BIẾN TÍNH BISMALEIMIDE TỔNG HỢP TỪ 4,4'– DIAMINODIPHENYL METHANE (DDM) VÀ ANHYDRIDE MALEIC (AM) BẰNG DDM

Nguyễn Hữu Niếu, Nguyễn Đắc Thành, La Thị Thái Hà, Nguyễn Quốc Việt
Trường Đại học Bách khoa, ĐHQG-HCM
(Bài nhận ngày 26 tháng 01 năm 2006, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 01 tháng 12 năm 2006)

TÓM TẮT: *Bismaleimide (BMI) đi từ 4,4'–diaminodiphenylmethane (DDM) và anhydride maleic (AM) trong dung môi 1-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) đã được tổng hợp theo phương pháp hai giai đoạn (tạo amic axít và imide hóa học). Sau đó BMI được biến tính bằng DDM (trong dung môi NMP) với các tỉ lệ khác nhau có sự tham gia của xúc tác. Trên cơ sở nhựa BMI biến tính và BMI kết hợp với sợi cacbon, các tính chất cơ lý nhiệt của vật liệu compozit đã được khảo sát và đánh giá.*

1. GIỚI THIỆU

Bismaleimide(BMI) là một loại imide nhiệt rắn vì nó tự trùng hợp trực tiếp thông qua liên kết đôi ở cuối mạch phân tử nhưng sản phẩm nhận được thường rất giòn. Do đó việc biến tính nó để tạo mạch phân tử có cấu trúc dài hơn sẽ cải thiện phần nào một số tính chất cơ lý của sản phẩm. Đồng thời điều kiện gia công compozit dễ dàng hơn.

Có nhiều phương pháp biến tính BMI nhưng phương pháp biến tính BMI thông qua phản ứng Michael-Addition của BMI với DDM thường được nghiên cứu sử dụng nhờ có tính ổn định, hoạt tính DDM cao[1]. Trong nghiên cứu này, chúng tôi khảo sát quá trình biến tính BMI bằng DDM thông qua các phương pháp phân tích DSC, phổ FTIR, sắc ký gel GPC... Bên cạnh đó quá trình gia công composite và tính chất cơ-nhiệt qua thiết bị DMTA và LLoyd, ITR .

2. THỰC NGHIỆM

2.1 Nguyên liệu

- 4,4'–diaminodiphenyl-methane (DDM), anhydride maleic (AM), 1-Methyl-2-pyrrolidone (NMP): sản phẩm tinh khiết của Merck (Đức).

- Các xúc tác: Pyridine, Acetat natri, Acid acetic, Anhydride acetic: loại tinh khiết của Trung Quốc.

- Vải cacbon loại Satin 8H 6141 G trên cơ sở sợi PAN của Trawoger.

2.2. Tổng hợp BMI: Gồm 2 giai đoạn: tạo amic acid và imide hóa:[1]

2.2.1. Giai đoạn tạo amic acid

Nhập liệu từ từ AM rắn vào dung dịch NMP đã hòa tan DDM (theo tỉ lệ mol n_{AM}:n_{DDM}=2:1) và acid benzoic (hàm lượng 1% tổng khối lượng AM+DDM) sao cho dung dịch phản ứng có nồng độ 20% trong thời gian 1 giờ ở nhiệt độ 4^0C. Sau đó phản ứng được tiếp tục duy trì thêm 1 giờ ở nhiệt độ phòng.

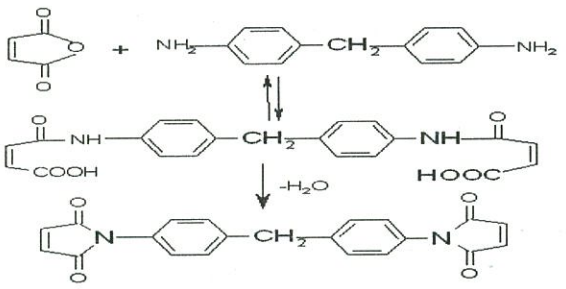
2.2.2. Quá trình imide hóa hóa học

Cho xúc tác vào theo tỉ lệ mol n_{BMI}:$n_{anhydricacetic}$:$n_{pyrydine}$ =10:4:3,5 đồng thời nâng nhiệt độ dung dịch lên 50-60°C và tiến hành phản ứng. Sau 1 giờ bổ sung thêm xúc tác CH_3COONa với hàm lượng 2% khối lượng AM+DDM và duy trì ở nhiệt độ này thêm 2 giờ.

