

耐热阻燃树脂合成研究与应用

梁 滔 魏绪玲 荔栓红 郑聚成 于 奎 王 乐

(中国石油兰州化工研究中心, 兰州 730060)

摘要 以苯乙烯(St)、丙烯腈(AN)、*N*-苯基马来酰亚胺(NPMI) 和 *N*-(2, 4, 6-三溴苯基) 马来酰亚胺(TBPMI) 为原料, 采用悬浮法合成了(St/AN/TBPMI)、(St/AN/TBPMI/NPMI) 共聚物, 通过红外谱图、玻璃化转变温度、分子量及其分布等方法对聚合物进行分析。结果表明, (St/AN/TBPMI/NPMI) 共聚物较(St/AN/TBPMI) 共聚物的耐热程度高, 二者分子量及其分布接近, 且悬浮聚合的重复性好。(St/AN/TBPMI) 共聚物有很好的阻燃效果, 达到 UL 94 V-0 级; (St/AN/TBPMI/NPMI) 共聚物的综合性能良好, 保持较高耐热性, 阻燃性能达 UL 94 V-0 级。(St/AN/TBPMI/NPMI) 共聚物目前应用于汽车耐热阻燃材料, 应用效果良好。

关键词 *N*-(2, 4, 6-三溴苯基) 马来酰亚胺 悬浮聚合 阻燃

马来酰亚胺型高分子耐热改性剂具有耐热程度高, 与各种热塑性塑料相容性好的优点, 是 20 世纪 90 年代颇具代表性的一种耐热改性剂。1985 年日本触媒公司^[1]实现 *N*-苯基马来酰亚胺(NPMI) 的工业化, 产品主要用于改性树脂, 可使树脂具有更高的热变形温度, 更好的流动性及热稳定性。*N*-(2, 4, 6-三溴苯基) 马来酰亚胺(TBPMI) 属于反应型溴系阻燃剂, 由于其溴含量高达 58% 以及具有共轭的马来酰亚胺环状结构, 使相应的聚合物具有较高的耐热性和阻燃性^[2-4], 其阻燃作用稳定、持久且毒性小^[5]。由于 TBPMI 常温可以溶于多种溶剂, 加热挥发性较小, 所以可在聚合物复配或塑料制品加工过程中将其直接引入, 利用其与聚合物的接枝和交联反应进行改性。但 TBPMI 难以均聚, 仅形成低聚物, 却易与苯乙烯(St)、丙烯酸甲酯(MA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA) 等常见共聚单体共聚。其聚合物的反应活性受共聚单体的极性影响很大。

为了深入研究制备 TBPMI 及其共聚的规律, 笔者将 St、丙烯腈(AN)、TBPMI、NPMI 采用悬浮法合成(St/AN/TBPMI) 共聚物、(St/AN/TBPMI/NPMI) 共聚物, 对共聚物的红外谱图、玻璃化转变温度(*T_g*)、分子量及其分布等进行分析, 评价共聚物的性能并介绍其应用情况。

1 实验部分

1.1 原材料

St、AN: 兰州石化橡胶厂;
NPMI: 兰州石化有机厂;
TBPMI: 武汉化工学院;
叔-十二硫醇(TDM)、十二烷基苯磺酸钠(DBS): 进口;

其它试剂均为工业品, 市售。

1.2 仪器及设备

傅立叶红外光谱(FTIR) 仪: NEXUX 670 型, 美国 NILOD 公司;

凝胶渗透色谱(GPC) 仪: Alliance GPCV 2000 型, 美国 WATERS 公司;

垂直燃烧测定仪: HC-3 型, 南达分析仪器应用研究所;

差示扫描量热(DSC) 仪: CDR-1 型, 苏州宏拓电子有限公司;

熔体流动速率(MFR) 仪: μ pxrz-400 型, 承德鼎盛试验机检测设备有限公司;

洛氏硬度仪: HR150-A 型, 广州试验仪器厂;

热变形温度、维卡温度测定仪: XWB-300 型, 承德鼎盛试验机检测设备有限公司;

