

DOI:10.14182/j.cnki.1001-2443.2016.02.009

邻苯二甲酸二丙烯酸酯(DPA)改性双马来酰亚胺(BMI)/二烯丙基双酚 A(DABPA)共混体的性能研究

喻 森, 柳 准, 董广帅, 张 宁

(黄淮学院 化学化工系, 河南 驻马店 463000)

摘 要:由于邻苯二甲酸二丙烯酸酯(DPA)能与双马来酰亚胺(BMI)/二烯丙基双酚 A(DABPA)树脂能发生交联反应,因而当使用 DPA 作为活性稀释剂,改善 BMI/DABPA 树脂体系的加工性能,降低树脂体系粘度时,能兼顾树脂的耐热性能.通过实验测定 DPA 在树脂中的不同比例,树脂的粘度及其固化后的热失重数据,分析确定 DPA 的适宜含量为(wt %)15% - 20%之间.

关键词:双马来酰亚胺;二烯丙基双酚 A;邻苯二甲酸二丙烯酸酯;活性稀释剂

中图分类号:O633.22 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-2443(2016)02-140-04

随着汽车工业、航空工业、机械工业等领域的发展需求,热稳定性材料的应用越来越广泛^[1],双马来酰亚胺(BMI)作为热固性树脂,拥有优异的耐热、耐辐射、耐老化和电绝缘性,但其熔点高、溶解性差、固化物韧性差等缺陷成为其应用的瓶颈^[2].因而对其进行改性,从而得到耐热性的合成树脂,是非常有实践价值的.例如王汝敏等^[3]用端烯化合物共聚法对 BMI 树脂进行改性,在提高树脂韧性的同时,能维持树脂的耐热性能.而烯丙基化合物是改性 BMI 树脂体系的主要共聚单体^[4],可与 BMI 形成共混体,该共混体系的固化物具有优异的韧性和耐热性,但所形成共混体的粘度较大,加工成型困难.而稀释剂^[5]能降低树脂的粘度,提高树脂体系的加工性能.由于邻苯二甲酸二丙烯酸酯(DPA)拥有活性反应位点,能与共混体系发生反应,因而本文尝试使用 DPA 作为二烯丙基双酚 A(DABPA)/BMI 共混体系^[6]的活性稀释剂,在改善粘度的同时,并不影响树脂体系的热稳定性.在文中,首先测定了树脂体系的可加工性能,而后利用玻璃布层压板制样,研究树脂固化后,树脂的热稳定性与 DPA 含量的关系.

1 实验部分

1.1 实验试剂和仪器

DPA 工业纯试剂,采购自天津隆晟进出口有限公司. DABPA 和 BMI 均采购自山东省莱州市莱玉化工有限公司.

NDJ-1 型旋转式粘度计,上海恒平科学仪器有限公司. Agilent1200 高效液相色谱仪,Agilent 公司,美国. SDT Q600 热重分析仪,TA 公司,美国. FW80 粉碎机,西安精大检测设备有限公司. DZF 真空干燥箱,北京中兴仪器设备有限公司.

1.2 实验方法和内容

1.2.1 BMI/DABPA/DPA 共混树脂体系的制备

表 1 实验配比方案

Tab 1 The mixture ratio scheme in the experiment

树脂体系	双马来酰亚胺 /g	二烯丙基双酚 A/g	DPA 含量 (w%)
A 组	35.84	26.83	5
B 组	35.84	26.83	10
C 组	35.84	26.83	15
D 组	35.84	26.83	20
E 组	35.84	26.83	25

收稿日期:2015-04-15

基金项目:国家自然科学基金项目(21103061).

作者简介:喻森(1977-),男,河南驻马店市人,副教授;博士,主要从事材料及荧光探针的相关研究.

引用格式:喻森,柳准,董广帅,等.邻苯二甲酸二丙烯酸酯(DPA)改性双马来酰亚胺(BMI)/二烯丙基双酚 A(DABPA)共混体的性能研究[J].安徽师范大学学报:自然科学版,2016,39(2):140-143.

