

N,N' -4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺/1,6-己二醇二丙烯酸酯的紫外光固化研究*

韩 建 顾媛娟 袁 莉 梁国正

(苏州大学材料与化学化工学部材料科学与工程系,苏州 215123)

摘要 制备了 N,N' -4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺(BDM)/1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)体系,探讨了 BDM/HDDA 体系实现 UV 固化的条件,研究了引发剂种类及其含量对 BDM/HDDA 体系光固化的反应性及热稳定性的影响。研究表明,2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化磷(TPO)的综合引发效果要好于同类引发剂安息香乙醚和提氢型光引发剂二苯甲酮-三乙醇胺体系。

关键词 N,N' -4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺 1,6-己二醇二丙烯酸酯 光引发剂 紫外光固化

双马来酰亚胺是耐热型热固性树脂的典型代表,是制备高性能结构/功能材料最具竞争力的树脂之一。在国防军事、电子信息、交通运输等尖端工业领域中具有重要作用^[1~4]。目前双马来酰亚胺固化方式为热固化,其最大的缺点是固化温度高、生产周期长^[5],因此固化树脂的残余应力大,优异性能难以充分发挥。如何获得更好的固化工艺条件成为双马来酰亚胺改性研究的重要内容之一。

紫外光(UV)固化技术与其它固化方法相比具有固化速度快、生产效率高、材料物理力学性能好、污染小、节省能源、降低成本、满足户外等特殊要求的优点^[6~11],因此,作为“面向 21 世纪的绿色工业新技术”,UV 固化得到了学术界和工业界的广泛关注。研究者初步展开了 N,N' -4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺(BDM)/4-羟丁基乙烯基醚(HBVE)体系的 UV 固化反应性的研究^[12],研究结果表明,在适当的引发体系下,BDM/HBVE 能进行 UV 固化。但是,由于 BDM 自身不能进行 UV 固化,所以,迄今没有更多的报道涉及这一课题。

笔者旨在探索双马来酰亚胺树脂实现 UV 固化的可能性,以期从根本上解决双马来酰亚胺热固化存在的问题。制备了 BDM/1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)体系,探讨了 BDM/HDDA 体系实现 UV 固化的条件,研究了引发剂种类及其含量对 BDM/HDDA 体系光固化的反应性及热稳定性的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

BDM: 西安双马新材料有限公司;

HDDA: 南京捷安化工公司;

2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化磷(TPO): 上海光固化研究所;

安息香乙醚、二苯甲酮、三乙醇胺: 工业品,市售。

1.2 仪器

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: NICOLET 5700 型,美国热电尼高力仪器公司;

热重(TG)分析仪: SDTQ600 型,美国 TA 仪器公司;

UV 光固化仪: 自制。

1.3 试样制备

(1) 溶液制备

将 BDM 与 HDDA 按质量比 1:9 倒入三口烧瓶中,在搅拌条件下于 150℃ 共混 1 h 后,即得到澄清透明的 BDM/HDDA 溶液。向 BDM/HDDA 溶液中加入不同的光引发剂,待光引发剂完全溶解后,即得到 BDM/HDDA/引发剂体系溶液。

(2) BDM/HDDA 体系的 UV 固化

取两块干净的玻璃片,其中玻璃片 1 的周围垫上厚度为 1 mm、宽度为 1 cm 的玻璃片;玻璃片 2 附上 PE 保鲜膜。将配制好的 BDM/HDDA/TPO 溶液倒入玻璃片 1 上,将玻璃片 2 盖在上面,待完全展开,将其放入 UV 光固化仪固化,其 UVA 灯主波长 365 nm,功率 400 W。

1.4 性能测试

(1) FTIR 测试: 采用 FTIR 仪对体系反应前后进行测试。

(2) FTIR 谱图分析

将 TPO 和安息香乙醚各称取 10 mg,分别用 10 mL 二甲基甲酰胺(DMF)溶液稀释,以 DMF 溶液为

* 江苏省自然科学基金资助项目(BK2007506)

