

# 双马来酰亚胺树脂增韧改性研究进展

李玉青 黄 英 闫 梨

(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710072)

**摘要** 介绍双马来酰亚胺树脂(BMI)增韧改性的基本原理,论述了热塑性树脂增韧改性、芳香族二胺和环氧树脂相结合增韧改性、有机硅增韧改性、烯丙基系列化合物增韧改性、氯酸酯树脂增韧改性、三维编织碳纤维和凯夫拉纤维混合增韧改性等方法的特点与改性效果。

**关键词** 双马来酰亚胺树脂 增韧 改性 进展

先进复合材料的开发至今已有 30 多年历史,高性能基体树脂在航空、航天工业中的应用也已显示出了独特优势和潜力,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。先进复合材料基体树脂经历了从酚醛环氧、氨基四官能团环氧树脂、热塑性树脂、异氰酸酯树脂(CE)、双马来酰亚胺树脂(BMI)、聚酰亚胺树脂(PI)的过程。上述基体树脂都各具优点,其中 BMI 因为具有良好的耐热性、吸湿性小和化学结构可设计性等优点而可能成为耐热性、韧性与工艺性三者兼顾的高性能树脂。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,制约了其进一步的应用。因而 BMI 的增韧改性已成为目前的研究热点。笔者现介绍一些主要增韧改性方法。

## 1 BMI 的增韧改性原理

BMI 是以马来酰亚胺为活性端基的低分子化合物,目前国内大量应用且唯一商品化的是 4,4'-双马来酰亚胺基二苯甲烷(BDM),BMI 的改性研究大多也是针对它而进行的,BDM 典型的合成方法是马来酸酐与 4,4'-二氨基二苯甲烷反应得到 *N,N'*-双马来酰亚胺,然后以乙酸钠为催化剂在 80℃ 下酰亚胺化,得到 BDM。

BMI 的突出优点是其双键的高活性。两个相邻的吸电子羰基的作用使双键高度缺电子,即使不使用催化剂,在加热的作用下也可以发生聚合。BMI 改性的基本原理是将 BMI 分子位于结构两侧的双键打开,与其它含双键化合物反应形成一种新的结构,或与非反应型的橡胶、热塑性树脂共混形成两相结构<sup>[1]</sup>。

## 2 BMI 的主要增韧改性方法

### 2.1 热塑性树脂增韧改性

常用于改性 BMI 的热塑性树脂主要有聚苯并咪唑(PBI)、聚芳醚(PES-C)、聚芳醚酮(PEK-C)、聚醚酰亚胺(PEI)及聚醚砜(PESU)等。

Liu Xiaoyun 等<sup>[2]</sup>用时间分辨光散射(TRLs)和扫描电镜(SEM)来观测 PESU 改性 BDM 的引发聚合相分离过程。结果表明,PESU 的质量分数为 10% 和 12.5% 时,出现了一个相倒置结构;PESU 改性 BDM 的相分离行为受到粘弹性的影响;PESU 使体系固化反应的反应活化能增加。

Qin Haihu 等<sup>[3]</sup>用端烯丙基超支化聚酰亚胺(AT-PAE-

KI)对 BMI 基双酚 A(BPA-BMI)进行改性。加热时,AT-PAEKI 经历一次 Claisen 重整,形成烯丙基苯酚基团,然后这些烯丙基苯酚基团可以通过一系列反应同马来酰亚胺基团进行反应<sup>[4-5]</sup>。结果表明,上述方法在改善 BMI 玻璃化转变温度、弹性模量、断裂韧性等方面取得了预期效果。其中,玻璃化转变温度随着 AT-PAEKI 含量的增加而单调增加。Zhao Lin 等<sup>[6]</sup>用溶胶凝胶法合成了 BMI/PEI/TiO<sub>2</sub> 三重杂化体系,使得杂化体系的力学性能得到明显改善。

