

双马来酰亚胺树脂



梁国正
顾媛娟
编著

化学工业出版社

双马来酰亚胺树脂

梁国正 顾媛娟 编著

化学工业出版社

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

双马来酰亚胺树脂/梁国正, 顾媛娟编著. —北京: 化学工业出版社, 1997. 3

ISBN 7-5025-1821-5

I. 双… I. ①梁… ②顾… II. 聚酰亚胺-合成树脂
N. TQ323.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (97) 第 02152 号

双马来酰亚胺树脂

梁国正 顾媛娟 编著

责任编辑: 白艳云

责任校对: 崔世芳

封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

北京市昌平振南印刷厂印刷

三河市延风装订厂装订

*

开本 787×1092 毫米 1/32 印张 7 1/8 字数 165 千字

1997 年 3 月第 1 版 1997 年 3 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—2000

ISBN 7-5025-1821-5/TQ · 956

定 价: 15.00 元

版权所有 盗印必究

凡购买化工版的图书, 如有缺页、倒页、脱页者, 请与本社发行部调换。

序

材料是科学与工业技术发展的基础。随生产和科学技术的发展,不断对材料提出各种各样新的要求。为满足航空航天、电子信息、汽车工业、家用电器等多方面技术领域的需要,要求材料的机械性能、耐热性、耐久性、耐腐蚀性能进一步提高。双马来酰亚胺树脂以其突出的耐热性、介电性、优良的力学性能、耐化学品性、耐辐射性、阻燃性和工艺性引起了人们的高度重视,并得到了迅速的发展和应用。但是,迄今为止从事双马来酰亚胺树脂及其相关领域研究和应用的人们仍缺乏一本比较系统完善并反映当代研究水平的专著。本书的作者长期致力于高性能高分子材料的研究,在双马来酰亚胺树脂及其复合材料的开发和应用方面进行了大量工作,取得了丰硕的成果,对六十年代以来国内外的研究成果和文献资料进行了总结,编著成书。本书简要介绍了双马来酰亚胺树脂的发展史,合成方法、基本特性,对改性方法进行了全面而系统的论述。对比了这些改性方法的优缺点,分别介绍了具有代表性的品种和应用领域等。在本书提出的许多改性双马来酰亚胺树脂的成功范例中有一部分是作者及其同事多年来的研究发明和独创,某些则是作者尚未公开发表的新思路和新成果,颇具参考价值。可以预期,本书的出版会对我国从事高分子材料的科技工作者了解和运用这一领域的成就将有所裨益。

徐 僊

1996年8月,成都

前 言

先进树脂基复合材料 (Advanced Polymeric Composite, APC) 以其轻质、高比强、高比模、耐高温和极强的材料——性能可设计性而成为发展中的高技术材料之一。其在航空、航天工业中的应用也已显示出了独特的优势和潜力, 并被认为是航空、航天材料技术进步的重要标志。而基体树脂则是决定复合材料性能优劣的一个关键因素。

作为 APC 基体树脂, 它不仅要有优良的机械性能 (尤其是断裂韧性)、耐热、耐湿热、耐老化、耐腐蚀等, 而且还要有优良的加工性。但现有树脂存在的主要问题是不能将高温性能、耐湿热性、韧性及加工性有机地统一起来。

目前用于 APC 的基体树脂主要是环氧树脂 (EP)、聚酰亚胺 (PI) 和双马来酰亚胺 (BMI)。EP 具有优良的加工性, 但耐湿热性较差, 已逐渐不能满足 APC 的需要。PI 具有突出的耐热、耐湿热性能, 但其苛刻的工艺条件限制了其应用。而 BMI 既有 PI 的耐高温、耐辐射、耐湿热等多种优良特性, 又有类似于 EP 的易加工性能, 在许多方面满足了 APC 的要求, 因此人们在提出发展新基体树脂的设想中首推 BMI。国外对它的需求正以每年 15% 的速度增长。目前, 改性 BMI 树脂基复合材料已应用于飞机的主承力件和次承力件。

但是, 未改性的 BMI 存在着熔点高、溶解性差、成型温度高、固化物脆性大等缺点, 其中韧性差是阻碍 BMI 发展和应用的关键, 因此增韧改性是 BMI 改性的前沿课题。另外, BMI 的

高成型温度也给 BMI 的具体应用和生产带来诸多不便,并对制件的性能产生不良的影响,因此在 BMI 的增韧改性的同时还应进行降低成型温度的研究,而这一点常常被人们忽视。

