

核壳粒子增韧改性液态成型双马树脂性能及其机理

邹齐^{1,2}, 王乐天^{1,2}, 李军^{1,2}, 张代军^{1,2}, 陈祥宝^{1,2}, 刘燕峰^{1,2*}

1. 中国航发北京航空材料研究院软材料技术研究中心, 北京 100079

2. 中国航发北京航空材料研究院先进复合材料国防科技重点实验室, 北京 100095

摘要 传统的液态成型双马来酰亚胺树脂(BMI)较低的韧性阻碍了其在航空航天领域的应用。通过在液态成型双马树脂网络中引入核壳粒子,利用核壳粒子具备独特的双层结构增韧改性双马树脂。采用扫描电子显微镜(SEM)对不同含量核壳粒子改性液态成型双马树脂体系断面形貌进行研究,SEM结果表明,改性的液态成型双马树脂固化物断裂表面的裂纹扩展明显受阻,显示韧性断裂形貌。研究了不同含量核壳粒子对液态成型双马树脂体系性能的影响,优选出最佳的核壳粒子含量。研究表明,改性固化物表现出优异的机械性能:拉伸强度 108.8 MPa,提高了 13.1%;断裂伸长率 3.12%,提高了 16.8%;弯曲强度 190 MPa,提高了 12.4%; K_{Ic} 达到 2.83 MPa/m^{1/2},提高了 20.9%; G_{Ic} 达到 1619 J/m²,提高了 54.6%;并且保持改性前树脂热性能及热失重性能,玻璃化转变温度 T_g 为 292.3°C,5% 热失重温度为 401.0°C。

关键词 双马树脂;液态成型;核壳粒子;增韧

先进树脂基复合材料具有高比强度、高比模量、良好的耐久性、性能可设计、适于整体成型等优异性能,已经成为航空涡扇发动机冷端部件用以代替金属的重要材料,对于高推重比的航空涡扇发动机的减重、提高推进效率、降低噪音和排放等具有重要的意义,但其制造的高成本问题日益突出^[1-3]。近年来,迅速发展的液态成型技术由于高效、低成本同时具有较高的工艺适用性和制品尺寸精度而

逐渐成为优异的非热压罐复合材料成型工艺。该技术主要包括树脂传递模塑(RTM)、真空辅助树脂灌注(VARI)等成型工艺,利用液态树脂的流动实现对干态纤维或织物预成型体的浸渍成型^[4-5]。

双马来酰亚胺树脂(简称双马树脂),是液态成型工艺常用的树脂基体之一,与环氧树脂相比具有优良工艺性能、耐腐蚀、低收缩和低蠕变等特点的同时,具有更高的耐湿热、耐高温及阻燃性能,可

收稿日期:2023-01-30;修回日期:2023-03-28

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFA0703300);国家科技重大专项(2017-IV-0007-0044)

作者简介:邹齐,工程师,研究方向为结构树脂基复合材料,电子信箱:zouqi29@163.com;刘燕峰(通信作者),高级工程师,研究方向为结构树脂基复合材料,电子信箱:canpul@qq.com

引用格式:邹齐,王乐天,李军,等.核壳粒子增韧改性液态成型双马树脂性能及其机理[J].科技导报,2023,41(9):43-50;doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2023.09.005

以在 170℃ 湿态环境下长期使用, 经过后固化处理后, 其干态使用温度甚至能够达到 230℃~250℃^[6-8], 但是传统的双马树脂由于自身的交联密度太高, 导致固化物脆性较大, 即韧性差。因此, 在保持双马树脂固有特性的同时, 对其韧性改性至关重要。国内外在双马树脂的增韧改性方面进行了许多研究, 包括降低树脂交联密度增韧、与韧性单体共聚增韧和引入“第二相”增韧等方法^[9-14]。