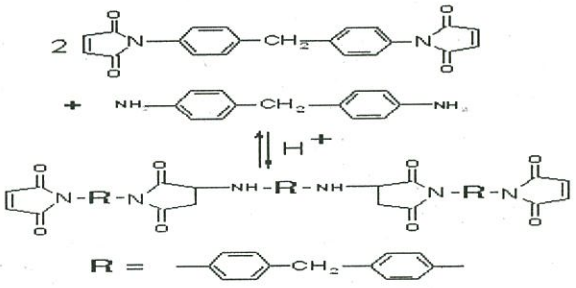
2.3. Biến tính BMI bằng DDM

Cho đồng thời DDM, dung môi NMP và xúc tác axít acetic (hàm lượng 3% khối lượng DDM+ BMI) vào dung dịch BMI đã được tổng hợp ở trên sau đó nâng nhiệt độ lên 105°C, tiến hành biến tính với các tỉ lệ DDM khác nhau. Lượng NMP cho thêm được tính sao cho nồng độ dung dịch phản ứng 20% trên cơ sở đó khảo sát:

- Tỉ lệ biến tính ($x = n_{BMI}:n_{DDM}$): x=2; x=1,6; x=1,4; x=1,2
- Thời gian phản ứng: Với mỗi tỉ lệ biến tính sẽ có thời gian phản ứng khác nhau. Bước đầu đã khảo sát: 3 giờ với x=2; 5 giờ với x=1,6; 8 giờ với x= 1,4 (kết quả đo độ nhớt)[7]

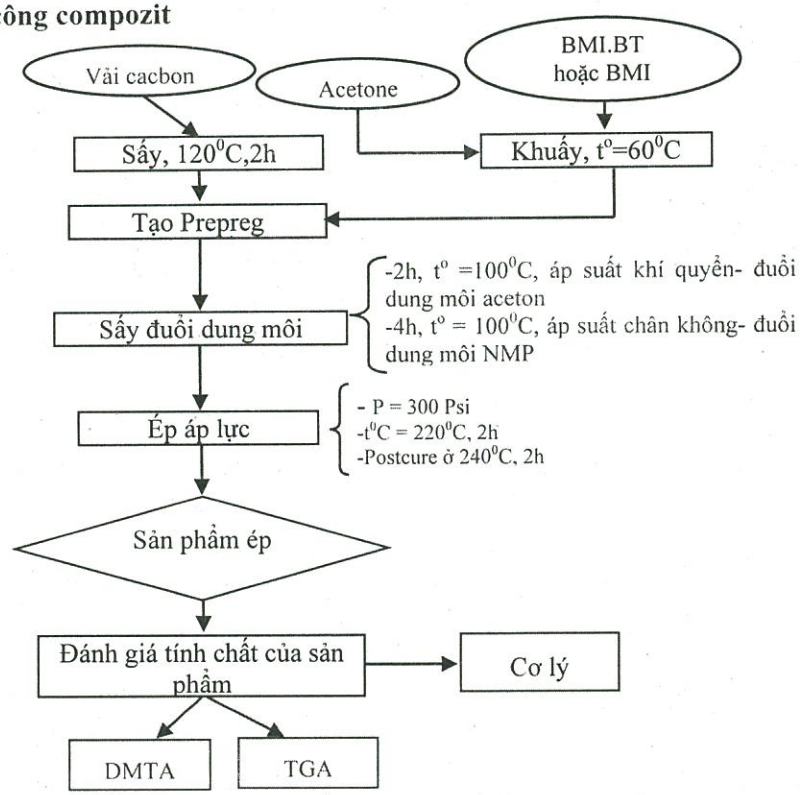


Hình 1. Cơ chế phản ứng tạo BMI từ AM và DDM



Hình 2. Phản ứng biến tính BMI bằng DDM ở tỉ lệ 2:1[1]

