

发展中的双马来酰亚胺型 先进复合材料基体树脂

湖北省化学研究所 刘 润 山

近几年,双马来酰亚胺型先进复合材料基体树脂的研制和应用发展迅速。本文就此介绍了双马来酰亚胺树脂的基本特性及其可用作优良基体树脂的独特地位、改性趋势和品种发展情况,并列表系统简要介绍了近十几年国外已经和正在发展的品种及若干性能,可供发展我国航空航天用先进复合材料事业借鉴和参考。

Development and Characteristic of New Bismaleimide Matrix Resin for Advanced Composites

Liu Runshan
(Hubei Institute of Chemistry, Wuhan)

This paper summarizes the recent development of bismaleimide(BMI),and it's modified resin as an advanced composite matrix.The system,variety and character of this matrix resin is mainly presented in this paper. BMI type resin is applicable to the high performance composites owing to the most characteristics of this resin according to the demands of advanced composites.

—

作为现代高技术新材料的先进复合材料(ACM)正在迅速发展,尤以树脂 ACM 更快。树脂基体(RM)对 ACM 的性能影响极大。人们在不断开发 RM 新品种。在主要为制造全复合材料机身或车身和负荷架及所用中温材料的竞争中,具有优异加工性而耐热耐湿较差的环氧树脂(ER)已不敷需要;能耐高温的聚酰亚胺(PI)等树脂又因加工条件苛刻、成型性差和价格昂贵等原因而在应用上受到限制。在这两类 RM 中,由主要用于耐热绝缘材料发展起来的双马来酰亚胺(BMI)树脂遇到了新的应用机缘,引起 ACM 界的重视和重新评价。BMI 树脂既有与 ER 类似的良好加工成型性又有 PI 的耐高温耐湿耐热辐射等特性,且可与多种化合物反应,进行如增韧、降低吸湿性和工艺性等改性,并可合成多种具有期望结构和性能的新 BMI(如近年发展的链延长 BMI)。BMI 型 RM 被认为是发展最快的一种,在 1986 年拉斯维加斯国际复合材料会议上引起普遍关注;1988 年第 33 届国际 SAMPE 年会上安排了多场 BMI 树脂基体专题报告。会议认为当前 RM 的重点是发展 BMI 树脂。目前国外已有许多家厂商供应 BMI 型预浸料。

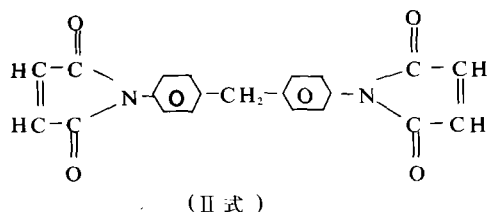
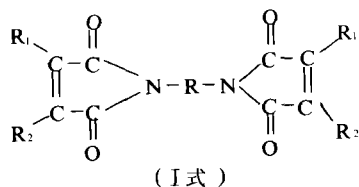
BMI 树脂用作 ACM 的 RM,已经和正在经受着 RM 理想条件的考核,并在改进中发展。美国的 Havey 曾提出,理想的 RM 应具有的特性是:容易制成预浸料并有较长的可用期;工艺上容易操作和便于控制质量;在加工时

无挥发物,固化物无孔隙;在使用的温度、时间和环境下有良好的力学性能;能在 200~300℃ 高温下长期使用;有可以接受的价格。但迄今为止还没有一种商品树脂能全面满足上述条件,仅仅比较接近的当属 PI,而 PI 也存在着如前所述的缺点。另一美国学者 Browning 指出,当前影响新型 RM 发展的主要障碍是如何提高其耐湿性、韧性、可加工性和高温性能。解决这些问题的主要方向是发展与新型 RM 相关的现代化学和研制开发新型 RM。在他提出开发新型 RM 的 7 个方面中,首推改性 BMI。这表明改性 BMI 树脂的固有特性与 RM 的理想条件在许多方面相吻合。BMI 树脂用作 RM 时,具有如下性能:①吸湿性小;②容易操作,加工性好;③在干燥、潮湿和高温(177~260℃)环境均有优良的力学性能;④热胀系数小,形状稳定性好,耐化学、辐射和火焰性优良;⑤ACM 中树脂量适度时,与纤维的粘附性(Tack)和覆盖性(Drape)相当好;⑥断裂性能也高。因而以 BMI 型树脂为基体的 ACM 可广泛用于飞机的主结构(Primary structure)和宇航复合材料。

