

· 研究论文 ·

酚羟基取代的螺芴-咕吨型聚酰亚胺改性 氰酸酯树脂固化体系的研究

李一凡 孙浩楠 闫宇 林琪芸 宁志鹏 陈令成* 肖义*

(大连理工大学化工学院, 精细化工国家重点实验室, 大连 116024)

摘要: 氰酸酯树脂(cyanate ester resin, CE)具有优异的机械性能、良好的热稳定性和极小的尺寸收缩率, 广泛用于电子封装等领域。本文利用合成的酚羟基取代的螺芴-咕吨型全刚性聚酰亚胺(PI-OH)对双酚 A 型氰酸酯树脂(bisphenol A cyanate ester, BADCy)进行改性。研究发现, PI-OH 侧链上的酚羟基可以显著降低 BADCy 的固化温度, 与未改性树脂相比, 固化放热峰值温度降低了约 142 °C。室温下, PI-OH(10%)/BADCy 的储能模量和杨氏模量分别为 2614 MPa 和 5010 MPa, 与纯 BADCy 相比, 分别提高了 34% 和 10.2%。此外, PI-OH(8%)/BADCy 的拉伸强度和拉伸模量分别提高了 63.9% 和 128.4%, 虽然玻璃化转变温度(T_g)略有下降, 但其热降解温度($T_{d5\%}$)和统计耐热指数(T_s)均得到提升。同时, 由于 PI-OH 侧链含有大量疏水性的三氟甲基基团, PI-OH(10%)/BADCy 体系的吸水率仅为 0.73%, 降低了 47.9%。这一进展对于降低 BADCy 树脂的固化温度、制备具有良好热稳定性和机械性能的氰酸酯树脂材料具有重要意义。

关键词: 酚羟基聚酰亚胺; 双酚 A 型氰酸酯; 固化温度; 耐高温

Study on the Curing System of Phenolic Hydroxyl-substituted Spirofluorene-xanthene-type Polyimide-modified Cyanate Ester Resin

LI Yi-fan, SUN Hao-nan, YAN Yu, LIN Qi-yun, NING Zhi-peng, CHEN Ling-cheng*, XIAO Yi*

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering,
Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Cyanate ester resins (CE), which have excellent mechanical properties, good thermal stability and very small dimensional shrinkage, are widely used in electronic packaging and other fields. In this study, the synthesized phenolic hydroxyl-substituted spirofluorene-xanthene-type fully rigid polyimide (PI-OH) was used to modify bisphenol A-type cyanate ester resin (BADCy). It was found that the phenolic hydroxyl groups on the side chain of PI-OH could significantly reduce the curing temperature of BADCy, and the peak exothermic temperature of curing was reduced by about 142 °C compared with that of the unmodified resin. At room temperature, the energy storage modulus and Young's modulus of PI-OH(10%)/BADCy were 2614 MPa and 5010 MPa, respectively, which were increased by 34% and 10.2%, respectively, compared with those of pure BADCy. In addition, the tensile strength and tensile modulus of PI-OH(8%)/BADCy were increased by 63.9% and 128.4%, respectively, and its thermal degradation temperature ($T_{d5\%}$) and statistical heat resistance index (T_s) were enhanced, although the glass transition temperature (T_g) was slightly decreased. Meanwhile, the water absorption of the PI-OH(10%)/BADCy system was only 0.73%, which was reduced by 47.9%, due to the large number of hydrophobic trifluoromethyl groups in the

2024-07-05 收稿, 2024-09-01 录用, 2024-09-24 网络出版

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 22174009), 大连市科技创新基金(基金号 2020JJ25CY014)

* 通信联系人: 陈令成, E-mail: lcchen@dlut.edu.cn; 肖义, E-mail: xiaoyi@dlut.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2024.24.196

side chain of PI-OH. This progress is of great importance for the production of low-temperature curable cyanate ester resin materials with good thermal stability and mechanical properties.

Keywords: Phenol hydroxyl polyimide; Bisphenol A cyanate ester; Curing temperature; High temperature resistance

引用: 李一凡, 孙浩楠, 闫宇, 林琪芸, 宁志鹏, 陈令成, 肖义. 酚羟基取代的螺茛-咕吨型聚酰亚胺改性氰酸酯树脂固化体系的研究. 高分子通报, 2024, 37(12), 1768–1778

Citation: Li, Y. F.; Sun, H. N.; Yan, Y.; Lin, Q. Y.; Ning, Z. P.; Chen, L. C.; Xiao, Y. Study on the curing system of phenolic hydroxyl-substituted spirofluorene-xanthene-type polyimide-modified cyanate ester resin. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2024, 37(12), 1768–1778

氰酸酯树脂(cyanate ester resin, CE)具有出色的热力学性能、良好的化学稳定性和极低的尺寸收缩率^[1,2],在电子封装、武器装备等领域得到广泛的应用^[3,4]。一般认为,CE主要通过苯酚、金属离子或生产过程中残留的水分等作为催化剂而固化,高纯度的CE在不添加任何促进剂的情况下需要相当高的温度才能完成固化^[5]。然而,过高的固化温度不仅消耗大量能源,还会使氰酸酯材料在固化后出现应力集中,而导致其机械、热学性能的降低^[6]。因此,在不影响材料各方面性能的前提下,在较低温度下固化CE树脂已成为当前的研究重点^[7]。

降低CE固化温度催化反应的常见做法是向其中引入过渡金属^[8,9]或通过紫外光激活高效催化剂^[10],但过渡金属在较低温度下往往与CE的相容性较差,且成本较高;光催化剂对光照等环境因素要求较高,不易储存,且反应不易控制。此外,壬基酚等常见酚类也能促进氰酸酯官能团的反应^[11],降低CE树脂的固化温度,但随着酚含量的增加,会破坏树脂结构,影响固化后树脂的耐热性和力学性能。Liu等^[12]采用壬基酚和辛酸亚锡的混合物作为催化剂对CE进行改性。结果表明,当混合物中壬基酚的含量为6 wt%、辛酸亚锡的含量为0.8 wt%时,可将最大放热峰的温度显著降低近148 °C。然而,这种共混物对树脂的热稳定性产生了不利影响,在催化剂的塑化作用下,材料的拉伸性能也出现了一定程度的下降。

目前常用的氰酸酯树脂改性方法包括热塑性树脂改性、热固性树脂改性、互传网络聚合物改性等。Mathew等^[13]对酚醛环氧树脂改性双酚A型氰酸酯树脂进行改性,对体系的固化行为、力学性能及玻璃纤维增强复合材料进行了研究,发现

