

烯丙基甲酚醚/双马来酰亚胺/二烯丙基双酚 A 共混体的热稳定性研究

喻 森^{1,2*}, 樊 振², 柳 准³, 刘景民^{3*}, 付宁宁¹, 张宁¹, 张 果¹(1. 黄淮学院 化学化工系, 驻马店 463000; 2. 河南天方药业股份有限公司, 驻马店 463000;
3. 湖北省化学研究院, 武汉 430074)

摘要:双马来酰亚胺(BMI)/二烯丙基双酚-A(DABP-A)共混体树脂体系,具有高韧性和优异的耐热性能,但粘度大,导致加工工艺复杂,应用困难。而烯丙基甲酚醚(AMPE)含有活性基团,与上述树脂体系能发生交联反应,将其作为活性稀释剂,选择合适比例,能在减小粘度的同时,提高体系的机械强度和耐热性能。实验中将 AMPE 加入到 BMI/DABPA 树脂体系,并改变 AMPE 在树脂体系中的质量分数,测定质量分数与体系粘度、热稳定性等性能之间的关系,确定最佳的比例为 AMPE:BMI:DABPA=10~20:36:29.2,而热失重实验也表明,复合材料热稳定性得到了进一步提高。该结论对于企业改进生产工艺,降低生产成本,提高产品质量,改善生产效益,具有重要意义。

关键词:双马来酰亚胺树脂;二烯丙基双酚 A;烯丙基甲酚醚;活性稀释剂

玻璃布层压板用玻璃纤维布为基材,经热压而成,适用于机械、电气及电子等领域^[1],其热性能、机械性能和环境特性主要取决于所用树脂体系的性能。双马来酰亚胺(BMI)是一种热固性聚酰亚胺,具有双活性基团,在加热或催化剂作用的条件下可以交联固化,具有良好的耐热性、优异的机械性能,原材料成本低廉,是一类理想的先进复合材料基体树脂^[2]。但 MBI 由于其溶解性和韧性较差、熔点高、熔体粘度大而限制了其应用范围^[3],如何通过降低 BMI 的熔体粘度,使其能很好地应用于复合材料压铸成型、胶粘剂等领域。

二烯丙基双酚 A(DABPA)是一种高性能热塑性树脂^[4],用它与双马来酰亚胺共聚,对双马型聚酰亚胺增韧有着显著效果,因此出现了许多用二烯丙基双酚 A 改性增韧的双马型聚酰亚胺体系^[5],虽然未改性 BMI/DABPA 共混体树脂体系具有高韧性和优异的耐热性能,但其粘度变大,不能直接用于玻璃布层压板成型工艺中,因此需加入一定量的活性稀释剂以降低 BMI 体系粘度,利于后期玻璃布浸渍和压板。理想的活性稀释剂,要能很好地和 BMI 混溶,但到达反应温度后又能和 BMI 很好地共聚。苯乙烯虽能降低体系的粘度,但易挥发,且反应活性大,即使在室温加阻聚剂的情况下贮存期也仅 48h^[6]。而甲基丙烯酸羟乙酯虽反应性好,能有效地降低 BMI 的熔体粘度,但所得固化物的耐热、耐水性能降低。

烯丙基甲酚(醚)(AMPE)自身粘度低,能够降低体系粘度,同时又拥有烯丙基活性基团,能够与 BMI 发生共聚,因此 AMPE 做为活性稀释剂,选择合适比例,在减小粘度的同时,又能在一定程度上提高体系的机械强度和耐热性能^[7]。由于活性稀释剂在 BMI/DABPA 共混体中的百分比不同,会严重影响最终层压玻璃布产品的性能,因此找到 AMPE 在共混体重的最佳比例,将在降低企业生产成本的同时,提高产品质量,改善企业的生产效益。

1 实验部分

1.1 实验仪器和试剂

甲酚,氯丙烯和氢氧化钠为化学纯试剂,乙醇和甲苯为分析纯试剂,采购自北京化学试剂厂。DABPA 和 BMI 由河南省华鼎高分子合成有限公司提供。

收稿:2012-08-02;修回:2013-01-29;

作者简介:喻森(1977-),男,讲师,博士,主要从事材料化学、光谱化学的相关研究工作;

* 通讯联系人,E-mail:miao.y@live.cn;Tel:0396-2853361.

