

## 桐油酸酐酰亚胺环氧树脂耐热性研究



SHANG Shi-bin

商士斌, 王丹, 高宏, 王定选

(中国林业科学研究院林产化学工业研究所; 国家林业局林产化学  
工程重点开放性实验室, 江苏南京 210042)

**摘 要:** 以桐油、双马来酰亚胺、马来酸酐及环氧树脂为基本原料, 合成了具有较好耐热性的桐油酸酐酰亚胺环氧树脂。重点讨论了不同原料, 如桐油、马来酐、双马来酰亚胺及环氧树脂的用量、固化反应温度及固化反应时间等因素对树脂耐热性的影响。当桐油、双马来酰亚胺、马来酐和环氧树脂的质量比为 1:0.25:0.2:0.4, 150 °C 烘烤 5 h 固化时, 所得树脂具有较好的耐热性, 温度指数 ( $T_{20000}$ ) 可达 160.8 °C。

**关键词:** 桐油; 双马来酰亚胺; 环氧树脂; 马来酸酐; 耐热性能

中图分类号: TQ323.5

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2006)04-0031-03

## Thermal Stability of Bismaleimide-epoxy Resin Modified by Tung Oil-maleic Anhydride Adduct

SHANG Shi-bin, WANG Dan, GAO Hong, WANG Ding-xuan

(Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; Key and Open Lab. on  
Forest Chemical Engineering, SFA, Nanjing 210042, China)

**Abstract:** A cured epoxy resin with high thermal stability was prepared from tung oil, a bismaleimide, maleic anhydride and an epoxy resin (E-51). The effect of dosages of each component and the curing conditions were investigated. The optimum condition is as follows: weight ratio of tung oil/bismaleimide/maleic anhydride/E-51 is 1:0.25:0.2:0.4, curing temperature is 150 °C and curing time 5 h, the temperature index ( $T_{20000}$ ) of the resin is 160.8 °C.

**Key words:** tung oil; bismaleimide; epoxy resin; maleic anhydride; thermal stability

双马来酰亚胺(BMI)具有酰亚胺耐热结构,若将其引入到高分子合成材料中,可提高合成材料的耐热性。现有双马来酰亚胺产品基本上都使用 4,4'-二氨基二苯醚和 4,4'-二氨基二苯甲烷等价格较高的二胺为原料,采用非均相一步合成工艺,需要醋酸镍、醋酐和三乙胺等催化剂,因而成本较高<sup>[1]</sup>。环氧树脂具有附着力好,黏结力强、抗化学药品性好,防腐能力强以及较好的热稳定性和电绝缘性等优点,是制造绝缘漆的较好材料之一<sup>[2]</sup>。但上述两种材料或多或少存在柔韧性差脆性大的缺点,需引入柔性基团加以克服。桐油也许是较好的选择之一。

桐油是我国特色林副产品,是天然可再生资源。我国是世界桐油主产国和主要输出国,平均年产量在 10 万吨以上<sup>[3-4]</sup>。由于桐油中不饱和共轭三烯酸——桐酸的含量高达 80% 左右,这就有可能利用狄-阿加成反应,将 BMI 及环氧树脂固化剂马来酸酐(MA)等亲二烯体同时引入到桐油分子中,形成桐油酸酐酰亚胺,然后再加入环氧树脂(ER),在一定条件下固化,形成桐油酸酐酰亚胺环氧树脂。由于该树脂兼具酰亚胺的耐热性,桐油的柔韧性及环氧树脂的优异性能,因此预计它可能成为性能优异的耐热树脂。作者曾报道了成本低廉的新型双马来酰亚胺(ABMI)的合成<sup>[5]</sup>。本研究中,利用此 ABMI 与桐油、MA 及 ER 等反应,制备桐油酸酐酰亚胺环氧树脂。以温度指数  $T_{20000}$  的大小为依据,讨论此合成树脂的耐热性。重点讨论不同原料(包括桐油、MA、ABMI 及 ER)用量及不同固化反应条件等因素对树脂耐热性的影响。

收稿日期:2005-09-29

作者简介:商士斌(1964-),男,江苏盐城人,研究员,博士,硕士生导师,从事林产化学加工研究。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器及试剂

日本理学 TAS-100 型热分析仪;桐油、MA、ER(E-51)为工业品,其它均为市售化学试剂。

### 1.2 桐油酸酐酰亚胺的合成

桐油溶于混合溶剂中,加热至 100 °C,慢慢加入 ABMI(按文献[5]的方法合成),加完后,反应 1 h,再加入 MA,控制温度不超过 140 °C,待 MA 加完后,再反应 2 h,停止,得桐油酸酐酰亚胺。