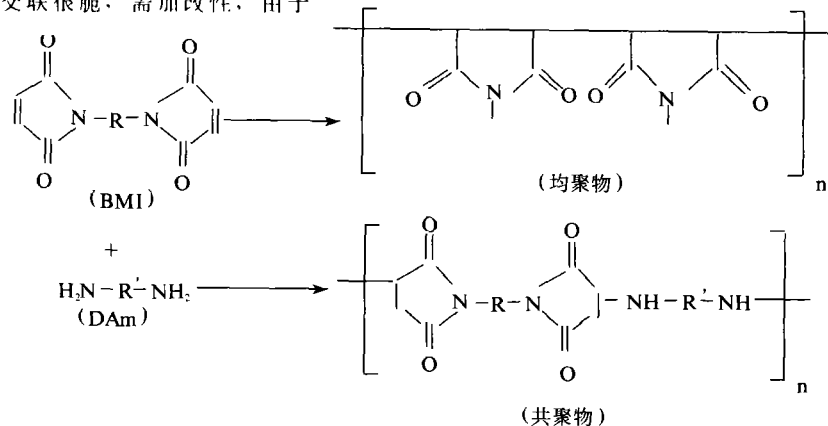
—

双马来酰亚胺(Bismaleimide, BMI)是马来酸酐与各种二元胺(DAm)按 2:1 克分子比合成的一类以具有贫电子双键的马来酰亚胺(MI)为端基的双官能团弱极性化合物(单体,见 I 式)。分子中的酰亚胺环与桥基 R 中的芳香环是共轭结构,可提供耐高温特性,端双键可通过

均聚（自身反应）或与其它化合物共聚后，在 160~180℃ 迅速反应热固化为高交联度的不溶脆性耐高温聚合物，经过 Diels-Alder 加成反应也可形成多种新产物。它的多种性能如熔点、活性、分子柔软性及其树脂的耐热性、抗氧化性、粘结性和韧性等往往取决于 R 的结构双键上的取代基 R₁ 和 R₂ 的属性，有烷基取代基的 BMI 固化物交联密度较小，芳香族 R 与 MI 基以间位连接的 BMI 反应活性较大，R 为脂肪链的较芳香链的 BMI 熔点低、链柔软，但耐热和耐热氧化性差。国内外最常用的是二苯甲烷型 BMI（见 II 式），熔点 154~158℃，是 R 为芳香链的 BMI 中熔点低的一种，其合成产率也较高。



纯 BMI 固化物因高度交联很脆，需加改性，由于



三 (III 式)

BMI 型 ACM 的树脂基体品种和若干性能表

序号	发表年份	〔国别〕公司	牌号或体系	主要组成	若干性能和应用
1	1972	〔法〕 Rhône-Poulenc	Kerimid 601	BMI-MDA(芳香族二元胺)，通常克分子比为 2:1	熔点 40~110℃，在 150~250℃ 固化，成型工艺性好。也可用 NMP (N-甲基-2-吡咯烷酮) 等作溶剂预聚合成胶液使用

BMI 的端双键具有高亲电子性，在较低的温度下便易与带胺基、酰胺基、羟基和烯基等基团的多种化合物进行加成和聚合反应，使 BMI 按预定性能改性成为可能。60 年代末法国人用芳香二元胺 (DAm) 与 BMI 进行 Michael 加成反应，使 BMI 实现有控制的链延长，生成带 MI 端基的预聚物与 BMI 的共混物，它的固化一般式如 III 式。由于共聚物分子链延长、柔软性增大和亚胺密度下降，固化物交联密度减小，韧性有所改善，从而发展成为一类具有优良的耐热性和物理-力学性能的聚氨基双马来酰亚胺 (PABMI) 和以 Kerimid 601 为代表的系列产品，开创了以 BMI 为基础包括绝缘材料、耐热塑料和树脂基体等在内的多方应用的新局面。