二元胺扩链改性双马树脂是通过增长分子链来降低交联密度, 能提高聚合物链段的自由度, 提升冲击性能; 然而, 这种改性方法在本质上会降低树脂材料的刚性以及玻璃化转变温度, 导致材料的耐热性能降低^[15-18]。烯丙基化合物共聚改性双马树脂是应用较为广泛的增韧方法, 改性后的共聚物稳定、溶解性好、工艺性能优良, 其固化物具有高交联密度、低吸湿率、良好的耐热性能以及力学性能^[19-24]。目前, 高韧性双马树脂体系的增韧一般是在双马来酰亚胺与烯丙基化合物共聚改性的基础上, 引入“第二相”结构进一步增韧, 例如橡胶弹性体或者热塑性树脂。其中, 橡胶弹性体增韧双马树脂通常采用活性液体橡胶作为增韧组分, 利用橡胶弹性体相分离形成的“海岛结构”, 提高树脂基体的屈服变形能力, 从而使韧性成倍提升。但是由于相分离的产生, 橡胶本身的低模量和低玻璃化转变温度也会反馈到整个树脂体系中, 使树脂体系耐热性能以及刚性降低^[25-27]。热塑性树脂增韧改性双马树脂的机理是通过热塑性高分子链与双马树脂交联网络形成宏观上均匀而微观上相分离结构, 该结构能有效引发银纹和剪切带进行耗能, 且形成的分散相结构能阻碍裂纹的扩展, 从而提高了破坏能, 进一步改善固化体系的韧性。此外, 通常可选用的热塑性树脂为高性能工程塑料, 其玻璃化转变温度、刚性较高, 因而对双马树脂的耐热性能和刚性影响较小, 但也存在不足之处, 即高性能工程塑料具有较高的相对分子质量和较高的黏度, 其溶解后会导致改性双马树脂黏度偏高, 影响工艺性能^[28-30]。

本研究引入“第二相”增韧液态成型双马树脂机理, 在烯丙基共聚改性的双马树脂三维交联网络中引入核壳粒子增韧双马树脂, 如图 1 所示。核壳

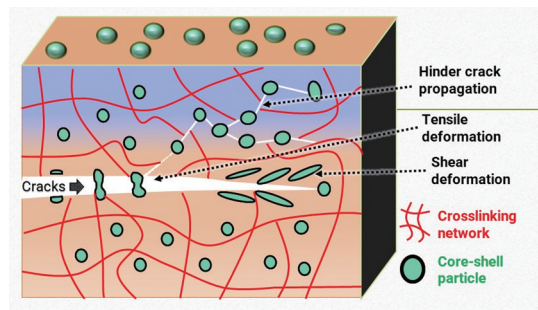


图1 核壳粒子增韧液态成型双马树脂示意

粒子由于具备独特的双层结构, 使其能在树脂体系中形成非连续的点状分散, 不会形成连续相, 不会导致树脂体系玻璃化转变和温度明显下降, 因而基本不影响树脂基体的耐热性以及热稳定性, 同时核壳粒子不像橡胶弹性体和热塑性树脂会溶解于树脂体系中导致体系黏度急剧增大, 而是以“乳液”形式分散, 基本不影响液态成型双马树脂体系的黏度以及液态成型双马树脂体系的工艺性能。在本研究中, 采用 SEM 分别对核壳粒子改性树脂固化物断面形貌表征, 同时采用动态热机械分析仪 (DMA)、热失重分析仪 (TGA) 以及万能试验机分别对其热性能、热失重性能以及静态力学性能进行研究, 并进一步讨论了核壳粒子增韧液态成型双马树脂的机理。

1 实验过程

1.1 实验原料

液态成型双马树脂由北京航空材料研究院软材料技术中心自制, 主要成分为 4,4'-双马来酰亚胺基二苯甲烷 (简称 BDM, 纯度 99%), 湖北洪湖双马新材料有限公司; 二烯丙基双酚 A (简称 DABPA, 纯度 96%), 山东莱玉化工有限公司; 聚丁二烯橡胶核壳粒子 (球状粒子, 如图 2 所示, 粒径 70~400 nm, 采用乳液聚合制备, 壳层成分主要为丙烯酸酯类, 核成分主要为聚丁二烯橡胶), 钟化贸易 (上海) 有限公司。