### 2.2 芳香族二胺和环氧树脂相结合增韧改性

采用芳香族二胺和环氧树脂相结合改性 BMI 树脂,可实现在保持 BMI 树脂耐热性、力学性能、介电性能相对稳定下,改善其工艺性和韧性。BMI 与芳香族二胺首先进行加成反应生成线型嵌段聚合物,然后 BMI 的双键打开进行自由基固化反应,形成交联网络结构<sup>[7]</sup>。同时加成反应形成的线型聚合物中的仲胺还可以与聚合物延长链上的其余双键进行加成反应。芳香族二胺改性的 BMI 体系具有良好的耐热性和力学性能,但仍然存在工艺性欠佳、韧性不足、粘接性差等问题。为此在体系中引入多种环氧树脂,使其与芳香族二胺改性的 BMI 体系发生共聚反应,进一步形成交联网络结构,同时环氧树脂可以解决由仲胺基(-NH-)引起的热稳定性降低的问题。

BMI、二胺与环氧树脂之间相互反应的活性基团很多,若能充分固化,其共聚物的交联密度很大,复合材料的耐热性、力学性能优异<sup>[8]</sup>。王洪波等<sup>[9]</sup>通过 BMI 与二元胺、环氧树脂反应制备改性 BMI。研究表明,二元胺增韧后的 BMI 和环氧树脂已经交联固化,并且随固化温度的升高,固化的程度愈完全,交联密度愈大;改性 BMI 的热分解温度降低,这是引入柔性基团的结果,因此可以利用这一特点改进 BMI 在电器绝缘材料和胶粘剂等方面的应用<sup>[10]</sup>。另外 M. Naffa-kh 等<sup>[11-12]</sup>研究了一种由环氧树脂和液体芳香族二胺固化剂构成的活性溶剂,可以克服热塑性树脂溶液的高粘度而有利于树脂转移成型过程。

### 2.3 有机硅增韧改性

有机硅作为改性剂,对塑料、橡胶、胶粘剂等进行改性是

近年来十分活跃的一种新改性方法。有机硅具有热稳定性好、表面能低、低温柔韧性好、耐候、憎水、耐氧化、介电强度高优点。将有机硅引入 BMI 分子中,可使 BMI 具有耐化学药品性好、吸湿率低、高温力学强度保持率高、溶解性好等性能。有机硅改性分为化学反应改性和物理共混改性。其中化学反应改性主要利用硅烷偶联剂等硅烷化合物和末端含有反应性官能团的硅氧烷低聚物<sup>[13-14]</sup>将硅氧键引入有机聚合物中。Li Wanwan 等<sup>[15-18]</sup>把聚二甲基硅氧烷(PDMS)结合到烯丙基酚醛清漆(AN)的主链上用来改善 BDM/AN 的韧性。结果表明,PDMS 能够改善 BDM/AN 的冲击韧性,PDMS 的数均分子量和所占比例对固化树脂的力学性能有重大影响。PDMS 质量分数为 5%、数均分子量为 1 000 时,改性树脂的韧性显著增加,但是强度、模量基本上不变。PDMS 用量相同时,PDMS 的数均分子量增加对于改性树脂韧性的提高却效果不大。近年来,有机硅粘土填充 BMI 的研究特别火热,如 Meng Jiru 等<sup>[19]</sup>研究了有机硅粘土在改善二烯丙基双酚 A 改性 BMI 体系交联性能的效果,他们所研究的有机硅粘土能降低交联反应的活化能,从而对体系的交联和凝胶化产生巨大影响。Liu Yingling 等<sup>[20]</sup>合成的新型 BMI 有很好的有机溶解性、低熔点等优点,合成的含有硅基的聚双马来酰亚胺具有很好的热稳定性和低挥发度,可作为其它相应聚合材料的阻燃剂。

