

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.03.021

含苯并咪唑结构双马来酰亚胺的合成与表征

周赞民, 李根臣, 孔国强, 王义师, 王昭硕, 马海艇, 杨传超

(山东非金属材料研究所, 济南 250031)

摘要: 针对结构复合材料高耐温等级的应用需求,从改善双马来酰亚胺(BMI)树脂基体性能出发,采用分子设计的方法,将刚性苯并咪唑环结构引入单体主链中,以共沸甲苯法合成出含单苯并咪唑结构双马来酰亚胺单体(BZ-BMI)和含邻苯并咪唑结构双马来酰亚胺单体(OBZ-BMI)。采用核磁共振氢谱与傅里叶变换红外(FTIR)光谱对中间产物和目标产物的结构进行表征。采用差示扫描量热(DSC)法和热重(TG)分析法研究了单体的固化行为及固化物的热稳定性。DSC曲线结果表明,BZ-BMI与OBZ-BMI在210~370℃温度范围内进行交联固化,其固化行为受链段长度、分子结构规整性与相互作用力影响较大;同时,结合DSC曲线确定了单体的固化工艺为200℃/2 h+250℃/2 h+330℃/6 h;FTIR分析表明此工艺可以完全固化。TG分析表明,其热分解温度与二苯甲烷型双马来酰亚胺(BDM)相当,而P(BZ-BMI)与P(OBZ-BMI)在800℃下残炭率分别为74.7%与70.4%,远高于P(BDM)的测试值(48.3%),说明苯并咪唑结构的引入有效提高了BMI的耐热阻燃性能;OBZ-BMI共聚改性体系保持了优异的力学性能,较传统二烯丙基双酚A改性BMI体系的冲击强度提高了20%,拓宽了BMI在耐高温树脂基结构复材领域的应用范围。

关键词: 苯并咪唑;双马来酰亚胺;合成;聚合物;耐热性能

中图分类号: TQ323.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)03-0132-08

Synthesis and characterization of bismaleimide containing benzimidazole structure

ZHOU Zanmin, LI Genchen, KONG Guoqiang, WANG Yishi, WANG Zhaoshuo, MA Haiting, YANG Chuanchao

(Shandong Nonmetallic Materials Institute, Jinan 250031, China)

Abstract : Aiming at the application requirements of high temperature resistance of structural composites, in order to improve the properties of bismaleimide (BMI) resin matrix, the rigid benzimidazole ring structure was introduced into the main chain of the monomer by molecular design method, and the bismaleimide monomer containing single benzimidazole structure (BZ-BMI) and bismaleimide monomer containing o-benzimidazole structure (OBZ-BMI) were synthesized by azeotropic toluene method. The structure of the intermediate product and the target product was characterized by nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H-NMR) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The curing behavior of the monomer and the thermal stability of the cured product were studied by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric (TG) analysis. The results of DSC curves show that BZ-BMI and OBZ-BMI are crosslinked and cured in the temperature range of 210-370 °C, and the curing behavior is greatly affected by the length of the segment, the regularity of the molecular structure and the interaction force. At the same time, combined with the DSC curve, the curing process of the monomer is determined to be 200 °C/2 h + 250 °C/2 h + 330 °C/6 h. FTIR analysis shows that this process can be completely cured. The results of TGA shows that the thermal decomposition temperature of P (BZ-BMI) and P (OBZ-BMI) are comparable to that of diphenylmethane bismaleimide (BDM), while the residual carbon rates of P (BZ-BMI) and P (OBZ-BMI) at 800 °C are 74.7 % and 70.4 %, respectively, which are much higher than the test value of P (BDM) (48.3%), indicating that the introduction of benzimidazole structure effectively improves the thermal flame retardancy. The OBZ-BMI copolymerization modification system maintains excellent mechanical properties, and the impact strength is 20 % higher than that of the traditional diallyl bisphenol A modified BMI system, which broadens the application range of bismaleimide in the field of high temperature resistant resin-based structural composites.

Keywords : benzimidazole ; bismaleimide ; synthesis ; polymer ; heat resistance

通信作者: 李根臣, 研究员, 主要研究方向为高分子材料和结构复合材料

收稿日期: 2024-01-31

引用格式: 周赞民, 李根臣, 孔国强, 等. 含苯并咪唑结构双马来酰亚胺的合成与表征[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(3): 132-139.

ZHOU Zanmin, LI Genchen, KONG Guoqiang, et al. Synthesis and characterization of bismaleimide containing benzimidazole structure[J].

Engineering Plastics Application, 2024, 52(3): 132-139.