1.2 实验仪器

电热恒温鼓风高温箱 TG-14-500B, 弗锐德天宇环境科技成都有限公司; 高速剪切分散机, 深圳

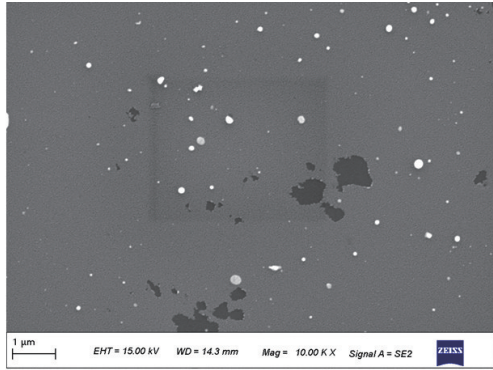


图2 核壳粒子扫描电镜图

密勒机械设备有限公司;扫描电子显微镜 Sigma 300,德国蔡司公司;万能试验机 INSTRON5985,英斯特朗(上海)设备有限公司;动态热机械分析仪 DMA 242E,耐驰科学仪器商贸(上海)有限公司;热失重分析仪 STA 499F3,耐驰科学仪器商贸(上海)有限公司;高温流变仪 DHR-2,美国TA仪器公司。

1.3 液态成型双马树脂固化物网络制备

将核壳粒子在110℃~130℃预混于二烯丙基化合物中,通过高速剪切分散机搅拌,搅拌速度18000 r/min,获得均匀分散的核壳粒子母液,母液呈蓝光,再加入其他组分,110℃~130℃保温搅拌直至溶解为均相,在110℃下经过恒温抽真空,除气泡30 min,倒入涂好脱模剂的模具中。所有树脂体系按照150℃ 2 h+180℃ 2 h+200℃ 2 h+250℃ 4 h工艺进行固化,最后自然降温至60℃以下,从模具中取出浇铸体。采用高温流变仪测量各个配方在110℃下(液态成型双马树脂注射温度)熔体黏度,具体的配方以及相应体系110℃下黏度见表1。所有体系在注射温度110℃下黏度均低于1 Pa·s,因此均适合RTM成型。

表1 样品配方(质量比)及110℃下熔体黏度

样品	BMI/g	核壳粒子/g	110℃下黏度/(Pa·s)
BMI-0	100	0	0.202
BMI-1	100	1	0.213
BMI-2	100	2	0.273
BMI-4	100	4	0.290
BMI-6	100	6	0.434
BMI-8	100	8	0.574

注: BMI-X表示100 phr(phr为每百克份数)的双马树脂(BMI)中添加X phr的聚丁二烯橡胶核壳粒子。

1.4 性能测试

1.4.1 形貌表征

核壳粒子形貌、树脂试样断裂形貌采用扫描电子显微镜表征,加速电压为6.00~15.00 kV。

1.4.2 静态力学测试

拉伸强度、模量、断裂伸长率测试是参照标准 ASTM D63,加载速率为5 mm/min,测试环境温度23±2℃,环境相对湿度50%±5%,试样为哑铃形,基本尺寸为115 mm×19 mm×3.2 mm。

弯曲强度、模量测试参照标准 ASTM D790,加载速率1.36 mm/min,测试环境温度23±2℃,环境相对湿度50%±5%,试样为长方体,基本尺寸为127 mm×12.7 mm×3.2 mm。

断裂韧性(K_{Ic} , G_{Ic}), K_{Ic} 是描述材料组织裂纹扩展的能力, G_{Ic} 描述裂纹扩展能量释放率,测试参照标准 ASTM D5045,加载速率10 mm/min,测试环境温度23±2℃,环境相对湿度50%±5%,缺口试样(SEN3)尺寸为52.8 mm×12 mm×6 mm。

K_{Ic} 通过公式(1)进行计算

$$K_{Ic} = \left(\frac{P_Q}{BW^{1/2}} \right) f(x) \quad (1)$$

$$x = a/W \quad (2)$$

$$f(x) = 6x^{1/2} \frac{[1.99 - x(1-x)(2.15 - 3.93 + 2.7x^2)]}{(1+2x)(1-x)^{3/2}} \quad (0 < x < 1) \quad (3)$$

