

E

杜伟, 沈学宁, 龚霏, 戎朱霞, 黄发荣

材料科学与工程学院, 华东理工大学, 上海 200237

关键词: 双马来酰亚胺, 二烯丙基双酚 S, 复合材料

双马来酰亚胺(BMI)树脂作为一种耐热高聚物, 由于其耐热性、耐侯性、耐湿热性好, 所以广泛用于航空、航天和机电等高科技领域^[1,2]。但是, 由于其交联密度较高, 所以固化后材料脆性较大。因此, 人们开发了一系列的改性方法来改善双马来酰亚胺树脂的脆性和加工性能^[3]。其中, 最为成功的是烯丙基双酚 A 对双马来酰亚胺的改性, 但是由于双酚 A 分子结构上异丙基的存在, 造成烯丙基双酚 A 改性的双马来酰亚胺树脂耐热受限。为了提高改性后树脂的耐热性能和可加工性, 本文采用烯丙基双酚 S 结合其他烯丙基化合物作为稀释剂对双马来酰亚胺树脂进行增韧改性, 考察了改性树脂及其复合材料的性能。

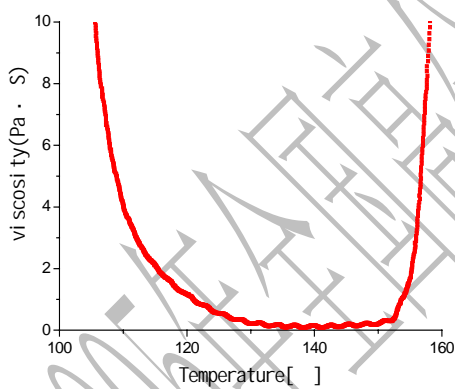


Figure 1 The curve for viscosity of the modified resin vs temperature (heating rate 1 °C/min)

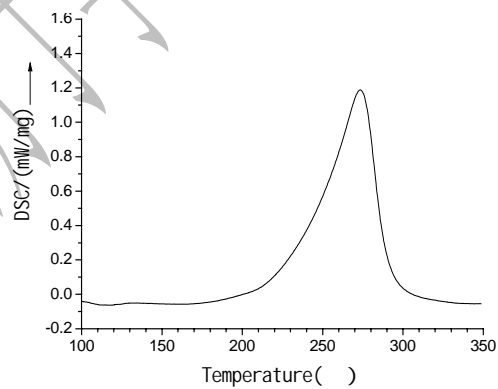


Figure 2 DSC Curve of the modified resin

将二烯丙基双酚S^[4] (DBS) 和稀释剂 (APC) 按一定配比混合并加热到110 °C, 加入一定量的4,4'-二氨基二苯甲烷双马来酰亚胺混合均匀, 升温至透明后预聚一定时间便得到树脂体系^[5]。用Thermo Haake平板流变仪观察树脂体系粘温变化状

况(图1),树脂从105 开始,粘度急剧下降,在120 ~ 155 之间粘度小于1Pa·S。用Netzsch200PC差热扫描量热分析仪(DSC)观察树脂体系在升温过程中的差热变化(图2),树脂体系起始固化温度为170 ,峰值温度为273.7 ,固化终止温度为330 。说明树脂体系的有较宽的成型温度选择范围,能够满足复合材料成型乃至RTM成型工艺的要求。

将上述得到的树脂体系加热到130 ,趁热倒入预先准备好的模具中,真空脱泡10min,按150 /2hr+200 /2hr+220 /2hr工艺程序进行固化,后处理工艺为250 /6hr。得到固化产物用Rheogel-E4000动态机械力学分析仪(DMA)测定固化物的玻璃化温度,用Mettler Toledo/SDTA851^e热重分析仪(TGA)观察固化物的热分解行为,结果如图3和图4所示。树脂固化物玻璃化转变温度 T_g 为355 ,起始的热分解温度 T_{id} 为386 ,820 下的热分解残留率为52.3%。表明改性树脂的固化产物具有优良的耐热性能。

