

新型芳香族双马来酰亚胺树脂固化反应及性能

张 衍 樊 博 刘育建 王井岗

(华东理工大学材料科学与工程学院特种功能高分子材料及其相关技术教育部重点实验室,上海 200237)

文 摘 通过与二苯甲烷型双马来酰亚胺(MBMI)对比,对新型芳香族双马来酰亚胺单体(BBMI)进行了预聚、固化反应和性能研究。DSC表明,BBMI单体的反应活性较大,固化速度较快,与二烯丙基双酚A(DABPA)的预聚物凝胶时间较短。与MBMI/DABPA相比,BBMI/DABPA的 T_g 低2℃。热重分析表明,BBMI/DABPA的热稳定性优于MBMI/DABPA。与二苯甲烷型双马来酰亚胺相比,BBMI的弯曲强度提高了32.16 MPa,250℃的弯曲强度提高29.54 MPa,弯曲强度保留率从73.0%提高至78.6%。

关键词 双马来酰亚胺,芳香族,固化,性能

Curing Reaction and Property Investigation of New Aromatic Bismaleimide

Zhang Yan Fan Bo Liu Yujian Wang Jinggang

(Key Laboratory for Specially Functional Polymeric Materials and Related Technology of the Ministry of Education, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract Curing reaction and properties of BBMI, a new kind of aromatic bismaleimide is described. Compared with 4,4'-diphenylmethane bismaleimide (MBMI), BBMI has higher reactivity, faster curing reaction rate and shorter gel time, and its T_g is just 2℃ lower. Thermogravimetry analysis indicates that the thermal stability of BBMI is better than that of MBMI. Furthermore, flexible strength of BBMI is 32.16 MPa higher at ambient temperature and 16.84 MPa higher at 250℃ than that of MBMI, and its impact strength is 6.6 kJ/m² higher as well.

Key words Bismaleimide, Aromatic, Cure, Property

1 前言

双马来酰亚胺(BMI)树脂具有流动性和可模塑性,可用与环氧树脂类同的方法进行成型加工。因其主链含有芳环和氮杂环结构,赋予这类树脂以耐高温、耐湿热、耐辐射、高绝缘、阻燃、耐磨擦等多种优异的性能^[1-2]。但未改性的BMI单体存在熔点高、溶解性差、成型温度高、固化物脆性大等缺点。因此,BMI树脂的改性研究多集中在增韧改性方面,如采用烯丙基化合物进行增韧^[3],采用二胺与BMI树脂进行Michael加成反应,以降低固化物的交联密度等^[4-5],或者直接在BMI分子结构中引入柔性醚键、酰胺键进行增韧改性^[6-7]。但随着航空、航天事业的不断发展,飞行器等对材料耐温要求的不断提高,要求BMI树脂具有更高的 T_g 和力学性能,尤其是高温下的强度保留率要高。

研究的重点开始转向提高现有BMI树脂的耐温性或力学性能等方面。如采用结构更稳定的烯丙基化合物:含硼烯丙基^[8],偶氮二、三烯丙基化合物等^[9]。合成主链含硅^[10]、含磷的BMI单体^[11-12],含三嗪环的BMI^[13],含萘BMI单体^[14],以及通过与氰酸酯等树脂进行共聚改性等^[15]。

本文提出在分子主链上选用键能更高,结构更稳定的全芳香族化合物取代二苯甲烷型双马来酰亚胺(MBMI)结构中的二苯甲烷,制备出了一种新型芳香族双马来酰亚胺单体(BBMI)。通过与MBMI进行比较,对树脂的固化反应、热性能及力学性能进行了研究。

2 实验

2.1 原材料

BBMI 自制;MBMI,湖北峰光化工厂;二烯丙基

收稿日期:2008-09-20;修回日期:2008-11-17

作者简介:张衍,1974年出生,博士,副研究员,主要从事耐烧蚀、耐高温基体树脂研究。E-mail:yzhang@ecust.du.cn

双酚 A(DABPA) 自制。

2.2 试样制备

2.2.1 预聚物试样制备

DABPA 与总的 BMI 的摩尔比为 0.8:1, BBMI 与 MBMI 摩尔比分别为 0:1, 0.65:0.35, 0.8:0.2, 1:0, 将 DABPA 与 BMI 单体在 130~140℃ 下熔融预聚 25~30 min, 得到 BML/DABPA 的预聚物, 并定期取样测定预聚物的凝胶时间。