作为加成型 PI 一种的 BMI 树脂与缩聚型 PI 相比，有以下特点：①流变性与典型的热固性树脂相似，可用与环氧相同的一般方法加工；②固化时不放出小分子挥发物，可制成无隙、厚层材料；③与各种填料的相容性好；④价格较便宜，工业上很适用。固化树脂机械强度高，尺寸稳定性好，耐火、耐辐射、耐低温、耐溶剂和电性能优异。

然而 BMI 树脂用作 RM 仍存在下述缺点：(1) 用溶剂型树脂浸渍的预浸料中仍有残留溶剂；(2) 单体的熔点和树脂的固化温度仍较高；(3) 高交联导致固化物仍较脆，其中改善韧性和工艺性（如制无溶剂热熔型树脂）成为改性的关键。对于增韧改性，Stenzenberger 等人曾总结出①橡胶增韧；②与烯丙基苯基化合物共聚；③与苯乙烯型单体共聚；④ Michael 加成链延长；⑤用热塑性树脂增韧改性等方法。最近又有不少以用作 RM 为目的、合成各种具有较长链 R 的链延长 BMI 的报道，从而出现了本文列表介绍的 BMI 型 RM 品种（改性和正在研制中）。

续表

序号	发表年份	(国别) 公司	牌号或体系	主要组成	若干性能和应用
2	1973 ~ 1977	(法) Rhône- Poulenc	Kerimid 353	含少量脂肪族 BMI 和添加物的几种不同结构芳香族 BMI 低熔点共熔混合物	无溶剂热熔型, 70~125℃ 熔为液体浸渍纤维。120℃ 时熔体粘度为 150cp, 粘度增加较慢。205~240℃ 固化。该树脂长期热氧化稳定性较差
3	1975 ~ 1979	(美) Hexcel	F-178	BMI-MDA 链延长预聚物与三烯丙基氰酯(TAC)的共聚物	该树脂熔点很低(24℃), 可以熔融态或甲乙酮的溶液浸渍纤维。130~232℃ 固化, T_g 为 260~275℃, 吸湿性为 3.7wt%。缺点是脆, 断裂韧性为 29.4J/m ²
4	1976 ~ 1979	(日) 三菱瓦斯 化学	BT	BMI 或其预聚物, 三嗪 A 树脂, 环氧树脂	熔点低(50~80℃), 熔融流动性好, 贮存稳定, T_g 为 260~360℃, 长期耐热性为 160~230℃。耐湿、耐燃, 粘结性、尺寸稳定性和电气性能均优
5	1980	(美) Polymeric	V378-A	二乙烯基化合物, 改性 BMI	加工性与环氧相同, 常温下有足够粘附性, 可在 180℃ 以下固化, 耐热 200~230℃。其复合材料湿热强度高, 适合作飞机壳体结构
6	1981 ~ 1983	(日)	双马与双(4-氰酰苯基)丙烷体系	二苯甲烷或二苯醚型 BMI 或其与二胺的预聚物与 2, 2'-双(4-氰酰苯基)丙烷等	溶于甲乙酮并配加环氧树脂、聚酰胺等制成胶液。树脂的粘结性、耐热性、柔软性、抗湿性、抗化学腐蚀和电性能等均优异
7	1979 ~ 1984	(西德) Boots	BMI-H795	BMI 和 BMI 与对-氨基苯甲酸酐肼聚合物的混合物	无溶剂热熔型预浸渍物, 可低压热模加工。在 250℃ 仍有高强度, 热老化性能优异; 与环氧比较, 耐热、耐湿、耐老化性能较好
8	1981 ~ 1985	(西德) Boots	Compimide-796	BMI 与间-氨基苯甲酸酐肼聚合物, 反应型增韧剂和固化剂等	以不同克分子比反应生成的无溶剂热熔型共聚物, 180℃ 成型; 脆性得到改善。耐热 250℃, 耐湿和尺寸稳定性好, 热膨胀系数小
9		(西德) Boots	缠绕用 无纬带	Compimide-796 与 TM-123 [(4,4'-双(-O-丙基苯氧基)二苯甲酮), 比例 60:40	用二氯甲烷作溶剂, 浓度为 50% 的胶液, 浸渍碳纤维提供 B 阶缠绕用单向无纬带。但需改进粘着性和覆盖性
10			Compimide-65, FWR 体系	Compimide-796 型 BMI 树脂用烯丙基型单体 TM-121 作稀释剂的预反应物	可供纤维缠绕

