

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.05.002

氰酸酯 / G-POSS 杂化材料的制备及性能研究^{*}

焦剑,汪雷,徐焱,苗杰,吕盼盼

(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710129)

摘要:采用八环氧基笼型倍半硅氧烷(G-POSS)与双酚 A 型氰酸酯树脂(CE)共混制备了高性能 CE/G-POSS 杂化材料,考察了不同 G-POSS 含量时杂化材料的力学性能、热性能、介电性能和耐湿性。结果表明, G-POSS 改性的 CE 断面存在大量波纹状和鱼鳞片状结构,增加了材料的韧性,当 G-POSS 含量为 7 份时,杂化材料的冲击强度达到最大值 23.8 kJ/m²,比纯 CE 提高了 158%;当 G-POSS 含量为 4 份时,杂化材料的介电常数由 3.27 下降到 3.05,达到最小;随着 G-POSS 含量的增加,杂化材料的耐热性和耐湿性均有所下降。

关键词: 氰酸酯; 笼型倍半硅氧烷; 力学性能; 介电常数

中图分类号: TQ327 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)05-0007-04

Preparation and Properties of CE / G-POSS Hybrid Materials

Jiao Jian, Wang Lei, Xu Yan, Miao Jie, Lyu Panpan

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

Abstract : Bisphenol-A dicyanate ester(CE) / glycidyl polyhedral oligomeric silsesquioxane(G-POSS) hybrid materials were prepared with G-POSS and CE via melting blend method. The mechanical properties, thermal performance, dielectric properties and wet fastness of the hybrid materials were studied. The results show that large amount of corrugated and scales flake structures are observed on the fractures of CE / G-POSS by SEM photos. Compared with the matrix, the toughness of hybrid materials were improved by G-POSS. When G-POSS content increases to 7 phr, the impact strength reaches the maximum value 23.8 kJ / m², which is 258% of that of pure CE. When G-POSS content increases to 4 phr, the dielectric constant decreases from 3.27 to the minimum value 3.05. Heat resistance and wet fastness of CE / G-POSS hybrid materials decrease with the increasing of G-POSS content.

Keywords : cyanate ; polyhedral oligomeric silsesquioxane ; mechanical property ; dielectric constant

氰酸酯树脂(CE)具有优异的力学性能、介电性能、耐湿热性能和耐高温性能,特别适合作为高频印刷电路板、航空航天结构部件及电子封装材料使用。但由于固化后的 CE 形成了高度交联的三嗪环网络结构,基体脆性大,限制了它作为先进材料在工业上的应用^[1-3]。因此,提高材料的韧性和进一步改善介电性能已成为当今 CE 研究的热点。

笼型倍半硅氧烷(POSS)是指一类具有分子内有机-无机杂化结构的新型有机硅化合物,其分子结构为(RSiO_{3/2})_n。POSS 分子结构中的无机硅氧骨架赋予材料良好的耐热性和力学性能,其笼型的多孔结构储存有低介电常数的空气,将 POSS 引入到聚合物中有望大幅降低复合材料的介电常数。在 POSS 的每个硅原子顶点上可以根据需要连接能与聚合物基体反应的有机官能团,从而增强与基体的相容性,到达分子级分散的目的,这在改性聚合物方

面显示出独特的优势^[4-6]。将环氧基 POSS 引入 CE 体系,有望进一步改善树脂基体的力学性能、介电性能及热性能,获得综合性能更加优异的改性 CE 杂化材料。笔者将不同含量的八环氧基笼型倍半硅氧烷(G-POSS)引入 CE 基体,制备出综合性能优异的 CE/G-POSS 杂化材料,研究了 G-POSS 含量对杂化材料力学性能、介电性能及热性能的影响规律。

1 实验部分

1.1 主要原材料

双酚 A 型 CE : 纯度 98%, 扬州市江都区吴桥树脂厂;

^{*} 国家自然科学基金项目(51373135), 西北工业大学研究生创业种子基金项目(Z2014170)