2.2.2 预聚物固化及后处理

将预聚好的四种不同配比的 BML/DABPA 树脂熔体趁热浇入已预热并涂有脱模剂的模具中, 经真空脱气泡, 固化及后处理得到四种不同配比的 BML/DABPA 浇铸体试样。其中, 固化工艺参数为: 160℃/2 h + 180℃/2 h + 200℃/2 h, 后处理工艺参数为 250℃/4 h。

2.3 方法及仪器

(1) 凝胶时间测定: 铁板拉丝法, 150℃ 下测定。

(2) 热性能分析: 德国耐驰公司 NATSCH 449C 热分析仪, 氮气气氛, 对 BBMI/DABPA 和 MBMI/DABPA 预聚体进行固化反应研究; 氮气气氛从室温升温至 350℃, 测定四种不同配比 BML/DABPA 固化物的 T_g ; 氮气气氛, 室温~400℃, 对 BML/DABPA 固化物进行热分析, 热分析升温速率均为: 10℃/min。

(3) 力学性能测试: 深圳三思材料检测有限公司 CMT57204 型万能试验机, 其中弯曲性能测试按照 GB2570—81 标准, 试样尺寸为: 120 mm × 15.0 mm × 6.0 mm。

3 结果与讨论

3.1 BBMI 树脂的预聚和固化反应研究

在 BBMI/DABPA 和 MBMI/DABPA 的预聚反应中, 当体系温度达到 130℃ 后, 定期取样, 测定预聚体的凝胶时间, 结果见表 1。

表 1 两种 BMI 单体与 DABPA 预聚物的凝胶时间比较

Tab.1 Gel time of BBMI/DABPA and MBMI/DABPA polymers

预聚时间/min	凝胶时间/s	
	BBMI/DABPA	MBMI/DABPA ¹⁾
0	—	688
5	—	669
10	—	569
15	185	540
20	168	445
25	106	364
30	95	308

注: 1) — 表示预聚体系尚未透明, 未达到宏观均相。

可见 BBMI 与 DABPA 的预聚反应开始较平缓, 预聚 10 min 时仍未达到宏观均相。但随后反应速度加快, 预聚体凝胶时间缩短, 30 min 时仅为 95 s, 远小于 MBMI/DABPA 的 308 s, 说明 BBMI 的反应能垒和反应活性均较高。而当反应能一旦达到能垒值后, 反应即快速发生。但凝胶时间过快将不利于浸渍工艺, 需进一步对 BBMI/DABPA 树脂的预聚工艺进行调整。为进一步研究 BBMI/DABPA 树脂的固化反应, 分别取预聚好的 MBMI/DABPA 和 BBMI/DABPA 树脂进行 DSC 分析, 结果见图 1, 特征数据见表 2。

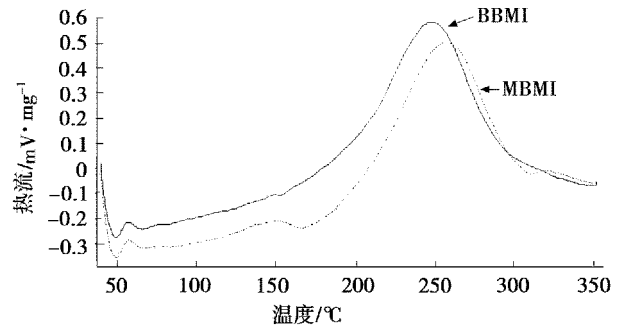


图 1 MBMI/DABPA 和 BBMI/DABPA 预聚物固化反应 DSC 曲线

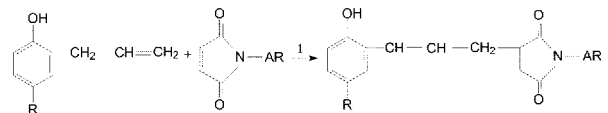
Fig.1 DSC curves of MBMI/DABPA and BBMI/DABPA

