

文章编号: 1000-3851(2001) 01-0012-04

纳米 TiO₂ 对改性 BMI 树脂固化反应及热稳定性影响

刘祥萱¹, 杨绪杰², 汪 信², 陆路德²

(1. 第二炮兵工程学院, 西安 710025; 2. 南京理工大学 化工学院, 南京 210094)

摘 要: 将芳香二胺、N-取代苯基马来酰亚胺等组分引入双马树脂以降低固化物交联密度, 研究了纳米 TiO₂ 对该改性双马树脂固化反应性和固化树脂热稳定性的影响。利用差热分析、凝胶特征曲线对树脂的固化反应性进行研究, 采用热重分析和红外分析表征固化树脂的热稳定性和树脂固化前后 IR 光谱变化特征。结果表明: 该系列树脂基体具有较低的熔点(70~90), 良好的溶解性, 大多数预聚体可溶解于丙酮溶剂; 纳米 TiO₂ 的引入可使固化温度下降 45~105, 固化物的耐热温度指数提高 19~27。

关键词: 双马来酰亚胺; 纳米 TiO₂; 固化反应性; 热稳定性

中图分类号: TB332 文献标识码: A

EFFECT OF NANOMETER SIZED TiO₂ ON REACTIVITY AND THERMAL PROPERTIES OF MODIFIED BMI RESINS

LIU Xiang-xuan¹, YANG Xu-jie², WANG Xin², LU Lu-de²

(1. The Second Artillery Engineering College, Xi an 710025; 2. Nanjing Univ. of Sci & Tech, Nanjing 210094, China)

Abstract: A series of new resin systems were prepared by using diamines and N-phenol maleimide to modify BMI resin. The effect of nanometer sized TiO₂ on reactivity and thermal properties of modified BMI resins was determined by gel characteristics, FT-IR and thermal analysis technology. The results show that the modified BMI resins have a low melting point (70~90) and better solubility, and are soluble in acetone. The nanometer sized TiO₂ could decrease the curing temperature by 45~105 and increase the thermal stability of the cured resins as well.

Key words: bismaleimide; nanometer TiO₂; curing reactivity; thermal stability

双马来酰亚胺(BMI)是制备先进复合材料的一种重要树脂基体,在航空航天领域有着广泛的应用,但大多数双马来酰亚胺单体的熔点、固化温度偏高,且因固化树脂交联密度大而使材料呈脆性,对此一般采用与橡胶^[1,2]、热塑性树脂共混^[3]或进行 Michael 加成共聚^[4,5]的方法加以改性,但是这些方法的共同缺点是树脂耐热性下降。

BMI 树脂的固化温度高(>250),不仅造成成型工艺的复杂化,且使复合材料内部产生较大的内应力。降低 BMI 树脂固化温度的方法之一是加入引发剂或催化剂^[6],本文作者在研究发现纳米 TiO₂ 对 BMI 单体聚合具有催化作用^[7,8]的基础上,将其引入到类似日本研制的三元共聚树脂:4,4-双马来酰亚胺二苯甲烷、N-苯基马来酰亚胺和芳香二胺组

成的三元共聚体系,不仅降低了树脂的固化温度,同时显著提高了固化树脂的热稳定性。

1 实验部分

1.1 原 料

4,4-双马来酰亚胺二苯甲烷(BMI),武汉市塑料集团公司;N-苯基马来酰亚胺,自制;复合纳米 TiO₂,自制;对苯二胺(DBA);4,4-二胺基二苯醚(DEA);4,4-二氨基二苯甲烷(DMA);对苯二酚(DP);三聚氰胺(TCA);溶剂:丙酮,N,N-二甲基甲酰胺(DMF)。

1.2 树脂的制备

将质量比为 2% 的复合纳米 TiO₂ 颗粒加入到等质量的 BMI 与 PMI 的共混物中,将与 BMI 摩尔

收稿日期: 1999-05-28; 收修改稿日期: 1999-09-24

基金项目: 江苏省自然科学基金资助项目(BK97134)