式中, P_Q 为最大力, B 为试样的厚度, W 为试样的宽度, a 为缺口长度。

G_{Ic} 通过公式(4)进行计算

$$G_{Ic} = \frac{(1-v^2)K_{Ic}^2}{E} \quad (4)$$

式中, v 为泊松比, E 为模量。

1.4.3 DMA测试

在氮气氛围下,以5℃/min的升温速度在双悬臂梁弯曲模式下测量,测试温度范围为50~380℃,测试频率为1 Hz,试样尺寸为60 mm×10 mm×2 mm。

1.4.4 TGA测试

在氮气氛围下,温度范围为室温约800℃,以10℃/min的升温速度进行测量。

2 结果与分析

2.1 静态力学性能测试

树脂断裂伸长率、应力-应变曲线面积以及断裂韧性可定量表征材料抗冲击性和韧性。SEM 断面形貌可定性表征材料抗冲击性和韧性。由图 3 可以观察到核壳粒子改性后的液态成型双马树脂断裂伸长率相比未改性 BMI-0 有一定的增加,并且随着核壳粒子添加量的增加,改性树脂体系断裂伸长率表现为先增加后保持稳定,即核壳粒子添加量 ≥ 2 phr 时,改性树脂体系断裂伸长率基本稳定在一定区间。如图 4 所示,所有液态成型双马树脂体系典型的应力-应变曲线表现出未屈服的特点,因而应力-应变曲线面积可按直角三角形面积公式估算,即断裂伸长率和拉伸强度乘积的 1/2,由计算可以得出改性树脂体系应力-应变曲线面积相比未改性 BMI-0 均有明显的增加,变化趋势同样表现出随着核壳粒子添加量的增加,先增加后保持稳定。由图 5 所示的断裂韧性柱状图可以看出改性树脂

体系的 G_c 得到显著提高,相比于 BMI-0 提高了 17%~55%,变化趋势基本与树脂断裂伸长率、应力-应变曲线面积保持一致。另外,如图 3 和图 6 所示,随着核壳粒子添加量的增加,改性树脂体系的拉伸模量和弯曲模量逐渐降低,二者变化趋势基本一致。由图 4 液态成型双马树脂体系典型的应力-应变曲线图可以看出,当核壳粒子添加量 ≤ 2 phr 时,BMI-1 和 BMI-2 曲线斜率变化不明显,即拉伸模量减少幅度较低,相比 BMI-0 分别下降了 4% 和 6%,与未改性 BMI-0 基本保持同一水平。当核壳粒子添加量 ≥ 6 phr 时,BMI-6、BMI-8 的拉伸模量有较为明显的下降,分别降低至 3.83 GPa 和 3.65 GPa,相比 BMI-0 分别下降了 17% 和 21%。这是由于核壳粒子的引入,在一定程度上会降低双马树脂体系链段的堆砌密度,从而导致改性树脂体系模量降低。

双马树脂体系的断面 SEM 形貌表征如图 7 所示,未改性 BMI-0 的断面 SEM 形貌(图 7(a))表现为较为平滑的脆性断裂形貌,这是由于 BMI-0 试样

