

苯并噁嗪增韧改性双马来酰亚胺树脂的制备与研究

周如金, 王 翔\*, 王 钧, 蔡浩鹏

(武汉理工大学材料科学与工程学院/先进材料制造装备与技术研究院, 武汉 430070)

**摘要:** 未经改性的双马来酰亚胺(BMI)树脂存在着树脂溶解性差、固化成型温度高以及固化物脆性高等缺点。通过采用二烯丙基双酚 A(DABPA)和 3-乙炔基苯胺(m-APA)为扩链增韧剂与 N,N'-(4,4'-二苯甲烷)双马来酰亚胺(BDM)共聚,双酚 A 型苯并噁嗪(BOZ)为共混增韧剂,得到了一种耐高温高韧性的树脂基体。采用 FTIR 和 DSC 研究了树脂体系的固化反应过程,同时进行了机械性能测试、热性能分析和显微结构分析。研究结果表明:BOZ 树脂的加入能够有效提高双马树脂的韧性,在 0wt%~30wt% BOZ 树脂范围内,共混树脂体系固化物的冲击性能随着 BOZ 树脂质量分数的增加而增加,最高可达 18.3 kJ/m<sup>2</sup>,相对于 BAD422 体系提高了 53.8%;弯曲强度略微提升,一直保持在较高水平,最高可达到 145.9 MPa;弯曲模量随着 BOZ 含量的增加而有缓慢升高的趋势。然而,耐热性与热稳定性降低,但在添加 30wt% BOZ 树脂时,T<sub>g</sub> 仍可达 250.8 ℃,初始分解温度 T<sub>5%</sub> 为 346.5 ℃,说明热性能依然较佳。

**关键词:** 双马来酰亚胺; 苯并噁嗪; 增韧; 耐热

**中图分类号:** TB332      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1003-0999(2018)12-0021-07

1 前 言

双马来酰亚胺(BMI)树脂是以两个马来酰亚胺为活性端基的化合物,作为聚酰亚胺树脂的分支,它既继承了其高玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)、优异热稳定性、高模量、低吸湿率、低热膨胀系数、优良介电性能、阻燃等优点,同时又具有环氧树脂易成型的特点<sup>[1-4]</sup>。这些优良的综合特性使得 BMI 作为先进复合材料基体在航空航天<sup>[5,6]</sup>、电子电器<sup>[7,8]</sup>等高端领域一直备受关注,大有逐步取代典型热固性环氧树脂的趋势<sup>[9-11]</sup>。然而,BMI 树脂的不足之处主要集中在熔点高,固化物质脆、易断裂,溶解性能差,成型温度高等<sup>[12]</sup>。因此,BMI 单体本身并不具备直接使用的特性,必须先一步对其进行改性处理。

苯并噁嗪(BOZ)树脂是一类分子结构中含有 O 原子与 N 原子的六元杂环体系,是在传统酚醛树脂基础上发展而来的一种新型高性能热固性树脂。苯并噁嗪树脂综合性能优异,如开环生成的交联聚合物为零收缩抑或有轻微膨胀、固化物微裂纹少和内应力小、热膨胀系数低、耐温和机械性能较好、吸水率和耐潮湿性较好、电气性能较佳等,可用于电子工业、高性能胶粘剂和复合材料用基体树脂等领域当中。特别是具有较好的耐热能力、高模量等较好的

力学性能,以及固化收缩小与热膨胀系数小、阻燃效果优异以及分子结构设计多变等优异性能,使得 BOZ 树脂相对于传统酚醛树脂和环氧树脂具有不可比拟的优越性。关于 BMI/BOZ 共混树脂的反应机理,顾宜课题组<sup>[13]</sup>对其进行了较透彻的研究,发现由开环 BOZ 所生成的氨基基团与氧负离子对 BMI 树脂的聚合反应具有催化作用,而起主要催化作用的是氧负离子;同时,分析发现共混树脂体系中除了 BOZ 与 BMI 自聚合反应外,还存在着两者间的共聚反应。Wang 等<sup>[14]</sup>利用咪唑选择性催化 TBMI,使其先于 BOZ 交联固化,制备了 BOZ 与 TBMI 的双连续相结构固化物,发现这种双连续相结构对于韧性与热性能的提高大有裨益。Wang 等<sup>[15]</sup>采用双烯丙基苯并噁嗪(BZ-allyl)与 BMI 共混,结果表明适宜的 BZ-allyl 添加量可同时提高冲击性能与弯曲性能,降低 BMI 的介电常数与介电损耗。

