

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.09.002

新型烯丙基化合物改性双马来酰亚胺树脂的制备及研究

胡睿,王汝敏,强雪原,马瑞婷

(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710129)

摘要:利用环氧树脂和二烯丙基双酚 A (DP) 合成了一种新型烯丙基化合物 (改性剂 A),然后用该化合物改性双马来酰亚胺树脂 (BMI),通过差示扫描量热法研究了 BMI/DP/改性剂 A 体系的固化反应动力学,确定了固化工艺参数,并测试了该体系的力学性能、热性能和溶解性能。结果表明,该体系固化反应的表现活化能为 88.512 kJ/mol,反应级数为 0.91,为非整数,表明固化反应机理较为复杂;该体系最佳的固化工艺为 150℃/1 h+170℃/2 h+200℃/2 h;相对于 DP,改性剂 A 对 BMI 的增韧效果更为优异,当改性剂 A 用量为 70 份时, BMI/DP/改性剂 A 体系的力学性能最好,其冲击强度为 23.31 kJ/m²,弯曲强度为 155.8 MPa,热变形温度为 224℃,质量损失 5% 时的温度为 389.4℃,可溶于丙酮,具有良好的韧性、热性能和溶解性能。

关键词:双马来酰亚胺;动力学;烯丙基化合物;增韧

中图分类号:TQ323.7 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2013)09-0010-05

Preparation and Research of New Allyl Compounds Modified Bismaleimide Resin

Hu Rui, Wang Rumin, Qiang Xueyuan, Ma Ruiting

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

Abstract: A novel allyl compound (modifier A) was successfully synthesized by epoxy resins and 3,3'-diallyl-bisphenol A (DP) to modify bismaleimide (BMI) resin. The curing reaction kinetics of BMI/DP/modifier A system was investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and the curing process parameters were defined. Mechanical, thermal and dissolution properties of the system were tested. The results show that apparent activation energy of the system is 88.512 kJ/mol, reaction order is 0.91 and it isn't integer which indicates that the curing reaction mechanism is complicated. The curing process parameters are 150℃/1 h+170℃/2 h+200℃/2 h. The toughening effect of the modifier A on BMI is much better than DP, when the content of the modifier A was 70 phr, the mechanical properties of the system are best and the impact strength, flexible strength, heat distortion temperature and temperature with mass loss being 5% are 23.31 kJ/m², 155.8 MPa, 224℃ and 389.4℃ respectively, the system can be dissolved in acetone and has good toughness, thermal properties and dissolution properties.

Keywords: bismaleimide; kinetics; allyl compound; toughening

双马来酰亚胺树脂 (BMI) 由于具有聚酰亚胺的耐高温、耐辐射、耐湿热等多种优良特性,又有类似于环氧树脂 (EP) 的加工性能,因而引起了人们的高度重视,并得到了迅速的发展和应用^[1-2]。

未改性的 BMI 熔点高,成型温度较高,固化物脆性很大。韧性差是阻碍 BMI 应用的主要问题,增韧改性 BMI 是该树脂改性的重点方向^[3]。在诸多改性方法中,烯丙基化合物改性是 BMI 主要增韧方法之一,该改性树脂预聚物稳定,固化产物耐热性及韧性优异,并具有良好的加工性能,适合各种加工成型工艺^[4]。其固化机理为:低温下 (130℃左右) BMI 中马来酰亚胺环的双键与烯丙基进行烯加成反应生成中间体,接着在高温下,过量的酰亚胺环与

中间体进行 Diels-Alder 反应,生成具有梯形结构和高交联密度的树脂^[5]。

烯丙基化合物改性 BMI 体系中最具代表性的是 XU292 体系^[6],若单独以二烯丙基双酚 A (DP) 改性 BMI,其丙酮溶液的稳定性差,树脂韧性有待进一步提高。笔者使用 DP 和 EP 合成了一种新型烯丙基化合物 (改性剂 A),然后将其用于 BMI 的改性。由于配方中加入了 EP,可以进一步提高树脂韧性,提高树脂在丙酮中的溶解性。在改性剂 A 改性 BMI 的过程中,由于改性剂 A 和 BMI 的预聚物黏度较大,需要加入一定量的 DP 调节体系黏度,以提

