

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.11.026

新型双马来酰亚胺改性剂合成及性能

刘翔宇,赵雪婷,周琳赞,肖海刚,杨坤好,唐妹红

(上海复合材料科技有限公司,上海 201100)

摘要:为改善双马来酰亚胺(BMI)树脂的成型工艺窗口及力学性能,制备出一种单体具有两个烯丙基官能团的海因衍生物 1,3-二烯丙基-5,5-二甲基海因(DADMH),通过核磁共振质谱和核磁共振碳谱表征其结构,将其应用在 BMI 改性体系中,研究了改性剂 DADMH 含量对 BMI 树脂改性体系的凝胶时间、活化能、黏度及固化物力学性能的影响。结果表明,成功合成了目标海因衍生物;DADMH 的加入使固化物的弯曲强度和弯曲弹性模量有所提升,冲击强度有所下降;DADMH 的加入极大地延长了低黏度平台期的时间,最高增加了 156%,使 BMI 改性体系具备优异的工艺性能。

关键词:双马来酰亚胺;海因衍生物;凝胶时间;黏度;力学性能

中图分类号:TQ322.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2021)11-0144-05

Synthesis and Properties of a Novel Bismaleimide Modifier

Liu Xiangyu, Zhao Xueting, Zhou Linyun, Xiao Haigang, Yang Kunhao, Tang Meihong
(Shanghai Composites Technology Co., Ltd., Shanghai 201100, China)

Abstract : To improve the process window and mechanical properties of bismaleimide resin (BMI), a hein derivative with two allyl functional groups that is 1,3-diallyl-5,5-dimethylhydantoin (DADMH) was prepared and its structure was characterized by $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$, then it was used in BMI modified system, and the effects of modifier DADMH content on the gel time, activation energy, viscosity and mechanical properties of the cured product were studied. The results showed that the target hein derivative was successfully synthesized. The flexural strength and flexural elastic modulus of the cured material were increased while the impact strength was decreased with the addition of DADMH. The addition of DADMH greatly extended the time of low viscosity plateau, with a maximum increase of 156%, which made the modified BMI system have excellent process performance.

Keywords : bismaleimide ; hein derivative ; gel time ; viscosity ; mechanical property

双马来酰亚胺(BMI)是由聚酰亚胺树脂衍生出的另一类高性能热固性树脂^[1],其分子中有两个马来酰亚胺活性端基,在两个羰基的羟基电子作用下,活性端基的碳碳双键处于高度缺电子状态,能够和其它物质发生多种反应。BMI 具备优异的热稳定性、耐腐蚀性^[2-5]、介电性能及高模量、低吸湿率等优点^[6-9],还具有类似环氧树脂的“工艺性”和超高的玻璃化转变温度^[10-12],这些优异的特性使其在航空航天、电子器件等许多高端领域中作为复合材料的基体被广泛应用^[13-15]。

5,5-二甲基海因(DMH)是一种常见的低成本

抗菌原料,DMH 具有一定刚性骨架且有非苯环的氮杂环结构,不易燃,有良好的耐候性和电绝缘性能。笔者在之前的研究中通过 DMH 合成了 3-烯丙基-5,5-二甲基海因(ADMH)^[16],现对 ADMH 进行进一步合成,制备出一种单体具有两个烯丙基官能团的海因衍生物,并通过核磁共振质谱($^1\text{H-NMR}$)和核磁共振碳谱($^{13}\text{C-NMR}$)对其结构进行表征。该海因衍生物作为改性剂可与 BMI 树脂体系进行化学反应,破坏原有树脂体系的对称性,能够改善体系的成型工艺窗口及力学性能。实验考察了改性剂含量对 BMI 树脂改性体系的凝胶时间、活化能、黏度

通信作者:刘翔宇,助理工程师,主要研究方向为耐高温树脂改性、复合材料成型

收稿日期:2021-08-12

引用格式:刘翔宇,赵雪婷,周琳赞,等.新型双马来酰亚胺改性剂合成及性能[J].工程塑料应用,2021,49(11):144-148.

Liu Xiangyu, Zhao Xueting, Zhou Linyun, et al. Synthesis and properties of a novel bismaleimide modifier[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(11): 144-148.

