

二烯丙基双酚 A 改性双马来酰亚胺三嗪树脂的固化工艺及性能

王万兴 王耀先 孙大伟 程树军

(华东理工大学材料科学与工程学院,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)

摘要 以烯丙基化合物改性的方法制得了改性双马来酰亚胺三嗪(BT)树脂,研究了改性BT树脂体系的固化动力学,求得表观活化能为45.9 kJ/mol,反应级数为0.842,确定了固化工艺,并采用力学性能分析和动态热机械分析等手段对树脂浇铸体的性能进行了研究。结果表明,对于烯丙基化合物改性BT树脂体系,二烯丙基双酚A具有改善双马来酰亚胺韧性和催化氰酸酯固化的双重作用;制得的树脂浇注体具有优异的力学性能、介电性能以及耐热性能。弯曲强度和冲击强度分别为147 MPa、16.1 kJ/m²;在频率为1 MHz时的介电常数为3.35,介电损耗角正切为4.0×10⁻³;玻璃化转变温度高于280℃。

关键词 双马来酰亚胺三嗪树脂 二烯丙基双酚 A 固化工艺 介电性能 耐热性

以双马来酰亚胺(BMI)与氰酸酯(CE)为主组分共聚所形成的热固性树脂被称为双马来酰亚胺三嗪树脂(简称BT树脂),它综合了BMI和CE的优点,保持了两者的耐热性,还相互取长补短,不仅改善了BMI的抗冲击性、介电性能和工艺性,也改善了CE的耐水解性和脆性。BT树脂的分子中存在较多的三嗪环、酰亚胺环等杂环结构,具有很好的反应活性,可与环氧树脂、烯丙基化合物、聚苯醚树脂等进一步共聚改性来调整其结构,以获得满足不同应用要求的改性BT树脂。BT树脂在国外占据着高频高温印刷电路板(PCB)用树脂基体的最大市场份额,还广泛用于高性能透波结构材料、航空航天结构复合材料、绝缘材料和雷达天线,而国内关于BT树脂的研究报道很少。二烯丙基双酚A(DBA)在改性BT树脂中发挥着双重作用,一是作为BMI的改性剂能够在很大程度上改善BMI的加工性和韧性;另一方面作为CE的催化剂,能够促使CE在低于其正常固化温度的情况下发生三嗪化反应^[1]。笔者采用DBA作为改性剂,通过DBA与BMI和CE共聚,制得了性能优异的改性BT树脂,研究了改性BT树脂体系的固化工艺。改性后的BT树脂具有良好的耐热性、高频介电特性、耐湿热性、尺寸稳定性、力学性能和成型工艺性等,是一类非常有发展潜力的高性能复合材料用基体树脂。

1 实验部分

1.1 原材料

双酚A型氰酸酯(BADCy):纯度99%,工业品,白色颗粒状晶体,上海慧峰化工科贸有限公司;

4,4'-双马来酰亚胺基二苯甲烷(BMI):工业

品,淡黄色粉末,湖北洪湖双马树脂厂;

DBA:琥珀色粘稠状液体,华东理工大学。

1.2 仪器及设备

差示扫描量热(DSC)仪:Modulated DSC2910型,美国TA仪器公司;

动态热机械分析(DMA)仪:DMA2980型,美国TA仪器公司;

电子万能试验机:CMT5105型,深圳新三思材料检测公司;

记忆式冲击仪:JJ-20型,长春智能仪器研究所;

宽频介电谱仪:Concept 40型,德国Novocontrol公司;

热重分析仪:DMA2980型,美国TA仪器公司。

1.3 试样制备

按表1比例依次将BADCy、BMI与DBA加入三口烧瓶中,于合适温度下搅拌一定时间,即可制得改性BT树脂预聚物。然后将预聚物浇注到经过处理的模具中,放入烘箱中按照确定的固化制度进行固化处理,脱模即可得改性BT树脂浇铸体,经加工得到所需试样。

表1 改性BT树脂的编号及配比(BADCy:BMI:DBA¹⁾)

编号	质量比
1 [#]	100:20
2 [#]	100:40
3 [#]	100:60
4 [#]	100:80

注:1) BMI、DBA 的物质的量比为1:0.6。

1.4 性能测试

DSC 分析采用 DSC 仪进行, N₂ 保护;

