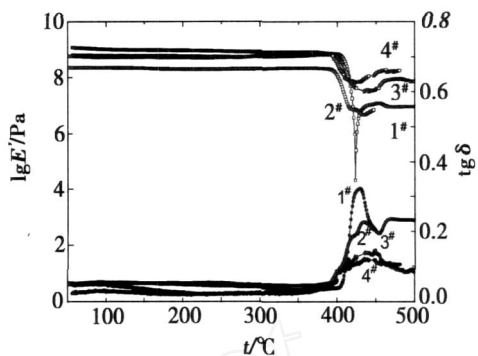


图 5 不同配比的 OAPS/BMI 固化树脂的 DMA 曲线

Fig 5 DMA curves of cured OAPS/BMI resins with different content of OAPS

TGA (图 6) 研究结果显示随着 OAPS 含量的上升,  $T_d^{5\%}$  呈下降趋势,残重率  $Y_c$  呈上升趋势。这是因为 OAPS 的  $\text{NH}_2$  和 BMI 亚胺环上的  $\text{C}=\text{C}$  反应后生成  $\text{C}-\text{N}$ , 而  $\text{C}-\text{N}$  的耐热温度有限,因此随着 OAPS 含量的上升导致  $T_d^{5\%}$  降低。OAPS 含量的上升使树脂体系内 Si 含量上升,在高温下分解会形成  $\text{SiO}_2$  等,因而残重率升高。

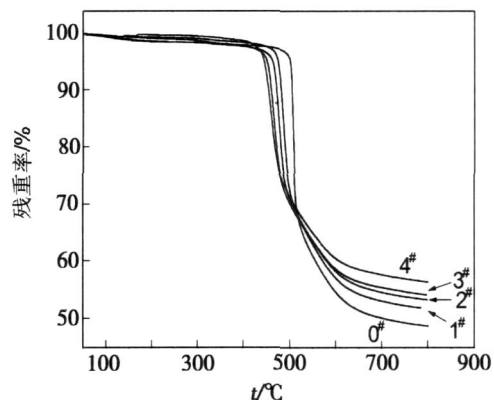


图 6 不同配比的 OAPS/BMI 固化树脂的 TGA 曲线

Fig 6 TGA curves of cured OAPS/BMI resins with different content of OAPS

表 1 OAPS/BMI 固化树脂的 TGA 和 DMA 分析结果

Tab 1 TGA and DMA analysis result of cured OAPS/BMI resins

| 试样 | $T_g /$ | $T_d^{5\%} /$ | $Y_c / \%$ |
|----|---------|---------------|------------|
| 0# | -       | 501           | 48.8       |
| 1# | 429     | 475           | 51.9       |
| 2# | 418     | 463           | 53.4       |
| 3# | -       | 450           | 54.3       |
| 4# | -       | 444           | 56.4       |

#### 3.3.2 固化树脂的介电性能

(下转第 33 页)

5855828, 1999

6 Tuffias R H, Williams B E, Kaplan R B. USA Patent 5855828, 1999

7 Gelfond N V, Tuzikov F V, Igumenov I K. An XPS study of the composition of iridium films obtained by MOCVD. *Surface Science*, 1992; 275: 323 ~ 331

8 Goto T, Vargas J R, Hirai T. Preparation of iridium clusters by MOCVD and their electrochemical properties. *Materials Science and Engineering A*, 1996; 217/218: 223 ~ 226

9 Smith D C, Pattillo S G, Zocco T G et al. Low-temperature chemical vapor deposition of rhodium and iridium thin films. *Mat Res Soc. Symp. Proc.*, 1990; 168: 369 ~ 377

10 Maury F, Senocq F. Iridium coatings grown by metal-organic chemical vapor deposition in a hot-wall CVD reactor. *Surface and Coatings Technology*, 2003; 163 ~ 164: 208 ~ 213

11 Sun Y M, Endle J P, Smith K et al. Iridium film growth with iridium tris-acetylacetonate: oxygen and substrate effects. *Thin Solid Films*, 1999; 346: 100 ~ 107