2.4. Gia công compozit



Hình 3. Sơ đồ quá trình gia công compozit

2.5. Phương pháp nghiên cứu và đánh giá

- Phổ FTIR: Xác định các nhóm chức của phản ứng hóa học. Sử dụng mẫu bột, nền KBr . Máy đo phổ EquinoX55.
- Sắc ký gel GPC: Xác định khối lượng phân tử trung bình của BMI biến tính (BMI.BT) ở các tỉ lệ biến tính khác nhau. Mẫu dạng bột, dung môi chuẩn là THF, máy đo GPC 1100.
- Phân tích nhiệt DSC: Xác định nhiệt độ chảy và nhiệt độ đóng rắn của BMI và BMI.BT. Máy DSC 204 hãng Netzsch, Đức, tốc độ gia nhiệt 10°C/phút, môi trường nitơ.
- Phân tích nhiệt TGA. Xác định khả năng bền nhiệt của sản phẩm sau khi đóng rắn. Sử dụng máy Netzsch TGA 209, Đức. Tốc độ gia nhiệt 10°C/phút, môi trường nitơ.
- Phân tích cơ nhiệt động DMTA: Xác định nhiệt độ thuỷ tinh hóa (T_g) của nhựa trong mẫu compozit. Máy DMTA – Pheometric Scientific- USA, tốc độ gia nhiệt 50C/phút, lực 15N.
- Đánh giá tính chất cơ lý: Bền kéo, uốn theo tiêu chuẩn ASTM D638 và D790 trên máy Lloyd của Anh; Bền va đập theo tiêu chuẩn ASTM D256 trên máy ITR-2000.

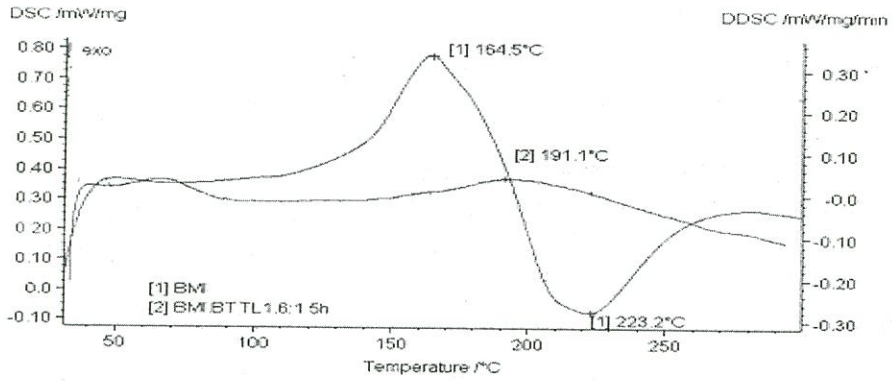
3. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. So sánh sản phẩm BMI.BT với BMI

3.1.1. Cảm quan

- BMI.BT và BMI khi sấy hết dung môi là bột màu vàng sáng, ánh kim.
- BMI tan tốt trong aceton còn BMI.BT khó tan trong aceton. Thời gian phản ứng càng dài, x càng nhỏ thì sản phẩm càng khó tan. Muốn hòa tan BMI.BT dùng hỗn hợp dung môi NMP và aceton.
- BMI.BT ít hút ẩm hơn BMI. Đây là một ưu điểm của sản phẩm biến tính so với không biến tính.

3.1.2. Phân tích nhiệt DSC

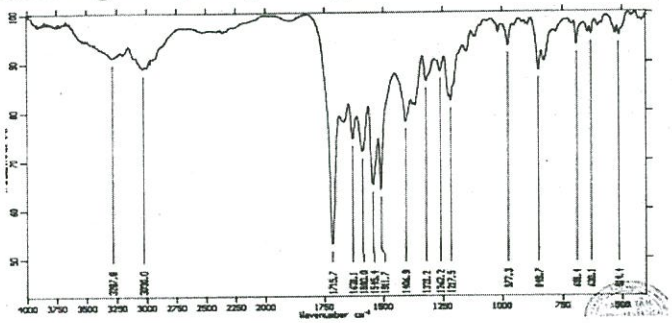


Hình 4. Giản đồ DSC của BMI (đường 1) và BMI.BT. 1,6:1. 5h (đường 2)