本研究采用改性 BMI/BOZ 共混树脂体系,可以互补性地结合各自优点,制备出高性能混合树脂。采用 BOZ 树脂与改性 BMI 树脂体系共聚,一方面,BMI 结构中的活性贫电子双键可以消耗 PBOZ 的部分酚羟基,减少自身氢键间的相互作用,增加 BOZ 树脂体系的化学交联密度;另一方面,利用 BOZ 树

收稿日期: 2018-03-23  
基金项目: 国家技术基础资助 JCKY of scientific research foundation (Grant No. JCKY2016110C008)  
作者简介: 周如金 (1991-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为树脂基复合材料的研制。  
通讯作者: 王翔 (1972-), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为聚合物基复合材料结构功能一体化复合材料, sightsee@126.com。

脂固化物的热收缩率小、接近于零收缩的优点,可有效降低 BMI 树脂的固化收缩,减少因为收缩而造成的微裂纹与应力集中等缺陷,在一定程度上可改善 BMI 树脂的韧性。

## 2 实验部分

### 2.1 主要原材料

N,N'-(4,4'-二苯甲烷)双马来酰亚胺(BDM),工业品,洪湖市双马新材料科技有限公司;二烯丙基双酚 A(DABPA),工业品,莱州市莱玉化工有限公司;3-乙炔基苯胺(m-APA),工业品,武汉拉那白医药化工有限公司;双酚 A 型苯并噁嗪(BOZ),工业品,淄博科尔本高分子新材料有限公司。

### 2.2 改性 BMI/BOZ 共混树脂固化物的制备

#### 2.2.1 改性 BMI/BOZ 共混树脂预聚体的制备

将 DABPA 树脂添加到装配有电动搅拌器、回流冷凝管和温度计的三口烧瓶中,然后搅拌升温至 130 ℃后,添加 BDM 树脂粉末恒温反应 30 min,随后降低温度至 120 ℃后添加 m-APA 反应 10 min~15 min,待 BDM 粉末溶解完全呈棕红色透明混合物之后,分别添加 5%、10%、15%、20%、30% (质量分数) BOZ 树脂,搅拌 5 min 使其混合均匀,最终得到棕红色透明改性 BMI/BOZ 树脂共混物。其中,BDM/m-APA/DABPA 摩尔比为 4/2/2,简称 BAD422 树脂。

#### 2.2.2 改性 BMI/BOZ 共混树脂浇注体的制备

将预聚制备好的改性 BMI/BOZ 共混物加入经预热并涂有脱模腊的浇注体模具当中,于 120 ℃真空干燥箱中脱泡 60 min 之后,置于电热鼓风干燥箱中按照固化制度恒温固化后,随炉缓慢冷却,得到改性 BMI/BOZ 共混树脂固化物浇注体。

### 2.3 测试与表征

#### 2.3.1 DSC 分析

使用美国 Perkin ElmerPyris DSC 差示扫描量热仪对改性 BMI 树脂预聚体固化过程进行非等温扫描,测试不同升温速率和不同 BOZ 树脂配比的 DSC 曲线。

#### 2.3.2 红外分析(FTIR)

使用美国 Nicolet6700 型红外光谱仪,采用 KBr 涂膜法/压片法制样,测定不同固化阶段红外图谱。

#### 2.3.3 综合热分析(TGA)

使用德国耐驰仪器公司 STA449F3,取 4 mg~5 mg 固化物粉末于 N<sub>2</sub> 气氛下测试,测试温度范围为 30 ℃

~800 ℃,升温速率为 10 ℃/min。

#### 2.3.4 扫描电镜(SEM)

采用日本电子株式会社 JSM-IT300 型 SEM 设备观察冲击试样断面形貌,断面进行表面喷镀金保护层处理,在 20 kV 电压下测试。

#### 2.3.5 动态热机械分析(DMA)

采用 Perkin ElmerPyris Diamond DMA 测试方式:采用三点弯曲模式,液氮氮,1 Hz,升温速率为 3 ℃/min。

#### 2.3.6 力学性能测试

根据 GB/T 2567—2008 和 GB/T 1449—2005,分别在 XJJ-5 和 Instron1341 型试验机上测试其冲击、弯曲性能。其中:弯曲强度测试横梁位移速度为 2 mm·min<sup>-1</sup>,室温测试,样品数为 5 个;冲击强度测试冲击速率为 2.9 m/s,样品数为 5 个,室温测试。