作者介绍: 刘祥萱(1963),男,博士,副教授,主要从事纳米材料在高聚物领域的应用研究。

比为 0.5 的二元芳胺、对苯二酚或与 BMI 摩尔比为 0.33 的三聚氰胺加入到上述共混物中, 供 DTA 分析用; 共混物在 140 ~ 180 ℃ 下反应 5 ~ 10 min 制得预聚体, 测定其溶解性; 再将预聚体在 180 ℃ 烘箱中固化 2 h, 得固化树脂。

文中用 DBA、DBA/TiO₂ 分别表示含对苯二胺和同时含纳米 TiO₂ 的改性 BMI 树脂。其余树脂采用类似方法表示。

1.3 树脂性能测试

采用 PCT-1 差热天平对未固化树脂进行 DTA 分析, 升温速度 10 ℃/min。

采用 Brucker 公司 Vector 22 型傅立叶红外光谱仪测定固化前后红外光谱, KBr 压片。

热稳定性: 采用日本 Shimadzu TGA-50 型热重分析仪, N₂ 气氛, 升温速度 20 ℃/min。

凝胶化时间: 取 2 g 树脂于带塞试管中置于恒温油浴, 在不断搅拌下测定至凝固不能抽丝的时间。

2 结果与讨论

2.1 DTA 曲线

图 1 是树脂的 DTA 曲线。图中位于 80 ℃ 附近的吸热峰为共混物的熔点 (T_m) 峰, 200 ℃ 附近的放热峰为树脂固化峰。由图可见, 加入纳米 TiO₂ 后, 熔点峰位变化较小, 而固化放热峰温下降了 45 ℃。其余体系结果相似。DTA 实验数据列于表 1, 其中 T_i、T_p 及 T_f 分别表示固化峰始、峰顶温度和峰终温度。固化过程伴随加成扩链反应和碳碳双键参与的热自由基交联聚合反应。其中交联反应因 BMI 环状结构的位阻作用, 而使固化温度偏高。实验用纳米 TiO₂ 以其特殊的表面性质改变了固化反应历程(可能按阴离子聚合机理进行)^[9], 而纳米 TiO₂ 粒径小比表面大, 加大了催化剂与被活化分子的碰撞几率, 从而, 使改性树脂可以在较低温度下进行固化, 提高了树脂的固化反应能力。

由表可知: 该三组分共聚树脂具有低熔点 (70 ~

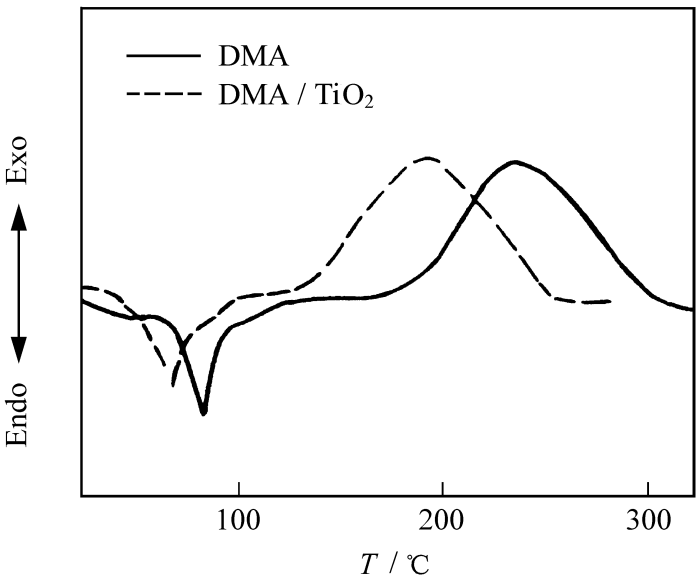


图 1 树脂 DTA 曲线
Fig. 1 DTA traces of resins

90 ℃); 一般双马来酰亚胺需经预聚才能得到低熔点树脂, 而本文中研究的体系, 由于引入低熔点单体 N-苯基马来酰亚胺, 使共混具有较低熔点; 未加 TiO₂ 时, 其固化峰均在 235 ℃ 以上; 加入纳米 TiO₂ 后, 固化峰温下降 45 ~ 105 ℃, 固化峰温均降至 200 ℃ 以下, 其中含 4,4'-二氨基二苯醚 (DEA) 固化峰温仅 166 ℃; 熔点与固化温度差值较大 (80 ~ 110 ℃), 说明具有良好的工艺性。

