

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.04.018

BCE/BMI/EP 共聚体系动力学研究

杨满红¹, 张教强¹, 张涵², 季铁正¹, 赵海¹

(1. 西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710129; 2. 陕西省石油化工学校, 西安 710061)

摘要:采用双酚A型氰酸酯(BCE), 双马来酰亚胺(BMI)和两种环氧树脂(EP)制备了BCE/BMI/EP共聚体系, 用傅里叶变换红外法对BCE/BMI/EP体系的共聚反应进行了反应动力学研究, 分别对在150, 180和200℃下的固化反应历程进行了红外跟踪, 测得了各个反应单体的功能基团在不同温度下的转化率曲线, 求得共聚反应的活化能为65.66 kJ/mol。

关键词:傅立叶红外法; 双酚A型氰酸酯; 双马来酰亚胺; 环氧树脂; 共聚

中图分类号: TQ323.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)04-0066-03

Dynamics Study of BCE/BMI/EP Copolymerization System

Yang Manhong¹, Zhang Jiaoqiang¹, Zhang Han², Ji Tiezheng¹, Zhao Hai¹

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

2. Shanxi Petrochemical Industry School, Xi'an 710061, China)

Abstract: Bisphenol A cyanate (BCE), bismaleimide (BMI) and two kinds of epoxy resin (EP) were used to prepare BCE/BMI/EP. The kinetics of the copolymerization reaction of BCE/BMI/EP was studied by using Fourier Transform Infra-Red (FTIR) method. The curing reaction process of this system was traced by FTIR at 150, 180 and 200 °C respectively, the conversion ratio curves of each reactant monomer's functional groups at different temperatures were obtained. Finally, the activation energy of this reaction was calculated to be 65.66 kJ/mol.

Keywords: Fourier Transform Infra-Red; bisphenol A cyanate; bismaleimide; epoxy resin; copolymerization

BT树脂是由氰酸酯(CE)和双马来酰亚胺(BMI)共混制备而得^[1], 综合了BMI和CE的优点, 具有耐热性高、吸湿率低、介电常数低等特性, 但是仍然存在脆性大、成本高等问题。在充分利用BT树脂原有特性基础上, 通过改性进一步提高其性能, 以满足特定领域对高性能树脂基体的要求^[2]。

在对CE的改性研究中, 主要有合成新的CE和用BMI、聚苯醚、双恶唑啉化合物和环氧树脂(EP)改性等^[3-4]。其中用EP改性BT, 不仅降低了成本、提高了韧性和加工工艺性^[5], 也可改善对玻璃纤维的润湿性^[6]。为了研究CE/BMI/EP共聚反应的特点, 笔者用两种EP改性CE/BMI, 用傅里叶变换红外光谱(FTIR)法研究了CE/BMI/EP共聚体系的动力学, 求得了反应活化能。

1 实验部分

1.1 原材料

双酚A型二氰酸酯(BCE): 工业品, 济南特种结构研究所;

BMI: 工业品, 湖北化学研究所;

EP-1: 工业品, 上海合成树脂研究所;

EP-2: 工业品, 天津津东化工厂。

1.2 仪器及设备

FTIR仪: 北京第二光学仪器厂;

高温烘箱: 重庆银河实验仪器有限公司。

1.3 试样制备

首先将BCE和BMI树脂以2:1的比例熔融成液体并共聚一定时间, 降温, 然后按配比将预先混均匀的EP(EP-1和EP-2)共混物加入, 再共聚一定时间得树脂预聚物。将该混合物均匀涂在压片上, 放入烘箱, 采用阶梯升温法, 每固化一定时间后取出1个试样, 进行FTIR分析。

2 结果与讨论

2.1 FTIR法测定官能团转化率的原理

根据FTIR法的基本原理, 基团的峰面积与基团的浓度是相关的, 基于此, 本实验用峰面积法计算

联系人: 张教强, 副教授, 主要从事高分子材料改性研究

收稿日期: 2012-02-08

官能团的浓度。光谱定量分析的基础是朗伯-比耳定律:

$$A = abc \quad (1)$$

式中: A 为基团的吸光度; a 为基团的吸收率; b 为样品厚度; c 为单体样品浓度。

不同浓度的同一物质在相同波数处具有相同的吸收率,即吸收率没有浓度依赖性。对于同一种混合物中的不同波数处的吸光度 A_1 、 A_2 有:

$$A_1 = a_1 b_1 c_1 \quad (2)$$

$$A_2 = a_2 b_2 c_2 \quad (3)$$

因为对于同一种混合物而言,样品的厚度是一样的,而两者的吸收率之比又是常数。所以,

$$\frac{c_1}{c_2} = \frac{a_2 A_1}{a_1 A_2} = k \frac{A_1}{A_2} \quad (4)$$

在固化过程中,CE/BMI/EP 共混体系中的苯环浓度保持不变,可以作为内标基团。如上所述,苯环在 1609 , 1500 和 832 cm^{-1} 处均有特征峰。在本实验中,选取 1500 cm^{-1} 处的峰为内标,因为苯环在固化过程中的峰形与强度随转化率变化很小,而且该峰的强度也比较大,作为内标所带来的计算误差相对较小。根据公式(4),转化率(α)的定义可以为:

$$\alpha = \frac{c_1|_0 - c_1|_t}{c_1|_0} = 1 - \frac{\frac{c_1}{c_0}|_t}{\frac{c_1}{c_0}|_0} = 1 - \frac{\frac{A_1}{A_0}|_t}{\frac{A_1}{A_0}|_0} \quad (5)$$