双马来酰亚胺(BMI)树脂源自于聚酰亚胺(PI)树脂系统,属于典型的热固性树脂,综合性能优异。BMI树脂兼具环氧树脂(EP)卓越的加工性能以及PI突出的热稳定性和力学性能,应用场景不胜枚举,遍及航空航天、国防军工、机械、化工及微电子等高新技术领域^[1-2]。BMI树脂诞生于20世纪40年代,其独特性能来自于特殊的分子结构^[3]。BMI以马来酰亚胺环为活性基团,可自行交联,又可与含乙烯基、二元胺、橡胶弹性体或端基活性热塑性树脂等单体或化合物混聚^[4]。双马来酰亚胺环间的桥键(—R—)链段给予单体设计空间,引入具备特定性能的官能团来修改分子骨架,以改善树脂及固化物的性能^[5]。新型BMI单体设计合成旨在不损失成型工艺性,进一步提高其耐热性能与力学性能^[6]。近年来,含苯并噁嗪与Cardor结构^[7]、喹啉基^[8]、邻苯并噁嗪^[9]、醚键与萘环结构^[10]以及硅氧烷^[11]等一系列双马来酰亚胺层出不穷。

聚苯并咪唑(PBI)是一类具有优异耐热性能、高力学强度和良好的耐化学腐蚀性的高性能聚合物,由于其极高的玻璃化转变温度(>350℃),极端条件下性能稳定,在航空航天及国防领域应用广泛^[12]。苯并咪唑环是PBI主链中的重复单元,是一种高刚性共轭芳杂环,其咪唑环存在质子供体(N—H键)可形成分子间氢键,增加链间作用力,且芳香环中的 π 电子相互重叠产生离域能,赋予聚合物以化学惰性,环间共轭作用为电荷转移络合物的形成提供条件,提高聚合物的热稳定性,降低热膨胀系数^[13-14]。根据苯并咪唑结构的独特性能,部分研究工作者将其引入PI主链中,成功制备聚(苯并咪唑-酰亚胺),在改善热性能的同时,增加光学透明度,拓展了PI在光学器件中的应用^[15-17]。而与PI同源的BMI与咪唑结构相结合的研究却鲜有报道。

基于上述,笔者从分子结构设计出发,将苯并咪唑结构引入BMI主链中,借助其刚性共轭芳杂环及可形成分子间氢键的特征,以期改善热性能,得到BMI与PBI优势互补的新型单体,拓宽其耐高温应用范围。采用共沸蒸馏法合成两种含有苯并咪唑结构的双马来酰亚胺单体(BZ-BMI, OBZ-BMI),并利用核磁共振氢谱(¹H-NMR)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)相互佐证进行结构表征,利用差示扫描量热(DSC)仪研究了单体的固化行为,利用热失重(TG)分析仪研究了单体聚合物的热性能,并研究了

BZ-BMI及OBZ-BMI与二烯丙基双酚A(DABPA)共聚体系的固化性能和力学性能。

1 实验部分

1.1 原材料

马来酸酐、五氧化二磷、碳酸氢钠、无水乙酸钠、丙酮:分析纯,中国国药集团上海化学试剂公司;

N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)、*N,N'*-二甲基乙酰胺、二甲砷:分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;

2-(4-氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑:纯度99%,常州市阳光药业有限公司;

3,3'-二氨基联苯胺:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;

4-氨基苯甲酸:分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;

多聚磷酸:纯度85%,上海麦克林生化科技有限公司;

甲苯:分析纯,烟台远东精细化工有限公司;

对甲基苯磺酸:分析纯,天津市大茂化学试剂厂;

二烯丙基双酚A:纯度84%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

二苯甲烷型双马来酰亚胺:工业纯,洪湖市双马新材料科技有限公司。

1.2 仪器及设备

FTIR仪:Nicolet™ iS20,美国赛默飞世尔公司;

¹H-NMR仪:Ruker Avance-500,德国布鲁克公司;

DSC仪:Netzsch DSC 204,德国耐驰热分析公司;

TG分析仪:Netzsch STA 449C,德国耐驰热分析公司;

简支梁冲击试验机:MZ-2054,江苏明珠试验机械有限公司。

1.3 共聚体系的制备

1.3.1 含单苯并咪唑结构双马来酰亚胺(BZ-BMI)合成

BZ-BMI的合成路线如图1a所示,将马来酸酐(4.119 g, 0.042 mol)溶于50 mL的DMF,加入带有N₂进出口、磁力搅拌和冷凝管装置的250 mL三口烧瓶中,在60℃下缓慢滴加溶于50 mL DMF的2-(4-

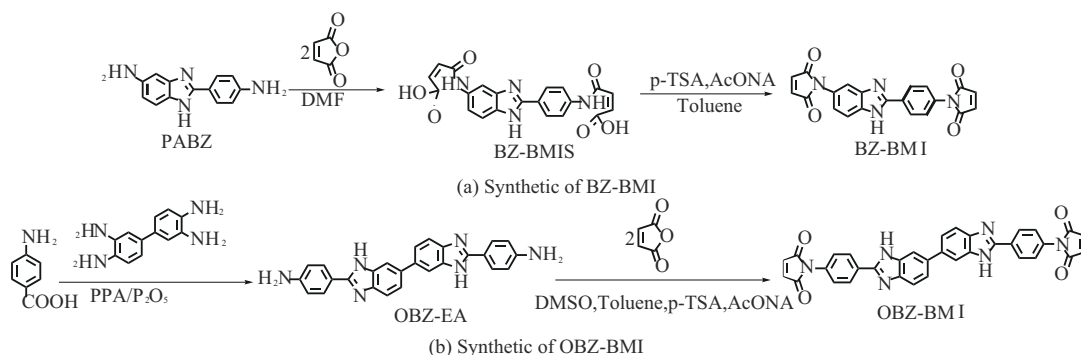


图1 BZ-BMI及OBZ-BMI的合成

Fig. 1 Synthetic of BZ-BMI and OBZ-BMI

氨基苯基)-5-氨基苯并咪唑(4.485 g, 0.020 mol), 0.5 h滴加结束, N_2 保护状态下保温反应2 h。停止反应后冷却至室温抽滤, 丙酮洗涤滤饼, 真空干燥后得到7.178 g黄色粉末状含苯并咪唑结构双马来酰亚胺(BZ-BMIS)(0.017 mol), 产率为93.62%。