按照表 1 中的配比,先将双马来酰亚胺/二烯丙基双酚 A 树脂体系称重.然后加入三口烧瓶,在 135°C 下加热并搅拌 20 min 使其发生聚合反应,然后加入相应质量的 DPA,继续加热并搅拌 5 min,反应完成后冷却至室温,为后期测定其粘度做准备.

1.2.2 改性机理

BMI/DABPA 是典型的烯丙基化合物改性 BMI 体系,其反应历程见图 1:

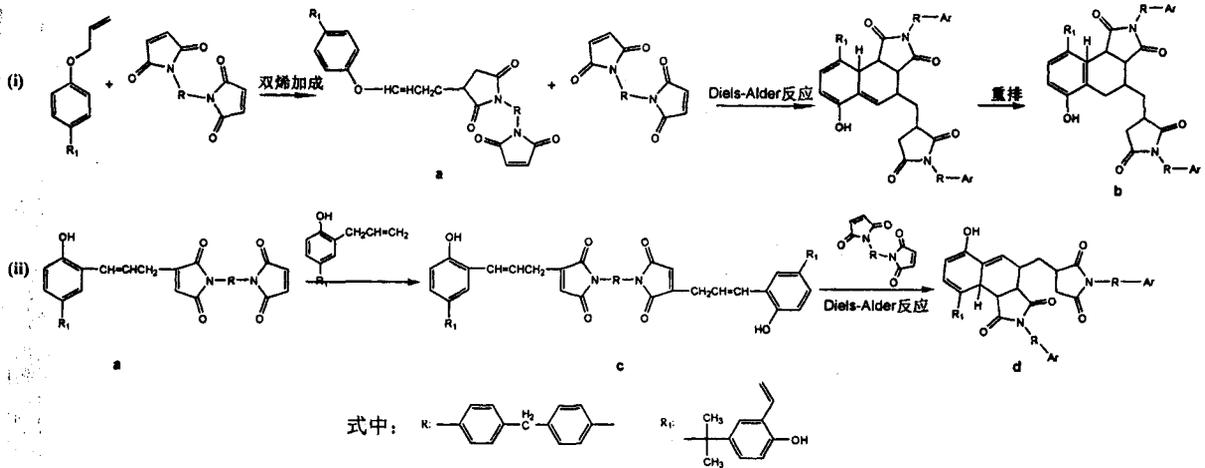


图 1 混合树脂体系交联固化反应机理 i 和 ii

Fig. 1 The curing cross-linking reaction mechanism i and ii for the blend resin system

低温时,烯加成反应改变了 BMI 单体的结构特征,使规整对称的结晶体 BMI 单体失去结晶性变成无定形的预聚物. DABPA 是中等粘度的液体树脂,适当控制预聚合程度,可以调控预聚合物的软化点. 高温时,对应预聚物中的共轭二烯与马来酰亚胺的双键发生成环反应(“Diels-Alder”). 成环反应使 BMI/DABPA 树脂的耐热性大大提高,同时交联网络的不均匀性,微观上的非连续相结构(即交联密度大的成环部分球粒分散在低交联密度网络的基体中)有利于材料塑性变形的发生,以球粒刚性增韧的机理提高 BMI/DABPA 树脂的韧性和强度. DPA 为低粘度活性单体, DPA 的加入,再次降低了未固化树脂的软化点,并与 BMI 发生如图 1 所示反应,在一定条件下产生中间物 c, c 可以和 DPA 的双键进行 Diels-Alder 加成反应,后者反应所生成产物即为图中的产物 d, 和 DABPA 改性机理相同,该反应也有效地改善了共混树脂的工艺性.

1.2.3 树脂粘度的测定

调节旋转粘度计至水平,开启自动控温装置,设定控温装置的升温速率为 2°C/min,加入转子进行搅拌. 到达指定温度后,测量体系的粘度并记录.