2.2 凝胶化特征曲线

图 2 是纳米催化剂存在下树脂凝胶化时间 t_{gel}

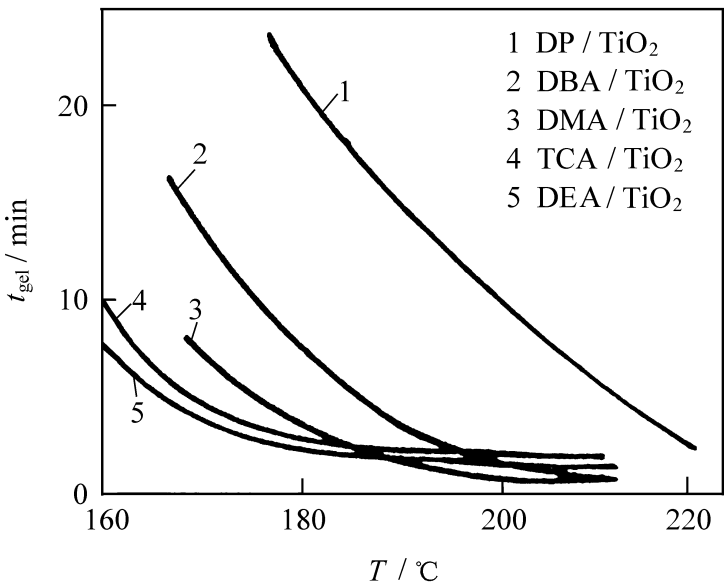


图 2 树脂的凝胶化曲线
Fig. 2 Gel traces of resins

表 1 树脂 DTA 数据
Table 1 DTA data of resins

resins	T _m	T _i	T _p	T _f	resins	T _m	T _i	T _p	T _f
DBA	83	187	253	298	DBA/ TiO ₂	80	151	194	255
DEA	83	178	249	313	DEA/ TiO ₂	86	128	166	249
DMA	84	178	237	289	DMA/ TiO ₂	69	131	192	240
DP	93	255	301	361	DP/ TiO ₂	86	175	194	250
TCA	88	197	262	331	TCA/ TiO ₂	89	134	190	228

与温度关系。可以看出,随着温度的升高,固化速度提高,凝胶化时间缩短,不同共混物凝胶化时间差别缩小;而在较低实验温度下, t_{gel} 的长短取决于体系的固化峰始温度及峰顶温度,尤其是固化峰始温度越低, t_{gel} 越小。除 DP/ TiO_2 树脂外,其余树脂在 180 t_{gel} 为 2~7 min,说明聚合速率已相当快。

2.3 预聚体溶解性

预聚体在室温下为红棕色稠状物,取 0.5 g 预聚体分别加入到 2 ml 丙酮或丙酮-DMF 溶剂中,观察溶解情况。含有对苯二胺的预聚体仅溶解于丙酮-DMF 混合溶剂,其余均可溶于 2 ml 丙酮溶剂,而 BMI 单组分固化物不溶于 2 ml 丙酮-DMF 溶剂,说明改性三元共聚树脂的溶解性能得有效改善(表略),其中添加的亲电反应单体芳香二胺在改善预聚体溶解性中起关键作用^[9]。