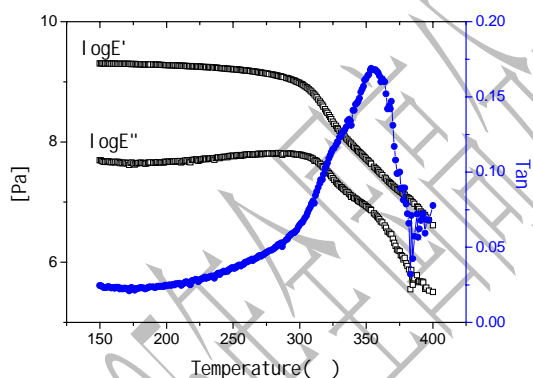


Figure 3 DMA curve of cured resin

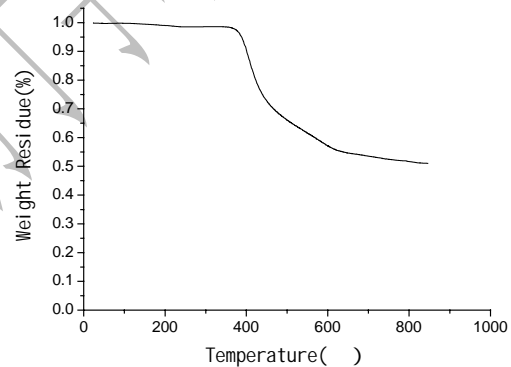


Figure 4 TGA curve of cured resin
(N₂, heating rate 10 /min)

采用高强玻璃纤维布作为增强体,将树脂体系的四氢呋喃溶液均匀地涂刷在玻璃纤维布上,晾干后铺层压板,压制工艺为:130 保温25min,加压1.5MPa,逐渐加压,最后表压为10MPa。按150 /2hr+200 /2hr+220 /2hr工艺程序进行固化,后处理工艺为250 /6hr。

以BMI/DBS/APC为基体树脂制得的玻璃纤维布预浸料具有较好的粘性、铺覆性。表1列出了以BMI/DBS/APC为基体树脂所制得的复合材料在常温和200℃条件下的力学性能。由表中数据可以看出，制成的复合材料具有较好的力学性能，200℃下弯曲强度保留率达到93.0%

Table 1 The properties of the composites

增强材料	测试条件	弯曲强度 (MPa)	弯曲模量 (GPa)
高强玻璃纤维	室温	778.1	32.8
	200	723.9	23.1
高温 (200℃) 保留率 (%)		93.0	70.0

根据以上研究结果可以得到以下结论：

用二烯丙基双酚S和稀释剂对双马来酰亚胺树脂进行改性，可以同时改善改性后双马来酰亚胺树脂热性能和加工性能。

用二烯丙基双酚S和稀释剂对双马来酰亚胺树脂改性得到的树脂体系，热性能良好（ T_g 为355℃），用其制得的复合材料具有较好的力学性能，200℃下弯曲强度保留率达到93.0%。

参考文献

- 1, Takao Iijima, Noriyuki Yuasa, Masao Tomoi, Journal of Applied Polymer Science, 2001, 82 (12): 2991
- 2, Aijuan Gu, Polymers for Advanced Technologies, 2005, 16 (7): 563
- 3, 梁国正, 顾媛娟, 双马来酰亚胺树脂, 化学工业出版社, 1997
- 4, 夏志宇, 陈子纯, 北京化工大学学报 (自然科学版), 1997, 24(3): 22
- 5, Qi aol ong Yuan, Farong Huang, Yangsheng Jiao, Journal of Applied Polymer Science, 1996, 62 (3): 459

Study on the modification of BMI with allyl compounds

Du Wei, Shen Xuening, Gong Pei, Rong Zhuxia, Huang Farong

(School of Material Science & Engineering, East China University of Science & Technology, 130 Meilong Road, Shanghai 200237)

Abstract BMI resin was widely used in high technological fields such as aviation, spaceflight and machine because of its good heat resistant property. However, cured BMI resin was rather brittle induced by the highly crosslinked structure. This paper utilized diallyl bisphenol sulfone (DBS) and another allyl compounds diluent to modify BMI. The resin prepared had excellent heat resistant property ($T_g=355$) and good processing property. The composites reinforced by glass fibers had good mechanical properties. The flexural strength reservation ratio can achieve 93.0% at 200.

Key words bismaleimide, diallyl bisphenol sulfone, composites