

# 炔丙醚酰亚胺改性双马来酰亚胺树脂的制备与性能

张慧<sup>1</sup> 王林祥<sup>2</sup> 郑庆<sup>2</sup> 袁莽龙<sup>1</sup> 黄发荣<sup>1</sup>

(1 华东理工大学材料科学与工程学院, 特种功能高分子材料及相关技术教育部重点实验室, 上海 200237)

(2 上海新力动力设备研究所, 上海 200125)

**文 摘** 合成了2,2-双[*N*-(4-炔丙氧基苯基)-3,4-二酰亚胺苯基]六氟丙烷(6FDPE),与(4,4'-二苯基甲烷)双马来酰亚胺(BDM)和二烯丙基双酚A(DABPA)的改性双马来酰亚胺(BDM/DABPA)树脂共混,制备了BDM/DABPA/6FDPE共混树脂。对共混树脂的黏温特性、固化反应和固化树脂的热稳定性和力学性能等进行了研究。结果表明,6FDPE能够扩展BDM/DABPA树脂的加工窗口至70℃以上。随着6FDPE的添加量增加,共混改性树脂在氮气氛围下共混树脂固化物的5%热失重温度( $T_d^5$ )升高达到416℃,800℃的残留率( $Y_{800^\circ\text{C}}$ )高达41%,但玻璃化转变温度( $T_g$ )会降低,仍高于300℃。6FDPE可增韧BDM/DABPA树脂,共混改性树脂的冲击强度提高至23.9 kJ/m<sup>2</sup>,增加了55%,但树脂浇铸体的弯曲强度和拉伸强度分别降低至132 MPa和78 MPa,都下降了13%。

**关键词** 炔丙醚酰亚胺,双马来酰亚胺,二烯丙基双酚A,共混,热-物理性能

中图分类号:TB332

DOI:10.12044/j.issn.1007-2330.2023.04.005

## Preparation and Property of Propargyl Ether Imide Modified Bismaleimide Resin

ZHANG Hui<sup>1</sup> WANG Linxiang<sup>2</sup> ZHENG Qing<sup>2</sup> YUAN Qiaolong<sup>1</sup> HUANG Farong<sup>1</sup>

[1 Key Laboratory of Specially Functional Polymeric Materials and Related Technology (Ministry of Education), School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237]

(2 Shanghai Xinli Power Equipment Institute, Shanghai 200125)

**Abstract** A 2,2-bis[*N*-(4-propargyloxyphenyl)-3,4-dimidophenyl] hexafluoropropane (6FDPE) was synthesized and blended with (4,4'-diphenylmethane) bismaleimide(BDM) and diallyl bisphenol A(DABPA) modified bismaleimide (BD/DABPA) resin to prepare BD/DABPA/6FDPE blend resins. The viscosity-temperature behavior and cure reactions of the blend resins of the cured blend resin, and the thermal stability and mechanical property of the cured blend resins were studied. The results show that the processing window of BDM/DABPA/6FDPE resins are broader than 70℃. The thermal stability of the cured blend resin increases with increase of 6FDPE content. The temperature of 5% weight loss ( $T_d^5$ ) and residual yield at 800℃ ( $Y_{800^\circ\text{C}}$ ) of the cured blend resin can increase to 416℃ and 41%, respectively. The impact strength can increase by 55%, to 23.9 kJ/m<sup>2</sup>. However, the glass transition temperature ( $T_g$ ) of the cured BDM/DABPA resin decreases with increase of 6FDPE content in the blend resin. Accordingly, the bending strength and tensile strength of the cured blend resin drop by 13%, to 132 MPa and 78 MPa, respectively.

**Key words** Propargyl ether imide, Bismaleimide, Diallyl bisphenol A, Blend, Thermal-physical properties

### 0 引言

高强度、高韧性和高耐热性树脂基体及其纤维增强复合材料已成为学术和工业界研究人员关注的重点。双马来酰亚胺(BMI)树脂是一类高性能聚合物,其优良的耐热性、电绝缘性、抗辐射性和力学性能等使其被应用于航空航天及电子信息等领域中<sup>[1-3]</sup>。BMI单体结构中含有大量苯环类刚性基团,

固化产物交联密度高,使得未改性的BMI树脂熔点和固化温度高、脆性大,对增强体的附着力低。其中对BMI的增韧研究,已开展用多种方法来增韧改性BMI树脂,包括烯丙基化合物的共聚、二胺扩链、热塑性树脂改性、橡胶增韧、合成新的BMI单体和纳米材料改性等<sup>[4-10]</sup>。和烯丙基化合物的共聚,既可以提高BMI树脂的韧性,又可以保持较高的耐热性,是降低

收稿日期:2021-08-14;修回日期:2023-08-21

基金项目:上海航天科技创新基金(SAST2019-106)