2.4 FT-IR 光谱

图 3 为 DMA/ TiO_2 树脂固化前后的红外光谱。固化前 IR 光谱中, 1600 cm^{-1} 、835 cm^{-1} 处吸收峰为 C= C 吸收峰, 3070~3380 cm^{-1} 的多重峰及 1625 cm^{-1} 单一吸收峰为 DMA 分子中-NH₂ 产生的吸收峰。固化后 IR 光谱吸收峰加宽, 1600 cm^{-1} 峰消失、835 cm^{-1} 峰明显减弱, 3350 cm^{-1} 和 1635 cm^{-1} 处两单吸收峰为-NH-吸收峰,这些现象说明固化树脂中 C= C 双键打开, -NH₂ 基反应生成仲胺基-NH-,但仍残余 C= C 双键未完全反应,说明尚需后热处理,其余三元共聚体系亦有类似结果。

2.5 TGA 曲线

图 4 是 DMA 和 DMA/ TiO_2 固化树脂在 N₂ 中的 TGA 曲线。TGA 曲线上出现两个快速失重过程,其中 300~420 , 归属仲胺基的热分解, 400~600 归属大分子主链结构的破坏和分解。由 TGA 曲线确定固化树脂起始热分解温度 T_{int} , 最大

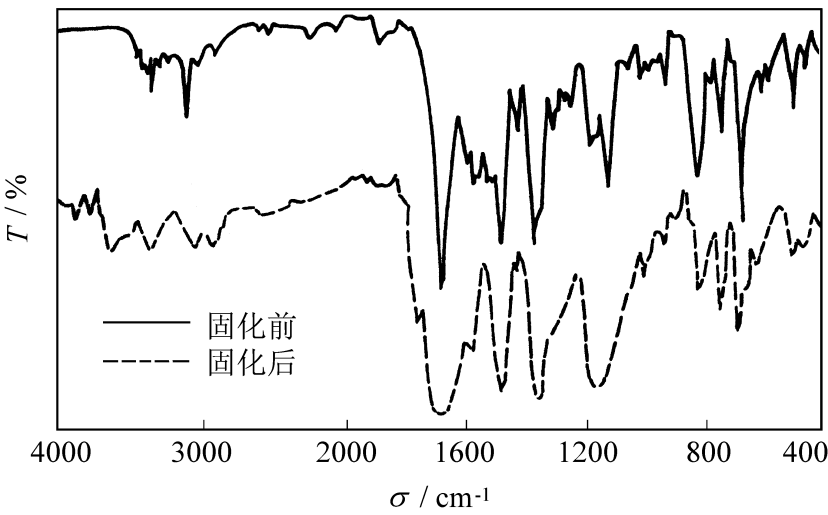


图 3 DMA/ TiO_2 树脂固化前后 FT-IR 光谱
Fig. 3 FT-IR spectra of DMA/ TiO_2 uncured and cured resins