联系人:胡睿,硕士,主要研究方向为高性能树脂基复合材料

收稿日期:2013-06-20

高工艺性。

笔者研究了 BMI/DP/ 改性剂 A 体系的固化特性、力学性能、热性能等指标。得到的改性 BMI 体系在保持其耐热性的同时,力学性能和工艺性得到了提高,尤其是冲击强度大幅提高。

1 实验部分

1.1 主要原材料

DP: 工业级,莱州市莱玉化工有限公司;

BMI 单体: 工业级,湖北峰光化工厂;

EP E51: 工业级,大连齐化化工有限公司;

铵盐类催化剂: 自制。

1.2 主要仪器及设备

差示扫描量热 (DSC) 仪: MDSC2910 型,美国 TA 公司;

热失重 (TG) 分析仪: STA 449C 型,德国耐驰公司;

电热鼓风干燥箱: 101-2AB 型,天津泰斯特仪器有限公司;

万能试验机: CMT 型,深圳新三思材料检测有限公司;

冲击试验机: ZBC-4 型,深圳新三思材料检测有限公司。

1.3 试样制备

(1) 改性剂 A 的制备: 在装有温度计、电动搅拌器、冷凝管的三口烧瓶中按比例加入 E51 和 DP。在适宜温度下加入铵盐类催化剂并剧烈搅拌,同时不断取样测定环氧值。当环氧值小于 0.02 时停止反应,得到常温下为棕黄色透明固体的改性剂 A。

(2) BMI/DP/ 改性剂 A 体系的制备: 将改性剂 A 放入烧杯中熔融,加入 BMI 单体,在 120 ~ 130℃ 下预聚 20 min,再加入 DP,保持在 120 ~ 130℃ 反应 10 min,得到 BMI/DP/ 改性剂 A 体系。

(3) 浇注体的制备: 将制得的 BMI/DP/ 改性剂 A 体系倒入预热好并涂有脱膜剂的模具中,在 135℃ 下抽真空脱气泡 60 ~ 80 min,按照 150℃ / 1 h + 170℃ / 2 h + 200℃ / 2 h 的固化工艺进行固化。固化完成后脱模,在切割机上裁切成标准试样。

1.4 性能测试与表征

采用凝胶铁板拉丝法测试试样的凝胶时间,在恒定温度下,将试样开始熔融抽丝至无法抽丝时的时间段作为该温度下的凝胶时间;

冲击性能按 GB/T 2567-2008 测试;

弯曲性能按 GB/T 1449-2005 测试,加载速率

为 2 mm/min,测试温度为 23℃;

热变形温度 (HDT) 按 GB 1634-1979 测试;

DSC 测试: 采用 DSC 仪,在氮气氛下分别以 5, 10, 20℃ /min 的升温速率进行测试;

TG 测试: 将试样在 100℃ 下干燥 30 min 以去除水分,然后采用 TG 分析仪,在氮气氛下以 10℃ /min 的升温速率进行测试;

溶解性测试: 将试样以 1:1 比例(质量比)溶于乙醇、丙酮和二甲基甲酰胺 (DMF) 中,观察其是否有混浊分层现象。

2 结果与讨论

2.1 固化动力学研究^[7]

图 1 为不同升温速率 (β) 下 BMI/DP/ 改性剂 A 体系 (BMI/DP/ 改性剂 A 的质量比为 100 / 30 / 70) 的 DSC 放热曲线,相应的 DSC 参数列于表 1。从图 1 和表 1 可以看出,该体系的放热峰为单一峰;随着 β 提高,单位时间内产生的热效应随温度升高而增大,所以体系的峰始温度 (T_i)、峰顶温度 (T_p) 和峰终温度 (T_f) 均向高温方向移动。