收稿日期: 2009-05-13

参比,在 200 ~500 nm 范围进行 UV 光谱扫描,测定两种光引发剂的吸光度。

(3) 表干时间测定

将配好的溶液涂覆于玻璃板上,盖上 PE 薄膜后,在 UV 灯下进行固化后撕下 PE 薄膜,固化膜表面不粘手即为表干,此样的光固化时间记为表干时间。

(4) 凝胶率的测定

参照丙酮萃取法 (GB 2576 - 1989) 进行。将 UV 光照后的样品 (光引发剂为 TPO,膜厚均为 50 μm,光照时间 50 ~300 s) 溶于丙酮中,静置 2 h 后,取出干燥称量,所得质量除以反应物的质量,即得 BDM/HDHA/TPO 体系的凝胶率。

(5) TG 分析

TG 分析: N₂ 气氛,升温速率 20℃/min,测试温度范围 50 ~800℃。

样品中光引发剂的质量分数均为 8%,光照时间均为 200 s。

2 结果与讨论

2.1 BDM/HDHA 体系及其基本组成在 UV 光照下的反应性

表 1 给出了在 UV 光照条件下, BDM/HDHA 体系及其基本组成在不同光引发剂条件下的反应性,从表 1 可以看出, BDM 无论在何种引发剂存在的条件下均不能发生光固化反应;而 HDHA 和 BDM/HDHA 体系只有在引发剂存在的条件下才能发生光固化反应,表明 BDM 要实现 UV 固化需与引发单体和引发剂组成混合体系。

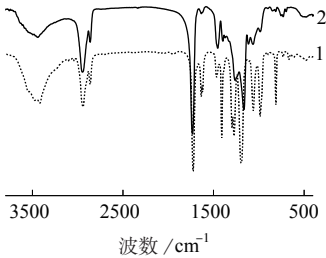
表 1 不同体系在 UV 光照下的反应性

引发剂类型	HDHA	BDM	BDM/HDHA
无光引发剂	不反应	不反应	不反应
TPO	反应	不反应	反应
安息香乙醚	反应	不反应	反应
二苯甲酮-三乙醇胺	反应	不反应	反应

为探讨 BDM/HDHA 体系光固化过程中 BDM 是否参与反应,采用原位红外光谱法^[13]研究 BDM/HDHA/TPO 体系光固化过程中特征基团的变化,以确定 BDM/HDHA/TPO 体系的光固化反应机理。

图 1 为 HDHA 光固化前后 (UV 固化 200 s) 的 FTIR 谱图。由图 1 可看出, HDHA 经 UV 固化 200 s 后,归属于 C=C 的特征吸收峰 1635.3、1409.7、985.4、811.8 cm⁻¹ 消失,说明 HDHA 在光固化过程中发生了 C=C 的聚合反应。

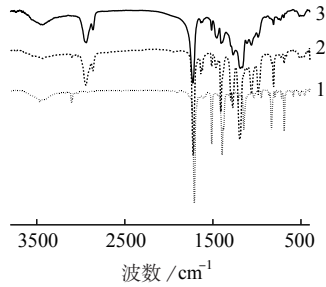
图 2 为 BDM/HDHA 光固化前后 (UV 固化 200



1—光固化前; 2—光固化后

图 1 HDHA 光固化前后的 FTIR 谱图

s) 以及未固化 BDM 的 FTIR 谱图。可见, BDM/HDHA UV 固化 200 s 后,不仅表征 HDHA 上 C=C 的特征吸收峰均消失,而且归属于 BDM 中 C=C 变形振动的吸收峰 (835.0 cm⁻¹)、=C—H 的吸收峰 (3 102.9 cm⁻¹) 与面外弯曲振动吸收峰 (690.3 cm⁻¹) 也几乎消失,同时 1 164.8 cm⁻¹ 处出现一个表征琥珀酰亚胺的新峰^[14],这表明,马来酸酐中的双键被逐步打开,与 HDHA 打开的双键发生共聚反应,并生成琥珀酰亚胺。此外,与 HDHA 自聚反应得到 FTIR 谱图作比较,1 188.3 cm⁻¹ 处的峰值明显偏高,它是 BDM 自聚固化交联作用后 C—N—C 产生的^[15],说明在光固化过程中, HDHA 与 BDM 不仅发生了共聚反应,而且发生了自聚反应。



1—BDM; 2—BDM/HDHA光固化前; 3—BDM/HDHA光固化后

图 2 BDM/HDHA 光固化前后以及未固化 BDM 的 FTIR 谱图

图 3 和图 4 给出了 TPO 引发 BDM/HDHA 光固化的机理。TPO 为自由基型光引发剂 (PI), 其吸收 UV 光能量后产生大量的活性自由基 (R[·])^[16] 见图 3, 这些自由基引发 BDM 和 HDHA 双键的断裂, 使光固化反应快速进行, 见图 4。