和力学性能的影响,以期为后续试验提供更丰富的数据和理论依据。

1 实验部分

1.1 原材料

溴丙烯:分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;
 N,N -二甲基甲酰胺(DMF):分析纯,西陇化工股份有限公司;

氢化钠:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;

苯:分析纯,天津光复试剂有限公司;

4,4'-双马来酰亚胺二苯甲烷(BDM):分析纯,湖北双峰化工有限公司;

二烯丙基双酚 A(DABPA):分析纯,湖北玖丰隆化工有限公司;

ADMH:自制。

1.2 仪器及设备

恒温水浴锅:DF-101S型,上海力辰邦西仪器科技有限公司;

旋转蒸发仪:RE-52AA型,上海亚荣生化仪器厂;

真空干燥箱:DZF-6050型,上海一恒科学仪器有限公司;

旋转黏度计:NDJ-79型,上海庚庚仪器设备有限公司;

核磁共振(NMR)光谱仪:JNM-ECZ400R/S1型,日本电子株式会社;

万能试验机:CMT-5105型,MTS公司;

简支梁冲击试验机:XJJ-50型,承德试验机有限责任公司。

1.3 实验步骤

(1) 新型 BMI 改性剂的合成。

将 0.1 mol ADMH 溶在 30 mL DMF 溶液中,待 ADMH 完全溶解 DMF 后将 0.1 mol 氢化钠分批加入溶液中。将混合物在 60℃ 下加热搅拌反应 40 min,直到气体全部消失产生澄清透明的溶液。在 10 min 内向该溶液中缓慢滴加 0.1 mol 的溴丙烯,继续在 60℃ 下持续加热搅拌 1.5 h。反应后冷却至室温。将反应混合物倒入 100 mL 水中形成油状物,通过苯对其混合物进行萃取后真空纯化得到 1,3-二烯丙基-5,5-二甲基海因(DADMH),合成机理见图 1。

(2) 改性体系预聚物及固化物的制备。

在恒温油浴下将 DADMH 放入 80℃ 的 DABPA

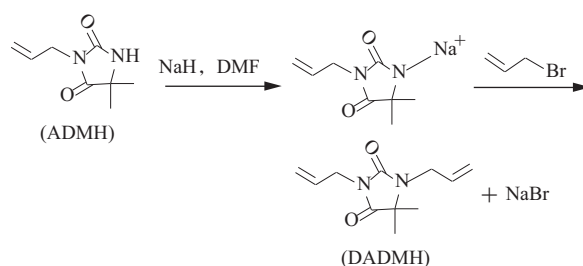


图 1 DADMH 的合成机理

中搅拌溶解,各组分的含量见表 1。待 DADMH 被完全溶解后呈现出清澈透明的液体,将油浴锅升温至 130℃,然后将 BDM 缓缓加入澄清透明的液体中继续搅拌。待 BDM 粉末完全溶解呈棕红色透亮的混合物后,得到改性树脂预聚体,简称 BDD。将预聚体放入真空干燥箱中 130℃ 真空脱泡,直至完全无泡后取出。将脱泡后的树脂浇入模具中,固化工工艺为:150℃ / 2 h+170℃ / 2 h+200℃ / 2 h+230℃ / 2 h+250℃ / 3 h,随炉冷却后得到 BDD 体系固化物。

表 1 BDD 改性体系质量配方

样品编号	BDM	DA	DADMH	%
0-BDD	52	48	0	
1-BDD	52	43.2	4.8	
2-BDD	52	38.4	9.6	
3-BDD	52	33.6	14.4	

1.4 性能测试

核磁测试:用 NMR 光谱仪记录 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 谱图,400 MHz, TMS 作内标, CDCl_3 为溶剂。

BDD 体系的凝胶时间测试:参考 GB 7193.6-1987,选用平板小刀法来测定 BDD 体系的凝胶时间,温度范围 120~210℃,每间隔 10℃ 一次。

BDD 体系的黏度测试:使用旋转黏度计对 BDD 树脂进行静态黏度测定,选择 150,160,170,180,190℃ 为测试温度点。测试在恒温条件下树脂黏度随时间变化曲线。每隔 15 s 记录一次数据直至黏度到达 900 mPa·s 停止,依数据绘制相应曲线。

