

嘉南藥理科技大學專題研究計畫成果報告

含磷氧基之新馬來醯亞胺高分子材料之合成與耐熱、耐燃性質探討

The Synthesis and Properties of Biphenylphosphine oxide Bismaleimide
and Poly(bismaleimide) for Flame Retardancy

計畫類別：V 個別型計畫

整合型計畫

計畫編號：CN9660

執行期間：96 年 1 月 1 日至 96 年 12 月 31 日

計畫主持人：蔡百豐副教授

執行單位：職業安全衛生系

中華民國 97 年 3 月 31 日

壹. 前言：

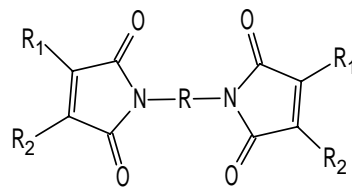
可燃性一直是有機高分子材料在應用上的最大缺點之一，尤其是在燃燒中新釋放出來的濃煙和有毒氣體，更增加了救災時的困難度。因此，在高分子材料使用與日俱增的同時，材料的難燃技術開發以及難燃劑的使用已普遍受到重視。

傳統上欲使高分子材料具有難燃的特性係經由難燃性添加劑與高分子材料進行物理摻合，較常使用之難燃性添加劑多為含鹵素型。當材料燃燒時，利用鹵素自由基捕捉燃燒時所釋放出之氫氧自由基及氫自由基，以中斷燃燒時的裂解反應，進而達到抑燃的效果。但此類反應同時也會釋放出如:HCl、Dioxin、Furan 等有毒氣體及腐蝕性物質，且發煙量大，隨著環保法規的日益嚴苛而有被禁用的趨勢。相形之下，非鹵素系之難燃材料的開發，如低發煙量和低毒性的磷系與矽系難燃材料的開發，近年來已廣受重視。而磷系難燃劑與鹵素難燃劑的難燃機制大不相同，當磷化物受熱或遇燃時，除了釋放出可捕捉自由基的氣體來抑止燃燒裂解，另具有一種固相阻燃機制。磷化物受熱後，會分解出磷酸以進行酯化脫水反應產生焦炭層，進而阻止熱量傳遞，降低溫度，並可減少可燃性氣體的逸出，而達到良好的耐燃效果。以環保意識高漲的現況來看，含磷難燃材料已逐漸取代傳統鹵素型耐燃材料，成為難燃材料主要發展的主流之一。

若就分子設計的觀點來看，將含磷鏈段以化學鍵結合的方式導入高分子結構中，由於其鏈結較軟，且較不具熱安定性，會造成整體材料的玻璃轉移溫度及熱安定性的下降，同時降低其應用價值。如何設計兼具提升材料難燃特性，又能保持基本的熱安定性之難燃性分子，已成為當前含磷材料開發的重要課題。

雙馬來醯亞胺樹脂的迅速發展，主要原因為可以提供使用溫度範圍介於環氧樹脂和聚亞醯胺樹脂之間，又有類似環氧樹脂容易加工的特性。聚亞醯胺雖具有較佳的耐熱性及低的吸水性，但硬化過程中會因縮合反應產生小分子的揮發物而使結構容易產生孔洞。雙馬來醯亞胺硬化反應是屬於加成型硬化，其反應過程不會產生小分子的揮發物，因而樹脂硬化後結構中不會有空孔(void)。