第一作者简介:张慧,1996年出生,硕士研究生,主要从事高性能树脂及复合材料制备与性能研究工作。E-mail:2507330993@qq.com

BMI树脂脆性和改善其加工特性的最可靠方法之一。XU292是Ciby-Geigy开发的由*N,N'*-(4,4'-二苯基甲烷)双马来酰亚胺(BDM)和DABPA共聚的BMI树脂,是BMI树脂改性最早也是最成功的商品牌号。QY8911是国内成功开发的改性BMI树脂,已应用于航空航天领域。共混改性BMI的树脂也是改性BMI的常用方法,但大多数BMI单体的高熔点和较差的溶解性限制了BMI树脂在共混体系中的含量。且BMI倾向于从共混体系中重结晶而析出,使得共混改性BMI树脂的保存期也受到限制。在一个单体中同时具有马来酰亚胺和其他反应性基团结构,如烯丙基或炔丙基等,可增加共混改性BMI树脂体系的相容性,有望克服上述缺点。

随着航空航天和电子工业的发展,对BDM/DABPA体系提出了更高的要求,需开展提高BDM/DABPA体系性能的研究工作。含烯丙基官能团的苯并噁嗪改性BDM/DABPA体系可提高BMI树脂的弯曲性能和降低树脂的吸水率<sup>[11]</sup>。采用DABPA和BDM改性的氰酸酯树脂中,DABPA起到了很好的催化作用,改性树脂耐热性能也很好<sup>[12]</sup>。芳炔丙醚树脂(PTR)的制备过程简单,易工程化规模制备,因其良好的加工性、低吸水性、低介电常数和损耗因子、优异的热稳定性和优异的物理力学性能而被视作环氧树脂的替代物<sup>[13]</sup>。FURUTANI等人<sup>[14]</sup>制备了炔丙醚封端的酯酰亚胺预聚物并用于和双(4-马来酰亚胺苯氧基-4-苯基)-2,2-丙烷(MB-800)共混,共混物的玻璃化转变温度( $T_g$ )和树脂中MB-800的质量比直接相关。VINAYAGAMOORTHY等人<sup>[15]</sup>用双酚A二炔丙醚和4,4'-二苯基双马来酰亚胺共混时,其固化反应在较低温度下进行。双酚A二炔丙醚和BDM以及双酚A二炔丙醚酚醛树脂和BDM的共混树脂的 $T_g$ 和热稳定性随着BDM含量的增加而增

加<sup>[16-18]</sup>。ZHOU等人<sup>[19]</sup>用三种具有炔丙醚单元的*s*-三嗪基官能单体来提高BDM的 $T_g$ 并降低BDM的热膨胀系数。炔丙基封端化合物可提高BMI树脂的可加工性能和热性能。

本文合成一种新型的炔丙醚酰亚胺-2,2-双[*N*-(4-炔丙氧基苯基)-3,4-酰亚胺基苯基]六氟丙烷(6FDPE),将其和BDM/DABPA树脂共混得到共混改性BMI树脂,研究改性BMI树脂的加工性能、固化反应物的热性能和力学性能。

## 1 实验

### 1.1 实验原料

4-氨基苯炔丙醚(APPE),实验室参考文献<sup>[20]</sup>合成;2,2-双(3,4-二羧基苯基)六氟丙烷二酐(6FDA),上海毕得医药科技有限公司;乙酸酐、三乙胺、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、四氢呋喃(THF)、乙酸乙酯和石油醚购自上海泰坦科技有限公司;二烯丙基双酚A(DABPA),华明科技有限公司;*N,N'*-(4,4'-二苯基甲烷)双马来酰亚胺(BDM),湖北洪湖双马新材料科技有限公司。

### 1.2 树脂的制备

#### 1.2.1 6FDPE的合成

在 $N_2$ 保护下,将6FDA(19.99 g,45.0 mmol)加入到150 mL的NMP和THF混合溶液的四口反应瓶中。机械搅拌下待二酐完全溶解后,用恒压滴液漏斗缓慢加入溶于THF(120 mL)的APPE(14.55 g,99 mmol),并在室温下反应2 h。然后,依次添加乙酸酐23 g和三乙胺11.4 g,继续在室温下搅拌1 h,接着升温到85 °C下反应4 h,再自然降温至室温。合成路线如图1所示。所得溶液先旋蒸浓缩,然后在水中沉降得到淡黄色粉末,将初产物用乙酸乙酯和石油醚混合溶液洗涤过滤。将最终产物在烘箱中80 °C下干燥8 h,获得白色粉末产物,产率是92%,HPLC测得纯度是98.6%,熔点是184 °C。