续表

序号	发表年份	〔国别〕公司	牌号或体系	主要组成	若干性能和应用
11	1982	〔美〕 Narmco	X5245C	经二氰酸酯和环氧树脂改性的 BMI 树脂	易加工, 180℃ 固化, T_g 为 228℃, 在 130~150℃ 热/湿条件下仍保持高强度, 韧性好; 断裂韧性比 BMI 明显提高, 适合与应变 (1.8%) 碳纤维复合, 可用于飞机主承力结构
12	1982	〔美〕 Ciba-Geigy	Araldite MY-720 改性 BMI	用 6F 二酐与二胺(DDS)合成的 BMI 亚胺改性环氧的树脂	耐湿好, 吸潮率比环氧低得多。炭产率由环氧的 20% 提高到该树脂的 40%。 T_g 为 244℃, 韧性得到改善。MY-720 为 4, 4'-亚甲基二苯胺的四缩水甘油衍生物
13	1984	〔美〕 Ciba-Geigy	R6451 (预浸料)	改性 BMI / 石墨纤维	此预浸料无臭; 粘着性、覆盖性、贮存性和去潮性均优异。适用于自动缠绕大型的和复杂的结构
14	1984		乙烯基苯乙烯基吡啶改性 BMI	乙烯基苯乙烯基吡啶改性 BMI 树脂(与石墨纤维)	耐火, 罐寿命长, 低温固化, 低吸水性, 力学性能好。其复合材料的加工性和力学性能均超过用 BMI 树脂的材料
15	1984 ~ 1985	〔美〕 Ciba-Geigy	Matrimid-5292 (Xu292)	BMI 与双烯丙基双酚 A 共聚物及少量添加剂	在 100℃ 为低粘度的热熔树脂, 粘度和分子量在此温度下十几小时无明显变化, 很稳定, 适于预浸带铺层。180~250℃ 固化, T_g 273~287℃, 最高使用温度为 256℃, 耐热/湿性好, 断裂韧性 (G_{IC} 为 210J/m ²) 优异, 其韧性为 X5254C 的 3 倍
16	1985	〔美〕 Ciba-Geigy	RD85-101	由二氨基苯基茚满与马来酸酐合成的新型 BMI	能在 90~100℃ 熔融, 也可溶于普通溶剂, 加工性和操作性优良。它与双烯丙基双酚 A 的共固化物有极佳的韧性。它本身的力学性能和抗热/湿性亦优
17	1985	〔日〕	聚氨基 BMI-环氧	BMI, 4,4'-二氨基二苯砜, 脂环族环氧 604, $BF_3 \cdot Et_2NH_2$	树脂粘度低, 罐寿命长。固化物 $T_g > 250^\circ C$, 纤维-树脂粘结性好
18	1985	〔法〕 Rhone-Poulenc	Kerimid 改良型, FE7003, FE7006 等	二苯基硅烷二醇改性 BMI 树脂	此为无二胺的无溶剂树脂体系。热稳定性好, 耐 250℃, 机械强度保持率高, 吸湿性小, 介电性优异。可用于飞机结构
19	1985	〔美〕 HC-NASA	亚胺环上带有 (MBMI-1)与不带有 (BMI-1)取代基的两种 链延长 BMI 共聚物	BMI-1 和 MBMI-1 以 1:1 共混共聚, 或各与 MMAB 加成	共混共聚树脂的操作加工性较好。固化物的韧性、力学性能和耐热性均比用单一树脂更佳, 交联密度得到调节。此树脂的 T_g 为 280℃, $PD1$ 约 400℃
20	1986		M-751	BMI 树脂与少量乙烯基树脂(VE)共聚	其复合材料的力学性能显著提高
21	1986	〔美〕 氰胺公司	改性 Kerimid 353	Kerimid 353 与它的 1/3 的烯丙基苯基化合物和催化剂、配合剂等组成	177℃ 固化。用它制成的复合材料收缩性小, 热稳定性、耐湿性优良, 冲击强度高