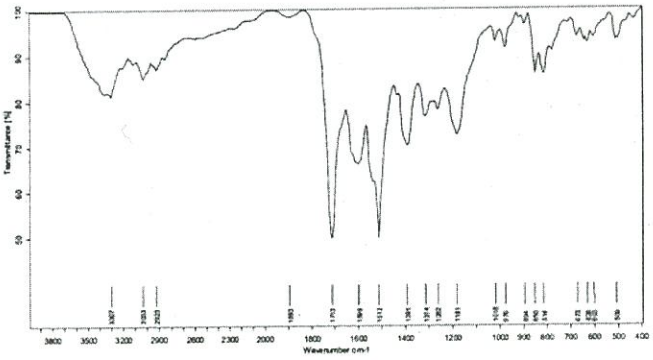
Nhìn vào giản đồ phân tích nhiệt (hình 4) ta nhận thấy có những điểm khác biệt sau: Sản phẩm BMI có một mũi chảy và một mũi đóng rắn rõ ràng, còn với sản phẩm biến tính không thể hiện rõ mũi đóng rắn. Điều này là do sản phẩm biến tính có mạch phân tử dài hơn và có độ đa phân tán nên không thấy rõ mũi tỏa nhiệt của quá trình đóng rắn trên giản đồ DSC.

3.1.3. Phân tích phổ FTIR

So sánh phổ của BMI.BT (hình 6) với phổ BMI (hình 5) nhận thấy: sản phẩm biến tính vẫn có các mũi hấp thu thể hiện cấu trúc imit (1711,6; 1408,3cm^{-1}), các mũi thể hiện liên kết đôi C=C (1631; 1585) vẫn được đảm bảo. Tuy nhiên mũi hấp thu dao động hóa trị C=O imit bị dịch chuyển một ít từ 1715cm^{-1} xuống 1711cm^{-1}. Thực ra mũi đặc trưng cho dao động hóa trị C=O imit vòng 5 cạnh là 1700cm^{-1} nhưng tăng lên 15cm^{-1} nếu C=O liên hợp với liên kết đôi (điều này hoàn toàn phù hợp với BMI vì C=O liên hợp với liên kết đôi của AM). Tuy nhiên, khi biến tính mật độ nối đôi giảm làm giảm hiệu ứng liên hợp nói trên.



Hình 5. Phổ IR mẫu BMI



Hình 6. Phổ IR mẫu BMI.BT. 1,6:1. 5h

3.2. Khảo sát tỉ lệ biến tính và thời gian phản ứng

Ứng với mỗi tỉ lệ biến tính **x** khác nhau thì cần một thời gian phản ứng tương ứng. Hàm lượng DDM càng tăng tức tỉ lệ **x** càng nhỏ thì thời gian phản ứng càng dài nên thời gian phản ứng được khảo sát song song với việc khảo sát tỉ lệ biến tính.

3.2.1. Đo sắc ký gel

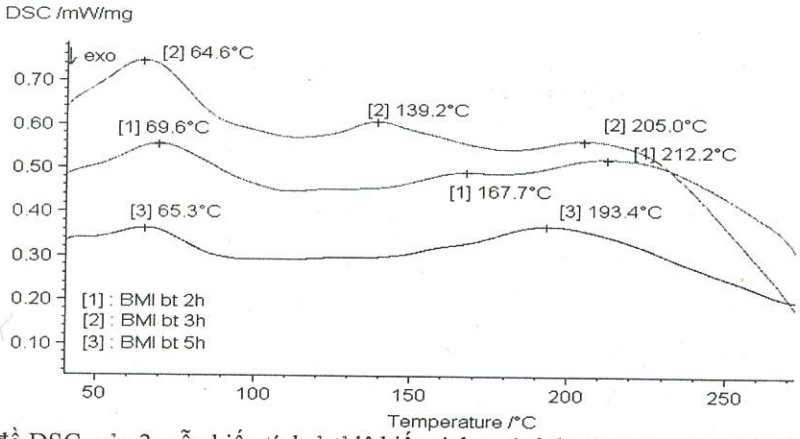
Bảng 1.Kết quả đo sắc ký gel

Thời gian	x	M lý thuyết	M_n	M_W	I_P
3 giờ	2	950	697,2	843,7	1,21
	1,6	1332	754,2	897,3	1,18
5 giờ	2	950	944,8	1002	1,06
	1,6	1332	1118	1468	1,3

