

特约专栏

含杂萘联苯结构聚芳醚/DABPA/BDM 共混体系研究

刘程, 张强, 杜盖泽, 高于, 蹇锡高, 王锦艳

(大连理工大学高分子材料系 辽宁省高性能树脂工程技术研究中心, 辽宁大连 116024)

摘要: 介绍了含二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚系列树脂和烯丙基双酚 A (DABPA)、对二苯甲烷型双马来酰亚胺 (BDM) 树脂共混增韧改性研究进展。以耐高温可溶性含二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚酮 (PPEK)、聚芳醚砜 (PPES) 或聚芳醚腈酮 (PPENK) 为增韧改性剂, 既可以提高 BMI 共混物的韧性, 又赋予其优异的耐热性能, 相比而言, 含砜基的 PPES 的增韧效果最好。分别对聚芳醚进行氨基和马来酰亚胺基封端改性, 并将其用于 BDM 的共混改性, 结果表明氨基和马来酰亚胺基均参与 BDM 树脂的固化反应, 增强了聚芳醚树脂与 BDM 树脂的界面粘结作用, 进而提高了增韧效果。其中, 加入马来酰亚胺封端 PPES 的增韧效果最好, 缺口冲击强度比纯 BDM 树脂提高近 1 倍, 达到 4.26 kJ/m², 样品断面形貌结构分析表明共混物发生了明显塑性变形, 在断裂过程中吸收了大量的冲击能, 从而使韧性提高。

关键词: 双马树脂; 增韧; 共混物; 聚芳醚; 二氮杂萘酮联苯

中图分类号: TQ323.7 **文章标识码:** A **文章编码:** 1674-3962(2015)12-0910-06

Study on the Bismaleimide Resin Blends System of Poly (aryl ether) s/DABPA/BDM Containing Phthalazinone Structure

LIU Cheng, ZHANG Qiang, DU Gaize, GAO Yu, JIAN Xigao, WANG Jinyan

(Department of Polymer Science & Materials, Liaoning Province Engineering Research Center for High Performance Resins, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: This paper introduces the progress on the studies of BMI blends modified by poly(aryl ether) s containing phthalazinone moieties and o, o'-diallyl bisphenol A (DABPA). The toughness and thermal properties of BMI blends can be both improved by introducing heat-resistant poly(phthalazinone ether ketone) (PPEK), poly(phthalazinone ether sulfone) (PPES) or poly(phthalazinone ether nitrile ketone) (PPENK) resins. Comparatively, PPES has the relatively better toughening effect than the other two resins due to the existence of stronger aprotic sulfone groups in the main chains. Moreover, PPEK and PPES end-capped by amino and maleimide groups were also blended with BDM and DABPA as modifiers. The results show that both amino and maleimide groups took part in the curing reaction of BDM, which enhanced the interface bonding effect between thermal plastics and BDM resin. Especially, PPES end-capped by maleimide groups has the best toughening effect among these poly(aryl ether) s. All of these blends experience plastic deformation during the impact test, and poly(aryl ether) s can absorb a large amount of impact energy, thus enhance the toughness of BDM blends.

Key words: bismaleimide resin; toughening; blend; poly(aryl ether); phthalazinone

1 前言

双马来酰亚胺 (BDM) 树脂是一类由聚酰亚胺派生出来的热固性树脂^[1], 具有良好的耐热性、电绝缘性、

透波性、阻燃性、耐候性、力学性能和尺寸稳定性, 同时具有类似环氧树脂的流动性, 克服了环氧树脂耐热性低、聚酰亚胺成型加工困难的缺点, 可作为复合材料基体树脂、耐高温胶黏剂、泡沫材料等, 广泛应用于航空航天、汽车、电子等领域^[1]。但由于固化后的 BDM 树脂交联密度大, 使得其存在脆性大、耐冲击和抗应力开裂能力较差的缺点, 不能满足加工工艺和使用性能上的需求, 很大程度上限制了其应用和发展, 所以增韧改性一直是 BDM 研究的核心课题^[2]。

目前 BMI 的增韧改性研究已经取得了显著的成果,

收稿日期: 2015-05-11

基金项目: 国家自然科学基金(51473025)

第一作者: 刘程, 男, 1976年生, 副教授

通讯作者: 王锦艳, 女, 1970年生, 教授, 博士生导师, Email: wangjinyan@dlut.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2015.12.07