## 3 结果与讨论

### 3.1 固化反应分析

图 1 所示为改性 BMI/BOZ 共混物(BAD422 与 20wt% BOZ 树脂混合)分别以 5 ℃/min、10 ℃/min、15 ℃/min、20 ℃/min 升温速率的 DSC 曲线。可以看到:增大升温速率会使得固化反应放热峰由平缓放热逐渐变陡,放热峰峰值也逐渐往高温段移动,这是由于升温速率的提高使得在低温段共混体系来不及固化反应,并且放热也会积聚,导致峰值温度提高,峰形渐陡。同时,在不同升温速率测试条件下,BMI/BOZ 共混树脂的固化反应放热峰均只出现单一且峰形较宽同时分布较对称的放热峰,说明两种树脂相容性很好,同时发生固化反应且存在着两组分间的共聚反应。

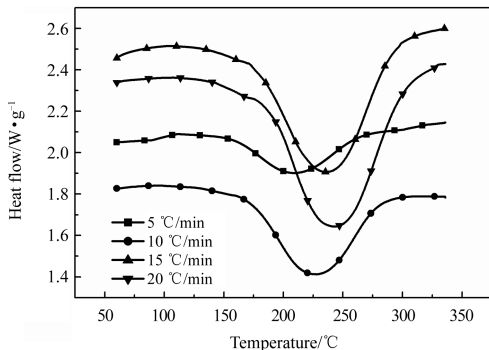


图 1 不同升温速率下的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves at various heating rates

由该共混树脂预聚物在不同升温速率时的 DSC 曲线上的特征温度  $T_i$  (凝胶化温度)、 $T_p$  (固化峰值温度) 及  $T_f$  (固化后处理温度) 分别对升温速率  $\beta$  作图, 进行线性拟合。在工程应用中, 一般通过固化反应  $T \sim \beta$  拟合出的直线经过外推法处理得到  $\beta = 0$  时的特征温度作为固化反应特征温度。基于此种思想, 可得出凝胶温度  $T_i$  (155.9  $^{\circ}\text{C}$ )、固化温度  $T_p$  (204.4  $^{\circ}\text{C}$ )、后固化温度  $T_f$  (256.6  $^{\circ}\text{C}$ )。结合实际操作因素和反复试验经验, 最终确定出较好的固化制度为 (160  $^{\circ}\text{C}/2\text{ h} + 180\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h} + 200\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{ h} + 230\text{ }^{\circ}\text{C}/6\text{ h}$ )。

如图 2 所示为 BAD422 树脂中添加不同质量分数 BOZ 树脂所制备出的共混树脂在 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升温速率下的 DSC 扫描曲线。可以看出, 该共混树脂体系的 DSC 扫描曲线始终呈现唯一的放热峰, 由此说明双马来酰亚胺树脂双键的“Ene”加成、Diels-Alder 成环等反应和苯并噁嗪的噁嗪环的开环聚合反应以及它们相互间的共聚反应发生在相似的温度区间内。另外, 不同 BOZ 树脂含量的放热峰覆盖温度范围较宽, 跨度为 70  $^{\circ}\text{C} \sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 反应较温和且峰形经历了由窄变宽再变得狭窄的过程, 说明两种树脂体系的相容性良好。

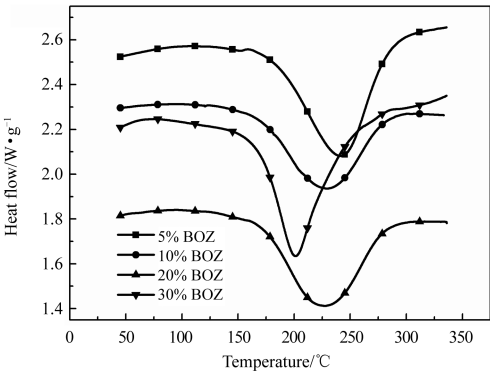


图 2 不同 BOZ 树脂含量 DSC 扫描曲线  
Fig. 2 DSC scanning curves of different BOZ resin content

### 3.2 改性 BMI/BOZ 共混固化物红外光谱分析

图 3 为 BAD422/BOZ 共混改性双马树脂的红外光谱吸收图谱。由图可以看出, 3282  $\text{cm}^{-1}$  处炔基的  $\equiv\text{C}-\text{H}$  伸缩振动吸收峰在固化进程中逐渐减弱, 并在 200  $^{\circ}\text{C}$  固化后完全消失。1709  $\text{cm}^{-1}$  处为 BDM 分子中  $\gamma$ -内酰胺五元环结构中  $\text{C}=\text{O}$  的强的吸收峰。另外, 随着固化反应的进行, 1148  $\text{cm}^{-1}$  处的峰值强度逐渐降低, 而 1175  $\text{cm}^{-1}$  处的峰值强度逐渐增强。

其中, 1148  $\text{cm}^{-1}$  处是未参与固化反应的马来酰亚胺环结构中的  $\text{C}-\text{N}-\text{C}$  吸收峰, 而在 1175  $\text{cm}^{-1}$  处是马来酰亚胺环中的  $\text{C}=\text{C}$  被打开生成的琥珀酰亚胺环振动引起的<sup>[16]</sup>, 随着反应的深入, 浓度逐渐增加, 表现为吸收峰强度逐步提升。