Kết quả sắc ký gel (bảng 1) cho thấy khối lượng phân tử tăng lên theo thời gian phản ứng. Cùng một thời gian phản ứng khối lượng phân tử tăng khi x giảm. Đối với tỉ lệ biến tính 2:1 sau 5 giờ phản ứng khối lượng phân tử đã đạt tới khối lượng lý thuyết.

3.2.2. Phân tích nhiệt DSC

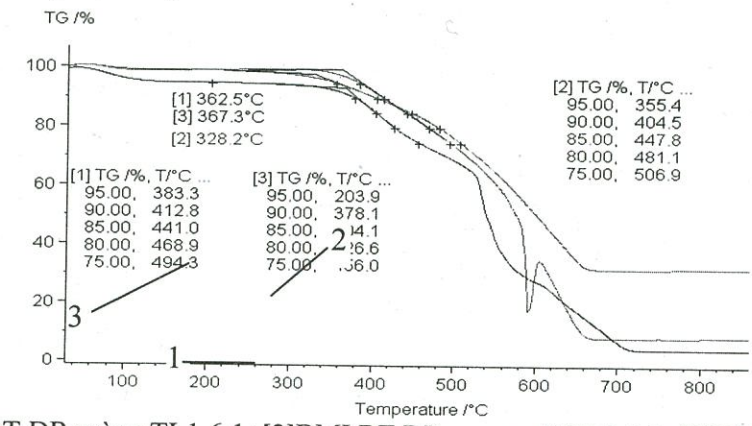
Giản đồ phân tích nhiệt (hình 7)cho thấy: Ở 2 giờ có mũi chảy 167,7^{0}C là mũi chảy của sản phẩm trung gian chứ không phải là mũi chảy của BMI (163^{0}C). Mặt khác trên đường phân tích nhiệt không có mũi chảy của DDM (87÷90^{0}C) chứng tỏ ở thời gian 2 giờ toàn bộ DDM đã kết hợp với BMI. Ở 3 giờ khối lượng phân tử tiếp tục tăng và mạch mềm dẻo hơn nên nhiệt độ chảy giảm xuống 139,2^{0}C. Ở 5 giờ ta thấy không còn có mũi chảy rõ ràng nữa mà xuất bước chuyển giống như bước chuyển thủy tinh hóa.



Hình 7.Giản đồ DSC của 3 mẫu biến tính ở tỉ lệ biến tính **x**=1,6 theo 3 thời gian phản ứng khác nhau

3.3. Tính chất của BMI và BMI.BT

3.3.1. Khả năng bền nhiệt



[1]BMI.BT.ĐR màng TL1,6:1; **[2]**BMI.BT.ĐR compozit TL1,6:1; **[3]**BMI.ĐR màng

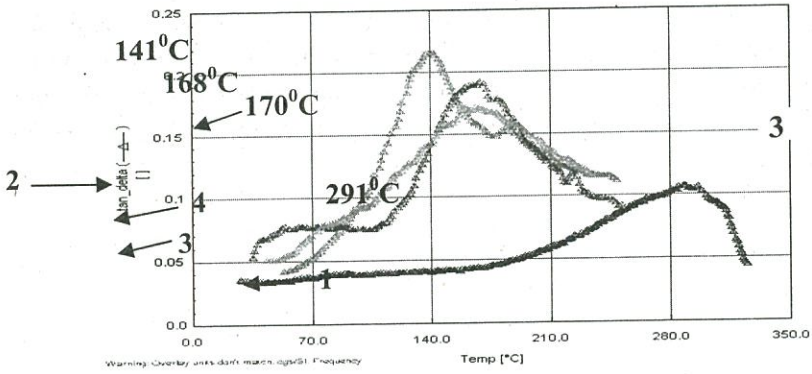
Hình 8. Giản đồ TGA của BMI và BMI.BT

Qua đồ thị TGA (hình 8) ta thấy các mẫu BMI.BT (đường 1 và 2) đều có độ bền nhiệt giảm so với BMI (đường 3). Tuy nhiên, chênh lệch về độ bền nhiệt giữa BMI và BMI.BT là không

nhiều. Quá trình đóng rắn trên màng cho sản phẩm chịu nhiệt tốt hơn quá trình đóng rắn trong gia công compozit.