式中: A_1 、 A_0 分别为待测单体的功能基团和参比基团的吸光度。二者都可以从谱图上直接测量相应的峰高得到。

2.2 FTIR 法研究共聚体系的固化反应动力学

固化反应的动力学可以根据树脂的反应性基团的含量随时间、温度和固化处理条件的变化而得到。为了使所得到的数据比较准确,采用了在一个温度点时,同一个溴化钾片上的树脂涂层在不同的固化时间点作 FTIR 谱图,这样使得同一温度下的数据有较好的可比性,同时严格控制涂层的厚度,保证吸光度与浓度之间有良好的线性关系。本实验对 CE/BMI/EP 共聚体系分别在 150 , 180 和 200°C 下的固化反应历程进行了测试,利用 FTIR 对固化动力学进行定量分析。

图 1 为预聚物常温时的 FTIR 谱图,其中 $2266, 2232 \text{ cm}^{-1}$ 为氰酸酯($-\text{OCN}$)的特征吸收峰; $1170, 1135 \text{ cm}^{-1}$ 为预聚物中酰亚胺环上的 $\text{C}=\text{C}$ 打开后生成 $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ 键的特征吸收峰; 910 cm^{-1} 为环氧基的特征吸收峰^[7]。

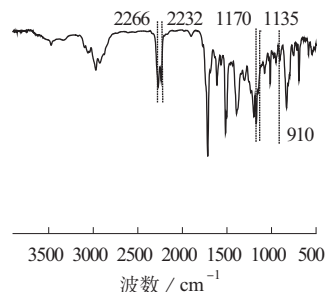


图 1 预聚物常温时的 FTIR 谱图

图 2 为 CE/BMI/EP 共聚体系在 150°C 下随时间固化的 FTIR 谱图。氰酸酯基取 $2271 \sim 2237 \text{ cm}^{-1}$, 双马来酰亚胺中双键打开后生成取 $1170, 1135 \text{ cm}^{-1}$, 环氧基取 $900 \sim 920 \text{ cm}^{-1}$ 。

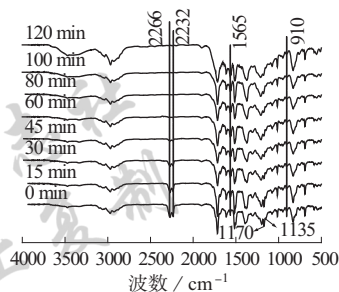


图 2 150°C 下 CE/BMI/EP 随时间固化的 FTIR 谱图

根据公式(2)~(5),对 $150, 180, 200^\circ\text{C}$ 下的 FTIR 谱图数据进行处理,可得到不同温度下氰酸酯基、双马来酰亚胺中双键和环氧基的 α 随时间(t)的变化曲线,见图 3~图 5。

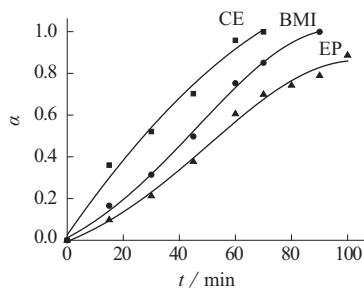


图 3 150°C 下氰酸酯基、双马来酰亚胺双键和环氧基的 α 随 t 的变化

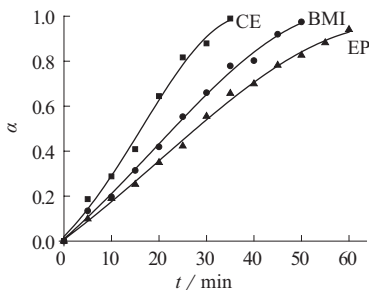


图 4 180°C 下氰酸酯基、双马来酰亚胺双键和环氧基的 α 随 t 的变化

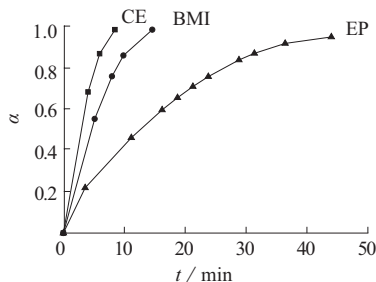


图5 200℃下氰酸酯基、双马来酰亚胺双键和环氧基的 α 随 t 的变化

由图3~图5可知,氰酸酯基、双马来酰亚胺的双键和环氧基的 α 随温度的升高而增大,氰酸酯基的反应速率明显大于双马来酰亚胺双键和环氧基。根据氰酸酯基在不同温度下的 α ,计算各温度时的 $\ln(1-\alpha)$,并对 t 作图^[8],可以得到一系列直线,见图6。