将BZ-BMIS (4.203 g, 0.010 mol)溶于20 mL二甲基亚砜中, 加入带有 N_2 出入口、磁力搅拌和分水冷凝装置的250 mL三口烧瓶中, 缓慢升温至100℃, 甲苯共沸带水, 以对甲苯磺酸和乙酸钠协同催化反应, 梯度升温至150℃, 甲苯回流带水5 h, 分水完全后, 升温至160℃, 蒸出剩余甲苯, 分水室内壁无液珠出现即为反应终点。旋蒸浓缩液体, 加入去离子水沉析, 冷却至室温抽滤, 将滤饼依次用丙酮、5%碳酸氢钠溶液、去离子水洗涤, DMF/水重结晶纯化, 真空干燥12 h, 得到3.559 g浅棕色粉末状BZ-BMI (0.009 2 mol), 产率为92.86%。

1.3.2 含邻苯并咪唑结构双马来酰亚胺(OBZ-BMI)合成

OBZ-BMI的合成路线如图1b所示, 含邻苯并咪唑结构二胺(OBZ-EA)参照已发表文献的合成方法^[18], 得到7.599 g浅黄色粉末状OBZ-EA, 产率为79.36%。

将马来酸酐(2.549 g, 0.026 mol)溶于10 mL二甲基亚砜中, 加入带有 N_2 出入口、磁力搅拌和分水冷凝装置的250 mL三口烧瓶中, 在60℃下缓慢滴加溶于20 mL二甲基亚砜的OBZ-EA (5.000 g, 0.012 mol), 0.5 h滴加结束, 后续处理与BZ-BMI合成操作相同, 得到5.982 g棕黄色粉末状OBZ-BMI (0.010 8 mol), 产率为90.26%。

1.3.3 单体固化物制备

将BZ-BMI与OBZ-BMI各取5 g分别溶于20 mL DMF中, 在180℃加热状态下抽真空30 min脱

除溶剂, 随后将其转移到铝盒中, 在高温烘箱中以200℃/2 h+250℃/2 h+330℃/6 h的工艺程序进行固化的工艺程序进行固化, 得到深棕色块状固化物P (BZ-BMI)和P (OBZ-BMI)。

1.3.4 BMI/DABPA 共聚物及其浇铸体的制备

取二烯丙基双酚A (DABPA)在烘箱中加热至130℃, 分别将BZ-BMI及OBZ-BMI分批加入其中, 搅拌至体系为红棕色均一透明液体, 少量样品取出冷却后用于DSC测试。随后将其缓慢浇入均匀涂抹脱模剂并预热的模具中, 在预先设置好温度的真空烘箱中脱泡30 min, 然后按照180℃/2 h+210℃/2 h+250℃/6 h的工艺进行固化, 将所得固化物打磨后得到标准样品。

1.4 测试与表征

1.4.1 ^1H -NMR分析

采用 ^1H -NMR仪对PABZ, BZ-BMIS, BZ-BMI, OBZ-EA和OBZ-BMI进行测试。溶剂为氘代DMSO, 内标为TMS。

1.4.2 FTIR分析

采用FTIR仪对PABZ, BZ-BMIS, BZ-BMI, OBZ-EA, OBZ-BMI, P (BZ-BMI)和P (OBZ-BMI)进行测试。采用透射技术测试, 分辨率为4 cm^{-1} , 以KBr压片法制样, 测试范围为400~4 000 cm^{-1} 。

1.4.3 DSC分析

采用DSC仪对BZ-BMI, OBZ-BMI, BZ-BMI/DABPA和OBZ-BMI/DABPA进行测试。取5~10 mg样品, 测试温度为50~380℃, 升温速率为5, 10, 15, 20℃/min, N_2 流速为30 mL/min。

1.4.4 TG分析

采用TG分析仪对BZ-BMI和OBZ-BMI进行测试。取3~10 mg样品, 测试温度为50~800℃, 升温速率为10℃/min, N_2 流速为60 mL/min。

1.4.5 冲击性能测试

按照 GB/T 2567-2021 测试,无缺口试样尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm。