树脂浇铸体的固化度参照 GB 2576 - 1989, 以丙酮作为溶剂, 萃取时间为 12 h;

树脂浇铸体的弯曲性能和冲击强度按 GB/T 2567 - 2008 测试;

介电性能采用宽频介电谱仪测定, 试样尺寸为 Ø25 mm × 2 mm;

DMA 分析采用 DMA 仪进行, 三点弯曲模式, 频率为 11 Hz, 试样尺寸为 60 mm × 12 mm × 3 mm。

2 结果与讨论

2.1 固化反应动力学

取一定量的按 1[#] 配方制得的树脂预聚物, 分别测得在 5、10、20℃/min 的升温速率下的 DSC 固化曲线, 见图 1。不同升温速率下相应的固化放热峰特征温度见表 2。

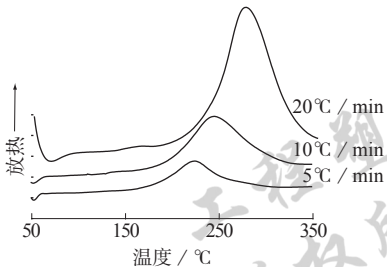


图 1 改性 BT 树脂的 DSC 固化曲线

表 2 不同升温速率下的固化放热特征温度

升温速率 (β / °C · min ⁻¹)	起始温度 (T _i) / °C	峰顶温度 (T _m) / °C	峰终温度 (T _f) / °C
5	182	222	274
10	196	244	303
20	235	278	334

根据 Kissinger 方程求得固化反应的表现活化能(ΔE):

$$\ln(\beta/T_m^2) = \ln(AR/\Delta E) - \Delta E/T_m R \quad (1)$$

DSC 固化数据见表 3, 以 -ln(β/T_m²) 对 1/T_m 作图, 并进行线性拟合, 求得 -ΔE/R = -5523, 得到改性 BT 树脂体系的固化反应活化能为 45.9 kJ/mol。

表 3 改性树脂体系的 DSC 固化数据

β / °C · min ⁻¹	ln β	T _m / K	ln(β/T _m ²)	1/T _m / K ⁻¹
5	1.61	495.15	-10.80	2.02 × 10 ⁻³
10	2.30	517.15	-10.20	1.93 × 10 ⁻³
20	3.00	551.15	-9.63	1.81 × 10 ⁻³

固化反应级数 n 可由 Crane 方程求出:

$$d(\ln \beta) / d(1/T_m) = -(\Delta E/nR + 2T_m) \quad (2)$$

对于该反应体系, -ΔE/nR = 5523/n 远大于 2T_m, 2T_m 可以忽略, 以 -ln β 对 1/T_m 作图, 并进行线

性拟合, 得到改性 BT 树脂体系的固化反应级数 n = 0.842。

2.2 固化工艺参数的确定

利用 DSC 固化放热峰数据可以推测固化工艺参数。取升温速率为 5、10、20℃/min 时树脂的固化反应放热起始特征温度, 分别作温度与升温速率 β 的关系曲线, 见图 2, 并将 β 外推至 0, 对应的温度为树脂参考固化温度, 即固化开始反应温度 T_{onset} = 163℃, 固化温度 T_{cure} = 205℃, 后处理温度 T_{treat} = 258℃。

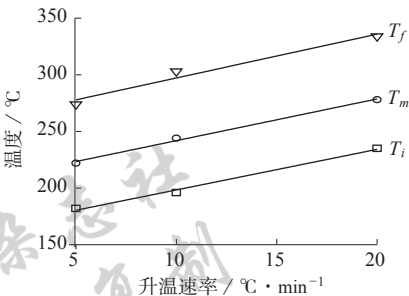


图 2 改性 BT 树脂固化放热特征温度与升温速率关系曲线

2.3 固化制度的确定及浇铸体的力学性能

树脂经固化达到一定固化度后, 须经后处理以改善交联密度, 提高固化树脂的性能。在 240℃ 后处理不同时间, 测定固化度及弯曲性能, 以确定后处理工艺参数, 结果见表 4。由表 4 可见, 后处理时间对树脂固化度以及弯曲强度有很大影响, 固化度随着后处理时间延长而提高, 但弯曲强度在后处理 4 h 与后处理 2 h 没有明显变化, 因此改性 BT 树脂体系的固化制度确定为 160℃/2h + 180℃/2h + 200℃/2h + 240℃/2h。

