



計劃名稱 : 含亞醯胺基及硫基團環氧樹脂的合成及其熱裂解機構研究  
(Syntheses of Epoxy Resin Modified by Imide / Sulfone Groups  
and Research of The Mechanism on Pyrolysis)  
計劃編號 : NSC 88 - 2216 - E - 041 - 002  
執行期限 : 87/8/1 ~ 88/7/31  
計劃主持人 : 蕭明達  
執行機構 : 私立嘉南藥理學院醫化系

### 一、中文摘要

合成含亞醯胺基及硫基團的環氧樹脂(DIDE)，此新環氧樹脂以 EA, IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR 確定其結構，並比較九種硬化物: DIDE/BAMP, Epon 828/BAMP, DEN 438/BAMP, DIDE/DDS, Epon 828/DDS, DEN 438/DDS, DIDE/DDM, Epon 828/DDM, DEN 438/DDM 的反應性及耐熱耐燃性。其反應性乃以 DSC 來評估，而耐熱耐燃性，乃以 TGA 評估，並以 FT-IR 探討 DIDE/DDS 之熱裂解行為。根據結果顯示，引入亞醯胺基確實可改善環氧樹脂之耐熱性。

### 英文摘要：

A new type of epoxy resin which contained imide group and sulfone in the main chain was synthesized. The structure of the new type of epoxy resin was confirmed by elemental analysis(EA), infrared spectroscopy (IR), and <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR spectroscopies. In addition, compositions of the new synthesized imide epoxy resin (DIDE) with three curing agents. e. g., bis(3-aminophenyl)-methylphosphine oxide (BAMP), 4-4'-diaminodiphenylmethane (DDM), 4-4'-diaminodiphenylsulfone (DDS), were used for making a comparison of its curing reactivity, heat, and flame retardancy with that of Epon 828 and DEN 438. The reactivity were measured by differential scanning calorimetry(DSC). Through the evaluation of thermal gravimetric analysis(TGA), those polymers which were obtained through the curing reactions between the new epoxy resin and three curing agents(BAMP, DDS, DDM) also demonstrated excellent thermal

properties.

In order to study the thermal degradation of the imide polymer structure at characterized temperature. The cured polymer DIDE/DDS were heated at designed temperature with time interval from 5min to 60 min and the chemical change was evaluated by Fourier transform infrared(FT-IR)

### 二、計劃緣由與目的

由於環氧樹脂具優異的性質，在工業上用途相當廣泛，例如可當做有機絕緣體而應用在電子材料上或是接著劑等，所以其耐熱耐燃性始終是研究者改善的目標。往往一環氧樹脂硬化物之特性決定於環氧樹脂之種類、硬化劑之選擇和硬化條件之使用。因此許多研究為了改善環氧樹脂之熱安定性，將異(雜)環引入環氧樹脂的主鏈中，尤其是 epoxy-imide 聚合物更為研究者的焦點(1-11)。例如 C'adiz 等人合成一系列之 DIDA，再將 DIDA 與 epochlorohydrin 反應生成一系列含亞醯胺基的環氧樹脂(1-3)。

本研究的主要目的乃是藉由環氧樹脂結構的修飾以改善耐熱耐燃性。耐熱性的部分乃藉由引入亞醯胺基於環氧樹脂中，耐燃性的部分乃藉由引入含磷元素的硬化劑。由結果發現，其具備足夠的耐熱性及耐燃性。

### 三、實驗

(一)、N, N'-(4-4'-Diphenylsulfone)bis(trimellitimide) (DIDA)的合成

於三頸圓底燒瓶中放入 57.637g(0.3mole) Trimellitic acid anhydride (TMA) 及 200ml DMF 後，慢慢滴入 24.813 克的 4-4'-diaminodiphenylsulfone

(DDS)及 65mlDMF 的混合液，並利用 TLC 監控反應過程，以 Acetone :Hexane = 3 :2 為展開溶液。整個反應進行兩小時後，加入 65ml 甲苯以 Dean-Stark Trap 進行脫水，待產物冷卻至室溫後，立即傾入冷水中，並以減壓過濾的方式進行過濾，最後用 Acetone 加以清洗殘留物，即可得白鑑定色結晶物。