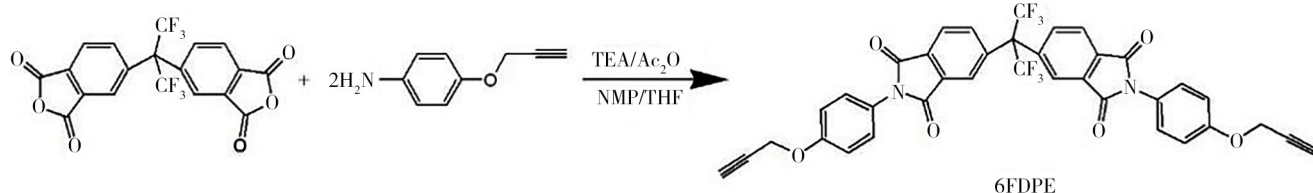


图1 6FDPE的合成路线

Fig. 1 The synthetic route of 6FDPE

#### 1.2.2 共混树脂的制备

将BDM和DABPA按照质量比61:39放入四口烧瓶中,通入 $N_2$ 加热至140 °C搅拌20 min,冷却后再分别

宇航材料工艺 <http://www.yhclgy.com> 2023年 第4期

加入10、20和30份的6FDPE溶于二氯甲烷中搅拌混匀,减压蒸馏后得到BDM/DABPA/6FDPE树脂预聚物。BDM/DABPA/6FDPE共混改性树脂的配比列于表1中。

表1 BDM/DABPA/6FDPE共混树脂的质量比

Tab. 1 Mass proportion of BDM/DABPA/6FDPE blend resins

树脂	BDM /g	DABPA /g	6FDPE /g
BDM/DABPA	61	39	-
BDM/DABPA/6FDPE10	61	39	10
BDM/DABPA/6FDPE20	61	39	20
BDM/DABPA/6FDPE30	61	39	30

### 1.3 树脂浇铸体制备

将制备好的共混树脂趁热倒入事先预热好的带有脱膜剂的有四氟涂层的模具中,并在真空烘箱中抽去残存的溶剂,然后转移到固化烘箱中升温固化。BDM/DABPA的固化工艺为140 °C/2 h+200 °C/2 h+260 °C/2 h; BDM/DABPA /6FDPE的固化工艺为130 °C/2 h+200 °C/2 h+260 °C/2 h。固化完成后,将样条取出并将其用磨抛机磨成测试所需的标准尺寸。

### 1.4 分析与测试

采用美国布鲁克公司的Avance 400型的核磁共振波谱仪,工作频率为400 MHz,用内标为TMS的CDCl<sub>3</sub>溶剂;美国赛默飞世尔科技公司的Nicolet iS10型傅里叶红外光谱仪,采用KBr压片法制样,波数区间是4 000 ~ 400 cm<sup>-1</sup>,分辨率是4 cm<sup>-1</sup>,扫描次数是32次;采用美国安捷伦公司的Agilent 1260 SL型高效液相色谱仪,其泵流速范围是0.001~5.0 mL/min,紫外-可见光检测波长区间是190~640 nm,检测限的萘的质量浓度为8×10<sup>-8</sup> g/mL。美国Thermo Hakke公司的MARS III型旋转流变仪,其升温速率是2 °C/min,剪切速率是0.01 s<sup>-1</sup>,温度的区间是40~190 °C。采用美国TA公司的Q2000型差式扫描量热分析仪测定树脂的固化反应,N<sub>2</sub>气氛(流量50 mL/min),升温速率10 °C/min;采用瑞士梅特勒托利多公司TGA/DSC1型热重同步热分析仪测定树脂固化物的热稳定性,N<sub>2</sub>气氛(流量60 mL/min),升温速率10 °C/min;采用瑞士梅特勒托利多公司DMA1型动态力学分析仪分析树脂浇铸体黏弹性随温度的变化,模式为三点弯曲,频率1 Hz,升温速率5 °C/min;采用长春机械科学研究院有限公司的CCSS-44100型电子万能试验机按照GB/T 2567—2021进行树脂浇铸体弯曲性能测试;采用意大利CEAS公司研制的CEAST 9050型冲击强度测试仪按照GB/T 1843—2008进行树脂浇铸体冲击强度测试;采用日本日立S-4800型冷场发射的扫描电子显微镜(SEM)观察断面形貌,并用德国布鲁克AXS有限公司的Quantax 400-30型能谱仪扫描断面上的N元素分布。

## 2 结果与讨论

### 2.1 共混树脂的加工性能

0.1 g共混树脂在1 mL常见有机溶剂中的溶解性

见表2。室温下BDM/DABPA/6FDPE树脂在常见溶剂中的溶解性和BDM/DABPA表现出一样的溶解性能,四种改性树脂都溶于大部分常见有机溶剂,例如丙酮、DCM、NMP、DMF和THF,但是都不溶于乙醇。这表明6FDPE含量的多少对BMI树脂的溶解性影响不大。

表2 BDM/DABPA/6FDPE树脂的溶解度<sup>1)</sup>

Tab. 2 Solubility of BDM/DABPA/6FDPE resins<sup>1)</sup>

树脂	丙酮	DCM	NMP	DMF	THF	乙醇
BDM/DABPA	+	+	+	+	+	-
BDM/DABPA/6FDPE10	+	+	+	+	+	-
BDM/DABPA/6FDPE20	+	+	+	+	+	-
BDM/DABPA/6FDPE30	+	+	+	+	+	-