增韧的方法主要有以下几种：BMI 的内扩链^[3]、芳香二胺等扩链增韧^[4]、烯丙基化合物共聚^[5]、橡胶增韧^[6]、热塑性树脂增韧^[7]、热固性树脂共混增韧^[8]、纳米材料增韧^[9]、晶须改性^[10]、液晶改性^[11]等。本文介绍了作者课题组在含二氮杂萘酮联苯结构耐高温聚芳醚热塑性树脂增韧双马树脂方面的研究进展，包括固化动力学、增韧效果和增韧机理等。

2 二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚/DABPA/BDM 共混体系

含二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚是一种新型高性能热塑性树脂，具有良好的溶解性、优异的耐热性、抗蠕变性、抗紫外性、耐辐照性和力学性能等，可应用于制备耐高温复合材料、分离膜、胶黏剂、涂料等，应用于航空航天、汽车电子等领域^[12]。分别选择含二氮杂萘酮联苯结构的聚芳醚酮 (PPEK, $T_g = 263\text{ }^\circ\text{C}$)、聚芳醚腈酮 (PPENK, $T_g = 275\text{ }^\circ\text{C}$) 和聚芳醚砜 (PPES, $T_g = 305\text{ }^\circ\text{C}$) 为双马树脂的改性剂，其结构式如图 1 所示，通过将二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚热塑性树脂与二苯甲烷型双马来酰亚胺 (BDM) 和 O,O'-二烯丙基双酚 A (DABPA) 共混，进行增韧改性，分别制备了 PPEK/DABPA/BDM、PPENK/DABPA/BDM 和 PPES/DABPA/BDM 3 个系列的共混体系，制备了具有良好冲击韧性和优异耐热性的改性双马树脂，并研究了其固化动力学、共混物性能^[13-15]。

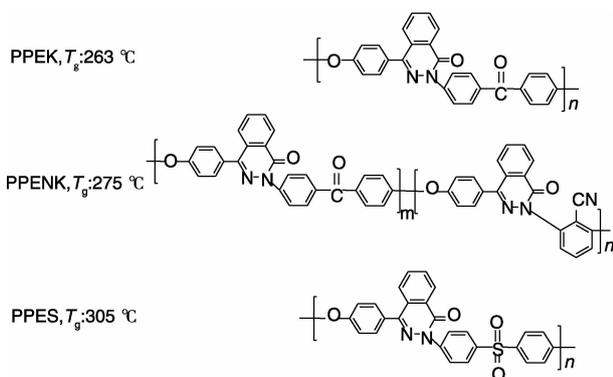


图 1 含二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚的结构
Fig. 1 Structures of poly(phthalazinone ether)s

通过 DSC 研究共混体系的固化动力学，结果如表 1 所示，发现含二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚的含量为 5 ~ 15 phr 时，体系的表现活化能变化不大(78 ~ 95 kJ/mol)，当聚芳醚的含量提高时，体系的表现活化能(ΔE)增大明显提高。此外，聚芳醚主链的刚性和极性基团对体系表现活化能也有影响，含 15% PPENK 和 PPEK 的双马共混体系的 ΔE 分别为 78 和 86 kJ/mol，而含 10 phr PPES 的

共混体系的 ΔE 为 94 kJ/mol，表明极性和刚性更强的 PPES 主链结构更容易使体系的粘度增大，导致体系的流动性变差，阻碍了固化反应的进行，进而增大了体系的表现活化能。

表 1 BDM 共混体系的固化表现活化能、共混物的冲击强度和热分解温度

Table 1 The apparent activation energies of the curing reaction, and the impact strength and thermal decomposition temperatures of the modified BMI blends

Blends	ΔE /kJ·mol ⁻¹ a	Impact strength /kJ·m ⁻² b	$T_{10\%}$ / °C ^c
Neat BMI resin	87	1.83	426
PPEK-10/DABPA/BDM	78	2.40	422
PPENK-10/DABPA/BDM	86	2.95	431
PPES-15/DABPA/BDM	94	3.57	432

a: The apparent activation energy of cure reaction calculated via Kissinger equation.

b: Evaluation the impact property of the blends according to ASTM D 5942 - 96.

c: Temperature for 10% weight loss tested by TGA, at heating rate of 20 °C/min under nitrogen.