## (二)、Diimide-Diepoxide

取 11.92 克 DIDA 與 156mlEPC(epichlorohydrin) 混合，將溫度提升至 90°C 時再加入 0.758 克 benzyl trimethyl ammonium chloride (BTMA)後，隨即升温至 120°C 反應 25 分鐘，其反應過程由 TLC 監控，並以 Acetone :Hexane = 2 : 3 為展開劑，待反應完畢，將產物冷卻至室溫，並分批加入水進行萃取以去除 BTMA 及 HCl 後，將有機層加以濃縮去除 EPC，得黃色固體，再以 Acetone : Ethanol = 3 : 2 反覆萃取，將所得之濾液做管柱層析，並以 CHCl<sub>3</sub> : Acetone = 1 : 1 為沖提液得淡黃色產物。

## (三)、特性及光譜的測試

紅外線光譜測定儀為 Perkin-Elmer Model 2000，元素分析為 Heraeus-CHNO Rapid Analyzer，<sup>1</sup>H-NMR，<sup>13</sup>C-NMR 為 AMX-400，以 TMS 為內標準，硬化條件和反應性則以 TA2010 測試，耐熱性與耐燃性則以 TA2050 於升温速度在每分鐘 10°C 下進行。

## 四、結果與討論

含亞醯胺基之環氧樹脂 Diimide-Diepoxide(DIDE)，其合成如流程一所示。

### Diimide-Diepoxide(DIDE)結構

DIDE 的環氧當量被測定結果為 352(計算值 354)，元素分析的數據列於表一，分析結果與理論值相符。紅外線光譜圖顯示於圖一。在 1756 cm<sup>-1</sup> 為醯基的吸收，1465 cm<sup>-1</sup> 及 1560 cm<sup>-1</sup> 為 -Ar 之吸收峰，1695cm<sup>-1</sup>-1710cm<sup>-1</sup> 為 imide 特性吸收，而環氧樹脂的特性吸收則在 1070 cm<sup>-1</sup>。

<sup>1</sup>H-NMR(d - DMF)的光譜顯示於圖二，其氫質子的特性位移列於表二。<sup>13</sup>C-NMR 光譜顯示於圖三，其特性位移列於表三。

## 環氧樹脂與硬化劑的反應性

典型 DSC 圖顯示於圖四，環氧樹脂 DIDE 對三種硬化劑之反應性(DDS, DDM, BAMP)，其放熱的起始溫度排序如下:DDM < BAMP < DDS，表示在相同狀態下，一硬化劑對環氧樹脂有較低的起始反應溫度時，表示此硬化劑易與環氧樹脂進行反應，表示其反應性較好。所以上三種硬化劑之反應性排序如下:DDM > BAMP > DDS，其中以 DDS 之反應性最差。此乃因 DDS 具強拉電子基，因而減低胺基上氮的電子密度，所以減低了 DDS 對環氧樹脂的親核性攻擊。

DSC 圖(圖五~七)顯示三種環氧樹脂(DIDE, Epon 828, DEN 438)對三種硬化劑(DDS, DDM, BAMP)的反應性。由圖五~七可知三種環氧樹脂的起始溫度排序如下: DIDE < Epon 828 < DEN 438，由上結果，我們可以確定:含亞醯胺基之反應性高於 Epon 828 及 DEN 438。這也是由於 DIDE 中含拉電子基，使其親電性提高，而導致反應性較前兩者佳。  
耐熱性質

亞醯胺基為比較硬化後聚合物的熱性質，將其歸類以下三種(1)DIDE/BAMP, Epon 828/BAMP, DEN 438/BAMP(2) DIDE/DDS, Epon 828/DDS, DEN 438/DDS (3) DIDE/DDM, Epon 828/DDM, DEN 438/DDM。從 TGA 圖(圖八~十)及表四之 PDTs 和一些特性重量損失溫度發現，含亞醯胺基之含硫環氧樹脂其裂解速率緩慢具有不錯之耐熱性。  
耐燃性質