注:1)+为室温下溶解;-为室温下不溶。

利用旋转流变仪测定BDM/DABPA/6FDPE树脂的黏度-温度流变曲线,图2为BDM/DABPA/6FDPE体系树脂的黏度-温度变化曲线。可以看出,在升温的起始阶段,共混树脂的黏度先下降,直至升到70 °C黏度不随温度升高而变化并保持在较低的低范围内。而添加了6FDPE的三种树脂在常温下处于黏流状态,并且在较长时间段内随温度升高都无明显变化。当温度升到130 °C,BDM/DABPA树脂最先开始黏度骤增,这是由于发生了树脂的交联反应形成网络结构而限制了树脂链段的运动。比较看来,BDM/DABPA/6FDPE系列树脂的加工窗口比BDM/DABPA树脂宽,并且是随着6FDPE的添加量的增大,加工窗口逐渐加宽。这是由于6FDPE中有C—O—C柔性基团,它有利于改进BDM/DABPA树脂的加工性能,得到更宽的加工窗口,使其工艺适用性增强。

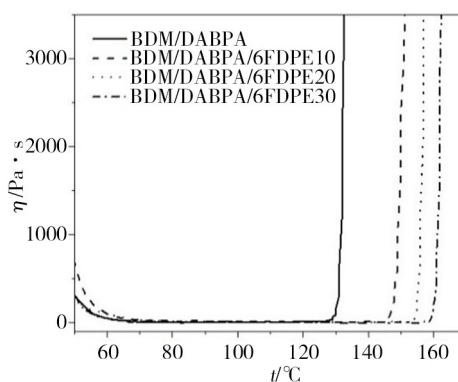


图2 BDM/DABPA/6FDPE共混树脂的黏温曲线

Fig. 2 Viscosity-temperature curves of BDM/DABPA/6FDPE blend resins

### 2.2 共混树脂的固化行为

图3是BDM/DABPA/6FDPE树脂的DSC曲线,分析结果呈现在表3中。带有炔丙醚的6FDPE单体的固化反应峰值(T<sub>p</sub>)位置在280 °C,这是炔丙醚的克莱森重排

形成色烯(苯并吡喃)和吡喃环内双键自由基聚合交联的反应温度区<sup>[21]</sup>。未加入6FDPE改性的BDM/DABPA树脂中有两个放热峰,第一个在200℃左右的峰是BDM和DABPA发生了“Ene”反应,第二个在260℃左右的峰是BDM和DABPA之间发生了Diels-Alder反应和马来酰亚胺双键的自由基聚合。6FDPE共混改性的BDM/DABPA树脂体系的起始固化温度( $T_i$ )因加入高 $T_i$ 的6FDPE而升高,但仍低于180℃,固化反应也主要呈现两个放热峰。第一反应峰是马来酰亚胺和烯丙基的“Ene”反应,第二反应峰是Diels-Alder反应和烯基自由基聚合反应,炔丙基的重排反应和色烯自由基聚合反应,还有炔丙基和马来酰亚胺环内烯基间的三聚环化、Diels-Alder加成和自由基聚合反应等<sup>[14,16]</sup>。

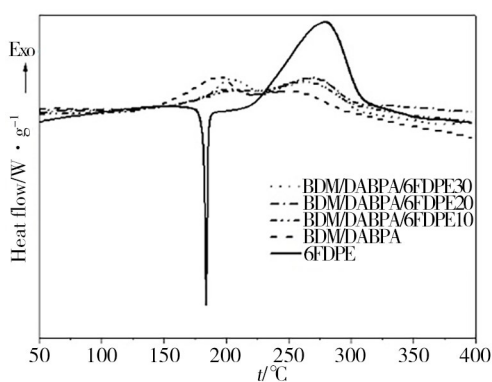


图3 BDM/DABPA/6FDPE共混树脂的DSC曲线图

Fig. 3 DSC curves of BDM/DABPA/6FDPE blend resins

表3 BDM/DABPA/6FDPE共混树脂的DSC分析结果

Tab. 3 DSC analysis results of BDM/DABPA/6FDPE blend resins

树脂	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_{p1}/^\circ\text{C}$	$T_{p2}/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$	$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
6FDPE	184	223	280	-	306	658
BDM/DABPA	-	145	196	248	287	402
BDM/DABPA/6FDPE10	-	147	209	260	300	334
BDM/DABPA/6FDPE20	-	156	202	267	300	348
BDM/DABPA/6FDPE30	-	174	205	270	300	401

