

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.08.019

## 二烯丙基双酚 A 改性醚酮结构双马来酰亚胺树脂的研究

曲春艳,赵立伟,王德志

(黑龙江省科学院石油化学研究院,哈尔滨 150040)

**摘要:** 用二烯丙基双酚 A(DABPA) 对内增韧含醚酮结构的双马来酰亚胺树脂(EK-BMI) 进行改性,采用动态差示扫描量热法、傅立叶变换红外光谱法、Kissinger-Crane 法和温度-升温速率外推法研究了 EK-BMI/DABPA 体系的固化动力学过程,并研究了 EK-BMI/DABPA 体系的力学性能、断裂韧性及热稳定性。结果表明, EK-BMI/DABPA 体系的固化工艺参数为:  $165^{\circ}\text{C} \times 2 \text{ h} + 180^{\circ}\text{C} \times 2 \text{ h} + 238^{\circ}\text{C} \times 4 \text{ h}$ , 后处理条件为  $250^{\circ}\text{C} \times 5 \text{ h}$ , 表观活化能为  $97.50 \text{ kJ/mol}$ , 频率因子为  $2.22 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ , 反应级数为 0.932 8。EK-BMI/DABPA 体系具有优良的力学性能, 拉伸强度和弯曲强度分别为 89.42 MPa 和 152 MPa, 其玻璃化转变温度为  $278^{\circ}\text{C}$ , 在  $260^{\circ}\text{C}$  时仍能保持良好的力学性能, 其临界应力强度因子和临界应变能释放率分别可达  $1.14 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$  和  $276.6 \text{ J/m}^2$ , 表现出较好的断裂韧性。此外, 该体系还具有较好的热稳定性, 体系的初始分解温度为  $412.95^{\circ}\text{C}$  ( $T_{5\%}$ ),  $600^{\circ}\text{C}$  时的质量保持率为 37.91%,  $900^{\circ}\text{C}$  时的质量保持率为 32.17%。

**关键词:** 双马来酰亚胺; 固化动力学; 力学性能; 断裂韧性; 热稳定性

**中图分类号:** TQ323.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)08-0083-06

### Study on Bismaleimide Resin Containing Ether and Ketone Groups Modified by Diallyl Bisphenol A

Qu Chunyan, Zhao Liwei, Wang Dezhi

(Institute of Petrochemistry, Hei Long Jiang Academy of Science, Harbin 150040, China)

**Abstract :** A kind of internal toughened bismaleimide containing ether and ketone groups (EK-BMI) was modified by diallyl bisphenol A (DABPA). The curing kinetics process of EK-BMI / DABPA system was investigated by non-isothermal differential scanning calorimetry, Fourier transform infrared spectroscopy, Kissinger-Crane and temperature-heating speed extrapolation. In addition, mechanical property, fracture toughness and thermostability of the system were also studied. The results show that the curing technology is  $165^{\circ}\text{C} \times 2 \text{ h} + 180^{\circ}\text{C} \times 2 \text{ h} + 238^{\circ}\text{C} \times 4 \text{ h}$ , and the post-processing technology is  $250^{\circ}\text{C} \times 5 \text{ h}$ . The apparent activation energy is  $97.50 \text{ kJ/mol}$  and frequency factor is  $2.22 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  and the curing reaction order is 0.932 8. The cured resin has excellent mechanical property, the tensile strength and flexural strength are 89.42 MPa and 152 MPa respectively. The glass transition temperature of the system is  $278^{\circ}\text{C}$  and the system has good mechanical property up to  $260^{\circ}\text{C}$ . The plan strain critical stress intensity factor and the plan strain critical strain energy release rate of the system could reach  $1.14 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$  and  $276.6 \text{ J/m}^2$  respectively, which mean that the system has good fracture toughness. In addition, the system has good thermostability, and the initial decomposition temperature ( $T_{5\%}$ ) of the system is  $412.95^{\circ}\text{C}$ , and the weight residual rate at  $600^{\circ}\text{C}$  and  $900^{\circ}\text{C}$  are 37.91% and 32.17% respectively.