NDJ-1 型旋转式粘度计,上海恒平科学仪器有限公司。Agilent 1200 高效液相色谱仪,Agilent 公司,美国。SDT Q600 热重分析仪,TA 公司,美国。

1.2 烯丙基甲酚醚 (AMPE) 的合成^[8]

AMPE 的合成参考文献^[8]进行。将对甲酚 108g 和乙醇 200mL,分别加入到 500mL 三口烧瓶中,室温下搅拌 20min。在 80℃ 温度条件下,将 42g 氢氧化钠分批加入到上述混合物中。而后,80℃ 温度下继续搅拌回流 2h。而后体系降温至 45℃,缓慢加入 83.6g 氯丙烯,随后在 50~70℃ 下回流 6h。冷至室温,分别用 150mL 蒸馏水洗 3 次,再用 200mL 甲苯洗涤 3 次。而后减压蒸馏除去其中溶剂,即得 AMPE。该产物通过 HPLC 检测,纯度满足使用要求。

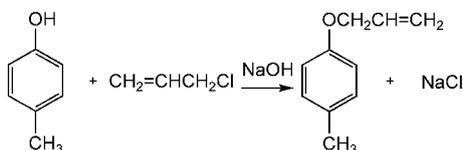


图 1 AMPE 的合成

Figure 1 The synthesize process for AMPE

1.3 BMI/DABPA/AMPE 共混树脂体系的制备

按表 1 中的配比,混合得到 5 组不同配比的树脂体系。混合后将其加入到烧瓶中,加热升温至 120℃,搅拌 30min,使其发生聚合反应(如图 2 所示)。在聚合反应发生时,BMI 先与 DABPA 通过双烯加聚类型的反应机理 i 进行聚合反应,得到中间体 a。而后中间体 a 再分别与 BMI 或 AMPE 反应得到 b 和 c;最后发生 a、b、c 之间的交联反应,最终得到交联固化物^[7c]。

表 1 BMI, DABPA, AMPE 在实验中的配比表

Table 1 The ratio between BMI/DABPA/AMPE in complex resin system in the experiment

树脂体系	双马来酰亚胺/g	二烯丙基双酚 A/g	AMPE 含量 wt/%
A 组	36	29.2	5
B 组	36	29.2	10
C 组	36	29.2	15
D 组	36	29.2	20
E 组	36	29.2	25

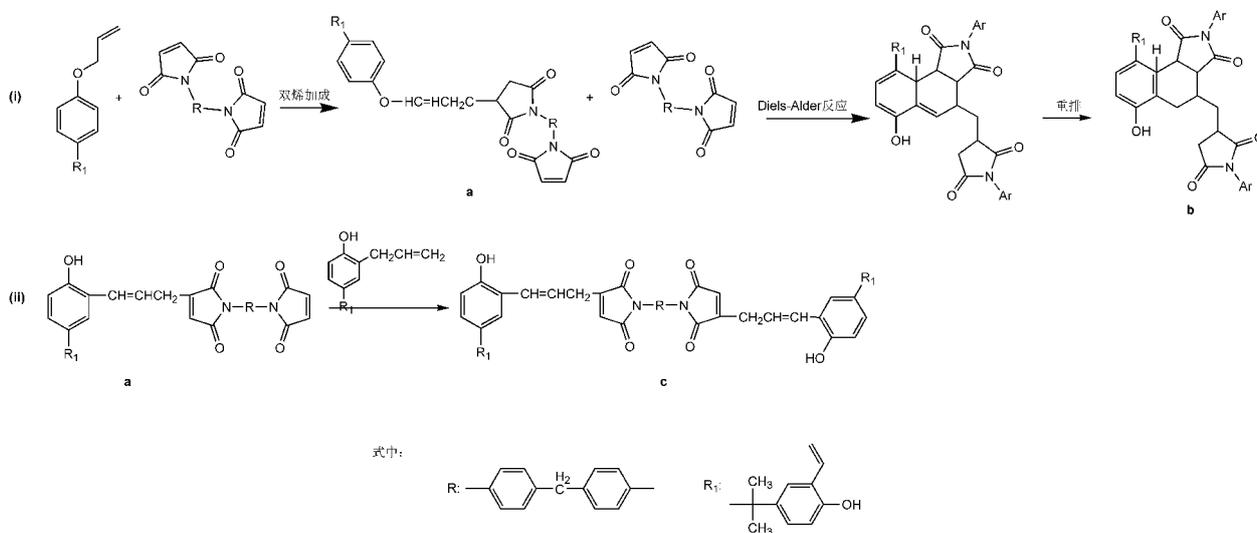


图 2 混合树脂体系交联固化反应机理 i 和 ii

Figure 2 The cross-linking reaction mechanism i and ii in the complex resin system