1.2.4 混合树脂的固化及粉碎

将预聚树脂倒入模具中,在 180°C 温度下,固化 6h 后,取出产品,使用粉碎机粉碎成粉末,粉末过 100 目筛子,收集为热性能实验样品.

2 结果与讨论

2.1 混合树脂体系粘度分析

将表 1 中的 A、B、C、D、E 5 组树脂分别调控到相应的温度,用 NDJ-1 型旋转粘度计测定粘度,得到粘度-温度关系,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,应保证在一定使用内粘度满足使用的要求. 实验通过测定不同温度下树脂体系的粘度记录并处理数据,得到下图:

各组树脂预聚物的粘度/温度曲线如图,可以看出,树脂体系的粘度随着温度的升高而逐渐下降,只是降低的趋势有所不同. 含 DPA 为 5% 的组分在 60°C 时粘度最低,为 1.12Pa·s,而工业生产中要求树脂基体的粘度在 0.6Pa·s 到 1Pa·s 之间,浸渍温度一般是常温或者高于常温,这与生产技术有关, A 组显然不满足要求. B 组的最大粘度为 1.43Pa·s,当温度为 52°C 时,粘度开始低于 1Pa·s,显然不能满足工业生产中的要求. C 组的最高粘度为 1.16Pa·s,60°C 时其最低粘度为 0.63Pa·s,可以满足生产工艺的要求. D 组的最高粘度为 0.98Pa·s,当温度为 51°C 时其粘度开始低于工业生产的最低粘度要求,显然也能满足层压玻璃布的生产工

艺要求. E组当温度高于27°C时,粘度低于生产工艺的最低要求,不能满足条件.

综上所述, C、D组中活性稀释剂的质量分数占15%、20%可以满足当前生产技术下玻璃布浸渍工艺的粘度要求. 即用DPA作稀释剂, 能降低BMI/DABPA树脂的粘度, 提高树脂的流动性, 完全能满足层压玻璃布成型对树脂基体粘度1Pa·s至0.6Pa·s之间的工艺要求.

2.2 固化树脂体系的热重分析(TG)

图3为BMI/ABPA树脂固化后, 测定得到的热稳定分析的图谱(TGA). 从图中可以看出, 图3a, 3b均存在两个热分解峰, 产生第一个热分解峰的原因, 是由于树脂在固化后, 所加入的DPA交联不完全, 残余有小分子所致. 同时在