2 结果与讨论

2.1 ^1H -NMR 分析

BZ-BMIS, BZ-BMI, OBZ-EA 与 OBZ-BMI 的 ^1H -NMR 谱图如图 2 所示。

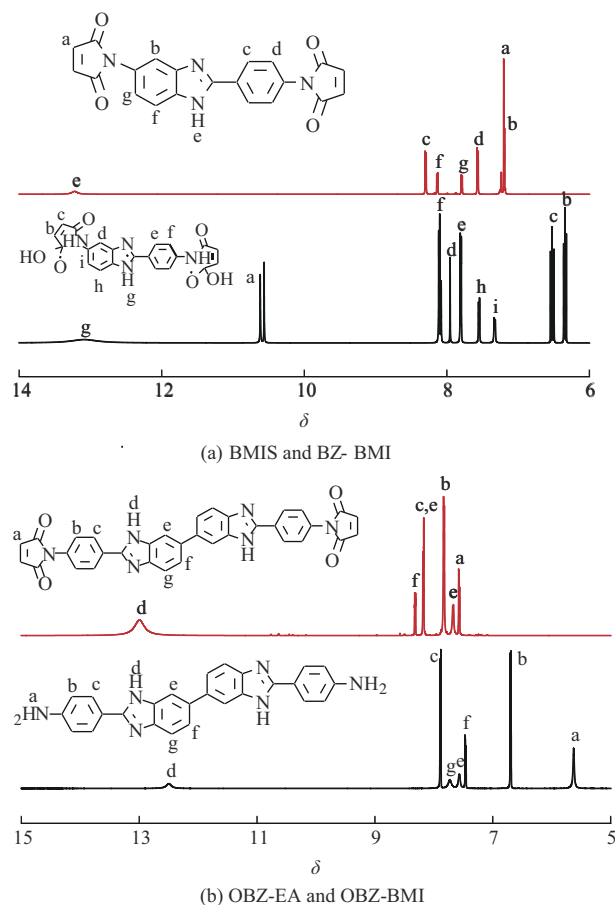


图2 BZ-BMIS和BZ-BMI及OBZ-EA和OBZ-BMI的 ^1H -NMR图
Fig.2 ^1H -NMR spectra of BZ-BMIS and BZ-BMI and OBZ-EA and OBZ-BMI

BZ-BMIS 主链上 $-\text{COOH}$ 中 H 处峰的 δ 为 10.56 与 10.62, $\text{CH}=\text{CH}$ 中 H 出峰 δ 为 6.34 与 6.52, 咪唑环上 $\text{N}-\text{H}$ 中 H 出峰 δ 为 13.09。酰亚胺化后, BZ-BMI 谱图中 $-\text{COOH}$ 出峰消失, 共轭作用下, $\text{CH}=\text{CH}$ 中 H 化学位移值增加, 在 δ 为 7.22 出现, 说明环化脱水完全。OBZ-EA 主链上 $-\text{NH}_2$ 中 H 出峰 δ 为 5.60, 咪唑环上 $\text{N}-\text{H}$ 中 H 出峰 δ 为 12.48。酰亚胺化后, BZ-BMI 谱图中 $-\text{NH}_2$ 出峰消失, 在 δ 为 7.56 处出现新峰, 其归属为环化后 $\text{CH}=\text{CH}$ 中 H, 且并无 $-\text{COOH}$ 中 H 出峰, 说明环化脱水完全。上述 4 种化合物中均含有苯并咪唑结构, 其咪唑环上的 $\text{C}=\text{N}$

可与 $\text{N}-\text{H}$ 或 $-\text{NH}_2$ 形成分子间氢键, $-\text{NH}_2$ 或 $\text{N}-\text{H}$ 结构的峰可能呈包峰状态出现^[19]。经分析对比, 所合成目标单体结构符合预期设计。

2.2 FTIR 分析

PABZ, BZ-BMIS, BZ-BMI, OBZ-EA 和 OBZ-BMI 的 FTIR 谱图如图 3 所示。由图 3a 可见, 在 $1455\sim 1590\text{ cm}^{-1}$ 出现苯环骨架的振动吸收峰。 1635 cm^{-1} 为咪唑环 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动峰, 3350 cm^{-1} 为咪唑环 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动峰。 1314 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动峰, $1710, 1779\text{ cm}^{-1}$ 为 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰, 3104 cm^{-1} 和 796 cm^{-1} 分别为 $=\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动峰和弯曲振动峰, $\text{C}=\text{C}$ 与 $\text{C}=\text{N}$ 特征吸收峰在相同位置出现, 以上峰的出现证实双马来酰亚胺基团的形成。 3378 cm^{-1} 处 $-\text{NH}_2$ 吸收峰的消失说明酰亚胺脱水反应完全。由图 3b 可见, 在 $1452\sim 1593\text{ cm}^{-1}$ 出现苯环骨架的振动吸收峰。 1663 cm^{-1} 为咪唑环 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动峰, 3387 cm^{-1} 为咪唑环 $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动峰。 1294 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动峰, $1710, 1771\text{ cm}^{-1}$ 为 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰, 3102 cm^{-1} 和 787 cm^{-1} 分别为 $=\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动峰和弯曲振动峰, $\text{C}=\text{C}$ 与 $\text{C}=\text{N}$