3.3.2. Tính chất cơ lý compozit của BMI.BT trên cơ sở vải cacbon

3.3.2.1. Phân tích cơ nhiệt động DMTA



1- BMI; 2-BMI.BTTL1,4:1 ;
3-BMI.BTTL1,6:1, 4-BMI.BTTL2:1

Hình 9. Giản đồ DMTA của BMI và 3 mẫu BMI.BT ở 3 tỉ lệ biến tính khác nhau

Theo kết quả hình 9 cho thấy: nhiệt độ hóa thủy tinh của BMI không biến tính T_g=291^{0}C, sau khi biến tính với các tỉ lệ khác nhau x=2; x=1,6; x=1,4 thì T_g giảm dần từ 170^{0}C đến 141^{0}C. Tỉ lệ biến tính **x** giảm thì T_g giảm. Điều này được giải thích như sau: Do **x** giảm, khối lượng phân tử lớn, khoảng cách giữa nối đôi trong mạch dài hơn nên sau khi đóng rắn mật độ nôi đôi thấp, cấu trúc lỏng lẻo, mềm dẻo hơn.

3.3.2.2. Độ bền cơ lý của sản phẩm compozit sợi cacbon tỉ lệ sợi/nhựa=5/5

Bảng 3.Độ bền cơ lý của vật liệu compozit từ BMI và BMI.BT với sợi cacbon (tỉ lệ sợi/nhựa=5/5)

Tỉ lệ biến tính	BMI	BMI.BT 2:1	BMI.BT 1,6:1	**BMI.BT 1,4:1**	BMI.BT 1,2:1
σ_u(Mpa)	243,3	227,3	276,1	**307,5**	210
E_u(Gpa)	23,56	18,2	27,2	**26,1**	24,4
σ_K(Mpa)	223,4	255,4	295,8	**374,8**	282
E_K(Gpa)	9,8	9,3	11,5	**11,9**	11,3
E_P (mJ/mm)	126,5	111,1	145,8	**162,2**	155,3

Độ bền uốn, bền kéo và bền va đập tăng khi **x** giảm. Do khi mạch phân tử kéo dài sẽ làm vật liệu dẻo dai (tăng ứng suất uốn). Sản phẩm biến tính có tính chất vượt trội so với trước biến tính về độ bền cơ lý: uốn, kéo và va đập. Việc ứng suất tăng khi giảm tỉ lệ biến tính nhưng modul đàn hồi giảm không nhiều rất có ý nghĩa trong ứng dụng thực tế. Tỉ lệ biến tính 1,4:1 là tỉ lệ biến tính tốt nhất nên sử dụng nó cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.3.2.3. Khảo sát tỉ lệ sợi/nhựa

Bảng 4.Tính chất cơ lý của sản phẩm compozit trên cơ sở BMI.BT.1,4:1 và vải cacbon ở 2 tỉ lệ sợi/nhựa 5/5 và 7/3

Nhựa	Tỷ lệ sợi/nhựa	Bền uốn		Bền kéo	
		σ_u (MPa)	E_u (GPa)	σ_k (Mpa)	E_k (GPa)
BMI.BT 1,4:1	**5/5**	307,5	26110	374,8	11,97
	7/3	**840,8**	**68,1**	**704,3**	**16,3**
BMI	**5/5**	243,3	23,57	223,4	9,81
	7/3	578,1	65,6	622,8	16,96

Ở tỉ lệ sợi/nhựa =7/3 độ bền cơ lý tăng lên rất nhiều do sợi là thành phần chịu ứng suất nên tỉ lệ sợi tăng sẽ làm tăng cơ tính. Nhưng nếu sợi quá nhiều sẽ không đủ nhựa để truyền tải ứng suất, do đó tỉ lệ sợi/nhựa =7/3 là phù hợp và sử dụng tỉ lệ này để gia công compozit.