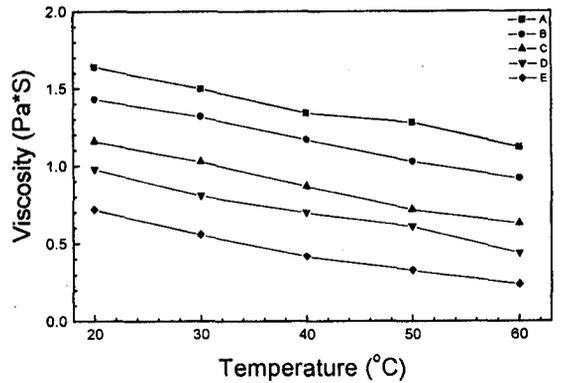


图2 粘度-温度曲线图

Fig. 2 Viscosity-Ternogram curves

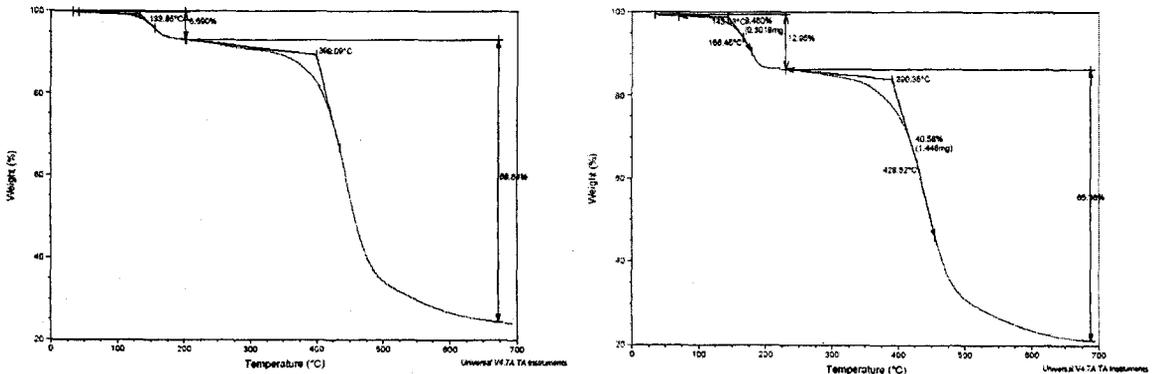


图3 TG图15%(上图,a)和20%含量DPA的TGA

Fig. 3 Thermo Gravimetric Spectra

图3中也可以看出, 对于DPA含量为15%的样品(图3a), 在399°C以前, 受热失重仅为6.7%, 而对于含量为20%的样品(图3b), 在390°C以前, 热失重升高至13%, 这种现象也说明了随着DPA含量的提高, 其热稳定性有一定程度的降低. DPA含量达到20%时其热分解温度在390°C左右, 虽然较15%含量时, 其热稳定性降低, 但对于使用而言, 热稳定性依然较好. 从图可知, 随着活性稀释剂的增加, 固化树脂的热分解温度下降, 这表明了DPA作为一种低分子活性稀释剂, 对混合树脂体系的热稳定性有很大的影响. 此过程, 体系先后经历了裂解, 消除, 稠合、炭化, 直至样品挥发完全. 由此判断经高温固化处理的树脂具有较好耐热性.

2.3 固化树脂体系的动态DSC曲线图

在差式扫描量热法曲线谱图(图4)中, 可以看出共混树脂体系没有明显的吸热峰和放热峰, 说明树脂体系在180°C进行固化后, 并没有发生明显的化学反应, 有很高的热稳定性.

结合上文分析可知, 稀释剂含量过低, 树脂的耐热性能好, 但树脂粘度大, 后期的玻璃布层压板成型困难. 反之, 稀释剂含量过高, 树脂的耐热性能差, 但树脂粘度低, 有利于玻璃布层压板成型.

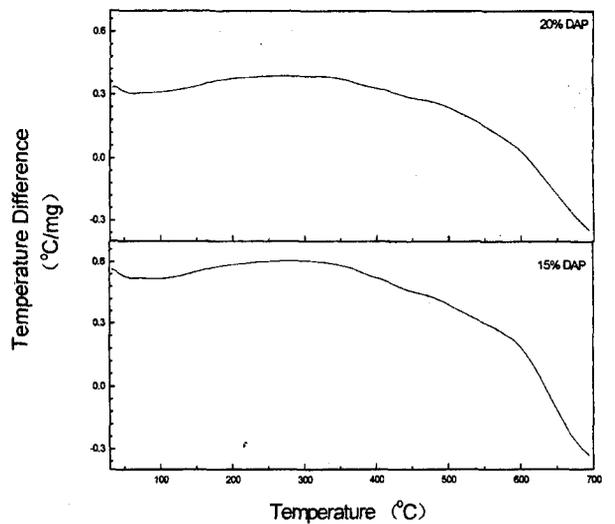


图4 DSC曲线图. 15% DPA(下图); 20% DPA(上图); 升温速率: 10°C/min

因此, DPA的含量为15% - 20%之间时, 共混树脂体系的粘度和热稳定性能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^[7,8]。总之采用适量的 DPA 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。