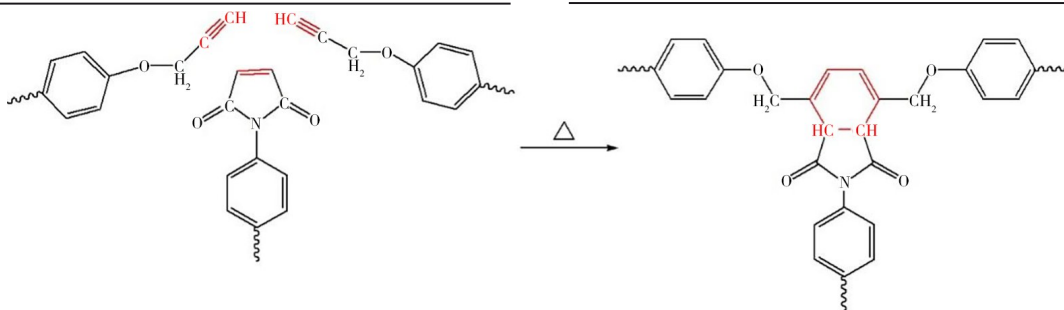


图5 炔丙基和马来酰亚胺的三聚环化反应

Fig. 5 Cyclotrimerization of propargyl and maleimido groups

### 2.3 共混树脂固化物的热稳定性

通过TGA评估固化后BDM/DABPA/6FDPE树脂的热稳定性。图4显示了在 $\text{N}_2$ 氛围下固化的改性BMI树脂TGA曲线。固化树脂5%热失重温度( $T_d^5$ )和800℃残留率( $Y_{800^\circ\text{C}}$ )汇总在表4中。TGA结果显示固化的BDM/DABPA/6FDPE树脂在高温下热稳定性好,且随6FDPE含量增加而提升,其中加入30份6FDPE的BDM/DABPA共混树脂固化物在 $\text{N}_2$ 中的 $T_d^5$ 和 $Y_{800^\circ\text{C}}$ 分别升高到416℃和41.1%。和DABPA相比较,6FDPE本身带有苯环和苯并酰亚胺结构,增加了分子链间的作用力,可提高耐热性。6FDPE的苯炔丙醚结构固化时经克莱森重排形成色烯(苯并吡喃),色烯进一步聚合形成了脂环交联节点。加入6FDPE对BDM/DABPA树脂热稳定性的增加也反映了固化中有更多热稳定的结构形成,即固化中存在马来酰亚胺和炔丙基发生三聚环化形成1,3-环己二烯环的反应(图5)<sup>[16]</sup>。

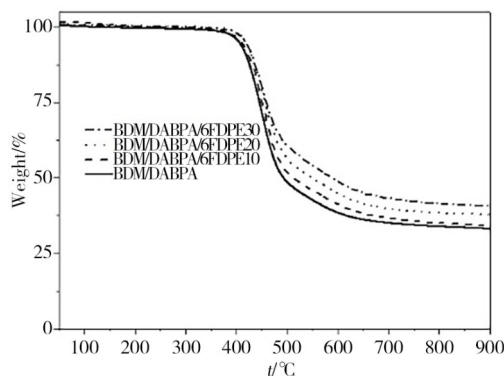


图4 BDM/DABPA/6FDPE共混树脂固化物在 $\text{N}_2$ 氛围下的TGA曲线

Fig. 4 TGA curves of cured BDM/DABPA/6FDPE blend resins under nitrogen atmosphere

表4 BDM/DABPA/6FDPE共混树脂固化物的TGA分析结果

Tab. 4 TGA analysis results of cured BDM/DABPA/6FDPE blend resins

固化树脂	$T_d^5/^\circ\text{C}$	$Y_{800^\circ\text{C}}/\%$
BDM/DABPA	399	32.7
BDM/DABPA/6FDPE10	400	33.3
BDM/DABPA/6FDPE20	414	37.5
BDM/DABPA/6FDPE30	416	41.1

## 2.4 共混树脂固化物的动态热力学性能

不同含量的6FDPE改性BMI树脂固化物的动态热力学性能如图6所示,固化树脂的储能模量( $E'$ )和损耗因子( $\tan\delta$ )与温度关系,相应的分析数据总结在表5中。损耗因子的 $\alpha$ 松弛峰值温度可归属为树脂的玻璃化转变温度( $T_g$ )。马来酰亚胺基将在高温下聚合,从而形成高度交联的网络。添加的改性剂6FDPE中含有炔丙醚,降低了交联的马来酰亚胺基的密度,且交联反应形成的是脂环交联节点,且交联网络中引入的易运动的醚键,因而BDM/DABPA树脂体系中加入一定量6FDPE而引起 $T_g$ 的下降。但随着6FDPE含量的增加,共混树脂固化物的 $T_g$ 又逐渐上升,这使炔丙醚增加而提高了固化反应中三聚环化反应和Diels-Alder反应,使得树脂体系交联密度上升了。在BDM/DABPA树脂体系中,加入6FDPE对其 $T_g$ 的影响,可使用 $T_g+40$  °C时橡胶状平台的储能模量由方程(1)估算该固化树脂的交联密度<sup>[22]</sup>:

$$d_{\text{crosslink}} = E'/2(1 + \gamma)RT \quad (1)$$

式中, $E'$ 是温度 $T = T_g + 40$  °C下的储能模量, $T$ 是绝对温度, $R$ 是气体常数,并且 $\gamma$ 是泊松比,对于不可压缩的网络,假设是0.5, $d_{\text{crosslink}}$ 是聚合物的交联密度。改性树脂固化物的交联密度是根据图6的结果由式(1)计算的,结果见表5。可见加入6FDPE的BDM/DABPA交联密度明显降低,相应的 $T_g$ 也下降。但随着6FDPE加入量的增加,树脂交联密度回升, $T_g$ 也逐渐上升。