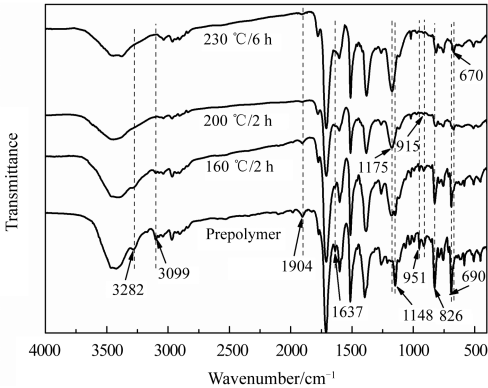


图 3 改性 BMI/BOZ 共混树脂红外光谱图  
Fig. 3 Infrared spectrogram of the modified BMI/BOZ blended resin

3099  $\text{cm}^{-1}$  处为碳碳双键  $=\text{C}-\text{H}$  结构的伸缩振动吸收峰。915  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是 DABPA 组分中等强度的  $=\text{C}-\text{H}$  面外弯曲变形振动吸收峰; 而随着反应的进行, 峰形依次减弱直至消失, 表明 DABPA 和炔基基团反应生成的碳碳双键几乎都参与了反应。826  $\text{cm}^{-1}$  处为 BDM 与 DABPA 的苯环 2 个相邻氢原子的  $=\text{C}-\text{H}$  面外变形振动吸收峰的叠加, 随着反应的进行, 强度变弱, 可能是官能团的反应使苯环与烯丙基和马来酰亚胺环的共轭结构被破坏, 导致苯环变形能力减小<sup>[17]</sup>。690  $\text{cm}^{-1}$  处为 BDM 的  $\text{RCH}=\text{RCH}$  顺式结构的  $=\text{C}-\text{H}$  面外变形振动吸收峰, 随着反应的进行, 强度依次减弱, 转化为逐渐增大的 670  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰, 由此可以说明 BDM 的  $\text{C}=\text{C}$  在经过 230  $^{\circ}\text{C}/6\text{ h}$  固化后,  $-\text{C}=\text{C}-$  已经反应完全且芳环的共轭结构发生了变化。

通过以上红外谱图分析表明, BDM/DABPA/m-APA 双马体系组分中酰亚胺环上的双键、二烯丙基双酚 A 上的双键、3-乙炔基苯胺上的叁键与氨基不断参与反应使得固化反应不断进行, 最终制得交联结构致密的双马来酰亚胺树脂固化物。而对于 BOZ 组分, 噁嗪环中  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  结构反对称伸缩震动所产生的在波数为 1032  $\text{cm}^{-1}$  时的红外吸收峰只在预聚物红外图谱中出现, 在随后的 160  $^{\circ}\text{C}$  固化之后消失; 而噁嗪环在 942  $\text{cm}^{-1}$  波数处的红外特征吸收峰与 951

$\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰叠合不可分辨,但在经过 200  $^{\circ}\text{C}$  固化之后,此处的吸收峰基本消失,也反映出 BOZ 此时已经完全开环。综上所述,BAD422/BOZ 共混树脂体系中的各反应基团基本完全参与了反应,各组分已经聚合反应完全。

3.3 动态力学分析(DMA)

如图 4 和图 5 所示为 BAD422/BOZ 共混固化树脂的储能模量  $E' \sim T$  与  $\tan\delta \sim T$  曲线。可知共混改性树脂的储能模量均随温度升高而不断下降,但前期 150  $^{\circ}\text{C}$  之前,储能模量降低缓慢,模量值保持较高,均高于 2000 MPa,特别是 BAD422 在 250  $^{\circ}\text{C}$  和添加 10wt% BOZ 树脂时,在 200  $^{\circ}\text{C}$  之前均缓慢下降。这主要是因为 BOZ 添加入 BAD422 体系当中,导致其含量相对降低,固化物交联密度降低而模量下降,耐高温性能降低。随着 BOZ 树脂含量的增加,模量快速下降所对应的温度不断提前。而在低温(如 -100  $^{\circ}\text{C}$ )时,储能模量也随着 BOZ 树脂含量的升高而下降,只有 10% BOZ 树脂含量时例外,分析产生这种现象的原因可能是 10% BOZ 树脂含量较低,与双马树脂酚羟基发生共聚导致交联密度提高。