### 1.3 桐油酸酐酰亚胺环氧树脂的合成

将上述桐油酸酐酰亚胺控制在 60 °C 以下,加入 ER(E-51)(除特别声明,ER 加入量按文献[6]的方法确定),搅拌 0.5 h,停止反应,得桐油酸酐酰亚胺环氧树脂。

### 1.4 漆膜的制备

将桐油酸酐酰亚胺环氧树脂按国标 GB 1727-1979 制备漆膜,固化条件除特别声明外,为 150 °C 下烘烤 5 h,冷却后进行热重分析。

### 1.5 耐热性测定

以程序升温法进行热重分析。升温范围 50 ~ 500 °C,升温速度 10 °C/min。样品 2.00 ~ 3.00 mg。然后再按文献[7]的方法进行温度指数( $T_{20000}$ )的计算。 $T_{20000}$ 数值高,表明树脂耐热性好;反之,耐热性较差[7]。

## 2 结果与讨论

### 2.1 双马来酰亚胺(ABMI)加入量对树脂耐热性的影响

由于 ABMI 及 MA 主要通过狄-阿加成反应才能引入到树脂中,因此,桐油中不饱和共轭三烯酸的含量决定了 ABMI 和 MA 的加入总量。本实验中,按不饱和共轭三烯酸含量为 80% 来确定 ABMI 和 MA 的总加入量。固定桐油的量,改变 ABMI 的用量(以 ABMI 占桐油的质量分数计,同时 MA 及 ER 加入量亦作相应调整),测定所制备树脂的温度指数,所得结果见图 1。

由图 1 可以看到,ABMI 的用量对温度指数有较大影响。当 ABMI 用量较少时,随着用量的增加,温度指数迅速增大,亦即树脂耐热性增高,当其用量达到一定值后,再增加用量,对温度指数的影响不太明显。由于 ABMI 中含有耐热的酰亚胺结构,若树脂中 ABMI 的含量高,则耐热性就好,温度指数就高,因此随着 ABMI 用量的增加,温度指数升高。但在本实验条件下,ABMI 要通过与桐油中不饱和共轭双键的狄-阿加成反应才能引入到树脂中去,亦即 ABMI 有一合适用量,若超过此用量,过多的 ABMI 就不容易结合到树脂中,因而对耐热性的影响也就不太显著了。结合原料成本等因素,选择 ABMI 用量为桐油的 25%。

### 2.2 马来酐(MA)加入量对树脂耐热性的影响

由于 ER 必须在固化剂 MA 存在下,才能固化成性能优异的漆膜,因此,MA 的加入量对漆膜的耐热性亦有较大影响。以 2.1 节结论为基础,固定桐油和 ABMI 的量,改变 MA 和 ER 的加入量,测定树脂的温度指数,结果亦见图 1。由图 1 可以看出,MA 的加入量(以 MA 占桐油的质量分数计)有一最佳值,太多或太少均不能得到较好耐热性的树脂。这是因为 MA 只有与桐油酰亚胺结合起来后,由其固化的环氧树脂方有较好的耐热性,单独由 MA 直接固化的环氧树脂耐热性相对较差。若 MA 用量较少,由于此时桐油中剩余的不饱和双键较多,因而树脂的耐热性较差,若 MA 用量较多,由于过量的 MA 不能有效地引入到桐油酰亚胺结构中,仅能单独固化环氧树脂,同样导致树脂耐热性下降;并且 MA 用量增加了,耐热的 ABMI 的相对含量就要降低,这同样导致树脂耐热性下降。只有加入的 MA 全部有效地结合到桐油酰亚胺结构中,由此形成的树脂才有最好的耐热性。本实验中,MA 的加入量以桐油质量分数的

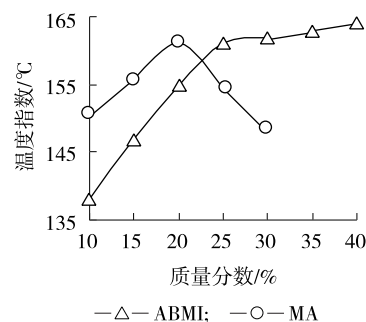


图 1 ABMI 及 MA 加入量对温度指数的影响

Fig. 1 Effects of dosages of ABMI and MA on  $T_{20000}$

20%左右为宜。由于MA除通过狄-阿加成反应引入到桐油酰亚胺结构中外,在反应过程中,还可通过与 $\alpha$ -次甲基结合等方式<sup>[3]</sup>引入到桐油酰亚胺结构中,因此,MA的最佳用量较以桐油中含80%桐酸计算的值略高。