1.4 复合树脂材料的固化及粉碎

将预聚树脂倒入涂有凡士林的模具中,升温至 180℃,固化 6h。固化完成后,取出固化树脂,用粉碎机粉碎,过 100 目筛子,制成粉末状为后来做热失重做好准备。

1.5 粘度的测定方法

按表 1 中的配比,混合得到 5 组不同配比的树脂体系。将混合物加入到烧瓶后,加热升温至 120℃,搅拌 30min,使其发生聚合反应。而后在室温下冷却至 50℃,用于粘度测试。

2 结果与讨论

2.1 AMPE 的纯度分析

利用 HPLC,对 AMPE 的纯度进行了测定。从 AMPE 的 HPLC 图(见图 3)可以看出,主峰的保留时间为 2.486min,利用峰面积归一化法计算表明,主峰的含量超过 98%,表明制备得到样品中 AMPE 的纯度满足后续测试要求。

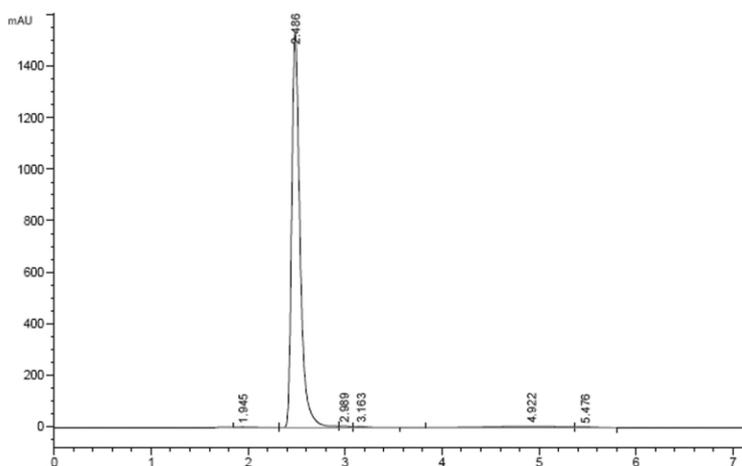


图 3 AMPE 的 HPLC

Figure 3 The HPLC spectra for AMPE

2.2 混合树脂体系粘度分析

树脂体系粘度的高低是玻璃布层压板生产工艺中最基本的要求,在工业生产中要求在常温附近进行聚合时,树脂基体的粘度在 0.6Pa·s 到 1Pa·s 之间^[9]。通过将制备得到的 5 组树脂(A、B、C、D、E)在升温速率为 2℃/min 的条件下,用粘度计测定不同温度下的粘度,得到粘度-温度关系图(见图 4)。从图中可以看出,体系粘度随着温度的升高呈现下降的趋势。其中,含 AMPE 为 5% 的 A 组,在 60℃ 时最小粘度为 1.17Pa·s,超出工业生产的基本要求。对于含 AMPE 为 10%、15%、20% 的 B、C、D 组,当温度在 25℃ 附近时,其粘度低于 1Pa·s,能够满足生产工艺对粘度的要求。而对于 AMPE 含量为 25% 的 E 组,当温度高于 25℃ 时,其粘度低于生产工艺的最低要求,不能满足条件。

由此可知,AMPE 质量分数为 10%、15%、20% 的 B、C、D 组,可以满足常温下玻璃布浸渍工艺的粘度要求。因此,使用 AMPE 作稀释剂,能有效降低 BMI/二烯丙基双酚 A 树脂的粘度,提高树脂的流动性,使复合材料在室温条件下,即可满足层压玻璃布成型的工艺要求。