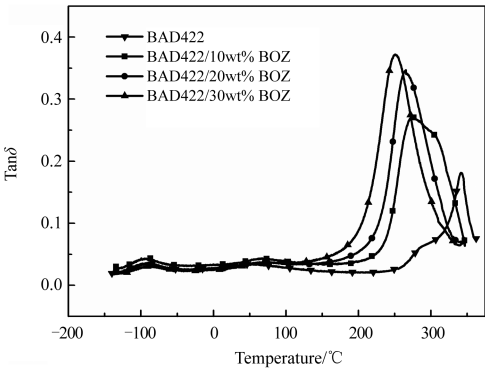


图 4 树脂固化物  $\tan\delta$  曲线

Fig. 4  $\tan\delta$  curves of the curing resin

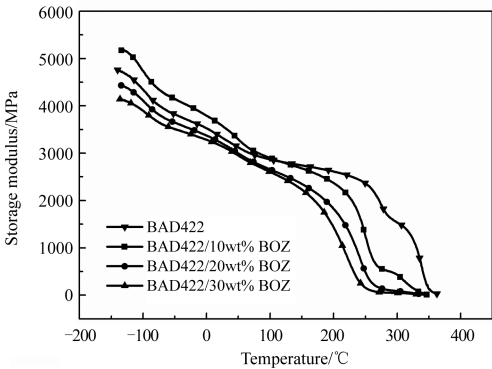


图 5 树脂固化物储能模量曲线

Fig. 5 The storage modulus curves of the curing resin

共混树脂的  $\tan\delta$  曲线峰值对应的温度随着 BOZ 树脂含量的增加而不断降低,而损耗因子  $\tan\delta$  值则不断增加,这说明 BOZ 树脂的噁嗪环开环聚合交联网络结构的耐高温性能要低于 BAD422 树脂,固化交联网络的内摩擦损耗提高。另外,BOZ 含量在 20wt%、30wt% 时,共混树脂体系的  $\tan\delta$  曲线呈唯一单峰,说明共混体系呈均相结构,未发生相分离,出现这种现象是噁嗪环开环形成的酚羟基和双马来酰亚胺共聚及形成的氢键共同作用的结果;而 10wt% BOZ 树脂含量时,出现两个峰形的叠加,这说明固化物呈非均相,出现了部分相分离结构。

3.4 改性 BMI/BOZ 共混固化物的静态力学性能分析

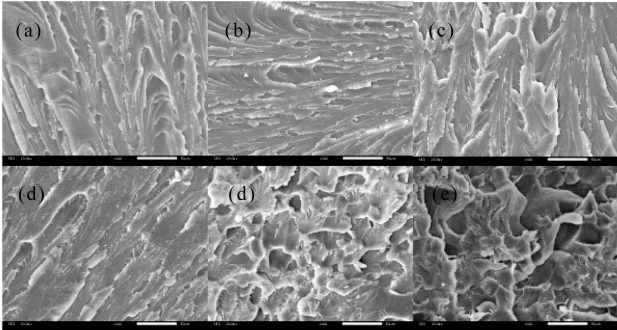
表 1 列出了 BAD422 树脂体系中添加不同质量分数 BOZ 树脂共混制得固化物的弯曲强度、冲击韧性与弯曲模量测试结果。可以看出:在 0 ~ 30wt% BOZ 树脂含量范围内,随着 BOZ 树脂含量的提高,树脂固化物的冲击韧性不断提高,当添加 30wt% BOZ 树脂时,冲击韧性提高到了 18.3  $\text{kJ}/\text{m}^2$ ,相比 BAD422 体系提高了 53.8%;弯曲强度变化不大,一直保持在较高水平,最高可达到 145.9 MPa;弯曲模量也有缓慢升高的趋势。出现这种现象的原因是 BOZ 的引入改变了树脂体系的交联网络结构,形成了互穿聚合物网络,虽然 BOZ 树脂交联密度较低,但体系中存在噁嗪环开环形成的羟基和酰亚胺环中羰基间大量的氢键结构,同时降低了 BMI 树脂的固化收缩率,减少了因为收缩而造成的基体内部微裂纹与应力集中等缺陷,有效改善了树脂体系的韧性,因此使得体系能够保持较好的弯曲强度并大幅提升其冲击韧性;而模量的小幅升高是因为由于氢键作用,BOZ 树脂弯曲模量较 BAD422 体系要高,达到 5.2 GPa<sup>[18]</sup>。

表 1 BAD422/BOZ 共混树脂固化物力学性能  
Table 1 Mechanical properties of the BAD422/BOZ blended curing resin