## 2.4 烯丙基系列化合物增韧改性

烯丙基系列化合物增韧 BMI 是 BMI 增韧改性技术中最成熟、最成功的一种。烯丙基化合物与 BMI 单体的反应机理比较复杂,一般认为是 BMI 中的双键与烯丙基首先进行双烯加成反应生成 1:4 的中间体,而后在较高温度下中间体再与 BMI 进行 Diels-Alder 反应<sup>[21]</sup>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。周励民等<sup>[22]</sup>用液态的烯丙基甲酚(AC)和二烯丙基双酚 A(DABPA)或二者的混合物,并配以少量扩链剂作为共聚单体,对 BMI 增韧改性。结果表明,经熔融和溶液预聚合的各改性树脂均具有良好的均相稳定性、工艺性和反应性,固化树脂具有优异的耐热性和耐冲击性,可在 200℃长期使用。张宝艳等<sup>[23]</sup>采用烯丙基酚氧树脂,并加入热塑性 PEK-C 对典型的 4,4'-二氨基二苯甲烷型 BMI(MBMI)/DABPA 体系进行增韧改性,获得了既具有优良力学性能、耐热性能,又有良好工艺性的新型 BMI/T300 复合材料体系。Meng Jiru 等<sup>[24]</sup>在烯丙基化合物改性 BMI 中添加两种膨胀性亲有机质粘土合成了 BMI/粘土纳米复合材料,烯丙基化合物作为预插入剂对于改性 BMI 基体中亲有机质粘土的脱落起了关键的作用。C. Gouri 等<sup>[25]</sup>研究了二烯丙基双酚 A 甲基醚树脂(ABPF)改性 BMI 固化体系的热稳定性和降解行为。结果表明,同单体二烯丙基双酚 A 与 BMI 的加成物相比,BMI/ABPF 体系表现出更好的热稳定性。

## 2.5 CE 增韧改性

CE 固化物具有优良的力学性能、耐热性及介电性能,它

和 BMI 在较高温度(170~240℃)下进行共聚反应得到的树脂具有优异的成型工艺性,树脂固化物具有较高的耐热性、电气特性、耐潮湿性、耐磨性、尺寸稳定性及很好的高温力学性能<sup>[26]</sup>。H. J. Hwang 等<sup>[10,27-28]</sup>合成了一种新型的 BMI——二环戊二烯双马来酰亚胺树脂(DCPDBMI),并用合成的 DCPDBMI 制备出一系列 DCPDBMI/三 树脂,然后同 2,6-二甲苯酚-二环戊二烯二氰酸酯(DCPDCY)进行交联固化。测试数据表明,该固化树脂与双酚 A 二氰酸酯(BAD-CY)固化的商业用 BMI 相比具有更优良的抗湿性能、更低的介电常数和耗散因数。Gu Aijuan<sup>[29]</sup>研究了具有优越介电性能的高性能 BMI/CE 混合聚合体网络体系,其低粘度(90℃时为 0.22~0.411 Pa·s)、优良的反应性等特性满足了树脂传递模塑(RTM)技术的需要,另外它还表现出了优良的热性能和力学性能。

用烯烃取代的 CE 改性 BMI 是目前研究的一个重要方面。通过烯烃取代的 CE 在催化剂存在下发生三聚反应,形成优良耐热性能、介电性能的三 环,而后柔性的烯丙基或丙烯基与 BMI 发生加成反应,形成的共聚树脂的耐热性、介电性能、柔韧性更好<sup>[30-32]</sup>。用烯烃取代的 CE 改性 BMI 是对 BMI 改性研究的一种有益探索,通过这种改性获得的共聚体系克服了传统 BMI 脆性大、高频下电学性能欠佳的缺点,它用作 BMI 增韧改性剂的前景看好。但这方面的工作才刚刚起步,还需要作深入的研究,可以预见,这方面的研究将会成为 BMI 改性研究的热点。