自 70 年代以来, BMI 的改性就一直是耐热高分子材料领域的一个活跃的研究方向,并取得了丰硕的成果。根据不同的使用要求,相继开发了许多综合性能优良的改性 BMI 树脂。国内许多单位在 BMI 改性方面开展了大量细致、深入和富有成效的工作,为中国 BMI 的发展和应用作出了很大的贡献。

目前国内外还尚未出版过系统介绍 BMI 性能、改性及应用方面的专著,从事 BMI 研究及应用的科技人员只能看到许多零散的文献资料。因此,作者在多年从事 BMI 改性研究及应用的基础上,并收集整理了国内外的文献编著此书,希望本书的出版对推动 BMI 和高性能高分子材料的发展以及中国航空、航天、电子、绝缘行业的进步产生有益的影响。

本书第一、五章由顾媛娟博士后编写,第二、三、四、六、七、八章由梁国正副教授编写。

中国科学院院士徐僖先生为本书写了序言,在编写过程中得到周希真教授等有关同志的支持,谨表谢意。

由于作者知识范围有限,本书的缺点及不足之处在所难免,敬请读者给予批评指正。

作者

1996 年 6 月于西安

· 98年 3月18

¥ 15.00

内 容 提 要

本书对双马来酞亚胺树脂的改性作了全面系统的介绍,阐述详细,通俗易懂。全书共分八章,主要内容有: BMI 简介、二元胺改性 BMI、含硫化合物改性 BMI、烯丙基化合物改性 BMI、链延长型 BMI、新型 BMI 的合成、BMI 树脂的其他改性方法以及几种主要商品化的改性 BMI 树脂。

本书可供从事高分子材料研究方面的科技人员与高等院校师生参阅。

目 录

第一章 概论	1
1.1 引言	1
1.2 BMI 的合成原理及工艺	8
1.3 BMI 的性能	11
1.4 PBMI 的热分解机理	14
1.5 BMI 的主要改性方法	16
1.6 BMI 的应用	17
参考文献	17
第二章 二元胺改性 BMI	20
2.1 概要	20
2.2 长链 BMI 和二元胺共聚	21
2.3 Kerimid 601 树脂	22
2.4 BMI/二元胺/环氧树脂体系	27
2.5 用溶液法制备 BMI/二元胺/环氧树脂溶液	31
2.6 阻燃型改性 BMI 树脂	32
2.7 BMI 无溶剂浸渍漆	34
2.8 含环氧基团 BMI	37
2.9 BMI 和二胺基烷烃的反应	38
参考文献	40
第三章 含硫化合物改性 BMI	42
3.1 BMI 和 H_2S 反应	42
3.2 二元硫醇和 BMI 共聚物	45
3.3 低分子量胺基封端的聚苯硫醚改性 BMI	48
3.4 双糠基双硫改性 BMI	52

3.5 多硫化合物改性 BMI	53
参考文献	55
第四章 烯丙基化合物改性 BMI	57
4.1 概要	57
4.2 二烯丙基双酚 A 改性 BMI	58
4.3 RD85-101 和二烯丙基双酚 A 共聚	63
4.4 二烯丙基双酚 S	65
4.5 烯丙基芳烷基酚 (新酚) 树脂	67
4.6 TM-123 系列改性 Compimide 796 (C796)	70
4.7 BMI 活性稀释剂	74
4.8 烯丙基醚酮树脂	77
4.9 烯丙基酚环氧树脂	78
4.10 烯丙基线性酚醛树脂 (AF)	84
4.11 <i>N</i> -烯丙基芳胺	88
4.12 其他烯丙基化合物	92
参考文献	95
第五章 链延长 BMI	97
5.1 含酰胺键 BMI	97
5.2 含亚脲键 BMI	101
5.3 含醚键 BMI	105
5.4 含酰亚胺键 BMI	109
5.5 含氨酯键 BMI (BMU)	111
5.6 含芳酯键的 BMI	112
5.7 含硅的 BMI 树脂	115
5.8 含其他元素的 BMI	119
5.9 环氧树脂型 BMI (EM)	120
5.10 结语	124
参考文献	124
第六章 新型 BMI 树脂的合成	126
6.1 概述	126