编 号	树 脂	弯曲强度 /MPa	冲击强度 / $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$	弯曲模量 /GPa
1	BAD422/0wt% BOZ	138.2±4.8	11.9±2.1	4278±47.8
2	BAD422/5wt% BOZ	137.8±3.5	12.5±1.6	4318±50.9
3	BAD422/10wt% BOZ	142.8±4.6	13.9±1.9	4454±57.2
4	BAD422/15wt% BOZ	145.9±4.1	16.3±1.8	4531±46.4
5	BAD422/20wt% BOZ	143.9±2.9	16.6±2.4	4654±24.2
6	BAD422/30wt% BOZ	141.5±5.3	18.3±3.2	4767±43.3

### 3.5 改性 BMI/BOZ 共混固化物的微观形貌分析

图 6 所列出的为 BAD422 树脂中添加不同质量分数的 BOZ 树脂所对应的冲击断面扫描电镜图。可以看出,随着 BOZ 树脂含量的增加,混合树脂固化物的断裂形貌由有河流状纹路的单一的凹凸粗糙表面(5wt%~15wt% BOZ 树脂,其中添加 5wt%~10wt% BOZ 树脂时,断面类似相对较光滑;添加 15wt% BOZ 树脂时,断面凹凸幅度大为增加),变为部分断面具有河流状纹路和部分断面没有清晰的纹路,变得不再规整并带有大量的空穴两种形貌(20wt% BOZ 树脂),表明在添加 20wt% BOZ 时,其断裂行为上已经发生了变化,共混树脂的韧性得到了较大的提高,当含量继续增加到 30wt% BOZ 时,便只出现单一的具有大量较深空穴的断面形貌,裂纹扩展没有明显的发展方向,杂乱无章,说明韧性效果很好。综上所述,在 0~30wt% BOZ 树脂范围内,随着含量的增加,共混树脂固化物的韧性不断提高。



(a. BAD422/5wt% BOZ; b. BAD422/10wt% BOZ; c. BAD422/15wt% BOZ; d. BAD422/20wt% BOZ; e. BAD422/30wt% BOZ)

图 6 固化树脂的冲击断面 SEM 图

Fig. 6 SEM diagram of the curing resins' impact fracture surface

### 3.6 改性 BMI/BOZ 共混固化物的微观形貌分析

如图 7、图 8 所示分别为改性 BMI/BOZ 共混固化物质量损失热失重曲线和 DTG 曲线。可以看出,该共混树脂固化物在 300 °C 之前重量均损失较少,表现出良好的热稳定性能。

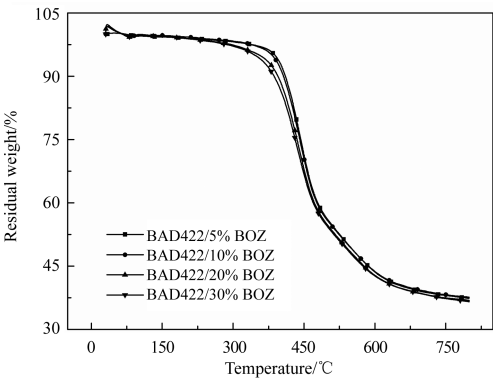


图 7 树脂固化物热失重曲线

Fig. 7 Thermal weight loss curves of the curing resin

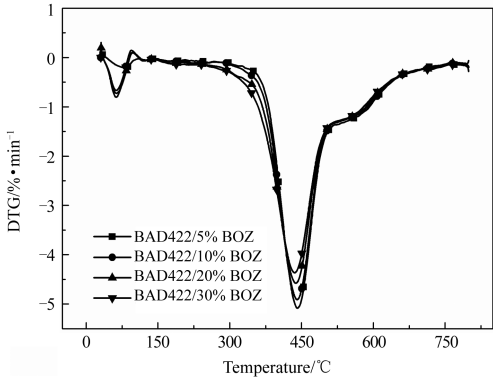


图 8 树脂固化物 DTG 曲线

Fig. 8 DTG curves of the curing resin

对于 BAD422 体系中添加不同质量分数的 BOZ,随着 BOZ 比例的增加,固化物树脂的初始分解温度  $T_{5\%}$ 、 $T_{30\%}$  均不断降低,表明 BOZ 树脂的加入降低了树脂体系的热稳定性能。当未添加 BOZ 树脂时,BAD422 树脂固化物的初始分解温度  $T_{5\%}$  为 403.3 °C;而当添加 5% BOZ 树脂时, $T_{5\%}$  所对应的温度降到了 388.2 °C,降低了近 15 °C;当添加质量分数达到 30% 时, $T_{5\%}$  所对应的温度相比未添加 BOZ 树脂降低了 56.8 °C。随着 BOZ 树脂含量的提高,共混树脂体系的热稳定性逐渐降低,这主要是因为 BOZ 树脂形成了部分分子间氢键,使得交联密度偏低,没有致密的双马树脂交联结构密度高,而且在高温下,噁嗪开环所生成的网络结构易发生链降解而被破坏,最终导致其耐热温度没有双马树脂高,先于 BAD422 改性双马树脂本身的初始分解温度分解。

