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

**Nguyễn Hữu Niếu, Nguyễn Đắc Thành, La Thị Thái Hà, Nguyễn Quốc Việt**

TTNC Vật liệu Polymer, Khoa Công Nghệ Vật liệu, Đại học Bách khoa, Tp. Hồ Chí Minh

**BẢN TÓM TẮT**

Chúng tôi đã tổng hợp Bismaleimide (BMI) đi từ 4,4'–diaminodiphenylmethane (DDM) và anhydride maleic (AM) trong dung môi 1-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) theo phương pháp hai giai đoạn, imide hóa học. Sau đó biến tính BMI bằng DDM trong dung môi NMP, có xúc tác. Gia công composite vải cacbon và nhựa BMI, BMI biến tính (BMI.BT). Các tính chất của BMI và BMI.BT được đánh giá bằng các phương pháp phân tích DSC, TGA và FTIR, GPC. Tính chất của composite được đánh giá bằng DMTA, LLoyd.

**ABSTRACT**

Bismaleimide (BMI) based on 4,4'– diaminodiphenylmethane (DDM) - anhydride maleic (AM) was modified with DDM at different ratios. Influence of modified ratios on the physic-chemical and thermal properties of resin and composite . Products was investigated by means of DSC, TGA, FTIR, GPC and DMTA. The result shows that the modified ratio of 1.4/1 gives products with the best properties.

## 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. Hơn nữa, tỉ lệ mol giữa BMI và DDM có thể sử dụng ở một khoảng rất rộng. Trong nghiên cứu này, chúng tôi sử dụng phương pháp tổng hợp trực tiếp và khảo sát các thông số chính của quy trình bằng DSC, phổ FTR, sắc ký gel GPC. Khảo sát quy trình gia công composite trên cơ sở BMI biến tính và vải cacbon. Kiểm tra tính chất cơ-nhiệt bằng DMTA và tính chất cơ lý bằng máy 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: tinh khiết Trung Quốc.
- Vải cacbon loại Satin 8H 6141 G trên cơ sở sợi PAN của Trawoger.

### 2.2. Tổng hợp BMI

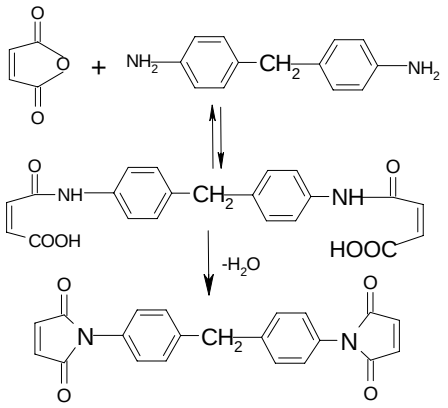
Gồm 2 giai đoạn: tạo amic acid và imide hóa:

*1. Giai đoạn tạo amic acid*

Cho từ từ AM rắn vào dung dịch NMP đã hoà tan DDM (theo tỉ lệ mol $n_{AM}:n_{DDM}$=2:1) và acid benzoic (hàmlượng 1% tổng khối lượng AM+DDM) trong 1 giờ ở nhiệt độ 4 $^0$C. Nhập liệu xong duy trì thêm 1 giờ ở nhiệt độ phòng.

*2. Quá trình imide hóa hóa học*

Cho xúc tác vào theo tỉ lệ mol $n_{BMI}:n_{anhydric\ acetic}:n_{pyrydine}$= 10:4:3,5 đồng thời nâng nhiệt độ dung dịch lên 50-60$^o$C. Sau 1 giờ cho thêm xúc tác $CH_3COONa$ 2% khốilượng AM+DDM và duy trì ở nhiệt độ này thêm 2 giờ.

