

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.11.028

双马来酰亚胺树脂增韧改性研究进展

张博,王汝敏,王道翠,强雪原

(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710129)

摘要:综述了双马来酰亚胺(BMI)增韧改性研究的最新进展,详细介绍了各种增韧改性方法,并简要阐述了其改性机理和改性效果,包括二元胺改性、烯丙基化合物改性、内扩链改性、橡胶改性、热塑性塑料改性、热固性塑料改性、纳米粒子改性、晶须改性及液晶改性,并提出了未来BMI增韧改性的发展方向。

关键词:双马来酰亚胺;增韧;改性;机理

中图分类号:TQ323.7 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2013)11-0120-06

Advance in Toughening Modification of Bismaleimide Resin

Zhang Bo, Wang Rumin, Wang Daocui, Qiang Xueyuan

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

Abstract: The new advancement in toughening modification of bismaleimide(BMI) resin was reviewed. The main modified methods, including diamine modification, allyl compounds modification, internal chain expansion modification, rubber modification, thermoplastic or thermosetting plastics modification, nano-particles modification, whisker modification, liquid-crystal modification were introduced in detail. The mechanism and effect of the modification were expounded in brief. The future development direction in toughening modification of BMI resin was presented.

Keywords: bismaleimide resin; toughening; modification; mechanism

先进树脂基复合材料(APC)在航空、航天工业中显示出了独特的优势和潜力,基体树脂性能已成为树脂基复合材料应用水平的重要标志之一。目前用于APC的基体树脂主要有环氧树脂(EP)、聚酰亚胺(PI)和双马来酰亚胺(BMI)^[1]。APC基体树脂都具有优异的性能,其中,BMI玻璃化转变温度(T_g)为250~300℃,断裂伸长率为1.0%~2.0%。它具有耐高温、耐辐射、耐湿热、吸湿率低和热膨胀系数小等优点,而且BMI比EP耐热性更好,比PI成型温度和压力更低。然而,BMI存在着熔点高、溶解性差、成型温度高、固化物脆性大等缺点,其中韧性差是阻碍其进一步发展的关键因素,所以增韧改性是BMI改性的研究重点^[2-3]。

目前BMI增韧改性方法主要有以下几种:二元胺改性^[4],烯丙基化合物改性^[5],内扩链改性,橡胶改性,热塑性塑料改性^[6],热固性塑料改性^[7],纳米粒子改性,晶须改性,液晶改性^[8-9]。笔者对BMI增韧改性方法和相关机理进行探讨,并展望了BMI改性的发展趋势。

1 共聚增韧

1.1 二元胺增韧

二元胺与BMI单体共聚是BMI较早使用的增韧改性方法,研究较多的是芳香族二元胺与BMI单体共聚体系。利用BMI的高反应性,首先使BMI与二元胺进行Michael

加成反应生成线性嵌段聚合物,然后马来酰亚胺(MI)上的双键打开进行自由基型固化反应,并形成交联网络^[10]。

N.Regnier等^[11]用有机硅改性的BMI(K736)与芳香族二元胺进行共聚改性。采用核磁共振(NMR)对共聚反应机理进行了研究。结果表明,二元胺与BMI的共聚反应主要是由Michael加成和BMI端基的加成反应构成;扫描电子显微镜(SEM)研究表明固化反应中有相分离发生;动态力学热分析(DMA)研究了固化物的热性能, T_g 随着BMI含量的增加而升高(T_g 最高达348℃);固化物交联密度、断裂韧性(K_{IC} 在4.1~4.9 MPa·m^{1/2})等受固化反应条件的影响;二元胺和有机硅提高了BMI的冲击性能,改善了韧性。

Zhou Boxuan等^[12]用合成的新型BMI单体(BMITB),改性环氧酚醛树脂(ECN)/二氨基二苯砜(DDS),通过傅立叶变换红外光谱(FTIR),NMR和元素分析(EA)等表征了BMITB的化学结构;差示扫描量热(DSC)和热失重(TG)分析表明,BMITB含量较高时,BMITB/DDS/ECN固化过程出现两个高于250℃的 T_g ,可能形成了互穿网络结构(IPN),固化物的起始热分解温度(T_d)高于390℃;BMITB含量较