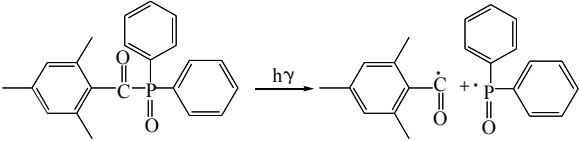


图 3 TPO 吸收 UV 产生活性自由基的原理图

2.2 光引发剂对 BDM/HDHA 体系 UV 固化反应性的影响

光引发剂对 UV 固化体系的反应性起关键作

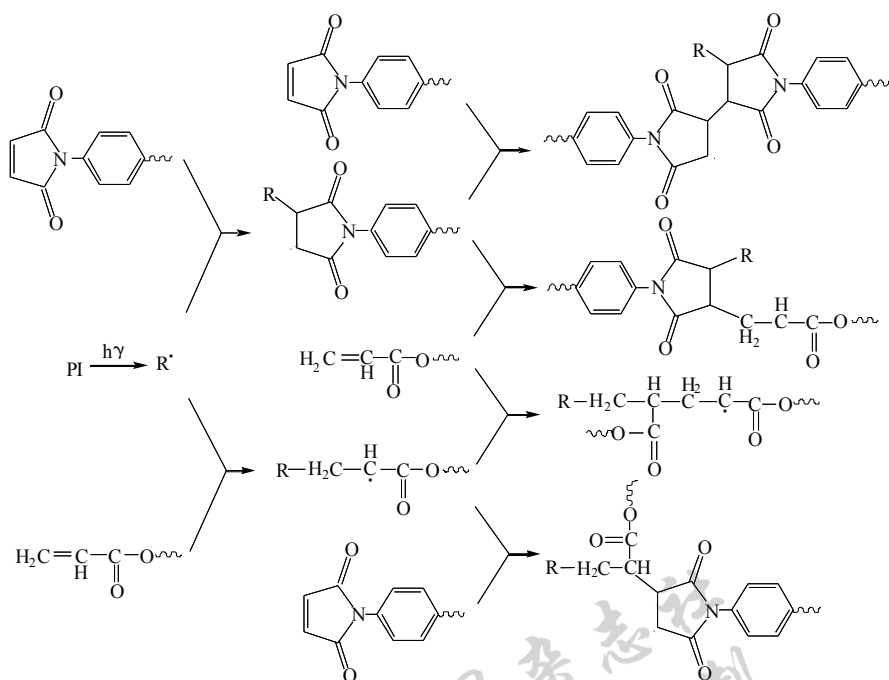


图4 BDM/HDDA 光固化反应原理图

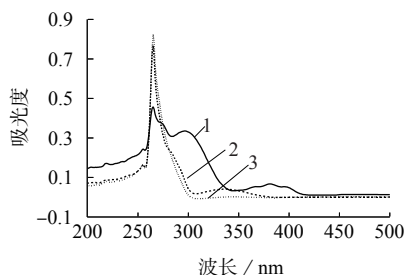
用。笔者选取了 TPO、安息香乙醚以及二苯甲酮-三乙醇胺 3 种不同的光引发剂体系, 其中 TPO 和安息香乙醚为自由基裂解型光引发剂, 二苯甲酮-三乙醇胺体系为自由基提氢型光引发剂。

(1) 表干时间

表 2 给出了含不同光引发剂及其含量的 BDM/HDDA 体系 表干时间, 最长 UV 光照时间 600 s。由表 2 可以看出, 光引发剂种类及含量对 BDM/HDDA 体系 UV 固化表干时间产生显著影响。无论何种引发剂, 当其在 BDM/HDDA 体系中的含量较低时, 经长时间 (600 s) UV 光照后仍然难以达到表干。当引发剂质量分数为 8% 时, BDM/HDDA/TPO 和 BDM/HDDA/安息香乙醚体系分别经 UV 光照 100 s 和 200 s 后即达到表干; 而 BDM/HDDA/(二苯甲酮-三乙醇胺) 体系则当 (二苯甲酮-三乙醇胺) 质量分数达到 10% 时, 经光照 100 s 才能达到表干, 表明 TPO 引发 BDM/HDDA 体系的光固化效率最大, 安息香乙醚次之, 二苯甲酮-三乙醇胺引发剂最低, 原因见图 5。图 5 所用 UV 固化源为 300 ~ 420 nm 波长的 UVA 光源, 二苯甲酮在波长大于 300 nm 的波段内几乎没有吸收, TPO 和安息香乙醚分别在 340 ~ 420 nm 和 300 ~ 375 nm 范围内吸收, 其中 TPO 具有比安息香乙醚大的吸收强度。杨建文等^[17]的研究结果也显示提氢型光引发剂的固化速率一般不如裂解型的光引发剂。