拉力试验机: LJ-500 型, 无锡建仪实验器材有限公司;

冲击试验机: XJU-22 型, 承德大华试验机有限公司。

1.3 聚合过程

(1) 将 St、AN 按表 1 配方, 将 TBPMI 按实投量置于 1 000 mL 的锥形瓶中混合, 然后将计量好的三溴苯基马来酸酐加入瓶内, 置于磁力搅拌器上, 进行高速搅拌, 并开启加热系统, 保温维持 30℃ 以下, 直至完全溶解。

表 1 合成共聚物的配方 %

共聚物	St	AN	TBPMI	NPMI
(St/AN/TBPMI) 共聚物	42	30	28	0
(St/AN/TBPMI/NPMI) 共聚物	42	30	22.5	5.5

(2) 在 3 000 mL 三口瓶内按表 1 配方加入水,然后搅拌,并分别将悬浮剂、活性磷酸钙和羧酸钠型高分子活性剂加入水中,保持 35℃,中速搅拌 20 ~ 30 min。

(3) 将步骤(1)中单体加入到步骤(2)搅拌好的水相中,进行高速搅拌,20 min 后取样观察,如果分层速度比较慢,将引发剂用 St 溶解加到体系中,搅拌 30 min 取样观察,3 min 后,油相体积达到 60% 说明体系悬浮基本稳定,开始升温到 58℃ 后保温 60 min,再升温至 65℃ 反应 120 ~ 180 min。

(4) 反应基本结束后升温至 85 ~ 90℃,熟化 40 ~ 60 min。然后经过滤、洗涤、干燥,得到白色珠状料以备测试。其聚合过程如图 1 所示。

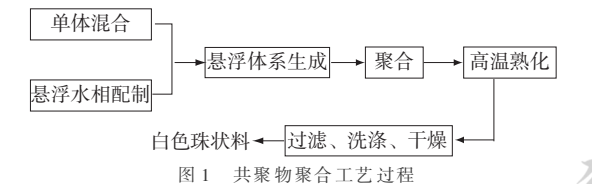


图 1 共聚物聚合工艺过程

1.4 分析与测试

用 FTIR 仪对 2 种共聚物进行 FTIR 分析;
燃烧性能按 GB/T 9341 - 1988 测试;
 T_g 用 DSC 仪测试;
MFR 按 GB/T 3682 - 1989 测试;
硬度按 GB/T 9342 - 1988 测试;
热变形温度、维卡软化温度按 GB/T 1634 - 1989 测试;
拉伸强度、静弯曲强度分别按 GB/T 1040 - 1992、GB/T 3682 - 1989 测试;
缺口冲击强度按 GB/T 1843 - 1989 测试。

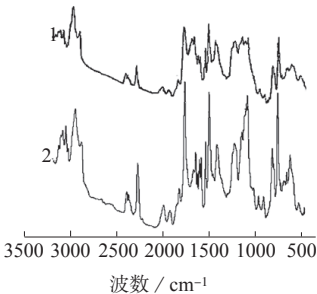
2 结果与讨论

2.1 红外分析

图 2 为 2 种共聚物的 FTIR 谱图。由图 2 可看出,TBPMI 在 1 730 ~ 1 750 cm^{-1} 处有两个 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰。在 871 cm^{-1} 处有苯环四取代的定位峰, $\text{C}-\text{H}$ 的面内摇摆振动峰。1 560、1 557 cm^{-1} 处为苯环的骨架振动特征峰。1 080 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{Br}$ 的伸缩振动峰,3 090 ~ 3 100 cm^{-1} 处为苯环 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动峰。687、760 cm^{-1} 处是 St 取代苯环上 $\text{C}-\text{H}$ 面外弯曲振动峰,2 900、2 210 cm^{-1} 处为 AN 的特征吸收峰。由于众多苯环的存在,使得共聚物具有很好的耐热性能。