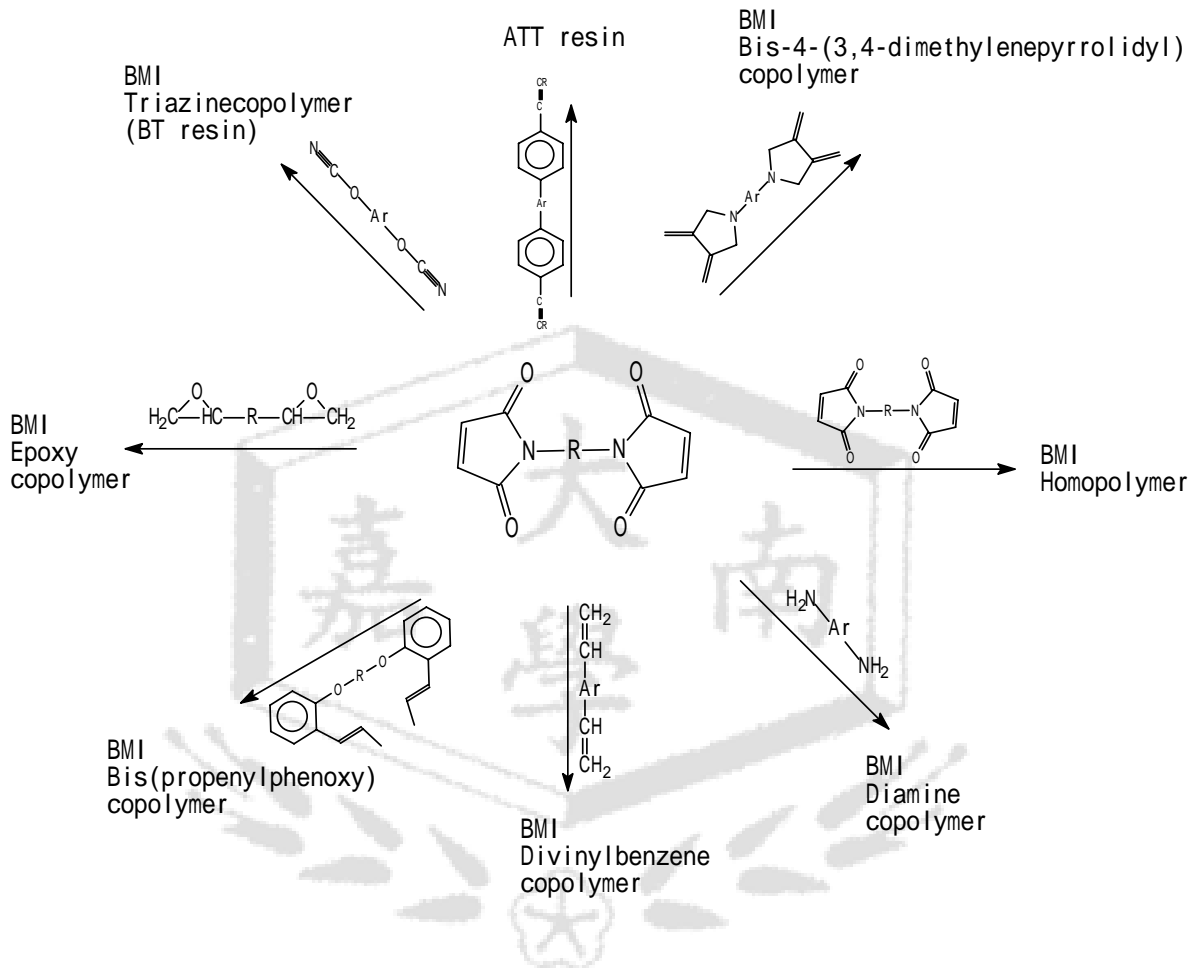
雙馬來醯亞胺(BMI)通式如下，末端基為馬來醯亞胺，是一種可與多種化合物反應之耐熱化合物。



其性能如熔點、玻璃轉移溫度及熱裂解溫度等，主要取決於 R group 的分子結構及分子量，和末端基 R₁、R₂ 存在有否及其型式而定。

雙馬來醯亞胺因 C=O 基(carbonyl group)拉電子的特性，使其不飽合雙鍵進行各種不同之聚合反應。下圖中列舉一些可與雙馬來醯亞胺樹脂進行聚合反應的樹脂或化合物，可因應不同領域的需求，而有更多元化的應用。如雙馬來醯亞胺可與氰酸酯單體(Biscyanate)形成 BT