**Keywords :** bismaleimide ; curing kinetics ; mechanical property ; fracture toughness ; thermostability

双马来酰亚胺树脂(BMI)具有优异的综合性能,如突出的耐热性能、耐化学药品性能,优良的力学性能、耐腐蚀性能等,同时还具有与环氧树脂相类似的流动性和可模塑性等<sup>[1-3]</sup>。作为一类理想的先进复合材料基体树脂, BMI 已在航空航天、机械电子、交通运输等领域得到广泛应用<sup>[4]</sup>。但未改性的 BMI 具有成型温度高、固化物交联密度大以及断裂韧性差等缺点。目前,对 BMI 的增韧改性方法主要有: BMI 与烯丙基化合物共聚、二元胺类改性 BMI、

热塑性树脂改性 BMI、弹性体改性 BMI、无机纳米粒子和晶须改性 BMI、新型 BMI 单体的合成等<sup>[5-7]</sup>。研究人员合成的新型内增韧 BMI 单体可降低树脂的熔点以降低固化树脂的交联密度并提高固化树脂的韧性,使其工艺性能得到改善,但会降低其部分耐热性<sup>[8-9]</sup>。因柔性基团的引入而丧失的部分耐热性

联系人: 曲春艳, 研究员, 硕士生导师, 主要从事国防重点型号配套的高分子胶粘剂及复合材料的应用与开发研究工作

收稿日期: 2013-05-17

可通过其它方法得到弥补。

笔者使用的含醚酮结构 BMI(EK-BMI) 是一种新合成的 BMI,其两个马来酰亚胺基团之间引入了柔性的芳醚键并增加了两个马来酰亚胺基团之间的距离,这两点都有利于提高其固化物的韧性。

笔者采用熔融法,以二烯丙基双酚 A 改性 EK-BMI,用非等温差示扫描量热 (DSC) 法研究其固化反应过程,计算相应的动力学参数;结合温度-升温速率外推法和傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 法确定改性体系的固化工艺条件<sup>[10-12]</sup>,并对改性 BMI 体系的力学性能、断裂韧性和耐热性进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

4,4'-双(3-马来酰亚胺基苯氧基)二苯甲酮(EK-BMI):其结构式如图1所示,实验室合成;

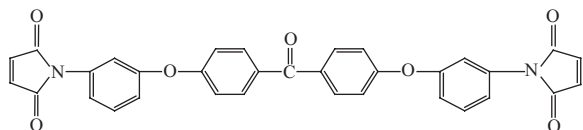


图1 EK-BMI 的结构式

二烯丙基双酚 A(DABPA):工业纯,其结构式如图2所示,山东莱玉化工有限公司。

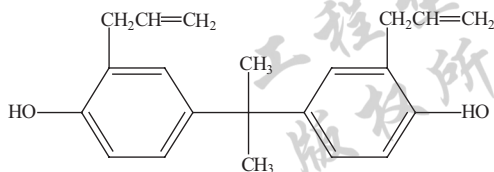


图2 DABPA 的结构式

### 1.2 主要仪器与设备

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC6220 型,日本精工公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Brukerector22 型,美国布鲁克公司;

热失重 (TG) 分析仪: Perkin-Elmertg-DTA6300 型,美国 PE 公司;

万能材料试验机: Instron4467 型,美国 Instron 公司;

动态热机械分析 (DMA) 仪: DMS6100 型,日本精工公司。

### 1.3 试样制备

按物质的量比  $n_{\text{EK-BMI}} : n_{\text{DABPA}} = 1 : 0.87$  称量 EK-BMI 和 DABPA,将二者在 130℃ 的油浴中混合预聚 30 min。取出部分进行 DSC 测试,其余部分放入真空烘箱中,在 130~135℃ 条件下,

抽真空脱泡,然后趁热浇注到预热的模具中,按 165℃ × 2 h + 180℃ × 2 h + 238℃ × 4 h 进行固化,并按 250℃ × 5 h 进行后处理固化。在烘箱中缓慢冷却至室温后,取出树脂浇注体。

### 1.4 性能测试与表征

#### (1) 固化反应过程。

采用 DSC 法分别以 5, 10, 15, 20℃ / min 进行扫描测试, N<sub>2</sub> 气氛,流量为 50 mL / min。

#### (2) FTIR 分析。

采用 FTIR 法分别对未固化体系、按 165℃ × 2 h + 180℃ × 2 h 条件固化的体系和按 165℃ × 2 h + 180℃ × 2 h + 238℃ × 4 h 条件固化的体系进行表征测试。

#### (3) 力学性能测试。

拉伸强度按 GB / T 2567-2008 测试,测试试样不少于 5 个,测试结果取平均值。

弯曲强度按 GB / T 2567-2008 测试,试样尺寸为 (80 ± 0.2) mm × (15 ± 0.2) mm × (4.0 ± 0.2) mm,测试试样不少于 5 个,测试结果取平均值。

