

行政院國家科學委員會專題研究計畫成果報告

計畫名稱：含環磷氧基及環氧鏈段之新馬來醯亞胺之合成及耐熱耐燃性質之研究 (A Novel Bismaleimides Containing Cyclic Phosphine Oxide and Epoxy Units: Synthesis Characterization, Thermal and Flame Properties)

執行編號：NSC 89-2216-E-041-007

執行期限：89/8/1~90/7/31

計畫主持人：蕭明達

執行機構：嘉南藥理科技大學醫化系

一、中文摘要

合成含磷基團及環氧鏈段之雙馬來醯亞胺樹脂 (EPBMI)，此新樹脂以 IR, $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 確定其結構，並比較六種聚合物，EPBMI, EPBMI/DDE, EPBMI/DDS, EBMI, EBMI/DDE, 及 EBMI/DDS 的反應性及熱性質。其反應性由 DSC 來評估，而熱性質則以 TGA 判斷。根據結果顯示，新合成之雙馬來醯亞胺確可改善傳統雙馬來醯亞胺之熱性質。

英文摘要

The new type of bismaleimides resin (EPBMI) which contained epoxy unit and phosphorus in the main chain was synthesized. The structure of the new type of bismaleimides resin was confirmed by infrared spectroscopy (IR), $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ spectroscopies. In addition, compositions of the new synthesized bismaleimide with two reactants, e.g. 4,4'-diaminodiphenylsulfone (DDS), 4,4'-diaminodiphenylether (DDE), were used for making a comparison of its reactivity and thermal properties with that of conventional bismaleimide resin (EBMI). These polymers which obtained through EPBMI also demonstrated excellent thermal and flame properties.

二、計畫緣由與目的

近年來雙馬來醯亞胺樹脂 (bismaleimide resin, BMI) 的迅速發展，主要原因在於其本身所

具備的諸多優異性質，如其使用溫度範圍介於環氧樹脂和聚亞醯胺樹脂之間，故已被廣泛的應用於航太工業上高性能複合材料，大型電腦的多層印刷電路板及高溫接著劑等多項用途。然而 BMI 樹脂也有其缺點，如單體的熔點和固化溫度仍偏高，固化聚合體的高度交聯密度導致材料的脆性等，因此 BMI 的改質也就朝著降低熔點、無溶劑熱溶化來改善加工性，提高韌性和擴展 BMI 化性等方向發展(1-8)。

本計劃將環氧鏈段引入 BMI 結構中，延長 BMI 之分子鏈長度，降低傳統 BMI 樹脂的脆性，除兼具熱安定性外，又較一般 PI (polyimides) 具有較佳的溶劑相容性及加工性。另一方面，將磷官能基引入 BMI 結構中，所形成含磷反應型單體可以直接應用於樹脂中而提高其加工性及耐燃性。

三、實驗

(一) N-(carboxyphenyl) maleimide (4-CPM) 之合成

取 82.2g 對氨基苯甲酸 (4-aminobenzoic acid) (溶於 1000ml 丙酮) 和 58.8g 馬來醯酐 (maleic anhydride) (溶於 200ml 丙酮) 置於三頸反應瓶中攪拌，溫度保持 10°C ，約 30 分鐘後得到微黃色沉澱物 (4-carboxyphenyl maleamic acid)。將上述產物加入醋酸酐 (acetic anhydride) 20.4g 及醋酸钠 (sodium acetate) 2g，逐漸加熱至 85°C ，15 分鐘後將產物倒入冰水中，產生淡黃色粉末沉澱，利用 ethylacetate/n-hexane (50/50) 再結晶，得到黃色粉末狀產物，熔點 $225-225^\circ\text{C}$ ，產率 90%。

(二) EPBMI 之合成

將 10-phenylphenoxaphosphine-3,8-diglycidylester-10-oxide (EPCAO) 及 CPM (當量比 1:1) 置入三頸反應瓶中, 攪拌加熱至 180°C, 約 90 分鐘後, 趁熱倒入鋁盤中, 冷卻後壓碎得到棕色粉末狀產物, 熔點約 151°C。

四、結果與討論

EPBMI 結構鑑定

EPBMI 由 CPM 與 EPCAO 反應而成, 其合成如流程 1 所示。此反應乃藉 CPM 之羧基(-COOH)與 EPCAO 之環氧基交互作用而成, 因此可經由環氧基特徵之消失(減弱)判斷反應進行之程度。EPBMI 之結構藉 FT-IR, ¹H-NMR 及 ¹³C-NMR 所確定。紅外線光譜圖顯示於圖 1, 我們發現原在 EPCAO 之環氧基之特性吸收(907cm⁻¹) 在產物 EPBMI 中已明顯減弱。氫質子核磁共振光譜圖顯示於圖 2, 原來在 EPCAO 之環氧基特性吸收(2.68 及 2.81ppm) 在 EPBMI 中已消失。¹³C-NMR 顯示於圖 3, 顯示環氧基已被反應。由 IR, ¹H-NMR 及 ¹³C-NMR 之圖譜, 我們可確定 EPBMI 之結構。