表 4 后处理时间对改性 BT 树脂浇铸体性能的影响

编号	固化度 / %			弯曲强度 / MPa		
	0 h	2 h	4 h	0 h	2 h	4 h
1 [#]	80.3	95.2	98.9	86.4	130	122
2 [#]	81.4	95.0	98.5	97.6	147	144
3 [#]	82.7	94.5	99.2	95.4	141	145
4 [#]	81.9	94.9	98.6	96.3	130	133

图 3 为 BMI-DBA 含量变化对改性 BT 树脂浇铸体冲击强度的影响。结合表 4 可知, 冲击强度和弯曲强度均先随 BMI-DBA 含量的增加而增大, 当 BMI-DBA 的含量为 40 份时达到最大值, 此时浇铸体的弯曲强度和冲击强度分别为 147 MPa、16.1 kJ/m²; 随着 BMI-DBA 含量的继续增加, 体系的力学性能下降。究其原因, 当 BMI-DBA 含量较少时, 以 BADCy 的自聚反应为主, 形成了大量交联密度大的三嗪环结构, 此时韧性较差; 随着 BMI-DBA 含量的

增加,固化体系中三嗪环交联密度下降,体系的韧性增大,但过量的 BMI-DBA 又会引起体系的力学性能下降。

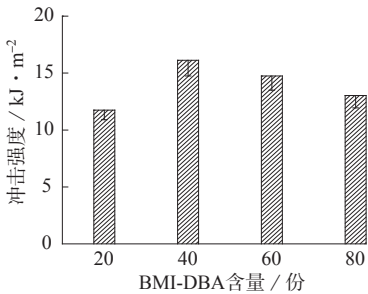


图3 改性 BT 树脂浇铸体的冲击性能

2.4 浇铸体的的介电性能

影响材料介电性能的主要因素是介质的极性和极化程度,而介质的极化又可分为电子极化、原子极化与取向极化,其中以取向极化的影响最大。取向极化的大小与介质分子的极性大小有关,因此分子极性大小是影响介电性能的决定因素,此外决定材料介电性能的因素还有极性基团的密度和可动性^[2]。

BMI 的分子结构中含有数量较多的羰基等极性基团,但由于羰基在分子结构中对称,极性相互抵消。此外,又由于 BMI 的分子链具有较大的刚性,在较宽的温度范围内其偶极损耗较小,因此具备优良的介电性能。CE 的最大的特点就是其较低的介电常数(ε)和介质损耗角正切(tg δ),ε 低于 3,tg δ 在 10⁻³ 数量级。

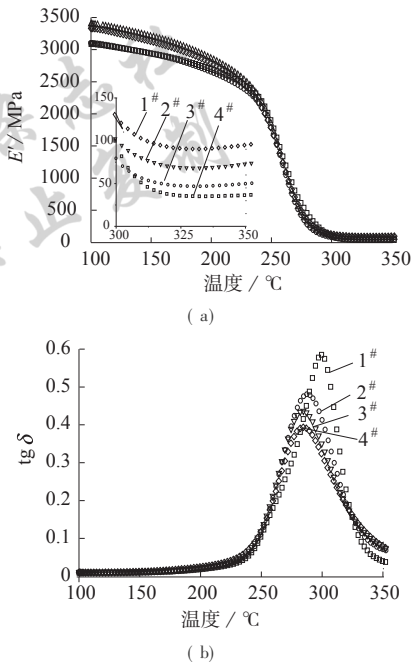
表 5 给出了改性 BT 树脂浇铸体在不同频率下的介电性能。由表 5 可知,浇铸体的 ε 值随频率的上升略有降低,而 tg δ 值随频率的上升有所提高。这主要是因为低频下,在引起介电性能变化的各种极化中,所有极化现象都有充分的时间进行;而在高频时,偶极取向逐渐跟不上外界频率的变化,使得偶极取向对 ε 的贡献降低而对 tg δ 的贡献增大。BMI-DBA 含量对改性 BT 树脂浇铸体的介电性能也有较大影响,随着 BMI-DBA 含量增大,ε 与 tg δ 逐渐增大,这是因为 BMI 和 DBA 具有极性较大的基团,使得改性 BT 树脂的极性增加。

