

# 双马来酰亚胺基体树脂的改性

张曼 陈小强 王金艳 杨永全 雷毅  
(四川大学高分子科学与工程学院, 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065)

**文 摘** 为提高双马来酰亚胺树脂的韧性、降低其固化温度, 在树脂中引入二元胺, 2,2'-(1,3-苯)双(4,5-二氢)噁唑啉(1,3-BOX)和改性剂苯胺型乙烯基苄基化合物(N-DVBA)。通过 DSC、DMTA、SEM 等分析手段对基体树脂的结构和性能进行了研究。结果表明: 改性剂 N-DVBA 降低了反应体系的固化温度, 二元胺和 1,3-BOX 提高了体系的韧性。改性后双马树脂  $T_g$  达 279.1℃, 弯曲强度和拉伸强度分别为 133.80 和 88.50 MPa, 断裂伸长率为 3%, 介电常数为 3.79, 介电损耗(1 MHz)为 0.010。

**关键词** 双马来酰亚胺, 基体树脂, 双噁唑啉化合物, 增韧

## Modified Bismaleimide Matrix Resin

Zhang Man Chen Xiaoqiang Wang Jinyan Yang Yongquan Lei Yi

(College of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

**Abstract** A comprehensive performance of the matrix resin was obtained by introducing vinyl benzyl compounds (N-DVBA) as a modifier 2,2'-(1,3-phenyl) bis(4,5-dihydro)oxazoline as the toughening agent. DSC (differential scanning calorimetry), DMTA (dynamic mechanical thermal analyses), SEM (scanning electron microscope) were employed to characterize the structure and performance of the matrix resin. The results indicate that the cured resin had excellent thermal and mechanical properties, such as  $T_g$  is 279.1℃, its tensile and bending strength is 88.50 MPa and 133.8 MPa, elongation rate is 3%, dielectric constant ( $\epsilon$ ) is 3.79, dielectric loss  $\tan\delta$  (1 MHz) is 0.010.

**Key words** Key words bismaleimide, matrix resin, oxazoline, toughening

### 0 引言

双马来酰亚胺树脂(BMI)具有优异的耐热性,工艺性和耐环境特性等性能,可作为先进复合材料基体树脂。但未改性的 BMI 树脂存在熔点高,溶解性差,固化物交联密度大,力学性能差等缺陷,使其应用受到很大限制<sup>[1-7]</sup>。BMI 改性方面的主要目的是降低 BMI 单体的熔点和熔体黏度、降低聚合温度、增加其预浸料的黏附性及提高固化物的韧性等<sup>[8]</sup>。近 20 年来, BMI 树脂得到迅速的发展和广泛的应用,国外已商品化的 BMI 树脂预浸料不下 20 种<sup>[9-11]</sup>。但国内关于 BMI 的研究相对缓慢,目前已知的增韧双马多是以牺牲其耐热性或工艺性为代价<sup>[12-13]</sup>。

本文通过在双马来酰亚胺中引入低黏度的改性剂苯胺型乙烯基苄基化合物(N-DVBA),降低聚合反应温度。加入增韧剂 1,3-BOX,与 BMI 形成低共熔混合物,降低体系熔点。同时,1,3-BOX 与 BMI 反应开环后形成酰胺键,提高体系韧性。从而制得了成型

工艺好,韧性好,耐热性好的综合性能优异的 BMI 树脂。

### 1 实验

#### 1.1 原料

BMI,工业品,绵阳东方绝缘材料有限公司;苯胺型乙烯基苄基化合物(N-DVBA),自制;2,2'-(1,3-苯)双(4,5-二氢)噁唑啉(1,3-BOX),自制;4,4'-二氨基二苯甲烷(DDM),分析纯,成都科龙化工试剂厂;三苯基磷(TPP),分析纯,成都市科龙化工试剂厂;正丁基缩水甘油醚(BGE),工业品,上海富蔗化工有限公司。