柔性和较低交联的网络有利于提高材料的弯曲性能但降低了拉伸强度。Hamerton等^[14]对四种丙烯酸酯改性氰酸酯树脂的体系进行了研究,并对比催化剂使用前后体系的反应历程,发现丙烯酸酯对氰酸酯树脂的固化反应有一定缓解作用,几种催化剂中, Zn^{2+} 的催化作用最优。Harismendy等^[15,16]对聚醚酰亚胺(polyetherimide, PEI)/氰酸酯树脂互穿网络聚合物体系中PEI的用量与树脂性能之间的关系进行了探讨,发现PEI的含量在15 wt%~20 wt%时体系的力学性能(K_{IC} 和 G_{IC})最优。

聚酰亚胺(polyimide, PI)是一种高性能工程塑料,具有优异的耐热性、机械性能和良好的介电性能^[17,18],常用于改性各种树脂以提高其综合性能。然而,PI通常难熔难溶,与其他树脂的相容性差,往往需要引入高沸点溶剂,导致其在后续加工过程中难以被去除,影响固化树脂的性能。因此,改善PI的加工性具有重要意义^[19,20]。传统的方法是在其结构中引入脂肪族柔性链,或用其前体聚酰胺酸(polyamide acid, PAA)对树脂进行改性^[21],但这往往会导致材料的热稳定性或机械性能降低^[22]。因此,开发一种能与其他树脂相容性良好且不影响改性树脂热力学性能的聚酰亚胺材料至关重要。

Izu等^[23]发现,原位生成的 N -(4-羟基苯基)马来酰亚胺-苯乙烯共聚物可降低氰酸酯树脂的固化温度,同时改善树脂的机械性能。Wu等^[24]制备了一种多嵌段可溶性聚酰亚胺,并研究了由氰酸酯/环氧共聚物组成的聚合物共混体系,合成的PI在氰酸酯和环氧共聚物网络中分散良好,氰酸酯/环氧共聚物体系的玻璃化转变温度高达270 °C,模量也有所提高。Jiang等^[25]提出了一种用新型双马来酰亚胺中空聚合物微球改性CE树

脂的方法。7.5 wt% BMI-HPPs/CE 树脂的介电常数(ϵ)和介电损耗($\tan\delta$)在 16 GHz 时最小(2.46, 0.006), 透射率为 93.8%~97.1%。

在此前的工作中, 我们合成了一种非共平面以螺茛-咕吨为核的全刚性聚酰亚胺 PI-OH (图 1)^[26], 其侧链上含有酚羟基和大体积的三氟甲基基团, 可以在不引入柔性链的情况下改善 PI-OH 的溶解性和加工性, 特别是提升与其他高性能树脂材料的相容性。这种高刚性结构能同时提高体系的耐热性和机械性能。此外, 侧链上的活性酚羟基可以催化氰酸酯基团的交联, 降低固化温度, 从而获得兼具多种优异性能的树脂基复合材料。目前基于大位阻、非共平面的聚酰亚胺虽然已有报道, 但在其用于改性氰酸酯树脂的过程中大多未涉及到二者间的交联聚合。因其通常不含有具备催化功能的基团(如—OH 等), 往往需要在体系中另外加入其他的过渡金属或环氧树脂等作为催化剂才能达到降低固化温度的作用, 而这可能会潜在地损失材料的部分性能^[24]。

本文利用合成出的 PI-OH 侧链上的活性酚羟基直接作为催化剂, 促进双酚 A 型氰酸酯树脂(bisphenol A cyanate ester, BADCy) 的固化, 通过设置三种不同的 PI-OH 质量分数, 与纯 BADCy 树脂进行比较。期望通过 PI-OH 扭曲型非共平面全刚性结构的设计及活性—OH、疏水性—CF₃ 的引入降低树脂的固化温度, 得到相容性良好, 具有高热稳定性、高强度和优异耐水性的氰酸酯树脂材料, 进而平衡氰酸酯的耐热性和高固化温度之间的矛盾。这项研究为在降低氰酸酯树脂固化温度的同时提高树脂的综合性能提供了思路, 为可交联型聚酰亚胺改性氰酸酯树脂材料领域提供了借鉴, 在航空航天、电子封装等领域具有广阔的应用前景。

1 实验部分

1.1 原材料

间苯二酚(>99%)、4-甲基苯磺酸(97%)、双酚 A 型氰酸酯单体(BADCy, 98%)购自北京伊诺凯科技有限公司; 9-茛酮(>95%)、N-甲基吡咯烷酮(NMP, >99%), 购自安徽泽升科技有限公司; 氯化铵、乙醇、丙酮(均分析纯), 购自天津市大茂化学试剂厂。

1.2 PI-OH 的合成

采用我们之前报道过的路线合成 PI-OH^[26]。在无水无氧条件下将二胺单体(1 g, 2.54 mmol)和六氟二酐(1.18 g, 2.66 mmol)溶于 NMP 中, 室温下搅拌反应 3 h 后得到粘稠的聚酰胺酸溶液。再向反应液中加入一定量的三乙胺、吡啶、甲苯, 升温至 180 °C, 反应 5 h 后冷却, 在乙醇中析出得到白色固体粉末 PI-OH (GPC, NMP: $M_n = 2.68 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

1.3 PI-OH/BADCy 改性树脂体系的制备

采用浓度梯度法设置 PI-OH 的质量百分数分别为 5%、8% 和 10%。以 PI-OH(10%)/BADCy 样品为例: 将 BADCy (4.25 g, 15.27 mmol) 和制备好的 PI-OH 粉末(0.47 g, 1.75 μmol)溶于丙酮, 混合溶液经旋蒸除去大部分溶剂后, 置于真空烘箱中脱泡。纯 BADCy 体系无需加入其他试剂, 升温至 90 °C 待树脂融化后直接放入真空烘箱进行脱泡处理。

将脱泡后的混合物 PI-OH/BADCy 体系按照 150 °C/2 h + 200 °C/2 h + 230 °C/2 h 的工艺条件, 纯 BADCy 体系按照 150 °C/2 h + 200 °C/2 h + 230 °C/2 h + 300 °C/2 h 的工艺条件分别进行固化。

