

改性双马来酰亚胺的应用研究

刘景民¹, 李 炜², 陈 文¹, 艾全国³, 梁 勇¹

(1. 湖北省化学研究院, 湖北 武汉 430074 2. 黄淮学院化学化工系, 河南 驻马店 463000 3. 浠水三期超硬材料有限公司, 湖北 黄冈 436100)

摘 要: 用正交实验法优化工艺条件, 以二氨基二苯醚(ODA)与顺丁烯二酸酐(MA)反应合成了二苯醚双马来酰亚胺, 产品收率达 94.51%, 纯度为 99.40%。通过 DSC、TG 分析和拉伸性能测试比较了四种由二苯醚双马来酰亚胺, 二苯甲烷双马来酰亚胺分别与二元胺, 二烯丙基双酚 A, 环氧树脂共聚得到的产物的耐热性及力学性能。二苯醚双马来酰亚胺与二元胺及二烯丙基双酚 A 的共聚物的初始热失重温度, 失重 60% 的温度, 650 °C 时残炭率及其与环氧树脂共聚物的拉伸强度均优于二苯甲烷双马来酰亚胺体系。结果表明, 二苯醚双马来酰亚胺的综合性能优于二苯甲烷双马来酰亚胺。

关键词: 二苯醚双马来酰亚胺; 二苯甲烷双马来酰亚胺; 合成; 耐热; 拉伸性能

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-7432(2008)03-0032-04

Application research of modified bismaleimide

LIU Jing - min¹, LI Wei², CHEN Wen¹, AI Quan - guo³, LIANG Yong¹

(1. Hubei Research Institute of Chemistry, Wuhan 430074, China 2. Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Huanghuai University, Zhumadian 463000, China 3. Xishui Sansiang Superhard Material Co. Ltd., Huanggang 436100, China)

Abstract: 4,4 - diphenyl ether bismaleimide was synthesized from diamino diphenyl ether and maleic anhydride using orthogonal designed experiment to optimize the technology of synthesis. The yield achieved 94.51% and the purity was 99.40%. Four kinds of copolymers were obtained by the reaction of 4,4 - diphenyl ether bismaleimide or 4,4 - diphenyl methane bismaleimide with diamine, diallyl bisphenol A, epoxy resin. The mechanical properties and the heat resistance of the four kinds of copolymers were compared by DSC, TG analysis and tensile strength test. The initial mass loss temperature, the 60% mass loss temperature of the copolymers of diphenyl ether bismaleimide with diamine and diallyl bisphenol A and its residual char yield at 650 °C were higher than that of 4,4 - diphenyl methane system. The tensile strength of copolymers of diphenyl ether bismaleimide with epoxy resin was also higher than 4,4 - diphenyl methane. The result showed that the comprehensive properties of 4,4 - diphenyl ether bismaleimide was better than 4,4 - diphenyl methane bismaleimide.

Key words: 4,4 - diphenyl ether bismaleimide; 4,4 - diphenyl methane bismaleimide; synthesis; heat - resistance; tensile strength

0 引言

双马来酰亚胺(BMI)树脂作为复合材料基体树脂, 具有耐高温、耐辐射、耐湿热等多种优良性能, 现阶段已发展成为继环氧树脂之后可用于先进复合材料的一类重要的基体树脂。

改性 BMI 树脂基复合材料已应用于航空、航天的主承力件和次承力件。然而目前商业化的双马来酰亚胺树脂品种相对比较单一, 主要有 4, 4 - 二氨基二苯甲烷型双马来酰亚胺树脂^[1-10]。

本文选取二氨基二苯醚(ODA)为二元胺, 以此为主要原料与顺丁烯二酸酐(MA)进行反应, 合成

得到二苯醚双马来酰亚胺(BMI₁)。比较了二苯醚双马来酰亚胺、二苯甲烷双马来酰亚胺分别与二胺、二烯丙基双酚 A、环氧树脂等合成的共聚物的耐热性、拉伸强度等性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