由图 2 曲线 1 可看出,其红外谱图与曲线 2 相比无明显的差别,吸收峰的位置基本一致,但由于含

有 NPMI(与苯乙烯都是一取代),所以可以明显看出 687、760 cm^{-1} 处 St 取代苯环上 $\text{C}-\text{H}$ 面外弯曲振动峰的强度明显下降。因此 (St/AN/TBPMI/NPMI) 共聚物的分子链的形变特性降低。



1—(St/AN/TBPMI/NPMI) 共聚物; 2—(St/AN/TBPMI) 共聚物

图 2 2 种共聚物的 FTIR 谱图

2.2 分子量及其分布

高聚物分子量的特点是具有比小分子大得多的分子量,一般在 $10^3 \sim 10^7$ 之间;且分子量不均一,具有多分散性。因此高聚物的分子量只有统计意义的平均值,若要描述高聚物的分子量,除需具备分子量的统计平均值外,还需要试样分子量的分布。对合成的 2 种共聚物用 GPC 仪进行了分子量测定,流动相溶剂是四氢呋喃,测定温度为 40℃。结果是以聚苯乙烯为基础的相对值,即相对分子量。实验结果见表 2。

表 2 GPC 测试结果

共聚物	重均分子量	数均分子量	分子量分布
(St/AN/TBPMI) 共聚物	1.620×10^5	8.96×10^4	1.81
(St/AN/TBPMI/NPMI) 共聚物	1.632×10^5	9.07×10^4	1.83

从表 2 可以看出,2 种共聚物的分子量都在 16.2 万左右,分子量及其分布都很接近。这是因为悬浮聚合的重复性较好,工艺控制容易,具有较高的工业应用价值。

2.3 性能测试

表 3 列出 2 种共聚物的性能测试数据。从表 3 可看出,在 TBPMI + NPMI 总量相同的情况下,(St/AN/TBPMI/NPMI) 共聚物的 T_g 较 (St/AN/TBPMI) 共聚物大幅提高,维卡软化点温度有所提高,硬度也增大。主要是由于加入质量分数为 5.5% 的 NPMI 后,共聚物中芳环结构含量增加。在 (St/AN/TBPMI/NPMI) 共聚物中,芳环结构质量分数达到 14.82%,而在 (St/AN/TBPMI) 共聚物中,芳环结构质量分数为 11.6%,而耐热也主要由芳环结构含量决定,所以 (St/AN/TBPMI/NPMI) 共聚物较 (St/

AN/TBPMI) 共聚物的耐热性能具有较大提高。但加入 NPMI 使得(St/AN/TBPMI/NPMI) 共聚物的分子链结构刚性进一步增强, 分子链的柔顺性进一步下降, 导致(St/AN/TBPMI/NPMI) 共聚物的各项力学性能均有所下降, 但不影响其在耐热阻燃改性材料方面的应用。同时(St/AN/TBPMI/NPMI) 共聚物的阻燃性能仍达到 UL 94 V-0 级。可见加入质量分数为 5.5% 的 NPMI 时, 可以使(St/AN/TBPMI/NPMI) 共聚物获得高耐热性的同时, 仍然保持材料的阻燃性能。

表 3 性能测试数据

项 目	(St/AN/TBPMI) 共聚物	(St/AN/TBPMI/ NPMI) 共聚物
Br 质量分数 /%	16.39	13.17
芳环结构质量分数 /%	11.60	14.82
MFR/g · (10 min) ⁻¹ (220℃, 10 kg)	6.3	4.7
MFR/g · (10 min) ⁻¹ (200℃, 5 kg)	1.63	0.43
T _g /℃	116	144
维卡软化点 /℃	110.1	119.2
缺口冲击强度 ¹⁾ /J · m ⁻¹	24.9	17.7
缺口冲击强度 ²⁾ /J · m ⁻¹	11.10	8.08
拉伸强度 /MPa	64.3	54.0
静弯曲强度 /MPa	103.2	81.0
邵氏硬度	119.5	121.0
燃烧性能	UL 94 V-0	UL 94 V-0