联系人:王汝敏,教授,博士生导师,主要从事高分子材料及其复合材料的研究

收稿日期:2013-08-19

低时,无相分离出现。

张曼等^[13]用二元胺(DDM),增韧剂(1,3-BOX)和改性剂(N-DVBA)同时改性BMI树脂。采用DSC, TG, DMA研究改性体系的力学性能和热性能。表明,当1,3-BOX质量分数为20%时,BMI/DDM/1,3-BOX/N-DVBA的拉伸强度(88.5 MPa)与改性前相比提高了76.3%,而 T_g (279.1℃)没有明显降低,起始分解温度(346℃)及断裂伸长率(2.5%)稍有增加;拉伸断面的SEM分析表明,改性BMI具有较好的韧性,DDM和1,3-BOX对BMI/N-DVBA的增韧效果非常明显,同时保持了BMI的耐热性。

芳香族二元胺改性BMI具有良好的耐热性和力学性能,但仍存在工艺性欠佳,韧性不高,粘结性差等问题。

1.2 烯丙基化合物增韧

烯丙基化合物与BMI单体共聚是BMI增韧改性技术中比较成熟的一种,MI中的双键与烯丙基首先进行双烯加成反应生成1:1的中间体,而后在较高温度下中间体再与BMI进行Diels-Alder反应和阴离子酰亚胺齐聚反应,生成具有梯形结构的高交联密度的韧性树脂^[14-15]。

高艳等^[16]用3,3'-二烯丙基双酚A(DP)、多官能团改性剂C和催化剂I改性BMI树脂。采用DSC和FTIR研究了改性BMI反应动力学、反应机理等。结果表明,催化剂I对固化反应具有重要促进作用,改性BMI树脂的固化温度由259℃降为178℃;烯丙基与MI的双烯加成(ene)反应非常显著,与改性剂C和DP的“ene”反应历程相似。

Tang Haoyu等^[17]用2,2'-烯丙基双酚A(DBA)和三种溶解性好、可设计性强的新型烯丙基-BMI单体(A2B, AB和AB2)合成了高性能烯丙基BMI(BMI/DBA)。采用DSC, TG, DMA等研究了BMI/DBA的热性能和力学性能。结果表明, BMI/DBA的 $T_g > 270^\circ\text{C}$,热分解温度 $> 400^\circ\text{C}$;当AB质量分数为10%时, BMI/DBA-AB冲击强度(7.5 kJ/m²)与BMI/DBA相比下降了21.1%,未达到增韧效果。

Li Wanwan等^[18]用聚二甲硅氧烷低聚物(PDMS)改性烯丙基酚醛树脂(AN)/4,4'-BMI二苯基甲烷。采用FTIR, NMR, DMA和凝胶渗透色谱(GPC)等研究了BMI/PDMS-AN的结构特征,固化行为,以及PDMS分子量对其力学性能的影响。结果表明,PDMS将柔性的Si—O键引入AN分子主链上,提高了BMI/AN的韧性;当PDMS质量分数为5%,数均分子量为1000时, BMI/PDMS-AN冲击强度为8.1 kJ/m²,是BMI/AN的3.4倍,PDMS显著提高了BMI/AN的冲击强度,改善了韧性;PDMS含量一定时,其数均分子量的变化对BMI/PDMS-AN韧性没有显著影响。

虽然烯丙基化合物改性BMI能显著提高其韧性,但还不能达到APC基体树脂所要求的既耐高温又具有高韧性的

水平。因此,烯丙基化合物改性BMI常需要加入其它物质才能同时拥有较高的韧性、耐热性和好的加工性能。Zheng Hongfei等^[19]用合成的烯丙基酚醛树脂(PF)共聚改性BMI;何先成等^[20]用高度烯丙基化的AN共聚改性BMI,提高了BMI的韧性和工艺性。

1.3 内扩链增韧

酰胺型、环氧骨架型、硅氧键型、醚键型、氨基键型等长链分子与BMI共聚增韧改性BMI的方法称为BMI内扩链法增韧。这类长链分子主要是通过延长MI环间的R链的长度,增加链的自旋性和柔韧性来达到增韧目的。

Tang Haoyu等^[21]用含有1,3,4-氧二氮唑链节的苯基化合物和硅烷化合物改性BMI,得到了耐高温的BMI树脂体系。采用DSC, TG, DMA等研究了改性BMI树脂体系的热性能、力学性能等。结果表明,改性BMI具有良好的耐热性($T_g > 350^\circ\text{C}$),高温(400℃)弯曲弹性模量为4.4 GPa。

Li Youqing等^[22]用双恶唑啉(1,3-PBO)和油酸(OA)共聚改性BMI。采用FTIR, DSC, TG等研究了BMI/1,3-PBO/OA共聚物的结构、耐热性、力学性能等。结果表明,1,3-PBO和OA降低了BMI的固化温度,提高了固化物的交联密度和强度;BMI/1,3-PBO/OA固化过程中形成了酰胺键和长链油酸结构,分子链柔性增加,韧性提高,并且体系的 T_g 较高,具有优异的耐热性和耐水性。