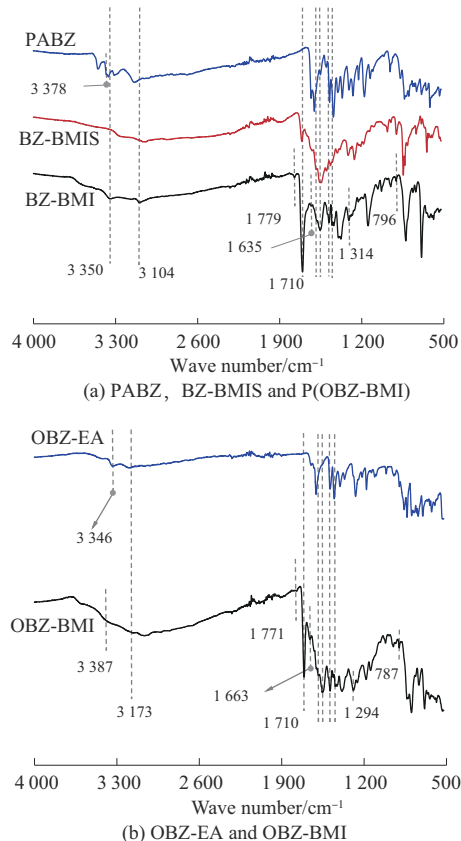


图3 PABZ, BZ-BMIS, BZ-BMI, OBZ-EA, OBZ-BMI 的 FTIR 谱图
Fig.3 FTIR spectra of PABZ, BZ-BMIS and BZ-BMI, OBZ-EA and OBZ-BMI

N特征吸收峰在相同位置出现,以上峰的出现证实双马来酰亚胺基团的形成。OBZ-EA主链中咪唑环的N—H与C=N可形成分子间氢键,同时存在分子间缔和,导致其谱图中—NH₂双吸收峰与N—H吸收峰重叠,形成宽峰。由此证明,成功合成出含有苯并咪唑结构的双马来酰亚胺单体BZ-BMI与OBZ-BMI。

2.3 单体固化行为分析

BZ-BMI与OBZ-BMI在升温速率为10℃/min的DSC曲线如图4所示,两者的固化行为相近,其分别在99℃与86℃出现熔融吸热峰,在210~370℃范围内,出现一组强吸热放热峰,Xia等^[20]研究含噁二唑结构BMI的固化行为时有类似现象出现,可归为单体的固化反应。BMI单体热聚合以自由基引发机制实现,机理如图5所示,羰基作为电子供体,酰亚胺环中的双键为电子受体,从而形成电子络合物得到自由基,引发链增长反应,在高温下进行均聚,产生高度交联的固化物^[21]。OBZ-BMI的峰值温度高于BZ-BMI,其原因可能是前者链段中芳杂环密度大,电子密度增加,降低了端基的加成反应活性,固化放热峰向高温方向移动,放热焓升高;而另一方面,链段长度增加且具有结构不对称性,相互作用力降低,导致OBZ-BMI的熔点低于BZ-BMI,拓宽了其加工窗口。

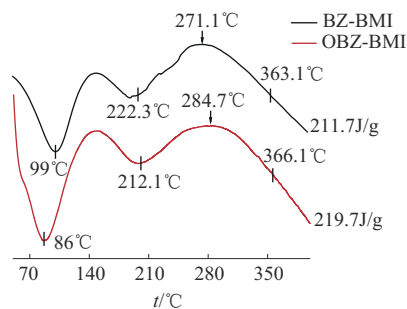


图4 BZ-BMI and OBZ-BMI的DSC曲线

Fig. 4 DSC curves of BZ-BMI and OBZ-BMI



图5 马来酰亚胺自由基均聚反应的热引发机理^[21]

Fig. 5 Thermal initiation of free-radical homopolymerization in maleimides^[21]

2.4 单体固化工艺研究

树脂的固化工艺条件在一定程度上对固化物的性能产生影响,根据不同的升温速率下的DSC曲

线可得到相应的参数,以此选择合适的固化工艺,得到综合性能优异的固化物。在生产实践中,一般以温度(T)-升温速率(β)外推法来确定固化工艺参数。表1和表2分别为BZ-BMI与OBZ-BMI在不同 β 下DSC曲线上的反应特征峰温度,即:固化起始温

表1 不同升温速率下BZ-BMI的DSC曲线上的特征峰温度

Tab. 1 The characteristic peak temperature on the DSC curve of BZ-BMI at different heating rates

$\beta/(K \cdot min^{-1})$	T_i	T_p	T_f
5	218.5	253.3	352.1
10	222.3	271.1	363.3
15	227.6	288.7	370.6
20	233.1	297.6	378.1

表2 不同升温速率下OBZ-BMI的DSC曲线上的特征峰温度

Tab. 2 The characteristic peak temperature on the DSC curve of OBZ-BMI at different heating rates

$\beta/(K \cdot min^{-1})$	T_i	T_p	T_f
5	207.2	272.3	350.2
10	212.4	284.7	366.1
15	218.7	291.6	373.3
20	225.4	300.4	381.2