注: 1) 其缺口是经过注塑的, 2) 其缺口是经过铣削的。

3 应用情况

TBPMI 共聚物除具有良好的耐热性、阻燃性外, 较强的分子极性使其与许多工程塑料相容性良好, 所以在工程塑料阻燃性改性方面具有良好的应

用前景。
笔者制备的(St/AN/TBPMI/NPMI) 共聚物有很好的综合性能, 在保持较高耐热性的同时, 具有良好的阻燃性能, 可广泛用于(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯) 共聚物(ABS)、聚碳酸酯(PC)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT) 等材料的耐热阻燃改性, 其单独使用也可用于制备汽车、家电的高耐热阻燃零部件。目前应用于汽车耐热阻燃材料, 得到了用户的好评。

4 结论

(1) (St/AN/TBPMI) 共聚物和(St/AN/TBPMI/NPMI) 共聚物的红外谱图分析表明, 聚合物分子链中含有较多的芳环结构, 且共聚物的分子量及分布都接近。因此悬浮聚合的重复性较好, 工艺控制容易, 有较高的工业应用价值。
(2) (St/AN/TBPMI/NPMI) 共聚物有很好的综合性能, 在保持较高耐热性(维卡软化温度为 119.2℃) 的同时, 具有良好的阻燃性能, 达到 UL 94 V-0 级, 有广泛的应用前景。

参考文献

[1] Shiraishi Toshiaki. Scroll Display Device: JP, 2000029405 (A) [P]. 2000-01-28.
[2] 顾王飞, 陶嵘, 李广宇. 高性能低烟低毒性阻燃树脂的开发 [J]. 热固性树脂, 2005, 5(3): 30-32.
[3] 张耀东, 解小玲, 付一政, 等. 耐热高强度树脂基复合材料的研制 [J]. 太原理工大学学报, 2009, 40(2): 165-168.
[4] Wu Chuanshao, Hsu Kehying. Maleimideepoxy resins: preparation, thermal properties, and flame retardance [J]. Polymer, 2003 (4): 565-566.
[5] 赵小玲, 齐晔华, 张剑, 等. PVC 树脂耐热改性最新研究进展 [J]. 合成树脂及塑料, 2003, 20(6): 47-49.

STUDY AND APPLICATION OF HEAT RESISTANT AND FLAME RETARDANT RESIN

Liang Tao, Wei Xuling, Li Shuanhong, Zheng Jucheng, Yu Kui, Wang Yue
(Lanzhou Petrochemical Research Center, PetroChina, Lanzhou 730060, China)

ABSTRACT (St/AN/TBPMI) and (St/AN/TBPMI/NPMI) copolymers are synthesized by suspension polymerization using styrene(St), acrylonitrile(AN), *N*-phenylmaleimide(NPMI), *N*-(2,4,6-tribromophenyl) maleimide(TBPMI). Infrared spectrums of copolymer and thermogravimetry, glass transition temperature, molecular weight and distribution results show that flame retardant of (St/AN/TBPMI/NPMI) was so well that could achieve the UL94 V-0 level. (St/AN/TBPMI/NPMI) had a good comprehensive property, especially for good heat resistant and its flame retardant. It could achieve the UL94 V-0 level. It was used in automobile heat resistant and flame retardant material, and good application effects were received.

KEYWORDS *N*-(2,4,6-tribromophenyl) maleimide, suspension polymerization, flame retardant copolymer

醇醚系列项目落户经济技术开发区

吉林众鑫化工有限公司总投资 33 亿元的差别化醇醚系列项目于近日落户吉林经济技术开发区。该项目分 3 期建成, 一期总投资 8 亿元, 将于今年 4 月开工建设, 建设年产 16

万 t 醇醚、2 万 t 羟乙基磺酸钠、2 万 t 乙醇胺、5 000 t 异构醇等项目; 二期总投资 10 亿元, 建设年产 50 万 t 第四代减水剂等项目; 三期总投资 15 亿元, 建设年产 20 万 t 二氧化基聚碳酸酯等项目。
(化工报)