6.2	甲基取代 BMI 树脂 (MBMI)	126
6.3	稠环 BMI 树脂	133
6.4	含噻吩的 BMI	137
6.5	多胺型马来酰亚胺树脂	141
6.6	线性酚醛型多马来酰亚胺树脂	144
6.7	其他马来酰亚胺树脂	145
	参考文献	147
第七章	BMI 树脂的其他改性方法	149
7.1	VE 树脂改性 BMI	149
7.2	橡胶改性 BMI	152
7.3	热塑性树脂 (TP) 改性 BMI	155
7.4	本征增韧型马来酰亚胺树脂	164
7.5	氰酸酯树脂改性 BMI (BT 树脂)	166
7.6	苯乙烯基吡啶改性 BMI	168
7.7	双环戊二烯改性 BMI	168
7.8	苯乙烯改性 BMI 树脂	169
7.9	BMI 和苯反应	169
7.10	双苯丙环丁烯	170
	参考文献	171
第八章	几种主要商品化的改性 BMI 树脂	173
8.1	Compimide 系列树脂	173
8.2	HG9107 树脂	182
8.3	Kerimid 353 树脂	184
8.4	DESBIMIDE 树脂	188
8.5	5245C 树脂	190
8.6	环氧树脂改性 BMI 树脂胶粘剂	193
8.7	5250 树脂	197
8.8	5405 树脂	198
8.9	QY8911 树脂	201
8.10	X4502 树脂	204

8.11 4501A 树脂 205

8.12 4504 树脂 208

8.13 4503A 树脂 210

参考文献 214

第一章 概 论

1.1 引言

双马来酰亚胺（简称 BMI）是由聚酰亚胺树脂体系派生的

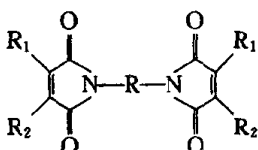
另一类树脂体系，其通式为 ，是以马来酰亚

表 1-1 BMI 树脂的性能

序号	〔国别〕公司	牌号或体系	基本组成	若干性能或应用
1	〔法〕 Rhône-Poulenc	Kerimid 601	二苯甲烷型 BMI 与二苯甲烷 二胺 (DDM) 按摩 尔比 2 : 1 共聚	m. p. = 40℃~110℃, 150℃~250℃固化, 成型 工艺性好
2	同 1	Kerimid 353	二苯甲烷型 BMI, 甲苯 BMI 和三甲基六亚甲 基 BMI 的低共熔 物	m. p. = 70℃~125℃, 120℃熔体粘度为 0.15Pa·s, 粘度增加较 慢。适于熔融浸渍纤维和 热缠绕成型, 固化树脂长 期热氧化稳定性较差
3	同 1	Kerimid 改良型 FE7003 FE7006	二苯基硅烷二 醇改性 BMI 树脂	此为无胺、无溶剂体 系, 耐热 250℃, 热稳定 性好, 机械强度保持率 高, 吸水性小, 电性能优 异, 复合材料可用于飞机 结构上

1107546

续表

序号	〔国别〕 公司	牌号或体系	基本组成	若干性能或应用
4	〔德〕 Boots Technochemic	Compimide -183, -353 -795, -796 -800 -65FWR	低共熔 BMI 或 添加间-氨基苯甲 酰肼和各种改性 添加剂	无溶剂低共熔树脂, 预 聚物和预浸料可低压模 塑成型。固化物 250℃ 下 热强度高、耐湿热性和尺 寸稳定性好, 热膨胀系数 小
5	同 4	Compimide 453	低共熔 BMI 混 合物 (Compimide 353) 中加 CTBN 橡胶	BMI 中加端羧基液体 丁腈橡胶 (CTBN), 为无 溶剂热熔型树脂
6	〔美〕 Hexcel	F-178	BMI-DDM 预 聚物与少量三烯 丙基氰尿酸酯 (TAC) 的共聚物	m. p. = 24℃, 可热熔 或丁酮溶液中浸渍纤维, 130℃ ~ 232℃ 固化, T_g = 260℃ ~ 275℃, 吸 湿率 3.7%, 较脆
7	〔美〕 Polymeric	V378-A	二乙烯基化合 物改性 BMI 树脂	加工性能与环氧相同, 可在 180℃ 下成型固化, 耐热级分别为 230℃、 315℃ 和 371℃ 三个等 级。其复合材料的湿热强 度高, 适用作飞机结构 (壳体) 材料
8	同 7	V391	改性 BMI 树脂	具有 BMI 树脂的耐湿 性及热塑性树脂的韧性, 经 177℃ 至 243℃ 后固化 的产物有突出的耐热性 和机械性能