热塑性树脂改性热固性树脂共混体系是典型的反应诱导相分离体系，随着固化反应的进行，双马树脂的分子量逐渐增加，与聚芳醚改性剂之间的相容性逐渐变差，体系在热力学上不再相容，开始发生相分离。具体过程是：共混体系首先由均匀相形成连续或者微连续相，并相结构逐渐粗大。然后 BDM 的链段逐渐增加，连续相被增加的界面张力破坏，从而慢慢分散成颗粒状滴状结构。

含二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚的主链结构和极性基团对共混体系的影响，还体现在共混物的冲击强度方面。随着聚芳醚含量的提高，共混体系的缺口冲击强度明显提高，当聚芳醚含量为 10 ~ 15 phr 时，增韧效果最好，对含 PPEK 和 PPENK 这两类共混体系来说，10 phr 热塑性聚芳醚树脂固化后共混物的缺口冲击强度最高，分别为 2.40 kJ/m² 和 2.95 kJ/m²，而对含 PPES 体系来说，15 phr PPES 的共混物的缺口冲击强度最高，为 3.57 kJ/m²。这可能与氰基和砜基的极性均强于酮羰基有关。相对于酮羰基而言，强极性的砜基基团，使聚合物主链不易形成规整排列，呈现无定型结构(如 PSU 和 PES)，而这种不规整的分子主链排列可能有助于吸收共混物承受的冲击能，进而使 PPES/DABPA/BDM 共混体系具有更好的增韧改性效果。由于采用耐高温聚芳醚热塑性树脂作为双马的改性剂，共混物的断裂表现为韧性断裂，并且共混物 10% 的热分解温度稍有提高，而残炭率随着聚芳醚含量的提高而增大。

3 含氨基端基聚芳醚/DABPA/BDM 共混体系

由于聚芳醚热塑性树脂与 BDM 热固性树脂之间没有

化学键相互作用, 导致共混材料的界面粘结性差, 直接影响了增韧的效果和树脂基体的稳定性。因此, 聚芳醚树脂的结构改性对增强共混树脂间的相容性和表面结合力是十分必要的。为了解决这一问题, 作者课题组首先分别设计、合成了含有氨基封端的聚芳醚酮(PPEK-DA, $\overline{M}_n = 4\ 600\ \text{g/mol}$)和氨基封端的聚芳醚砜(PPES-DA, $\overline{M}_n = 6\ 800\ \text{g/mol}$), 结构式如图 2 所示, 并采用熔融共混法制备了 PPEK-DA/DABPA/BDM 和 PPES-DA/DABPA/BDM 两类共混体系。在共混体系热固化过程中, 氨基端基可与 BDM 反应, 增强聚芳醚热塑性树脂与 BDM 热固性树脂的界面相互作用。

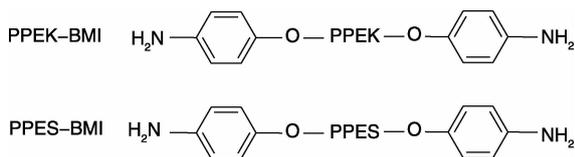


图 2 含氨基端基聚芳醚的结构

Fig. 2 Structures of poly(phthalazinone ether)s end-capped by amino groups

在共混体系中, 聚芳醚热塑性树脂含有活性端基可以与 BDM 的双键进行 Michael 加成反应生成聚天门冬酰胺(Polyaspartimide) [20-27]。同时, Michael 加成后的线性聚合物中的仲胺还可以与链延长聚合物中的其它双键进行反应。通过上述反应, 含反应性氨基端基的聚芳醚(PPEK-DA、PPES-DA)与 BDM 形成三维交联网络结构。然而两类氨基封端聚芳醚对共混物的相分离过程截然不同: 即使含量为 20 phr 的 PPEK-DA, PPEK-DA/DABPA/BDM 共混体系在 160 °C 温度下 3 h 一直处于均相状态; 而相同条件下, 15 phr 含量 PPES-DA 的 PPES-DA/DABPA/BDM 共混体系呈现明显的两相结构, PPES-DA 相呈现先增大后收缩的相演变过程。两类共混体系的相分离过程的差异可归因于聚合物主链极性和分子量的不同。