3 结论

在生产玻璃布层压板时所用的 BMI/DABPA 共混体的树脂体系中,加入邻苯二甲酸二丙烯酯做活性稀释剂可以有效降低树脂体系的粘度,提高树脂的可加工性能,同时由于 DPA 能与 BMI/DABPA 树脂体系发生交联反应,其作为活性稀释剂,树脂的流动性得到增强,同时对树脂固化后热稳定性能影响不大,是较为理想的 BMI/DABPA 共混树脂活性稀释剂。实验数据也证实,当 DPA 的含量(wt %)在 15% - 25% 之间,既能有效降低树脂的粘度,提高流动性,改善加工性能,又能兼顾固化树脂的热稳定性,从而获得适合玻璃布层压板生产的理想树脂体系。

参考文献:

- [1] (a) 崔天放,姜军强,王晓丹. 苯并二噁唑系列聚合物的合成及其光电性能的研究[J]. 功能材料,2013,44(4):555 - 558;(b) 代惊奇,章明秋,曹民. 聚联苯砜醚树脂的制备与热性能的研究[J]. 石油化工,2012,41(12):1407 - 1411;(c) 刘程,蒲恩成,王锦艳,宗立率,蹇锡高. 含芳基均三嗪环耐高温低聚酰亚胺的合成与性能[J]. 高分子学报,2011,5:560 - 566.
- [2] 李洪峰,王德志,赵立伟,等. 聚酰胺酰亚胺对 BMI/DP 共聚树脂的增韧研究[J]. 中国胶粘剂,2013,22(7):370 - 373,382.
- [3] 程雷,王汝敏,王小建,党婧. 烯丙基化合物改性双马来酰亚胺反应机理的探讨[J]. 中国胶粘剂,2009,18:58 - 63.
- [4] (a) YUAN L, GU A J, LIANG G Z. Microcapsule-modified bismaleimide(BMI) resins[J]. Composites Science and Technology, 2008,68(9), 2107 - 2113;(b) ABADIE M J M, XIONG Y, BOEY F Y C. UV photo curing of N,N'-bismaleimido-4,4'-diphenyl methane[J]. European Polymer Journal, 2003,39(6),1243 - 1247.
- [5] (a) 李鹏,张衍,刘育建,方俊. 微波法合成新型双酚 A 二苯醚型双马来酰亚胺研究[J]. 玻璃钢/复合材料,2013,4:12 - 15;(b) 刘木金,孙赛,王海,崔天放. 烯丙基化合物改性双马来酰亚胺[J]. 热固性树脂,2011,26:51 - 54.
- [6] (a) 张璇,何少波,王金合,王敏. 双马来酰亚胺树脂基高介电材料的制备及性能研究[J]. 中国胶粘剂,2008,17:27 - 30;(b) 马立群,黄伟,曲春艳,王雅珍,刘洪成,汪建新. 二烯丙基双酚 A 催化改性酚醛型氰酸酯树脂的催化固化[J]. 化工进展,2013,32(7):1570 - 1597.
- [7] FIELDING M J, RICHARDS Jr B L. Fungicidal 2,2-bis-(para-allyloxy-phenyl)propane: US patent, US3318765A[P]. 1964.
- [8] DOMEIER L A. Bismaleimide formulations containing olefinic ether modifiers; European patent, EP19870306163[P]. 1987.

Study on the Properties of Diallyl Phthalate Modified Bismaleimide(BMI)/Diallyl Bisphenol A (DABPA) Blend Resin

YU Miao, LIU Zhun, DONG Guang-shuai, ZHANG Ning

(Chemistry and Chemical Engineering Department, Huanghuai University, Zhumadian 463000, China)

Abstract: Since cross-linking reaction occurred in the mixture of diallyl phthalate(DPA) and BMI/DABPA resin systems, low molecular weight volatiles will not be retained in the resin system with DPA as the diluent to improve the mechanical properties. DPA will reduce the viscosity of the resin system, but do not affect the heat resistance. The paper analyzes the relation between the data of viscosity and TGA curves with different wt% in resin system and the appropriate proportion of DPA in the system will be 15% - 20%.

Key words: bismaleimide; bisphenol a propylene-diene; diallyl phthalate; reactive diluent