12 Mumtaz K, Echigoya J, Hirai T et al. R magnetron sputtered iridium coatings on carbon structural materials. *Materials Science and Engineering A*, 1993; 167: 187 ~ 195

13 Mumtaz K, Echigoya J, Hirai T et al. Iridium coatings on carbon-carbon composites produced by two different sputtering methods: a comparative study. *Journal of Materials Science Letters*, 1993; 12: 1 411 ~ 1 417

14 Harding J T, Fry V R, Tuffias R H et al. Oxidation resistance of CVD coatings. *Air Force Rocket Propulsion Laboratory (AFRPL)*, Edwards Air Force Base, CA, 1987: 29

15 徐重. 等离子表面冶金技术的现状与发展. *中国工程科学*, 2002; 4(2): 36 ~ 41

16 徐重, 张高会, 张平则等. 双辉等离子表面冶金技术的新进展. *中国工程科学*, 2005; 7(6): 73 ~ 78

17 Bauer E. Epitaxy of metals on metals. *Applied Surface Science*, 1982; 11 ~ 12: 479 ~ 494

(编辑 李洪泉)

(上接第 20 页)

测试了 I<sup>#</sup>固化树脂的介电性能, 在 7.95 MHz 下为 2.92, tan 为  $9.69 \times 10^{-3}$ 。

#### 4 结论

用 OAPS 和 BMI 制得了 POSS 改性的双马来酰亚胺树脂 (OAPS/BMI), OAPS/BMI 固化树脂具有较好的热性能和介电性能。随着 OAPS/BMI 树脂中 OAPS 含量的提高, 其固化树脂的  $T_g$  变化不大, 5% 失重温度  $T_d^5$  呈下降趋势, 800℃ 残重率  $Y_c$  呈上升趋势。含 5% 质量分数 OAPS 的 OAPS/BMI 固化树脂的  $T_g$  达到 429℃;  $T_d^5$  达到 475℃,  $Y_c$  为 51.9%; 在 7.95 MHz 下的介电常数为 2.92, tan 为  $9.69 \times 10^{-3}$ 。

#### 参考文献

1 黎义, 李建保等. 航天透波多功能复合材料的介电性能分析. *宇航材料工艺*, 2001; 31(6): 4 ~ 9

2 袁海根, 周玉玺. 透波复合材料研究进展. *化学推进剂与高分子材料*, 2006; 4(5): 30 ~ 36

3 Baney R H, Itoh M et al. Silsesquioxanes. *Chem Rev*, 1995; 95: 1 409 ~ 1 430

4 Harrison P G. Silicate cages: precursors to new materials. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1997; 542: 141 ~ 183

5 Strachota A, Tishchenko G et al. Chitosan-oligo (sils-

esquioxane) blend membranes: preparation, morphology, and diffusion permeability. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 2002; 11: 165 ~ 182

6 刘玉荣, 黄玉东等. POSS 改性传统聚合物的研究进展. *宇航材料工艺*, 2005; 35(2): 6 ~ 9

7 Choi J, Tamaki R et al. Organic/inorganic in situ nanocomposites from aminophenylsilsesquioxanes. *Chem Mater*, 2003; 15: 3 365 ~ 3 375

8 Huang J C, He C B et al. Polyimide/POSS nanocomposites: interfacial interaction, thermal properties and mechanical properties. *Polymer*, 2003; 44: 4 491 ~ 4 499

9 Leu C M, Reddy G M et al. Synthesis and dielectric properties of polyimide-chain-end tethered polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites. *Chem Mater*, 2003; 15: 2 261 ~ 2 265

10 Tamaki R, Tanaka Y et al. Octa (aminophenyl) silsesquioxane as a nanoconstruction site. *J. Am. Chem. Soc.*, 2001; 123: 2 416 ~ 2 417

11 Huang F W, Rong Z X et al. Organic/Inorganic hybrid bismaleimide resin with octa (aminophenyl) silsesquioxane. *Polym Eng Sci*, in press

(编辑 任涛)