

二烯丙基双酚 A 共聚双马来酰亚胺 改性氰酸酯树脂的性能

郭颖¹ 刘锋² 陈聪慧³ 王立敏³ 赵彤¹

(1 中国科学院化学研究所,北京 100190)

(2 郑州大学,郑州 450001)

(3 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

文 摘 采用二烯丙基双酚 A 和二苯甲烷型双马来酰亚胺与双酚 A 型氰酸酯共聚,以改善氰酸酯树脂的工艺和耐热性能;利用 DSC, TGA, DMA 表征了树脂的固化行为和耐热性能;此外,还研究了树脂的力学性能及高频下的介电性能。结果表明,改性后的氰酸酯树脂固化反应温度降低了约 60℃,改性树脂固化物在氮气气氛下 $T_d^{5\%}$ 约 400℃, T_g 约 270℃,显示了良好的耐热性能。在 7~15 GHz 宽频范围下,改性树脂的介电常数 <3,介电损耗 0.008~0.01,显示了良好的介电性能。

关键词 氰酸酯,双马来酰亚胺,介电性能

中图分类号:TQ32

DOI:10.3969/j.issn.1007-2330.2015.06.010

Performance of Cyanate Ester Modified by o-o'-Diallyl Bisphenol A and Bismaleimide

GUO Ying¹ LIU Feng² CHEN Conghui³ WANG Limin³ ZHAO Tong¹

(1 Laboratory of Advanced Polymer Materials, Institute of Chemistry of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

(2 The College of Chemistry and Molecular Engineering Zhengzhou University, Zhengzhou 450001)

(3 Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract In this paper, diallyl bisphenol A and N,N'-(4,4'-diphenylmethane) bismaleimide were used to modify bisphenol A dicyanate ester to improve process capability and heat resistance. Cure behavior and heat resistance of the modified resin was investigated by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA) and dynamic mechanical analyzer (DMA). In addition, mechanical properties and dielectric properties in high frequency of the resin were also investigated. The result indicated that DSC result showed that the temperature of the curing reaction of modified resin was lowered ca 60℃. TGA results showed 5% weight loss temperature were about 400℃. DMA results showed the inflection point of $\tan\delta$ are about 270℃. In 7 to 15 GHz, the dielectric constant <3, dielectric loss 0.008 to 0.01, showing a good dielectric properties.

Key words Cyanate ester, Bismaleimide, Dielectric property

0 引言

氰酸酯树脂(CE)作为一类综合性能优异的热固性树脂,在电子电气,覆铜板,电子封装,航空航天等领域存在广泛的应用^[1-2]。氰酸酯在热和催化剂的

作用下,发生环化三聚反应形成高度对称的三嗪环,这种对称结构在(0~220℃)和频率(0~1 GHz)下具有优异的介电性能,介电常数 2.8~3.3,介电损耗 0.003~0.01^[3]。同时,含三嗪环的高度交联的网络

收稿日期:2015-04-15

基金项目:青年科学基金项目(项目编号:51403218)

作者简介:郭颖,1985年出生,博士,主要从事耐高温高分子的相关研究。E-mail:gsummer@iccas.ac.cn
宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2015年 第6期

结构使其具有良好的热性能、力学性能、低吸水性 and 粘接性能等^[4]。

氰酸酯树脂在没有催化剂的作用下,很难固化。为了降低氰酸酯固化温度,很多学者做了大量工作,常用的促进氰酸酯固化的方法是加入催化剂^[5-6]或者引入含有活泼 H 的化合物^[7-8]。常用的催化剂是有机金属催化剂和壬基酚,这两者通常会降低树脂的 T_g ,提高其介电常数和介电损耗。二烯丙基双酚 A 是一种应用比较成熟的双马来酰亚胺树脂(简称“双马”)改性剂,其含有的—OH 可以催化氰酸酯聚合,同时其分子结构中的苯环对树脂耐热性能降低不明显。双马树脂具有突出的高耐热性,所以本文利用工业化的二烯丙基双酚 A,4-4'-二苯甲烷型双马来酰亚胺对双酚 A 型氰酸酯进行改性,对其固化行为,固化物的热性能、力学性能、介电性能进行了初步研究。

1 实验

1.1 原料

双酚 A 型氰酸酯(CY-1),工业级,扬州吴桥树脂厂;4-4'-二苯甲烷型双马来酰亚胺(BDM),工业级,濮阳蔚林化工股份有限公司;二烯丙基双酚 A(DABPA),工业级,莱玉化工有限公司。