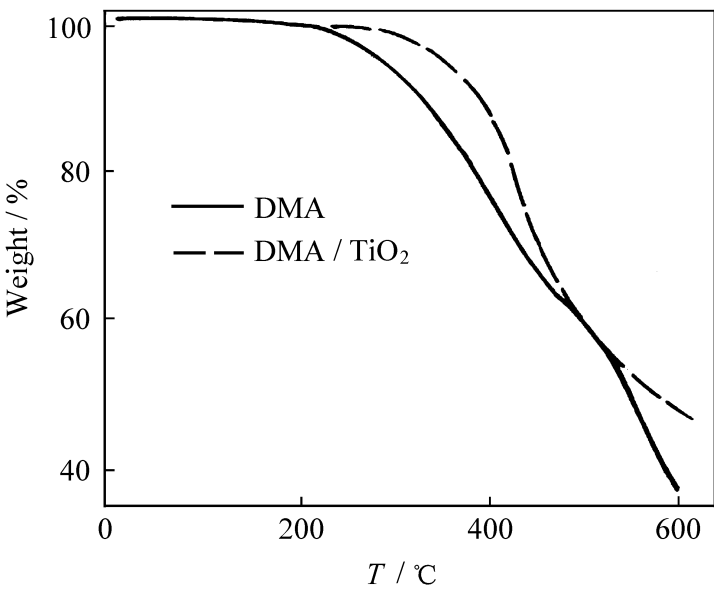


图 4 固化树脂 DMA、DMA/ TiO_2 的 TGA 曲线
Fig. 4 TGA thermograms of cured resins
热分解温度 T_{max} , 700 下残余率 Y_c 以及失重率为 5%、30% 的相应温度数据 T_5 、 T_{10} 列于表 2。由表可知,加入纳米 TiO_2 的固化树脂 T_{int} 、 T_{max} 及 Y_c 数值均提高,说明固化树脂的热稳定性提高。产生这一结果的原因是 TiO_2 为聚合物的阻燃剂和热稳定剂。

采用统计法计算固化树脂的耐热温度指数^[10]: $T_c = 0.49[T_5 + 0.6(T_{30} - T_5)]$,结果也列于表 2。加入 TiO_2 之后,耐热温度指数提高 19~27 。

表 2 TGA 测试数据
Table 2 TGA data of cured resins

resins	DEA	DMA	DP	TCA	DEA/ TiO_2	DMA/ TiO_2	DP/ TiO_2	TCA/ TiO_2
$T_{int}/$	305	284	316	288	370	369	387	398
$T_{max}/$	413	384 ^a	422	97	428	431 ^a	447	436
700 $Y_c/\%$	38.5	13.8	31.3	22.5	51.3	44.0	34.0	39.7
$T_5/$	338	330	333	326	400	394	398	408
$T_{10}/$	457	445	444	435	480	478	486	472
$T_c/$	201	196	196	192	220	218	223	217

注: a 600 , Y_c

3 结 论

以 4, 4 -双马来酰亚胺二苯甲烷、N-苯基马来酰亚胺及芳香二胺等为原料, 使用复合纳米 TiO₂ 为催化剂, 所组成共混物熔点低、预聚体溶解性好——可以用丙酮溶剂制备复合材料预浸料。纳米 TiO₂ 的引入可使固化温度下降 45 ~ 105 , 固化物的耐热温度指数提高 19 ~ 27 。

参考文献:

[1] Morgant R J. Toughening procedures, processing and performance of bismaleimide-carbon fiber composites[J]. Polymer, 1993, 34(4) : 835.

[2] Takeda S, Kakiuchi H. Toughening bismaleimide resins reactive liquid rubbers[J]. J Appl Polym Sci, 1988, 35: 1351.

[3] 王汝敏, 郑水蓉, 刘 峰, 等. 热塑性树脂增韧 5405 双马来酰亚

胺树脂[J]. 工程塑料应用, 1996, 24(1) : 1.

[4] Varma I K, Varma D S. Addition polyimides: thermal behaviour of bismaleimides[J]. J Polym Sci: Chem Ed, 1984, 22: 1419.

[5] Suzuki M N, Snider D A. The curing mechanism and properties of bismaleimide-biscyanamideresin [J]. J Appl Polym Sci, 1992, 44: 1807.

[6] 蓝立文, 顾媛娟, 梁国正, 等. 引发剂对双马来酰亚树脂固化反应的影响[J]. 复合材料学报, 1995, 12(4) : 39.

[7] 刘祥萱, 段少峰, 凌 月, 等. TiO₂/ BMI 树脂固化反应及热性能研究[J]. 南京理工大学学报, 1998, 22(3) : 224.

[8] 刘祥萱, 陆路德, 杨绪杰, 等. 纳米 TiO₂ 对双马来酰亚胺固化反应的催化作用[J]. 工程塑料应用, 1997, 25(6) : 18.

[9] 刘祥萱. 纳米材料催化双马来酰亚胺聚合[D]. 南京: 南京理工大学, 1999.

[10] 郝建军, 江璐霞, 蔡兴贤. 含硅双马来酰亚胺的结构与性能研究[J]. 绝缘材料通讯, 1993(6) : 25.