2.3 固化树脂体系的热失重分析

为测定复合材料的热稳定性能,对含有不同含量 AMPE 的树脂体系先在 180℃ 进行了固化反应,而后进行了热失重实验,关键数据见表 2。其中 AMPE 含量分别为 10% 和 20% B、D 两组树脂体系的热失重实验图见图 5。从表 2 可知,A、B、C 三组在 300℃ 以下无明显失重现象,从约 410℃ 开始失重,至 480℃ 左右失重超过 60%。因此,AMPE 含量为 5%、10%、15% 的配比混合物,经高温固化处理后,得到的复合材料仍然具有较好耐热性。这是由于 AMPE 能参与 BMI/DABPA 树脂体系的交联反应(见图 2),从而

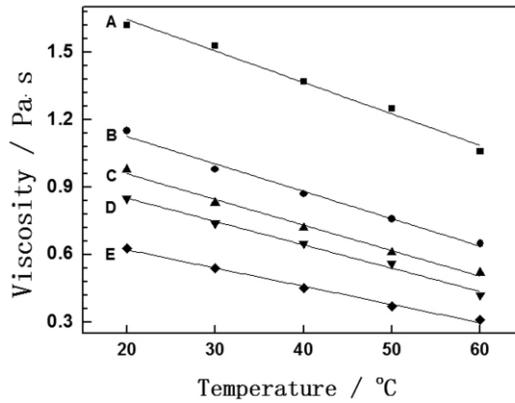


图 4 树脂 A,B,C,D,E 的粘度-温度图

Figure 4 Viscosity-Temperature curves for the blend (A, B, C, D, E)

避免树脂固化后低分子 AMPE 残留物的逸出,有利于保持稀释后复合树脂较好的热稳定性能。而当温度升高到 410°C 以后,化学键出现断裂,出现严重的失重现象。

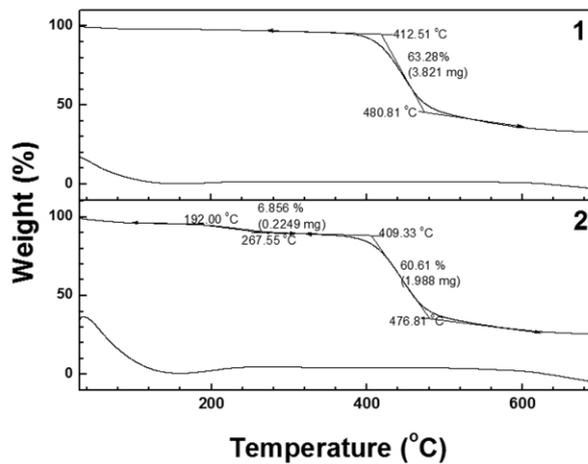


图 5 热失重曲线。1: B 组成的 TGA; 2: D 组成的 TGA

Figure 5 TG-DTA curves of 1: B; 2: D

表 2 不同 AMPE 含量树脂体系的热失重数据对比表

Table 2 The TGA data for different BMI/DABPA/AMPE complex resin system

树脂体系	开始失重温度	二次失重温度及比例	AMPE 含量 wt/%
A 组	300°C 以下无明显失重现象	410~480, 61%	5
B 组	300°C 以下无明显失重现象	410~480, 63%	10
C 组	300°C 以下无明显失重现象	408~479, 62%	15
D 组	192~267, 6%	409~477, 61%	20
E 组	192~267, 10%	409~479, 60%	25

D、E 两组树脂体系在 192°C 开始出现失重现象,温度达到 267°C 时失重分别为 6% 和 9%。而当温度升高到 410°C 左右,再次出现失重现象,至 480°C 左右总失重超过 60%。该现象表明,随着 AMPE 含量的增加,这表明加入活性稀释剂 AMPE 含量过高,超过了交联反应所需要的量,将导致复合树脂体系的热稳定性出现明显降低,在低于 200°C 时,就开始出现失重现象。

3 结论

对不同配比的共混树脂体系,借助粘度和热失重实验,对共混树脂体系的流动性和固化后复合材料

的热稳定性进行了实验测定,并通过实验数据的处理和分析,探寻 AMPE 对共混树脂性能的影响规律,找到满足工业生产层压玻璃布树脂基的工艺要求的 AMPE/BMI/DABPA 共混体系适宜配比。