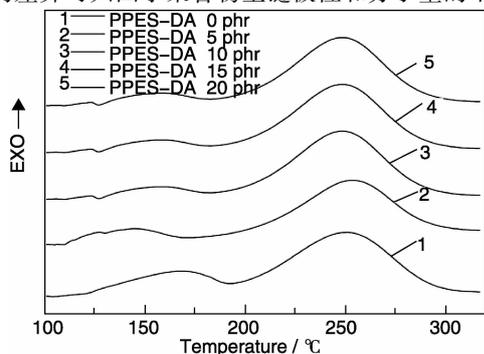


图 3 不同 PPES-DA 含量的共混物在升温速率 10 °C/min 下的 DSC 曲线

Fig. 3 The DSC curves of blends with different PPES-DA compositions at heating rate of 10 °C/min

引入氨基端基聚芳醚后, 体系的预固化温度 T_i^0 和固化温度 T_p^0 的变化不大, 表明氨基对共混体系的固化行为影响不大。两类共混体系的固化行为相似, 以 PPES-DA/DABPA/BDM 共混体系为例, 共混物的 DSC 曲线上呈现低温和高温放热峰, 低温放热峰出现在 120 ~ 200 °C, 这是氨基加成和烯丙基加成反应放热峰, 因为氨基与 BDM 双键发生加成, 消耗部分双键, 同时反应放出的热量又促使烯丙基过早的参与反应, 因此, 随共混体中氨基封端聚芳醚的含量增大, 氨基加成反应的放热峰向低温移动, 烯丙基的放热峰型变小。对于高温段(200 ~ 300 °C)的放热峰, 是体系的 Wagner-Jauregg 反应、Diels-Alder 反应、热重排以及热交联放出大量的热量, 随着 PPES-DA 含量增加, 高温段的固化峰发生变化, 但变化幅度不明显。

两类共混物的冲击韧性和临界应力强度因子(K_{IC})均随氨基封端聚芳醚含量的提高而增大, 当 PPEK-DA 含量为 30% 时, 共混物的缺口冲击强度比原 BMI 树脂提高了 51%, 而 PPES-DA 含量为 20 phr 时, 共混物的缺口冲击强度即可提高 91%, 达到 4.1 kJ/m² (如图 4 所示), 可见, PPES-DA 的增韧效果比 PPEK-DA 好, 也比未封端 PPES 的增韧效果好, 这是由于氨基端基参与固化反应, 使聚芳醚两端与交联体系以化学键连接, 改善了两相的相容性, 形成较强的界面结合, 更有能力阻止裂纹进一步扩散, 更有效的提高固化物冲击强度。

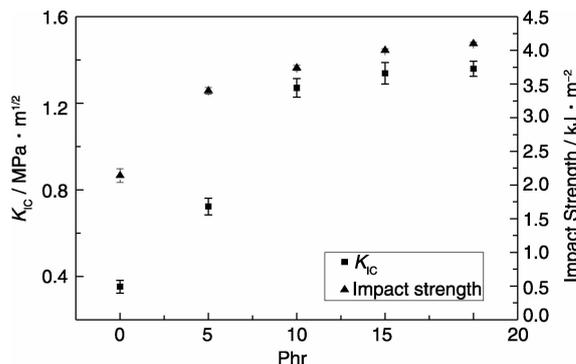


图 4 固化共混体系的临界应力强度因子和冲击强度

Fig. 4 The critical stress intensity factor and impact strength of cured blends

4 含马来酰亚胺端基聚芳醚/DABPA/BDM 共混体系

为了进一步研究聚芳醚的反应性端基对共混体系增韧效果的影响, 作者课题组合成了马来酰亚胺封端的聚芳醚酮(PPEK-BMI, $\overline{M}_n = 5\ 900$)和聚芳醚砜(PPES-BMI, $\overline{M}_n = 7\ 000$), (结构如图 5 所示), 并通过熔融法共混, 分别制备了 PPEK-BMI/DABPA/BDM 和 PPES-BMI/DAB-

PA/BDM 两种共混体系。

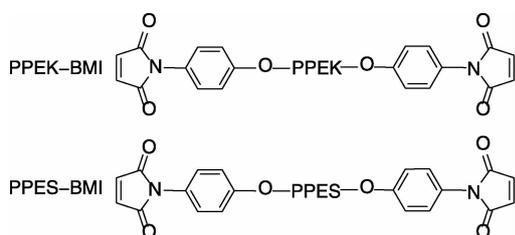


图 5 马来酰亚胺端基聚芳醚的结构

Fig. 5 Structures of poly (phthalazine ether) s end-capped by maleimide groups

由于 PPEK-BMI 和 PPES-BMI 本身含有马来酰亚胺活性端基, 在加热的条件下, 其既可以与 BDM 自由基共聚, 又可以与 DABPA 进行双烯加成反应。