另一方面,添加不同质量分数的 BOZ 树脂对于



共混树脂固化物的最大分解温度  $T_{\max}$  和 800 ℃ 残炭量影响不大,但仍有降低的趋势。当 BOZ 添加量达到 30% 时,  $T_{\max}$  为 435.9 ℃, 800℃ 残炭为 36.5%, 相比 BAD422 改性双马树脂分别降低了 6 ℃ 和 0.8%。在加入 BOZ 树脂共混之后,树脂体系的热稳定性降低,但幅度不大,仍然可以作为一种耐高温树脂体系来使用。

共混树脂体系部分热失重曲线的热性能数据列于表 2 中。由耐热温度指数  $TI$  经验公式计算结果,可以看出各种树脂体系的长期稳定使用温度依然保持在 200 ℃ 以上,只有在添加 30% 质量分数 BOZ 树脂时降为 198 ℃,在 200 ℃ 以下。

表 2 改性 BMI/BOZ 树脂体系的热性能参数

Table 2 Thermal performance parameters of the modified BMI/BOZ resin system

树脂配方	$T_5\%/^{\circ}\text{C}$	$T_{30\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max}/^{\circ}\text{C}$	$T_{800\text{ }^{\circ}\text{C}}$ 残炭	$TI/^{\circ}\text{C}$
BAD422	403.3	451.8	441.9	37.3%	211.9
BAD422/5wt% BOZ	388.2	452.7	441.2	37.2%	209.2
BAD422/10wt% BOZ	382.4	450.9	440.9	37.6%	207.5
BAD422/20wt% BOZ	355.7	445.7	438.1	36.8%	200.8
BAD422/30wt% BOZ	346.5	442.5	435.9	36.5%	198.0

## 4 结 论

(1)BOZ 树脂的加入能够有效提高双马树脂韧性,在 0~30wt% BOZ 树脂范围内,共混树脂体系固化物的冲击性能随着 BOZ 树脂质量分数的增加而增加;当添加 30wt% 时,冲击性能最高达到 18.3 kJ/m<sup>2</sup>,相对于 BAD422 体系提高了 53.8%;弯曲强度变化不大且一直保持在较高水平,最高可达到 145.9 MPa;弯曲模量随着 BOZ 质量分数的增加有小幅升高;

(2)在 0~30wt% BOZ 树脂范围内,随着 BOZ 树脂质量分数的增加,共混树脂固化物的储能模量快速下降,所对应的温度不断提前,tanδ 曲线峰值对应的温度不断降低,而损耗因子 tanδ 值则不断增加,这说明 BOZ 树脂的噁嗪环开环聚合交联网络结构的耐高温性能要低于 BAD 树脂,使得耐高温性能下降;tanδ 峰在 BOZ 处于较低含量时为两个峰形的叠合,当 BOZ 树脂含量较高时,便只出现一个损耗峰,树脂体系由非均相变为均相结构;

(3)共混树脂固化物在 300 ℃ 之前重量均损失

较少,表现出了良好的热稳定性能,但高温下噁嗪环所生成的网络结构易发生链降解而被破坏,最终导致其耐热温度没有双马树脂高,随着 BOZ 树脂含量的提高,共混树脂体系的热稳定性会逐渐降低。

## 参考文献

[1] 陈平,熊需海. 含芳杂环结构双马来酰亚胺树脂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2017.

[2] Qu C Y, Zhao L W, Wang D Z. Mechanical property and hygrothermal ageing property of bismaleimide modified by diallyl bisphenol A [C]. Xi'an: 2014.

[3] Dang J, Wang R, Lou R, et al. Mechanical, thermal and dielectric properties of BDM/ DBA/HBPSi composites[J]. Polymer Bulletin, 2014, 71(4): 787-794.

[4] 梁正国,顾爱娟. 双马来酰亚胺树脂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.

[5] 陈平,于祺. 双马树脂基复合材料空间损伤与界面改性[M]. 北京: 化学工业出版社, 2017.

[6] 张丽影. 含苄基 Cardo 环结构新型双马来酰亚胺及其改性树脂体系的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2015.

[7] 易强. 刚挠结合印制电路板用无卤不流胶半固化片的研制[D]. 苏州: 苏州大学, 2016.

[8] 罗成,唐国坊. 二烯丙基双酚 A 改性双马来酰亚胺树脂基覆铜板的研制[J]. 绝缘材料, 2014(2): 59-63.