顺丁烯二酸酐(MA), 工业品, 济南云翔化工

【收稿日期】2007-12-23; 【修回日期】2008-03-20

【作者简介】刘景民(1962—), 男, 河南人, 副研究员, 主要从事高分子材料研究, 开发及生产。

电话: 027-87458325, 13971629495 电子邮箱: jmliu6212@sohu.com

有限公司; 4, 4-二氨基二苯醚(ODA), 工业品, 山东万达化工有限公司; 二氨基二苯甲烷(MDA), 工业品, 自制; 丙酮, 工业品, 上海试剂一厂; 二苯甲烷双马来酰亚胺(BMI), 工业品, 湖北省化学研究院; 二烯丙基双酚 A(DABPA), 工业品, 湖北省化学研究院; 阻聚剂(对苯二酚), 自制。

1.2 分析与测试

DSC: Netzsch 公司生产的示差扫描量热计。测试条件: 升温速率 20 °C/min, 氮气氛围, 室温 ~ 700 °C。热失重分析(TG): 德国 Netzsch STA449C 型分析仪。测试条件: 升温速率 10 °C/min, 氮气氛围, 室温 ~ 700 °C。拉伸强度: MTS 万能电子拉力试验机。拉伸速度: 2 mm/min。

1.3 二苯醚双马来酰亚胺的合成

实验步骤如下: 将丙酮和 MA 加入装有电动搅拌器、温度计、回流冷凝管的四口烧瓶中, 室温搅拌, 使之完全溶解。反应 45 min 后, 加入 ODA, 并搅拌反应 40 min, 然后分别加入醋酸酐(Ac₂O), 三乙胺(Et₃N), 催化剂 F, 自制阻聚剂。迅速升温至溶液回流, 使双马来酰胺酸溶液进行脱水环化反应, 至回流所需时间(回流所需时间见表 1 中的 C 因素)后冷却, 中和, 离心水洗。放入真空烘箱内干燥至恒重, 得到黄色粉末样品。具体化学反应式如图 1。

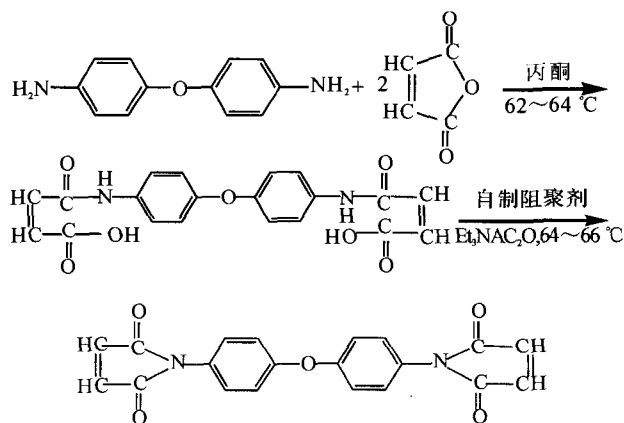


图 1 二苯醚双马来酰亚胺的合成路线

Fig.1 General scheme for the synthesis of 4, 4-diphenyl ether bismaleimide

2 结果与讨论

2.1 二苯醚双马来酰亚胺的最优合成条件

在文献调研和探索实验的基础上^[11-16], 确定了 A(MA 与 ODA 质量比), B(丙酮用量, g), C(回流时间 min), D(Ac₂O, g), E(Et₃N, g), F(催化剂用量, g)为影响反应的主要因素, 选用 L₂₅

(5⁶) 正交表进行试验。其因素和位级见表 1。

表 1 正交实验因素和位级

Tab.1 The factors and series of orthogonal experiment

序号	A	B	C	D	E	F
1	18.1/18.2	60	90	28	3.8	0.3
2	18.9/18.2	75	115	32	4.3	0.6
3	19.7/18.2	90	140	36	4.8	0.9
4	20.4/18.2	105	165	40	5.3	1.2
5	21.3/18.2	120	190	44	5.8	1.5

注: 在设计正交表头时, 各因子只考虑本身的效应, 而不考虑它们之间的作用。

通过正交实验, 得出二苯醚双马来酰亚胺的最优合成工艺条件为配方 A₄B₁C₁D₁E₂F₃, 即: MA 的量为 20.4 g, ODA 为 18.2 g, Ac₂O 为 28 g, Et₃N 为 4.3 g, 催化剂为 1.5 g, 丙酮用量 60 g, 回流时间 90 min。同时该配方下的产品收率可达 94.51%、产品析出快、颜色好。运用 HPLC 测试纯度为 99.40%。