1.2 改性氰酸酯树脂的制备

首先将氰酸酯(CY-1)与二烯丙基双酚 A(DABPA)按照摩尔比 1:0.2 加入到配有机械搅拌、温度计以及冷凝管的 250 mL 三口烧瓶中,经过 120℃/2 h+130℃/2 h 的预聚后,加入 10wt%、15wt%、20wt% 的双马来酰亚胺单体(BDM),质量分数以 CY-1 和 DABPA 的质量总和计。在 130℃ 下搅拌 0.5 h 后得到改性的氰酸酯树脂。将改性的树脂倒入预热的模具中,在 130℃ 真空烘箱中脱泡,再转移至鼓风烘箱中,按以下程序固化:180℃/2 h+200℃/2 h+220℃/2 h+250℃/5 h,得到树脂固化物。

1.3 分析与表征

(1) DSC:利用 Mettler-Toledo DSC 822e 型差示扫描量热仪进行 DSC 分析;测试气氛为 N_2 ,流速为 50 mL/min;升温速率为 10℃/min,温度范围为 25~400℃。

(2) TGA:采用 Netzsch STA409PC 测试,测试气氛为 N_2 ,流速 50 mL/min;升温速率为 10℃/min,温度范围为 25~850℃。

(3) DMA:在 Netzsch DMA242C 上进行测试,保护气 N_2 ,流速 50 mL/min,测试温度 25~400℃,升温速率为 5℃/min,采用单悬臂梁模式测量树脂浇铸体的玻璃化转变温度。

(4) 冲击性能:根据 GB/T 2567-2008 采用简支梁冲击韧性实验机测试,样条尺寸:80 mm×10 mm×4 mm。

(5) 弯曲性能:采用 Instron Universal Tester Model 3365 万能力学性能试验机,根据 GB/T 9341-2000 进行弯曲强度测试。

(6) 介电性能:采用谐振腔法测量,方法为 DqES423-2006,航天材料及工艺研究所和电子科技大学共同研制。

2 结果与讨论

2.1 改性氰酸酯树脂的固化行为

图 1 是氰酸酯与改性氰酸酯树脂的 DSC 曲线,可以看出纯 CY-1 的起始固化温度约为 190℃,固化放热量为 590 J/g,DABPA 的加入明显降低了其固化温度,降低约 60℃,说明二烯丙基双酚 A 中的—OH 很好地催化了 CY-1 的固化,并且放热量从 590 J/g 降低至 326 J/g,使固化反应更温和。双马来酰亚胺与二烯丙基双酚 A 的“ENE”反应发生在 100~200℃^[9],但是在 CY-1-0.2 DABPA-20% BDM 体系中,“ENE”反应未在 DSC 曲线体现。可能是由于 CY-1 优先与 DABPA 预聚,剩余的 DABPA 量较少。

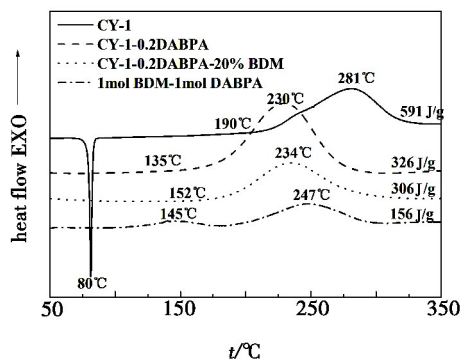


图 1 氰酸酯与改性氰酸酯树脂的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of cyanate resin and modified cyanate resin

2.2 改性氰酸酯树脂固化物的热性能

图 2 是氰酸酯与改性氰酸酯树脂的 TGA 曲线,表 1 数据为氰酸酯与改性氰酸酯树脂失重 5%,10% 的分解温度和 800℃ 残重。由表 1 可知,CY-1 固化形成的三嗪环交联网络结构具有优异的耐热性能, T_d^5 为 415℃,当 DABPA 加入到 CY-1 后, T_d^5 从 415℃ 降低至 358℃,主要是由于 DABPA 中柔性基团的存在以及交联密度降低^[10]。当 BDM 加入到 CY-1-DABPA 体系中后,树脂的热稳定性有所提高。20% BDM 加入后,树脂 T_d^5 从 358℃ 提升至 395℃,树脂仍然保持与氰酸酯树脂本身相近的优异的耐热性能。