BDD 体系固化物力学性能测试:固化物的冲击和弯曲性能均根据 GB/T 2567-2008 进行测试。冲击性能使用简支梁冲击试验机进行测试,试样尺寸为 $(80 \pm 1) \text{ mm} \times (10 \pm 0.2) \text{ mm} \times (4 \pm 0.2) \text{ mm}$ 。弯曲性能使用万能试验机以 2 mm/min 的速率测试,试样尺寸为 $(100 \pm 1) \text{ mm} \times (15 \pm 0.2) \text{ mm} \times (4 \pm 0.2) \text{ mm}$ 。所有试样都没有缺口,每个体系至少测五个样条,结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 DADMH 核磁共振图谱

图2为DADMH的 ^1H -NMR谱图。化学位移在5.72~5.81, 5.1~5.21, 4.03~4.05, 1.30~1.37分别对应于烯丙基单元中仲碳的C—H振动峰($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$)、伯碳的C—H振动峰($\text{CH}_2=\text{CH}$)、伯碳的C—H振动峰($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$)以及甲基单元中的C—H振动峰($-\text{CH}_3$)。对应峰面积比值为1:2:2:3,证明了DADMH中H的位置结构。

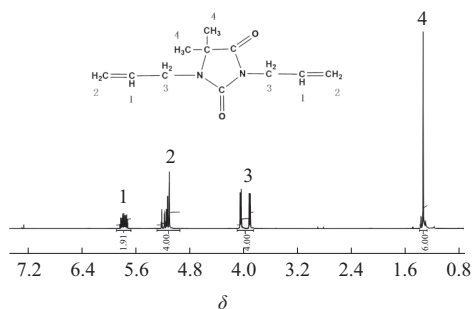


图2 DADMH的 ^1H -NMR谱图

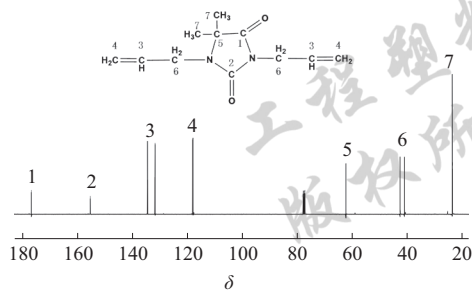


图3 ADMH的 ^{13}C -NMR

图3为DADMH的 ^{13}C -NMR谱图。化学位移在176.34, 154.93为杂碳环中的两个C=O振动峰($\text{CC}=\text{O}$ 和 $\text{NC}=\text{ON}$), 131.37, 134.14所对应的是烯丙基中的C=C振动峰($\text{CH}_2=\text{CH}$), 117.59, 117.74所对应的是烯丙基中的C=C振动峰($\text{CH}_2=\text{CH}$), 62.04为杂碳环中的C—C振动峰 $[\text{C}(\text{CH}_3)_2]$, 40.75, 42.33为烯丙基中的C—C振动峰($=\text{CHCH}_2$), 23.34所对应的是甲基单元中的C—C振动峰(CH_3)。 ^1H -NMR和 ^{13}C -NMR的分析结果一致,表明DADMH已经成功被合成出来。

2.2 BDD体系的凝胶时间

凝胶特性通过测量改性树脂的凝胶时间来进行表征,一般来说凝胶时间是指树脂从制备好后加热开始直至其完全失去流动性所需要的时间。凝胶时间与黏度也有很大的关联,当树脂黏度随着体系

的交联密度不断增大,黏度会在某一时间突然增大,这种现象称为凝胶化。凝胶时间为热固性树脂在固化过程中一个重要的时间参考,凝胶在宏观上来讲就是树脂从流动态变成了凝胶态,从微观上说是指热固性树脂单体从原本的线型结构开始逐渐向体型结构转化。

采用平板小刀法对BDD体系的凝胶时间进行大致测定,结果见图4。由图4可以看出,DADMH的加入使凝胶时间整体降低,BDD体系在120~170℃受温度影响较大,在170~210℃受温度影响较小。这是由于温度较低时,BDD体系受温度影响相对较小,而随着温度增加,分子运动更加剧烈,温度逐渐成为影响凝胶时间的主导因素,交联反应速率加快,体系黏度上升,凝胶时间缩短,在BDD体系中BDM与烯丙基化合物在低温下进行Ene反应生成1:1的中间体,随后在高温下通过Diels-Adler等反应来进行进一步交联。