2.2 双马来酰亚胺的 DSC 分析

DSC 分析(见图 2, 图 3)表明: 二苯醚双马来酰亚胺与二苯甲烷双马来酰亚胺均在吸热熔融后出现一个聚合(固化)放热峰。二苯醚双马来酰亚胺的熔点, 聚合放热温度均比二苯甲烷双马来酰亚胺高, 但两者的单位质量的熔点吸热量, 聚合放热量相差不大。

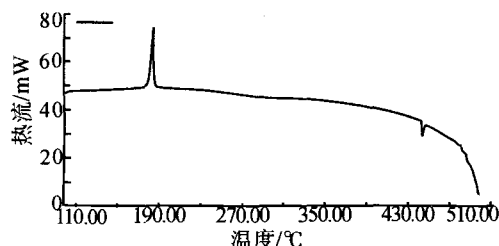


图 2 二苯醚双马来酰亚胺的 DSC 曲线图谱
Fig.2 DSC thermograms of the 4, 4-diphenyl ether bismaleimide

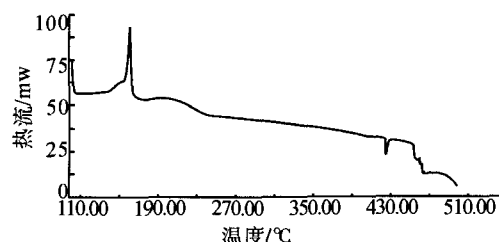


图 3 二苯甲烷双马来酰亚胺的 DSC 曲线图谱
Fig.3 DSC thermograms of the 4, 4-diphenyl methane bismaleimide

2.3 共聚树脂的表征

2.3.1 样品的制备

样品 A:按 $m(\text{ODA}):m(\text{BMI}_1)=1:4$, 样品 B:按 $m(\text{MDA}):m(\text{BMI}_1)=1:4$; 样品 C:按 $m(\text{ODA}):m(\text{BMI}_2)=1:4$; 样品 D:按 $m(\text{MDA}):m(\text{BMI}_2)=1:4$;

其中, BMI_1 是二苯醚双马来酰亚胺, BMI_2 是二苯甲烷双马来酰亚胺。在 $130 \sim 140^\circ\text{C}$ 下预聚 10 min, 再进行 $160^\circ\text{C}/6\text{h}$ 的后处理。将固体树脂样品(A、B、C、D)粉碎至 100~140 目的固化树脂粉末, 于 120°C 处理 1 h。

样品 E: 二苯醚双马来酰亚胺(BMI_1) + 双烯丙基双酚 A(DABPA); 样品 F: 二苯甲烷双马来酰亚胺(BMI_2) + 双烯丙基双酚 A(DABPA)。

样品 E, F 均按物质的量比 1.0:0.87 在 $130 \sim 140^\circ\text{C}$ 下预聚 20~30 min, 在真空烘箱内进行 $180^\circ\text{C}/6\text{h} + 200^\circ\text{C}/2\text{h}$ 的后处理。将所得固体样品粉碎至 100~140 目, 于 120°C 处理 1 h。

2.3.2 双马来酰亚胺共聚物的热失重(T_g)分析

2.3.2.1 双马来酰亚胺与二胺的共聚物的热失重(T_g)分析

图 4 为样品 A, B, C, D 的热失重(T_g)曲线图。 T_g 是研究树脂耐热稳定性常用的方法之一, 树脂的热分解温度、最快分解温度、残留率等都是衡量树脂耐热性的重要指标。

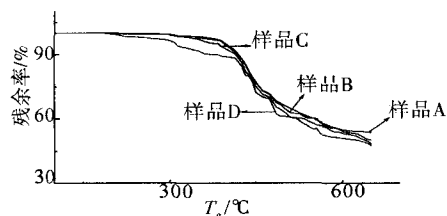


图 4 样品 A, B, C, D 的 TG 图

Fig.4 The TG evolution of sample A, B, C, D

TG 分析表明, ODA 与 BMI_1 的共聚物的热稳定性最高, 其初始分解温度为 211.2°C , 650°C 的残余率为 53.8%。而 MDA 与 BMI_2 的共聚物的热稳定性最低, 初始分解温度为 188.3°C , 650°C 的残余率为 47.5%(见表 2)。结果表明, 由 ODA 与 BMI_1 合成的树脂的热性能最好。