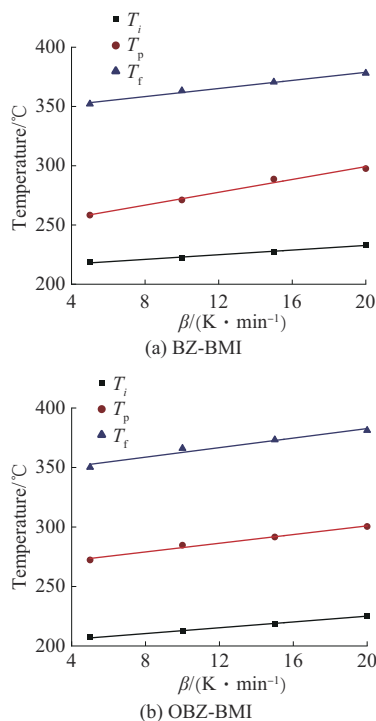
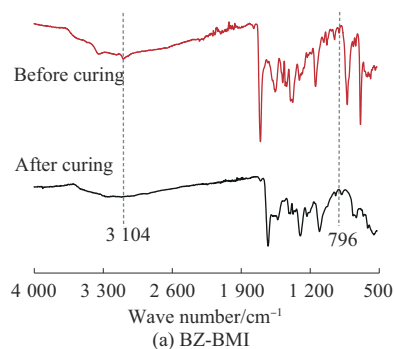
度(T)、固化峰值温度(T_p)、固化终点温度(T_f)。由表可知,BZ-BMI与OBZ-BMI的主要固化峰的温度均伴随升温速率的提高向高温移动。图6为各特征峰值温度 T_i 、 T_p 、 T_f 对 β 进行线性拟合所得结果。当 $\beta=0$ 时,BZ-BMI的 T_i 、 T_p 、 T_f 分别为210、241、342℃,OBZ-BMI的 T_i 、 T_p 、 T_f 分别为198、261、339℃。BZ-BMI与OBZ-BMI计算所得工艺参数相差无几,结合经验,两种单体采用相同的固化工艺为200℃/2 h+250℃/2 h+330℃/6 h。

2.5 固化程度分析

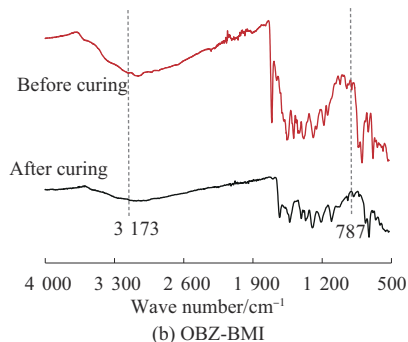
按照200℃/2 h+250℃/2 h+330℃/6 h工艺固化前后BZ-BMI与OBZ-BMI的FTIR图谱如图7所示。796 cm⁻¹和787 cm⁻¹处为酰亚胺环中C=C—H双键的变形振动吸收峰,3 104 cm⁻¹和3 173 cm⁻¹处为=C—H的伸缩振动峰,固化后两处吸收峰均已消失,说明酰亚胺环中的双键已经全部参与加成固化反应,BMI单体自聚反应完全。

2.6 热分解性能

固化物P(BZ-BMI)与P(OBZ-BMI)在升温速率为10℃/min的动态TG曲线如图8所示,相应数据见表3,其初始分解温度分别为411.4℃和377.1℃,在800℃的残炭率为74.7%和70.4℃,两种固化物

图6 BZ-BMI和OBZ-BMI固化特征温度与 β 的拟合直线图Fig. 6 The fitting line diagram of BZ-BMI and OBZ-BMI curing characteristic temperature and β 

(a) BZ-BMI



(b) OBZ-BMI

图7 BZ-BMI和OBZ-BMI固化前后的FTIR谱图

Fig. 7 FTIR spectra of BZ-BMI and OBZ-BMI before and after curing

均具有优异的热稳定性和高残炭率。在分子链段延长,固化物交联密度降低的情况下,刚性苯并咪唑环的引入有效保证了其固化物的耐热性能不降

低;同时,分子间氢键的存在以及伴随温度升高传递到分子链中的 π 电子离域能,提高了分子链断裂的能量阈值,进一步提高了固化物的热稳定性。P(BZ-BMI)热分解温度高于P(OBZ-BMI)的原因是前者分子链段短,单位体积内的反应基团数目更多,导致其交联网络和链段堆砌刚性更高,耐热性能明显强于后者。在热分解温度相当的情况下,P(BZ-BMI)与P(OBZ-BMI)的残炭率远高于传统二苯甲烷型双马来酰亚胺(BDM)固化物P(BDM)的记录值,说明其具有优异的耐热阻燃性能。

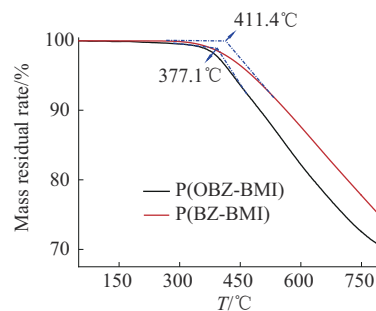


图8 P(BZ-BMI)与P(OBZ-BMI)的TG曲线

Fig. 8 TG curves of P(BZ-BMI) and P(OBZ-BMI)

表3 不同BMI固化物的热稳定性参数

Tab. 3 Thermal stability parameters of the different cured BMI resin

Samples	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_{10}/^\circ\text{C}$	$Y_c\%(800^\circ\text{C})$
P(BZ-BMI)	478.8	562.8	74.7
P(OBZ-BMI)	431.8	498.3	70.4
P(BDM) ¹⁾	508.5	521.2	48.3

Note: 1)P(BDM): the parameters are taken from Ref [10].