1.4 测试与表征

固化动力学研究在 Q20 型差示扫描量热仪上, 在氮气氛围下进行, 测试温度范围为

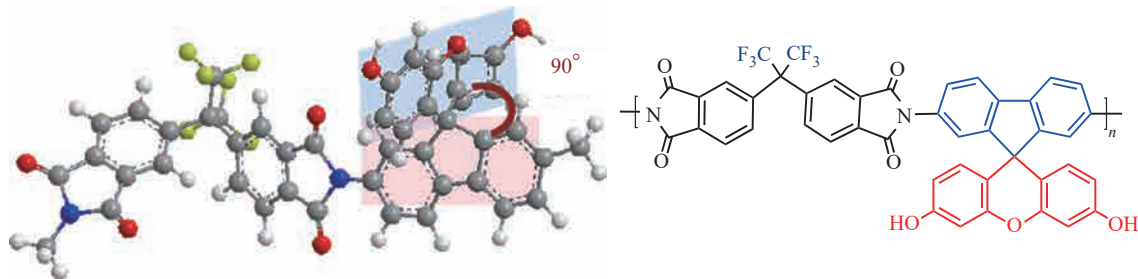


图 1 PI-OH 的化学结构和 3D 模型

Figure 1 Chemical structure and 3D model of PI-OH

25~350 °C, 升温速率分别为5、10、15、20 °C/min。聚合物的数均分子量(M_n)的测定在Waters 1515凝胶渗透色谱仪(GPC)上完成, 洗脱剂为NMP。树脂的热失重分析(TGA)在Mettler TGA/SDTA851型热失重分析仪上进行测试, 测试温度范围为25~700 °C, 升温速率10 °C/min, 在氮气氛围下进行测试。傅里叶变换红外光谱(FTIR)在Nicolet iN10型显微红外光谱仪上进行测试, 测试范围为400~4000 cm^{-1} 。动态热机械分析(DMA)在TA Q800型仪器上进行, 采用单悬臂弯曲操作模式, 设置温度区间为25~350 °C, 频率为1 Hz, 升温速率为3 °C/min, 用于测试的样条尺寸为35 mm × 5 mm × 3 mm。树脂的拉伸性能测试在Instron 5869型电子万能试验机上进行, 依据的标准为GB/T1040-2006, 拉伸速度为5 mm/min, 用于测试的样条尺寸为35 mm × 5 mm × 2 mm。纳米压痕测试在100BA-1C型纳米压痕测试仪上进行。水接触角由Powereach JC2000D2W接触角测量仪在常温下测定。吸水性的测量方法如下: 先将样品在100 °C下干燥24 h, 以除去样品中的水分, 称量试样的初始重量(G_0), 然后将干燥后的样品在25 °C恒温水浴中浸泡50 h, 然后称重(G_1)。吸水率 W 用公式(1)计算。

$$W = \frac{G_0 - G_1}{G_0} \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 PI-OH/BADCy的DSC曲线分析

采用DSC测试了不同比例PI-OH的加入对BADCy树脂固化行为的影响。图2为四种树脂体系在氮气氛围下升温速率为10 °C/min的DSC曲线。所有树脂在79 °C左右时均有一个明显的熔融吸热峰, 为氰酸酯树脂的熔化过程。随着温度上升, 所有体系均只表现出一个明显的放热峰, 证明体系中只有单一或相似的反应发生。通过DSC分析后得到相关的固化反应关键参数汇总于表1。

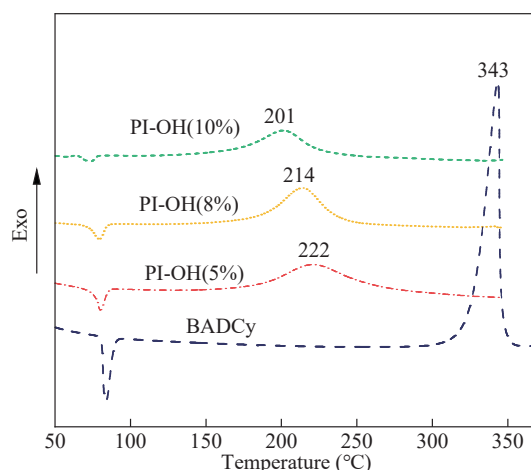


图2 升温速率为10 °C/min下PI-OH/BADCy和纯BADCy的DSC曲线

Figure 2 DSC curves of PI-OH/BADCy and pure BADCy at the heating rate of 10 °C/min

对于PI-OH(10%)/BADCy体系, 峰值反应温度(T_p)下降了142 °C(从343 °C降低至201 °C), 同时 T_i (初始反应温度)、 T_p 、 T_f (终止反应温度)均随着PI-OH含量的升高而逐渐降低。这是由于PI-OH中酚羟基与氰酸酯生成了亚胺基碳酸酯, 其作为活性中间体, 可以与氰酸酯在加热状态下生成三嗪环, 进一步促进固化反应的进行, 具体的固化反应机理如图3所示^[27,28]。随着PI-OH添加量的提升, 体系的固化反应放热焓值逐渐减小, 这可能是由于大分子链的PI-OH在体系中具有较大的空间位阻, 阻碍了交联网络的形成, 抑制了部分反应热的释放。同时, 酚羟基催化BADCy聚合的过程中带来的部分副反应也可能是导致放热焓减小的原因之一。

为了研究PI-OH/BADCy的固化动力学, 在四个不同的升温速率下对PI-OH(5%)/BADCy和BADCy进行了非等温DSC测试(图4), 三个动力学特征温度汇总于表2。从表中数据可以看出, 含PI-OH质量分数为5%的改性树脂体系的起始反应温度、峰值反应温度和反应终止温度都远低于

表1 DSC测试中固化反应的关键参数

Table 1 Key parameters for curing reactions in DSC testing

Sample	T_i^a (°C)	T_p^b (°C)	T_f^c (°C)	$-\Delta H^d$ (J/g)
BADCy	327	343	345	910.4
PI-OH(5%)	180	222	267	697.5
PI-OH(8%)	184	214	238	535.4
PI-OH(10%)	167	201	223	485.7

^a The initial reaction temperature; ^b The peak reaction temperature; ^c The reaction termination temperature; ^d The enthalpy of curing reaction.