刘莎莎等^[23]用叔丁基二胺单体(BATB)、双酚A二酐(BPADA)和封端剂马来酸酐合成了含酰亚胺环的内扩链BMI,并用DBA改性该内扩链BMI制得无胶型挠性覆铜板。采用FTIR, NMR, DSC, TG等研究了改性BMI的固化行为、热性能、力学性能等。结果表明, DBA与封端聚酰亚胺物质的量之比为1:1时,增韧改性效果最佳,不但提高了BMI的力学性能(拉伸强度为67.1 MPa,断裂伸长率最大为6.2%),而且不降低其耐热性,所得两层型挠性覆铜板具有优异的耐热性,良好的尺寸稳定性和较低的吸水率。

目前,研究的内扩链BMI的固化温度和熔点都较高,很难用于复合材料的成型。

2 共混增韧

2.1 橡胶增韧

带有活性端基(如羧基、羟基、胺基等)的橡胶增韧BMI,大大提高了体系的冲击性能。其增韧机理是银纹-剪切带理论,即橡胶中的活性基团与BMI中活性基团反应形成嵌段,在树脂固化过程中,橡胶段析出形成两相结构。橡胶增韧BMI中的橡胶相作为应力集中点诱发基体剪切屈服和银纹化,显著提高BMI韧性。王超等^[24]用液体端羧基丁腈橡胶(CTBN)改性BMI, BMI/CTBN断面上形成无规则空穴,呈韧性断裂特征。

液体橡胶增韧 BMI 可以使 BMI 韧性成倍提高,但是降低了耐热性,因此很少用作 APC 基体树脂。CTBN 是当前研究较多的改性橡胶,但是其成本较高,不利于广泛推广^[25]。

2.2 热塑性塑料增韧

热塑性塑料 (TP) 与 BMI 共混增韧是近年来研究比较多的改性方法。TP 的加入改变了 BMI 的聚集态结构,形成了宏观上均匀而微观上两相的微观结构。这种结构有效引发银纹及剪切带,使材料可以发生较大的形变。由于银纹和剪切带的协同效应以及 TP 颗粒对银纹的阻碍作用,可阻止裂纹的进一步发展,使材料在破坏前消耗更多的能量,达到增韧改性的目的。常用的 TP 主要有聚醚酰亚胺 (PEI)、聚醚酮 (PEK)、聚醚砜 (PES) 等。

Sun Bin 等^[26]用端氨基超支化聚硅氧烷 (AHBSi) 改性 BMI/PEI 体系。采用 DMA 等研究了 BMI/AHBSi/PEI 的相容性、力学性能等。结果表明,当 AHBSi 质量分数为 50% 时, BMI/AHBSi/PEI 的冲击强度 (28 kJ/m^2) 与 BMI/PEI 相比提高了 27.3%, 与 BMI 相比提高了 75%; 当 AHBSi 质量分数为 50% 时, BMI/AHBSi/PEI 的冲击强度达到最大值 (43.9 kJ/m^2) 与 BMI/PEI 相比提高了 90%, 与 BMI 相比提高了 160%; AHBSi 与 PEI 提高了 BMI 的韧性和相容性, 同时保持了良好的刚性, 降低了介电常数和介电损耗。

吴寅等^[27]用 PEK 和 DBA 增韧 BMI, 制备了 BMI/PEK/DBA 树脂。采用 FTIR、TG、SEM 等研究了 BMI/PEK/DBA 的固化反应、力学性能、热稳定性等。结果表明, PEK 显著地提高了 BMI 的韧性、强度以及热稳定性; 当 PEK 质量分数为 8% 时, 与 BMI/DBA 相比, BMI/PEK/DBA 的冲击强度为 12.3 kJ/m^2 , 提高了 61.8%, 弯曲强度为 130.3 MPa 提高了 51.3%, 热失重 5% 的温度 ($T_{d5\%}$) 提高 4.6%; BMI/PEK/DBA 断面有明显的相分离现象, 存在部分韧窝, 表明 PEK 对 BMI 具有良好的增韧效果。