结合上文分析可知,稀释剂 AMPE 的含量低,树脂的耐热性能好,但树脂粘度大,玻璃布层压板成型困难。反之,稀释剂含量增大,树脂粘度低,有利于玻璃布层压板成型,但树脂的耐热性能降低。因此,综合考虑,AMPE 的含量为 10%~20%之间时,共混树脂体系的粘度和热稳定性较好的满足玻璃布层压板生产工艺。树脂体系既可兼顾其良好的热性能,又可有效地降低树脂的粘度,适于玻璃布层压板成型工艺。总之采用适量的 AMPE 做活性稀释剂,BMI/DABPA 树脂完全可用作耐高温的复合材料树脂基体,适宜工业玻璃布层压板的生产工艺。

参考文献:

- [1] (a)李玲,梁国正,蓝立文,范傲,周毅. 高分子材料科学与工程,1999,16(2):116~199;(b)梁国正,蓝立文,袁阳,顾媛娟. 高分子材料科学与工程,1994,(3):99~103.
- [2] (a)李玲,梁国正,范傲,兰立文. 西北工业大学学报,1998,16(3):348~350;(b)于佳,武湛君. 宇航材料工艺,2003,(5):31~34;(c)陈继荣,王井岗,焦扬声. 玻璃钢/复合材料,1998,16(4):348~350.
- [3] (a)刘生鹏,刘润山. 绝缘材料,2006,(39):29~32;(b)朱为宏,杨雪艳,李晶. 有机波谱及性能分析法. 北京:化学工业出版社,2007:70~71.
- [4] 梁国正,顾媛娟,蓝立文. 化工新型材料. 1996,3:27~30.
- [5] (a)Yuan L, Gu A J, Hang G Z. Comp Sci Tech, 2008, 68: 2107~2113; (b) Abadie M J M, Xiong Y, Boey F Y C. Eur Polym J, 2003, 39: 1243~1247.
- [6] (a)程雷,王汝敏,王小建,党婧. 中国胶粘剂,2009,1(8):58~63;(b)Colton J S. Polym. Comp., 2006, 87(2):227~235.
- [7] (a)张璇,何少波,王金合. 中国胶粘剂,2008,17:27~30;(b)顾媛娟,梁国正,兰立文. 热固性树脂,1995,2:38~41;(c)赵三平,刘润山,张雪平. 绝缘材料,2009,42(3),1.
- [8] (a)刘润山,刘生鹏,刘景民. 复合材料-基础、创新、高效:第十四届全国复合材料学术会议论文集. 2006,236~238;(b)房强,雷勇. 四川联合大学学报,2006,12,85~96.
- [9] (a)Fielding M J, Richards B L, Jr. USP, 2005, 237(1/2):93~100;(b)Dometer L A. EP, 2003, 59:1961~1970.

Thermal Stability Study for Allyl Methyl Phenol Ether/Bismaleimide/Diallyl Bisphenol A Ternary Blend

YU Miao^{1,2*}, FAN Zhen², ZHUN Liu³, LIU Jing-min^{3*}, FU Ning-ning¹, ZHANG Ning¹, ZHANG Guo¹
(1. Huanghuai University, Chemistry and Chemical Engineering Department, Zhumadian 463000, China;
2. Henan Topfond Pharmaceutical Co., Ltd., Zhumadian 463000, China;
3. Hubei Research Institute of Chemical, Wuhan 430074, China)

Abstract: The bismaleimide (BMI)/diallyl bisphenol A (DABPA) blend system is an important system for usage for its high stability, but its high viscosity prevent its usage in factory. Possessing high active group, allyl methyl phenol ether can react with BMI/DABPA resin through cross-linking reaction under heat condition, it has been used as the reactive diluent. Thus AMPE can reduce the viscosity of the resin system and increase heat resistance. Through determination the viscosity and TGA data of this blend containing different content allyl cresol ether, an appropriate proportion (AMPE:BMI:DABPA = 10~20:36:29.2) has been obtained to increase the production benefit. This conclusion will be helpful for industry to increase product quality and productivity effect.

Key words: Bismaleimide resin; Diallyl bisphenol A; Allyl methyl phenol ether; Reactive diluent