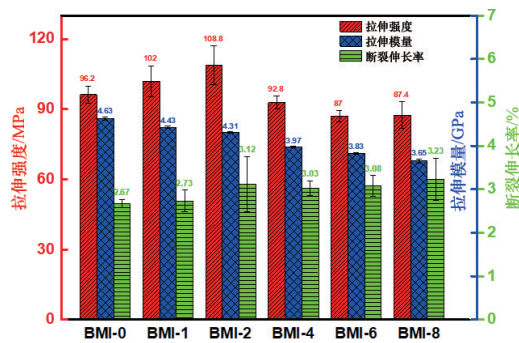


图 3 液态成型双马树脂体系拉伸性能柱状图

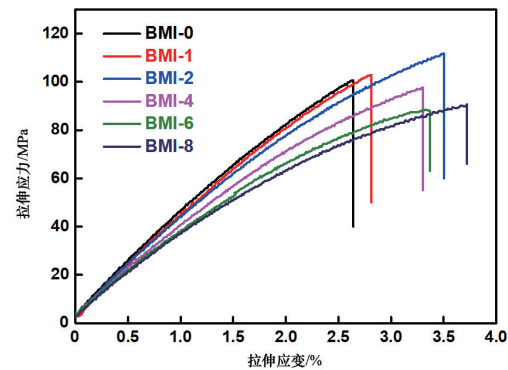


图 4 液态成型双马树脂体系典型的应力-应变曲线

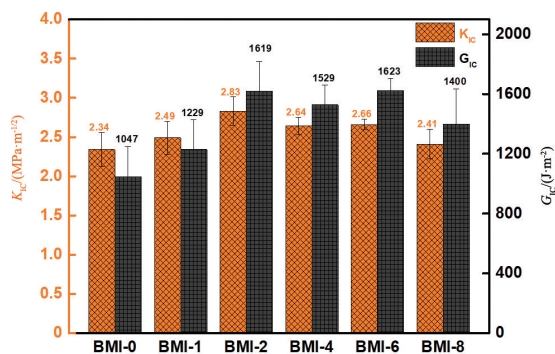


图 5 液态成型双马树脂体系断裂韧性柱状图

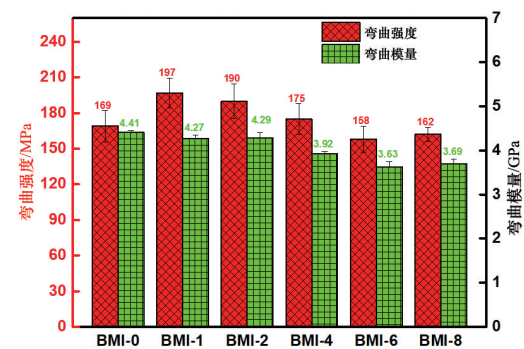
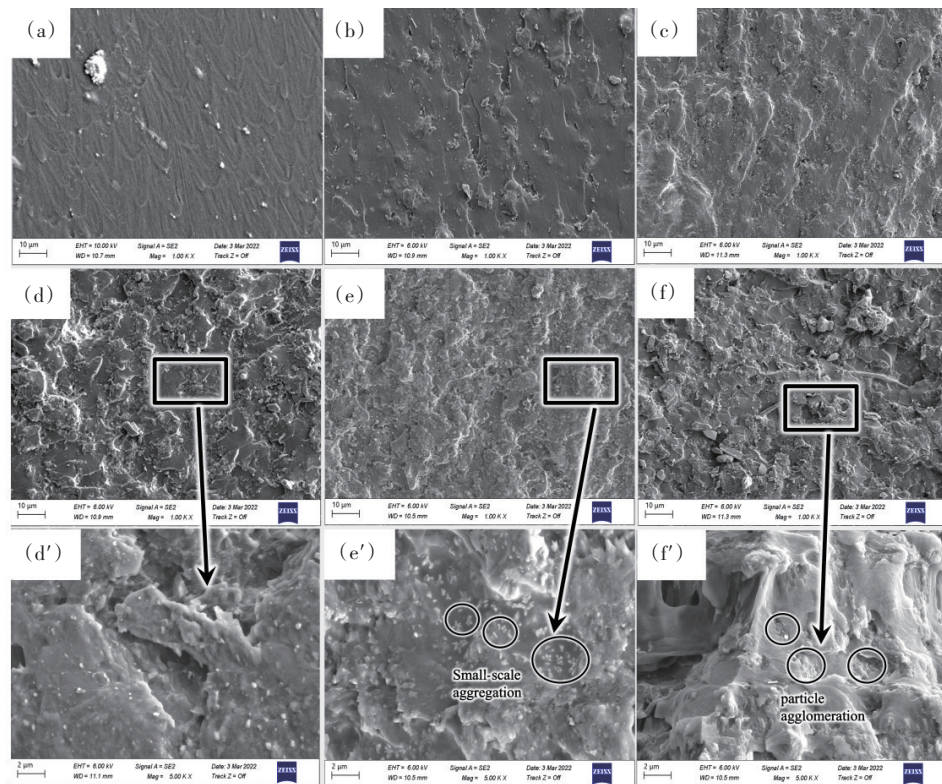


图 6 液态成型双马树脂体系弯曲性能柱状图

在断裂过程中裂纹基本不受阻碍快速扩展,断裂吸收较少的能量,说明BMI-0韧性较差。BMI-1的断面SEM形貌(图7(b))可以观察到裂纹扩散路径变得相对复杂,说明核壳粒子在断裂过程中使裂纹扩展受到了一定的阻碍,但是由于核壳粒子添加量较少,增韧效果并不显著。随着核壳粒子添加量的进一步增加,改性的BMI-2、BMI-4、BMI-6、BMI-8其断面SEM形貌可以观察到具有大量“凹凸不平的纹路”的韧性断裂的形貌,说明当核壳粒子添加量 ≥ 2 phr,改性双马树脂体系试样在断裂过程中裂纹扩展严重受阻,裂纹扩展路径变得更加复杂,断裂需要吸收更多的能量,从而达到增韧的目的。为进一步探索存在的其他增韧机理,对BMI-4、BMI-6、BMI-8断面SEM形貌进一步放大观察,形貌表征结果分别如图7(d')、(e')、(f')所示。从图7(e')可以观察到球状核壳粒子变成“长条状”,参照图1是核壳粒子在裂纹扩展过程产生一定的剪切形变,剪切形变能在断裂过程吸收的较多能量,起到增韧作