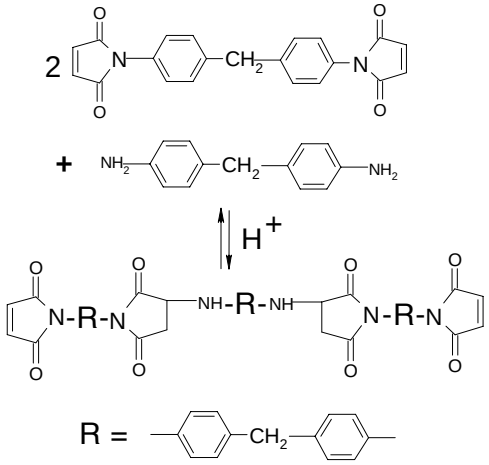



**Hình 1:** Cơ chế phản ứng tạo BMI từ AM và DDM

### 2.3. Biến tính BMI bằng DDM

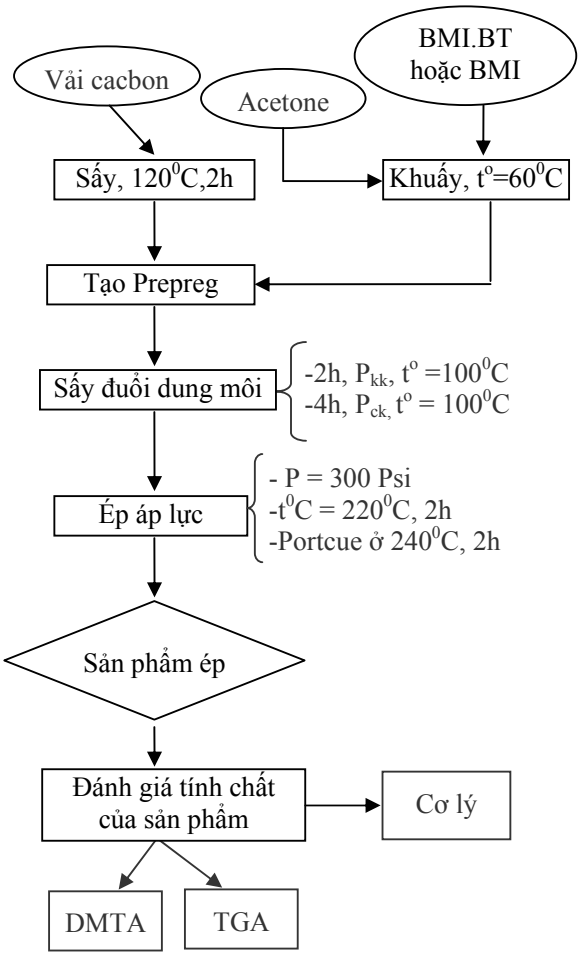
Cho đồng thời DDM, dung môi NMP và xúc tác acid acetic (hàm lượng 3% khối lượng DDM+ BMI) vào dung dịch BMI sau đó nâng nhiệt độ lên 105$^o$C. Lượng NMP cho thêm được tính sao cho nồng độ dung dịch phản ứng 15% trên cơ sở đó khảo sát:

- 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 đãkhảo sát: 3giờ với x=2; 5 giờ với x=1,6; 8 giờ với x= 1,4.




**Hình 2:** Phản ứng biến tính BMI bằng DDM ở tỉ lệ 2:1

### 2.4. Gia công composite




**Hình 3**: Sơ đồ quá trình gia công composite

### 2.5. Phương pháp nghiên cứu và đánh giá

❖ Phổ FTIR: Nhằm xác định các nhóm chức trong BMI và BMI.BT. Sử dụng mẫu bột, nền KBr . Máy đo phổ EquinoX55.

❖ Sắc ký gel GPC: Nhằm xác định khối lượng phân tử trung bình của 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 biến tính, trên cơ sở đó đưa ra các thông số gia công compozit thích hợp. Máy DSC 204 hãng Netzsch, Đức, tốc độ gia nhiệt 10$^o$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: Nhằm xác định nhiệt độ thuỷ tinh hóa (Tg) 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 theo tiêu chuẩn ASTM D638 trên máy Lloyd của Anh.

– Bền uốn theo tiêu chuẩn ASTM 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

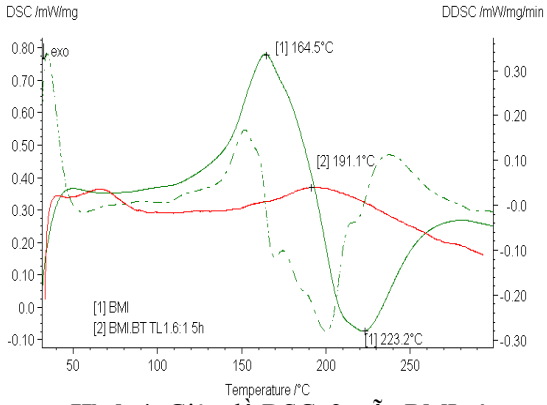
#### *3.1.1. Cảm quan*

– 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, tỉ lệ mol nBMI:nDDM càng nhỏ thì sản phẩm càng khó tan. Muốn hòa tan BMI.BT dùng hỗn hợp dung môi NMP và aceton.

– Sản phẩm biến tính ít hút ẩm hơn sản phẩm không biến tính. Đây là một ưu điểm của sản phẩm biến tính so với BMI không biến tính.

