

# 含八氢基笼形倍半硅氧烷的双马来酰亚胺树脂

黄福伟 周燕 杭孝东 黄发荣 杜磊

(华东理工大学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)

**文 摘** 利用硅氢加成反应和烯加成反应,以八氢基笼形倍半硅氧烷( $T_8H_8$ )、二烯丙基双酚 A(DABPA)和双马来酰亚胺(BMI)为单体合成了改性 BMI 树脂,采用 FT-IR、DSC、TGA 分别表征了树脂的结构、固化行为及热性能。研究表明, $T_8H_8$ -DABPA-BMI 固化树脂的玻璃化转变温度达到  $323^\circ\text{C}$ ,热分解温度(5%失重,  $T_d^5$ )为  $422^\circ\text{C}$ 、 $800^\circ\text{C}$  热分解残重率为 50.7%。

**关键词** 八氢基笼形倍半硅氧烷,二烯丙基双酚 A,双马来酰亚胺树脂,耐热树脂,树脂改性

## Octahydridrosilsesquioxane-Containing Bismaleimide Resins

Huang Fuwei Zhou Yan Hang Xiaodong Huang Farong Du Lei

(Key Laboratory of Special Functional Polymeric Materials and Related Technology of the Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

**Abstract** Modified BMI resin was prepared from octahydridrosilsesquioxane ( $T_8H_8$ ), diallyl bisphenol A (DABPA) and bismaleimide (BMI) by hydrosilylation reaction and addition reaction of enes. The structures and thermal properties of the cured resin were investigated by DSC, FT-IR and TGA. The results showed that the glass transition temperature of the cured  $T_8H_8$ -DABPA-BMI resin was  $323^\circ\text{C}$ , the 5% weight loss ( $T_d^5$ )  $422^\circ\text{C}$ , and the char yield at  $800^\circ\text{C}$  50.7%.

**Key words** Octahydridrosilsesquioxane, Diallyl bisphenol A, Bismaleimide resin, Heat-resistant resin, Resin modified

### 1 前言

多面体低聚倍半硅氧烷(POSS)是一类具有特殊结构的化合物,它由 Si-O 组成的无机骨架即  $(\text{SiO}_{1.5})_n$  和在其笼形结构的顶点处连接的有机功能基团构成<sup>[1]</sup>。POSS 单体的顶点可以连接各种活性反应基团,目前报道的有氢基、氨基、乙烯基、环氧基等<sup>[2~5]</sup>。利用功能基团可以与聚合物进行聚合、接枝、表面键合等反应,这样纳米结构的 POSS 可以轻易地以分子水平分散并结合在共聚物中。由于 POSS 中含有耐热性很好的无机骨架(特殊的笼状结构),所以能提高聚合物的热性能和降低聚合物的介电常数。八氢基笼形倍半硅氧烷( $T_8H_8$ )是目前研究较多的 POSS 之一<sup>[6~7]</sup>。Toshiaki Kobayashi 等人合成含八氢基笼形倍半硅氧烷与二乙炔基苯共聚,制备了具有优异热性能的共聚树脂,其热分解温度(5%失重,

$T_d^5$ )高达  $1000^\circ\text{C}$ <sup>[8]</sup>。

烯丙基化合物改性双马来酰亚胺(BMI)树脂是目前使用最广泛的 BMI 树脂,它具有稳定、易溶、黏附性好、固化物韧性好、介电性能和力学性能优良等特点,但是烯丙基化合物改性 BMI 树脂的耐热性受限。本文将八氢基笼形倍半硅氧烷( $T_8H_8$ )引入到二烯丙基双酚 A(DABPA)改性 BMI 树脂中,合成了  $T_8H_8$ -DABPA-BMI 树脂,采用 DSC 跟踪确定树脂的固化行为,通过 FT-IR 表征固化树脂的结构,最后利用 DSC 和 TGA 确定固化树脂的热性能。

### 2 实验

#### 2.1 主要原料

二苯甲烷型双马来酰亚胺,湖北洪湖双马来酰亚胺厂。八氢基笼形倍半硅氧烷和二烯丙基双酚 A,自制。其他试剂均购自上海国药集团化学试剂有限公司。

收稿日期:2008-09-20

基金项目:国家 973 项目(31802)

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。E-mail:huang\_fw@hotmail.com

## 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。热分析采用 Netzsch 200 DSC 分析仪,  $N_2$  气氛。热失重分析采用 METTLER TGA/SDTA 851 TGA 分析仪, 升温速率  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $N_2$  气氛。