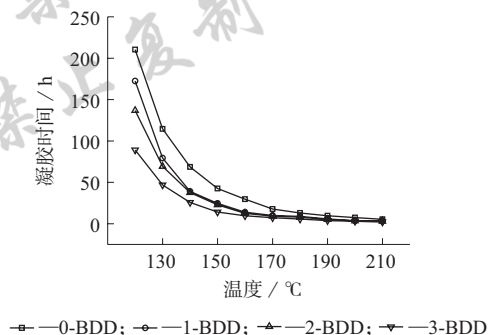


图4 BDD体系凝胶时间曲线

由Flory凝胶理论可知,假设树脂到达凝胶状态时具有相同的反应程度,并且和反应温度、实验条件等无关,则根据某一温度下的化学速率方程与Arrhenius方程结合能得到式(1)关系。

$$\ln t_{\text{gel}} = C + E / RT \quad (1)$$

式中: t_{gel} ——凝胶时间;

C ——常数;

E ——反应活化能;

R ——气体常数;

T ——温度。

根据凝胶时间,以 $\ln t_{\text{gel}}$ 对 $(1/T)$ 作图,并做线性拟合,如图5所示。由拟合曲线和式(1)得出反应活化能,结果见表2。由于平板小刀法本身有一定误差,所以对其凝胶曲线做拟合计算出的活化能应当作为一种数据的参考,不能将它确定为真正的活化能。该方法是为了研究DADMH的含量对BDD

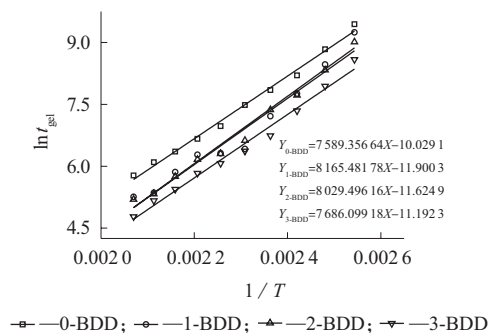
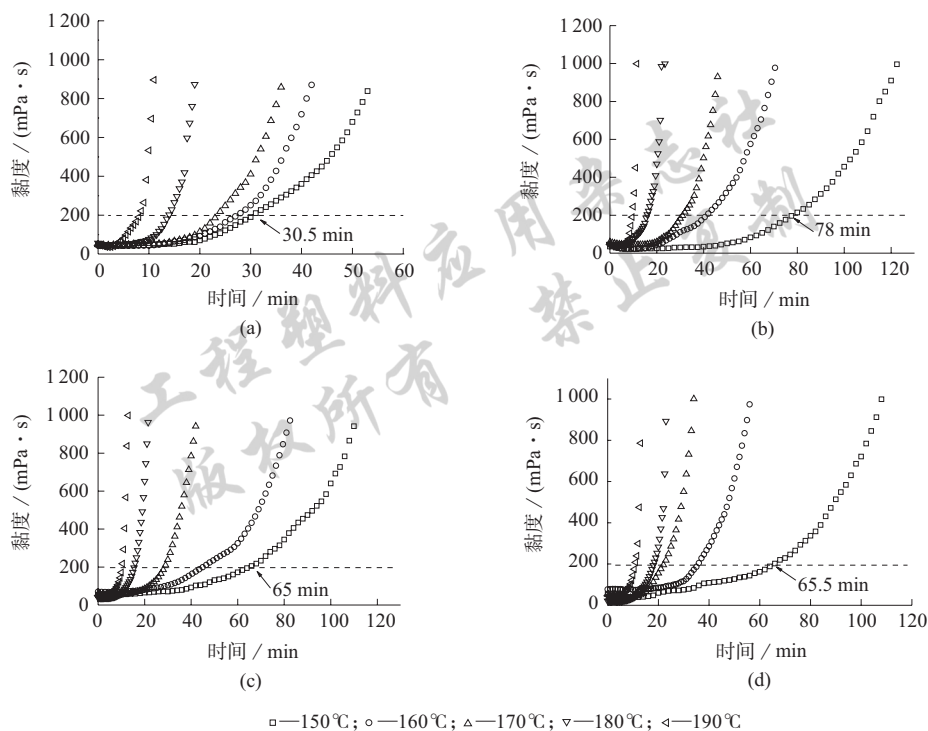