断裂韧性按 ASTM D5045-2007 测试固化体系的临界应力强度因子 ( $K_{IC}$ ) 和临界应变能释放率 ( $G_{IC}$ ),采用单缺口试样,缺口底部用液氮冷却的新刀片制备预裂纹,试样尺寸为 127 mm × 12.7 mm × 6.35 mm,加载速率为 10 mm / min,测试试样不少于 10 个<sup>[13]</sup>,测试结果取平均值。

#### (4) DMA。

采用 DMA 仪测试固化体系的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ),频率为 1 Hz,以 5℃ / min 的升温速率从室温升至 350℃。

#### (5) TG 分析。

采用 TG 仪测试。取 10 mg 左右的固化试样,碾成粉末,在 N<sub>2</sub> 条件下,以 5℃ / min 的升温速率从室温升到 900℃。以试样失重 5% 时的温度作为初始分解温度 ( $T_{5\%}$ ),并利用微分法求得最大分解速率时的温度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 EK-BMI / DABPA 体系的固化过程和动力学

#### (1) EK-BMI 与 DABPA 的反应机理。

一般认为, DABPA 与 BMI 单体的固化反应过程是,马来酰亚胺分子中环上的碳碳双键与烯丙基中的碳碳双键首先进行双烯加成反应生成 1:1 的中间体,然后,在较高温度下,酰亚胺环中的双键与中间体进行 Diels-Alder<sup>[14]</sup> 反应以及阴离子亚胺齐

聚反应,生成高交联密度的韧性树脂<sup>[1]</sup>,反应式如图3所示。

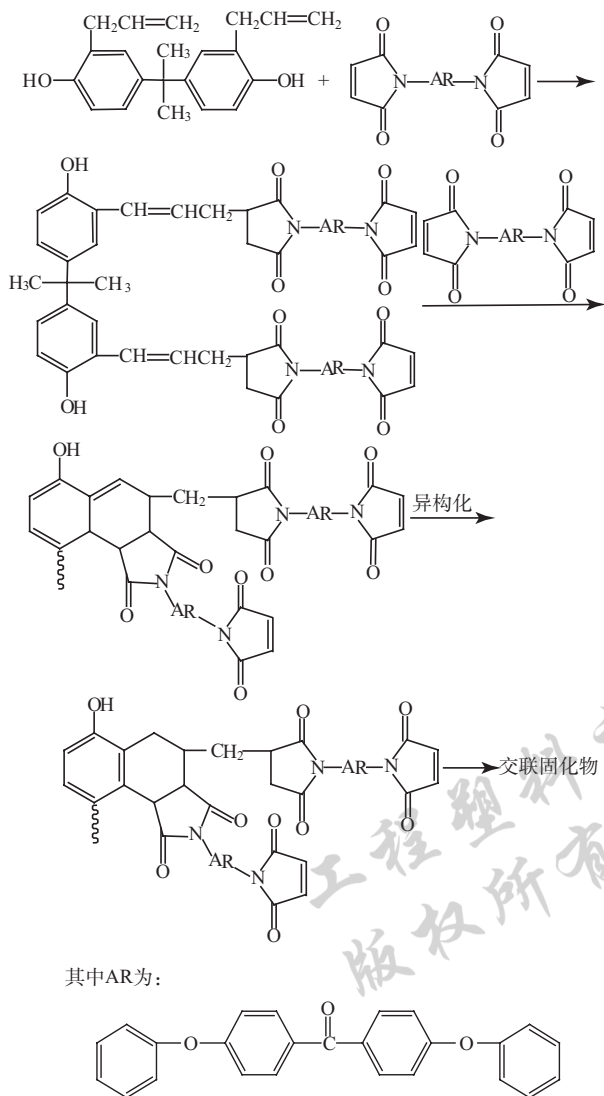
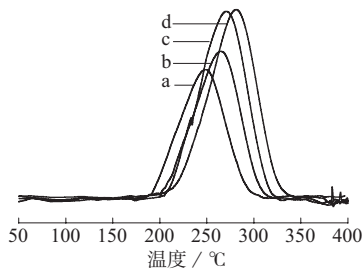