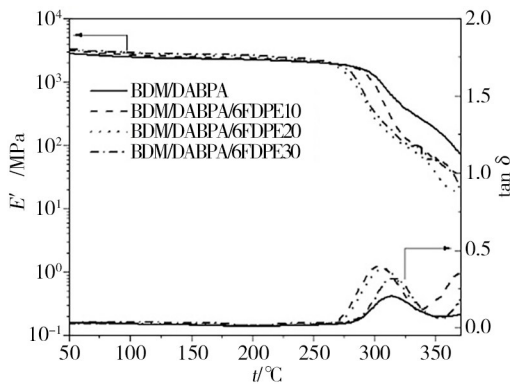


图6 BDM/DABPA/6FDPE共混树脂浇铸体DMA曲线

Fig. 6 DMA curves of cured BDM/DABPA/6FDPE blend resins

表5 BDM/DABPA/6FDPE共混树脂的DMA分析数据

Tab. 5 DMA analysis data for cured BDM/DABPA/6FDPE

blend resins

固化树脂	$T_g$ /°C	$E'_{T_g+40^\circ\text{C}}$ /MPa	$d_{\text{crosslink}}$ /mol·cm <sup>-3</sup>
BDM/DABPA	314	153.6	9.8
BDM/DABPA/6FDPE10	304	39.9	2.6
BDM/DABPA/6FDPE20	308	42.6	5.8
BDM/DABPA/6FDPE30	316	48.9	7.4

## 2.5 共混树脂浇铸体的力学性能

图7和图8分别是BDM/DABPA/6FDPE树脂浇铸体的弯曲性能和冲击强度,具体数值列于表6中。添加6FDPE使得BDM/DABPA树脂弯曲强度下降,弯曲模量略有降低,然而改性共混树脂浇铸体的冲击强度有所上升。和BDM/DABPA相比,BDM/DABPA/6FDPE10的弯曲强度为131.8 MPa,降低了13%,拉伸强度(表6)也降低了13%,而BDM/DABPA/6FDPE10的冲击强度为23.9 kJ/m<sup>2</sup>,提高了55%。虽然6FDPE的加入能够提高BDM/DABPA树脂的冲击强度,但是弯曲强度和拉伸强度随着6FDPE的加入而下降。这是6FDPE的醚键引入了共混树脂交联网络,柔性结构提高了共混树脂的抗冲击能力。表5中估算的固化树脂交联密度变化也可看出,交联密度的降低提高了固化树脂的韧性,也带来了弯曲强度和拉伸强度的降低。6FDPE在共混树脂中含量增加,交联密度逐步提升,共混树脂固化物的冲击强度有所降低,但树脂的弯曲强度并未增加。这说明固化的BDM/DABPA树脂交联网络中,位于交联节点上的马来酰亚胺环对网络结构中分子作用力贡献是主要的。6FDPE在共混树脂中含量增加,共混树脂中单位体积内马来酰亚胺环摩尔数降低明显,虽6FDPE中也含酰亚胺环结构,但位于交联结构的网链上,分子链间相互作用对树脂的强度贡献小。加入30份6FDPE于BDM/DABPA树脂中会引起树脂弯曲强度降低30%。

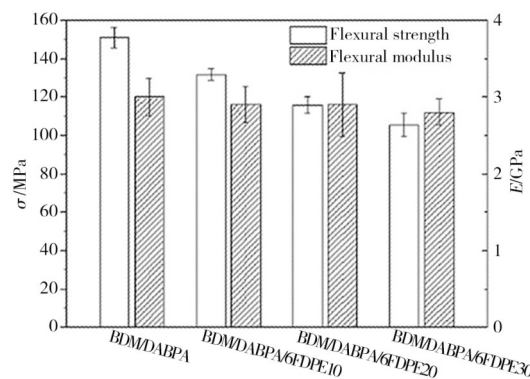


图7 BDM/DABPA/6FDPE共混树脂浇铸体的弯曲性能

Fig. 7 Flexural properties of cured BDM/DABPA/6FDPE blend resins

图9是BDM/DABPA/6FDPE共混树脂冲击样条断裂表面的SEM图。由图可见,BDM/DABPA树脂体系的冲击断裂表面是光滑而平坦的,断裂后的裂纹方向是单一的。而且,裂纹是尖锐的,没有应力分散和屈服现象,是典型的脆性断裂特性。而BDM/DABPA/6FDPE系列树脂浇铸体的表面很粗糙,并且有许多凹坑和韧窝,是典型的韧性断面特征,其中加入10份6FDPE共混改性BDM/DABPA树脂的冲击断面的韧窝最多,其冲击强度也最高。