可由圖(十一~十三)得知硬化物之耐燃性，分別以以下三種組合來評估硬化後聚合物之耐燃性(1)DIDE/BAMP, Epon 828/BAMP, DEN 438/BAMP(2) DIDE/DDS, Epon 828/DDS, DEN 438/DDS (3) DIDE/DDM, Epon 828/DDM, DEN 438/DDM，由圖十可知:當每一聚合物以當量比 1:1 進行摻合時，DIDE 由於環氧當量大，所以摻合的含磷硬化劑(BAMP)量少，因此耐燃性略遜於 Epon 828 及 DEN 438，但本研究所合成出的 DIDE 因含有亞醯胺基，所以其裂解之速率有減緩之趨勢。  
DIDE/DDS 之熱裂解行為分析

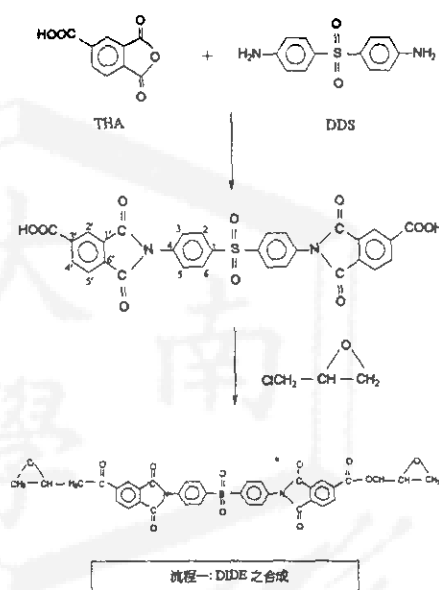
本實驗以 FT-IR 為工具，偵測 DIDE/DDS 硬化物在特定裂解溫度下各特性吸收峰穿透度的改變，以推測其結構內特定官能基在裂解過程的變化。首先先瞭解硬化物在裂解前後各官能基的特性吸收之變化，如圖十四所示，經後硬化溫度處理後，在 1023.7cm<sup>-1</sup> 處環氧基的特性吸收有明顯衰減的趨勢。

為了瞭解熱裂解時硬化物結構中官能基的變化，分別將 DIDE/DDS 在 350°C 及 400°C 下加熱 5 分鐘至 60 分鐘後，測 FT-IR 光譜圖，結果如圖十五、十六所示。假設在此加熱溫度下交聯結構中較穩定的鍵並未裂解，所以以此 C=C 之穿透度定為內標準穿透度 T<sub>ref</sub>(t)，光譜中其他特性吸收之穿透度 T(t) 除以該光譜的內標準穿透度 T<sub>ref</sub>(t)，得標準化之穿透度 T'(t) = T(t) / T<sub>ref</sub>(t)。由表六(或圖十四)可知；CH<sub>3</sub> 之吸收值遞減，NH(out of plane)遞增，表示此硬化物正進行鍵結，表示此溫度乃屬於硬化週期。另將硬化物在 350°C 及 400°C 恆溫時，不同加熱時間的特性吸收之標準化穿透度分別整理於表七、八。由表七我們可以發現 DIDE/DDS 中較不穩定的官能基，如-CH<sub>2</sub>, Aromatic ether alkyl 的標準化穿透值皆隨加熱時間而遞減，表示在起始裂解過程中，這些官能基已開始進行裂解反應。

### 五、參考文獻

1. P.A. Martínez, V. Cadiz, A. Mantecon, and A. Serra, *Angew. Makromol. Chem.*, 133, 97(1985).
2. P.A. Martínez, V. Cadiz, A. Mantecon and A. Serra, *Angew. Makromol. Chem.*, 140, 113(1986).
3. A. Serra, V. Cadiz, A. Mantecon and P.A. Martínez, *Tetrahedron*, 41, 763(1985).
4. V. Cadiz, A. Mantecon, and A. Serra, *Angew. Makromol. Chem.*, 152, 55(1987).
5. S. Takeda and H. Hakiuchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 35, 1351(1988).
6. B.S. Rao, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, 27, 133(1988).
7. C.B. Bucknall and A.H. Gibert, *Polymer*, 30, 213(1989).

8. M. Ochi, J. Shiba and M. Shimbo, *Polym*, 30, 1079(1989).
9. T. Misaki and T. Hirrohata, *J. Appl. Polym. Sci.*, 37, 2617(1989).
10. B.S. Rao, *J. Polym. Sci., Part C*, 26, 3(1988).
11. Min-Da Shau and Wei-Kuo Chin, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 31, 1653(1993).