用;从图7(f')可以观察到核壳粒子在裂纹面留下的“坑洞”,参照图1是核壳粒子在裂纹扩展过程中起到一定裂纹钉锚作用,最终产生拉伸形变从裂纹面剥离吸能,增加改性树脂体系韧性。并且在液态成型双马树脂体系的SEM断面形貌图7(d')、图7(e')、图7(f')可以观察到BMI-4的核壳粒子分散基本上是非连续的点状分散,BMI-6的核壳粒子出现三三两两的聚并(Small-scale aggregate),BMI-8的核壳粒子出现小规模团聚(Particle agglomeration),说明随着核壳粒子添加量达到6~8 phr,固化过程核壳粒子碰撞几率增加,导致核壳粒子产生一定的聚并,在更大程度上降低双马树脂体系链段的堆砌密度,导致改性树脂体系模量进一步下降。综上所述,核壳粒子能较为明显提升液态成型双马树脂体系韧性,其中,当核壳粒子添加量 ≥ 2 phr时,对液态成型双马树脂体系增韧效果较好,同时需要控制核壳粒子添加量,保证改性树脂体系增韧效果的同时减少刚性的损失。



(a) 未改性双马树脂体系 BMI-0; (b) BMI-1 树脂体系; (c) BMI-2 树脂体系; (d) BMI-4 树脂体系; (d') BMI-4 树脂体系 (5000x); (e) BMI-6 树脂体系; (e') BMI-6 树脂体系 (5000x); (f) BMI-8 树脂体系; (f') BMI-8 树脂体系 (5000x)

图7 断面微观形貌扫描电镜图

另外,从测试结果可以发现,液态成型双马树脂体系的拉伸强度、弯曲强度以及断裂韧性 K_{Ic} 随着核壳粒子添加量的增加,均出现先增加后降低的趋势,其中当核壳粒子添加量为2 phr时,改性树脂体系综合性能最佳,即BMI-2拉伸强度、弯曲强度以及断裂韧性 K_{Ic} 性能基本达到最高值,拉伸强度达到了108.8 MPa,比BMI-0提高了13.1%;弯曲强度达到了190 MPa,比BMI-0提高了12.4%; K_{Ic} 达到了2.83 MPa/m^{1/2},比BMI-0提高了20.9%。树脂固化物的力学强度是由应变和模量共同决定的,以拉伸性能为例,当核壳粒子添加量 ≤ 2 phr时,树脂断裂伸长率随核壳粒子添加量增加而较快提升,而模量随核壳粒子添加量增加下降幅度较小,当核壳粒子添加量 > 2 phr时,树脂断裂伸长率随核壳粒子添加量增加基本保持稳定,而模量随核壳粒子添加量增加降低速度加快,最终导致液态成型双马树脂体系拉伸强度、弯曲强度随核壳粒子添加量增加出现先增加后降低的趋势。由公式(4)所示, G_{Ic} 正比于 K_{Ic}^2/E , K_{Ic} 值与 G_{Ic} 和树脂体系模量乘积值正相关,由

于 G_{Ic} 随核壳粒子添加量的变化趋势基本与树脂断裂伸长率保持一致,因而改性树脂体系 K_{Ic} 随核壳粒子添加量增加出现先增加后降低的趋势。

2.2 DMA和TGA测试

液态成型双马树脂体系的储能模量 E' 与损耗因子 $\tan \delta$ 随温度的变化如图8所示,动态机械性能参数见表2。由图8可以观察到,随着核壳粒子添加量的增加,改性树脂体系储能模量 E' 逐渐降低,这与拉伸模量和弯曲模量表征结果一致,这是由于核壳粒子的引入在一定程度上会降低双马树脂体系链段的堆砌密度,从而导致改性树脂体系储能模量 E' 降低。玻璃化转变起始温度 $T_{g(\text{onset})}$ 和 $\tan \delta$ 峰值温度 $T_{g(\text{peak})}$ 可以作为评价材料耐热性能的指数,从表2中可以观察到所有液态成型双马树脂体系玻璃化转变起始温度 $T_{g(\text{onset})}$ 均超过285℃, $T_{g(\text{peak})}$ 超过310℃,基本在同一水平,表明核壳粒子引入未影响改性树脂体系的主体交联网络,所有液态成型双马树脂体系均能保持优良的耐热性能。