表 2 不同光引发剂对 BDM/HDDA 体系 UV 固化表干时间的影响

引发剂类型	引发剂质量分数 / %					
	2	4	6	7	8	10
TPO	未表干	未表干	未表干	未表干	100 s	
安息香乙醚	未表干	未表干	未表干	未表干	200 s	
二苯甲酮-三乙醇胺	未表干	未表干	未表干	未表干	未表干	100 s



1—TPO; 2—安息香乙醚; 3—二苯甲酮-三乙醇胺

图 5 光引发剂的 UV 吸收图

(2) 固化凝胶率

图 6 示出 3 种光引发体系的凝胶率随光照时间的变化情况。其中引发剂在 BDM/HDDA/TPO 和 BDM/HDDA/安息香乙醚体系中的质量分数均为 8%, 在 BDM/HDDA/(二苯甲酮-三乙醇胺) 体系中的质量分数为 10%。从图 6 可以看出, 任何一种 BDM/HDDA/光引发剂体系的凝胶率均随光照时间的增加而增加, 但当达到一定光照时间后, 继续延长光照时间, 体系的凝胶率趋于定值。比较各体系凝胶率趋于定值的光照时间, 可以发现, BDM/HDDA/TPO 所需的光照时间最短 (60 s), 其它两体系则需

要基本相同的光照时间(160 s)。另一方面,在相同的光照时间下,各体系凝胶率的大小顺序为BDM/HDDA/TPO体系>BDM/HDDA/安息香乙醚体系>BDM/HDDA/(二苯甲酮-三乙醇胺)体系,说明TPO的引发效率最高,而二苯甲酮-三乙醇胺的引发效率最低,这与表干时间的研究结果相吻合。

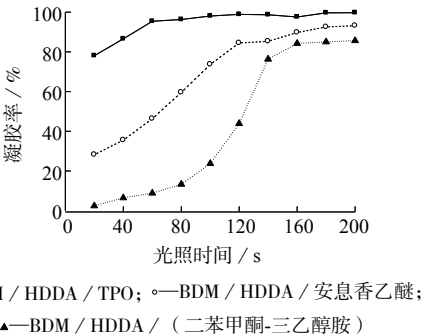
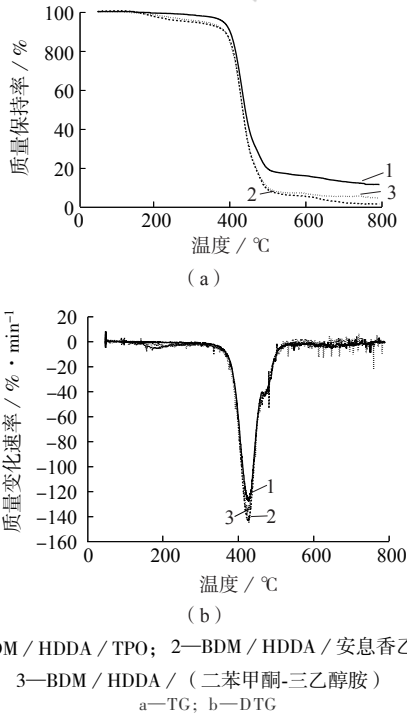


图6 不同BDM/HDDA/引发剂体系固化凝胶率与光照时间的关系

2.3 光引发剂对BDM/HDDA体系UV固化物热稳定性的影响

为进一步表征BDM/HDDA体系UV固化反应的效率,探讨了光引发剂对BDM/HDDA体系UV固化物热稳定性的影响。图7所示光引发剂质量分数为8%时不同BDM/HDDA/引发剂体系经UV光照200 s后的TG图和DTG图。表3给出了相应的典型热稳定性数据。从图7、表3可看出,3种体系均在430℃附近出现最大分解速率峰,表明3种体系