联系人: 焦剑, 博士, 副教授, 主要研究方向为功能高分子和聚合物基复合材料

收稿日期: 2014-03-02

G-POSS : 工业级, Hybrid Plastics 公司;

三乙胺 (*N,N*-二乙基乙胺): 分析纯, 广东光华科技股份有限公司。

1.2 主要设备及仪器

扫描电子显微镜 (SEM): S-2700 型, 日本日立公司;

热重 (TG) 分析仪: TGA-2050 型, 美国 TA 公司;

高频 Q 表: AS2853 型, 上海爱仪电子设备有限公司;

微机控制电子万能试验机: CMT6104 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

冲击试验机: X CJ-40 型, 承德市材料实验机厂。

1.3 试样制备

先将一定量的 CE 加热到 150℃ 熔融, 然后将 G-POSS 加入到含有三乙胺的熔融体中, 搅拌均匀, 超声分散后置于真空干燥箱中脱除气泡, 浇注到涂有脱模剂并预热的模具中, 移入烘箱, 按一定的固化工艺进行固化, 自然冷却至室温, 脱模得浇铸体试样。树脂体系的固化工艺为 150℃ / 2 h + 180℃ / 2 h + 200℃ / 2 h + 220℃ / 2 h, 后处理工艺为 240℃ / 4 h。制得样品记为 CE/G-POSS-*n*, 其中 *n* 表示每 100 份 CE 中含有 G-POSS 的份数。

1.4 性能测试与结构表征

断面形貌: 采用 SEM 在 10 kV 加速电压条件下观察, 测试前对试样进行表面喷金处理;

热性能: 利用 TG 分析仪分析, N₂ 气氛, 升温速率 10℃ / min ;

吸水率: 将干燥称量后的试样置于恒温水浴箱中, 80℃ 水煮 72 h, 吸干水珠后称量计算;

介电性能: 测试温度 25℃, 测试频率 1 MHz, 试样厚度为 3 mm ;

力学性能: 根据 GB/T 2567-2008 进行弯曲和冲击性能测试。

2 结果与讨论

2.1 CE/G-POSS 杂化材料的力学性能

图 1 为不同 G-POSS 含量下杂化材料的弯曲强度和冲击强度。由图 1 可以看出, G-POSS 对材料的弯曲强度和冲击强度均具有增强作用。随着 G-POSS 含量的增加, 弯曲强度和冲击强度均呈现先升高后降低的趋势。当 G-POSS 含量为 7 份时, CE/G-POSS-7 的冲击强度达到最大值 23.8 kJ/m², 较纯 CE 提高了 158%。这是由于 G-POSS 上的环氧基与氰基反应, 使 G-POSS 和 CE 之间形成

强的化学键, 增加了界面作用, 当材料受到冲击作用时, 会阻止裂纹的扩张, 引发更多的裂纹, 吸收更多的断裂能, 从而使材料的韧性提高。CE 发生三聚反应生成三嗪环结构, 三嗪环开环与环氧基共聚反应, 减少了结构中刚性三嗪环的含量, 生成的恶唑烷酮为韧性结构^[7-8]。POSS 是三维分子水平的有机-无机杂化笼型多孔性材料, 它可向聚合物中引入笼形结构引起聚合物链堆砌密度的降低, 增大自由体积, 有利于韧性的提高, 但对强度和模量有不利影响^[9-11]。