表 2 MBMI/DABPA 和 BBMI/DABPA 预聚物固化反应特征数据

Tab.2 Curing characteristics of MBMI/DABPA and BBMI/DABPA polymers

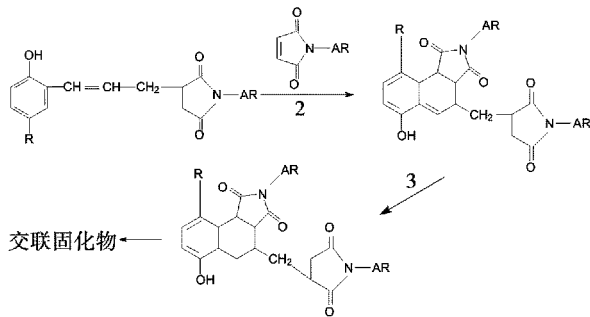
预聚物	起始固化温度/℃	固化峰值温度/℃	反应焓 /J·g ⁻¹
MBMI/DABPA	201.5	256.3	260.1
BBMI/DABPA	205.2	247.7	281.4

从以上可以看出, 两种树脂的固化反应峰型相似。其中, 150℃ 左右出现的放热峰, 放热较小, 应主要对应于 BMI 单体与二烯丙基双酚 A 的共聚反应, 即烯扩链反应。反应方程式如下:



由于树脂已经经过了一定的预聚过程, 所以该峰较小。但 MBMI 与 DABPA 的固化放热峰明显大于 BBMI 树脂的, 说明在同样预聚条件下, BBMI 树脂与 DABPA 反应更完全。

峰值约为 250℃ 的峰对应的是二烯的 Diels-Alder 反应和树脂的进一步芳构化。方程式如下:



其中, BBMI/DABPA 预聚物的固化峰值温度比 MBMI/DABPA 低 8.6℃, 起始温度却高于后者。同时 BBMI/DABPA 的固化反应焓为 284.1 J/g, 比 MBMI/DABPA 的高出 20.7 J/g, 说明 BBMI 的反应活性大于 MBMI。另外, 整个 BBMI/DABPA 预聚物的固化峰型比较尖锐, 说明其固化反应更剧烈。而反应速度过快将不利于固化反应的充分进行, 容易造成交联密度下降。因此, 应通过适当的调整固化工艺参数, 让基团间尽可能完全反应。

3.2 BBMI 树脂的热稳定性研究

采用 DSC 法分别测定了四种不同配比的 BMI/DABPA 树脂的 T_g , 结果见图 2 和表 3。

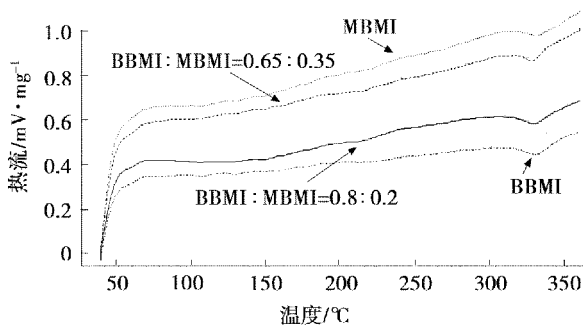


图 2 树脂 T_g 随 BBMI 摩尔配比的变化

Fig.2 T_g of BMI resins with different BBMI content analyzed by DSC

表 3 不同摩尔配比的 BMI/DABPA 固化物 T_g 比较
Tab.3 T_g of BMI resins with different BBMI content

样品	$T_g/^\circ\text{C}$
MBMI	325.9
MBMI:BBMI(0.65:0.35)	325.3
MBMI:BBMI(0.8:0.2)	323.2
BBMI	323.8

可见, 随着配比中 BBMI 含量的增大, 树脂的 T_g 略微下降。进一步对 MBMI/DABPA 和 BBMI/DABPA 的固化物进行热重分析, 结果见图 3。由图 3 可见, BBMI 树脂的热稳定性优于 MBMI。