Yi Xiaosu 等^[28]用热塑性非晶态 PEK(PAEK) 改性 6421 型 BMI, 通过 RTM 成型方法制备了碳纤维 (CF) 增强 BMI 复合材料 (BMI/CF/PAEK)。采用 SEM、光学显微镜 (OM) 等研究了 BMI/CF/PAEK 的力学性能、断面形貌等。结果表明, 当 PAEK 质量分数为 16.8% 时, BMI/CF/PAEK 冲击损伤后的压缩强度 ($CAI=254 \text{ MPa}$) 与 BMI/CF 相比提高了 63.9%, 损伤区域 (527 mm^2) 减小了 63.3%; 当 PAEK 质量分数为 20.2% 时, BMI/CF/PAEK 的 CAI (277 MPa) 与 BMI/CF 相比提高了 78.7%, 损伤区域 (519 mm^2) 减小了 63.9%; PAEK 提高了 BMI 的韧性。

K.Salini 等^[29]用丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 (ABS) 改性 BMI, 并制备了 CF 增强的 BMI 复合材料 (BMI/CF/ABS)。采用 DSC、SEM 等研究了基体树脂的黏度、热稳定

性和 ABS 含量对 BMI 力学性能的影响。结果表明, 当 ABS 质量分数为 6% 时, BMI/CF/ABS 拉伸强度 (约 484 MPa) 和冲击强度 (约 2480 J/m , ASTM) 最高, 与 BMI/CF 相比提高了 11%, 29%, 而且具有较高的热稳定性 ($T_g=288^\circ\text{C}$); 随着 ABS 含量的提高, BMI 的黏度变大, 工艺性变差; ABS 不但显著改善了 BMI 的韧性, 而且对耐高温性能损失最小, 同时保持了较好的力学性能。

但是, 为了达到较好的增韧效果, 热塑性塑料的质量分数较高 (15%~30%), 易造成 BMI 黏度过高, 工艺性下降。

2.3 热固性塑料增韧

热固性塑料增韧改性 BMI 是利用两种树脂的官能团发生化学反应得到的一种新的改性树脂体系。这种改性 BMI 综合了两种树脂的优点, 同时弥补了单一树脂的不足, 可在不损失 BMI 优良耐热性的情况下改善 BMI 的韧性和粘结性。通常情况下用 EP、氰酸酯 (CE) 以及 EP/CE 体系对 BMI 进行改性。

Xiong Xuhai 等^[30]用缩水甘油醚型双酚 A EP(DGEBA) 和 DDS 改性 BMIP (MI 环与芳香族基不对称连接的), 制备了一种新型热固性 BMI 树脂体系 (BMIP/DGEBA/DDS); 低温时 DGEBA、DDS 和双键发生阴离子聚合和 Michael 加成反应; DGEBA 降低了 BMIP 的固化温度, 耐热性和 T_g 。李全步等^[31]把 BMI 引入酚醛型 EP(F-51)/芳香胺 (DAMI) 体系; 随着 BMI 含量的增加, BMI/DAMI/F-51 的热稳定性逐渐提高, 冲击强度先增大后减小; 当 BMI 质量分数 20% 时, 冲击强度 (33.62 kJ/m^2) 提高了 200%; 改性后断裂面出现明显韧性断裂特征。K.Dinakaran 等^[32]把 EP/不饱和树脂 (EP/UP) 交联网络结构引入 BMI/DDM 中, BMI/UP/EP 具有优异力学性能、热性能和韧性; 存在最佳配比 BMI/UP/EP=15/30/100, 此时平面应变 K_{IC} 为 $3.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。K.P.O.Mahesh 等^[33]把聚氨酯 (PUR), EP 引入 BMI/DDM 中, PUR/EP 树脂交联结构的形成, 提高了 BMI/PUR/EP 体系的韧性和应力应变性能; 随着 BMI 含量的提高, BMI/PUR/EP 体系冲击强度降低。

A.Ganesan 等^[34]用一种功能化的新型二异 CE 改性 BMI, 并制备了玻璃纤维 (GF) 增强 BMI/CE (BMI/GF/CE) 复合材料, 随着 CE 的含量的增加, BMI/GF/CE 的拉伸强度、弯曲强度、断裂韧性、冲击强度增大 [复合材料中纤维的体积分数为 $(41 \pm 3)\%$ 时, I 型层间断裂韧性 (G_{IC}) 为 $104 \sim 136 \text{ J/m}^2$, 冲击强度为 $1121 \sim 1218 \text{ J/m}$, 随着 CE 含量的增加而增大]; BMI/CE 具有良好的热性能、电性能和力学性能, 是理想的高性能聚合物基复合材料基体树脂之一。Ji Lifu 等^[35]用活性超支化聚硅氧烷 (HPSiE) 改性 BMI, 后与 CE 经过共聚反应得到 BMI/HPSiE/CE, HPSiE