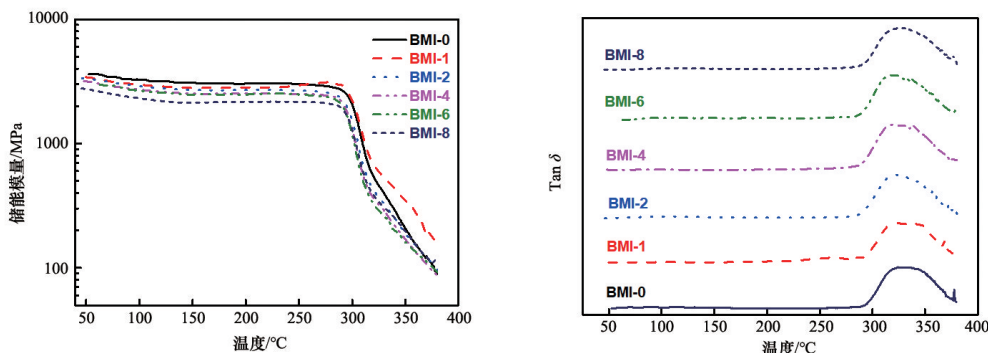


图8 液态成型双马树脂体系DMA图

N_2 氛围中液态成型双马树脂体系固化物的TG和DTG曲线如图9所示,液态成型双马树脂体系固化物的热稳定性能参数见表2。由图9可以观察到,所有液态成型双马树脂体系固化物的TG曲线在450℃以下基本上重合,说明核壳粒子引入几乎不影响改性树脂体系的450℃以下热稳定性能。另外,所有液态成型双马树脂体系固化物的DTG曲线以及DTG曲线峰值温度基本一致,说明所有液态成型双马树脂体系的热分解反应基本相同,核壳粒子的引入未影响改性树脂体系的主体交联网络,

与DMA分析结果保持一致。固化物起始分解温度,即热分解过程固化物质量分数损失5%时的温度,可以作为评价材料热稳定性能的指数,所有液态成型双马树脂体系起始分解温度均高于400℃,表明所有液态成型双马树脂体系都具有优良的热稳定性能。然而,改性树脂体系固化物在800℃时的残炭率随着核壳粒子含量增加而降低,由于液态成型双马树脂体系的热失重残炭主要贡献组分为双马树脂基体,随着核壳粒子添加量的提高,聚丁二烯含量增加,导致残炭率降低。

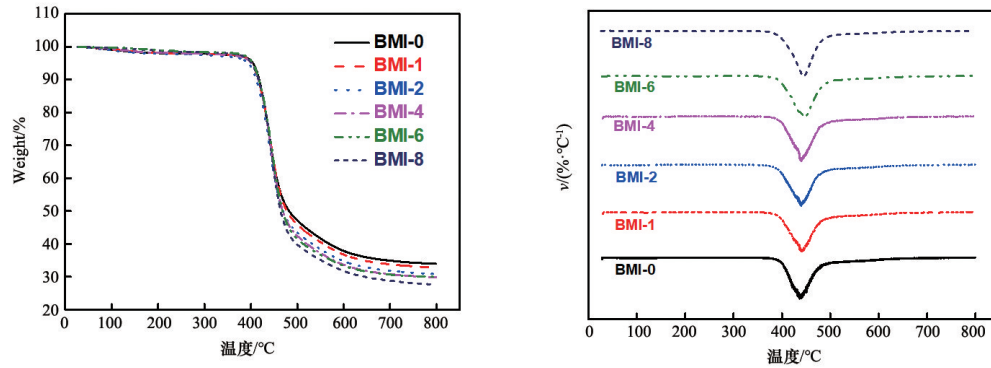


图9 液态成型双马树脂体系的热失重分析图

表2 液态成型双马树脂体系固化物的动态机械性能参数和热稳定性参数

样品	$T_{g(onset)}/^{\circ}\text{C}$	$T_{g(Tand)}/^{\circ}\text{C}$	起始分解温度/ $^{\circ}\text{C}$	800 $^{\circ}\text{C}$ 残炭率/%	DTG 曲线峰值温度/ $^{\circ}\text{C}$
BMI-0	297.6	324.7	404.6	34.0	436.6
BMI-1	295.7	324.9	401.6	32.9	441.9
BMI-2	292.3	323.3	401.0	30.9	439.4
BMI-4	291.7	318.5	401.8	29.9	440.7
BMI-6	289.5	319.1	401.2	30.0	446.2
BMI-8	290.8	328.7	402.9	27.7	448.0