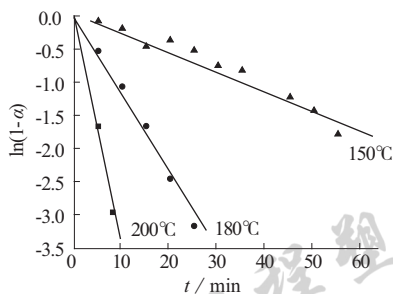


图6 不同温度下的 $\ln(1-\alpha)$ 与 t 关系图

因此固化过程中氰酸酯和环氧树脂、双马来酰亚胺的反应属于一级反应。又因为 Arrhenius 方程:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = E \frac{T_2 - T_1}{RT_1 T_2} \quad (6)$$

式中: k ——反应速率常数; E ——表观活化能; R ——摩尔气体常量; T ——反应温度。

在相同的初始浓度和 α 时,最终浓度也相同,故有下式成立:

$$K_1 t_1 = K_2 t_2 \quad (7)$$

所以, Arrhenius 方程可以改写成以下形式:

$$\ln \frac{t_1}{t_2} = E \frac{T_2 - T_1}{RT_1 T_2} \quad (8)$$

从 $\ln(1-\alpha) \sim t$ 图中得到固定 α 时的 t 和 T ,取不同 α 时的 $\ln t$ 对 $1/T$ 作图,得到了一系列直线,见图7。

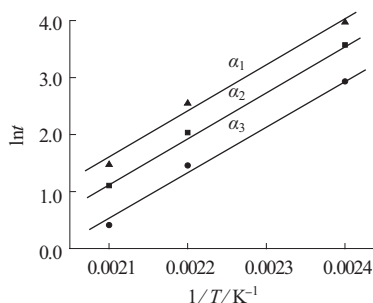


图7 不同 α 时的 $\ln t$ 与 $1/T$ 关系图

从直线的斜率就可以求得活化能 E 为65.66 kJ/mol,这和文献^[5]基本吻合。

3 结论

对于CE/BMI/EP共聚体系,随反应温度的升高,氰酸酯基、双马来酰亚胺中的碳碳双键、环氧基的 α 均升高,三个官能团 α 大小顺序为氰酸酯基>双马来酰亚胺中的碳碳双键>环氧基。氰酸酯基的转化属于一级反应,计算得到其反应的活化能为65.66 kJ/mol,与经差示扫描量热法测得的活化能值相符合。

参考文献

- [1] 曹宏伟,徐日炜,余鼎声. 八马来酰亚胺基苯基 POSS/BT 树脂固化行为[J]. 北京化工大学学报:自然科学版,2009,36(1): 36-39.
- [2] 张雪平,刘润山,刘景民. 双马来酰亚胺-三嗪树脂及其改性研究进展[J]. 绝缘材料,2007,40(5): 15-18.
- [3] 刘敬峰,张德文,杨慧丽,等. 双马来酰亚胺改性氰酸酯树脂及其复合材料[J]. 热固性树脂,2008,23(2): 11-14.
- [4] 闫红强,程捷,王华清,等. 新型含蔡环双马来酰亚胺三嗪树脂的合成、固化反应及其热性能的研究[J]. 高校化学工程学报,2007,21(1): 76-81.
- [5] 张教强,亢新梅,季铁正,等. 环氧树脂改性双马来酰亚胺/氰酸酯树脂固化工艺研究[J]. 中国胶粘剂,2011,25(2): 18-21.
- [6] 刘辉,王耀先,程树军. 双马来酰亚胺三嗪树脂改性研究进展[J]. 绝缘材料,2009,42(2): 36-41.
- [7] 沈德言. 红外光谱在高分子研究中的应用[M]. 北京:科学出版社,1982.
- [8] 方征平,冯煜,金邦梯. 氰酸酯树脂/环氧树脂固化动力学研究[J]. 功能材料,2004,35(增刊): 2216-2220.

巴斯夫推出新款高性能外墙保温系统

巴斯夫外墙系统公司(BASF Wall Systems)日前推出了牌号为 Quick Corner™ 6 的外墙保温系统。Quick Corner™ 6 外墙保温系统是单层的墙角镶嵌物,有加固无缝墙角和防尘的作用。

巴斯夫外墙系统公司的非住宅建筑部门市场经理

Richard Martens 表示:“Quick Corner™ 6 是建筑结构领域高质量高性能的创新产品。”

Quick Corner™ 6 可以用于非完全直角的墙角,窗洞口边角,配合巴斯夫外墙系统公司的防水/防尘材料使用时效果更好。Quick Corner™ 6 放置于特殊的印色盒,可以像面巾纸一样随意抽取,简化加快了工程进度。(PUWORLD)