图3 EK-BMI/DABPA体系的固化反应

(2) EK-BMI/DABPA体系固化工艺条件的确定。

采用DSC法对EK-BMI/DABPA体系的固化过程进行测试表征,DSC曲线如图4所示,固化特征温度列于表1中。



a—5 °C/min ; b—10 °C/min ; c—15 °C/min ; d—20 °C/min

图4 不同升温速率下的DSC曲线

表1 EK-BMI/DABPA体系的固化特征温度

| 升温速率 $\beta$ /<br>( $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ) | 峰始温度 $T_i$ /<br>$^{\circ}\text{C}$ | 峰顶温度 $T_p$ /<br>$^{\circ}\text{C}$ | 峰终温度 $T_f$ /<br>$^{\circ}\text{C}$ |
|----------------------------------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 5                                                              | 178                                | 248                                | 301                                |
| 10                                                             | 189                                | 261                                | 316                                |
| 15                                                             | 199                                | 271                                | 325                                |
| 20                                                             | 208                                | 280                                | 339                                |

由图4可以看出,随着升温速率 $\beta$ 的升高,体系的固化峰峰顶温度 $T_p$ 向高温方向移动,放热量也增大,说明 $\beta$ 对体系的固化温度和放热有影响。

为确定EK-BMI/DABPA体系的固化工艺,按照表1中的数据,以温度对升温速率 $\beta$ 作图,得到如图5所示的拟合曲线。

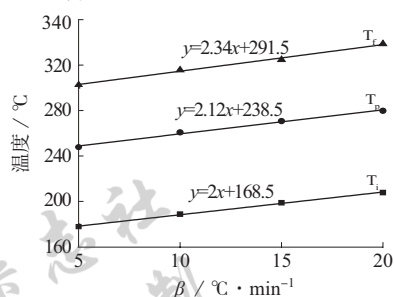


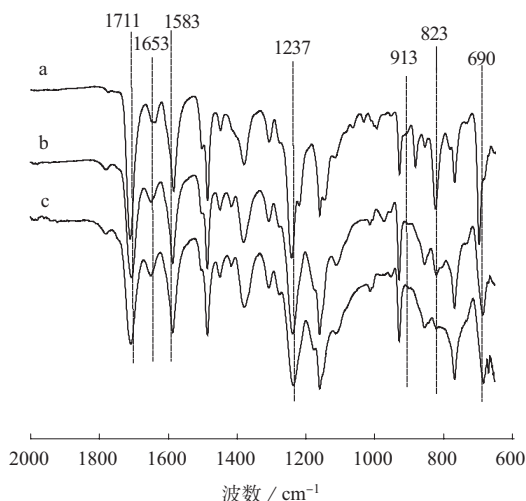
图5 EK-BMI/DABPA体系温度与 $\beta$ 的关系曲线

根据温度-升温速率 $\beta$ 外推法,外推至 $\beta=0$ ,可得到凝胶温度 $T_{\text{gel}}=168.5^{\circ}\text{C}$ ,固化温度 $T_{\text{cure}}=238.5^{\circ}\text{C}$ ,后处理温度 $T_{\text{treat}}=291.5^{\circ}\text{C}$  ( $T_{\text{gel}}$ ,  $T_{\text{cure}}$  和  $T_{\text{treat}}$  即图5中方程的截距)。根据外推结果,并结合后面的FTIR分析结果,确定EK-BMI/DABPA体系的固化工艺为 $165^{\circ}\text{C} \times 2 \text{ h} + 180^{\circ}\text{C} \times 2 \text{ h} + 238^{\circ}\text{C} \times 4 \text{ h}$ 。一般情况下,BMI的后处理温度不应超过 $260^{\circ}\text{C}$ ,结合实际情况,确定后处理条件为 $250^{\circ}\text{C} \times 5 \text{ h}$ 。

(3) EK-BMI/DABPA体系的跟踪FTIR测试与表征。

为进一步研究EK-BMI/DABPA体系的固化反应,采用跟踪FTIR<sup>[15-16]</sup>法对该体系的不同固化阶段进行扫描测试。图6是EK-BMI/DABPA体系的跟踪FTIR谱图。

由图6可以看出, $1711 \text{ cm}^{-1}$ 处是EK-BMI中 $\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收峰, $1653 \text{ cm}^{-1}$ 处是二芳基酮的特征吸收峰, $1237 \text{ cm}^{-1}$ 处是醚键的特征吸收峰,上述特征峰在固化过程中并未发生明显变化; $690 \text{ cm}^{-1}$ 处和 $913 \text{ cm}^{-1}$ 处是DABPA中 $\text{C}=\text{C}$ 的特征吸收峰, $823 \text{ cm}^{-1}$ 处是EK-BMI树脂中 $\text{C}=\text{C}$ 的特征吸收峰,随着固化反应的进行,这3处特征峰的强度明显减弱甚至消失,说明EK-BMI和DABPA发生了双键加成反应。