有效地提高了 BMI/CE 的韧性和耐水性,而且随着 HPSiE 含量的提高,增韧效果更佳;当 HPSiE 质量分数为 15% 时, BMI/HPSiE/CE 冲击强度(约 16.5 kJ/m^2) 达到最大,与 BMI/CE 相比提高了 50%;HPSiE 不但提高了 BMI/CE 的韧性,而且保持了 BMI/CE 树脂良好的热性能和介电性能。

BMI/EP 体系使 BMI 原有的耐热性和拉伸强度降低;而 BMI/CE 体系的增韧效果不佳,且其工艺性较差,成本较高。若将 EP, BMI, CE 3 种树脂共混,可得到综合性能更好的 BMI/EP/CE 复合树脂。闫红强等^[36]用含有萘环和醚键的 BMI 树脂(BMPN)和 CE 树脂(DNCY)制备 BMI 三嗪(BT)树脂基体层压板, BMPN 以及形成的 IPN 结构可有效改善层压板的柔韧性、介电性能和吸水性能; BMPN/DNCY 具有很好的热稳定性($T_{5\%}=440^\circ\text{C}$),高温(700°C)质量保持率为 60%。

通过与活性超支化聚合物共聚来提高热固性树脂的韧性为发展高性能树脂基体提供了新思路。Huang Pingzhen 等^[37]用高性能超支化聚亚苯基氧化物(HBPPO)改性 BMI/DBA,得到了热稳定性好、介电性能高的 BMI/HBPPO/DBA。

3 其它增韧方法

除了上述几种主要的增韧方法外, BMI 树脂的增韧改性还有很多其它的方法,如纳米粒子增韧、晶须增韧、液晶增韧等。

3.1 纳米粒子增韧

纳米粒子增韧 BMI,可以有效地改善 BMI 的力学性能、耐热性,这是由于纳米粒子具有特殊的小尺寸效应、表面界面效应等。

Yan Hongxia 等^[38]用经过硅烷偶联剂表面处理的 Si_3N_4 纳米粒子改性新型低黏度的 BMI,制备了 BMI/ Si_3N_4 纳米复合材料。采用 DMA, SEM 等研究了 BMI/ Si_3N_4 冲击强度、弯曲强度和储能模量等。结果表明,当 Si_3N_4 质量分数为 3% 时, BMI/ Si_3N_4 力学性能最佳,与 BMI 树脂相比,冲击强度(约 15 kJ/m^2)、弯曲强度(约 85 MPa)分别提高了 52.3%, 20.9%, 室温下储能模量(约 4 GPa)提高了 54%,但是 T_g 稍有下降; BMI/ Si_3N_4 冲击断面呈鱼鳞状凹凸面,断裂源及河流区长径比都比 BMI 小,且单位面积上的韧窝较多。

Zhang Yi 等^[39]用端氨基多层碳纳米管($\text{NH}_2\text{-MWNTs}$)改性 BMI,通过溶液混合法制备了 BMI/ $\text{NH}_2\text{-MWNTs}$ 纳米复合材料。采用 TEM, SEM 等研究了 BMI/ $\text{NH}_2\text{-MWNTs}$ 的力学性能和断面形貌。结果表明,随着 $\text{NH}_2\text{-MWNTs}$ 含量增加, BMI/ $\text{NH}_2\text{-MWNTs}$ 的冲击强度先增大后减小;当 $\text{NH}_2\text{-MWNTs}$ 质量分数为 0.6% 时, BMI/ $\text{NH}_2\text{-MWNTs}$ 的冲击强度最优(12.6 kJ/m^2)与 BMI 相比增加了 58.5%;

BMI/ $\text{NH}_2\text{-MWNTs}$,断面较为粗糙,韧窝较多,提高了冲击强度。

Yao Wei 等^[40]用空心硅管(mHST)改性 BMI/DBA,制备了新型高性能绝缘复合材料(BMI/mHST/DBA)。采用 DMA, TG, DSC, SEM, TEM 等研究了 BMI/mHST/DBA 的力学性能、耐热性等。结果表明, mHST 提高了 BMI 的韧性、介电性能和阻燃性; BMI/mHST/DBA 冲击强度大于 BMI/DBA 的冲击强度,其值与 mHST 的含量密切相关;当 mHST 质量分数为 0.5% 时, BMI/mHST/DBA 冲击强度(约 23.5 kJ/m^2) 达到最大,与 BMI/DBA 相比提高了 120%; BMI/mHST/DBA 断面有大量狭窄的裂缝,且形成了新的表面,能够消耗更多的能量,提高了 BMI 的冲击强度。