樹脂(B-bismaleimides, T-triazine)應用於封裝或是基板材料，亦可利用環氧樹脂來增韌，解決BMI本身韌性不足及加工困難的問題，且藉由BMI來改善環氧樹脂的熱穩定性、耐濕性等，因而具有廣泛的加工及應用窗口。

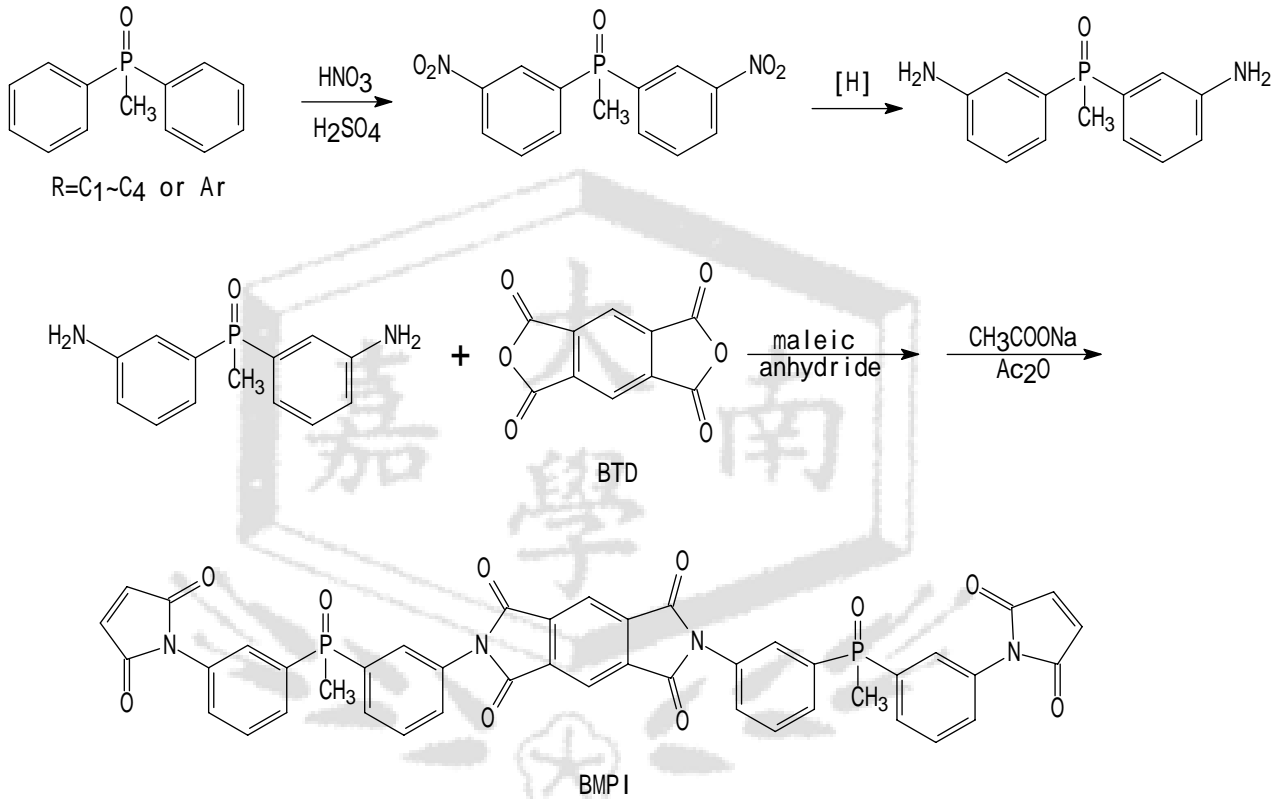


雙馬來醯亞胺樹脂(Bismaleimide, BMI)具有優異物理性質，如高溫熱穩定性、低吸水性、機械性質優異，及與填料的相容性佳等，近年來的研究漸受重視。而含磷基因的導入使合成所得之含環磷雙馬來醯亞胺單體，在適當條件下，使此單體聚合成聚合體，希望在耐熱、耐燃及加工性有所提昇。