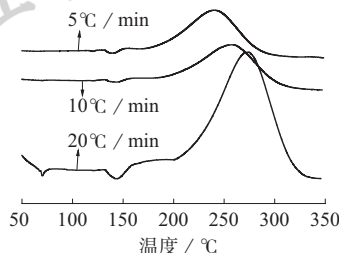


图 1 BMI/DP/ 改性剂 A 体系的 DSC 曲线

表 1 不同 β 下 BMI/DP/ 改性剂 A 体系的 DSC 参数

项 目	$\beta / (^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$		
	5	10	20
T_i / K	445.6	466.4	474.8
T_p / K	513.3	532.1	546.1
T_f / K	569.3	601.4	613.7
$\ln \beta$	1.609 4	2.302 6	2.995 7
$(1000 / T_p) / \text{K}^{-1}$	1.948 4	1.879 3	1.831 2
$-\ln[(\beta / T_p^2)]$	10.872 1	10.251 1	9.609 8

(1) 确定表观活化能 ΔE 。

采用 Kissinger 法计算体系的 ΔE , 设该反应的最大速率发生在反应放热峰的峰顶, 反应级数 n 在反应过程中保持不变。由式 (1) 所示的 Kissinger 方程可计算体系的 ΔE 。

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln \frac{AR}{\Delta E} - \frac{\Delta E}{RT_p} \quad (1)$$

式中: β ——等速升温速率, K/min;

T_p ——峰顶温度, K;

A ——频率因子, min^{-1} ;

R ——理想气体常数,为 $8.3145 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

根据表1的数据,以 $-\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1000/T_p$ 作图,得到的拟合直线如图2所示。根据该直线的斜率(10.6462)及截距(-9.83759),可得回归方程 $y=10.6462x-9.83759$; 该方程相关系数 $R^2=0.97485$, 这说明 $-\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 间的线性关系显著。由此求得固化反应的 $\Delta E=88.512 \text{ kJ/mol}$ 。

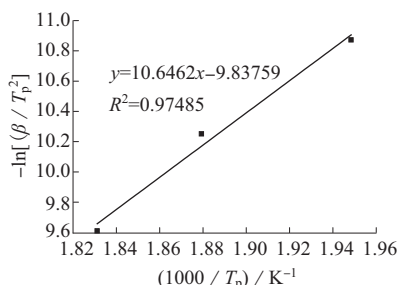


图2 不同升温速率时 $-\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 的线性拟合

(2) 确定 n 。

根据式(2)所示 Crane 方程可求出 n 。当 $\Delta E/(nR)$ 远大于 $2T_p$ 时, $2T_p$ 可以忽略不计,则式(2)变为式(3)。

$$\frac{d[\ln\beta]}{d[1/T_p]} = -\left(\frac{\Delta E}{nR} + 2T_p\right) \quad (2)$$

$$\frac{d[\ln\beta]}{d[1/T_p]} = -\frac{\Delta E}{nR} \quad (3)$$

用 $\ln\beta$ 对 $1000/T_p$ 作图,得到的拟合直线如图3所示。将该直线的斜率(-11.7003)和 $\Delta E=88.512 \text{ kJ/mol}$ 代入式(3),得 $n=0.91$ 。 n 为非整数,这说明该固化反应较复杂。

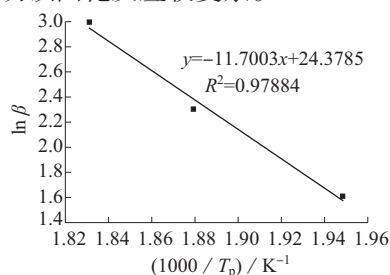


图3 不同升温速率下 $\ln\beta$ 对 $1/T_p$ 的拟合直线

(3) 确定固化工艺参数。

BMI/DP/改性剂A体系的固化工艺参数主要包括固化温度、升温速率和固化时间,笔者采用 $T-\beta$ 外推法可以求出其近似工艺温度。图4是利用表1中的 T_i , T_p , T_f 值得到的 $T-\beta$ 曲线,将各直线外推至 $\beta=0$ 时,可得其理论上的初始固化温度(T_{gel})、固化峰顶温度(T_{cure})和后处理温度(T_{treat})分别为 $168, 233$ 和 290°C 。因此该体系的理论固化温度为