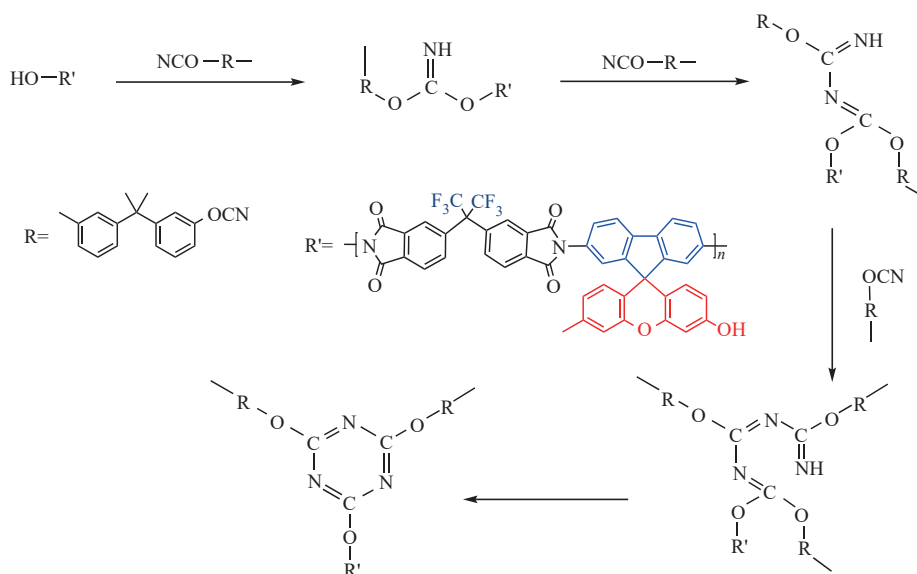


图 3 BADCy 和 PI-OH 的反应机理
Figure 3 Reaction mechanism between BADCy and PI-OH

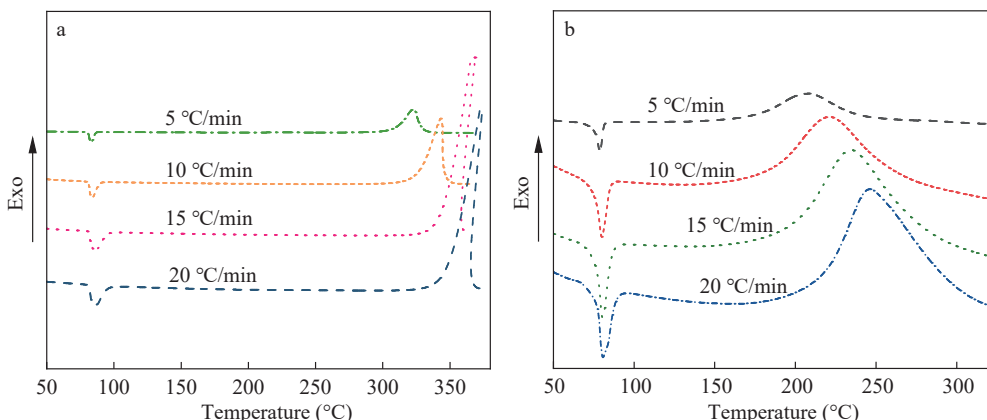


图 4 (a) 纯 BADCy 和 (b) PI-OH/BADCy 在不同升温速率下的 DSC 曲线
Figure 4 DSC curves of (a) pure BADCy and (b) PI-OH/BADCy at different heating rates

表 2 DSC 测试中固化反应的关键参数

Table 2 Key parameters for curing reactions in DSC testing

Sample	β (°C/min)	T_i (°C)	T_p (°C)	T_f (°C)
PI-OH(5%)/BADCy	5	171	208	241
	10	180	221	267
	15	194	235	281
	20	213	246	298
BADCy	5	309	323	329
	10	327	343	345
	15	342	368	369
	20	350	373	374

纯 BADCy 体系, 证明 PI-OH 的加入可以促进固化反应的进行, 固化温度明显降低, 在 230 °C 以内即可完成阶梯固化。为了对比不同体系固化后的各

项性能, 尽量控制树脂在相同的固化工序下固化, 最终确定的固化工序为: 150 °C/2 h + 200 °C/2 h + 230 °C/2 h 或 150 °C/2 h + 200 °C/2 h + 230 °C/2 h

+ 300 °C/2 h。

2.2 PI-OH/BADCy 体系活化能的计算

随后, 通过 Kissinger 方法^[29,30] 计算两种体系固化过程中的表观活化能(E_a), 如图 5 所示, PI-OH(5%)/BADCy 的活化能为 66.24 kJ/mol, 低于 BADCy 体系($E_a = 68.76$ kJ/mol), 这可以进一步证明引入 PI-OH 的固化体系具有更高的固化活性。这是由于氰酸基团的亲核反应能力很强, 能与 PI-OH 侧链中含有大量的酚羟基发生反应, 生成的中间体产物(如亚胺碳酸酯等)可以继续催化—OCN 基团的环三聚反应^[12]。因此, 最终使 PI-OH/BADCy 具有更高的固化活性, 显著降低了固化温度。

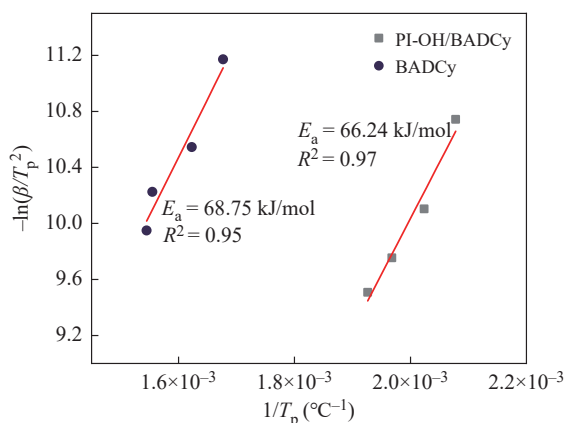


图 5 (a) PI-OH/BADCy 和 (b) 纯 BADCy 体系的 $-\ln(\beta/T_p^2)$ - $1/T_p$ 曲线

Figure 5 $-\ln(\beta/T_p^2)$ versus $1/T_p$ curves of (a) PI-OH/BADCy and (b) pure BADCy systems

2.3 PI-OH/BADCy 的傅里叶红外分析

为了验证体系是否完全固化, 将按照上述工艺固化的 PI-OH/BADCy 树脂分别在不同的固化阶段进行红外测试(图 6)。BADCy 结构中含有氰酸酯官能团(—OCN), 其红外特征峰为 2235 和 2275 cm^{-1} , 由于酚羟基的催化作用, 氰酸酯聚合后生成的三嗪环官能团的红外特征吸收峰为 1365 和 1565 cm^{-1} 。从图 6 可知, 在经过第一个固化阶段后, 两种体系在 2235 和 2275 cm^{-1} 处均有明显的双吸收峰, 但含有 PI-OH 体系的树脂在此时已经出现了明显的三嗪环特征吸收峰, 这表明 PI-OH 的引入促进了体系的聚合。随着固化温度的提升和固化时间的延长, 所有体系中—OCN 基团的吸收峰强度均在降低, 同时亚胺基(=NH)吸收峰在 3550 cm^{-1} 出现且强度逐渐增大, 表明体系的固化