表一：N,N'-(4-4'-Diphenylsulfone)bis(trimellitimide) 及 Diimide-Diepoxide 元素分析

Materials	C (%)		H (%)		O (%)		N (%)	
	Exp	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
Compound I	59.95	60.61	2.46	2.36	26.65	26.94	4.55	4.71
Compound II	61.07	61.02	3.42	3.39	27.01	27.12	4.04	3.95

Compound I : N,N'-(4-4'-Diphenylsulfone)bis(trimellitimide)  
Compound II : Diimide-Diepoxide

表二：<sup>1</sup>H-NMR Data of DIDE

	Type of Proton					
	a	b	c	d	e	aromatic
Chemical shifts(ppm)	4.84	4.22	3.43	2.85	2.74	7.89-8.56

表三：<sup>13</sup>C-NMR Data of DIDE

Type of Carbon	Aliphatic			Aromatic	Carbonyl carbon of ester group	Carbonyl carbon of imide group
	a	b	c			
Chemical shifts(ppm)	67.37	49.61	45.54	124~141	164.93	166.51

表四：各種硬化物在氬氣中TGA的熱重損失數據

Materials	PDT (°C)	Temperature at characteristic weight loss (°C)					Residue (%) 650°C
		10%	20%	30%	40%	50%	
DIDE(S)-BAMP	310.0	378.9	451.6	506.3	629.7		58.0
DEN 438-BAMP	317.0	352.0	399.0	482.0	585.0		44.0
EPON828-BAMP	370.8	390.0	406.0	413.0	417.0	416.0	22.0
DIDE(S)-DDS	387.5	435.0	475.0	528.1	600.0		58.0
DEN 438-DDS	369.6	390.0	403.0	414.0	430.0	461.0	36.5
EPON828-DDS	392.5	401.8	408.9	414.3	419.6	426.8	16.0
DIDE(S)-DDM	306.0	362.5	425.0	470.0	528.1	597.0	44.95
DEN 438-DDM	355.7	382.0	395.0	408.0	435.0	475.0	36.8
EPON828-DDM	370.8	384.0	390.0	394.0	401.0	412.0	23.0

PDT: Initial decomposition temperature of polymer.

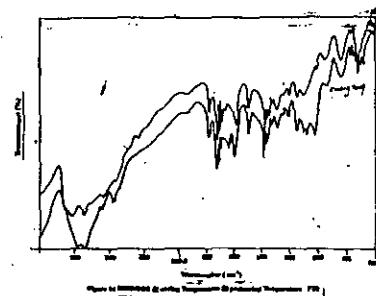
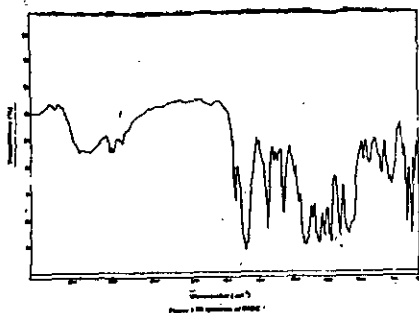
表五：各種硬化物在空氣中TGA的熱重損失數據

Materials	PDT (°C)	Temperature at characteristic weight loss (°C)					Residue (%) 650°C
		10%	20%	30%	40%	50%	
DIDE(S)-BAMP	295.0	362.5	451.0	506.5	557.0	570.4	15
DEN 438-BAMP	332.0	361.4	388.8	421.6	479.2	525.4	32.5
EPON828-BAMP	374.2	384.0	397.2	407.6	418.9	430.2	21.5
DIDE(S)-DDS	375.0	450.0	520.3	551.0	564.1	573.0	0
DEN 438-DDS	363.2	380.2	399.1	415.9	439.6	503.1	5.8
EPON828-DDS	386.5	392.2	401.8	407.1	414.3	421.4	0
DIDE(S)-DDM	283.5	325.0	404.3	464.0	543.0	575.0	0
DEN 438-DDM	356.6	373.0	391.5	415.7	449.1	502.0	4.8
EPON828-DDM	365.1	372.6	380.2	387.7	393.3	411.3	0

PDT: Initial decomposition temperature of polymer.