## 2.3 $T_8H_8$ -DABPA-BMI 树脂的合成

将  $T_8H_8$  (0.425 g)、BMI (2.867 g) 和适量催化剂 Pt(dvs) 加入 100 mL 三口烧瓶, 再加入溶剂 40 mL 无

水二氧六环, 机械搅拌, 通冷凝水,  $N_2$  保护,  $90^\circ\text{C}$  反应 8 h。反应结束后, 用石油醚沉淀, 抽滤分离得到产物, 经真空烘箱干燥后即得到淡黄色粉末状的  $T_8H_8$ -BMI 中间产物。

将  $T_8H_8$ -BMI (3.292 g) 和 DABPA (1.234 g) 加入 100 mL 三口烧瓶, 机械搅拌,  $N_2$  保护,  $120^\circ\text{C}$  反应 0.5 h, 冷却后即得到棕色块状的  $T_8H_8$ -DABPA-BMI 树脂, 树脂能溶解于极性溶剂。树脂的合成示意如图 1 所示。

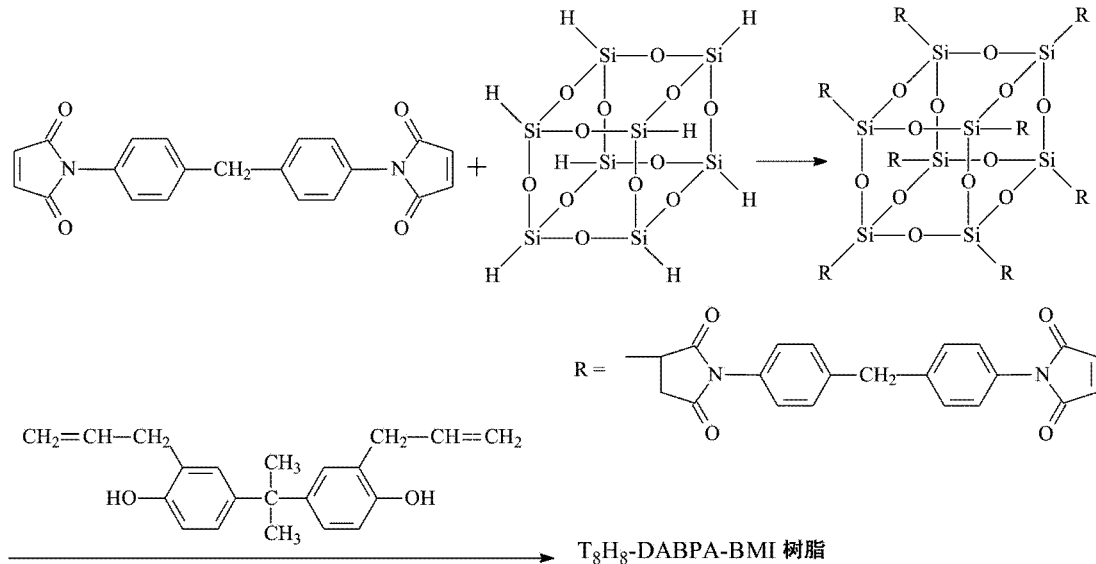


图1  $T_8H_8$ -DABPA-BMI 树脂的合成

Fig. 1 Synthesis of  $T_8H_8$ -DABPA-BMI resin

## 3 结果与讨论

### 3.1 $T_8H_8$ -BMI 中间产物的结构表征

图 2 是  $T_8H_8$ , BMI 及其反应产物  $T_8H_8$ -BMI 的红外光谱。可以看出,  $T_8H_8$  的 Si-H 伸缩振动 ( $2296\text{ cm}^{-1}$ ) 和弯曲振动 ( $860\text{ cm}^{-1}$ ) 在  $T_8H_8$ -BMI 的红外光谱上已经基本消失, 表明  $T_8H_8$  的 Si-H 和 BMI 酰亚胺环上的 C=C 已经发生了加成反应。BMI 的 C=C 吸收峰 ( $829\text{ cm}^{-1}$ ) 和 =C-H 吸收峰 ( $699\text{ cm}^{-1}$ ) 在  $T_8H_8$ -BMI 的红外光谱上没有明显变化, 这是因为产物中仍存在大量马来酰亚胺基团。