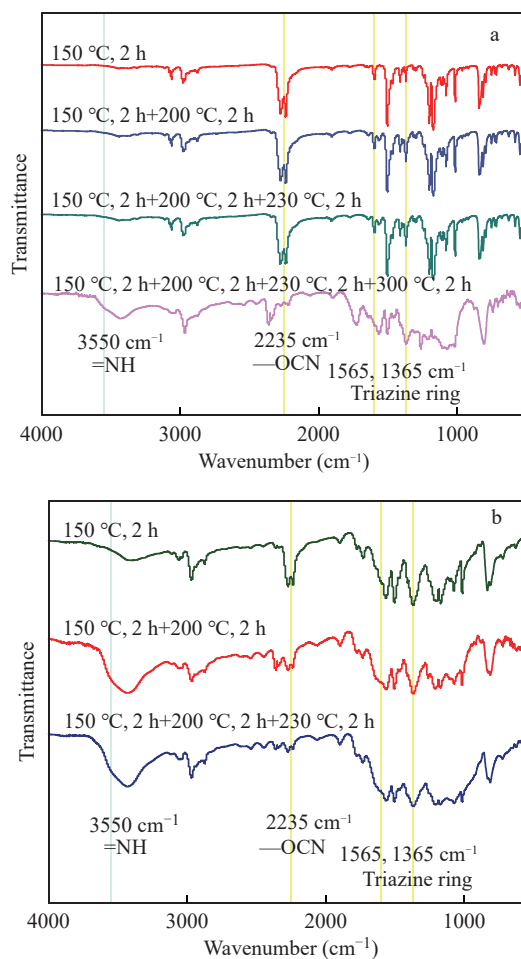


图 6 (a) 纯 BADCy 和 (b) PI-OH/BADCy 的 FTIR 曲线
Figure 6 FTIR spectra of (a) pure BADCy and (b) PI-OH/BADCy systems

程度也在随着固化工艺的进行而逐渐增大, 符合固化机理。此外, 在 3400 cm^{-1} 处出现了逐渐增强的羟基特征吸收峰, 可能原因有两点: 在后期高温的条件下, 部分亚胺碳酸酯受热分解脱去结构中的氢生成酚类小分子; 另一方面, 由于环境空气湿润, 测试过程中可能引入水分子。在经过完整的固化工艺后, 两种体系中氰基的吸收峰基本消失不见, 证明所选择的工艺可以使改性前后的体系完全固化, 固化工艺选择合理。

2.4 PI-OH/BADCy 的热机械性能测试

将样条进行 DMA 测试(图 7), 评估它们的热机械性能, 关键数据汇总于表 3。由测试数据可知, 引入不同比例 PI-OH 后的三种体系在达到其对应的玻璃化转变温度之前都具有比 BADCy 更高的储能模量(E')。特别是在室温下, 随着 PI-OH 含量的增加而不断提升, PI-OH(10%)/BADCy 的储能模量高达 2614 MPa, 比 BADCy 的 1955 MPa 提升

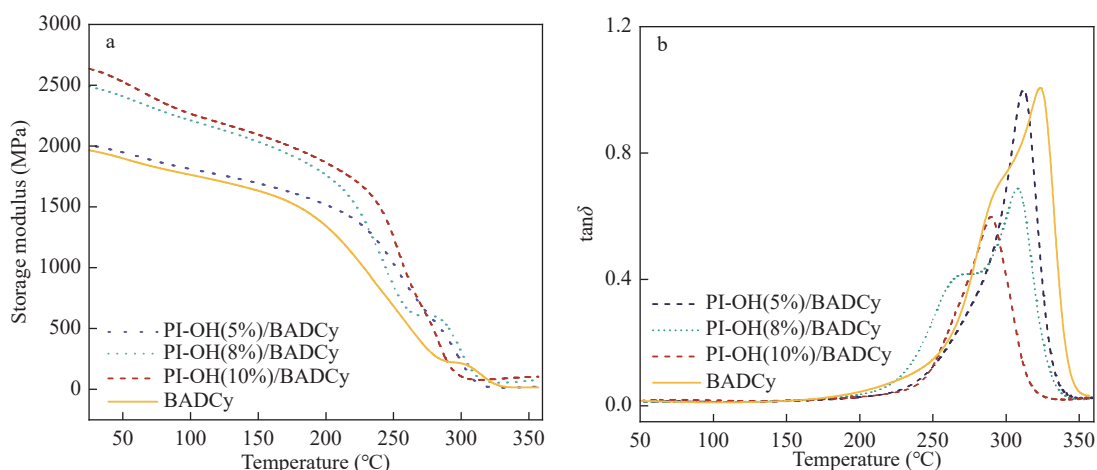


图7 纯BADCy和PI-OH/BADCy的(a)储能模量(b)损耗模量与温度的曲线

Figure 7 (a) Storage modulus and (b) $\tan\delta$ versus temperature curves of the PI-OH/BADCy and BADCy systems

表3 PI-OH/BADCy和BADCy系统的DMA曲线中的关键参数

Table 3 Key parameters summarized from DMA curves of the PI-OH/BADCy and BADCy systems

Cured blend	T_g^a (°C)	E'^b (MPa)
BADCy	290, 323	1955
PI-OH(5%)/BADCy	311	1998
PI-OH(8%)/BADCy	255, 308	2476
PI-OH(10%)/BADCy	288	2614

^a T_g measured as the temperature at the peak maximum of the $\tan\delta$;

^b Storage modulus at 30 °C measured by DMA.

了34%。这主要是由于合成的PI-OH骨架中具有特殊的茚-萘吨环的刚性结构,可以显著提升共混体系的链段刚性,从而提升树脂的储能模量^[32]。除此之外,PI-OH结构中还含有大量的羟基和极性氮原子,能够促进体系中大量氢键的形成,增强分子间作用力,进而提升材料的机械强度。

玻璃化温度(T_g)是衡量材料热力学性能以及确定应用场景的另一个重要数据。由图7(b)可知,纯BADCy体系中除了在323 °C处有一个 $\tan\delta$ 主峰外,还在290 °C处有一个肩 $\tan\delta$ 峰,这可能是由于在前期固化过程中—OCN基团没有完全转化,即未经改性的BADCy树脂的原始 T_g 为290 °C,当DMA的测量温度超过此温度时,剩余的—OCN基团会继续发生反应,使 T_g 升高到323 °C。同样的情况在PI-OH(8%)/BADCy体系中再次出现,其原因可能是随着PI-OH的含量逐渐增加,其自身大分子链的位阻阻碍了—OCN基团的运动和交联,导致体系在较低温度下先形成肩 $\tan\delta$ 峰,而继续升温后链段在高温状态下再次开始运动交

联形成 $\tan\delta$ 主峰^[23]。从表3中还可以看出,随着PI-OH含量增多,树脂的 T_g 呈下降趋势。一般来讲,体系的 T_g 降低可归因于交联密度的下降,引入PI-OH后,它的大分子链可能会破坏原本—OCN自身交联形成的致密的刚性三嗪环结构,从而导致交联密度的降低。但整体来看,与改性之前相比,PI-OH/BADCy体系的 T_g 未出现明显的下降,依然满足实际应用要求。