表 2 样品 A, B, C, D 的热重分析

Tab.2 The TG analysis of sample A, B, C, D

共聚物类型	开始失重温度/ $^\circ\text{C}$	失重 60% 的温度/ $^\circ\text{C}$	650°C 时残余率/%
样品 A	211.2	555.3	53.8
样品 B	209.1	553.3	51.1
样品 C	199.2	531.7	48.3
样品 D	188.3	521.1	47.5

2.3.2.2 双马来酰亚胺与二烯丙基双酚 A 的共聚物的热失重(T_g)分析

研究表明, BMI_1 与 DABPA 的共聚物的热稳定性最高, 其初始分解温度为 377.3°C , 650°C 的残余率为 49%。而 BMI_2 与 DABPA 的共聚物的热稳定性最低, 初始分解温度为 347.2°C , 650°C 的残余率为 28%(见图 5, 表 3)。结果表明, 由 DABPA 与 BMI_1 合成的树脂的热性能最好。

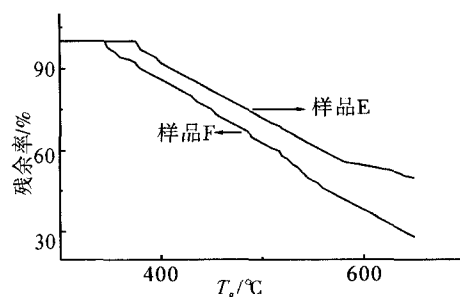


图 5 样品 E, F 热失重曲线

Fig.5 The TG evolution of sample E, F

表 3 样品 E, F 的热重分析表

Tab.3 The TG analytic table of sample E, F

共聚物类型	开始失重温度/ $^\circ\text{C}$	失重 60% 的温度/ $^\circ\text{C}$	650°C 时残余率/%
样品 E	377.3	560.2	49.0
样品 F	347.2	517.4	28.0

2.4 共聚树脂的拉伸强度的测试

2.4.1 样品的制备

样品 G: $\text{BMI}_1/\text{DMF}/\text{ODA}/\text{E44}$ 型环氧树脂, 样品 H: $\text{BMI}_1/\text{DMF}/\text{MDA}/\text{E44}$ 型环氧树脂。样品 I: $\text{BMI}_2/\text{DMF}/\text{ODA}/\text{E44}$ 型环氧树脂。样品 J: $\text{BMI}_2/\text{DMF}/\text{MDA}/\text{E44}$ 型环氧树脂。上述样品均按质量比 4:6:1:2 制备, 在 $120 \sim 130^\circ\text{C}$ 条件下反应 30~35 min, 制得均相透明预聚物(胶液)。

2.4.2 粘结件的制备

将宽 2 cm 厚 1 mm 长 10 cm 的金属铁片一端用细砂纸打磨光洁, 用丙酮擦洗干净; 端部涂上胶液, 烘除大部分溶剂后搭接面积约为 1.5cm^2 , 用台钳夹紧后在 $180^\circ\text{C}/6\text{h} + 200^\circ\text{C}/2\text{h} + 220^\circ\text{C}/2\text{h}$ 条件下固化。

2.4.3 双马来酰亚胺共聚物的拉伸强度分析

在常温下, 4 种双马来酰亚胺共聚物的拉伸强度变化不大。但是在 200°C 时, 二苯醚双马来酰亚胺共聚物的拉伸强度性能要高于二苯甲烷双马来酰亚胺共聚物(见表 4)。说明二苯醚双马来酰亚胺共聚物的热态强度较好。

表 4 共聚物的拉伸强度

Tab. 4 The tensile strength of copolymers

共聚物	拉伸强度(常温)/MPa	拉伸强度(200 °C)/MPa
样品 G	32.4	29.9
样品 H	31.5	25.2
样品 I	31.4	21.7
样品 J	31.1	19.7

3 结 论

1) 用正交实验法优化工艺条件, 合成了二苯醚双马来酰亚胺。产品收率达 94.51%, 纯度(HPLC) 为 99.40%, 熔点(DSC 法) 为 178 ~ 180 °C。

2) 热重分析及拉伸强度测试结果表明, 二苯醚双马来酰亚胺树脂的热态性能优于二苯甲烷双马来酰亚胺树脂。

参考文献:

- [1] 刘继廷. 氨基二苯醚双马来酰亚胺共聚树脂及玻璃布层压板的研究[J]. 绝缘材料, 2001(2): 10 - 12.
- [2] 邱惠中, 吴志红. 国外航天材料的新进展[J]. 宇航材料工艺, 1997(4): 5 - 13.
- [3] 余训章. 高性能树脂基体在航空航天复合材料上的应用[J]. 玻璃钢, 2006(4): 25 - 30.
- [4] MChaudhari, T Galvin J King. Characterization of bismaleimide system [J]. XU292, SAMPE, 1985, 21(4): 17 - 21.

- [5] 梁国正, 蓝立文. 苯乙烯与 BMI 树脂的反应性研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1994, 10(1): 99 - 103.
- [6] 张斌, 张志谦. 一种双马来酰亚胺耐高温结构胶粘剂的研制[J]. 复合材料学报, 1999, 16(1): 58 - 62.
- [7] A Ashok. Synthesis and characterization of siliconized epoxy, 3-bis(maleimido) benzene intercrosslinked matrix materials [J]. Polymer, 2002(43): 693 - 702.
- [8] A Vanaia. Synthesis and characterization of epoxy - novolac/bismaleimide networks [J]. European Polymer Journal, 2002(38): 187 - 193.
- [9] Chuan - Shao Wu, Ying - Ling Liu. Maleimide - epoxy resins, preparation thermal properties, and flame retardance [J]. Polymer, 2003(43): 565 - 573.
- [10] J L Hopewell. Analysis of the kinetics and mechanism of the cure of a bismaleimide - diamine thermoset [J]. Polymer, 2000(41): 8231 - 8239.
- [11] 刘润山. 芳香聚酰亚胺化学若干问题[J]. 高分子材料科学与工程, 1994, 10(2): 1 - 8.
- [12] 丁孟贤, 何天白. 聚酰亚胺新型材料 [M]. 科学出版社: 1998, 2 - 3.
- [13] 朱玉珑. 新型含醚键双马来酰亚胺的合成 [J]. 绝缘材料, 2005, 38(5): 6 - 8.
- [14] 袁军. N, N' - 4, 4' - 二苯甲烷双马来酰亚胺的均相合成 [J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2006, 32(2): 217 - 220.
- [15] 刘润山. 合成条件对双马来酰亚胺合成的影响 [J]. 化学试剂, 1985, 7(6): 364 - 367.
- [16] 黄发荣. 双马来酰亚胺的合成及性能表征 [J]. 高分子材料, 1996, 3(3): 46 - 49.

国际化工巨头落户中国县级城市

5月2日,在江苏临近上海的县级市昆山,美国化工巨头 PPG 公司与中国台湾的台塑集团子公司南亚塑胶公司合资建设的玻璃纤维丝生产基地三期窑炉点火成功,为两家携手打造全球最完备的印刷电路板生产基地奠定了坚实基础。4月22日,同为县级市的江苏张家港,在其扬子江化学工业园内,另一家国际化工巨头——美国道康宁公司的硅橡胶厂正式投入运行。作为上海周边的县级城市,昆山、张家港等受到我国投资的国际化工巨头的青睐。昆山吸引了来自欧美、韩国、日本等地的多家客商投资于精细化工。张家港扬子江化工园更是拥有陶氏化学、道康宁、杜邦、雪佛龙、三井、旭化成、住友等 20 家世界 500 强企业。其中,11 家属于全球化工 50 强,有 7 家更是进入了 50 强的前 10 位。这些化工巨头在张家港扬子江化工园的投资额超过了 20 亿美元。相对于大城市,县级城市土地价格和劳动力成本的低廉是不言而喻的,这肯定是国际化工巨头转移选址目光的主要原因之一,但并非仅限于此,物流成本也是他们需要考虑的又一重要因素。用道康宁公司首席执行官博恩斯的话来说,对于化工企业来说,在中国建立全球生产基地的基本硬件条件就是物流便利,即港口运输。张家港化工园区处于长三角的中心,依托黄金水道长江,且配有中国最大的液体化工品交易市场。且相对于上海正大举兴建的洋山港而言,县级城市的港口成本优势明显。