固化条件: a—未固化; b—165℃ × 2 h + 180℃ × 2 h;  
c—165℃ × 2 h + 180℃ × 2 h + 238℃ × 4 h

图6 EK-BMI/DABPA体系不同固化阶段的FTIR谱图

(4) EK-BMI/DABPA体系固化动力学参数的确定。

在研究EK-BMI/DABPA体系的动力学参数过程中,假设体系的固化反应是 $n$ 级反应,固化反应的最大速率发生在固化反应放热峰的峰顶温度,反应级数 $n$ 在固化过程中保持不变<sup>[17]</sup>。采用Kissinger方程[式(1)和式(2)]计算表观活化能 $E_a$ 和频率因子 $A$ ,并采用Crane方程[式(3)]计算 $n$ <sup>[18]</sup>。

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \left( \frac{AR}{E_a} \right) - \frac{E_a}{RT_p} \quad (1)$$

$$\frac{d \left( \ln \frac{\beta}{T_p^2} \right)}{d \left( \frac{1}{T_p} \right)} = -\frac{E_a}{R} \quad (2)$$

$$\frac{d(\ln \beta)}{d \left( \frac{1}{T_p} \right)} = -\frac{E_a}{nR} \quad (3)$$

式中: $\beta$ ——升温速率, K/s;

$T_p$ ——峰顶温度, K;

$A$ ——频率因子,  $s^{-1}$ ;

$R$ ——摩尔气体常数, 取  $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ;

$E_a$ ——表观活化能,  $\text{kJ}/\text{mol}$ ;

$n$ ——反应级数。

以  $-\ln(\beta T_p^{-2})$  对  $T_p^{-1}$  作图, 可以拟合成如图7所示的一条直线。直线的斜率为  $E_a/R$ , 截距为  $-\ln[(AR)/E_a]$ , 结合Kissinger方程可计算得

$$E_a=97.50 \text{ kJ}/\text{mol}, A=2.22 \times 10^7 \text{ s}^{-1}.$$

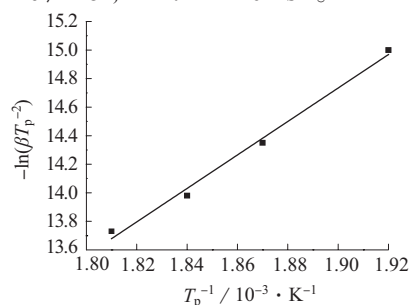


图7  $-\ln(\beta T_p^{-2})$  对  $T_p^{-1}$  拟合的曲线

以  $-\ln\beta$  对  $T_p^{-1}$  作图, 可拟合如图8所示的一条直线, 直线的斜率为  $E_a/(nR)$ , 结合已经计算得到的  $E_a$ , 可算得  $n=0.9328$ 。

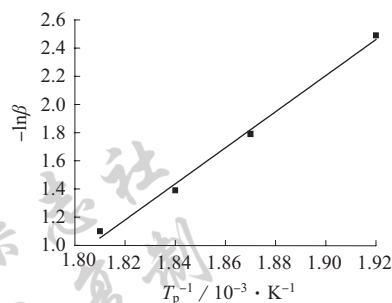


图8  $-\ln\beta$  对  $T_p^{-1}$  拟合的曲线

## 2.2 EK-BMI/DABPA体系的性能

### (1) 力学性能。

在确定的固化工艺条件下, 测试EK-BMI/DABPA体系的力学性能, 结果列于表3。

表3 EK-BMI/DABPA体系的力学性能

| 拉伸强度 /<br>MPa | 弯曲强度 /<br>MPa | $K_{IC}$ /<br>( $\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ ) | $G_{IC}$ /<br>( $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ ) | $E$ /<br>GPa |
|---------------|---------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------|
| 89.42         | 152           | 1.14                                                | 276.6                                            | 4.12         |

由表3可以看出, EK-BMI/DABPA体系的拉伸强度和弯曲强度分别为89.42, 152 MPa, 与经典的XU292体系的拉伸强度和弯曲强度(分别为93.3, 184 MPa)相比稍有下降<sup>[19]</sup>。这是由EK-BMI分子中柔性基团醚键的引入及两个马来酰亚胺基团之间分子链的增长引起的。虽然EK-BMI/DABPA体系的拉伸强度和弯曲强度比XU292体系相比稍有下降, 但测试结果表明, 其仍表现出优良的力学性能, 同样能满足许多领域的应用。