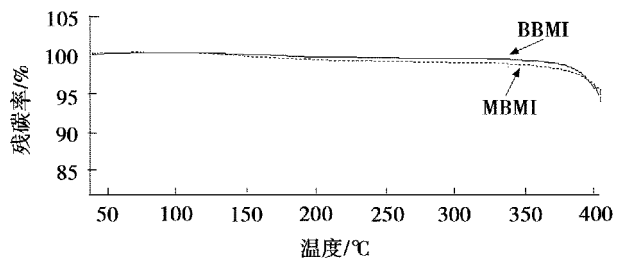


图 3 两种 BMI 树脂的热重曲线

Fig.3 TGA curves of cured MBMI/DABPA and BBMI/DABPA in nitrogen gas

3.3 BBMI 树脂的力学性能研究

分别对四种不同配比的 BMI/DABPA 树脂浇铸体进行力学性能测试, 结果见图 4。

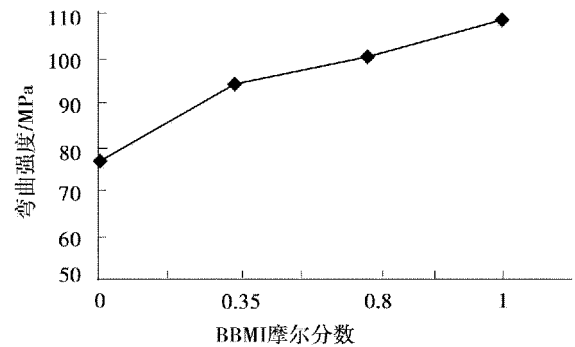


图 4 常温下树脂体系弯曲强度随 BBMI 含量的变化

Fig.4 Variation of flexural strength of BMI/DABPA with BBMI content at ambient temperature

可见, 随着 BBMI 含量的逐渐增大, 材料的弯曲强度逐渐增大。与 MBMI 的 76.94 MPa 相比, BBMI 树脂的弯曲强度提高了 32.16 MPa。说明 BBMI/DABPA 树脂的弯曲强度远优于 MBMI/DABPA 树脂。

进一步比较了两种树脂 250℃ 下的弯曲强度以及强度保留率, 结果见表 4。

表 4 BBMI/DABPA 与 MBMI/DABPA 树脂 250℃ 弯曲强度比较

Tab.4 Flexural Strength comparison between BBMI/DABPA and MBMI/DABPA at 250℃

样品	常温弯曲强度/MPa	250℃ 弯曲强度/MPa	弯曲强度保留率/%
MBMI/DABPA	76.9	56.2	73.0
BBMI/DABPA	109	85.7	78.6

可见, 250℃ 下 BBMI/DABPA 的弯曲强度为 85.72 MPa, 高出 BMI/DABPA 29.54 MPa, 同时高温强度保留率也比后者高出 5.6%, 说明高温下 BBMI/DABPA 树脂的力学性能更优异。

4 结论

(1) DSC 分析和凝胶时间研究均表明, 与 MBMI

相比, BBMI 单体的反应活性较大, 固化反应速度较快。

(2) BBMI/DABPA 固化物的 T_g 略低于 MBMI/DABPA。而热重分析表明, 其热稳定性优于后者。

(3) BBMI/DABPA 树脂的弯曲强度为 109 MPa, 高于后者的 76.9 MPa。尤其是 250℃ 的弯曲强度为 85.7 MPa, 高出后者 29.5 MPa, 高温强度保留率也比后者高 5.6%。

参考文献

- 1 Hergenrother P M. Thermally curable oligomers and high temperature polymers thereform. *Polym. Prepr.*, 1984; 25 (1) :97 ~99
- 2 Stenzenberger H D. Recent advances in thermosetting polyimides. *Br Polym. J.*, 1983; 20 (5) :383 ~396
- 3 Stenzenberger H D, Konig W P. Herzog, Romer, M. In: 36th Int. SAMPE Symp. April, 1991; 15 ~19
- 4 Loustalot M F, Cunha L D. Influence of steric hindrance on the reactivity and kinetics of molten-state radical polymerization of binary bismaleimide-diamine systems. *Polymer*, 1998; 39 (10) :1 799 ~1 814
- 5 White J E. Synthesis and Properties of High-Molecular-Weight Step-Growth Polymers from Bismaleimides. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1986; 25 :395 ~400
- 6 王汝敏, 杨利, 郑水蓉等. 聚醚砜增韧双马来酰亚胺树脂研究. *西北工业大学学报*, 2002; 20 (1) :145 ~150
- 7 刘孝波, 江璐. 含芳酰胺键的液晶双马来酰亚胺的合成与表征. *合成树脂及塑料*, 1997; 14 (4) :19 ~21, 37
- 8 Xiao Hua, Jing Fana, Chee Yoon Yue B et al. Enhancement of the processibility of bismaleimide resins via copolymerisa-