## 2.6 橡胶增韧改性

橡胶增韧 BMI 的机理同橡胶增韧其它热固性树脂的机理相同。通常橡胶中的活性基团(如羧基、羟基、胺基等)与 BMI 中的活性基团反应形成嵌段。在树脂固化过程中,这些橡胶段一般从基体中析出,在物理上形成两相结构。在橡胶增韧 BMI 体系中,橡胶相诱发基体的耗能过程,提高基体的屈服变形能力以达到增韧目的。雷勇等<sup>[33]</sup>在 BDM/DABPA 的基础上引入羧基封端的丁腈橡胶(CTBN)增韧剂和稀释剂,采用先分步预聚、后减压共混的工艺合成了一种热熔性的韧性 BMI,并研究了不同丙烯腈含量的羧基封端的 CTBN 及其不同用量对树脂工艺性能、力学性能和耐热性的影响。液体橡胶可以使 BMI 的韧性成倍提高,但却使耐热性降低,因此这类橡胶增韧的 BMI 多用作韧性塑料和胶粘剂,很少用于复合材料基体。王超等<sup>[34]</sup>选择性能优异的 CTBN 增韧 4,4'-双(对-氨基苯甲酰基)二苯醚(DACPE)双马来酰亚胺体系胶粘剂,以提高其剥离强度。

## 2.7 三维编织碳纤维和凯夫拉纤维混合增韧改性<sup>[35-41]</sup>

近年来国内在三维编织碳纤维增强树脂基复合材料的研 究上取得很多成果,Y. Z. Wan 等<sup>[41]</sup>用三维编织碳纤维和凯夫拉纤维混杂来改性 BMI 树脂。结果表明,BMI/三维编织碳纤维/凯夫拉复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量随着碳纤维用量的增加而增加,当碳纤维与凯夫拉纤维的质量比为 3:2 时达到最大值。一定用量的易延展凯夫拉纤维显著

提高了材料的剪切强度、冲击能量吸收特性及破坏耐受力。这种复合材料已在整形外科、牙科等医学领域获得广泛关注。他们还发现纤维的表面处理对于纤维复合材料的性能有至关重要的作用, 用两步法表面处理后混合体系的弯曲强度和界面粘结性能得到明显改善<sup>[42]</sup>。然而凯夫拉纤维较差的抗湿性降低了体系的力学性能, 该方面的改善有待进一步研究<sup>[43]</sup>。

### 3 结语

BMI 具有良好的耐热性、吸湿性小和化学结构可设计性等优点, 但 BMI 固有的缺点限制了它的应用, 因此对它的增韧改性研究非常迫切。今后 BMI 改性主要是朝着降低熔点、改善溶解性、改善加工性能、降低成型温度及改善韧性等方向发展。为了满足不断增长的来自各行业的需求, 尤其是民用需求, 降低成本、开发更多高性能的 BMI 将成为科研开发的重要目标。

### 参考文献

- [1] 梁国正, 等. 双马来酞亚胺树脂. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- [2] Liu Xiaoyun, et al. European Polymer Journal, 2006, 42: 835 - 842.
- [3] Qin Haihu, et al. Polymer, 2006, 47: 2813 - 2821.
- [4] Racles Carmen, et al. Polymer, 2004, 45: 4275 - 4283.
- [5] Eunat Goiti, et al. European Polymer Journal, 2004, 40: 219 - 226.
- [6] Zhao Lin, et al. Composites Part A, 2004, 35: 1217-1224.
- [7] Jamal Kurdi, et al. Journal of Membrane Science, 2006, 280: 234 - 244.
- [8] 严小雄, 等. 纤维复合材料, 2003(3): 6 - 7.
- [9] 王洪波, 等. 哈尔滨理工大学学报, 2005, 10(5): 88 - 90.
- [10] Hwang H J, et al. Polymer, 2006, 47: 1291 - 1299.
- [11] Naffakh M, et al. Composites Science and Technology, 2006, 66: 1376 - 1384.
- [12] Naffakh M, et al. J Appl Polym Sci, 2005, 96: 660 - 672.
- [13] 陈志华, 等. 化工新型材料, 2006, 34(3): 14 - 17.
- [14] 任慧, 等. 中国化学工程学报(英文版), 2006, 14(1): 93 - 98.