续表

序号	发表年份	〔国别〕公司	牌号或体系	主要组成	若干性能和应用
22	1986	〔美〕 Narmco	X5250	对 X5245C 改进的改良型 BMI 树脂	贮存寿命长, 与不同类纤维配合性好, 耐湿性、韧性、抗冲击性和高温力学性能均优。可用于耐 205℃ 结构部件。刚性和耐高温热/湿性大大超过该公司原有的 X5245C
23	1986		BPA-BMI	双酚 A 型 BMI	为无溶剂热熔型树脂。未交联时的 T_g 约 70℃, 交联后的 T_g 约 360℃。热稳定性好, 对潮湿不敏感
24	1987	西德 Boots	Compimide 453	BMI 共 熔 混 合 物 (Comp.353) 中加 CTBN 橡胶	100% 热熔型树脂
25	1987		硅氧烷改性 BMI	硅氧烷改性 BMI 与碳纤维的预浸料	为热熔型有合适反应性的树脂, 预浸料适于缠绕加工。按环氧型实现交联, T_g 为 253℃, 韧性、耐水性和 250℃ 高温力学性能好
26	1987		HG9107	半互穿聚合物网络	加工操作性好, 固化工艺同环氧(177℃), 但需 227℃ 后固化, 固化物耐破坏韧性优良, 吸潮小。预浸料含 32% 树脂, 粘着性、覆盖性好; 其复合材料在干、湿态高温 (177~260℃) 性能均优异
27	1988		链延长 BMI	链中的桥基 R 为聚醚砜等	较长链含醚键桥基的引入大大降低 BM 树脂的脆性, 改善韧性而又基本不影响耐高温性能
28	1988		链延长 BMI-烯丙基苯基化合物共聚	桥基含砜醚键的链延长 BMI 与双酚 A 双烯丙基醚改性剂克分子 1:1 共聚	用此含有烯属醚活性稀释剂的此种链延长 BMI 树脂可制得具有优良操作性的预浸料及热力学性能优异的复合材料。热固化树脂的 T_g 为 240℃, 吸收率为 1.6%
29	1988	〔希腊〕	链延长 BMI	含己亚胺酮酐(BTDA)的链延长 BMI	此 BMI 树脂在 200~340℃ 热聚合, 固化温度与亚胺基双键上的取代基(R_1, R_2)性质有关, 热稳定性与所用二元胺(X)的结构有关。由于结构中没有对热弱的胺键, 它的热稳定性很高, 耐热可到 367℃, 无氧下 800℃ 炭产率为 57~68%, 故此树脂可作耐高温基体
30	1988	〔美〕	新型低吸湿高冲击强度 BMI 树脂体系	2,2'-(磺酰基双(P-苯氧基))-双-n-丙烯基苯和 2,4-甲苯 BMI 与双烯丙基双酚和双烯丙基醚的混合物聚合	吸湿性低, 冲击强度比 2,4-甲苯 BMI-0,0'-双烯丙基双酚 A 体系优越
31	1988		乙烯基醚-马来酰亚胺网络聚合物	双马来酰亚胺, 聚醚共单体	树脂的 T_g 高, 热稳定性优越。可降低基体的能量吸收行为而不明显降低热稳定性
32	1988	〔西德〕	用热塑性树脂增韧改性 BMI	BMI 树脂是 Compimide 796/TM-123 共混物, 热塑性树脂聚醚砜、聚醚亚胺和聚海因	聚海因改性效果最好, 含 33% 时断裂韧性 G_{IC} 提高 4~5 倍, 模量也很高, 据说与此改性剂的 T_g (>250℃) 高有关。其次是聚醚亚胺, 但不宜超过 20%。用此聚海因改性 BMI 与 T800 的复合材料, 其 G_{IC} 随树脂的 G_{IC} 的增加而增加

从上表列出的国外部分品种情况可知:

(1) 十几年来, 国外, 特别是美、日、西德、法等国都在竞相发展 BMI 型基体, 不少品种已实用化; (2) 有的重要牌号如美国较早开发的 V378A 尚未公开其确切组成; (3) 大多数向无溶剂热熔型发展; (4) 用第二组分作

共单体进行共聚增韧改性的趋势明显; (5) 近几年合成独特的链延长 BMI 的工作增多。

参考文献(略)