[9] Fink J K. Reactive polymers fundamentals and applications[M]. New York: William Andrew, 2005.

[10] 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(3): 92-100.

[11] 王敬锋,苏民社,孔凡旺,等. 双马来酰亚胺树脂体系在封装基板上的应用[J]. 绝缘材料, 2009(4): 44-48.

[12] 熊需海,侯雨婷,任荣,等. 新型芳杂环双马来酰亚胺树脂的研究进展[J]. 热固性树脂, 2017(2): 52-57.

[13] 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.

[14] Wang Z, Ran Q C, Zhu R Q, et al. A novel benzoxazine/bismaleimide blend resulting inbi-continuous phase separated morphology [J]. RSC Advances, 2013, 3(5): 1350-1353.

[15] Wang Y Q, Kou K C, Zhuo L G, et al. Thermal, mechanical and dielectric properties of BMI modified by the Bisallylbenzoxazine [J]. Journal of Polymer Research, 2015, 22(4): 51-59.

[16] Jiang Z, Yuan L, Liang G, et al. Unique liquid multi-maleimide terminated branched polysiloxane and its flame retarding bismaleimide resin with outstanding thermal and mechanical properties[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 121: 30-41.

[17] 郭妙才,崔郁. 一种添加剂对双马树脂固化的影响[J]. 高分子学报, 2015(9): 1044-1052.

[18] 何启迪,王文生,顾宜. 双酚 A 型苯并恶嗪/酚醛体系固化物的性能研究[J]. 热固性树脂, 2011(4): 18-21.

PREPARATION AND STUDY OF TOUGHENED BISMALEIMIDE  
RESIN MODIFIED BY BENZOXAZINE

ZHOU Ru-jin, WANG Xiang\*, WANG Jun, CAI Hao-peng

(School of Materials Science and Engineering & Advanced Materials Manufacturing Equipment and  
Technology Research Institute, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract:** The unmodified pure bismaleimide resin has the shortcomings of poor solubility, high curing processing temperature and ease of brittleness fracture. 2,2'-Diallylbisphenol A (DABPA) and 3-aminophenylacetylene (m-APA) as chain extender toughening agent, bisphenol A phenylbenzoxazine (BOZ) as toughened agent were adopted to copolymerize with 4,4'-bismaleimidodiphenyl methane (BDM) resin. Then, a kind of resin matrix was prepared, which presented high temperature resistance and high toughness. The curing reaction of BOZ/BAD422 resin system was studied by Fourier transform-infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry analyses, respectively. Mechanical measurements, thermal properties analysis, and microanalyses were conducted to assess the toughness and morphology of the cured blends. The research results show that the addition of BOZ resin can effectively increase the BMI resin toughness. In the range of 0~30wt% BOZ resin, the impact performance of the blended resin system is increased with the increase of the quality fraction of BOZ resin. The maximum impact performance reaches up to 18.3 kJ/m<sup>2</sup>, which was 53.8% higher than the BAD422 system. The bending strength is slightly increased and remains at a high level compared with the BAD422 system, reaching at 145.9 MPa. The bending modulus slowly increases with the increase of BOZ content. However, heat resistance and thermal stability are reduced. But glass transition temperature ( $T_g$ ) can still reach 250.8 °C and the initial decomposition temperature ( $T_{5\%}$ ) is 346.5 °C after the addition of 30wt% BOZ, indicating that the thermal performance is still good.

**Key words:** bismaleimide; benzoxazine; toughening; heat-resistance

(上接第 20 页)

STUDY ON SIMPLIFIED TRUSS MODEL FOR COATED FABRICS

MA Ben, HAO Sheng-jie, XU Jun-hao\*, ZHAO Yu-shuai

(Jiangsu Key Laboratory of Environmental Impact and Structural Safety in Engineering,  
State Key Laboratory for Geomechanics & Deep Underground, Xuzhou 221116, China)

**Abstract:** Based on the unit cell model, a simplified truss model for predicting the mechanical properties of coated fabric membrane materials was proposed. According to the tensile test data of the component materials, the fourth-order polynomial with true strain as the variable is selected to describe the nonlinear behavior of the fiber bundle, the mechanical response of the coating is reflected by the ideal elastoplastic model, the microstructure and the structure size parameter of the film is obtained by scanning electron microscopy. The above model was realized by ABAQUS finite element software and UMAT subroutine to predict the tensile properties of the film. The results show that the overall prediction results are good, and the maximum error is about 20%. The main reason for the error is that the nonlinearity of the contact between the fiber bundles and between the fiber bundle and the coating cannot be reflected in the model.

**Key words:** coated fabric film; simplified truss model; mechanical properties; nonlinear