

笼型倍半硅氧烷改性氰酸酯树脂杂化材料研究^{*}

张增平¹ 梁国正² 裴建中¹ 陈栓发¹

(1. 长安大学教育部特殊地区公路工程重点实验室, 西安 710064; 2. 苏州大学材料与化学化工学部, 苏州 215021)

摘要 采用甲基笼型倍半硅氧烷(POSS) 改性双酚 A 二氰酸酯(BADCy), 研究了不同含量的 POSS 对 BADCy 结构及性能的影响, 利用傅立叶变换红外光谱仪考察了 BADCy/POSS 杂化材料的反应性, 研究了 BADCy/POSS 杂化材料的介电性能、热稳定性和耐湿热性能。结果表明, BADCy/POSS 杂化材料具有比 BADCy 低的介电常数, 有望用作高性能印刷线路板基体材料。

关键词 双酚 A 二氰酸酯 笼型倍半硅氧烷 杂化材料 改性

氰酸酯树脂(CE) 是目前高性能树脂基复合材料用树脂基体的一个研究热点。CE 单体在固化反应过程中通过三聚成环反应, 形成高度交联的刚性三环网络结构, 赋予 CE 出色的介电性能、力学性能和耐湿热性能等^[1-4]。另外, CE 还具有良好的成型加工性能, 适用于高频数字印刷线路板(PCB) 基体材料、高性能透波结构材料及航空航天结构材料^[5]。然而, 高度交联的三环结构使固化树脂脆性大, 影响其性能发挥和广泛应用。因此, 应用中需要对 CE 进行增韧改性。当前 CE 改性的方法有很多, 主要有热固性树脂改性、热塑性树脂改性、橡胶弹性体改性、颗粒增强改性和互穿网络改性等^[6-13]。

笼形倍半硅氧烷(POSS) 是指所有分子结构为 $(\text{RSiO}_{3/2})_n$ 的一类特殊有机硅化合物, 六面体结构是其中最重要的一种特征^[14-15]。POSS 分子结构中的硅氧骨架赋予其高的耐热性、化学稳定性及优良的介电性能, 而外围的有机基团 R 可以增强与其它基体的相容性。将其引入到高分子基体中, 可以形成性能优异的分子级有机/无机杂化材料, 因此 POSS 作为高分子材料改性剂越来越受到人们的关注^[16]。本课题组近年来合成了多种 POSS 化合物, 并已引入到不同树脂基体中^[17-19]。

高性能 PCB 的基体材料要求具有低介电常数、低介电损耗和优异的耐热和耐湿热性能等, 这些性能 CE 都能够满足^[5]。然而随着电子器件的小型化和高速化趋势, 数字模拟、高速数字信息处理和宽频高速通信等新技术的发展, 对基体材料提出了更高的要求^[20]。为了进一步提高 CE 的性能, 笔者采用甲基 POSS 对其改性, 研究了不同 CE/POSS 杂化材料的反应性、介电性能、热性能以及湿热性能, 旨在获得具有优异介电性能和综合性能的 PCB 基体材

料。

1 实验部分

1.1 主要原材料

双酚 A 二氰酸酯(BADCy): 纯度大于 99.5%, 上海惠峰科贸有限公司;

甲基三乙氧基硅烷: 纯度大于 97%, 荆洲汉江精细化工有限公司。

1.2 仪器及设备

傅立叶变换红外光谱(FTIR) 仪: WQF-300 型, 北京第二光学仪器厂;

热失重(TG) 分析仪: DTA-TGA2960 型, 美国 TA 公司;

介电损耗测试仪: S914 型, 上海爱仪电子设备有限公司。

1.3 试样制备

向 0.3 mol 甲基三乙氧基硅烷中加入 1 mol 的无水乙醇和 2.4 mol 的蒸馏水, 滴加 NaOH 溶液调节 pH 值至 8~9, 50℃下恒温搅拌 48 h, 得到白色晶体沉淀, 经过滤、洗涤和干燥得到白色粉末状固体 POSS。