通过观察共混体系在 160 °C 条件下的相演变过程, 发现 PPEK-BMI/DABPA/BDM 共混体系从均相转变成微双连续相, 并最终形成双连续相结构; 而 PPES-BMI/DABPA/BDM 共混体系中 PPES-BMI 从连续相转变成分散相均匀分散在体系中, 如图 6 所示。两种共混体系的相演变差异主要取决于聚合物中极性基团的不同, 强极性砜基的存在导致 PPES-BMI 与 BDM 的相容性比含酮羰基体系差, 进而影响共混物的相演变过程。值得注意的是, 在固化反应过程中, 聚芳醚树脂的马来酰亚胺端基与 BDM 树脂进行化学反应, 阻碍了相分离的进行, 从而使两类共混体系中的两相界面比较模糊, 由此可见, 与未封端聚芳醚和氨基封端聚芳醚相比, 引入马来酰亚胺端基后, 二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚树脂与 BDM 树脂的界面相互作用明显增强。

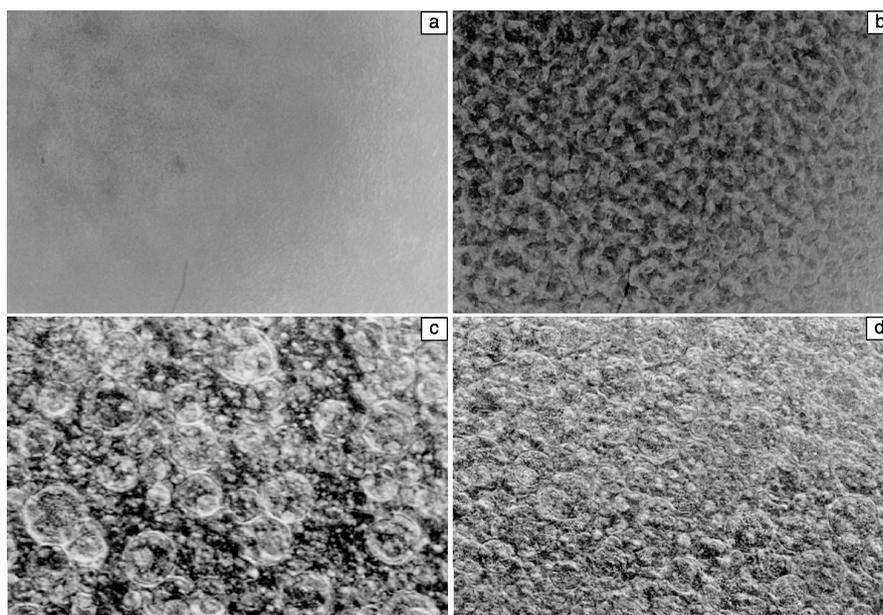


图 6 共混物在 160 °C 下的相分离: 20 phr PPEK 共混物: (a) 20 min, (b) 150 min; 15 phr PPES-BMI 共混物: (c) 10 min, (d) 90 min
Fig. 6 The phase evolution of 20 phr PPEK blends: (a) 20min, (b) 150 min, and 15 phr PPES-BMI blends: (c) 10 min, (d) 90 min at 160 °C

由于聚芳醚反应性端基引起了共混物相结构的改变, 共混物的性能也获得了明显的提高。PPEK-BMI/DABPA/BDM 共混物的缺口冲击强度与 BDM 纯树脂相比提高了 74%, 相对于含 PPEK-DA 体系进一步提高; 但 PPES-BMI/DABPA/BDM 共混物相对于含 PPES-DA 共混物的缺口冲击强度提高幅度相对不高, 比 BDM 纯树脂从 91% 增至 99%, 达到 4.26 kJ/m², 表明马来酰亚胺端基比氨基端基更能改善共混物的相界面相互作用, 进而提高共混物的冲击韧性。

通过扫描电镜对共混物断裂面形貌进行分析, 以增韧效果相对更好的含反应性端基的 PPES 树脂 (PPES-DA 和 PPES-BMI) 改性共混体系为例, 如图 7 所示, 随着