#### 1.2 测试与表征

DSC 测试:采用美国杜邦公司的 TA2910 型热分析仪测试该树脂的 DSC 放热曲线,氮气保护,升温速率为 10℃/min。动态力学分析(DMA)测试:采用美国 TVB 仪器公司的 DMAQ800V711 测定  $T_g$ , 升温速率为 5℃/min, 加载频率 1 Hz。力学性能测试:采用

英斯特朗公司系列九自动材料试验系统,按照 GB/T 2567—2008 测试浇铸体力学性能。SEM 测试:用 HI-TACHI S-450 型扫描电子显微镜,断面经丙酮清洗后挥发干,试验前真空镀金,扫描加速电压 20 kV,拉伸断面放大倍数分别为 500 和 2 000 倍。TGA 测试:采用美国 TA 公司 Q500 型 TGA,氮气氛围(75 mL/min)升温速率为 10℃/min。介电性能测试:采用 HP4284A 多频电性能测试仪,按照 GB/T1409—2006 测试。

### 1.3 树脂浇注体制备

BMI 与 1,3-BOX 按一定质量比混合,在 150℃ 下熔融,搅拌均匀,得到红棕色透明的混合体系。

将 DDM 和三苯基磷溶于少量的稀释剂 BGE 中,放入 80℃ 的烘箱中加热溶解并搅拌均匀。将常温下的 DVBA 和稀释剂加入到混合的双马体系中,搅拌均匀后趁热浇入已预热的模具中,移入烘箱按设计工艺固化:130℃/2 h+155℃/3 h+180℃/1 h+200℃/1 h,再经过 260℃/4 h 的后固化处理。随炉冷却至室温,脱模后即得树脂浇铸体试样。

## 2 结果与讨论

### 2.1 树脂体系的反应性能

丙烯基苯基化合物能极大地降低双马体系的固化温度<sup>[11]</sup>。一般认为双马来酰亚胺环中的双键(C=C 键)与烯丙基首先进行双烯加成反应生成 1:1 的中间体,而后在较高的温度下酰亚胺环中的双键与中间体进行 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<sup>[5]</sup>。本文采用 N-DVBA 作为改性剂,为了分析 N-DVBA 在树脂体系中的作用,图 1 对 BMI/N-DVBA 体系、BMI/1,3-BOX/DDM 体系、BMI/N-DVBA/1,3-BOX/DDM 体系的 DSC 曲线进行了对比。

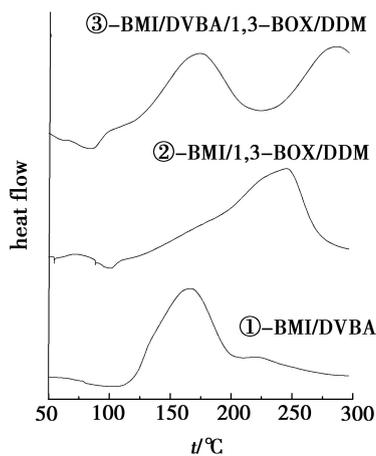


图 1 三种树脂体系的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of the three resin system

根据 DSC 测试结果,将不同成分树脂体系的 DSC 曲线放热峰的特征温度列于表 1 中。

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2012 年 第 3 期

表 1 改性 BMI 体系固化放热峰温度比较

Tab. 1 Comparative exothermal peak temperature of modified BMI in cure process

树脂体系	固化起始温度 $T_i/^\circ\text{C}$	固化峰顶温度 $T_p/^\circ\text{C}$	固化峰终温度 $T_f/^\circ\text{C}$
BMI/DVBA	112	165	200
BMI/1,3-BOX/DDM	105.2	245.8	300
BMI/DVBA/1,3-BOX/DDM	94.6	173.4	210

由图 1 可以发现,利用电荷转移络合物原理的 DVBA 化合物极大地降低了双马体系的固化温度。而 1,3-BOX 直接与 BMI 体系反应增韧,固化峰顶温度在 245.8℃,在此温度下反应,合成的 1,3-BOX 开始分解,不利于体系的稳定性。加入 DVBA 化合物后,固化温度降低 70℃,保证了体系在低温条件下反应。从图 1 曲线③中可发现三元体系在 90℃ 下开始熔融,并形成了稳定的均相体系,解决了 BMI 低温不熔融的问题。这样利于体系低温均相混合,低温反应,提高双马体系的工艺性。