$150 \sim 280^\circ\text{C}$ 。

为了进一步确定 BMI/DP/改性剂A体系的固化工艺,还应研究其凝胶特性。图5是该体系的凝胶时间与温度的关系曲线。从图5可知,温度低于 140°C 时,体系的凝胶时间较长,在 150°C 以上凝胶时间下降迅速,在 200°C 时不到 10 min ,这说明在 $150 \sim 200^\circ\text{C}$ 范围内,体系的固化反应速度对温度敏感。根据时温等效原理可知,反应可以在高温下短时间完成也可以在低温下长时间完成。固化反应在高温下进行,反应剧烈,固化速率快,这使得固化物内部产生较大的内应力,韧性差;固化反应在低温下进行,反应平缓,固化物结构致密,但反应后期分子间碰撞受阻,固化物固化不完全,玻璃化转变温度低。因此笔者采用阶梯式升温固化工艺,以弥补等温固化工艺带来的不足。结合 DSC 的研究结果,确定 BMI/DP/改性剂A体系的固化工艺为 $150^\circ\text{C}/1 \text{ h}+170^\circ\text{C}/2 \text{ h}+200^\circ\text{C}/2 \text{ h}$ 。

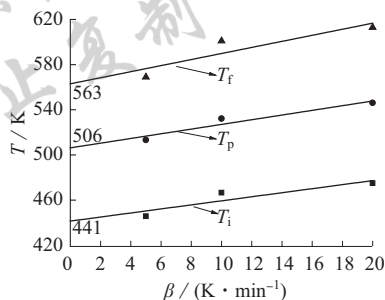


图4 固化反应温度与升温速率之间的关系

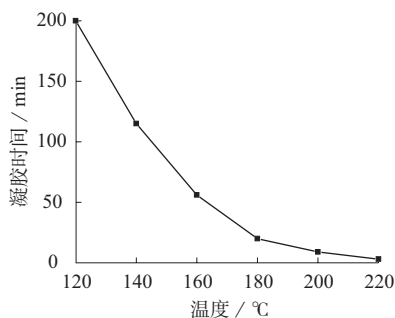


图5 凝胶时间与温度的关系曲线

2.2 力学性能和热性能

表2列出了 BMI/DP/改性剂A体系的力学性能和热性能(1[#]~5[#]试样中,马来酰亚胺环与烯丙基双键的物质的量之比分别为 $1:0.7, 1:0.85, 1:1, 1:1.15, 1:1.3$)。从表2可以看出,随着改性剂A用量的增加,冲击强度先增大后减小,弯曲性能略有增大而后基本保持不变, HDT 则逐渐下降。改性剂A具有类似 DP 的增韧作用,即在高温下其烯丙基双键与酰亚胺环加成反应生成的中间体会进行 Diels-

Alder 反应,形成细微的梯形高交联密度结构,这些梯形高交联密度结构在树脂中起到类似刚性粒子增韧的作用;另外, BMI 树脂中含有大量的苯环和酰亚胺环,脆性很大,加入改性剂 A,引入了环氧基团和甲基等柔性链,降低了苯环和酰亚胺环的比例;同时烯加成反应增加了两个双马来酰亚胺环之间的距离,增加了分子链的柔性。这些因素导致改性剂 A 加入后,体系的韧性提高、耐热性下降。另外,改性剂 A 中含有 EP,具有一定的分子量,因此体系的弯曲性能变化幅度较小。

表 2 BMI/DP/改性剂 A 体系力学性能和热性能

编号	BMI/DP/改性剂 A 质量比	冲击强度 / ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / GPa	HDT / ℃
1 [#]	100 / 30 / 50	19.93	144.9	3.57	252
2 [#]	100 / 30 / 70	23.31	155.8	3.72	224
3 [#]	100 / 30 / 90	18.92	154.9	3.66	208
4 [#]	100 / 30 / 110	14.80	154.6	3.55	174
5 [#]	100 / 30 / 130	13.81	153.6	3.58	160