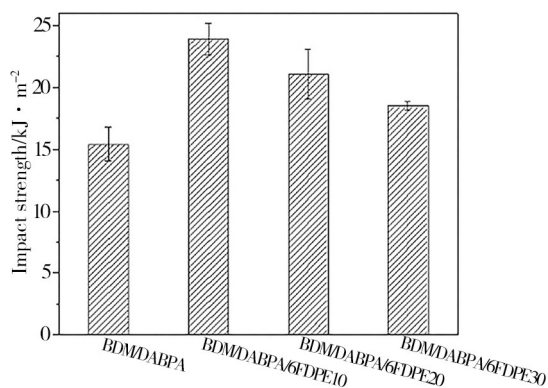


图8 BDM/DABPA/6FDPE 共混树脂浇铸体的冲击强度  
Fig. 8 Impact strength of cured BDM/DABPA/6FDPE blend resins

表6 BDM/DABPA/6FDPE 树脂浇铸体的力学性能数据  
Tab. 6 Mechanical properties of cured BDM/DABPA/6FDPE resins

固化树脂	弯曲性能		冲击强度/kJ·m <sup>-2</sup>	拉伸性能	
	$\sigma$ /MPa	$E$ /GPa		$\sigma$ /MPa	$E$ /GPa
BDM/DABPA	151.0 ± 5.5	3.0 ± 0.2	15.4 ± 1.3	89.1 ± 7.1	4.0 ± 0.2
BDM/DABPA/6FDPE10	131.8 ± 10.1	3.0 ± 0.2	23.9 ± 1.4	77.7 ± 6.8	2.5 ± 0.2
BDM/DABPA/6FDPE20	115.7 ± 4.3	2.9 ± 0.1	21.1 ± 2.0	-	-
BDM/DABPA/6FDPE30	105.5 ± 10.0	2.8 ± 0.2	18.5 ± 0.3	-	-

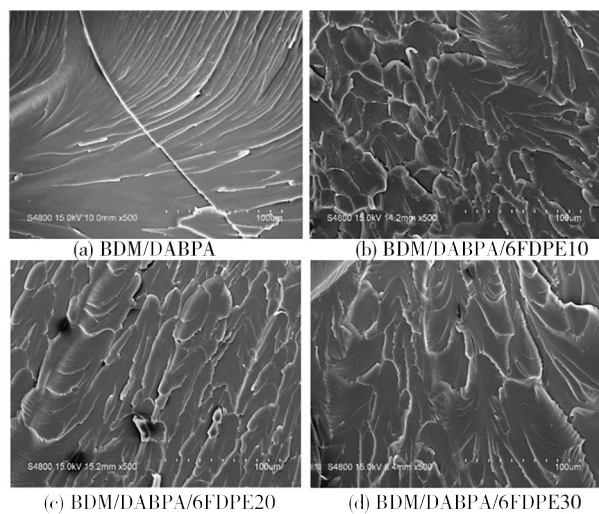


图9 共混树脂浇铸体的冲击断面SEM图

Fig. 9 SEM images of fracture surface of blend resin castings

图10是BDM/DABPA/6FDPE20树脂冲击样条断面的EDS能谱图,其中红点代表N元素。可见,共混树脂中的N元素分散均匀,没有堆积在一起或是分离聚集的现象,说明BDM/DABPA树脂和改性剂6FDPE单体的相容性好。

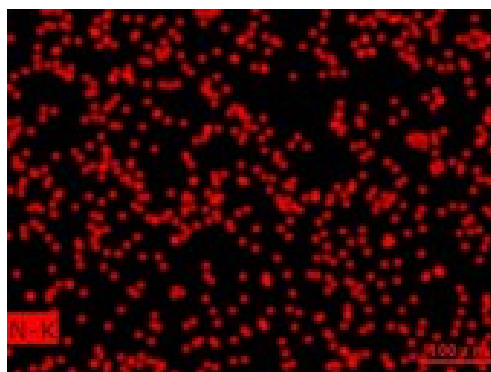


图10 BDM/DABPA/6FDPE20浇铸体断面EDS能谱图  
Fig. 10 EDS image of fracture surface of cured BDM/DABPA/6FDPE20 blend resin

### 3 结论

合成了2,2-双[N-(4-炔丙氧基苯基)-3,4-酰亚胺基苯基]六氟丙烷(6FDPE),用于改性BDM/DABPA树脂,制备了BDM/DABPA/6FDPE共混树脂体系。加入6FDPE可使BDM/DABPA树脂的加工窗口变宽,可达近90℃。BDM/DABPA/6FDPE共混树脂固化物的热稳定性提高,树脂的 $T_d^5$ 可提高至416℃, $Y_{t800^\circ\text{C}}$ 提高至41%,树脂固化物的 $T_g$ 有所降低,但仍高于300℃。共混树脂的弯曲强度和拉伸强度随6FDPE的加入而降低,但冲击强度提高了。改性BMI树脂的冲击强度提高至23.9 kJ/m<sup>2</sup>,增加了55%,其弯曲强度和拉伸强度分别下降至132 MPa和78 MPa,都降低了13%。