PPES-DA 含量的增多 (图 a ~ b), 断裂面表现出断口起伏逐渐增多, 不平的花纹及局部的裂纹分叉现象更为明显, 整个冲击断面呈韧性断裂; 而随着 PPES-BMI 含量的增加, 断裂面中的裂纹和微裂纹变多变细。对于 PPES-BMI 和 PPES-DA 两类共混体系来说, 其增韧机理与 PPES 与 BDM 共混体系的增韧机理相同。值得注意的是, 在 20 phr PPES-BMI 共混物的断面上 (图 7d) 可以清楚的看到 PPES-BMI 呈规则的球形粒子比较紧密地分布在混合体中, 类似相反转的结构。但是图 7b 中 (含 20 phr PPES-DA), 并没有观察到类似的相反转结构。这可能是由于马来酰亚胺端基可以增容共混体系, 其包围着 PPES-BMI 的主链形成饱和界面, 这种界面作用大大超过了 PPES-

BMI 主链与 BDM 分子的不兼容扩散能力, 所以形成由球形粒子——粒子方式来组成的类连续相。在两相间的界面, 由于马来酰亚胺基降低了同组分间凝聚的可能性和速度, 就容易形成类似共连续相态的结构。PPES-BMI 与

BDM 树脂含有相同的马来酰亚胺反应基团, 降低了粒子凝聚能力和界面张力, 相间界面张力的减小对相形态的稳定性有积极效果, 使得分散相的尺寸大幅度降低, 对增韧改性有着更好的效果。

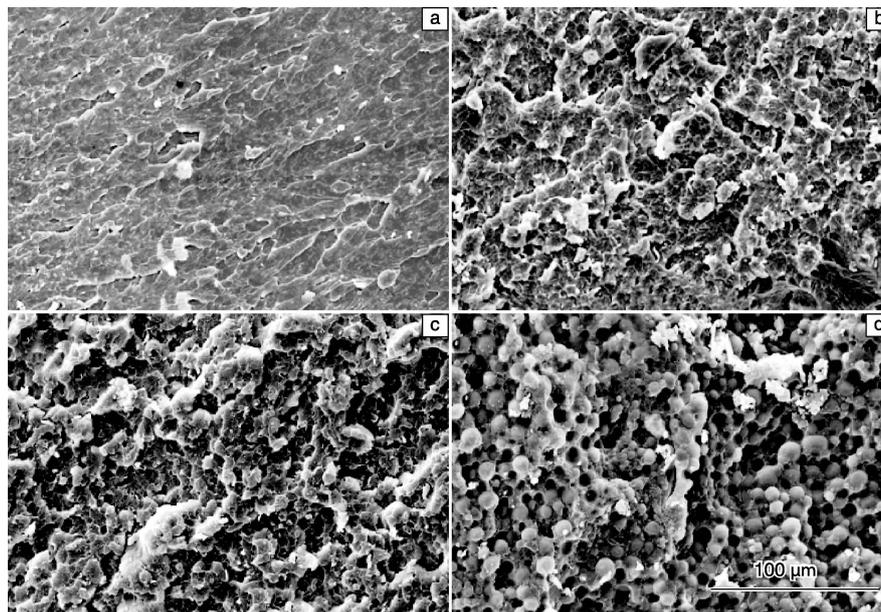


图 7 PPES-DA 和 PPES-BMI 改性 BDM 共混树脂试样冲击断面 SEM 照片: (a)10 phr PPES-DA, (b)20 phr PPES-DA, (c)10 phr PPES-BMI, (d)20 phr PPES-BMI

Fig. 7 SEM micrographs of impact fracture surface of BDM blends modified by PPES-DA and PPES-BMI: (a) 10 phr PPES-DA, (b) 20 phr PPES-DA, (c) 10 phr PPES-BMI, and (d) 20 phr PPES-BMI

5 结 语

以可溶性、耐高温热塑性聚芳醚树脂和烯丙基双酚 A 对 BMI 共混改性, 可显著提高共混物的冲击韧性, 同时赋予其优异的耐热性能, 是一种良好的 BMI 热固性树脂增韧改性剂; 极性基团的结构, 如砜基、氰基、酮羰基等, 将影响共混体系的相演变进程、共混物的相结构和冲击韧性, 含砜基的 PPES 的增韧效果更好; 对聚芳醚进行氨基或马来酰亚胺基团封端改性, 使聚芳醚端基参与固化反应, 增强热塑性树脂与热固性 BDM 树脂的两相界面粘结作用, 可进一步提高共混物的冲击韧性, 且共混物的断裂符合韧性断裂机理。在以后的研究中, 将研究改善共混双马树脂的加工性, 并争取解决 BMI 树脂固化过程中由于热应力产生的材料表面橘皮问题。