### 2.3 环氧树脂(ER)用量对树脂耐热性的影响

在前面的讨论中,ER的加入量均是以文献[6]的方法确定的,它大约为MA用量的2倍左右。改变ER用量(其他同2.2节),测定相应树脂的温度指数,结果见图2(a)。

由图2(a)可以看出,当ER与MA质量比值为2时,树脂确实具有较好的耐热性,从而证实了文献[6]方法的正确性。

### 2.4 固化条件对树脂耐热性的影响

树脂只有在一定的条件下固化后,才能形成性能优异的漆膜。因此,固化条件对树脂的耐热性亦有较大影响。

图2(b)表示不同温度下固化5h,固化温度对树脂耐热性的影响。当固化温度较低时,随着固化温度的升高,温度指数迅速增大,耐热性提高。当温度达一定值后,再升高固化温度,对耐热性的影响不太明显。这是因为,当固化温度较低时,由于此时树脂固化不完全,升高固化温度,促使固化反应进一步进行,交联密度增大,因而耐热性提高。当固化温度达到一定值后,由于此时树脂固化反应已完全,形成了性能优异的交联网络结构,因而树脂具有较好的耐热性,若再进一步升高固化温度,对耐热性的影响也不太明显。如果固化温度过高,可能会引起固化结构的部分破坏,反而导致树脂耐热性下降。由图2(c)可以看到,固化时间也有类似影响,其原因与固化温度的差不多。本研究中,在150℃烘烤5h固化,即可获得耐热性较好的树脂。

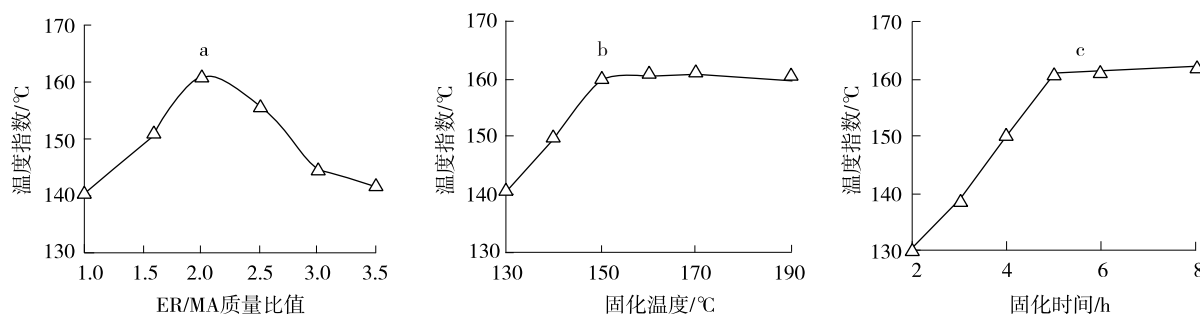


图2 ER用量(a)、固化温度(b)及固化时间(c)对温度指数的影响

Fig. 2 Effects of ER mass ratio (a), curing temp. (b) and curing time (c) on  $T_{20000}$

## 3 结论

利用桐油、双马来酰亚胺(ABMI)、马来酐(MA)和环氧树脂(ER)等原料,可以制备具有较好耐热性的桐油酸酐酰亚胺环氧耐热树脂。桐油、ABMI、MA和ER的不同用量以及固化温度和固化时间对树脂耐热性有重要影响。当桐油、双马来酰亚胺、马来酐和环氧树脂的质量比为1:0.25:0.2:0.4,150℃烘烤5h固化时,所制备的树脂具有较好的耐热性,温度指数( $T_{20000}$ )可达160.8℃。

### 参考文献:

- [1]姜英涛. 涂料工艺,第五分册[M]. 修订本. 北京:化学工业出版社,1992:314-318.
- [2]BRYAN E. Chemistry and Technology of Epoxy Resins [M]. London: Chapman and Hall, 1994.
- [3]陈士杰. 涂料工艺,第一分册[M]. 增订本. 北京:化学工业出版社,1994:21-67.
- [4]蒲侠,张兴华,童速玲,等. 桐油改性的研究进展和应用前景[J]. 林产化工通讯,2003,37(6):41-46.
- [5]商士斌,周永红,王丹,等. 桐油酰亚胺酐树脂耐热性研究[J]. 林产化学与工业,2005,25(增刊):27-30.
- [6]原燃料化学工业部涂料技术训练班. 涂料工艺,第五分册[M]. 北京:化学工业出版社,1982:32.
- [7]刘振海. 分析化学手册,第六分册,热分析[M]. 北京:化学工业出版社,1994:111.