### 参考文献

- [1] 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.
- [2] GU J, LIANG C, DANG J, et al. Ideal dielectric thermally conductive bismaleimide nanocomposites filled with polyhedral oligomeric silsesquioxane functionalized nanosized boron nitride[J]. RSC Advances, 2016, 6(42): 35809-35814.
- [3] WAGNER A, GOUZMAN I, ATAR N, et al. Cure kinetics of bismaleimides as basis for polyimide-like inks for PolyJet™-3D-printing[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(12): 47244.
- [4] WANG K, WANG Y, CHEN P, et al. Novel bismaleimide resins modified by allyl compound containing liquid crystalline structure [J]. Advances in Polymer Technology, 2018, 37(1): 281-289.
- [5] LIU S, XIONG X, CHEN P, et al. Bismaleimide-diamine copolymers containing phthalide cardo structure and their modified BMI resins [J]. High Performance Polymers, 2018, 30(5): 527-538.
- [6] VARANO E, ZHOU M, LANHAM S, et al. Developing toughened bismaleimide-clay nanocomposites:

Comparing the use of platelet and rod-like nanoclays [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2019, 134: 10–21.

[7] ZOU Q, XIAO F, GU S Q, et al. Toughening of bismaleimide resin based on the self-assembly of flexible aliphatic side chains [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(36): 16526–16531.

[8] REN Z, HAO S, XING Y, et al. Asymmetric bismaleimide-based high-performance resins with improved processability and high  $T_g$  over 400 °C [J]. *High Performance Polymers*, 2019, 31(9–10): 1132–1139.

[9] KIRMANI M H, GULGUNJE P, RAMACHANDRAN J, et al. Learning from nature: molecular rearrangement in the bismaleimide system leading to dramatic increase in impact strength [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2020, 2(2): 758–767.

[10] LIU C, JIA H, LI N, et al. Enhanced toughness and thermal properties of bismaleimide resin based on the synergistic effect of reactive amino-terminal poly (phthalazinone ether nitrile sulfone) and bisallyl bearing diphenol group [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32(3): 1205–1213.

[11] 顾奕, 郭颖, 袁莽龙, 等. 增韧双马来酰亚胺与烯丙基苯并噁嗪共混物的性能 [J]. *宇航材料工艺*, 2012, 42(5): 45–50.

GU Y, GUO Y, YUAN Q, et al. Properties of toughened bismaleimide and allylated benzoxazine blends [J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2012, 42(5): 45–50.

[12] 郭颖, 刘锋, 陈聪慧, 等. 二烯丙基双酚 A 共聚双马来酰亚胺改性氰酸酯树脂的性能 [J]. *宇航材料工艺*, 2015, 45(6): 45–48.

GUO Y, LIU F, CHEN C, et al. Performance of cyanate ester modified by o-o'-diallyl bisphenol A and bismaleimide [J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2015, 45(6): 45–48.

[13] DIRLIKOV S K. Propargyl-terminated resins—a hydrophobic substitute for epoxy resins [J]. *High Performance Polymers*, 1990, 2(1): 67–77.

[14] FURUTANI H, IDA J, NAGANO H. Novel

propargylether-terminated ester-imide prepolymers: III. Thermoset/thermoset blend prepolymers as matrix resins for composites [J]. *High Performance Polymers*, 2000, 12(4): 489–496.

[15] VINAYAGAMOORTHY S, VIJAYAKUMAR C T, ALAM S, et al. Structural aspects of high temperature thermosets-bismaleimide/propargyl terminated resin system-polymerization and degradation studies [J]. *European Polymer Journal*, 2009, 45(4): 1217–1231.

[16] LIU F, LI W, WEI L, et al. Bismaleimide modified bis propargyl ether bisphenol A resin: synthesis, cure, and thermal properties [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 102(4): 3610–3615.

[17] LIU F, LI W, WEI L, et al. Blended resins based on a new propargyl-functional resin: Synthesis, cure, and thermal properties [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 102(5): 4207–4212.

[18] RONG Z, HUANG F, SHEN X, et al. Preparation and properties of dipropargyl ether of bisphenol A - modified bismaleimide resins and composites [J]. *Polymer Composites*, 2008, 29(5): 483–488.

[19] ZHOU J, WANG J, JIN K, et al. s-Triazine-based functional monomers with thermocrosslinkable propargyl units: Synthesis and conversion to the heat-resistant polymers [J]. *Polymer*, 2016, 102: 301–307.

[20] KISKAN B, YAGCI Y. Synthesis and characterization of thermally curable polyacetylenes by polymerization of propargyl benzoxazine using rhodium catalyst [J]. *Polymer*, 2008, 49(10): 2455–2460.

[21] DOUGLAS W, OVEREND A. Curing reactions in acetylene terminated resins-I. Uncatalyzed cure of arylpropargyl ether terminated monomers [J]. *European Polymer Journal*, 1991, 27(11): 1279–1287.

[22] BARANEK A, KENDRICK L, NARAYANAN J, et al. Flexible aliphatic-bridged bisphenol-based polybenzoxazines [J]. *Polymer Chemistry*, 2012(3): 2892–2900.