续表

序号	[国别] 公司	牌号或体系	基本组成	若干性能或应用
9	[美] Ciba-Geigy	R6451	改性 BMI 预浸料	该预浸料无臭, 粘着性、覆盖性和耐湿性均优异, 适用于自动缠绕大型复杂结构, 室温层间剪切强度为 100MPa, 300℃时保持率为 35%
10	同 9	XU292	二苯甲烷型 BMI 与双烯丙基双酚 A 的共聚物	预聚树脂为浅黄色固体, 100℃可为低粘度液体且很稳定。180℃~250℃固化后 $T_g = 273^\circ\text{C} \sim 287^\circ\text{C}$, 最高使用温度 256℃, 耐湿热性、韧性优异
11	同 9	RD85-101	由二氨基苯茚满与马来酸酐合成的新型 BMI 及其与烯丙基苯基化合物的共聚物	是一种 90℃~100℃熔融具有低粘度和混乱度较大的异构体混合物, 溶于丙酮, 加工性好, 204℃拉伸强度保持率为 97%
12	同 9	RX130-9	新型 BMI 树脂	耐冲击韧性高
13	[美] Narmco	X5245C	由二异氰酸酯和环氧改性的 BMI	易加工, 固化温度 (180℃) 较低。固化物韧性较好, $T_g = 228^\circ\text{C}$, 在 130℃~150℃热湿条件下具有高强度, 适合与高应变 (1.8%) 碳纤维复合, 可作飞机主承力件

续表

序号	〔国别〕 公司	牌号或体系	基本组成	若干性能或应用
14 ^①	同 13	X5250	X5245C 改良型	贮存寿命长,与不同类纤维匹配性好,耐湿性、韧性、抗冲击性和高温机械性能均优异,刚性和高温热/湿性能均优于X5245C,可作耐热205℃结构件
15		M-751	BMI 树脂与少量乙烯基酯树脂共聚	T_g 较高,层间剪切强度和力学性能优良
16		含硅 BMI	4,4' 碳(4,4'-双马来酰亚胺苯氧基)二苯基硅烷	热熔缠绕成型, $T_g = 253^\circ\text{C}$, 韧性,耐湿性和250℃下机械性能好,800℃下 $Y_c = 53\%$
17 ^②		HG9107	半互穿网络 BMI	加工操作性好,177℃固化,227℃后处理,固化物韧性优良,吸湿少,预浸料粘性和铺覆性好,复合材料在干态(260℃)和湿态(177℃)下机械性能优异

续表

序号	[国别] 公司	牌号或体系	基本组成	若干性能或应用
18		链延长 BMI		分子链柔软, 在 200℃~340℃热固化, 固化温度与取代基 R_1 、 R_2 的性质有关, 在氮气和空气中 367℃~433℃稳定, 绝氧下 800℃时残炭率 57%~68%
19	[美]	Araldite MY720 改性 BMI	氨基四官能团 环氧改性由 6F 酐与二胺衍生的 BMI	耐湿性好, 吸湿率比环氧低; 韧性得到改善
20	Payton Univ	BPA-BMI		无溶剂热熔型树脂, 未交联时 $T_g = 70^\circ\text{C}$, 交联后 $T_g = 360^\circ\text{C}$, 对热稳定, 对潮湿不敏感
21 ^③	[中] 航天部 625 所	QY8911- I		适于湿法成型预浸料, 固化物耐热性, 韧性, 抗氧化性优良, 复合材料能在 230℃下使用
22	[中] 西北工业大学	5405	改性 BMI 树脂	成型工艺性好, 韧性优, 耐 130℃湿热环境, 复合材料可在 130℃湿热下长期使用

续表

序号	〔国别〕公司	牌号或体系	基本组成	若干性能或应用
23	同 22	4501A	改性 MBI 树脂	树脂软化点低,在丙酮中有很好的溶解性,固化物耐热韧性优良,介电性能优异,适于人工介质材料及高性能复合材料树脂基体
24	同 22	4501B	改性 BMI 树脂	预浸料具有优异的粘性和铺覆性,复合材料具有优良的韧性、介电性能($\text{tg}\delta=0.0108$),可低温成型,为超低损耗高韧性耐热树脂基体,用途之一是先进战斗机机载雷达罩
25	同 22	4502	改性 BMI 树脂	树脂贮存寿命长,可以湿法成型,制得的碳纤维复合材料可在 200°C 下使用,主要用途是飞机的主结构件
26	同 22	4503	改性 BMI 树脂	RTM 成型的高性能低损耗树脂基体,压铸温度低 (25°C),工作期长 ($>40\text{h}$),压铸压力小 ($1\sim 3\text{MPa}$),固化物耐热性及力学性能、介电性能优良