EPBMI 及 EBMI 反應性

DSC 圖譜顯示於圖 4, 由圖 4 得知 EPBMI 之自身聚合反應性優於未含磷之傳統 EBMI。在圖 5 及 6, 我們發現當 EBMI 或 EPBMI 與雙胺類進行 Michael 加成反應時 DDE 之反應性大於 DDS, 原因是 DDE 之醚基(-O-) 為提供電子基使-NH₂ 之電子密度加大, 較容易攻擊 bismaleimides 上缺電子雙鍵。

耐熱及耐燃性質

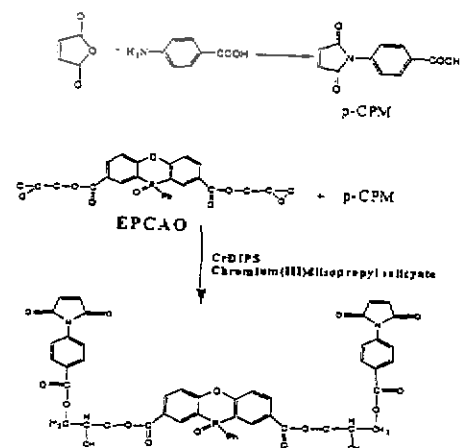
圖 7 為在氮氣下之 TGA 曲線圖, 我們發現新合成之含磷及環氧鍵段之雙馬來醯亞胺衍生之聚合體 (EPBMI, EPBMI/DDE, EPBMI/DDS) 與未含磷僅含環氧鍵段之雙馬來醯亞胺衍生之聚合體 (EBMI, EBMI/DDE, EBMI/DDS) 比較, 前者皆具有熱裂解速率緩慢及相當優秀之耐熱性質。圖 8 為在空氣下之 TGA 曲線圖, 我們發現在高達 700°C 時, 僅含環氧鍵段之雙馬來醯亞胺衍生之化合物 (EBMI,

EBMI/DDE, EBMI/DDS), 其焦炭幾乎是零, 而含磷及環氧鍵段之雙馬來醯亞胺衍生之聚合體 (EPBMI, EPBMI/DDE, EPBMI/DDS) 則有高達 11.6-16.3 之焦炭殘量, 因此可推測新合成之 EPBMI 系統之聚合體別具有較高之耐燃性。

五、參考文獻

1. R.M. Ottenbrite and J.G. Smith, Polym. prepr., 30 (2), 169 (1989)
2. F.W. Harris and S.O. Norris, J. Polym. Sci., Polym. Chem., 11, 2143 (1973)
3. K.K. Sun, Macromolecules, 20, 726 (1987)
4. J.E. White, M.D. Scaia and D.A. Sinder, Polym. prepr., 26, 132 (1985)
5. K. Matthias, S.Gunnar and B. Richard, Ger Offen, DE4444975, A1, 20, P4 (1996)
6. I.K. Varma, G.M. Fohlen and J.A. Parker, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 21, 2017 (1983)
7. C.S. Wang and C.H. Lin, Polymer, 40, 5665 (1999)
8. K.F. Lin and J.S. Lin, J. Appl. Polym. Sci., 51, 513 (1994)