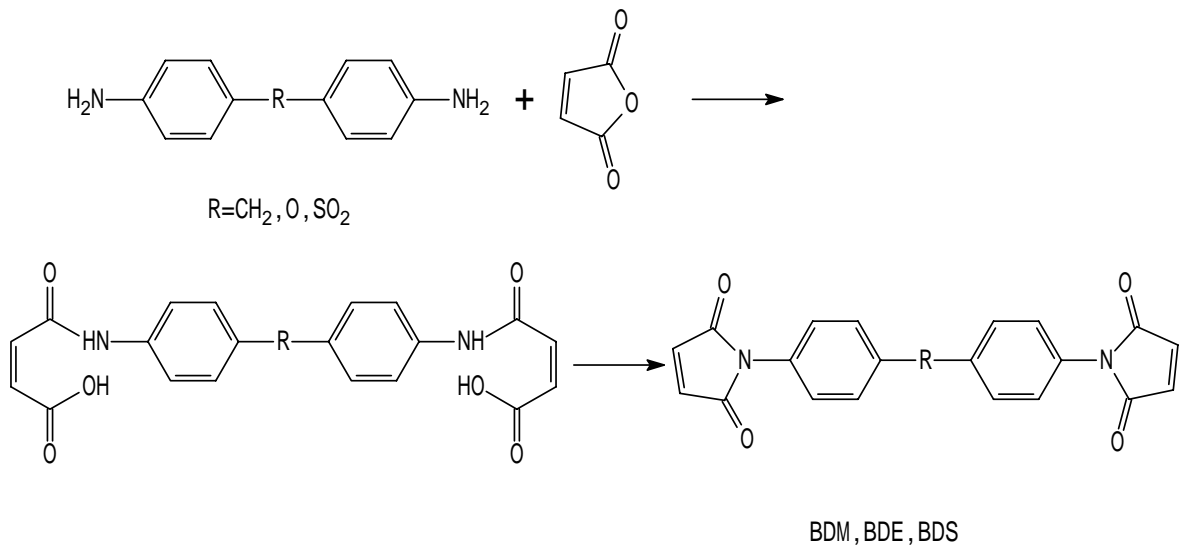
貳. 研究方法:

1. 新型含磷氧基雙馬來醯亞胺樹脂單體(BMPI)的合成:

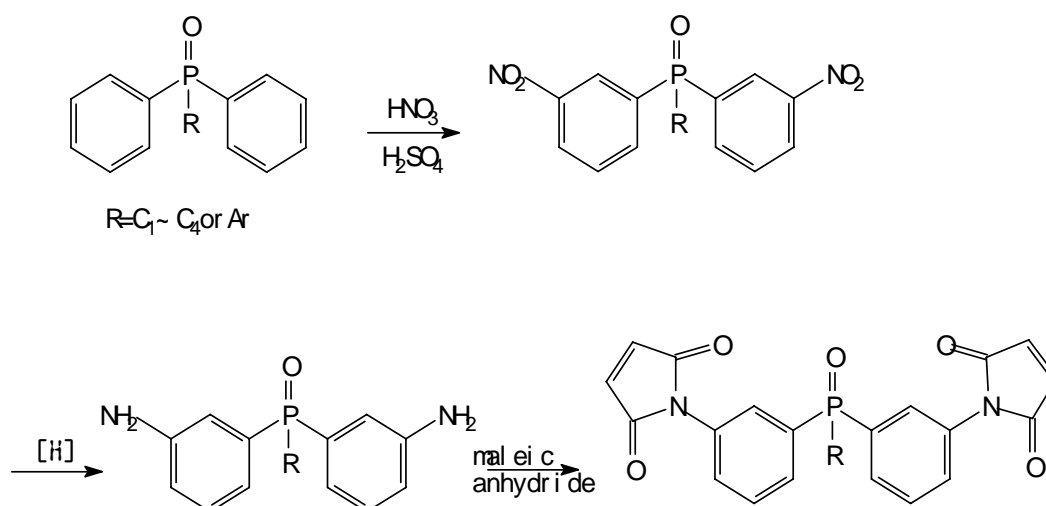
本研究主要利用市售或已知合成方法合成一系列的 bis(3-nitrophenyl) alkyl phosphine oxide，經還原後的雙胺產物與 BTD 及馬來酸酐反應，來合成新型含磷氧基雙馬來醯亞胺樹脂單體，其合成反應如下:



2. 硬化劑 BDM ; BDE ; BDS 的合成:



3. 硬化劑 BMMP 的合成:



4. 耐熱耐燃性質探討:

- i 以 DSC 作等溫及升溫掃描，觀察含磷氧基雙馬來醯亞胺樹脂單體與各硬化劑及含磷高分子單體硬化或反應之變化，並探討其反應性。
- ii 將以上述硬化後或聚合後的產物作 TGA 測試，評估耐熱性質。
- iii 耐燃性評估:以 TGA 測試之焦炭殘量評估材料之耐燃性質。

一般而言，預測耐燃性均以極限氧指數(LOI)來做指標，而根據 Van Krevelen 之研究，在裂解時焦炭殘量可被用來預測物質耐燃性之程度，焦炭殘量與極限氧指數的直線關係被證明為:

$$\text{LOI} \cdot 100 = 17.5 + \text{CR}$$

參. 結果:

一. 含磷氧基之新馬來醯亞胺單體的製作:

附圖一:BMPI 之 IR 圖譜

附圖二:BMPI 之 $^1\text{H-NMR}$ 圖譜

附圖三:BMPI 之 $^{13}\text{C-NMR}$ 圖譜

二. 含磷氧基之新馬來醯亞胺高分子材料之耐熱、耐燃性質探討

1. 以 DSC 作等溫及升溫掃描，確定含磷氧基雙馬來醯亞胺樹脂單體與各硬化劑及含磷高分子單體硬化或反應之等升溫曲線的變化，由放熱起始溫度等，探討其反應性。

附圖四:BMPI、BMMP、BDS、BDM、BDE 之 DSC 升溫掃描圖譜

以結果顯示反應性:

BDM > BDE > BMMP > BMPI > BDS

2. 以上述硬化後或聚合後的產物作 TGA 掃描，評估它們之耐熱性質。

附圖五:poly(BMPI)、poly(BMMP)、poly(BDS)、poly(BDM)、poly(BDE)、poly(BMMP/BMPI)之在 N_2 下 TGA 掃描圖譜

附圖六:poly(BMPI/BDM)、poly(BMPI/BDS)、poly(BMPI/BDE)、poly(BMMP/BMPI)之在 N_2 下 TGA 掃描圖譜

附圖七:poly(BMPI)、poly(BMMP)、poly(BDS)、poly(BDM)、poly(BDE)、poly(BMMP/BMPI)之在 air 下 TGA 掃描圖譜

附圖六:poly(BMPI/BDM)、poly(BMPI/BDS)、poly(BMPI/BDE)、poly(BMMP/BMPI)之在 air 下 TGA 掃描圖譜

本次合成的含磷氧基雙馬來醯亞胺樹脂單體具有下列特性:

- (1)具五元環亞醯胺基及高苯環密度，因而有良好的熱安定性;
- (2)由 TGA 結果顯示 BMPI 之焦炭殘留量極高；顯示含磷基團的存在使其具有極好的難燃的性質;
- (3)含磷氧基雙馬來醯亞胺樹脂末瑞具有高反應性的不飽和雙鍵，可與其他反應性單體或樹脂反應，可應用於電子或一般材料的改質。