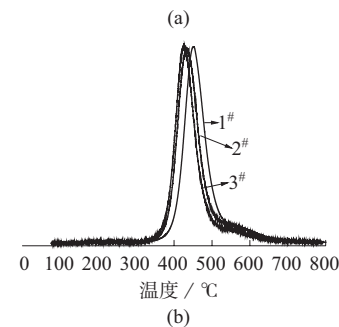
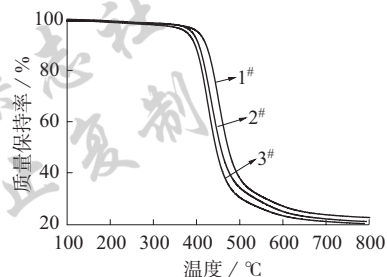
从表 2 还可发现,当改性剂 A 用量为 70 份时,体系的冲击强度最高,而后开始下降,而当改性剂 A 用量超过 90 份后,也即是烯丙基过量时,体系的冲击强度和 HDT 急剧下降。这是因为当改性剂 A 用量为 70 份时,梯形高交联密度结构的比例达到一个峰值,此时冲击强度最高;之后随着改性剂 A 用量的增加,酰亚胺环的数量减少,发生的 Diels-Alder 反应减少,细微的梯形高交联密度结构比例降低,导致冲击强度下降;尤其是当烯丙基过量时,由于烯丙基基团稳定,不会发生自聚反应,剩余的烯丙基化合物(烯加成反应生成的中间体)无法自聚成为高交联密度的聚合物,因此劣化了体系的性能,而当双马来酰亚胺过量时,剩余的双马来酰亚胺可以发生自聚,形成耐热性良好的聚合物。由表 2 可知当改性剂 A 的用量为 70 份时, BMI/DP/改性剂 A 体系(2[#] 试样)的冲击强度、弯曲强度和弯曲弹性模量均达到最大, HDT 虽有下降,但仍高于 200℃,综合性能最好。

为进一步研究改性剂 A 对 BMI 的增韧效果,笔者对比了相同固化工艺下 BMI/DP 体系(编号为 6[#])与 2[#] 试样的力学性能和热性能,如表 3 所示,其中 6[#] 试样中双马来酰亚胺环与烯丙基双键的物质的量之比与 2[#] 试样相同。从表 3 可以看出,与 6[#] 试样相比,2[#] 试样的 HDT 略有降低,但力学性能较高,尤其是冲击强度提高更为明显,说明改性剂 A 对 BMI 的增韧效果远优于 DP,且相对于 DP 还具有一定的增强效果。

表 3 BMI/DP 体系与 2[#] 试样的力学性能和热性能

编号	冲击强度 / ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / GPa	HDT / ℃
2 [#]	23.31	155.8	3.72	224
6 [#]	15.52	141.7	3.52	248

由于 1[#]、2[#] 和 3[#] 试样的力学性能和耐热性较为优异,故选择这 3 个体系进行 TG 测试,如图 6 所示。从图 6 可以看出,3 种改性树脂的 TG 曲线较为相似,在 380℃ 之前比较稳定,400℃ 时体系开始分解。由 TG 和 DTG 曲线可以获得这 3 种试样的 TG 数据(其中 5% 热失重温度和 10% 热失重温度分别记为 $T_{d5\%}$, $T_{d10\%}$),如表 4 所示。由表 4 可以看出,当改性剂 A 用量为 70 份时,体系的 $T_{d5\%}$, $T_{d10\%}$ 和最大热分解温度虽较改性剂 A 用量为 50 份时有所下降,但 $T_{d5\%}$ 在 380℃ 以上, $T_{d10\%}$ 和最大热分解温度均高于 400℃,仍保持了良好的热稳定性。



a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图 6 试样的 TG 和 DTG 曲线

表 4 试样的 TG 和 DTG 数据

编号	$T_{d5\%}$	$T_{d10\%}$	最大热分解温度 / ℃
1 [#]	403.3	422.1	451.5
2 [#]	389.4	405.6	434.1
3 [#]	376.8	396.5	427.4

2.3 溶解性能

未改性的 BMI 只能溶于 DMF 等毒性大的极性溶剂中,无法溶于丙酮、乙醇等常用溶剂,限制了其应用。将 1[#]~5[#] 试样加入到不同溶剂中进行溶解性能测试,结果列于表 5。从表 5 可以看出,1[#]~5[#] 试样在 DMF 中溶解性均良好,但在乙醇中无法形成透明稳定的溶液。当改性剂 A 用量大于等于 70 份时,试样可以溶于丙酮,形成透明稳定的溶液,这