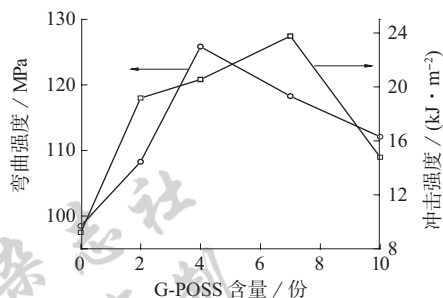


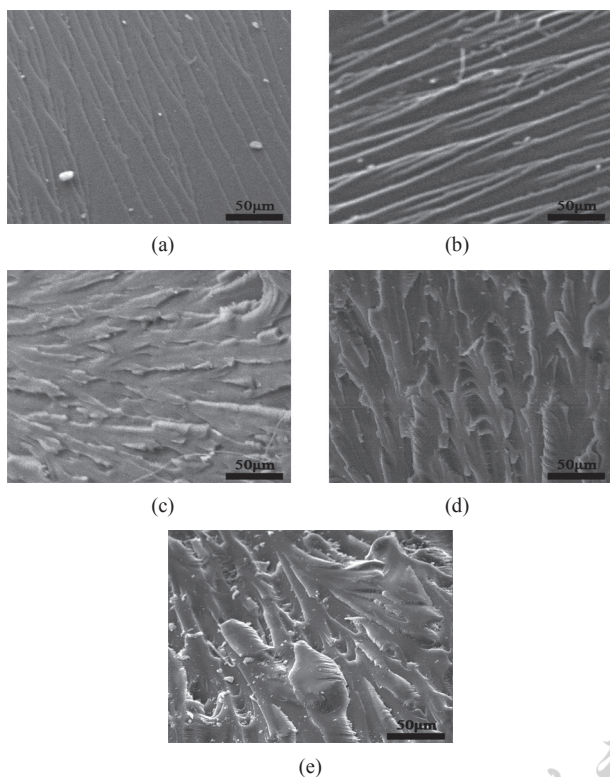
图 1 不同 G-POSS 含量对 CE/G-POSS 杂化材料力学性能的影响

当 G-POSS 含量达到 10 份时, 改性树脂固化物的弯曲强度和冲击强度有所降低, 这主要是因为随着 G-POSS 含量增加产生了团聚现象, 破坏基体的均匀性, 从而在材料内部出现了应力集中点, 产生了缺陷, 且随着 G-POSS 含量的增加, 分子团聚加剧, 能与氰基反应的 G-POSS 分子减少, 界面作用减弱, 所以固化体系的弯曲强度和冲击强度有所降低^[12]。因此, 只有加入适量的 G-POSS, 才能使环氧基与氰基形成的化学键合理分布在固化网络结构中, 从而获得相对较好的增强增韧效果。

图 2 为 CE/G-POSS 杂化材料断面的 SEM 照片。由图 2 可以看出, 各试样呈现出不同的断裂形貌, 纯 CE 的断裂面较光滑且裂纹走向较为单一, 为明显的脆性断裂。随着 G-POSS 含量的增大, 断面上有越来越明显的韧性断裂形貌。当 G-POSS 含量为 2 份时, 杂化材料的断面呈现波纹状, 其它含量时杂化材料断面均呈现出鱼鳞片状结构, 表现出典型的韧性断裂^[13], 与体系的冲击强度数据一致。

2.2 CE/G-POSS 杂化材料的热性能

图 3 为 CE/G-POSS 杂化材料的 TG 曲线。由图 3 可以看出, 当 G-POSS 含量为 2 份时, 杂化材料的起始分解温度略高于纯 CE, 说明材料的热稳定性提高。这是因为当固化体系中含有 G-POSS 时, 固化树脂中存在键能较大的 Si—O—Si 键和 Si—C



a—CE ; b—CE/G-POSS-2 ; c—CE/G-POSS-4 ;
d—CE/G-POSS-7 ; e—CE/G-POSS-10

图2 CE/G-POSS 杂化材料的 SEM 照片

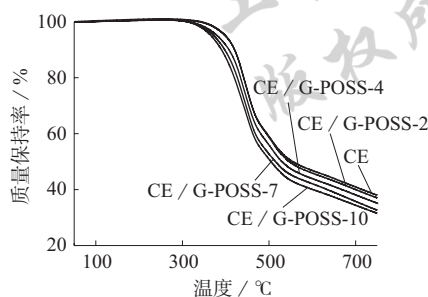


图3 CE/G-POSS 杂化材料的 TG 曲线

键,且 G-POSS 分子本身具有优良的耐热性,这对提高材料的热稳定性起到促进作用。而继续增加 G-POSS 含量,杂化材料的起始分解温度逐渐降低。这是由于固化体系中同时存在三嗪环和恶唑烷酮结构,恶唑烷酮的热稳定性较三嗪环差,当 G-POSS 含量增加时,生成的恶唑烷酮也随之增加,且高含量造成的分散不均,也会使材料的热分解温度有所下降^[14]。由图3还可以看出,所有杂化材料的 TG 曲线均呈现出两个快速分解温度,这是由于三嗪环的分解温度在 440℃左右,而 G-POSS 分子结构中的无机硅氧骨架 Si—O—Si 键的分解温度在 520℃左右,所以 TG 曲线呈现出两个分解段。