#### *3.1.2. Phân tích nhiệt DSC*

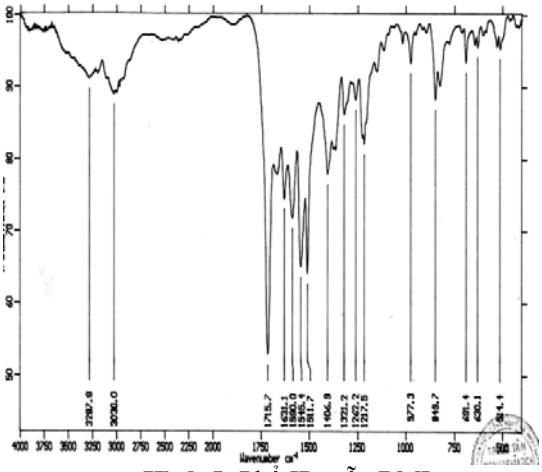



**Hình 4:** Giản đồ DSC 2 mẫu BMI và BMI.BT. 1,6:1. 5h

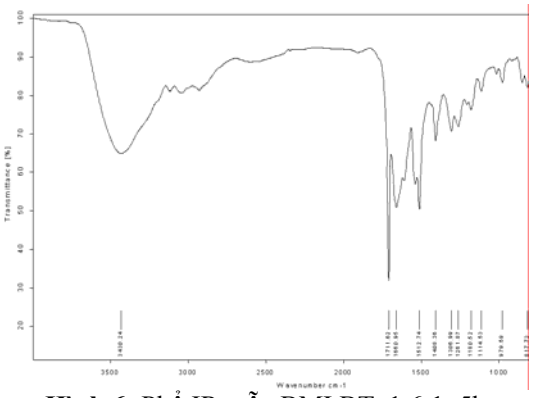
Nhìn vào giản đồ phân tích nhiệt ta nhận thấy có những điểm khác biệt sau:

Sản phẩm BMI có một mũi chảy và một mũi đóng rắn rõ ràng, còn với sản phẩm biến tính xuất hiện điểm chuyển (giống điểm chuyển $T_g$ của cấu trúc vô định hình) và không thể hiện rõ mũi đóng rắn. Điều này là do BMI có cấu trúc kết tinh, đồng nhất nên thể hiệân một mũi chảy rõ ràng. Hơn nữa nhiệt độ chảy gần nhiệt độ đóng rắn nên có sự đóng rắn đồng loạt các nối đôi, tỏa ra lượng lớn năng lượng nên có sự chuyển đổi rõ rệt trên giản đồ. Ngược lại, sản phẩm biến tính có mạch phân tử dài hơn và có độ đa phân tán nên có cấu trúc vô định hình, xuất hiện nhiệt độ thủy tinh hóa. Ở trạng thái này mạch không được linh động và sắp xếp không đồng nhất nên sự đóng rắn diễn ra không đồng thời và ta không thấy rõ mũi tỏa nhiệt của quá trình đóng rắn trên giản đồ DSC.

#### *3.1.3. Phân tích phổ FTIR*



**Hình 5:** Phổ IR mẫu BMI



**Hình 6:** Phổ IR mẫu BMI.BT. 1,6:1. 5h

So sánh phổ 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.

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

Ứng với mỗi tỉ lệ biến tính cần một thời gian phản ứng khác nhau. Hàm lượng DDM càng tăng 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*

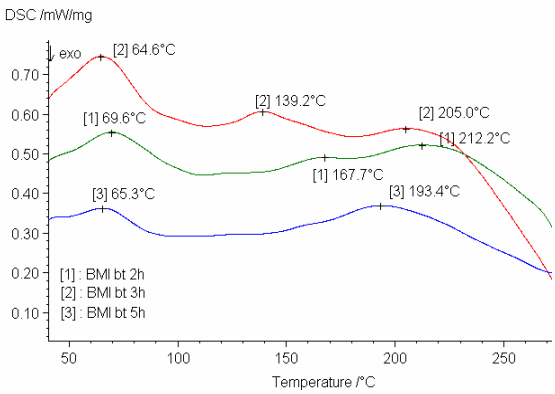
Kết quả sắc ký gel (Bảng 1) cho thấy khối lượng phân tử tăng lên theo thời gian phản ứng. Cùng một thời gian phản ứng khối lượng phân tử tăng khi giảm tỉ lệ biến tính. Do giảm tỉ lệ biến tính nồng độ DDM trong dung dịch phản ứng tăng làm tăng vận tốc phản ứng. Đối với tỉ lệ biến tính 2:1 sau 5 giờ phản ứng khối lượng phân tử đã đạt tới khối lượng lý thuyết. BMI.BT.5h tỉ lệ 1,6:1 có độ đa phân tán cao ($I_p$ = 1,31) do ở tỉ lệ này theo lý thuyết không có một công thức chung cho sản phẩm biến tính như ở tỉ lệ 2:1.