3.2 晶须增韧

晶须改性 BMI 是当前研究的一个新热点。晶须因为尺寸小、纯度高,不存在内部结构缺陷,是一种理想 APC 增强增韧材料。

马晓燕等^[41]用钛酸钾晶须(TKw)改性 BMI/DBA,制备了 BMI/TKw/DBA 复合材料。采用 FTIR, SEM, DSC 等研究了 BMI/TKw/DBA 固化反应、力学性能、热性能等。结果表明, TKw 提高了 BMI 的力学性能和热性能;当 TKw 质量分数为 15% 时, BMI/TKw/DBA 的综合性能最佳[弯曲强度 137.0 MPa, 冲击强度 12.8 kJ/m^2 , 热变形温度(HDT)= 294°C]; BMI/TKw/DBA 冲击断面上存在大量韧窝,晶须周围有细微状微裂纹,同时随着 TKw 含量的增加,断裂面由以脆性断裂为主向以韧性断裂为主过渡。

Liang Guozheng 等^[42]用硅烷偶联剂(KH-921)和硼酸盐偶联剂(BE4)处理过的硼酸铝晶须($\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$)增强 BMI/DBA 制备了 BMI/ $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ /DBA 复合材料。采用 DSC, SEM 等研究了 BMI/ $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ /DBA 的热性能以及不同偶联剂对力学性能的影响。结果表明, KH-921 处理过的 $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ 质量分数为 5%, 与 BMI/DBA 树脂相比, BMI/ $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ /DBA 弯曲强度(131.7 MPa)提高了 11.6%, 冲击强度(12.4 kJ/m^2)降低了 1.6%; BE4 处理过的 $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ 质量分数为 5%, BMI/ $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ /DBA 弯曲强度(136.2 MPa)、冲击强度(14.5 kJ/m^2)与 BMI/DBA 树脂相比分别提高了 15.4%, 15.1%; BE4 处理过的晶须改变了 BMI 树脂裂纹的特征,存在大量韧性断裂区域,提高了 BMI 的韧性;而 KH-921 处理过的晶须使体系韧性稍有下降。

Gu Aijuan^[43]等用硼酸铝晶须($\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$)增强 BMI/DBA 制备了 BMI/ $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ /DBA 覆铜板(CCL)用基体树脂。采用 DMA, SEM 等研究了 BMI/ $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ /DBA 的热稳定性、力学性能、介电性能等。结果表明,经过表面处理的 $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ 能有效地提高 BMI 的弯曲强度、层间剪切强度、热

变形温度和介电性能。

3.3 液晶增韧

热固性液晶树脂具有热固性树脂和液晶的双重特性,研究较多的热固性液晶树脂有丙烯酸酯(AA)类液晶、EP类液晶、CE类液晶和BMI类液晶树脂等。液晶在改性树脂中起到了裂纹钉锚的作用,液晶作为第二相,具有一定的韧性和较高的断裂伸长率,可以对裂纹的扩展起到约束闭合作用,从而阻止裂纹的进一步扩展,达到增韧目的。

陈立新等^[44]用含芳香酯基液晶基元环氧化合物(PHBHQ)与BMI和4,4'-二氨基二苯基双酚A(DDBA)的预聚体合成共聚物(PHBHQ/DDBA/BMI)。采用FTIR, SEM等研究了BMI/PHBHQ/DDBA的结构,力学性能等。结果表明,当BMI:DDBA=1:1.5时, BMI/PHBHQ/DDBA冲击强度(23.1 kJ/m²)最高,增韧效果最佳,且综合性能(弯曲强度99.0 MPa, HDT=160℃)也较好; BMI/PHBHQ/DDBA具有典型的韧性断口特征韧窝。

PHBHQ改性BMI克服了橡胶弹性体、热塑性树脂与BMI相容性的问题,为改性BMI树脂提供了新的途径。

A. Fallahi等^[45]用3种胺类单体[DDM, 4,4'-二氨基二苯醚(DDE)和DDS]与顺丁烯二酸酐反应合成了3种具有不同桥键的芳香族双马来酰亚胺(BMIDDM, BMIDDE和BMIDDS), BMIDDM/BMIDDS共晶体的熔点较低,但与单体相比已经有所提高;增加BMIDDM/BMIDDE和BMIDDE/BMI DDS中一种单体的含量,共晶体混合物将出现两个熔点。

4 结语

为了将良好的韧性、工艺性和优良的耐热性结合起来, BMI增韧改性的研究重点在于增韧改性的同时不损失其良好的耐热性能、降低熔点和成型温度、改善溶解性能、提高加工性能等。我国在BMI增韧改性方面的研究与国外相比还有较大差距,因此必须加大BMI增韧改性的研究,并根据实际需要开发出针对性强,成本低廉的高性能BMI树脂。