2.5 PI-OH/BADCy的力学性能测试

对固化后的PI-OH/BADCy树脂进行纳米压痕测试,结果汇总于图8(a)。随着PI-OH的含量逐渐增加,PI-OH/BADCy改性树脂的杨氏模量和硬度均呈现逐渐增加的趋势。PI-OH(10%)/BADCy体系的杨氏模量最高,为5010 MPa,比改性之前的体系(4548 MPa)提升了10.2%。通常来讲,树脂的刚性程度和体系的交联密度是影响材料的杨氏模量和硬度的重要因素^[29]。PI-OH自身芳香环高刚性骨架的引入增加了混合体系的链段刚度,从而提升了改性BADCy的杨氏模量,这与DMA的测试结果相似。此外,测得的四种体系的树脂硬度也随着PI-OH含量的增加而增大,但均低于未改性体系。PI-OH(10%)/BADCy硬度(343 MPa)仅比改性前(369 MPa)降低了7%,推测是PI-OH大分子链体积位阻的引入造成体系交联密度的降低,进而使其硬度下降。

随后,对改性前后的BADCy树脂进行拉伸性能测试,结果如图8(b)所示,数据汇总于表4。材料的拉伸强度和模量随着PI-OH含量的增加表现出先增加后减小的趋势。拉伸模量与上文测得的

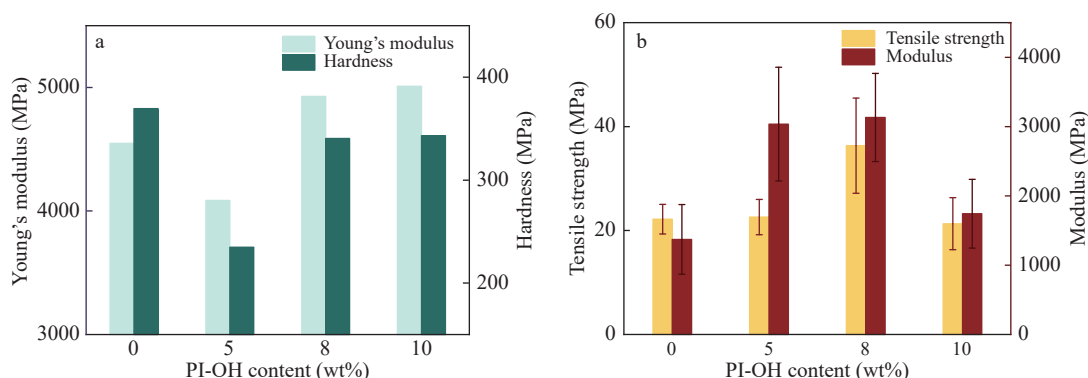


图8 PI-OH/BADCy 和 BADCy 体系的(a)杨氏模量和硬度(b)拉伸强度和拉伸模量

Figure 8 (a) Young's modulus and hardness, (b) tensile strength and tensile modulus of PI-OH/BADCy and BADCy systems

表4 固化后 PI-OH/BADCy 和 BADCy 体系的力学性能

Table 4 Mechanical properties of the cured PI-OH/BADCy and BADCy systems

Cured blend	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (MPa)	Elongation at break (%)
BADCy	22.17 ± 2.86	1371 ± 503	4.33 ± 1.10
PI-OH(5%)/BADCy	22.58 ± 3.39	3036 ± 820	2.45 ± 0.76
PI-OH(8%)/BADCy	36.33 ± 9.17	3132 ± 636	3.14 ± 0.62
PI-OH(10%)/BADCy	21.31 ± 5.00	1743 ± 496	3.04 ± 0.98

杨氏模量变化趋势不一致的原因可能是纳米压痕测试通常在微观尺度上进行,而拉伸测试则反映的是材料在宏观尺度上的力学行为。材料在不同尺度上的力学行为可能有所不同,尤其是在涉及到材料微观结构、缺陷和界面等因素时,这种差异将更加明显。

当 PI-OH 的含量为 8% 时,改性体系的拉伸强度和模量达到最大值(36.33 MPa, 3132 MPa),分别比纯 BADCy 体系提升了 63.9% 和 128.4%,这一现象的原因是 PI-OH 链结中特殊的茛-咕吨环的垂直刚性结构显著提升了材料的刚性,同时分子侧链上的羟基和酰亚胺环中的极性氮原子也会引起更强的分子间作用力,从而提升了材料的拉伸模量和强度,改性效果显著。但是,引入过多 PI-OH 后,聚合物链的刚性和体积位阻过大也会束缚分子链的运动,导致改性树脂的脆性增加,韧性和强度降低。同时,PI-OH 侧链上可能含有部分未完全反应的极性基团—OH,会在体系内形成更多的氢键,这也会阻止分子链的运动产生高弹性变形,导致材料的断裂伸长率下降。

2.6 PI-OH/BADCy 的热稳定性测试

对 PI-OH 改性后的树脂进行了 TGA 热稳定性测试,图 9 为体系的 TGA 曲线,表 5 汇总了主要数据。由于 PI-OH 具有非共平面的刚性芳香环骨

架和大量的酰亚胺结构,引入 PI-OH 后体系具有优异的热性能。PI-OH/BADCy 体系的 5% 热失重温度($T_{d5\%}$)随着 PI-OH 含量的增加而逐渐升高,所有体系均在 400 °C 以上。仅 PI-OH(5%)/BADCy 体系的 $T_{d5\%}$ 略低于未改性的体系,四种体系的 $T_{d30\%}$ 、 $T_{d50\%}$ 均明显高于未改性体系,PI-OH(10%)/BADCy 体系的 $T_{d50\%}$ 达到 700 °C 以上。

随后根据公式(2)计算了四种体系的统计耐热指数(T_s),PI-OH 改性后的四个树脂体系均具有更高的统计耐热指数。PI-OH(10%)/BADCy

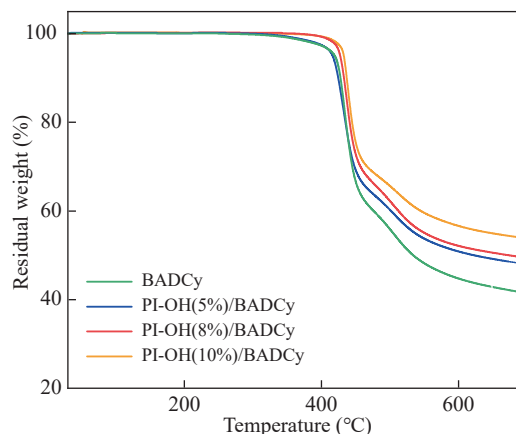


图9 PI-OH/BADCy 和 BADCy 体系的 TGA 曲线

Figure 9 TGA curves of PI-OH/BADCy and BADCy systems

表5 PI-OH/BADCy和BADCy系统的TGA曲线关键数据

Table 5 Key data from TGA curves of PI-OH/BADCy and BADCy systems

Cured blend	$T_{d5\%}$ (°C)	$T_{d30\%}$ (°C)	$T_{d50\%}$ (°C)	T_g	$C_{y700\text{ °C}}$ (%)
BADCy	419	445	534	213	41.45
PI-OH(5%)/BADCy	416	448	623	213	47.97
PI-OH(8%)/BADCy	427	457	674	218	49.41
PI-OH(10%)/BADCy	433	467	-	222	53.80