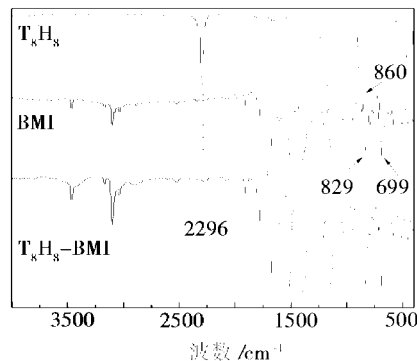


图2  $T_8H_8$ , BMI 和  $T_8H_8$ -BMI 的红外光谱

Fig. 2 FT-IR spectra of  $T_8H_8$ , BMI and  $T_8H_8$ -BMI

### 3.2 $T_8H_8$ -DABPA-BMI 树脂的固化

图 3 是  $T_8H_8$ -DABPA-BMI 树脂的 DSC 曲线, 升温速率  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。可以看出, 在  $128^\circ\text{C}$  有一个吸热峰, 为  $T_8H_8$ -DABPA-BMI 树脂的熔融峰。在  $262^\circ\text{C}$  有一个放热峰, 为  $T_8H_8$ -DABPA-BMI 树脂的固化放热峰, 起始温度  $T_i$  为  $192^\circ\text{C}$ , 峰顶温度  $T_p$  为  $262^\circ\text{C}$ , 终止温度  $T_f$  为  $303^\circ\text{C}$ , 放热量为  $231\text{ J/g}$ 。根据 DSC 数据, 初步确定  $T_8H_8$ -DABPA-BMI 树脂的固化工艺为  $180^\circ\text{C}/2\text{ h} + 200^\circ\text{C}/2\text{ h} + 220^\circ\text{C}/2\text{ h} + 250^\circ\text{C}/5\text{ h}$ 。

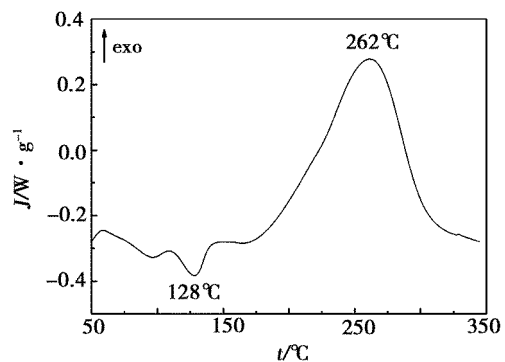


图3  $T_8H_8$ -DABPA-BMI 树脂的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC trace of  $T_8H_8$ -DABPA-BMI resin

### 3.3 $T_8H_8$ - DABPA - BMI 树脂的结构表征

图4是 $T_8H_8$  - DABPA - BMI 固化树脂和单体的红外光谱。可以看出, DABPA 的烯键 C—H 伸缩振动吸收峰( $3075\text{ cm}^{-1}$ ) 在  $T_8H_8$  - DABPA - BMI 固化树脂的红外光谱上已经基本消失,  $T_8H_8$  - BMI 树脂的 C=C 吸收峰( $829\text{ cm}^{-1}$ ) 和 =C—H 吸收峰( $699\text{ cm}^{-1}$ ) 在  $T_8H_8$  - DABPA - BMI 固化树脂的红外光谱上也明显减弱但未完全消失, 主要是因为苯环的骨架振动也位于此频率, 这表明 BMI 酰亚胺环上的 C=C 和 DABPA 的烯丙基发生了双烯(ene)加成反应以及 Diels-Alder 反应。

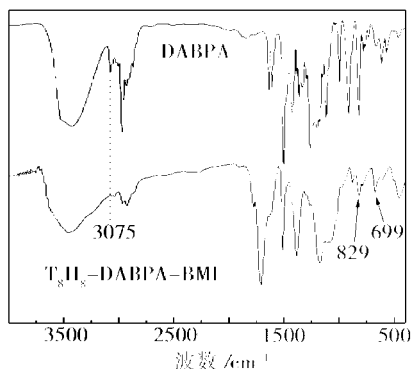


图4 DABPA 和  $T_8H_8$  - DABPA - BMI 固化树脂的红外光谱  
Fig.4 FT-IR spectra of DABPA and cured  $T_8H_8$  - DABPA - BMI resin

### 3.4 $T_8H_8$ - DABPA - BMI 树脂的热性能

图5是 $T_8H_8$  - DABPA - BMI 树脂和 DABPA - BMI 树脂( $n_{DABPA}/n_{BMI} = 1/1$ ) 的 DSC 曲线, 升温速率  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。可以看出, DABPA - BMI 固化树脂的  $T_g$  为  $304^\circ\text{C}$ ,  $T_8H_8$  - DABPA - BMI 固化树脂的  $T_g$  为  $323^\circ\text{C}$ 。 $T_8H_8$  的加入提高了固化树脂的  $T_g$ , 这是因为引入了刚性笼形倍半硅氧烷结构, 而提高了聚合物的  $T_g$ 。