**Bảng 1:** Kết quả đo sắc ký gel

| Thời gian | $\frac{n_{BMI}}{n_{DDM}}$ | $M_{lý\ thuyết}$ | $M_n$ | $M_W$ | $I_P$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 3 giờ | 2:1 | 950 | 697,2 | 843,7 | 1,21 |
| | 1,6:1 | 1332 | 754,2 | 897,3 | 1,18 |
| 5 giờ | 2:1 | 950 | 944,8 | 1002 | 1,06 |
| | 1,6:1 | 1332 | 1118 | 1468 | 1,3 |

#### *3.2.2. Phân tích nhiệt DSC*

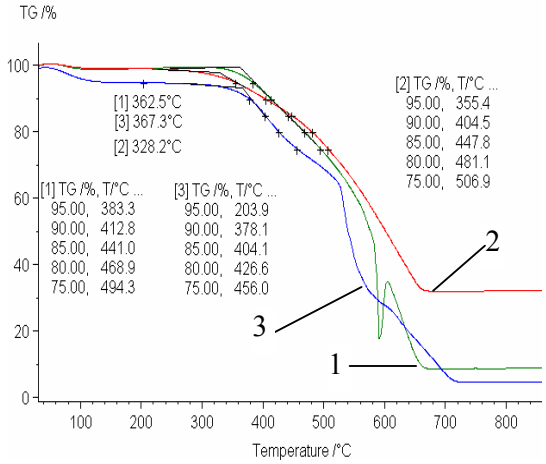
Giản đồ phân tích nhiệt (Hình 7)cho thấy: Ở 2 giờ có mũi chảy 167,7$^0$C là mũi chảy của sản phẩm trung gian chứ không phải là mũi chảy của BMI (163$^0$C ). Mặt khác trên đường phân tích nhiệt không có mũi chảy của DDM (87÷90$^0$C) chứng tỏ ở thời gian 2 giờ toàn bộ DDM đã kết hợp với BMI. Ở 3 giờ khối 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. Bởi vì khi tăng thời gian phản ứng các sản phẩm trung gian sẽ kết hợp với nhau tạo độ đa phân tán cao. Các mạch không đồng nhất về cấu trúc nên sản phẩm có cấu trúc vô định hình.




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

### 3.3. Tính chất của BMI và BMI.BT

#### *3.3.1. Khả năng bền nhiệt*



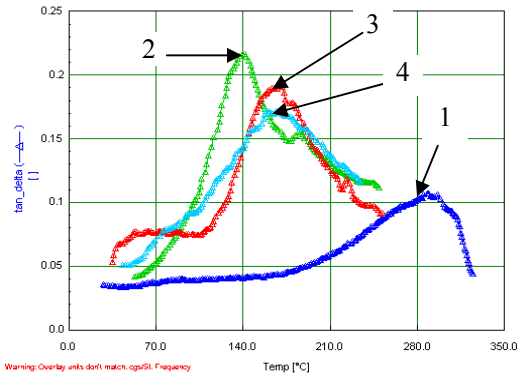

**[1]**BMI.BT.ĐR màng TL1,6:1; **[2]**BMI.BT.ĐR compozit TL1,6:1; **[3]**BMI.ĐR màng.

**Hình 8:** Giản đồ TGA của BMI từ DDM và BMI biến tính bằng DDM

Qua đồ thị TGA ta thấy các mẫu sau khi biến tính đều có độ bền nhhiệt giảm so với BMI không biến tính, điều này là do sau khi biến tính mạch phân tử dài hơn và độ đa phân tán cao, nên kém bền nhiệt. 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. Do quá trình đóng rắn trên màng không bị cản trở bởi cốt sợi như đối với compozit, hơn nữa do màng mỏng nên quá trình truyền nhiệt đồng đều hơn nên khả năng đóng rắn sâu hơn.