2.3 CE/G-POSS 杂化材料的介电性能

图4为不同 G-POSS 含量对 CE/G-POSS 杂化材料介电常数的影响。由图4可以看出,随着 G-POSS 含量的增加,杂化材料的介电常数先减小后增大。当 G-POSS 含量为 4 份时,杂化材料的介电常数由 3.27 下降到最小值 3.05。这是因为低含量时 G-POSS 在树脂基体中分布均匀, G-POSS 本身的笼型和中空多孔性结构可以向聚合物中引入空气泡,增加材料的空隙率,而空气的介电常数为 1,所以有利于介电系数的降低^[9]。此外随着 G-POSS 含量的升高,由于 G-POSS 与 CE 之间的化学键作用,使杂化材料的交联密度增大,限制了体系中极性基团的运动,减弱了极化作用,也使介电常数降低。

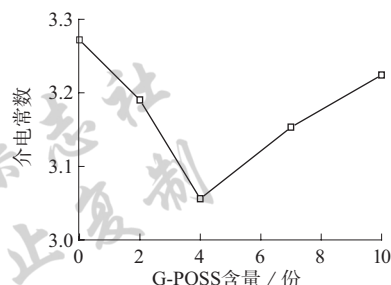


图4 不同 G-POSS 含量对 CE/G-POSS 杂化材料介电常数的影响

2.4 CE/G-POSS 杂化材料的耐湿性

图5为 G-POSS 改性 CE 固化树脂在 80℃ 下水煮 72 h 后的吸水率变化曲线。由图5可以看出,随着 G-POSS 含量的增加,改性体系的吸水率呈现先下降后增加的趋势,这是由于体系中三嗪环和恶唑烷酮的耐水煮性能不同引起的。CE 均聚物中由于存在双酚 A 环二氰脲酸酯笼状物结构,而呈现大自由体积特征^[15]。经 G-POSS 改性后的 CE/G-POSS 杂化材料中形成自由体积比 CE 均聚物小的恶唑烷酮结构,因此 CE/G-POSS 杂化材料的吸水率更低,耐湿性能较好。但随着 G-POSS 含量的增加,由 G-POSS 自身笼型结构引入的自由体积增加,吸水率又呈现出升高的趋势。

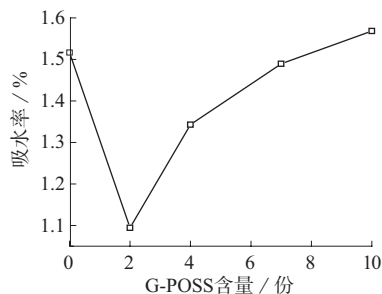


图5 不同 G-POSS 含量对 CE/G-POSS 杂化材料吸水率的影响

3 结论

利用 G-POSS 改性 CE 可以制备出综合性能优异的 CE/G-POSS 杂化材料。性能测试结果表明,G-POSS 能大大提高 CE 固化体系的弯曲强度和冲击强度,并且显著降低其介电常数;G-POSS 的加入会使固化树脂的耐热性略有下降,使耐湿性先提高后降低;加入大量的 G-POSS 后,G-POSS 在树脂基体中出现团聚现象,破坏体系的均匀性,对材料的各项性能均有不利影响。

