

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.03.027

双马来酰亚胺—三嗪树脂改性研究进展

陈虹,寇开昌,李子寓,张宇,王益群,卓龙海

(西北工业大学理学院陕西省高分子科学与技术重点实验室,西安 710129)

摘要:综述了国内外对双马来酰亚胺—三嗪树脂(BT树脂)改性的研究进展,包括新型结构单体共混改性,烯丙基化合物改性、环氧树脂改性、苯并噁嗪改性、聚苯醚改性和无机填料改性等。指出BT树脂在航空、航天及电子工业领域有很大的应用前景,应加速BT树脂的工业化进程,以满足高性能复合材料的需求。

关键词:BT树脂;双马来酰亚胺;氰酸酯;共聚;改性

中图分类号:TQ324.8 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2014)03-0118-04

Research Progress in Modification of Bismaleimide-Triazine Resin

Chen Hong, Kou Kaichang, Li Ziyu, Zhang Yu, Wang Yiqun, Zhuo Longhai

(Shaanxi Key Laboratory of Macromolecular Science and Technology, School of Science,
Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

Abstract: The latest progresses of researches on modifications of bismaleimide-triazine resin at home and abroad were reviewed, including blending technologies of new structure of monomer modified, allylic compounds modified, epoxy resin modified, benzoxazine modified, polyphenylene ether and inorganic filler modified. And the great potential of BT resin in applications including aviation, aerospace and electric was pointed out, so acceleration of industrialization process of BT resin should be put on the schedule in order to meet the needs of high performance composites.

Keywords: maleimide-triazine resin; bismaleimide; cyanate; copolymerization; modification

氰酸酯(CE)作为一种性能优良的热固性树脂,以其良好的力学性能、低吸湿率(小于1.5%)和高耐热性而著称^[1]。此外,它还具有固化后收缩率低、电性能好(介电损耗角正切值低、介电常数为2.8~3.2)、粘接性佳等优点。而双马来酰亚胺(BMI)作为最重要的热固性树脂之一,具有优异的耐热性、工艺性和耐环境特性等性能,有着很高的性价比,已经广泛应用于许多先进复合材料基体^[2]。将二者共聚或共混得到耐热性好、力学性能和介电性能俱佳的材料以实现完美结合的想法,从CE单体合成后就不断激励着CE/BMI共混体系的研究。于是,BMI-三嗪树脂(BT树脂)应运而生,它由日本三菱瓦斯化学公司开发并商品化^[3]。BT树脂集合了BMI和CE树脂的优势,在保持二者耐热性的同时还能够取长补短,不仅提高了BMI的抗冲击性、介电性能及工艺性,也改善了CE的耐水解性和脆性,因而非常适合于要求优良介电性能、热和力学性能的苛刻环境^[4-5]。国外将BT树脂广泛应用于高频高温印刷电路板(PCB)树脂基体而使其在该领域具有很大的市场,早在上世纪八十年代F. R. Christie等^[6]就申请了相关专利。近年来,其更是在电子行业及航空航天领域展现了巨大的潜力^[7]。

BT树脂虽具有众多优异性能,但其制造成本较高,固

化条件敏感,工艺性不佳,难以保证得到性能良好的产品^[8]。并且其用于电子组件时是较差的热导体,不利于电子零件去除热量^[9]。因而,必须对其进行改性。近年来研究多集中于在BT树脂中加入其它成分来改性以期得到高性能、商业化的树脂体系。BT树脂的分子中由于含有较多三嗪环、酰亚胺环等杂环结构而具有很好的反应活性,与烯丙基化合物、环氧树脂、苯并噁嗪、聚苯醚等共聚改性可改变内部交联结构,从而获得满足不同需求的改性树脂。

1 树脂的改性

1.1 新型结构单体共混改性

在CE或BMI分子链上引入特殊基团,如烯丙基、萘环、长链醚结构等,制备出新型结构的CE、BMI单体,然后通过共混可提高树脂的某些性能,从而满足不同需求,这是目前BT树脂改性的一个重要研究方向。

含有CE和烯基的活性改性剂,已经证实可以改善固化BMI/CE共混物的热机械及吸水性能^[10]。早在20世纪90年代初,J. M. Barton^[11]就合成了含活性烯丙基的功能