### *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

**Bảng 2:** $T_g$ của BMI và BMI.BT ở từng tỉ lệ và khoảng thời gian đóng rắn thêm khác nhau

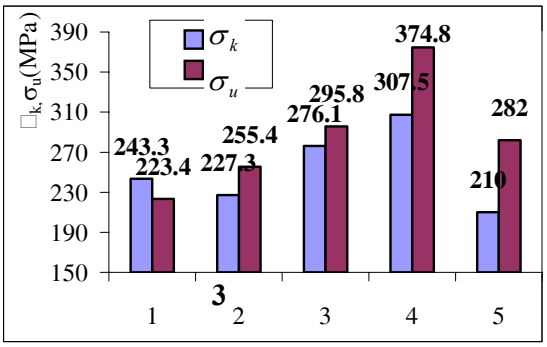
| Mẫu | BMI | BMI.BT 2:1 | BMI.BT 1,6:1 | BMI.BT 1,4:1 |
|---|---|---|---|---|
| **$T_g$ ($^0$C)** | 291 | 170 | 168 | 141 |

Tỉ lệ biến tính giảm thì $T_g$ giảm. Do tỉ lệ biến tính giảm làm tăng khối lượng phân tử giữa các cầu nối ngang, cấu trúc lỏng lẻo hơn.

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

**Bảng 3:** Ứng suất và modul khi đo uốn và kéo compozit vải cacbon (tỉ lệ sợi/nhựa=5/5) nền là BMI và BMI.BT với các tỉ lệ biến tính khác nhau

| Tỉ lệ biến tính | BMI | BMI.BT 2:1 | BMI.BT 1,6:1 | BMI.BT 1,4:1 | BMI.BT 1,2:1 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\sigma_u$(Mpa) | 243,3 | 227,3 | 276,1 | **307,5** | 210 |
| $E_u$(Gpa) | 23,56 | 18,27 | 27,19 | **26,11** | 24,44 |
| $\sigma_K$(Mpa) | 223,4 | 255,4 | 295,8 | **374,8** | 282 |
| $E_K$(Gpa) | 9,81 | 9,27 | 11,48 | **11,976** | 11,31 |
| $E_P$ (mJ/mm) | 126,5 | 111,06 | 145,78 | **162,24** | 155,3 |




**1**-BMI; **2**-BMI.BT.2:1; **3**-BMI.BT.1.6:1; **4**-BMI.BT.1.4:1; **5**-BMI.BT.1,2:1

**Hình 10:** Ứng suất uốn và kéo compozit vải cacbon (tỉ lệ sợi/nhựa=5/5) nền là BMI và BMI.BT với các tỉ lệ biến tính khác nhau

Ứng suất uốn và kéo tăng khi tỉ lệ biến tính giảm. Modul đàn hồi của BMI.BT tỉ lệ 1,4:1 giảm một ít so với BMI.BT tỉ lệ 1,6:1. Do khi mạch phân tử kéo dài sẽ làm vật liệu dẻo dai (tăng ứng suất uốn) nhưng sẽ làm giảm độ cứng của vật liệu. Tuy nhiên, tỉ lệ biến tính cũng chỉ giảm tới một giới hạn nhất định bởi vì khi mạch phân tử dài, quá trình tẩm, sấy sẽ khó khăn và mật độ liên kết ngang giữ các mạch phân tử nhỏ nên cơ tính không cao.

Tỉ lệ biến tính giảm thì độ bền va đập tăng. Do giảm tỉ tệ biến tính, khối lượng phân tử giữa các nối ngang trong cấu trúc không gian tăng làm tăng độ dẻo dai của vật liệu. Sản phẩm biến tính bền va đập hơn sản phẩm chưa biến tính, đặc biệt ở tỉ lệ 1,4:1. Kết quả này cũng phù hợp với kết quả đo bền kéo, bền uốn. Chứng tỏ quá trình biến tính có hiệu quả.

Sản phẩm biến tính có tính chất vượt trội so với trước biến tính. 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 | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $\sigma_u$ (MPa) | $E_u$ (GPa) | $\sigma_k$ (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 đó sử dụng tỉ lệ này để gia công compozit cho tất cả các tỉ lệ biến tính cũng như BMI chưa biến tính.

### *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 | $\sigma_U$ (MPa) | $E_U$ (GPa) | $\sigma_K$ (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

Chúng tôi đã xây dựng được quy trình tổng hợp BMI biến tính. Phản ứng biến tính có thể xẩy ra ở nhiều tỉ lệ khác nhau. 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, x = 1,6 thời gian phản ứng 6 giờ, x = 1,4 thời gian phản ứng 8 giờ, x = 1,2 thời gian phản ứng 10 giờ.
Chúng tôi đã xây dựng được quy trình gia công compozit trên cơ sở nhựa BMI.BT vải cacbon. Kết quả DMTA, bền va đập, bền uốn, bền kéo phù hợp nhau và nói lên rằng sản phẩm biến tính dẻo dai hơn sản phẩm không biến tính. Tỉ lệ biến tính 1,4:1 cho kết quả cơ lý tốt nhất.
Tỉ lệ sợi/nhựa=7/3 cho 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.

## 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.
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.