在 700 °C 的残炭率高达 53.8%，比未改性体系 (41.45%) 提升了 30%。这是由于聚酰亚胺主链结构单元的酰亚胺环和全芳香族结构在高温热解的过程中会形成高度耐热致密的炭层^[32]，不易分解，从而提升材料的热稳定性。主链上的叔胺结构也能够促进体系成炭^[33]，PI-OH 侧链上的酚羟基与氰酸酯基团反应形成的高刚性交联结构也是残炭率提高的原因之一。

$$T_g = 0.49[T_{d5\%} + 0.6(T_{d30\%} - T_{d5\%})] \quad (2)$$

T_g 为统计耐热指数， $T_{d5\%}$ 为 5% 热失重温度， $T_{d30\%}$ 为 30% 热失重温度。

2.7 PI-OH/BADCy 的吸水性测试

高性能的聚合物树脂基体往往对吸湿率的要求较高，对于引入 PI-OH 改性前后的体系分别进行了吸水性测试，吸水率的相关数据汇总在图 10。由于 BADCy 树脂中含有大量的三嗪环等耐湿热性能的基团，同时材料固化后的交联密度高、结构致密，因此所有的体系均具有良好的耐水性，在 25 °C 水中浸泡 50 h 后的吸水率均在 1.5% 以下。PI-OH(10%)/BADCy 体系的吸水率最低，仅为 0.73%，比改性前 (1.4%) 降低了 47.9%，这是由于 PI-OH 侧链中含有大量的一 CF_3 基团，氟原子本身具有疏水性，能够降低材料的表面自由能，改善材

料的亲水性^[34,35]，因此材料的吸水率随着 PI-OH 质量分数的增加而降低。水接触角度数也随着 PI-OH 质量分数的增加而增大，表现出良好的耐水性。

3 结论

通过向双酚 A 型氰酸酯树脂 (BADCy) 中引入不同比例的 PI-OH，以酚催化—OCN 的交联同时提升树脂的耐热性和力学性能。由于 PI-OH 具有大体积、非共平面的结构特点，特别是含氟基团的引入，改善了自身的溶解性，与 BADCy 具有良好的相容性。同时其侧链上酚的引入促进了固化反应进行，PI-OH 的添加量为 10% 时，对应固化放热峰的温度下降了 142 °C。随着 PI-OH 含量的提升，树脂的 $T_{d5\%}$ 、 T_g 和残炭率均不断增大，证明了 PI-OH 的引入提升了树脂的热稳定性。PI-OH(10%)/BADCy 在室温下的储能模量和杨氏模量比 BADCy 分别提升了 34% 和 10.2%。PI-OH(8%)/BADCy 的拉伸强度和拉伸模量分别提升了 63.9% 和 128.4%。含氟基团的引入使固化产物的耐水性不断增强，PI-OH(10%)/BADCy 的吸水率仅为 0.73%。

这项工作在降低固化温度的同时提高聚酰亚胺复合基树脂材料的综合性能方面提供了思路，在航空飞行器和机动车辆等先进技术领域具有广阔的应用前景。

参考文献

- Zhang, X. Y.; Wang, F.; Zhu, Y. P.; Qi, H. M. Cyanate ester composites containing surface functionalized BN particles with grafted hyperpolyarylamide exhibiting desirable thermal conductivities and a low dielectric constant. *RSC Adv.*, **2019**, 9(62), 36424–36433.
- Lin, Y.; Song, M. Effect of polyhedral oligomeric silsesquioxane nanoparticles on thermal decomposition of cyanate ester resin. *React. Funct. Polym.*, **2018**, 129, 58–63.

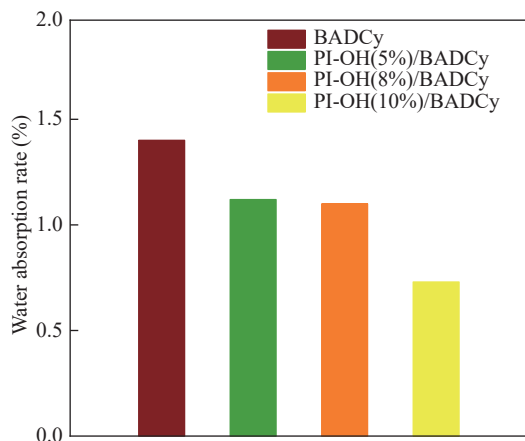


图 10 BADCy 和 PI-OH/BADCy 体系的吸水率 (50 h)