表六：DIDE/DDS 在 140°C, 174°C 不同溫度下的 FT-IR 標準化穿透值

波數 (cm-1)	官能基	Curing Temp.	
		140°C	174°C
2930	Aliph CH	0.43	0.11
1788.2	Imide C=O	1.21	1.21
1732	Imide C=O	2.14	1.23
1714.5	Carboxy C=O	1.43	1.29
1594.3	C=C or	1.36	1.36
1295	-CH2-γ	0.57	0.57
1217.1	C=OO C-O	0.57	0.43
1152.6	In plane(Aromatic)	0.86	0.43
1023.7	Epoxy C-O	0.43	0.29
839.5	Out plane(Aromatic)	1.07	1.14
728.9	NH(Out of plane)	0.64	1.71



表七：DIDE/DDS 在 350°C 下的 FT-IR 標準化穿透值

波數 (cm-1)	官能基	T(0)'	T(5)'	T(20)'	T(40)'	T(60)'
1788.2	Imide C=O		1	0.88	0.96	1.22
1732	Imide C=O		1.5	1.94	1.75	2.22
1714.5	Carboxy C=O		1.5	1.71	1.67	1.44
1594.3	C=C or NH		0.64	0.59	0.67	0.67
1295	-CH2-γ		0.36	0.29	0	0
1217.1	C=OO C-O		0.32	0.29	0.25	0
1152.6	In plane(Aromatic)		0.79	0.94	0.92	0.78
1023.7	Epoxy C-O		0.29	0.47	0.42	0.22
839.5	Out plane(Aromatic)		1	0.94	0.88	1
733.6	NH(Out of plane)		0.5	0.53	0.46	0.77

表八：DIDE/DDS 在 400°C 下的 FT-IR 標準化穿透值

波數 (cm-1)	官能基	T(0)'	T(5)'	T(20)'	T(40)'	T(60)'
1788.2	Imide C=O		1.18	1	2	1.45
1732	Imide C=O		1.53	1.5	2	1.82
1714.5	Carboxy C=O		1.24	1.29	1.42	1.73
1295	-CH2-γ		0	0	0	0
1217.1	C=OO C-O		0	0	0	0
1152.6	In plane(Aromatic)		0.91	0.58	0.75	0.55
1023.7	Epoxy C-O		0.47	0.25	0.33	0
945.4			0.29	0.46	0.42	0.36
839.5	Out plane(Aromatic)		1.12	1.25	1.67	1.36
733.6			1.32	1.58	1.92	1.5

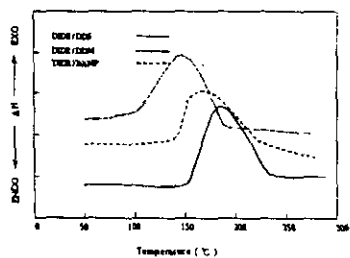


Figure 4 DSC thermograms of three copolymers: DDE/DAE, DDE/DEM, DDE/BAE Heating rate: 10°C/min

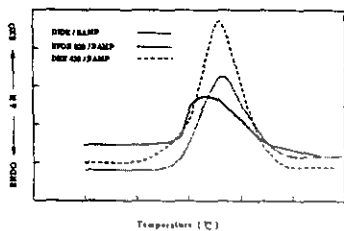


Figure 5 DSC thermograms of three copolymers: DDE/BAE, DDE/BAE/BAE, DDE/BAE/BAE Heating rate: 10°C/min

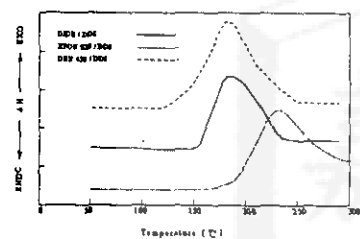


Figure 6 DSC thermograms of three copolymers: DDE/BAE, DDE/BAE/BAE, DDE/BAE/BAE Heating rate: 10°C/min

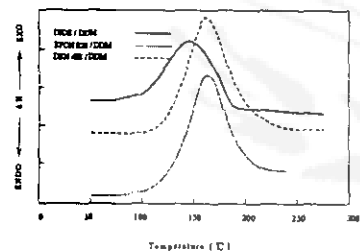


Figure 7 DSC thermograms of three copolymers: DDE/BAE, DDE/BAE/BAE, DDE/BAE/BAE Heating rate: 10°C/min