经过反复确认,确定树脂体系的固化工艺为:130℃/2 h+155℃/3 h+180℃/1 h+200℃/1 h,再经过 260℃/4 h 后处理。

### 2.2 固化树脂的性能

#### 2.2.1 力学性能

DVBA/BMI 基体树脂加入不同比例双噁唑啉化合物后力学性能变化见图 2。

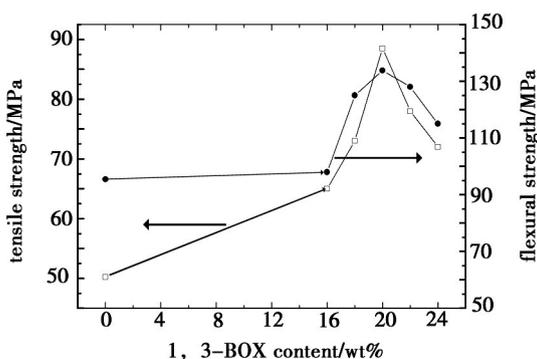


图 2 不同比例 1,3-BOX 下 BMI/DVBA/1,3-BOX/DDM 树脂体系的力学性能

Fig. 2 Mechanical property of different component in BMI/DVBA/1,3-BOX/DDM

从图 2 中可以发现:BOX 的加入对 BMI/DVBA/DDM 体系的力学性能起到了增强效果,随着体系中 BOX 含量的增加其弯曲和拉伸强度都在逐渐增大,当 BOX 含量为 20 wt% 时达到最大,此时拉伸强度为 88.5 MPa,弯曲强度为 133.8 MPa。其性能接近美国产业化的 XU292 体系。随着体系中 BOX 含量的进

一步增加,其弯曲强度开始逐渐减小,但趋势不如上升明显,推测为交联密度过大导致性能下降。

DVBA/BMI 基体树脂与加入 20wt% 双噁唑啉化合物后的增韧 BMI 树脂浇注体力学性能对比见表 2。

表 2 DVBA/BMI 树脂浇注体力学性能  
Tab.2 Mechanical properties of VB/BMI resin casting

树脂体系	拉伸强度/MPa	拉伸模量/GPa	断裂伸长率/%	弯曲强度/MPa	$T_g/^\circ\text{C}$
DVBA/BMI 树脂	50.20	4.03	1.58	95.45	240.3
增韧 BMI 树脂	88.5	3.20	3.10	133.80	234.21
后处理的 BMI 树脂	75.45	3.75	2.50	128.32	279.10

由表 2 可以发现,两个体系在固化工艺类似的条件下,1,3-BOX 对 DVBA 化合物改性 BMI 体系的增韧效果非常明显。同时增韧后的体系保持了 BMI 的耐热性,固化后, $T_g$  为 234.21 $^\circ\text{C}$ ,与 DVBA/BMI 树脂相比耐热性没有明显下降。同时,由图 1 曲线③可以发现,BMI/DVBA/1,3-BOX/DDM 体系在 250 $^\circ\text{C}$  以上

还有一个固化峰,我们对树脂进行 260 $^\circ\text{C}/4\text{ h}$  的后固化处理经过后处理的固化树脂力学性能稍有下降,但热性能和拉伸模量均有明显增加。