联系人:陈虹,硕士,主要从事特种工程塑料及高性能航空材料的结构与性能研究

收稿日期:2014-01-03

化的芳香氰酸酯单体,并使用核磁共振(NMR)和差示扫描量热(DSC)仪对功能化的CE与BMI共反应模型进行了研究。A. Ganesan等^[12]制备了含席夫碱结构的CE,并用于改性BMI。结果表明,在未显著降低BMI热性能的情况下,树脂的力学性能(拉伸、弯曲和断裂韧性)和物理化学属性(水解、耐化学腐蚀性等)得到改善。

张翠妙等^[13]选用以线性酚醛树脂为骨架,用氰基全部或部分替代酚醛树脂的酚羟基而形成的一种新型树脂(酚醛型CE)与BMI共聚,用溶剂法得到了BMI/PT树脂体系,该树脂的反应性良好,而且反应较平稳,固化放热峰较宽,有利于形成综合性能良好的固化树脂。

闫红强等^[14]制备出了含萘环和醚键的新型BMI单体2,7-双(4-马来酰亚胺苯氧基)-萘(BMPN)和CE单体2,7-二氰酸酯基-萘(DNCY),随后将二者共聚制得BMPN/DNCY树脂体系,并对该体系的共固化反应机理及固化物结构进行了研究。结果表明,所得BT树脂的耐热性很好,起始分解温度达到440℃以上,700℃下仍能保持60%左右的残炭率。

马鹏常等^[15]制备了长链BMI改性的CE树脂及其复合材料。结果显示,当长链BMI质量分数为37.5%时,改性树脂的热稳定性最好,5%热失重温度可达414℃,吸湿率最低,为1.4%。复合材料在20℃及200℃下的拉伸、弯曲强度均达到最大值,而材料的热膨胀系数增幅不大。与普通BMI改性CE树脂相比,该树脂体系具有良好的加工性,优异的耐热性和力学性能,较低的吸湿性和热膨胀系数。

1.2 烯丙基化合物改性

关于改性BMI, H. Stenzenberger^[16]在1988年给出了五种方法:Diels-Alder型共聚改性及烯丙基苯基化合物、芳胺、苯并环丁烯和其它化合物共聚改性。其中,与烯丙基化合物共聚后的BMI预聚物稳定,易溶于丙酮,预浸料粘附性好。因而烯丙基化合物改性BMI受到广泛关注而成为目前改善BMI的工艺性和韧性最为成功的方法之一^[17]。

Hu Xiao等^[18]制备了BMI/二烯丙基双酚A-CE(BMI/DBA-CE)互穿聚合物网络,并采用多波流变技术测试了该聚合物的等温凝胶时间,精确地确定该树脂体系的凝胶点。实验表明,多波流变技术是有效的并可用于在树脂固化过程中产生的频率谱。Fan Jing等^[19]以不同比例的二烯丙基双酚A改性BMI(BMI/DBA)和CE聚合并热固化合成了BMI/DBA-CE互穿网络结构树脂,并对其进行热分解研究。结果显示,该体系具有优异的热稳定性,其5%热失重温度在409~423℃,最大热分解温度在423~451℃。Gu Aijuan^[20]用二烯丙基双酚A改性4,4'-二苯甲烷型BMI和1,1'-双(4-氰氧苯)基乙烷,得到了基于树脂传递模塑工

艺的高性能树脂体系(HERTM)。结果表明,该树脂体系可在90℃通过树脂传递模塑工艺(RTM)注射成型,固化后的树脂具有优异的介电性、杰出的热性能及力学性能,可作为结构复合材料的基体,亦可用于功能材料及电子行业。

王万兴等^[21]制得了烯丙基化合物改性的BT树脂,并研究了改性BT树脂的固化动力学。实验结果表明,二烯丙基双酚A不仅改善了BMI的韧性,还对CE的固化有催化作用。改性树脂具有优异的力学性能(弯曲强度147 MPa、冲击强度16.1 kJ/m²)、介电性能[1 MHz时介电常数为3.35,介电损耗角正切值为 4.0×10^{-3}]及玻璃化转变温度(T_g)高于280℃]。He Shaobo等^[22]用BMI和邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP)改性双酚A型CE(BADCy),制得三元共聚树脂体系,并对该树脂的耐热性和力学性能进行了研究。结果表明,树脂的弯曲强度和储存模量虽然得到提高,但其热稳定性却低于纯CE树脂。这可能是由于BADCy/BMI/DAP树脂体系内部形成了互穿网络结构。