2.7 共聚物固化行为分析

BZ-BMI/DABPA与OBZ-BMI/DABPA共聚体系的DSC曲线如图9所示,两种体系的固化行为相似,固化过程中均出现高低两组放热峰,分别为139.2 $^\circ\text{C}$ 与226.9 $^\circ\text{C}$ 及113.4 $^\circ\text{C}$ 与245.4 $^\circ\text{C}$ 。在低温阶段,羰基作为吸电子基团作用到酰亚胺环中的双键上,使其具有高反应活性,与烯丙基上的双键发生“Ene”双烯加成反应,生成线性预聚物中间体;伴随温度的升高,进入主要固化反应阶段,预聚物中间体与酰亚胺环中的双键发生Diels-Alder反应,生成高交联密度韧性梯形结构聚合物,与文献中所报道BDM/DABPA树脂体系固化行为一致^[4]。因此,参照所测试DSC曲线中的特征峰值温度与BDM/DABPA共聚体系选择相似的固化工艺,即180 $^\circ\text{C}/2\text{ h}+210^\circ\text{C}/2\text{ h}+250^\circ\text{C}/6\text{ h}$ 。

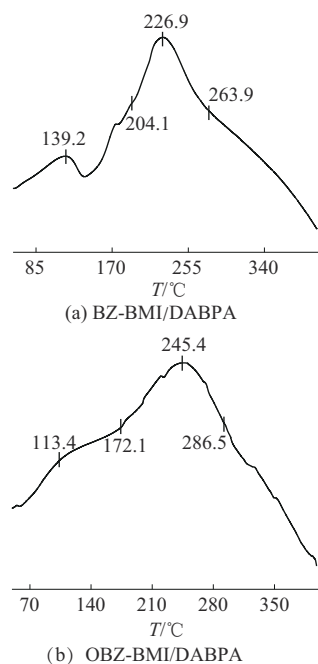


图9 BZ-BMI/DABPA和OBZ-BMI/DABPA的DSC曲线图

Fig. 9 DSC curve diagram of BZ-BMI/DABPA and OBZ-BMI/DABPA

2.8 力学性能分析

BMI单体聚合后生成具有高度交联网络的聚合物,固化物韧性较差,应用阶段需要进行增韧处理。烯丙基化合物作为活性稀释剂对BMI进行共聚改性,提高韧性的同时能够保持性能,是目前成熟应用的BMI增韧方式^[4]。BDM/DABPA、BZ-BMI/DABPA与OBZ-BMI/DABPA三种体系的冲击强度如图10所示。BZ-BMI/DABPA共聚体系较BDM/DABPA冲击强度降低17.3%,而OBZ-BMI/DABPA共聚体系较BDM/DABPA冲击强度提高20.6%。从分子结构角度分析,BZ-BMI分子链段结构短于BDM,链段中存在刚性芳杂环结构,固化物交联密度高,且固化过程中体系黏度大,气泡不易排除导致内部缺陷增加,固化物韧性降低;BZ-BMI分子链段结构远长于BDM,固化物交联密度降低,固化物的韧性提高。

3 结论

(1)通过共沸蒸馏法成功合成两种含有苯并咪唑结构双马来酰亚胺单体,即BZ-BMI与OBZ-BMI,其结构经FTIR与¹H-NMR得到证实。

(2)通过DSC和TG分析分别研究了两种单体的固化行为和热稳定性。OBZ-BMI与BZ-BMI比较,熔融加工窗口更宽,P(BZ-BMI)与P(OBZ-BMI)具

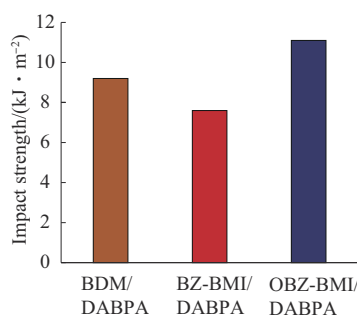


图10 三种共聚体系的冲击强度

Fig. 10 Impact strength of three copolymer systems

有优异的热稳定性, $T_{5\%}$ 分别为478.8 °C和431.8 °C,800 °C时的残炭率分别为74.7%和70.4%,远高于P(BDM)。短链分子固化后具备高密度的交联网络与链段堆砌,P(BZ-BMI)的热稳定性优于P(OBZ-BMI)。

(3)BZ-BMI/DABPA及OBZ-BMI/DABPA共聚体系与DABPA/BDM共聚体系固化行为相似,按照180 °C/2 h+210 °C/2 h+250 °C/6 h工艺进行固化,能够保持优异的冲击韧性。