将 POSS 与 BADCy 按表 1 配方混合, 于 100℃加热熔融, 机械搅拌至清亮后浇入 120℃恒温且涂有脱模剂的模具中, 90~100℃下抽真空 20 min, 按 120℃/1 h + 150℃/1 h + 180℃/2 h + 200℃/4 h 进行固化, 自然冷却至室温, 然后裁成所需尺寸。

表 1 不同体系的质量组成

组分	MC0	MC1	MC2	MC3	MC4
BADCy	100%	99%	95%	90%	80%
POSS	0	1%	5%	10%	20%

^{*} 中国博士后科学基金一等资助项目(20090450102)、长安大学基础研究支持计划资助项目(CHD2009JC083)

1.4 性能测试

采用 FTIR 仪进行反应性研究; 采用 TG 分析仪进行热性能测试; 采用介电损耗测试仪进行介电性能测试。

对原始态及固化一定时间后的树脂体系进行 FTIR 测试。以苯环 1503 cm^{-1} 处的吸收峰作内标, 可由—OCN 和苯环的峰高计算—OCN 在任一固化时刻的转化率 α 计算公式如式(1):

$$\alpha = 1 - \frac{H(t)_{2272} \cdot H(t_0)_{1503}}{H(t_0)_{2272} \cdot H(t)_{1503}} \quad (1)$$

式中: $H(t_0)_{2272}$ 、 $H(t_0)_{1503}$ 分别是原始的—OCN 基团和苯环的峰高, $H(t)_{2272}$ 、 $H(t)_{1503}$ 分别为 t 时刻—OCN 基团和苯环的峰高。

2 结果与讨论

2.1 BADCy/POSS 杂化材料的反应性

BADCy 的固化实质是单体在加热条件下发生三聚成环反应, 形成高度交联、具有对称结构的三环。而 POSS 的引入可能在一定程度上影响 BADCy 的固化反应, 即反应性。对各 BADCy/POSS 杂化材料在固化温度为 210°C 时进行 FTIR 等温固化跟踪。图 1 为 BADCy 等温固化的 FT-IR 谱图 (MC1、MC2、MC3 和 MC4 杂化材料的 FT-IR 与 BADCy 类似)。由图 1 可见, 随着固化反应的进行, 2272 cm^{-1} 处—OCN 基团的含量逐渐降低, 经过 210 min 的反应后, BADCy 完全固化。

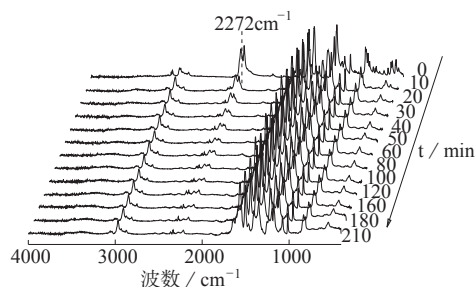


图 1 BADCy 的等温固化 FTIR 谱图

根据不同杂化材料的 FTIR 谱图进行计算, 得到不同体系的等温固化转化率随时间的变化, 见图 2。由图 2 可见, 在一定的固化温度下, 反应初期—OCN 的转化率随反应时间的增加迅速提高, 30 min 以后, 随着反应的进行转化率的增长逐渐变慢, 最后趋于一个稳定的值。同时可以看出, 体系中 POSS 含量的变化对转化率的影响不明显, 即 POSS 的加入对 BADCy 的反应性影响不大, 这有利于体系固化工艺的制定。