1.3 环氧树脂(EP)改性

EP作为一类重要的热固性树脂,由于其相对低收缩率和高耐热、耐化学腐蚀性已广泛用于电子封装、高性能粘合剂及工程应用行业^[23]。其高通用性归功于它有多种引发剂和固化剂,且黏度低,可溶于低沸点溶剂^[24]。EP与BT树脂相容性好,不仅能提高树脂的韧性、加工性能和耐湿热性能,改善其对玻璃纤维的浸润性和对铜箔的粘接性,还能显著降低生产成本,但却在一定程度上牺牲了介电性能及耐热性。

Wu Guanglei^[25]等用BMI, BADCy与脂环族缩水甘油酯型EP(TDE-85)制备了BMI-三嗪/EP体系,并研究了其固化动力学。结果表明,TDE-85的引入改变了BMI/BADCy树脂体系的化学交联网络,对力学和热性能产生了巨大的影响。当TDE-85质量分数为20%时,TDE-85/BMI/BADCy树脂体系有较好的综合性能。冲击和弯曲强度分别达到最大值13.5 kJ/m²和148 MPa。最大冲击强度和最大弯曲强度分别是BMI/BADCy树脂的1.46倍和1.41倍。储能模量达到最低值,并且增加TDE-85质量分数到30%,储能模量开始增加。

张教强等^[26]用两种EP(缩水甘油胺型与脂环族缩水甘油酯型)混合物改性BMI/CE树脂,并研究了固化反应历程,确定了改性树脂完全固化时的最佳固化工艺,即“150℃/3 h~180℃/2 h”时,同时发现,EP可对CE的固化有催化作用。S. Ramesh等^[27]制备出了CE-3,3'-双(3-马来酰亚胺基苯基)苯基氧化膦改性EP互穿网络结构的树脂基体,并研究了BMI-CE/EP基体的力学性能,结果显示,该树脂体系有较好的力学性能,热稳定性好、吸水率低,可用于制造工程、航空航天及其它高性能应用的先进复合材料。

1.4 苯并恶嗪改性

聚苯并恶嗪是一类具有曼尼希桥连结构($-\text{CH}_2-\text{NR}-\text{CH}_2-$)的高性能聚合物,具有传统酚醛树脂的典型特征,如良好的耐热性,阻燃性,和电气性能。此外,由于在固化时体积收缩接近零,还提供了独特的特性,例如吸水率低及优良的尺寸稳定性。聚苯并恶嗪的潜在应用价值促使学者们不断制备出苯并恶嗪(BOZ)与其它树脂的共混物以得到性能更加优异的树脂体系^[28]。

K. S. Santhosh Kumar^[28-29]分别用CE, BMI与双酚A型BOZ制备了二元共混物,结果显示两种共混体系都具有更好的热稳定性。Wu Guanglei等^[30]用双酚A型CE, 4, 4'-BMI基-二苯甲烷和双酚A型BOZ制备了CE/BOZ/BMI共聚物,并研究了该体系的固化行为。结果显示,当CE质量分数为30%时, BADCy/BOZ/BMI共聚物有更好的综合性能,冲击强度和弯曲强度分别达到其最大值13.8 kJ/m²和142 MPa。相比BOZ/BMI体系, BADCy/BOZ/BMI体系的热性能(如初始分解温度和最大热分解温度)与CE的含量成正比,且吸水率较低。

杨满红等^[31]以BOZ作为CE/EP/BMI基胶粘剂的改性剂,制备了一种综合性能较好胶粘剂,并研究了BOZ含量对改性胶粘剂力学性能、介电性能、耐热性、耐水性等的影响。结果表明,当BOZ质量分数为2%时,改性胶粘剂的常温 and 高温剪切强度分别提高了16.9%和32.7%,介电系数低于3.0,吸水25 h后吸水率仍低于1.2%,且耐热性能未受到影响。吴广荣等^[32]制备了纳米SiO₂改性BOZ/BMI/BADCy共聚物,并研究了纳米SiO₂含量对BOZ/BMI/BADCy/纳米SiO₂复合材料力学性能、热性能及吸水性能的影响。结果表明,当纳米SiO₂质量分数为3%时,该复合材料具有较高的强度、良好的韧性及优异的耐热性,其缺口冲击强度和弯曲强度比BOZ/BMI/BADCy共聚物分别提高了11.6%和8.5%,初始热分解温度和最大热分解温度达到343.2℃和430.3℃。

1.5 聚苯醚改性

聚苯醚(PPE)是一类介电常数、介质损耗角正切值和吸湿性低的高性能树脂基体,其 T_g 高,阻燃性和尺寸稳定性良好,以其突出的特点和改性BT树脂并列为高性能覆铜板的理想基体材料,以PPE改性BT树脂,有望进一步改善树脂的介电性能。