参考文献

- [1] 黄志雄,等. 热固性树脂复合材料及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006:187-221.
Huang Zhixiong, et al. Thermo-setting resin matrix composites and application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006:187-221.
- [2] Chen Xiangxiu, et al. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(5):698-706.
- [3] 益小苏. 先进树脂基复合材料高性能化理论与实践[M]. 北京: 国防工业出版社, 2011:1-7.
Yi Xiaosu. Theory and application of high-performance polymer matrix composites[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2011:1-7.
- [4] Takeichi T, et al. Polymer, 2008, 49(5):1 173-1 179.
- [5] Ursache O, et al. Journal of Polymer Research, 2012, 19(8):1-9.
- [6] Cheng Qunfeng, et al. Chinese Journal of Aeronautics, 2009, 22(1):87-96.
- [7] Ye Xiaochuan, et al. Composite Interfaces, 2012, 19(7):461-473.
- [8] Zeng Li, et al. Journal of Materials Science, 2012, 47(6):2 548-2 558.
- [9] Biju R, et al. High Performance Polymers, 2013, 25(4):464-474.
- [10] Selvaganapathi A, et al. High Performance Polymers, 2013, 24(1):1-12.
- [11] Regnier N, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 78(13):2 379-2 388.
- [12] Zhou Boxuan, et al. Polymer Engineering & Science, 2009, 49(8):1 525-1 532.
- [13] 张曼,等. 宇航材料工艺, 2012, 42(3):34-37.
Zhang Man, et al. Aerospace Materials & Technology, 2012, 42(3):34-37.
- [14] 蒋洋,等. 中国胶黏剂, 2011, 20(7):48-52.
Jiang Yang, et al. China Adhesives, 2011, 20(7):48-52.
- [15] Yan Hongqiang, et al. European Polymer Journal, 2009, 45(8):2 383-2 390.
- [16] 高艳,等. 中国胶黏剂, 2009, 18(1):1-5.
Gao Yan, et al. China Adhesives, 2009, 18(1):1-5.
- [17] Tang Haoyu, et al. Polymer, 2009, 50(6):1 414-1 422.
- [18] Li Wanwan, et al. European Polymer Journal, 2006, 42(3):580-592.
- [19] Zheng Hongfei, et al. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2007, 15(2):302-304.
- [20] 何先成,等. 热固性树脂, 2013, 28(3):19-23.
He Xiancheng, et al. Thermosetting Resin, 2013, 28(3):19-23.
- [21] Tang Haoyu, et al. European Polymer Journal, 2007, 43(4):1 313-1 321.
- [22] Li Youqing, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108(4):2 321-2 327.
- [23] 刘莎莎,等. 热固性树脂, 2009, 24(2):14-18.
Liu Shasha, et al. Thermosetting Resin, 2009, 24(2):14-18.
- [24] 王超,等. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(3):145-151.
Wang Chao, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2003, 19(3):145-151.
- [25] Zeng Minfeng, et al. Journal of Materials Science, 2009, 44(16):4 270-4 278.
- [26] Sun Bin, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(14):5 054-5 065.
- [27] 吴寅,等. 材料导报, 2013, 27(2):65-67.
Wu Yin, et al. Materials Review, 2013, 27(2):65-67.
- [28] Yi Xiaosu, et al. Science China Technological Sciences, 2012, 55(8):2 255-2 263.
- [29] Salini K, et al. Polymer-Plastics Technology and Engineering,

- 2010,49(13):1 390–1 394.
- [30] Xiong Xuhai, et al. *Thermochimica Acta*, 2013, 559(10):52–58.
- [31] 李全步, 等. *航空材料学报*, 2008, 28(2):82–86.
- Li Quanbu, et al. *Journal of Aeronautical Materials*, 2008, 28(2):82–86.
- [32] Dinakaran K, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 85(14):2 853–2 861.
- [33] Mahesh K P O, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 99(6):3 592–3 602.
- [34] Ganesan A, et al. *Polymer Composites*, 2009, 30(6):782–790.
- [35] Ji Lifu, et al. *Journal of Materials Science*, 2010, 45(7):1 859–1 865.
- [36] 闫红强, 等. *高校化学工程学报*, 2007, 21(1):76–81.
- Yan Hongqiang, et al. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2007, 21(1): 76–81.
- [37] Huang Pingzhen, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 120(1):451–457.
- [38] Yan Hongxia, et al. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2010, 29(10):1 515–1 522.
- [39] Zhang Yi, et al. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2012, 31(13):915–923.
- [40] Yao Wei, et al. *Polymers for Advanced Technologies*, 2012, 23(3):326–335.
- [41] 马晓燕, 等. *材料科学与工艺*, 2004, 12(3):320–323.
- Ma Xiaoyan, et al. *Materials Science and Technology*, 2004, 12(3):320–323.
- [42] Liang Guozheng, et al. *Polymer International*, 2004, 53(6):670–674.
- [43] Gu Aijuan, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 103(2):1 325–1 331.
- [44] 陈立新, 等. *材料科学与工程*, 2001, 19(1):109–111.
- Chen Lixin, et al. *Materials Science and Engineering*, 2001, 19(1):109–111.
- [45] Fallahi A, et al. *Iranian Polymer Journal*, 2011, 20(2):161–171.