表 5 改性 BT 树脂浇铸体的介电性能

配方	ε			tg δ		
	1 Hz	1 kHz	1 MHz	1 Hz	1 kHz	1 MHz
1 [#]	3.45	3.40	3.35	0.0013	0.0024	0.0036
2 [#]	3.46	3.42	3.38	0.0018	0.0027	0.0032
3 [#]	3.49	3.45	3.40	0.0019	0.0030	0.0040
4 [#]	3.56	3.52	3.46	0.0026	0.0033	0.0036

2.5 改性 BT 树脂浇铸体的 DMA 分析

图 4 给出了各改性 BT 树脂浇铸体的储能模量(E′)、tg δ 与温度的关系曲线。从图 4a 可以看出,温度在 100℃ 时,各配方固化产物的 E′ 都在 3.0 GPa 以上。当温度达到 220℃ 左右时,E′ 急剧下降,最后逐渐趋于 0。此外,对于 4 种配方,低温条件下 1[#] 浇铸体的 E′ 最低;随着 BMI-DBA 含量增加,E′ 增大。从图 4a 还可以看出,各配方的固化产物在橡胶态时的模量随 BMI-DBA 含量的增大而增大,如 325℃ 时 1[#] ~4[#] 的橡胶态时的模量依次为 35、47、68、90 MPa。这主要是因为,BMI 比 BADCy 具有更高的刚性,BMI 含量的增大势必会引起 BT 树脂浇铸体刚性以及模量的增大。



a—E′ 曲线; b—tg δ 曲线
图 4 E′、tg δ 与温度的关系曲线

由图 4b 可知,所有的改性 BT 树脂浇铸体都只有一个损耗峰,对应的峰顶温度即为玻璃化转变温度(T_g)。随着 BMI-DBA 含量增加,浇铸体的 T_g 下降,1[#] ~4[#] 的 T_g 依次为 299、287、284、283℃。这是因为 BMI-DBA 的加入降低了 BADCy 的交联密度,同时过量的 BADCy 也阻碍了 BMI-DBA 的固化反应;BMI-DBA 含量的进一步增加使得 BMI-DBA 交联密度增大,弥补了因 BADCy 交联密度降低而引起 T_g 下降。因此出现了 1[#] 的 T_g 与其它配方的 T_g 相差较大,而 2[#] ~4[#] 的 T_g 逐渐接近的现象。

从分子结构来讲,DMA 损耗峰强度反映了材料

的刚性大小。从图 4b 可以看出, 各配方 DMA 曲线的损耗峰强度随 BMI-DBA 含量的增加而降低。这是因为在固化体系中, BMI-DBA 的存在束缚了原本可以运动的链段, 因此 BMI-DBA 含量越大, 改性 BT 树脂体系的刚性越大, 曲线的损耗峰强度越小。同时这也与图 4a 各配方的模量变化规律相一致。

3 结论

(1) 用 DSC 法研究了改性 BT 树脂体系的的固化反应动力学参数, 其反应活化能 $\Delta E = 45.9 \text{ kJ/mol}$, 反应级数 $n = 0.842$ 。

(2) 通过测定改性 BT 树脂浇铸体的固化度及力学性能确定了后固化工艺, 固化制度为 $160^\circ\text{C}/2 \text{ h} + 180^\circ\text{C}/2 \text{ h} + 200^\circ\text{C}/2 \text{ h} + 240^\circ\text{C}/2 \text{ h}$ 。优化了改性体系的配方, 2[#]配方的弯曲强度与冲击强度分别为 147 MPa 和 16.1 kJ/m^2 , 具有较高的强度与韧性。

(3) 在测试频率范围内, 改性 BT 树脂浇铸体的介电损耗在 $1.3 \times 10^{-3} \sim 4.0 \times 10^{-3}$ 之间, 介电常数处于 $3.35 \sim 3.56$ 之间。相同频率下, 随 BMI-DBA 含量增加, 浇铸体的介电性能略有下降。

(4) DMA 分析表明, 改性体系的 E' 随 BMI-DBA 含量的增加而增大, 而 T_g 与损耗峰强度则随 BMI-DBA 含量的增加而下降。改性 BT 树脂浇铸体的 T_g 都在 280°C 以上, 具有很好的耐热性能。

参考文献

- [1] Fan Jing, Hu Xiao, Yue Chee Yoon. Dielectric properties of self-catalytic interpenetrating polymer network based on modified bis-maleimide and cyanate ester resins[J]. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2003, 41: 1123 - 1133.
- [2] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2001: 371 - 387.