参考文献 References

- [1] Qi Lei (齐磊), Li Min (李敏), Gu Yizhuo (顾轶卓), *et al.* 几种碳纤维/双马树脂复合材料湿热特性实验研究[J]. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica* (航空学报), 2009, 30(12): 2 476 - 2 480.
- [2] Zhang Bo (张博), Wang Rumin (王汝敏), Wang Daocui (王

道翠), *et al.* 双马来酰亚胺树脂增韧改性研究进展[J]. *Engineering Plastics Application* (工程塑料应用), 2014, 11(11): 120 - 125.

- [3] Takeichi T, Saito Y, Agag T, *et al.* High-Performance Polymer Alloys of Polybenzoxazine and Bismaleimide [J]. *Polymer*, 2008, 49(5): 1 173 - 1 179.
- [4] Xiong X, Chen P, Yu Q, *et al.* Synthesis and Properties of Chain-Extended Bismaleimide Resins Containing Phthalide Cardo Structure [J]. *Polymer International*, 2010, 59(12): 1 665 - 1 672.
- [5] Huang F, Huang F, Zhou Y, *et al.* Thermal Properties of New Bismaleimide Resins Containing Hydrogen Silsesquioxane and Di-allyl Bisphenol A [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 117(5): 2 932 - 2 936.
- [6] Leite PRS, Soares BG, Siqueira AS. Dynamically Vulcanized Polypropylene/Styrene-Butadiene Rubber Blends; The Effect of a Peroxide/Bismaleimide Curing System and Composition [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 120(2): 981 - 990.
- [7] Sun B, Qin D, Liang G, *et al.* The Relationship Between the Compatibility and Thermodegradation Stability of Modified Polyetherimide/Bismaleimide Resins by Hyperbranched Polysiloxane with High Degree of Branching [J]. *Polymers for Advanced Tech-*

- nologies, 2013, 24(12): 1 051 – 1 061.
- [8] Wang Z, Ran Q, Zhu R, *et al.* A Novel Benzoxazine/Bismaleimide Blend Resulting in Bi-continuous Phase Separated Morphology [J]. *Rsc Advances*, 2013, 3(5): 1 350 – 1 353.
- [9] Muchun L, Yuexin D, Yan W, *et al.* Diazonium Functionalization of Graphene Nanosheets and Impact Response of Aniline Modified Graphene/Bismaleimide Nanocomposites [J]. *Materials & Design*, 2014, 53: 466 – 474.
- [10] Ma Xiaoyan (马晓燕), Yuan Li (袁莉), Jia Qiaoying (贾巧英), *et al.* 钛酸钾晶须增强双马来酰亚胺树脂体系的研究 [J]. *Materials Science and Technology (材料科学与工艺)*, 2004, 12 (03): 320 – 323.
- [11] Fache B, Meouche W, Quang Trung P, *et al.* New Adhesives: Bismaleimide Liquid Crystals Containing Polymethylene Flexible Groups and Aramide-Arylate Mesogen Groups [J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2013, 42: 51 – 59.
- [12] Jian Xigao (蹇锡高), Wang Jinyan (王锦艳). 含二氮杂萘酮联苯结构高性能工程塑料研究进展 [J]. *Materials China (中国材料进展)*, 2012, 31(02): 16 – 23 + 15.
- [13] Jiang Hailong (姜海龙), Liao Gongxiong (廖功雄), Han Yongjin (韩永进), *et al.* PPES-DA 改性 BDM/DABPA 共混体的研究 [J]. *Thermosetting Resin (热固性树脂)*, 2010, 25 (01): 30 – 34.
- [14] Shangguan Jiuhe (上官久桓), Liao Gongxiong (廖功雄), Liu Cheng (刘程), *et al.* PPENK 增韧改性 BMI 树脂体系的制备与性能 [J]. *Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程)*. 2012, 01(01): 89 – 92.
- [15] Han Y, Liao G, Xu Y, *et al.* Cure Kinetics, Phase Behaviors, and Fracture Properties of Bismaleimide Resin Toughened by Poly (phthalazinone ether ketone) [J]. *Polymer Engineering and Science*, 2009, 49(12): 2 301 – 2 308.

(编辑 盖少飞)