帝斯曼携手 Ravago 推出聚酰胺复合材料

作为全球生命科学与材料科学领先企业, 荷兰皇家帝斯曼集团日前宣布, 公司进一步扩大了与 Ravago 集团的合作关系。Ravago 集团作为塑料和弹性体原料分销、转售、合成和回收领域的领先企业, 此次合作结合了帝斯曼的聚酰胺 (PA) 6 材料技术以及 Ravago 集团在材料回收领域的专长, 开发出一系列可回收玻璃纤维 (GF) 增强 PA6 复合材料。这种全新材料将由帝斯曼直接供应, 并由 Ravago 集团旗下的 Resinex 公司负责销售。Resinex 是领先的塑料和橡胶经销商, 销售网络遍布欧洲和土耳其, 并已与帝斯曼合作多年, 负责工程塑料的分销。

这款 Akulon 品牌的全新可再生 PA6 材料现已正式上市, 其中来自有可靠来源的再回收树脂质量分数达 50% 以上, 并提供 30% 和 35% 两种 GF 增强品级产品。凭借出色的高韧性和卓越的性能表现, 这两款品级产品尤其适用于进气歧管和引擎罩等引擎盖的应用以及办公椅结构件等家具类应用。

帝斯曼 Akulon 产品全球业务总监 Danilo Fioravante 表示, 作为全球材料领域的领头羊, 帝斯曼始终致力于提高材料的可持续性, 并倡导节能减排和消费品的回收再利用。因此, 帝斯曼积极开发由可再生 PA 化合物制成的材料。凭借这些新品级产品, 贵公司将为众多已耕耘多年的重点行业创造出更多创新解决方案。

Ravago 集团工程塑料产品经理 Alessio Patané 补充道, 这一新产品的成功标志着 Ravago 与帝斯曼的长期合作关系又迈出了坚实的一步, 也表明帝斯曼在可再生材料领域的丰富经验获得了回报。通过与众多一流材料供应商的长期合作, 帝斯曼致力于将更多性能卓越的材料带向市场, 并为降

低材料的碳足迹贡献一份力量。

(中聚网)

二氧化碳帮助形成可持续的聚合物解决方案

来自拜耳聚氨酯工艺研究部门的 Christoph Gürtle 介绍说, 拜耳集团使用二氧化碳作为原料的决定是基于可持续发展、工业价值创造、市场接受度和气候保护多方面的考虑做出的, 但其目的并非为了取代传统的石油化工原料。

近日, 在德国埃森由 Nova Institute 公司主办的化学与聚合物行业二氧化碳原料会议上, Gürtle 说道, 在脂族和环状聚碳酸酯中最高可加入 43% 的二氧化碳。拜耳现在把聚氨酯视为“塑料中的多面手”。

2009 年开始, 拜耳和德国亚琛的亚琛工业大学在一家联合 CAT 催化中心实验室里合作开发对基于二氧化碳的多羟基化合物的使用, 向其 2010 年“梦想生产”项目的顺利实施迈进了一步。拜耳在 2011 年建成一座二氧化碳基多羟基化合物试点工厂, 目前正在德国 Dormagen 筹建一座工厂, 定于 2015 年投产。

Gürtle 说, 该厂有望“为行业输送数以千吨计的原料。这是一项崭新的化学工艺, 从最初的迷你工厂发展到数千吨产能的大厂, 只为了确保一切运作良好。Gürtle 认为二氧化碳基多羟基化合物在柔性聚氨酯泡沫领域有很好的应用前景, 因为它们在 280 万 t 产量的块状聚氨酯市场上所占比例高达 36%。

拜耳聚氨酯工艺研究部门的负责人把二氧化碳基多羟基化合物的开发称为聚氨酯柔性泡沫连续创新中的一个阶段。

拜耳的科研人员花费了 40 年时间来寻找足够高效的催化剂, 使二氧化碳转化为多羟基化合物成为可能。

(塑料新闻中国)