3.3.2.5. So sánh tính chất cơ lý của compozit vải cacbon và BMI.BT.1,4:1 với các loại nhựa nền khác

Bảng 6. Tính chất cơ lý của compozit vải cacbon nền nhựa BMI.BT.1,4:1 với các loại compozit vải cacbon nền nhựa khác

T/C cơ lý / Vật liệu	σ_U (MPa)	E_U (GPa)	σ_K (MPa)	E_K (GPa)
BMI.BT.1,4:1	**840,8**	**68,1**	**704,3**	**16,3**
Epoxy-harnen satin*	827	66	621	66
Epoxy-AP-vải cacbon**	606	41,1	642,9	13,2

*: Compozit vải cacbon harnen satin, nền nhựa epoxy của Carbide Corp (tỉ lệ sợi/nhựa = 6/4) [5]

: Compozit vải cacbon, nền nhựa epoxy 828 đóng rắn bằng AP (Đề tài nghiên cứu cấp nhà nước **"Vật liệu compozit trên cơ sở nhựa epoxy sợi cacbon và triển khai ứng dụng". Mã số KC.CN 03-02).

4. KẾT LUẬN

Quá trình biến tính BMI với DDM đã được khảo sát ở các tỉ lệ **x** khác nhau cho thấy. Tỉ lệ biến tính **x** càng giảm tức lượng DDM cho vào càng nhiều thì thời gian phản ứng phải kéo dài thêm mới đạt khối lượng phân tử cần thiết. Khi **x**=2 thời gian phản ứng 5 giờ.

Tính chất của vật liệu compozit sợi cacbon với BMI và BMI.BT đã được khảo sát cho thấy: tỉ lệ biến tính 1,4:1 có kết quả cơ lý tốt nhất và tỉ lệ sợi/nhựa=7/3 tạo ra sản phẩm compozit có cơ tính cao, vượt trội so với compozit vải cacbon trên nền nhựa epoxy như đã so sánh. Hơn nữa, khả năng chịu nhiệt của BMI.BT tốt nên sử dụng BMI.BT để chế tạo vật liệu compozit làm việc ở nhiệt độ cao là khả thi.

BISMALEIMIDE BASED ON 4,4' - DIAMINODIPHENYL MATHANE (DDM) - ANHYDRIDE MALEIC (AM) WAS MODIFIED WITH DDM

Nguyen Huu Nieu, Nguyen Dac Thanh, La Thi Thai Ha, Nguyen Quoc Viet
University of Technology, VNU-HCM

ABSTRACT: *Bismaleimide (BMI) based on 4,4'– diaminodiphenylmethane (DDM) - anhydride maleic (AM) soaking in 1-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) was produced with two step process (amic acid and imide). The products were modified with DDM and catalysis at different ratios. We investigated the physic-chemical and thermal properties of the composite based on these resins and carbon fiber .*

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. E.Wilson-H.D.Stenzenberger-P.M.Hergenrother, *Polyimides*, Blackkie, Glasgow and Lodon published in USA by Chapman and Hall, New York, (1986).

[2]. Malay K.Ghosh-K.L.Mittal, *Polyimides, Fundamental and Applications*, Marcel derkker, Inc. New York, (1996).

[3]. Mel.M.Schwartz, *Composite materials*, Volume I- Properties, nondestructive testing & repair, Prentice Hall PTR, Upper daddle river, New Jersey, (1996).

[4]. R.W.Dyson, *Engineering polymers,* Mackie & Son Ltd, (1990).

[5]. George Lubin, *Handbook of Composite,* VanNostrol Reinhold Company, (1982).

[6]. Chalers.L.Mantell John Wiley and Sons, *Cacbon Graphite Handbook*, Interscience, NewYork, (1981).

[7]. Nguyễn Quốc Việt, *Nghiên cứu biến tính BMI từ DDM và AM bằng DDM*, Luận văn tốt nghiệp, (2004).