PROPERTIES AND CURING TECHNOLOGY OF BISMALEIMIDE-TRIAZINE MODIFIED BY DIALLYL BISPHENOL A

Wang Wanxing, Wang Yaoxian, Sun Dawei, Cheng Shujun

(Key Laboratory of Specially Functional Polymeric Materials and Related Technology of Ministry of Education;

School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

ABSTRACT The modified bismaleimide-triazine(BT) resins were prepared using bisphenol A dicyanate(BADCy), bismaleimide(BMI) and 2,2'-diallyl bisphenol A(DBA). The kinetics was studied and the curing schedule was determined. By analysis, the activation energy was 45.9 kJ/mol , and the curing reaction order was 0.842. The properties of BT resins, such as mechanical properties, thermal properties, were investigated in detail by mechanical measurement, dynamic mechanical analysis(DMA). The results showed that DBA was an excellent modifier to BT resin which had dual action of modifying BMI and catalysing BADCy, and the BT resins had good mechanical properties, dielectric properties($\epsilon = 3.35$, $\tan \delta = 4.0 \times 10^{-3}$, 1 MHz) and heat resistance($T_g > 280^\circ\text{C}$).

KEYWORDS bismaleimide-triazine resin, 2,2'-diallyl bisphenol A, curing schedule, dielectric property, heat resistance

三菱瓦斯欲扩聚甲醛产能

日本三菱瓦斯化学公司正在进行泰国合资公司 Thai Polyacetal 4 万 t/年聚甲醛扩能项目的可行性研究, 并考虑在文莱新建生产厂。目前, 三菱瓦斯化学聚甲醛树脂产能达 22.5 万 t/年, 装置分布在日本四日市以及泰国、韩国和中国。

由于泰国项目扩能有限, Thai Polyacetal 厂还考虑在其他国家新建项目, 从原料易获得性和接近市场两方面考虑, 倾向于选择在文莱建设新厂。(中聚)

霍尼韦尔开发低 GWP 新型发泡剂

由霍尼韦尔公司率先开发的具有低全球变暖潜值(GWP)的新型产品——氢氟烯烃 HFO-1234ze, 已获美国环保署批准。

该产品不易燃、不消耗臭氧, GWP 仅为 6。在喷雾剂、挤出聚苯乙烯板、硬质聚氨酯泡沫、单组分及双组分泡沫隔热剂及密封剂中, HFO-1234ze 可代替 GWP 为 1430 的 HFC-

134a 和 GWP 为 142 的 HFC-152a 产品。(化工报)

朗盛推出高阻燃聚氨酯保温材料

朗盛推出了用于聚氨酯泡沫保温材料的高效无卤阻燃产品 Levagard DMPP 和 TEP-Z。二甲基丙磷酸盐(DMPP)阻燃剂磷含量超过 20%, 符合欧盟针对硬质聚氨酯泡沫生产的复合材料制定的防火新标准和国内对防火材料的要求。将 DMPP 添加到聚氨酯泡沫材料中能极大提高阻燃效果。

河北廊坊民安建材日前推出了自主创新的改性聚氨酯泡沫材料, 这种泡沫材料的阻燃性为 B1 级, 是在传统的聚氨酯泡沫基础上加入了阻燃剂, 使聚氨酯泡沫提高了阻燃性和耐热性, 同时还能降低泡沫释放烟雾的毒性。

目前, 酚醛泡沫保温材料、聚醚多元醇中加入阻燃基团、传统建材发泡、无机墙体保温技术等多种防火保温材料技术已纷纷推向市场, 这在促进我国实现建筑节能的同时, 也将对建筑防火起到重要的保障。新技术新产品在经过市场的考验后, 将真正的被市场所接纳。(环球聚氨酯网)