- [15] Li Wanwan, et al. European Polymer Journal, 2006, 42: 580 - 592.
- [16] Yao Y, et al. Appl Polym Sci, 2005, 97: 443 - 448.
- [17] Tiwari A, et al. Thermochim Acta, 2004, 417: 133 - 142.
- [18] Reghunadhan Nair C P. Pro Polym Sci, 2004, 29: 401 - 405.
- [19] Meng Jinu, et al. Polymer, 2005, 46: 2766 - 2776.
- [20] Liu Yingling, et al. Polymer, 2004, 45: 1797 - 1804.
- [21] Naozumi Teramoto, et al. Carbohydrate Polymers, 2006, 64: 78 - 84.
- [22] 周励民, 等. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(3): 138 - 141.
- [23] 张宝艳, 等. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(2): 67 - 69.
- [24] Meng Jinu, et al. Polymer, 2004, 45: 9011 - 9018.
- [25] Gouri C, et al. European Polymer Journal, 2002, 38: 503 - 510.
- [26] Liu Xiaoyun, et al. Polymer, 2006, 47: 3767 - 3773.
- [27] Suman J N, et al. European Polymer Journal, 2005, 41: 2963 - 2972.
- [28] Tao Qingsheng, et al. Polymer, 2004, 45: 3505 - 3510.
- [29] Gu Aijuan. Composites Science and Technology, 2006, 66: 1749 - 1755.
- [30] 祝大同. 热固性树脂, 2001, 16(3): 38 - 43.
- [31] Hamerton I, et al. Polymer, 2001, 42(6): 2307 - 2319.
- [32] Chaplin A, et al. Polymer, 2000, 41(11): 3945 - 3956.
- [33] 雷勇, 等. 化工新型材料, 2000, 29(2): 26 - 28.
- [34] 王超, 等. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(3): 145 - 151.
- [35] Debnath S, et al. Dent Mater, 2003, 19: 441 - 448.
- [36] Al-Shawi AK, et al. Arthroplasty, 2002, 17: 320 - 324.
- [37] Fujihara K, et al. Biomaterials, 2004, 25: 3877 - 3885.
- [38] Takatoya T, et al. Compos Mater, 2005, 39: 543 - 556.
- [39] Wan Y Z, et al. Mater Sci Eng, 2005, 398A: 227 - 232.
- [40] Wan Y Z, et al. J Appl Polym Sci, 2002, 85: 1031 - 1039.
- [41] Wan Y Z, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2007, 38: 495 - 504.
- [42] Wan Y Z, et al. Materials Science and Engineering A, 2006, 429: 304 - 311.
- [43] Wan Y Z, et al. Composites Part A, 2006, 37: 1480 - 1484.

## ADVANCE IN TOUGHENING AND MODIFYING OF BISMALEIMIDE RESIN

Li Yuqing, Huang Ying, Yan Li

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**ABSTRACT** The basic principle of the toughening and modifying on bismaleimide resin was introduced, the characteristics and the modifying effects of the toughening and modifying with thermoplastic resin, the combination of aromatic diamine and epoxy resin, organic silicone, allyl compounds, cyanate ester resin, the blends of three-dimensional braided carbon and Kevlar fabrics and so on were discussed.

**KEYWORDS** bismaleimide resin, toughening, modifying, development

### 无机抗菌剂有望在塑料及化学建材业广泛应用

从近日在京举办的塑料行业循环经济和新技术开发高级研修班上了解到, 由北京市建筑材料科学研究院研究开发出的一种以天然介孔材料为载体的无机抗菌剂, 可望在塑料及化学建材行业获得广泛应用。

这种采用天然介孔材料代替合成材料作为载体, 不仅可

降低能耗、污染与成本, 而且以锌离子为抗菌有效成分, 解决了过去金属离子抗菌制品成本高、不稳定、易变色和发黑的难题, 突破了目前国内无机抗菌剂向下游产业延伸的瓶颈。

据介绍, 与国外无机抗菌剂性能对比, 该产品在涂料中抗菌持效性达 3.5 年, 强化木地板抗菌持效性 7.5 至 8 年, 而且价格不到日本同类产品的 1/5。 (中国质量报)