### 2.2.2 耐热性

图 3 为采用 DMA 测得固化树脂后处理前后  $T_g$  的变化。

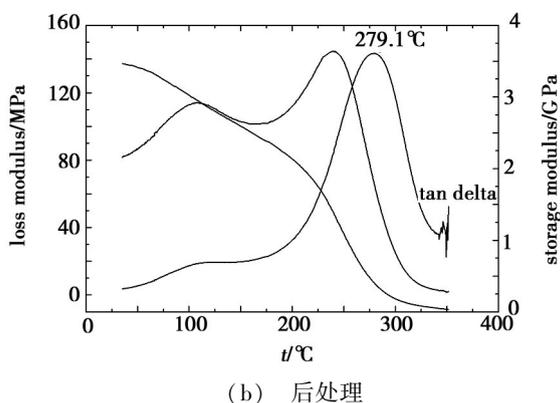
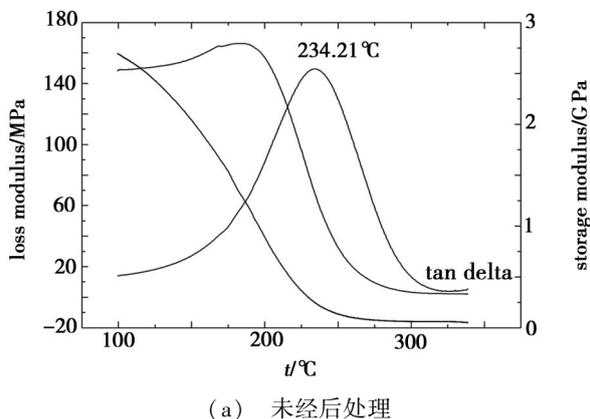


图 3 树脂浇注体的 DMA 曲线

Fig.3 DMA scan of 1,3-BOX/VB/BMI

图 3(a) 中树脂的  $T_g$  为 234.21 $^\circ\text{C}$ ,DMA 曲线只有一个  $\delta$  主转变峰,说明树脂体系的相容性和物理耐热性都较好。而图 3(b) 为后处理后的固化树脂, $T_g$  增高近 50 $^\circ\text{C}$ ,同时出现一个次级转变,应为主链中杂质原子基团出现运动,此变化保证聚合物在低温条件下拥有较高的韧性。

3 中。从表 3 中可以发现,DVBA/BMI 体系有较高的分解温度,而加入 1,3-BOX 后,分解温度稍有下降但不明显,进一步说明 BOX 增加体系的韧性的同时,没有对 DVBA/BMI 体系的热性能产生明显的影响,同时,经过后处理的 BMI 树脂分解温度稍有增加但不明显,但  $T_d^{50}$  有明显增加,应为 BMI 后固化过程中产生了更加耐热的交联网状结构。

将不同条件下的固化树脂的热失重分析列于表

表 3 DVBA/BMI 树脂的 TG 分析结果  
Tab.3 TG analysis results of the DVBA/BMI resin

树脂体系	开始分解温度/ $^\circ\text{C}$	$T_d^{15}/^\circ\text{C}$	$T_d^{50}/^\circ\text{C}$	$G_{15}/^\circ\text{C}$	600 $^\circ\text{C}$ 残炭率/%
DVBA/BMI 树脂	325	384	524	319	18
增韧 BMI 树脂	320	376	530	313	18
后处理的 BMI 树脂	346	391	580	325	20

### 2.2.3 介电性能

表 4 为多元共聚树脂的介电性能,加入 BOX 后

的树脂体系介电常数稍有增加,经 260 $^\circ\text{C}/4\text{ h}$  后处理后的  $\epsilon$  则明显降低,表明后处理后进一步改善了介电

性能,而三种树脂的  $\varepsilon$  均属于高性能基体树脂所要求的低介电常数,说明树脂拥有较好的介电性能。

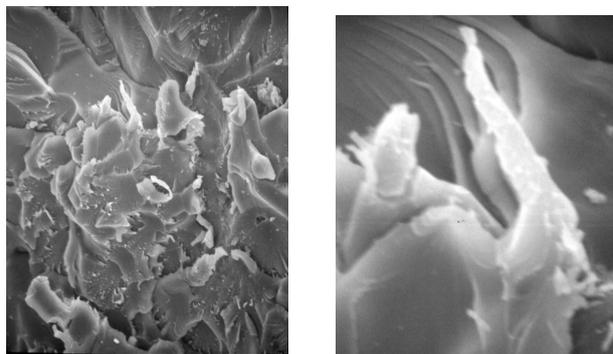
表 4 DVBA/BMI 树脂体系及后处理所得介电性能数据

Tab.4 Dielectric properties of BMI resin system wt%

树脂体系	$\varepsilon(1\text{ MHz})$	$\tan\delta(1\text{ MHz})$
DVBA/BMI 树脂	3.520	0.009
增韧 BMI 树脂	3.790	0.010
后处理的 BMI 树脂	3.480	0.007