刘辉等^[33]以高性能PPE对BT树脂进行改性,制备了具有优异介电性能和低吸水率的改性BT树脂,并且该复合材料与玻璃纤维之间具有良好的界面粘结性能。张龙庆等^[34]用聚苯醚改性BT树脂制得了低介电常数BT树脂/玻璃布覆铜板。结果显示,所得PPE改性BT树脂电性能好、

热膨胀系数小,同时还能保留BT树脂的其它优良性能。高瑞^[35]分别用不同含量的PPE改性BT树脂,制得了一系列PPE/BT树脂浇注体,并研究了该体系的各项性能。结果显示,PPE能显著提高树脂的耐湿性能、介电性能,同时还显示了有效的增韧作用,增大了BT树脂的冲击强度,但却在一定程度上降低了耐热性。此外,加入PPE大幅降低了BT树脂的固化温度,缩短了固化时间,即PPE能有效催化BT树脂的固化反应。

1.6 无机填料改性

无机填料由于具有独特的物理化学性质,在现代高分子材料工业中占有很重要的地位。无机纳米粒子增强的聚合物树脂结合了聚合物树脂的轻质与易成型性功能和无机纳米粒子的独特性质。所得的纳米复合材料在许多方面的性能都能得到改善,如光学、电学、力学性能、流变性、阻燃特性,因而在高分子材料中得到越来越多的应用,也为BT树脂的改性提供了一个研究方向。

吴广磊等^[36]制备了BMI/CE/nano-TiO₂共聚物并通过非等温DSC法对其进行了动力学研究。结果表明,在同等组分下, BMI/CE/nano-TiO₂共聚物微波固化树脂比传统热固化树脂的介电性能优良;在后处理温度一定的条件下,控制后处理时间,微波固化树脂的介电性能又进一步得到提高。并且当nano-TiO₂质量分数为3%时, BMI/CE/nano-TiO₂树脂体系的介电性能最优。

方芬等^[37]采用熔融共混法制备了BCE/BMI/nano-SiO₂复合材料,并研究了nano-SiO₂用量对复合材料耐热性能、静态力学性能和动态力学性能的影响,并利用扫描电镜分析了nano-SiO₂在聚合物基体中的分散情况。结果表明,加入nano-SiO₂后复合材料的耐热性得到提高,并且少量nano-SiO₂的加入能够显著提高复合材料的冲击和弯曲强度,而当其加入量过大时,冲击和弯曲强度则会降低,同时其分散性也会变差。Wu Guanglei等^[38]以BT树脂为基体,螺旋碳纤维(CMCs)为导电填料制备了导电胶粘剂,并对其微结构进行分析,结果表明,当CMCs质量分数为1.5%时, CMCs/BMI/BADCy导电胶的剪切强度可保持在较高值。

2 结语

BT树脂是航空航天工业领域中耐高温、高韧性材料以及电子工业领域中高频、高速封装材料和覆铜板材料的很有应用潜力和发展前途的树脂基体,但其综合性能还有待进一步提高。国内目前对CE和BMI两种树脂的研究已经有了相当的积累并且也已经实现了CE单体和BMI单体树脂的工业化合成,但对于BT树脂及改性BT树脂的工业化开发还处于初始阶段,因而,后续要跟进开展BT树脂改性研究工作,以满足高性能复合材料的需求。