是由于通过预聚合,增大了 BMI 树脂双键间的距离,在两个马来酰亚胺基团之间引入了能溶于丙酮的基团,同时也降低了 BMI 分子链的规整性,使其能够溶于丙酮。

表 5 BMI/DP/改性剂 A 体系在不同溶剂中的溶解性能

编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
乙醇	+-	+-	+-	+-	+-
丙酮	+-	++	++	++	++
DMF	++	++	++	++	++

注:++表示全溶解,+-表示部分溶解。

3 结论

(1) BMI/DP/改性剂 A 体系固化反应的表现活化能为 88.512 kJ/mol,反应级数为 0.91,为非整数,表明反应机理较为复杂。

(2) 通过 DSC 分析和凝胶时间与温度的关系曲线,获得 BMI/DP/改性剂 A 体系的固化工艺为 150℃/1 h+170℃/2 h+200℃/2 h。

(3) 随改性剂 A 用量的增加, BMI/DP/改性剂 A 体系的冲击强度先增加后减小,弯曲强度略有增大而后基本不变,热变形温度降低。当改性剂 A 用量超过 110 份后,体系的冲击强度和耐热性严重下降。

(4) 相对于 DP,笔者合成的改性剂 A 对 BMI 的增韧效果更加优异,当改性剂 A 质量分数为 70 份时,改性 BMI 的冲击强度达到 23.31 kJ/m²,弯曲强度为 155.8 MPa,热变形温度为 224℃,质量损失 5% 时的温度为 389.4℃,具有良好的耐热性和热稳定性,同时其固化工艺性良好,能够溶于丙酮。

参考文献

- [1] 梁国正,顾媛娟. 双马来酰亚胺 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1997:1-2.
Liang Guozheng, Gu Aijuan. Bismaleimide[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 1997:1-2.
- [2] 程雷,王汝敏,王小建,等. 烯丙基化合物改性双马来酰亚胺树脂的研究进展 [J]. 中国胶粘剂, 2009, 18(4):58-63.
Cheng Lei, Wang Rumin, Wang Xiaojian, et al. Research progress of allyl compounds modified bismaleimide resin[J]. China Adhesives, 2009, 18(4):58-63.
- [3] 刘生鹏,刘润山. 烯丙基化合物改性双马来酰亚胺反应机理的探讨 [J]. 绝缘材料, 2006, 39(4):29-32.
Liu Shengpeng, Liu Runshan. Reaction mechanism of allyl compounds modified bismaleimide[J]. Insulating Materials, 2006, 39(4):29-32.
- [4] 梁丹,梁国正,王九成. 双马来酰亚胺树脂增韧改性研究新进展 [J]. 材料导报, 2007, 21(9):77-79.
Liang Dan, Liang Guozheng, Wang Jiucheng. Research progress of bismaleimide resin toughening modification[J]. Materials Review, 2007, 21(9):77-79.
- [5] Morgan R J, Eugene S E, Rosenberg B, et al. Characterization of the cure reactions of bismaleimide composite matrices[J]. Polymer, 1997, 38(3):639-646.
- [6] Chaudhari M, Galvin T, King J. Characterization of bismaleimide system, XU 292[J]. Sampe J, 1985, 21(4):17-21.
- [7] 程雷,王汝敏,杨绍昌,等. PES 改性低温固化双马树脂固化动力学研究 [J]. 中国胶剂, 2009, 18(12):13-16.
Cheng Lei, Wang Rumin, Yang Shaochang, et al. PES modified low temperature curing the bismaleimide resin curing kinetics research[J]. China Adhesives, 2009, 18(12):13-16.

优惠销售 2000~2013 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000~2013 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会共编辑、出版了 14 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 2000~2013 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》,优惠价为 380 元/套。

2. 2000~2013 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘,优惠价为 260 元/盘。本光盘除收录上述 14 本《论文集》的全部内容外,还包括约 2 700 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者,请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮编汇款

收款单位: 山东济南市田庄东路 3 号杂志社 邮编: 250031
电 话: (0531) 85878223 85878057
85878278
传 真: (0531) 85947355

银行汇款

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行经十一路支行
帐 号: 1602001229014425546
网上订购: <http://www.epa1973.com>