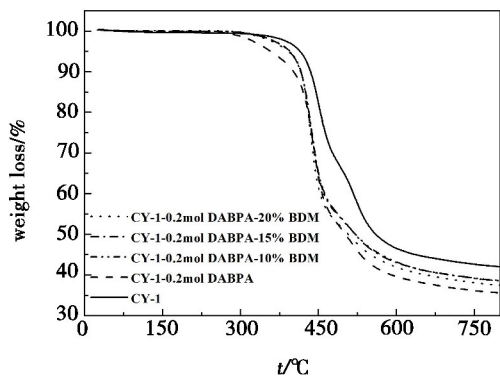


图2 改性氰酸酯树脂的 TGA 曲线

Fig.2 TGA curves of modified cyanate resin

表 1 改性氰酸酯树脂的 TGA 数值

Tab.1 Typical parameters of TGA for cured cyanate resin

cured resin	T_d^5 /°C	T_d^{10} /°C	Y_c / % (800°C)
CY-1	415	425	40
CY-1-0.2molDABPA	358	402	36
CY-1-0.2molDABPA-10% BDM	392	416	37
CY-1-0.2molDABPA-15% BDM	394	416	38
CY-1-0.2molDABPA-20% BDM	395	416	38

图3 为氰酸酯与改性氰酸酯树脂的 DMA 曲线。

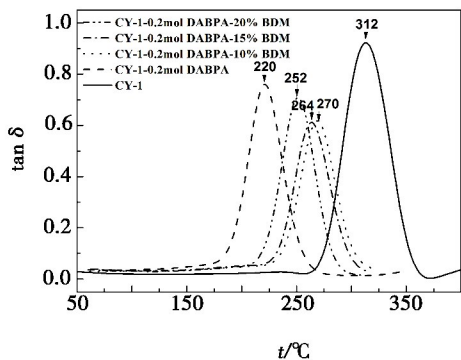


图3 改性氰酸酯树脂的 DMA 曲线

Fig.3 DMA curves of modified cyanate resin

从图3中可以看出,纯CY-1固化物的 T_g 为312°C, DABPA的加入使CY-1固化物的 T_g 下降了约100°C, 主要原因包括两个方面^[10]:一方面DABPA结构中含有柔性的不饱和双键,增加了链的运动能力,降低了链的堆砌密度导致 T_g 降低,另一方面, DABPA与CY-1发生共聚反应,降低了三嗪环的密度,最终导致树脂固化物 T_g 下降。BDM的加入提高了CY-1-DABPA体系的 T_g , 10% BDM加入使其 T_g 从220°C提高至252°C,且随着BDM含量的提高, T_g 逐渐升高。这主要是因为BDM中存在刚性的酰亚胺

基团和苯环基团。

2.3 改性氰酸酯树脂固化物的力学性能

图4为改性氰酸酯的弯曲性能,可以看出BDM的加入对弹性模量影响较小,而弯曲强度随着BDM加入量的提高缓慢下降。弯曲强度受力情况比较复杂,包括拉力、压力、剪力、挤压力等,影响因素很多,但是对弯曲强度影响最大的因素是交联密度,所以弯曲强度的下降可能与BDM加入导致交联密度提高有关。