参考文献

- [1] Prokopec R, et al. Fusion Engineering and Design, 2010, 85(2):227-233.
- [2] Ursache O, et al. Journal of Polymer Research, 2012, 19(10):1-9.
- [3] Gaku M, et al. Curable resin compositions of cyanate esters:US 4, 110, 364[P].1978-8-29.
- [4] Ji Lifu, et al. Journal of Materials Science, 2010, 45(7):1 859-1 865.
- [5] Cao Hongwei, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109(5):3 114-3 121.
- [6] Christie F R, et al. Bismaleimide triazine composition:US 4, 456, 712[P].1984-6-26.
- [7] Jiangtao Hu, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2012, 23(3):454-462.
- [8] Yang Chunzhuang, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 105(4):2 020-2 026.
- [9] Zeng Xiaoliang, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2012: 1 353-1 359.
- [10] Hamerton I, et al. Reactive and Functional Polymers, 2012, 72(4):279-286.
- [11] Barton J M, et al. Polymer International, 1992, 29(2):145-156.
- [12] Ganesan A, et al. Polymer Composites, 2009, 30(6):782-790.
- [13] 张翠妙,等. 玻璃钢/复合材料, 2012 增刊(总第 228 期).
Zhang Cuimiao, et al. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2012 supplement(A total of 228th).
- [14] 闫红强,等. 高校化学工程学报, 2007, 21(1):76-81.
Yan Hongqiang, et al. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2007, 21(1):76-81.
- [15] 马鹏常,等. 高等学校化学学报, 2013, 34(8):1 979-1 984.
Ma Pengchang, et al. Chem J Chinese Universities, 2013, 34(8): 1 979-1 984.
- [16] Stenzenberger H. British Polymer Journal, 1988, 20(5):383-396.
- [17] 顾奕,等. 宇航材料工艺, 2012, 42(5):45-50.
Gu Yi, et al. Aerospace Materials & Technology, 2012, 42(5):45-50.
- [18] Hu Xiao, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 80(13): 2 437-2 445.
- [19] Fan Jing, et al. Polymer International, 2003, 52(1):15-22.
- [20] Gu Aijuan. Composites Science and Technology, 2006, 66(11): 1 749-1 755.
- [21] 王万兴,等. 工程塑料应用, 2011, 39(3):27-30.
- Wang Wanxing, et al. Engineering Plastics Application, 2011, 39(3): 27-30.
- [22] He Shaobo, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2010, 21(9):640-645.
- [23] Kong X, et al. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2014, 48:75-79.
- [24] Foix D, et al. Reactive and Functional Polymers, 2011, 71(4):417-424.
- [25] Wu Guanglei, et al. Thermochimica Acta, 2012, 537:44-50.
- [26] 张教强,等. 中国胶粘剂, 2011, 20(2):18-21.
Zhang Jiaoqiang, et al. China Adhesives, 2011, 20(2):18-21.
- [27] Ramesh S, et al. High Performance Polymers, 2010, 22(6):635-648.
- [28] Santhosh Kumar K S, et al. European Polymer Journal, 2009, 45(2):494-502.
- [29] Santhosh Kumar K S, et al. European Polymer Journal, 2007, 43(12):5 084-5 096.
- [30] Wu Guanglei, et al. Thermochimica Acta, 2013.
- [31] 杨满红,等. 中国胶粘剂, 2011, 20(11):34-37.
Yang Manhong, et al. China Adhesives, 2011, 20(11):34-37.
- [32] 吴广荣,等. 工程塑料应用, 2012, 40(6):25-28.
Wu Guangrong, et al. Engineering Plastics Application, 2012, 40(6):25-28.
- [33] 刘辉,等. 塑料工业, 2009, 37(2):7-10.
Liu Hui, et al. China Plastics Industry, 2009, 37(2):7-10.
- [34] 张龙庆,等. 电子元件与材料, 2003, 22(9):27-29.
Zhang Longqing, et al. Electronic Components & Materials, 2003, 22(9):27-29.
- [35] 高瑞. 高性能聚苯醚/热固性树脂体系的研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2011:38-49.
Gao Rui. Study on high performance polyphenylene oxide / thermosetting resins [D]. Suzhou: Soochow University, 2011: 38-49.
- [36] 吴广磊,等. 航空材料学报, 2011, 31(2): 79-84.
Wu Guanglei, et al. Journal of Aeronautical Materials, 2011, 31(2):79-84.
- [37] 方芬,等. 塑料科技, 2011, 39(1):58-61.
Fang Fen, et al. Plastics Science and Technology, 2011, 39(1):58-61.
- [38] Wu Guanglei, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128(2):1 164-1 169.

塑料袋转化为燃油产品技术问世

新加坡《联合早报》消息,美国科学家研发出将塑料袋转化成柴油、天然气及其它石油产品的新技术,这将极大地减少废弃塑料袋对环境造成的污染。据悉,这项技术所产生的石油产品远超于转化过程中消耗的能源。原油蒸馏只能得到 50%~55% 的燃料,而以塑料袋为原料,通过这项新技术,蒸馏后可得到近 80% 的燃料。同时,研究人员将塑料转

化的 30% 柴油混入普通柴油,检测后发现其使用效果良好,未出现任何兼容问题。全球各地每年扔掉多达数百亿个塑料购物袋,其中只有八分之一再循环使用,其余的不是被送到垃圾掩埋场,就是被扔入大海或野外,造成的“白色污染”极为严重。如这项新技术在全球范围内得到应用和推广,其意义重大,在实现经济利益的同时,也减少了环境污染。

(工程塑料网)