参考文献

- [1] Chandramohan A, Dinkaran K, Kumar A A, et al. Synthesis and characterization of epoxy modified cyanate ester G-POSS nanocomposites[J]. High Performance Polymers, 2012, 24(5):405-417.
- [2] Dai S K, Zhuo D X, Gu A J, et al. 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.
- [3] Lin Yue, Jin Jie, Song Mo, et al. Curing dynamics and network formation of cyanate ester resin / polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites[J]. Polymer, 2011, 52(8):1716-1724.
- [4] Chen Yiwang, Kang Entang. New approach to nanocomposites of polyimides containing polyhedral oligomeric silsesquioxane for dielectric applications[J]. Materials Letters, 2004, 58(29):3716-3719.
- [5] Wu Jian, Mather P T. G-POSS polymers:Physical properties and biomaterials applications[J]. Polymer Reviews, 2009, 49(1):25-63.
- [6] Wang Fuke, Lu Xuehon, He Chaobin. Some recent developments of polyhedral oligomeric silsesquioxane (G-POSS)-based polymeric materials[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(9):2775-2782.
- [7] Zhou C, Gu A J, Liang G Z, et al. Novel toughened cyanate ester resin with good dielectric properties and thermal stability by copolymerizing with hyperbranched polysiloxane and epoxy resin[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2011, 22(5):710-717.
- [8] Dai S K, Gu A J, Liang G Z, et al. Preparation and properties of cyanate ester / polyorganosiloxane blends with lower dielectric loss and improved toughness[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2011, 22(2):262-269.
- [9] Wahab M A, Mya K Y, He C. Synthesis, morphology, and properties of hydroxyl terminated-G-POSS / polyimide low-k nanocomposite films[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2008, 46(17):5887-5896.
- [10] Chandramohan A, Alagar M. Preparation and characterization of cyclohexyl moiety toughened G-POSS-reinforced epoxy nanocomposites[J]. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 2013, 18(1):73-81.
- [11] Li Bo, Zhang Yong, Wang Shuai, et al. Effect of G-POSS on morphology and properties of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) / polyamide 6 blends[J]. European Polymer Journal, 2009, 45(8):2202-2210.
- [12] Hu J T, Gu A J, Jiang Z J, et al. High efficiency synthesis of octavinylsilsesquioxanes and its high performance hybrids based on bismaleimide-triazine resin[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2012, 23(8):1219-1228.
- [13] Liu Kuo, Lu Shaorong, Li Shanrong, et al. Mechanical and thermal properties of G-POSS-g-GO reinforced epoxy composites[J]. Iranian Polymer Journal, 2012, 21(8):497-503.
- [14] Su W F, Chuang C M. Effects of chemical structure changes on curing reactions and thermal properties of cyanate ester - cured rigid - rod epoxy resins[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 85(11):2419-2422.
- [15] Fang T, Shimp D A. Polycyanate esters:Science and applications[J]. Progress in Polymer Science, 1995, 20(1):61-118.

拜耳 2013 年 PC 销售量下滑

日前,全球大型聚合物生产商拜耳集团对外公布了其 2013 年财报。数据显示,2013 年公司总体业绩较此前一年有所突破,然而其聚合物单元业绩却意外下滑,其中聚碳酸酯(PC)销售量较 2012 年下跌 4.5%。对此该公司高层认为主要是受到供求关系波动的影响。因市场需求乏力,2013 年全球 PC 销售量均有所下滑。此外,亚洲地区 PC 产能过剩则进一步压低了其市场报价。

2013 年拜耳公司息税前收益为 49.3 亿欧元,较 2012 年同比增长 25.6%;公司未计利息、税项、折旧及摊销前的利润

为 84 亿欧元,较 2012 年同比增长 1.5%。尽管公司总体销售业绩走好,然而 2013 年拜耳聚合物业务却有些不尽如人意。公司旗下材料科技业务部的 PC 及 PUR 2013 年总销售额为 112 亿欧元,较 2012 年的 115 亿欧元下滑了 2.2 个百分点。

“尽管 2013 年拜耳材料科技业务部所面临的市场环境较为困难,但我们对该业务单元的未来以及公司 2014 年的总体走势依旧充满信心。在崭新的一年里,我们会进一步优化拜耳材料科技业务单元的投资组合,争取实现利润最大化。” Dekkers 在新闻发布会上说道。(环塑网)