Figure 10 Water absorption rate (50 h) of BADCy and PI-OH/BADCy

- 3 Wan, L.; Zhang, X.; Wu, G. L.; Feng, A. L. Thermal conductivity and dielectric properties of bismaleimide/cyanate ester copolymer. *High Volt.*, **2017**, 2(3), 167–171.
- 4 Chao, F.; Liang, G. Z.; Kong, W. F.; Zhang, X. Study of dielectric property on BaTiO₃/BADCy composite. *Mater. Chem. Phys.*, **2008**, 108(2-3), 306–311.
- 5 Koh, H. C. Y.; Dai, J.; Tan, E.; Liang, W. R. Catalytic effect of 2, 2'-diallyl bisphenol A on thermal curing of cyanate esters. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, 101(3), 1775–1786.
- 6 Ruiz, E.; Trochu, F. Numerical analysis of cure temperature and internal stresses in thin and thick RTM parts. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, **2005**, 36(6), 806–826.
- 7 Baştürk, E.; Şen, F.; Kahraman, M. V.; Madakbaş, S. Bisphenol A (BADCy)/bisphenol P (BPDCy) cyanate ester/colemanite composites: synthesis and characterization. *Polym. Bull.*, **2015**, 72(7), 1611–1623.
- 8 Bauer, J.; Bauer, M. Cyanate ester based resin systems for snap-cure applications. *Microsyst. Technol.*, **2002**, 8(1), 58–62.
- 9 Mathew, D.; Reghunadhan Nair, C. P.; Krishnan, K.; Ninan, K. N. Catalysis of the cure reaction of bisphenol A dicyanate. A DSC study. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **1999**, 37(8), 1103–1114.
- 10 Li, J. W.; Wu, Z. X.; Huang, C. J.; Li, L. F. Gamma irradiation effects on cyanate ester/epoxy insulation materials for superconducting magnets. *Fusion Eng. Des.*, **2014**, 89(12), 3112–3116.
- 11 Liang, G. Z.; Ren, P. G.; Zhang, Z. P.; Lu, T. L. Effect of the epoxy molecular weight on the properties of a cyanate ester/epoxy resin system. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, 101(3), 1744–1750.
- 12 Liu, T.; Li, J. H.; Xiao, J.; Tian, W. P. Thermal and mechanical evaluation of cyanate ester resin catalyzed by nonylphenol and stannous octoate. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2016**, 133(40), 43959.
- 13 Mathew, D.; Reghunadhan Nair, C. P.; Ninan, K. N. Bisphenol A dicyanate–novolac epoxy blend: cure characteristics, physical and mechanical properties, and application in composites. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1999**, 74(7), 1675–1685.
- 14 Hamerton, I.; Takeda, S. A study of the polymerization of novel cyanate ester/acrylate blends. *Polymer*, **2000**, 41(5), 1647–1656.
- 15 Harismendy, I.; Del Río, M.; Eceiza, A.; Gavalda, J.; Gómez, C. M.; Mondragon, I. Morphology and thermal behavior of dicyanate ester-polyetherimide semi-IPNS cured at different conditions. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, 76(7), 1037–1047.
- 16 Harismendy, I.; Del Río, M.; Marieta, C.; Gavalda, J.; Mondragon, I. Dicyanate ester-polyetherimide semi-interpenetrating polymer networks. II. Effects of morphology on the fracture toughness and mechanical properties. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, 80(14), 2759–2767.
- 17 Liaw, D. J.; Wang, K. L.; Huang, Y. C.; Lee, K. R.; Lai, J. Y.; Ha, C. S. Advanced polyimide materials: syntheses, physical properties and applications. *Prog. Polym. Sci.*, **2012**, 37(7), 907–974.
- 18 Gouzman, I.; Grossman, E.; Verker, R.; Atar, N.; Bolker, A.; Eliaz, N. Advances in polyimide-based materials for space applications. *Adv. Mater.*, **2019**, 31(18), 1807738.
- 19 Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; Li, L. J.; Sillion, B.; Mercier, R.; Thiria, R.; Sekiguchi, H. Synthesis and characterization of new soluble polyimides from 3,3',4,4'-benzhydrol tetracarboxylic dianhydride and various diamines. *Chem. Mater.*, **1998**, 10(3), 734–739.
- 20 Rothman, L. B. Properties of thin polyimide films. *J. Electrochem. Soc.*, **1980**, 127(10), 2216–2220.
- 21 Que, X. F.; Yan, Y. R.; Qiu, Z. M.; Wang, Y. Synthesis and characterization of trifluoromethyl-containing polyimide-modified epoxy resins. *J. Mater. Sci.*, **2016**, 51(24), 10833–10848.
- 22 Song, Z. P.; Zhan, H.; Zhou, Y. H. Polyimides: promising energy-storage materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49(45), 8444–8448.
- 23 Izu, K.; Tokoro, Y.; Oyama, T. Simultaneous improvement of mechanical properties and curing temperature of cyanate ester resin by *in situ* generated modifier polymer having phenolic OH group. *Polymer*, **2020**, 202, 122611.
- 24 Wu, F.; Song, B.; Hah, J.; Tuan, C. C.; Moon, K. S.; Wong, C. P. Polyimide incorporated cyanate ester/epoxy copolymers for high-temperature molding compounds. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2018**, 56(21), 2412–2421.
- 25 Jiang, W. X.; Zhang, X. H.; Chen, D.; Ma, Y. H.; Yang, W. T. High performance low-*k* and wave-transparent cyanate ester resins modified with a novel bismaleimide hollow polymer microsphere. *Compos. Part B Eng.*, **2021**, 222, 109041.
- 26 Li, Y. F.; Li, J. H.; Zhang, W. H.; Lin, Q. Y.; Chen, L. C.; Weng, Z. H.; Xiao, Y. Rigid and crosslinkable polyimide curing epoxy resin with enhanced comprehensive performances. *Polymer*, **2024**, 297, 126836.
- 27 He, J.; Hou, D. F.; Ma, H. B.; Li, X. Y.; Li, D. Preparation of phosphorus-containing cyanate resin with low curing temperature while excellent flame resistance and dielectric properties. *J. Macromol. Sci. Part A*,

- 2019, 56(7), 629–639.
- 28 Ma, J. X.; Lei, X. F.; Tian, D.; Yuan, L. J.; Liao, C. S. Curing behavior and network formation of cyanate ester resin/polyethylene glycol. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2015**, 132(15), 41841.
- 29 Qi, M.; Xu, Y. J.; Rao, W. H.; Luo, X.; Chen, L.; Wang, Y. Z. Epoxidized soybean oil cured with tannic acid for fully bio-based epoxy resin. *RSC Adv.*, **2018**, 8(47), 26948–26958.
- 30 Kissinger, H. E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **1956**, 57(4), 2172.
- 31 Wang, S.; Ma, S. Q.; Xu, C. X.; Liu, Y.; Dai, J. Y.; Wang, Z. B.; Liu, X. Q.; Chen, J.; Shen, X. B.; Wei, J. J.; Zhu, J. Vanillin-derived high-performance flame retardant epoxy resins: facile synthesis and properties. *Macromolecules*, **2017**, 50(5), 1892–1901.
- 32 Wan, J. T.; Zhao, J. Q.; Gan, B.; Li, C.; Molina-Aldareguia, J.; Zhao, Y.; Pan, Y. T.; Wang, D. Y. Ultrastiff biobased epoxy resin with high T_g and low permittivity: from synthesis to properties. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2016**, 4(5), 2869–2880.
- 33 Dai, J. F.; Li, B. Synthesis, thermal degradation, and flame retardance of novel triazine ring-containing macromolecules for intumescent flame retardant polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2010**, 116(4), 2157–2165.
- 34 Glaris, P.; Coulon, J. F.; Dorget, M.; Poncin-Epaillard, F. Fluorinated epoxy resin as a low adhesive mould for composite material. *Compos. Part B Eng.*, **2014**, 63, 94–100.
- 35 Miccio, L. A.; Fasce, D. P.; Schreiner, W. H.; Montemartini, P. E.; Oyanguren, P. A. Influence of fluorinated acids bonding on surface properties of crosslinked epoxy-based polymers. *Eur. Polym. J.*, **2010**, 46(4), 744–753.