图5 BDD体系凝胶曲线线性拟合

表2 不同体系活化能对比

项目	0-BDD	1-BDD	2-BDD	3-BDD
活化能	63.10	67.89	66.76	63.90

kJ/mol



a—0-BDD; b—1-BDD; c—2-BDD; d—3-BDD

图6 BDD体系的静态黏度曲线

1-BDD的黏度上升缓慢可能是由于DADMH的含量较少,导致前期Ene反应降低,后续等一系列反应也相对减少,故极大地增加了可操作平台期。凝胶时间做拟合求得的1-BDD的活化能最大,表示1-BDD反应困难,与所测黏度的情况相符。

2.4 BDD体系的力学性能

图7示出了不同BDD体系固化物的弯曲性能。弯曲强度随着DADMH含量增加呈现出先增大后减小的趋势,在1-BDD体系中的弯曲强度达到最大值173.3 MPa,相比于未添加改性剂的0-BDD的弯

体系活化能的影响趋势。

2.3 BDD体系的黏度

复合材料所用的树脂基体需要具备较低的黏度和稳定的可操作平台期等基本要求,为此对BDD体系进行黏度测试,结果见图6。由图6可看出,0-BDD,1-BDD,2-BDD,3-BDD体系在150℃下到达200 mPa·s的时间分别为30.5,78,65,65.5 min。可以看到DADMH的加入降低了BDD体系的初始黏度,黏度的上升速率放缓,极大地增加了到达200 mPa·s所需时间,相比未加改性剂的0-BDD来说,改性BDD体系所需时间分别增加了156%,113%和115%,可操作平台时间明显改善。

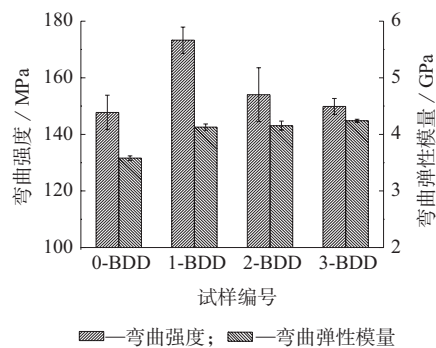


图7 BDD体系的弯曲性能

曲强度 147.7 MPa 增加了 17.3%。弯曲弹性模量随 DADMH 含量增加而增大,在改性剂含量最高的 3-BDD 体系中,弯曲弹性模量达到最大值 4.2 GPa,比 0-BDD 增加了 19%。

图 8 为不同 BDD 体系固化物的冲击强度。随着 DADMH 含量增加, BDD 体系的冲击强度不断降低, 0-BDD, 1-BDD, 2-BDD 和 3-BDD 的冲击强度分别为 25.4, 22.9, 16.7, 14.6 kJ/m²。这是由于 DADMH 分子中有比较稳定的刚性结构, 可能导致 BDD 体系冲击强度下降; 此外, DADMH 的加入可能使 BDD 体系交联密度增加, 导致冲击强度下降。

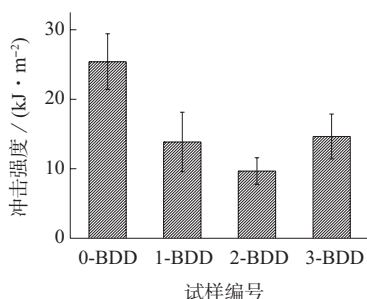


图 8 BDD 体系的冲击强度

3 结论

成功制备出一种单体具有两个烯丙基官能团的海因衍生物 (DADMH), 通过 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 对其结构进行表征。将 DADMH 用在 BMI 树脂改性体系中, 研究了改性剂含量对 BMI 树脂改性体系的凝胶时间、黏度及固化物力学性能的影响。结果表明, 根据凝胶时间求得 BDD 树脂体系的活化能, 1-BDD 的活化能最大, 为 67.89 kJ/mol, 0-BDD 活化能最低, 为 63.10 kJ/mol。改性剂的加入使固化物的弯曲强度最高增加到 173.3 MPa, 相比于未添加改性剂的 0-BDD 增加了 17.3%。弯曲弹性模量在 3-BDD 时达到最大, 为 4.2 GPa, 增加了 19%。冲击强度随着改性剂含量的增高不断降低。改性剂的加入极大地延长了低黏度平台期的时间, 1-BDD 树脂体系最高增加了 156%, 具备优异的工艺性能。