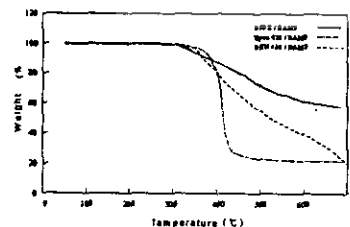


Figure 8 TGA thermograms of three copolymers: DDE/BAE, DDE/BAE/BAE, DDE/BAE/BAE Heating rate: 10°C

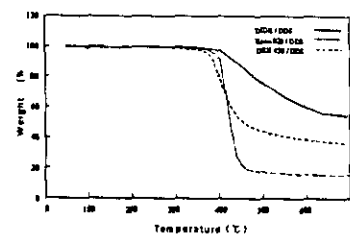


Figure 9 TGA thermograms of three copolymers: DDE/BAE, DDE/BAE/BAE, DDE/BAE/BAE Heating rate: 10°C

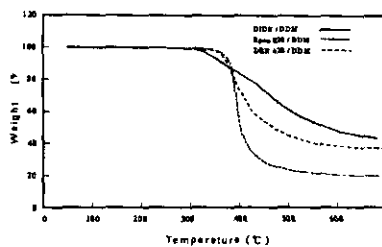


Figure 10 TGA thermograms of three copolymers: DDE/BAE, DDE/BAE/BAE, DDE/BAE/BAE Heating rate: 10°C

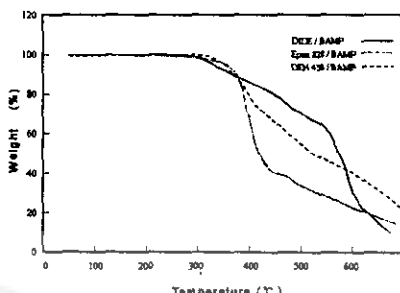


Figure 11 TGA thermograms of three copolymers: DDE/BAE, DDE/BAE/BAE, DDE/BAE/BAE Heating rate: 10°C/min

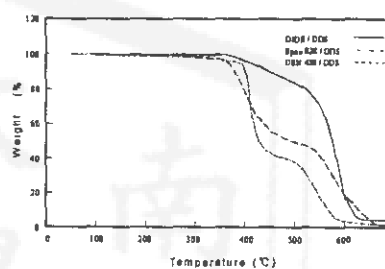


Figure 12 TGA thermograms of three copolymers: DDE/BAE, DDE/BAE/BAE, DDE/BAE/BAE Heating rate: 10°C/min

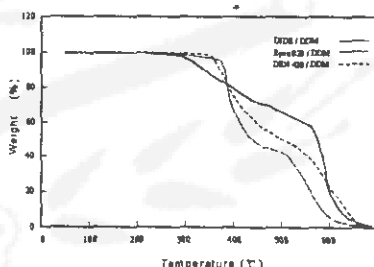


Figure 13 TGA thermograms of three copolymers: DDE/BAE, DDE/BAE/BAE, DDE/BAE/BAE Heating rate: 10°C

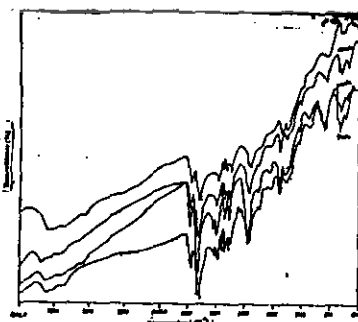


Figure 14 DSC thermograms of three copolymers: DDE/BAE, DDE/BAE/BAE, DDE/BAE/BAE Heating rate: 10°C

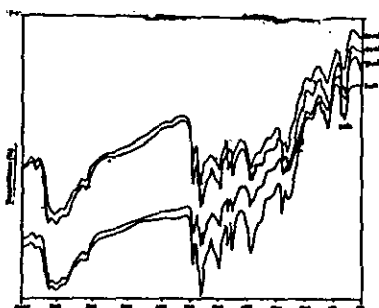


Figure 15 DSC thermograms of three copolymers: DDE/BAE, DDE/BAE/BAE, DDE/BAE/BAE Heating rate: 10°C