1—BDM/HDDA/TPO; 2—BDM/HDDA/安息香乙醚;
3—BDM/HDDA/(二苯甲酮-三乙醇胺)
a—TG; b—DTG

图7 3种BDM/HDDA/引发剂体系的TG和DTG图

的分解机理基本相似。从图7还可以发现,BDM/HDDA/安息香乙醚体系和BDM/HDDA/(二苯甲酮-三乙醇胺)体系在160~220℃范围内又出现一个峰强很弱的分解速率峰,表明这两个体系存在一些低分子物。从表干时间和凝胶率研究可知,BDM/HDDA/(二苯甲酮-三乙醇胺)体系经光照200 s后仍未达到表干,且凝胶率低(约93%),表明体系存在大量的低分子物;BDM/HDDA/安息香乙醚体系经光照200 s后虽达到表干,但是体系未达到完全的凝胶,即BDM/HDDA/安息香乙醚体系和BDM/HDDA/(二苯甲酮-三乙醇胺)体系均存在较多的低分子物,导致二者在160~220℃范围内出现分解速率峰。

表3 不同光引发剂对BDM/HDDA体系的热性能

引发剂类型	初始分解温度/℃	最大分解速率峰温度/℃	残炭率/%(750℃)
TPO	383.1	426.7	11.21
安息香乙醚	254.2	423.5	0.87
二苯甲酮-三乙醇胺	297.5	425.9	4.64

BDM/HDDA/TPO的初始热分解温度和残炭率远高于其它两个体系的相应值,表明BDM/HDDA/TPO体系具有最佳的热稳定性,以及最高的固化效率。

3 结论

BDM自身以及在任何一种引发剂(TPO、安息香乙醚和二苯甲酮-三乙醇胺)存在的条件下均不能发生光固化反应;BDM实现UV固化必须与引发单体和引发剂组成混合体系。光引发剂种类对BDM/HDDA体系UV固化表干时间、凝胶率和固化物的热稳定性均产生显著影响,TPO具有最大的引发率,BDM/HDDA/TPO固化物具有最佳的热稳定性。

参考文献

[1] 梁国正,顾媛娟.双马来酸亚胺树脂[M].北京:化学工业出版社,1997.
[2] Fan Shiliang, Freddy Y C B, Marc J M Abadie. The application of thiol-ene reaction on preparing UV curable bismaleimide-containing liquid formulations[J]. European Polymer Journal, 2008, 40: 2 123-2 129.
[3] Liu Xiaoyun, Zhan Guozhu, Yu Yingfeng, et al. Rheological study on structural transition in polyethersulfone-modified bismaleimide resin during isothermal curing[J]. Journal of Polymer Science(Part B), 2008, 44: 3 102-3 108.
[4] Cao Hongwei, Xu Riwei, Yu Dingsheng. Thermal and dielectric properties of bismaleimide-triazine resins containing octa(maleim-

- idophenyl) silsesquioxane [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 109: 3 114 - 3 121.
- [5] 蓝立文, 顾媛娟, 梁国正, 等. 引发剂对双马来酞亚胺树脂固化反应的影响 [J]. 复合材料学报, 1995, 12(4): 39 - 43.
- [6] 白新德, 尹应武. 紫外光固化涂料的研究现状 [J]. 清华大学学报: 自然科学版, 2001, 41(10): 30 - 32.
- [7] 王德海, 江焜. 紫外光固化材料: 理论与应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [8] 宋彦辉, 王钧, 王智生. 不饱和聚酯树脂紫外光固化的研究 [J]. 玻璃钢/复合材料, 2005(2): 38 - 40.
- [9] Hoyle C E, Clark S C, Jonsson S, et al. Photopolymerization using maleimides as photoinitiators [J]. Polymer, 1997, 38(22): 5 695 - 5 697.
- [10] 杨光, 唐卓. 紫外光辐射固化共混改性环氧树脂复合材料的力学和热老化性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(8): 78 - 81.
- [11] 张钟宪, 周荫庄, 郑建华, 等. “绿色”涂料 - 紫外 (UV) 固化涂料 [J]. 首都师范大学学报: 自然科学版, 2005, 26(1): 57 - 60.
- [12] Abadie M J M, Xiong Y, Boey F Y C. UV photo curing of *N, N'*-bismaleimido-4, 4'-diphenylmethane [J]. European Polymer Journal, 2003, 39: 1 243 - 1 247.
- [13] 董庆年. 红外光谱法 [M]. 北京: 石油化学工业出版社, 1977.
- [14] 秦涛, 仲伟虹, 张复盛, 等. 适于电子束固化双马来酞亚胺树脂体系的研究 [J]. 合成树脂及塑料, 2000, 17(5): 30 - 33.
- [15] 邓卫华, 冀克俭, 张银生, 等. 双马来酞亚胺树脂固化过程的红外光谱分析 [J]. 化学分析计量, 2001, 10(2): 24 - 26.
- [16] Decker C, Decker D. Photoinitiated radical polymerization of vinyl ether-maleate systems [J]. Polymer, 1996, 38(9): 2 229 - 2 237.
- [17] 杨建文, 曾兆华, 陈用烈. 光固化涂料及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.