参考文献

- [1] Rozenberg B A, Dzhevadyan E A, Morgan R, et al. High-performance bismaleimide matrices: cure kinetics and mechanism[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2002, 13(10-12): 837-844.
- [2] Iredale R J, Ward C, Hamerton I. Modern advances in bismaleimide resin technology: A 21st century perspective on the chemistry of addition polyimides[J]. *Progress in Polymer Science*, 2017, 69: 1-21.
- [3] Morgan R J, Shin E E, Rosenberg B, et al. Characterization of the cure reactions of bismaleimide composite matrices[J]. *Polymer*, 1997, 38(3): 639-646.
- [4] Hopewell J L, George G A, Hill D J T. Quantitative analysis of bismaleimide-diamine thermosets using near infrared spectroscopy[J]. *Polymer*, 2000, 41(23): 8 221-8 229.
- [5] Li W, Zhou B Q, Zhao H W, et al. Organo-montmorillonite modified bismaleimide as matrix in carbon fibre-reinforced composites[J]. *Polymers & Polymer Composites*, 2016, 24(1): 27-33.
- [6] Chen X, Yuan L, Zhang Z, et al. New glass fiber / bismaleimide composites with significantly improved flame retardancy, higher mechanical strength and lower dielectric loss[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2015, 71: 96-102.
- [7] Wang Z, Ran Q C, Zhu R Q, et al. A novel benzoxazine / bismaleimide blend resulting in bi-continuous phase separated morphology[J]. *Rsc Advances*, 2013, 3(5): 1 350-1 353.
- [8] Liu X, Yu Y F, Li S J. Viscoelastic phase separation in polyethersulfone modified bismaleimide resin[J]. *European Polymer Journal*, 2006, 42(4): 835-842.
- [9] Liu H Y, Lin Q L, Li Y F, et al. Preparation of near net-shape carbon foams from allyl COPNA-modified bismaleimide resin[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, 110: 476-480.
- [10] Osei-Owusu A, Martin G C, Gotro J T. Analysis of the curing behavior of cyanate ester systems[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2010, 51(22): 1 604-1 609.
- [11] Lee H Y, Cha S H. Enhancement of self-healing property by introducing ethylene glycol group into thermally reversible Diels-Alder reaction based self-healable materials[J]. *Macromolecular Research*, 2017, 25(6): 640-647.
- [12] Qu C Y, Chang J Y, Liu C W, et al. Novel allyl and propenyl monomers for modification of the bismaleimide resins, with excellent dielectric properties and high glass transition temperatures[J]. *High Performance Polymers*, 2020, 32(1): 116-126.
- [13] Liu M, Duan Y, Yan W, et al. Diazonium functionalization of graphene nanosheets and impact response of aniline modified graphene / bismaleimide nanocomposites[J]. *Materials & Design*, 2014, 53(1): 466-474.
- [14] Radue M S, Varshney V, Baur J W, et al. Molecular modeling of cross-linked polymers with complex cure pathways: A case study of bismaleimide resins[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(5): 1 830-1 840.
- [15] Wang Z Y, Ho J C, Shu W J. Studies of fluorine-containing bismaleimide resins part I: Synthesis and characteristics of model compounds[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 123(5): 2 977-2 984.
- [16] Liu X Y, Li L, Chen Z B, et al. Curing behavior, thermal, and mechanical properties of N, N'-(4,4'-diphenylmethane) bismaleimide / 2,2'-diallylbisphenol A / 3-allyl-5,5-dimethylhydantoin resin system[J]. *High Performance Polymers*, 2020, 32(6): 631-644.