POSS 分子是一种具有有机/无机杂化结构的纳

米材料, 外围的有机基团可以增强其与基体的相容性, 能够在树脂基体中很好地分散。

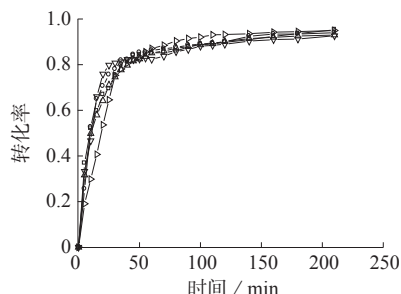


图 2 各体系等温固化时转化率随时间的变化

2.2 BADCy/POSS 杂化材料的介电性能

图 3 示出 BADCy/POSS 杂化材料在测试频率为 1 MHz 时介电常数(ϵ) 和介电损耗角正切($\tan \delta$) 与 POSS 含量的关系。 ϵ 是衡量介质在外电场中极化程度的一个宏观物理量, 其大小取决于介质的极性。由图 3 可见, 随着 POSS 含量的增大, 材料的 ϵ 呈现递减趋势。其原因是甲基 POSS 具有独特的笼型结构, ϵ 很低(约 2.1), 比 BADCy 的 ϵ (约 3.0) 低。POSS 的加入势必会降低材料的 ϵ 。另外, 由图 3 还可以看出, POSS 含量较小时, 随着含量的增大, ϵ 明显下降; 随着 POSS 含量的进一步增大, 材料的 ϵ 的降低趋于平缓。这是由于 POSS 含量较高时, 会破坏 BADCy 的规整性和结构对称性, 会导致 ϵ 增大。

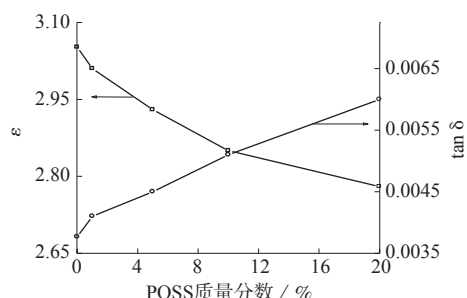


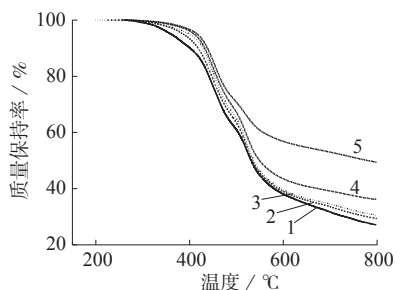
图 3 BADCy/POSS 杂化材料的介电性能与 POSS 含量的关系

介电损耗的大小取决于聚合物分子的极性和极性基团的密度, 极性愈大, 极性基团的密度愈大, 介电损耗就愈大。由图 3 还可以看出, 少量 POSS 就可以使 $\tan \delta$ 显著增大, 而且随着 POSS 含量的进一步增大, $\tan \delta$ 随之增大。这是由于 POSS 的加入破坏了 BADCy 的结构规整性, 使分子链趋于松散, 分子的转动和移动变得容易, 从而使偶极链段松弛极化损耗升高, $\tan \delta$ 增大。不过当 POSS 质量分数达 20% 时, $\tan \delta$ 仍未超过 0.006。可以看出, POSS 的加

入可以有效降低材料的 ε , 而使 $\tan \delta$ 略有增大, 因此 BADCy/POSS 杂化材料有望用作高性能 PCB 的基体材料。

2.3 BADCy/POSS 杂化材料的热性能

图 4 是 BADCy/POSS 杂化材料的 TG 曲线。可以采用 TG 曲线所反映的材料起始分解温度 T_{di} (失重 5% 时的温度) 和最终质量保持率 (此处取 800 °C 时) 来表征材料的热性能。由图 4 可见, 随着 POSS 含量的增大, 杂化材料的 T_{di} 升高。当 POSS 质量分数达 10% 时, 体系的 T_{di} 比纯树脂体系提高了 50 °C。同时还可以看出, 材料的最终质量保持率也显著增大, POSS 质量分数为 10% 时 (MC3), 最终质量保持率比 BADCy 提高了 7.5%。