醚键的引入会使分子的柔性增加, 分子链的增长可以降低固化树脂的交联密度, 它们都可提高固化树脂的韧性, 断裂韧性表征的是材料阻止裂纹扩展的能力, 是度量材料韧性好坏的一个定量指标。选用固化树脂的 $K_{IC}$ 和 $G_{IC}$ 两个参数表征EK-BMI/DABPA体系的韧性性能。 $K_{IC}$ 和 $G_{IC}$ 的计算公式

如式 (4) 和 (5) 所示<sup>[13,20]</sup>。

$$K_{IC} = \frac{Pf(x)}{BW^{0.5}} \quad (4)$$

$$G_{IC} = \frac{K_{IC}^2(1-\nu^2)}{E} \quad (5)$$

式中:  $K_{IC}$ ——临界应力强度因子,  $\text{MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$ ;

$P$ ——加载应力, N;

$f(x)$ ——预裂纹长度和缺口深度之和  $a$  与试样宽度  $W$  的函数;

$B$ ——试样厚度, mm;

$W$ ——试样宽度, mm;

$G_{IC}$ ——临界应变能释放率,  $\text{J}/\text{m}^2$ ;

$\nu$ ——泊松比, 取  $\nu=0.36$ ;

$E$ ——拉伸弹性模量, MPa。

按式 (6) 计算  $f(x)$ , 式 (6) 中的  $x$  为  $a$  与  $W$  的比值<sup>[21]</sup>。

$$f(x) = \frac{6x^{\frac{1}{2}} [1.99 - x(1-x)(2.15 - 3.93x + 2.71x^2)]}{(1+2x)(1-x)^{\frac{3}{2}}} \quad (6)$$

$K_{IC}$  和  $G_{IC}$  的计算结果见表 3。由表 3 可以看出, EK-BMI/DABPA 体系的  $K_{IC}$  和  $G_{IC}$  分别可达到  $1.14 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$  和  $276.6 \text{ J}/\text{m}^2$ , 表现出较好的断裂韧性。

## (2) 耐热性能和热稳定性

醚键的引入和树脂交联密度的降低提高了树脂的韧性, 但是会降低树脂的耐热性能和热稳定性<sup>[19]</sup>。EK-BMI/DABPA 体系的 DMA 和 TG 分析结果见表 4, TG 曲线如图 9 所示。

表 4 EK-BMI/DABPA 体系的 DMA 和 TG 分析结果

| $T_g / ^\circ\text{C}$ | $T_{5\%} / ^\circ\text{C}$ | $T_{30\%} / ^\circ\text{C}$ | 最大分解速率时的温度 / $^\circ\text{C}$ | 600 $^\circ\text{C}$ 时的质量保持率 / % | 900 $^\circ\text{C}$ 时的质量保持率 / % |
|------------------------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 278                    | 412.95                     | 446.35                      | 451.25                        | 37.91                            | 32.17                            |

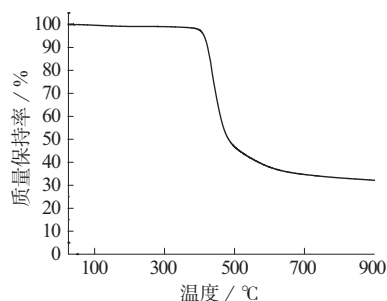


图 9 EK-BMI/DABPA 体系的 TG 曲线

由表 4 和图 9 可以看出, EK-BMI/DABPA 体系的  $T_g$  为  $278^\circ\text{C}$ , 在  $260^\circ\text{C}$  时仍可保持良好的力学

性能, 耐热性能较好。EK-BMI/DABPA 体系的  $T_{5\%}$  为  $412.95^\circ\text{C}$ , 用微分法求得最大分解速率时的温度为  $451.25^\circ\text{C}$  (失重 33.7%),  $600^\circ\text{C}$  时的质量保持率分别为 37.91%, 32.17%。

## 3 结论

(1) 用 DSC 法和跟踪 FTIR 法对 EK-BMI/DABPA 体系进行了研究, 探究了其固化反应机理。

(2) 用 Kissinger-Crane 法计算了树脂体系的动力学参数: 表观活化能  $E_a=97.50 \text{ KJ}/\text{mol}$ , 频率因子  $A=2.22 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ , 反应级数  $n=0.9328$ 。