参考文献

- [1] 李斌太,邢丽英,包建文,等.先进复合材料国防科技重点实验室的航空树脂基复合材料研发进展[J].航空材料学报,2016,36(3):92-100.
LI Bintai, XING Liying, BAO Jianwen, et al. Research and development progress of national key laboratory of advanced composites on advanced aeronautical resin matrix composites[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2016, 36(3):92-100.
- [2] ZHOU X, QIU S, CHU F, et al. An integrated intumescent flame retardant of bismaleimide from novel maleimide-functionalized triazine-rich polyphosphazene microspheres[J]. Chemical Engineering Journal, 2022(450). DOI:10.1016/j.cej.2022.138083.
- [3] CANNING M, STENZENBERGER H. Compimide bismaleimide resins—high performance thermosetting systems[J]. Materials & Design, 1986, 7:207-211.
- [4] IREDALE R J, WARD C, HAMERTON I. Modern advances in bismaleimide resin technology: A 21st century perspective on the chemistry of addition polyimides[J]. Progress in Polymer Science, 2017(69):1-21.
- [5] 陈平,熊需海,夏连连,等.链延长型芳杂环双马来酰亚胺树脂的合成及性能[J].高分子学报,2017(3):399-410.
CHEN Ping, XIONG Xuhai, XIA Lianlian, et al. Synthesis and properties of chain-extended bismaleimides with aromatic heterocycle structure[J]. Acta Polymerica Sinica, 2017(3):399-410.
- [6] VARMA I K, GUPTA V B. Thermosetting resin—properties[J]. Comprehensive Composite Materials, 2000. DOI: 10.1016/b0-08-042993-9/00177-7.
- [7] XU J L, CHEN P, MA Shuai J, et al. Synthesis and thermal proper-

- ties of novel bismaleimides containing cardo and oxazine structures and the thermal transition behaviors of their polymer structures[J]. *Thermochimica Acta*, 2023(719). DOI: 10.1016/j.tca.2022.179401.
- [8] WANG H, DAYO A Q, WANG J, et al. Synthesis, curing kinetics and thermal properties of two novel quinoxaline-based mono-and bismaleimides[J]. *Thermochimica Acta*, 2020(689). DOI: 10.1016/j.tca.2020.178629.
- [9] ZHANG K, HAO B, ISHIDA H. Synthesis of a smart bisbenzoxazine with combined advantages of bismaleimide and benzoxazine resins and its unexpected formation of very high performance cross-linked polybenzoxazole[J]. *Polymer*, 2021(223). DOI: 10.1016/j.polymer.2021.123703.
- [10] 闫红强, 王华清, 程捷, 等. 含醚键和萘环结构双马来酰亚胺(BMPN)树脂的固化机理[J]. *高分子材料科学与工程*, 2012, 28(10):67–71.
YAN Hongqiang, WANG Huaqing, CHENG Jie, et al. Curing mechanism of ether bond and naphthalene ring structure bismaleimide (BMPN) resin[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2012, 28(10):67–71.
- [11] ZHANG Z, ZHOU Y, CAI L, et al. Synthesis of eugenol-functionalized polyhedral oligomer silsesquioxane for low-k bismaleimide resin combined with excellent mechanical and thermal properties as well as its composite reinforced by silicon fiber[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022(439). DOI: 10.1016/j.cej.2022.135740.
- [12] CONG S, WANG J, WANG Z, et al. Polybenzimidazole (PBI) and benzimidazole-linked polymer (BILP) membranes[J]. *Green Chemical Engineering*, 2021, 2(1):44–56.
- [13] ROHLFING C M, LIU R, DARVAE A, et al. Reactive end-group polybenzimidazoles for high temperature thermosets[J]. *Polymer*, 2023(280). DOI: 10.1016/j.polymer.2023.126034.
- [14] LIAN M, LU X, LU Q. Synthesis of superheat-resistant polyimides with high tg and low coefficient of thermal expansion by introduction of strong intermolecular interaction[J]. *Macromolecules*, 2018(51):10 127–10 135.
- [15] LI D, KE Z, XU K, et al. Mechanically strong polyimide aerogels containing benzimidazole groups with excellent flame-retardant, thermal insulation and high service temperature[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023(461). DOI: 10.1016/j.cej.2023.141722.
- [16] LI D, WANG C, YAN X, et al. Heat-resistant colorless polyimides from benzimidazole diamines: Synthesis and properties[J]. *Polymer*, 2022(254). DOI: 10.1016/j.polymer.2022.125078.
- [17] LIAN M, ZHENG F, LU X, et al. Tuning the heat resistance properties of polyimides by intermolecular interaction strengthening for flexible substrate application[J]. *Polymer*, 2019(173):205–214.
- [18] MA X Y, KANG C Q, CHEN W H, et al. Effect of multiple h-bonding on the properties of polyimides containing the rigid rod groups[J]. *Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry*, 2016(54):570–581.
- [19] 廉萌. 含苯并咪唑结构耐高温聚酰亚胺薄膜的制备与性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2020.
LIAN Meng. Preparation and properties of high temperature resistant polyimide films containing benzimidazole structure[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2020.
- [20] XIA L, ZHAI X, XIONG X, et al. Synthesis and properties of 1, 3, 4-oxadiazole-containing bismaleimides with asymmetric structure and the copolymerized systems thereof with 4, 4'-bismaleimidediphenylmethane[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(9):4 646–4 655.
- [21] HOPWELL J L, HILL D J T, Pomery P J. Electron spin resonance study of the homopolymerization of aromatic bismaleimides[J]. *Polymer*, 1998, 39(23):5 601–5 607.