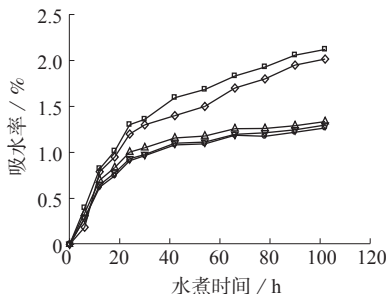


1—MC0; 2—MC1; 3—MC2; 4—MC3; 5—MC4

图 4 BADCy/POSS 杂化材料的 TG 曲线

2.4 BADCy/POSS 杂化材料的耐湿热性能

CE 及其复合材料吸水后会对许多性能如模量、强度及介电性能等有很大的影响。因此, 研究 BADCy/POSS 杂化材料的吸水率有重要的意义。图 5 是不同 POSS 含量的杂化材料的吸水率曲线。由图 5 可以看出, BADCy/POSS 杂化材料的吸水率与纯 BADCy 相比明显下降; 另外, 吸水率随着水煮时间延长而增大的速度也趋于缓慢。笔者认为, 这可能是因为 POSS 分子具有纳米尺寸, 可以填充到固化过程所形成的微小分子间隙中, 使材料的自由体积减小。另外, POSS 质量分数为 1% 时 (MC1) 材料的吸水率最低, 随着 POSS 含量的增加, 材料的吸水



□—MC0; ○—MC1; △—MC2; ▽—MC3; ◇—MC4

图 5 BADCy/POSS 杂化材料的吸水率

率逐渐增大。当 POSS 质量分数为 20% 时 (MC4), 吸水率接近但仍低于纯 BADCy 的吸水率。

3 结论

(1) 甲基 POSS 的加入对 BADCy 的反应性影响不大, 有利于体系固化工艺的制定。

(2) POSS 的加入可以显著降低 BADCy 的 ε 同时 $\tan \delta$ 会略有升高。

(3) BADCy/POSS 杂化体系的热稳定性随着 POSS 含量的增大而显著提高。当 POSS 含量在一定范围内时, 材料的耐湿热性能提高。

(4) BADCy/POSS 杂化材料不仅具有低的 ε 而且具有良好的综合性能, 有望用作高性能 PCB 基体材料。

参考文献

- [1] Hamerton I, Hay J N. Recent developments in the chemistry of cyanate esters[J]. Polymer International, 1998, 47(4): 465–473.
- [2] Reghunadhan N C P, Mathew D, Ninan K N. Cyanate ester resins, recent developments[J]. Advance in Polymer Science, 2001, 155: 1–99.
- [3] Kasehagen L J, Macosko C W. Structure development in cyanate ester polymerization[J]. Polymer International, 1997, 44: 237–247.
- [4] Fang T, Shimp D A. Polycyanate esters: Science and applications[J]. Prog Polym Sci, 1995, 20: 61–118.
- [5] 王结良. 氰酸酯树脂基体改性及其复合材料的研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2006.
- [6] Karad S K, Jones F R, Attwood D. Moisture absorption by cyanate ester modified epoxy resin matrices: Part II. The reverse thermal effect[J]. Polymer, 2002, 43: 5643–5649.
- [7] Liang Guozheng, Zhang Mingxi. Enhancement of processability of cyanate ester resin via copolymerization with epoxy resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 85(11): 2377–2381.
- [8] Chaplin A, Hamerton I, Herman H, et al. Studying water uptake effects in resins based on cyanate ester/bismaleimide blends[J]. Polymer, 2000, 41: 3945–3956.
- [9] Srinivasan S A, McGrath J E. Amorphous phenolphthalein-based poly(arylene-ether) modified cyanate ester networks: I. Effect of molecular weight and backbone chemistry on morphology and toughenability[J]. Polymer, 1998, 39(12): 2415–2427.
- [10] Borrajo J, Riccardi C C, Williams J J, et al. Rubber-modified cyanate esters: Thermodynamic analysis of phase separation[J]. Polymer, 1995, 36(18): 3541–3547.
- [11] Fan Jing, Hu Xiao, Yue Chee Yoon. Static and dynamic mechanical properties of modified bismaleimide and cyanate ester interpenetrating polymer networks[J]. J Appl Polym Sci, 2003, 88: 2000–2006.
- [12] Fang Zhengping, Wang Jianguo, Gu Aijuan. Structure and properties of multiwalled carbon nanotubes/cyanate ester composites