tion with allyl organo-boron compounds. *Journal of Materials Processing Technology*, 1999; 89 ~90 :544 ~549

9 Luo Jingdong, Zhan Caimao, Qin Jingui. locate/react Bismaleimide resins modified by bi- or tri-allyl-functionalized azo chromophores for second-order optical nonlinearity. *Reactive & Functional Polymers*, 2000; 44 :219 ~225

10 Hao Jianjun, Wang Wenyun, Jiang Bibiao. Preparation, solubility and thermal behavior of new bismaleimides containing silicone linkages. *Polymer International*, 1999; 48 (3) :235 ~243

11 Tsai PaiFeng, Shau Min-da, Chen Guan-fuu. Synthesis and structure and reactivity and thermal properties of new diphenylphosphine oxide bismaleimide resins. *J Appl. Poly. Sci.*, 2006; 100 (1) :1 ~8

12 Shau Minda, Tsai Paifeng, Teng Wenyu et al. Novel bismaleimide containing cyclic phosphine oxide and an epoxy unit: Synthesis, characterization, thermal and flame properties. *European Polymer Journal*, 2006; 42 (8) :1 899 ~1 907

13 Patel H S, Patel V C. Polyimides containing s-triazine rings. *Polymer International*, 2003; 52 (2) :304 ~309

14 Wang Chunshan, Hwang Hannjang. Synthesis and properties of novel naphthalene-containing bismaleimides. *J Appl. Poly. Sci.*, 1996; 60 (6) :857 ~63

15 Fan Jing, Hu Xiao, Yue Chee Yoon. Thermal degradation study of interpenetrating polymer network based on modified bismaleimide resin and cyanate ester. *Polymer International*, 2003; 52 (1) :15 ~22

(编辑 吴坚)

—————
(上接第 29 页)

- 2 陈祥宝. 先进复合材料低成本技术. 北京: 化学工业出版社, 2004 :88 ~297
- 3 周燧, 安鲁陵, 周来水. 复合材料自动铺丝路径生成技术研究. *航空精密制造技术*, 2006; 42 (2) :39 ~41
- 4 安鲁陵, 周燧, 周来水. 复合材料纤维铺放路径规划与丝数求解. *航空学报*, 2007; 28 (3) :745 ~750
- 5 王念东, 刘毅, 肖军. 复合材料管状结构自动铺丝路径算法. *计算机辅助设计与图形学学报*, 2008; 20 (2) :228 ~233
- 6 党旭丹, 肖军, 还大军. 自动铺丝平行等距轨迹规划算法实现. *武汉大学学报*, 2007; 53 (5) :613 ~616
- 7 Bijan Shirinzadeh, Gary Cassidy, Denny Oetomo et al. Trajectory generation for open-contoured structures in robotic fibre placement. *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing* 2007; 23 :380 ~394
- 8 戴嘉尊. 微分方程数值解法. 南京: 东南大学出版社,

2002

9 Hanrahan P. A survey of ray-surface intersection algorithms. In: Glassner A S ed. *An Introduction to ray tracing*, Academic Press, London, 1989 :79 ~120

10 Wolter F E, Tushy S T. Approximation of high-degree and procedural curves. *Engineering With Computers*, 1992; 8 (2) :61 ~80

11 Qu J, Sarma R. The continuous non-linear approximation of procedurally defined curves using integral B-Splines. *Engineering With Computers*, 2004; 20 (1) :22 ~30

12 施法中. 计算机辅助几何设计与非均匀有理 B 样条. 北京: 高等教育出版社, 2001

(编辑 任涛)