RESEARCH ON UV-PHOTO CURING OF *N, N'*-BISMALEIMIDO-4, 4'-DIPHENYLMETHANE WITH 1, 6-HEXANEDIOLDIACRYLATE

Han Jian, Gu Aijuan, Yuan Li, Liang Guozheng

(Department of Materials Engineering College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, China)

ABSTRACT *N, N'*-bismaleimido-4, 4'-diphenylmethane (BDM) / 1, 6-hexanedioldiacrylate (HDDA) system was designed and prepared, and the conditions for achieving the photocuring of BDM/HDDA system was discussed. The influence of the type and content of photo-initiator on the photo-curing reactivity and thermal stability of BDM/HDDA system were mainly investigated. Results showed that the integrated effects of TPO were better than benzoin ethyl ether and benzophenone-tertiary amine system.

KEYWORDS *N, N'*-bismaleimido-4, 4'-diphenylmethane, 1, 6-hexanedioldiacrylate, photoinitiator, UV curing

日精新添纳米塑料材料生产能力

纳米技术是当今塑料界最炙手可热的领域之一。注塑机生产商日精树脂工业株式会社在这方面领先一步, 开始自行复合生产碳素纳米管。

日精美国公司的营销团队协调官说, 生产实际的纳米材料是日精的特点。希望同时为客户提供成型机和材料。这是对客户的一体化解决方案, 今后碳素纳米管技术将大有市场。

在应用方面, 相比聚苯乙烯 (PS) 或 (丙烯腈 / 苯乙烯 / 丁二烯) 共聚物 (ABS) 等传统材料, 采用 Voltiga 和高抗冲聚苯乙烯 (HIPS) 来模塑托盘能赋予其更好的性能。将 HIPS 和纳米管结合在一起能抵御对产品造成破坏的静电, 不需要涂抗静电涂层, 节省成本。其强度与玻璃填充材料相当, 甚至更好。

Voltiga 塑机安装了日精的 VT 特殊螺杆, 能最大程度地减少碳素纳米管复合材料的磨损。

日精在其纳米材料分公司的复合工厂生产纳米管, 该厂位于其建在日本新泻的机械工厂内。日精与一所大学合作开发出一种名为“预混合法”的专有技术, 凭此日精可自行生产纳米材料。

日精纳米材料分公司的总监兼总经理 Atsushi Koide 说, 纳米大小的微粒可用来为模塑件的性能增添多重功能。纳米技术可提高导电性、导热性和力学强度, 以及尺寸精度、表面加工和模压性能。

(阿里巴巴)

日本帝人改进 Biofront 系列生物塑料

日本帝人最近称, 该公司改进了聚乳酸 (PLA) 的 Biofront 系列产品, 使之比竞争产品的耐水解性高十倍, 几乎跟聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 一样耐用。

原来的 Biofront 在潮湿和高温的环境中容易水解, 这个特性限制了 Biofront 系列产品的应用。现在, 该公司开发出一种新技术, 能够使材料在极端的环境中不易发生降解反应。这种新技术可以控制 Biofront 产品在高温和高湿的情况下的分子反应。这意味着这种聚合物能够被用于电子产品中的应用中。今年 8 月, 这一新系列 Biofront 产品将在帝人的松山工厂投入生产。Biofront 产品的突出特点之一是其熔点高达 210℃, 比传统 PLA 的熔点高 40℃。Biofront 产品的性能与原油原料合成的常用耐热塑料聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 相当。因此, 该新型生物塑料完全可用于早期 PLA 不适用的高耐热应用场合。目前使用 Biofront 的是马自达汽车, Biofront 被用于混合动力车的座椅上。

(中色)