- [J] . Polymer Engineering and Science, 2006, 46: 670 - 679.
- [13] Ganguli S, Dean D, Jordan K, et al. Mechanical properties of intercalated cyanate ester-layered silicate nanocomposites [J] . Polymer, 2003, 44 (4) : 1315 - 1319.
- [14] Baney R H, Itoh M, Sakakibara A, et al. Silsesquioxanes [J] . Chemical Review, 1995, 95 (5) : 1409 - 1430.
- [15] Lichtenhan J D, Vu N Q, Carter J A, et al. Silsesquioxane-siloxane copolymers from polyhedral silsesquioxanes [J] . Macromolecules, 1993, 26 (8) : 2141 - 2142.
- [16] 卢婷利, 梁国正, 宫兆合, 等. 含倍半硅氧烷的杂化聚合物 [J] . 高分子通报, 2004 (1) : 15 - 20.
- [17] Zhang Zengping, Liang Guozheng, Lu Tingli. Synthesis and characterization of cage octa (aminopropylsilsesquioxane) [J] . Journal of Applied Polymer Science, 2007, 103 (4) : 2608 - 2614.
- [18] Zhang Zengping, Liang Guozheng, Ren Penggang, et al. Thermo-oxygen degradation mechanisms of POSS/epoxy nanocomposites [J] . Polymer Degradation and Stability, 2007, 92 (11) : 1986 - 1993.
- [19] Lu Tingli, Liang Guozheng, Kou Kaichang, et al. Synthesis and characterization of cage octa (cyclohexylsilsesquioxane) [J] . Journal of Materials Science, 2005, 40: 4721 - 4726.
- [20] 王结良, 梁国正, 赵雯, 等. 高频印刷线路板覆铜板用树脂基体的研究进展 [J] . 中国塑料, 2004, 18 (3) : 1 - 6.

STUDY OF POLYHEDRAL OLIGOMERIC SILSESQUIOXANE MODIFIED CYANATE ESTER RESIN HYBRID MATERIALS

Zhang Zengping¹, Liang Guozheng², Pei Jianzhong¹, Chen Shuanfa¹

(1. Key Laboratory for Special Area Highway Engineering of Ministry of Education, Chang'an University, Xi'an 710064, China;

2. College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215021, China)

ABSTRACT Methyl polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) was incorporated into bisphenol A dicyanate (BADCy) to prepare organic/inorganic hybrid materials. The effects of POSS content on the structure and properties of BADCy were studied. The reactivity of the hybrid materials was investigated by using Fourier transforms infrared. Besides, the dielectric properties, thermal stability and hot/wet resistance were investigated. Results indicated that POSS/BADCy hybrid materials having low dielectric constant was a promising PCB matrix material.

KEYWORDS bisphenol A dicyanate, polyhedral oligomeric silsesquioxane, hybrid material, modification



余姚市汇合塑化有限公司

www.hh53.com

余姚市汇合塑化有限公司创立于二〇〇五年,公司下辖两个生产基地,一个检测公司,是开发碳纤维复合材料等前瞻性产品的专业改性公司。公司二〇〇七年通过环评认证,通过ISO9001: 2000管理体系认证,是中国塑料加工工业协会改性委员会常务理事单位,是宁波地区唯一的科研实验开发生产基地,是中国工程塑料工业协会加工应用专业委员会委员单位。

产品简介

碳纤维复合材料系列

CFRPA6、CFRPA66、
CFRPC、CFRPP、
CFRABS、CFRPOM等

产品优点

密度小、高强度、高模量、耐腐蚀、耐高温、导电、耐磨、收缩率小、线膨胀系数低、耐磨性、尺寸稳定性好。

产品用途

可代替部分有色金属材料,广泛用于航空、航天、汽车、纺织、机械、电器、体育用品等行业。

无卤阻燃聚丙烯

注塑级、挤出级

产品优点

无卤阻燃,可达到UL94V-0级,不粘膜、不析出,灼热丝温度可达960℃,热变形温度可达142℃。

产品用途

可完全代替阻燃ABS,部分代替增强ABS和PBT,可制作小家电外壳,电视机后盖,电容器外壳,插座、空调、冰箱等配件。

工厂电话: 0574-62501577

传真: 0574-62532511

联系人: 李志刚 18958321380

地址: 浙江余姚中国塑料城A1-63号 邮编: 315400

销售部电话: 0574-62530511

传真: 0574-62530511

联系人: 赵明 13857497450