EPBMI 之合成



流程 1

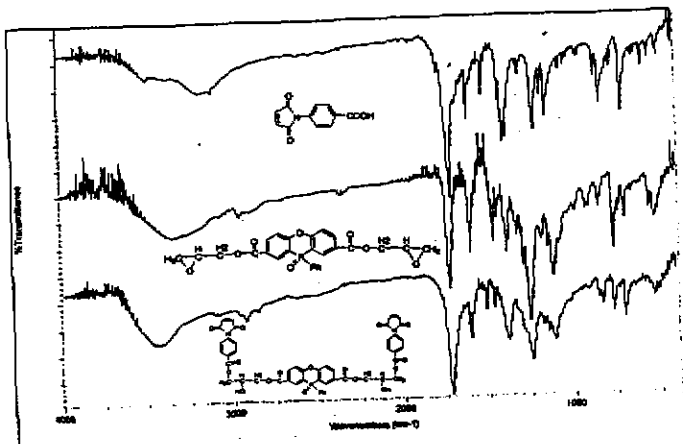


圖 1

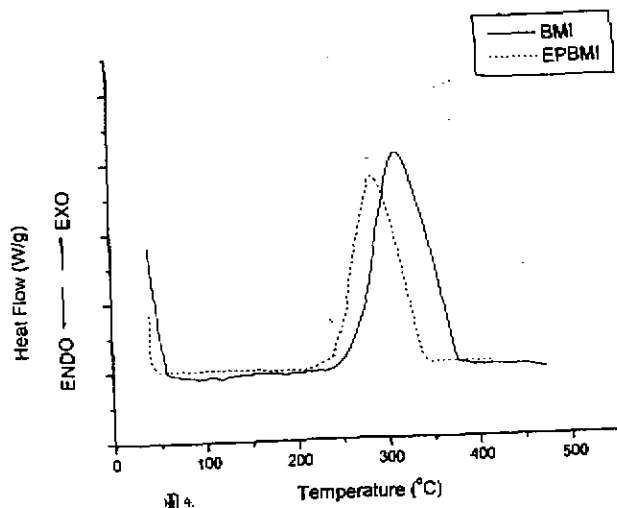


圖 4

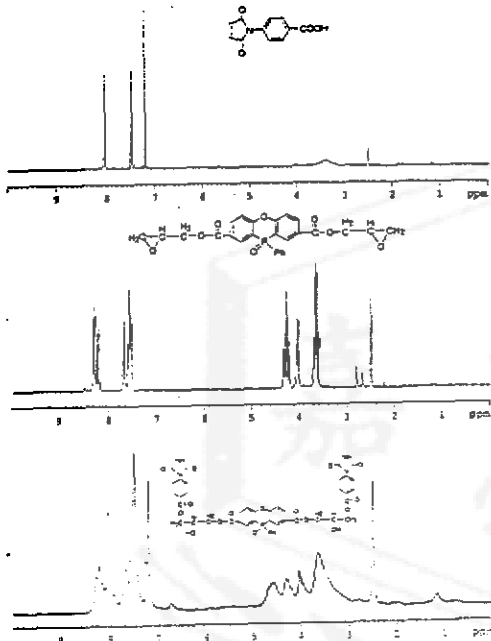


圖 2

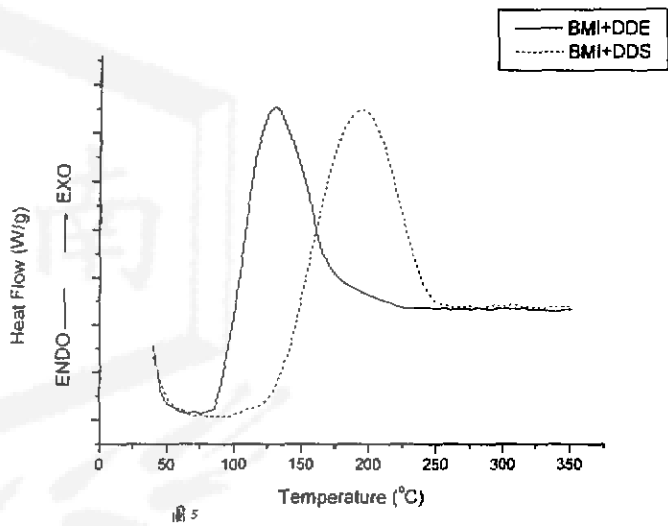


圖 5

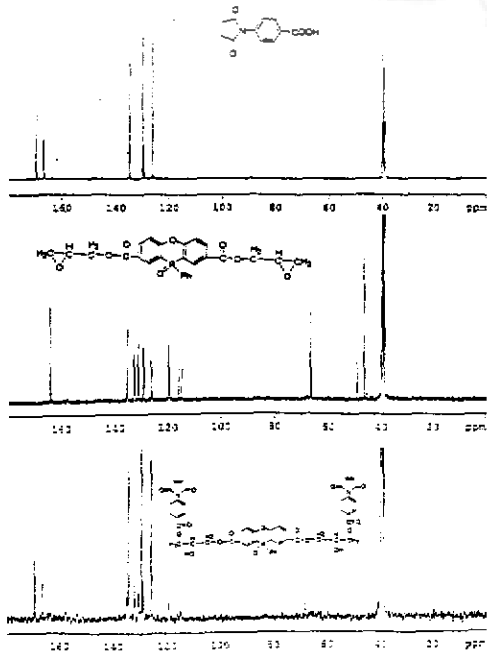


圖 3

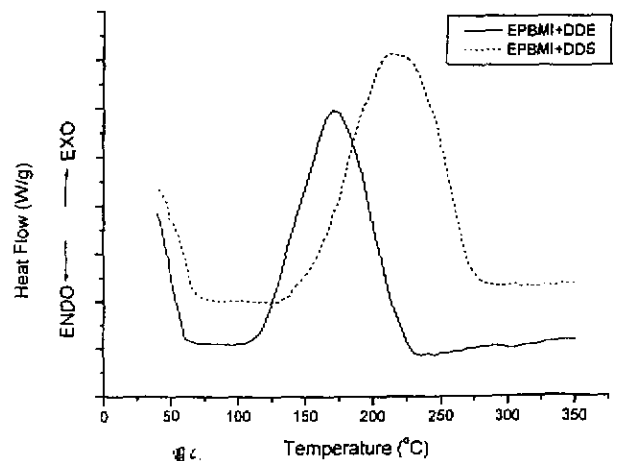


圖 6