(3) 利用  $T-\beta$  外推法, 结合跟踪 FTIR 法, 确定了 EK-BMI/DABPA 体系的固化工艺为  $165^\circ\text{C} \times 2 \text{ h} + 180^\circ\text{C} \times 2 \text{ h} + 238^\circ\text{C} \times 4 \text{ h}$ , 后处理条件为  $250^\circ\text{C} \times 5 \text{ h}$ 。

(4) EK-BMI/DABPA 体系的拉伸强度为  $89.42 \text{ MPa}$ , 弯曲强度为  $152 \text{ MPa}$ , 具有较好的力学性能。

(5) EK-BMI/DABPA 体系的  $K_{IC}$  和  $G_{IC}$  分别可达  $1.14 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{0.5}$  和  $276.6 \text{ J}/\text{m}^2$ , 表现出较好的断裂韧性。

(6) EK-BMI/DABPA 体系的  $T_g$  为  $278^\circ\text{C}$ , 在  $260^\circ\text{C}$  时仍可保持良好的力学性能。

(7) EK-BMI/DABPA 体系的  $T_{5\%}$  为  $412.95^\circ\text{C}$ , 最大分解速率时的温度为  $451.25^\circ\text{C}$  (失重 33.7%),  $600^\circ\text{C}$  时的质量保持率为 37.91%,  $900^\circ\text{C}$  时的质量保持率为 32.17%。

## 参考文献

- [1] 李玉青, 黄英, 闫梨. 双马来酰亚胺树脂增韧改性研究进展 [J]. 工程塑料用, 2007, 35(2): 74-76.  
Li Yuqing, Huang Ying, Yan Li. Advance in toughening and modifying of bismaleimide resin [J]. Engineering Plastics Application, 2007, 35(2): 74-76.
- [2] 赵渠森. 先进战斗机用复合材料树脂基体 [J]. 高科技纤维与应用, 2004, 25(2): 1-7.  
Zhao Qusen. The resin matrix of composite materials for advanced fighter [J]. Hi-tech Fiber & Application, 2004, 25(2): 1-7.
- [3] Iijima T, Nishina T, Fukuda W, et al. Modification of bismaleimide resin by poly (phthaloyldiphenylether) and the related copolymers [J]. J Appl Poly Sci, 1998, 67(5): 769-780.
- [4] 孟庆辉, 顾媛娟, 梁国正, 等. 超支化聚硅氧烷改性双马来酰亚胺树脂的研究 [J]. 高分子学报, 2010(10): 1245-1251.  
Meng Qinghui, Gu Aijuan, Liang Guozheng, et al. Modification of bismaleimide resin by hyperbranched polysiloxane [J]. Acta Polymerica Sinica, 2010(10): 1245-1251.
- [5] Nazakat A, 吴寅, 张秋禹, 等. PES/PEK 改性 BMI 树脂的研究 [J].