## 2.2.4 SEM 谱图

图 4 为不同放大倍数的 BMI 拉伸断裂形貌。



(a) 500×

(b) 2 000×

图 4 改性 BMI 体系拉伸断裂形貌

Fig.4 Tensile fracture morphology of the modified BMI system

图 4 中拉伸断面显示了多样性,有韧窝区和撕裂区,断面粗糙,断裂条纹趋于分散,且出现根须状条纹,表现出明显的塑性屈服。在快速断面区域则表现出完全脆性的河流形花样,表明树脂有脆性断裂成分。由图 4 可以看出,几种作用共同使固化树脂具有较好的韧性,但同时也存在脆性断裂,断裂方式介于韧性和脆性断裂之间,为强度较高的韧性树脂。

## 3 结论

(1) 利用电荷转移络合物的原理,N-DVBA 降低了 BMI 体系的固化温度。

(2) 与 N-DVBA/BMI 树脂相比较,1,3-BOX 的加入明显提高了树脂体系的韧性,当 1,3-BOX 含量为 20wt% 时,树脂拉伸强度从 50.20 MPa 增加到 88.5 MPa,而  $T_g$  并没有明显降低。

(3) 后处理后,固化树脂的性能: $T_g$  为 279.1℃,弯曲强度为 128 MPa,拉伸强度为 75 MPa,断裂伸长率为 3%,介电常数为 3.79,介电损耗(1MHz)为

0.010。性能测试表明固化树脂综合性能优异,具有较好的工艺性、韧性和耐热性,适合做先进复合材料基体树脂。

## 参考文献

- [1] 咎丽娜,舒武炳,负轮刚,等.可溶性改性双马来酰亚胺树脂基体的研究[J].宇航材料工艺,2007,37(2):22-25
- [2] 任洪艳,田奋娥,陈小强,等.无溶剂中温固化双马来酰亚胺树脂的合成及性能研究[J].塑料工业,2010,38(6):1-3
- [3] Li Youqing, Li Shengfang, Tang Heqing. Curing behavior and properties of the cured resin based on bismaleimide, bisoxazoline, and oleic acid ternary copolymer[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108(4): 2321-2327
- [4] Tillet, Guillaume, Boutevin, et al. Chemical reactions of polymer crosslinking and post-crosslinking at room and medium temperature[J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36(2): 191-217
- [5] Minfeng Zeng, et al. Free volume hole size of cyanate ester resin/epoxy resin interpenetrating networks and its correlations with physical properties[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2010, 79(9): 966-975
- [6] Gaina. C. Novel modified bismaleimide and biscitraconimide resins with bis(2-oxazoline)s and bithiols[J]. Chem. Bull, 2006, 51(65): 31-34
- [7] Abraham, et al. UP 6207752, 2001
- [8] 梁国正,顾媛娟.双马来酰亚胺树脂[M].北京:化学工业出版社,1997
- [9] Darmory F P. Processable polyimides[J]. New Industrial Polymers, 1974, 4: 124-144
- [10] Chaudhair M, Galvin T, King J. Characterization of bismaleimide system XU292[J]. SAMPE Journal, 1985, 21(5): 17-21
- [11] Grenier-Loustalot M F, Larroque S, Grenier P. Phenolic resins; Mechanisms and kinetics of phenol and of the first polycondensates towards formaldehyde in solution[J]. Polymer, 1994, 35(14): 3046-3054
- [12] Xing Geng, et al. Synthesis of bismaleimide and cyanate ester based sequential IPNs via EB irradiation[C]. 48<sup>th</sup> International SAMPE Symposium. 2003: 1097-1108
- [13] Li Yuntao, et al. Electron-beam curing of bismaleimide-reactive diluent resins[J]. Journal of Applied Polymer Science. 2004, 94(6): 2407-2416
- [14] Hanyuda, et al. UP 5071929, 1991

(编辑 任涛)