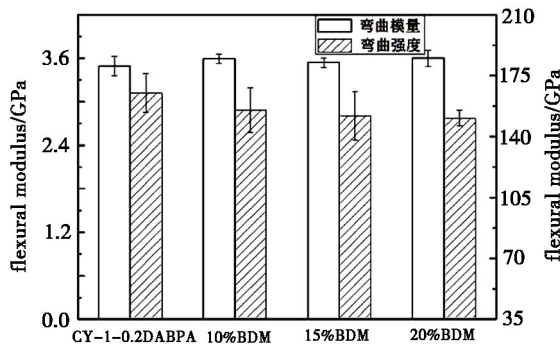


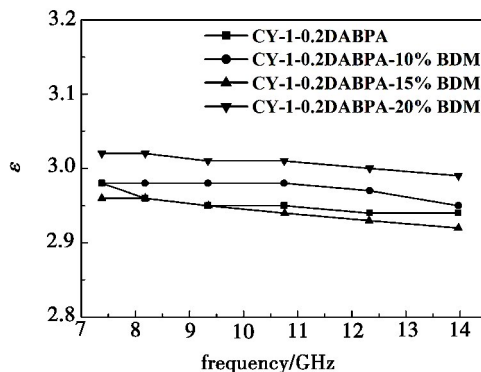
图4 改性氰酸酯树脂的弯曲性能

Fig.4 Flexural strength of modified cyanate resin

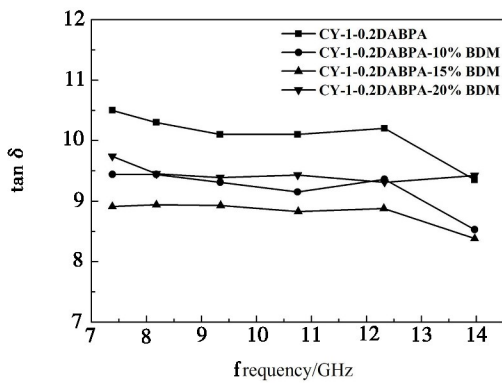
2.4 改性氰酸酯树脂固化物的介电性能

图5(a)为改性氰酸酯树脂固化物的介电常数随频率变化曲线,可以看出,改性后树脂固化物在宽频7~15 GHz介电常数比较稳定, $\epsilon < 3.02$ 。介电常数主要与分子的极性有关^[11],相比于环氧、双马来酰亚胺,聚酰亚胺,氰酸酯固化后形成的对称三嗪环结构极性最小,因而介电性能最优。在CY-1-DABPA体系中引入BDM, BDM会与过量的DABPA反应,降低其介电常数,当BDM加入过量时,反而不利于介电常数的降低。

图5(b)为改性氰酸酯树脂的介电损耗随频率变化曲线,可以看出,改性氰酸酯树脂的介电损耗都低于0.011,特别是加入BDM后,介电损耗小于0.01,最优的BDM加入量为15%。



(a) 介电常数



(b) 介电损耗

图5 改性氰酸酯树脂的介电性能

Fig.5 Dielectric constant curves for cured bismaleimide resin

3 结论

制备了二烯丙基双酚 A 和二苯甲烷型双马来酰亚胺改性的氰酸酯树脂,改性后的氰酸酯树脂固化起始温度降低了约 60℃,显示二烯丙基双酚 A 对氰酸酯有很好地催化作用。改性树脂在氮气气氛下 $T_d^{5\%}$ 约 400℃, T_g 约 270℃,显示了良好的耐热性能。在 7~15 GHz,改性树脂的介电常数 <3,介电损耗 0.008~0.01,显示了在高频下良好的介电性能。该树脂可作为高温透波复合材料树脂基体使用。

参考文献

[1] Yan H Q, Wang H Q, Cheng J. Interpenetrating polymer networks from the novel bismaleimide and cyanate containing naphthalene: Cure and thermal characteristics [J]. *European Polymer Journal*, 2009, 45(8): 2383-2390

[2] 王仲群,宁荣昌,李爱红. 氰酸酯树脂的性能和应用 [J]. *玻璃钢/复合材料*, 1997(2): 22-25

[3] 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

[4] 李齐方,杨庆泉,金日光. 氰酸酯树脂的研究进展及其在微电子工业的应用 [J]. *工程塑料应用*, 2002, 30(12): 34-36

[5] 洪义强,钟翔屿,包建文,等. 酚类改性氰酸酯树脂体系介电性能研究 [J]. *热固性树脂*, 2006, 21(4): 14-17

[6] 钟翔屿,包建文,陈祥宝,等. 改性氰酸酯树脂体系韧性及介电性能研究 [J]. *材料工程*, 2006(1): 38-42

[7] Huang P Z, Gu A J, Liang G Z, et al. Curing behavior and dielectric properties of hyperbranched poly(phenylene oxide)/cyanate ester resins [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 121: 2113-2122

[8] Hu J T, Gu A J, Liang G Z. Preparation and properties of high-performance polysilsesquioxanes/bismaleimide-Triazine Hybrids [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 120: 360-367

[9] Phelan J C, Chong Sook Paik Sung. Cure characterization in bis(maleimide)/diallylbisphenol a resin by fluorescence, FT-IR, and UV-reflection spectroscopy [J]. *Macromolecules*, 1997, 30: 6845-6851

[10] 曾小亮,于淑会,孙蓉,等. 烯丙基双酚 A 改性双马来酰亚胺-三嗪树脂的热性能 [J]. *化工进展*, 2011, 30(5): 1050-1055

[11] Ye J H, Gu A J, Liang G Z. Novel phosphorus-containing hyperbranched polysiloxane and its high performance flame retardant cyanate ester resins [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2013, 98(2): 597-608

(编辑 任涛)