- 西北工业大学学报,2012,30(1):149-152.
- Nazakat A, Wu Yin, Zhang Qiuyu, et al. An effective modification of bismaleimide resin with PES / PEK[J]. Journal of Northwestern Polytechnical University, 2012, 30(1):149-152.
- [6] 宫大军, 郁杰, 金双华, 等. 双马来酞亚胺增韧改性的研究进展[J]. 绝缘材料, 2011, 44(1):41-45.
- Gong Dajun, Yu Jie, Jin Shuanghua, et al. Developments of toughening modification of bismaleimide resin[J]. Insulating Materials, 2011, 44(1):41-45.
- [7] 安群力, 齐暑华, 周文英, 等. 国内双马来酞亚胺树脂改性研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2007, 5(4):13-15.
- An Qunli, Qi Shuhua, Zhou Wenying, et al. Research progress in modification of bismaleimide resin in china[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2007, 5(4):13-15.
- [8] Hsiao S H, Chang C F. Syntheses and thermal properties of ether-containing bismaleimides and their cured resins[J]. Journal of Polymer Research, 1996, 3(1):31-37.
- [9] Rao B S, Sireensha R, Pasala A R. Preparation and thermal properties of bismaleimide blends based on hydroxyphenyl maleimide[J]. Society of Chemical Industry, 2005, 54(8):1103-1109.
- [10] Prime R B. Differential scanning calorimetry of the epoxy cure reaction[J]. Polymer Engineering and Science, 1973, 13(5):365-371.
- [11] Ma Xiaoyan, Yan Hongxia, Ning Rongchang. Modification of bismaleimide with allyl compound and *n*-phenylmaleimide[J]. J Appl Polym Sci, 2001, 80(13):2518-2522.
- [12] 高艳, 王汝敏, 杨志刚, 等. 低温固化改性 BMI 树脂基体动力学研究[J]. 中国胶黏剂, 2009, 18(1):1-5.
- Gao Yan, Wang Rumin, Yang Zhigang, et al. Study on kinetics of modified BMI resin matrix with low temperature curable[J]. China Adhesives, 2009, 18(1):1-5.
- [13] Sue H J, Bertram J L, Garcia-Meitin E I, et al. Fracture behavior of core-shell rubber-modified crosslinkable epoxy thermoplastics[J]. Colloid Polym Sci, 1994, 272(4):456-466.
- [14] Fürstner A, Stimson C C. Two manifolds for metal-catalyzed intramolecular diels-alder reactions of unactivated alkyne[J]. Angewandte Chemie, 2007, 119 (46):9001-9005.
- [15] Yao Yuan, Zhao Tong, Yu Yunzhao. Novel thermosetting resin with a very high glass transition temperature based on bismaleimide and allylated novolac[J]. J Appl Polym Sci, 2005, 97(2):443-448.
- [16] Li Wanwan, Liu Feng, Wei Liuhe, et al. Allylated novolac / 4, 4' -bismaleimidodiphenyl methane resin containing polyhedral oligomeric silsesquioxane: preparation, morphology and thermal stability[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(6):3903-3908.
- [17] Zhao Lei, Hu Xiao. A variable reaction order model for prediction of curing kinetics of thermosetting polymers[J]. Polymer, 2007, 48 (20):6125-6133.
- [18] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(11):1702-1706.
- [19] 陈祥宝. 高性能树脂基体[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- Chen Xiangbao. High-performance resin matrix [M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 1999.
- [20] Wei Guangxue, Sue H J. Fracture mechanism in preformed polyphenylene oxide particle-modified bismaleimide resins[J]. J Appl Polym Sci, 1999, 74(10):2539-2545.
- [21] Qin Haihu, Mather P T, Baek J B, et al. Modification of bisphenol-A based bismaleimide resin (BPA-BMI) with an allyl-terminated hyperbranched polyimide (AT-PAEKI)[J]. Polymer, 2006, 47(8):2813-2821.

### 新型高强度、耐高温聚乙烯包装内膜通过技术鉴定

不久前,宁夏科技成果管理中心组织有关专家对宁夏润龙塑化有限公司完成的“新型高强度、耐高温聚乙烯包装内膜”项目进行了科技成果鉴定。

该项目通过改进聚乙烯包装内膜生产配方和吹塑工艺参数,解决了传统包装内膜不能兼具耐高温及高强度等难题。产品质量指标优于 GB/T 4456-2008 标准,达到危险化学品包装标准要求。其中,耐高温温度 110℃,纵向拉伸强度  $\geq 35$  MPa,横向拉伸强度  $\geq 40$  MPa,纵向断裂伸长率  $\geq 656\%$ ,横向断裂伸长率  $\geq 643\%$ ,薄膜冲击试验 (90 g) 不破裂,样品冲击 10 片无裂痕。

目前,企业已形成 4000 万组/a 的聚乙烯内膜生产能力。产品可用于冶金、化工和建材等行业,满足了这些行业在产品生产、包装及运输过程中对聚乙烯内包装袋产品兼具耐高温、耐腐蚀和高强度特性的要求。

企业自 2012 年 6 月形成批量生产以来,实现销售收入 2000 万元,利润 230 万元,取得了显著的经济效益,应用前景较好。(工程塑料网)

### 德瑞克承担中国重汽卡车厂电子拉力试验机升级改造项目

不久前,济南德瑞克仪器有限公司承担的中国重汽卡车厂机械式拉力试验机改为电子式拉力试验机项目改造完成,顺利通过中国重汽验收,标志着该项目合作圆满成功。

中国重汽位于济南党家庄的卡车车身厂,为使原有试验机设备最大化利用,拟对机械式拉力试验机进行升级改造,经过比对,最终委托德瑞克承担该项目。

德瑞克将原来机械式拉力试验机升级改造改为电子式拉力试验机,指针式变为数显式,操作更加方便,同时将试验机精度由 2% 提高为 1%,充分满足中国重汽卡车厂对车身焊点的高精度拉力试验的需要。(志)