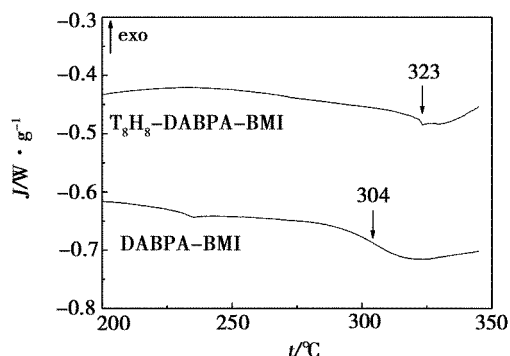


图5  $T_8H_8$  - DABPA - BMI 树脂和 DABPA - BMI 树脂的 DSC 曲线  
Fig.5 DSC trace of cured  $T_8H_8$  - DABPA - BMI resin and cured DABPA - BMI resin

图6是 $T_8H_8$  - DABPA - BMI 树脂和 DABPA -

BMI 树脂的 TGA 曲线, 可以看出, DABPA - BMI 树脂的  $T_d^5$  为  $393^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  热分解残重率( $Y_c$ ) 为 32.3%;  $T_8H_8$  - DABPA - BMI 树脂  $T_d^5$  为  $422^\circ\text{C}$ ,  $Y_c$  为 50.7%。由于  $T_8H_8$  具有 Si—O—Si 无机骨架结构, 使得  $T_8H_8$  的加入能明显提高固化树脂的  $T_d^5$  和  $Y_c$ 。

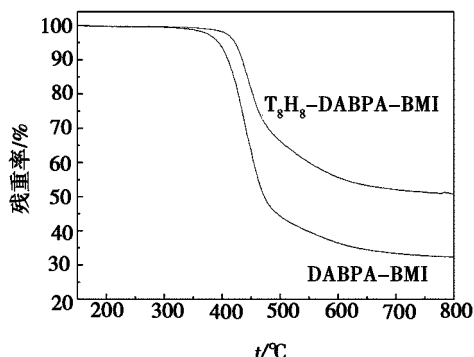


图6  $T_8H_8$  - DABPA - BMI 树脂和 DABPA - BMI 树脂的 TGA 曲线( $N_2$  气氛)

Fig.6 TGA curves of cured  $T_8H_8$  - DABPA - BMI resin and cured DABPA - BMI resin (in  $N_2$ )

## 4 结论

用  $T_8H_8$ 、DABPA 和 BMI 制备了  $T_8H_8$  - DABPA - BMI 树脂。研究表明,  $T_8H_8$  的引入, 能明显提高 BMI 树脂的热性能,  $T_8H_8$  - DABPA - BMI 树脂的  $T_g$  达到  $323^\circ\text{C}$ ,  $T_d^5$  为  $422^\circ\text{C}$ ,  $Y_c$  为 50.7%。 $T_8H_8$  - DABPA - BMI 树脂是一种具有较好热稳定性的改性 BMI 树脂。

### 参考文献

- 1 Baney R H, Itoh M, Sakakibara A et al. Silsesquioxanes. Chem. Rev., 1995; 95: 1 409 ~ 1 430
- 2 Crivello J V, Mallk R. Synthesis and photoinitiated cationic polymerization of monomers with the silsesquioxane core. J Polym Sci: Part A: Polym. Chem., 1997; 35: 407 ~ 425
- 3 Huang F W, Rong Z X, Shen X N et al. Organic/inorganic hybrid bismaleimide resin with octa(aminophenyl)silsesquioxane. Polym. Eng. Sci., 2008; 48: 1 022 ~ 1 028
- 4 Zhang C X, Babonneau F, Bonhomme C et al. Highly porous polyhedral silsesquioxane polymers: synthesis and characterization. J Am. Chem. Soc., 1998; 120: 8 380 ~ 8 391
- 5 Huang J C, Xiao Y, Mya K Y et al. Thermomechanical properties of polyimide-epoxy nanocomposites from cubic silsesquioxane epoxides. J. Mater. Chem., 2004; 14: 2 858 ~ 2 863
- 6 Dare E O, Olatunji G A, Ogunniyi D S. Organic-inorganic hybrid material: synthesis, characterization, and thermal property of a novel polyhedral cubic silsesquioxane. J. Appl. Polym. Sci., 2004; 93: 907 ~ 910
- 7 杭孝东, 周燕, 黄发荣等. 多乙烯基硅氧烷笼形倍半硅氧烷的合成及性能. 宇航材料工艺, 2008; 38(3): 54 ~ 57
- 8 Kobayashi T, Hayashi T, Tanaka M. Synthesis of highly heat-resistant soluble polymers through hydrosilylation polymerization between octakis(hydridosilsesquioxane) and diynes. Chem. Letter, 1998; 763 ~ 764

(编辑 任涛)