3 结论

1) 采用核壳粒子增韧的液态成型双马树脂断面形貌呈现“凹凸不平”的韧性断裂形貌,其主要增韧机理为裂纹偏转吸能、核壳粒子剪切形变吸能以及裂纹钉锚吸能,但随着核壳粒子含量的增加,核壳粒子会产生一定聚并,较大程度上降低链段的堆砌密度,导致体系模量下降较为明显,需要控制核壳粒子添加量,保证体系增韧效果的同时减少刚性的损失。

2) 不同含量核壳粒子增韧液态成型双马树脂的耐热性和热稳定性没有显著差异,核壳粒子的引入未影响液态成型双马树脂体系的主体交联网络,从而使改性的液态成型双马树脂体系保持优良的耐热性能和热稳定性。

3) 不同含量核壳粒子改性的液态成型双马树脂断裂伸长率和断裂韧性 G_{ic} 都有显著的增加,拉伸强度、弯曲强度以及 K_{Ic} 随着核壳粒子含量增加出现先增加后降低的趋势,其中,BMI-2综合性能最佳,拉伸强度比未改性液态成型双马树脂体系提高了13.1%,拉伸断裂伸长率提高了16.8%,弯曲强度提高了12.4%, K_{Ic} 提高了20.9%, G_{ic} 提高了54.6%。

参考文献 (References)

- [1] 包建文, 钟翔屿, 张代军, 等. 国产高强中模碳纤维及其增强高韧性树脂基复合材料研究进展[J]. 材料工程, 2020, 48(8): 16.
- [2] 陈祥宝. 先进树脂基复合材料的发展[J]. 航空材料学报, 2000, 20(1): 9.
- [3] 杜善义. 先进复合材料与航空航天[J]. 复合材料学报, 2007, 24(1): 12.
- [4] Robertson F C. Resin transfer moulding of aerospace resins: A review[J]. Polymer International, 2010, 20(5): 417-429.
- [5] 蒋诗才, 包建文, 张连旺, 等. 液体成型树脂基复合材料及其工艺研究进展[J]. 航空制造技术, 2021, 64(5): 13.
- [6] Iredale R J, Ward C, Hamerton I. Modern advances in bismaleimide resin technology: A 21st century perspective on the chemistry of addition polyimides[J]. Progress in Polymer Science, 2016, 69: 1-12.
- [7] 梁国正. 双马来酰亚胺树脂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- [8] 李爽, 赵雄燕, 孙占英, 等. 双马来酰亚胺树脂的研究进展[J]. 塑料科技, 2014, 42(6): 122-126.
- [9] Konarski M M. Development of a toughened bismaleimide resin matrix for use in advanced composites[J]. High Performance Polymers, 1989, 1(4): 299-310.
- [10] 安群力, 齐暑华, 周文英, 等. 国内双马来酰亚胺树脂改性研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2007, 5(4): 13-16.

- [11] 周宏福, 刘润山. 双马来酰亚胺树脂的改性研究进展[J]. 合成技术及应用, 2009, 24(2): 35-40.
- [12] 梁丹, 梁国正, 王九成. 双马来酰亚胺树脂增韧改性研究新进展[J]. 材料导报, 2007, 21(9): 77-79.
- [13] 宫大军, 郁杰, 金双华, 等. 双马来酰亚胺增韧改性的研究进展[J]. 绝缘材料, 2011, 44(1): 41-46.
- [14] 张思, 张扬, 张宝艳. 双马来酰亚胺树脂增韧改性研究进展[J]. 科技导报, 2016, 34(8): 31-34.
- [15] Li Z, Yang M, Rui H, et al. Bismaleimide resin modified with diallyl bisphenol A and diallyl p-phenyl diamine for resin transfer molding[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 80(12): 2245-2250.
- [16] 王洪波, 周浩然, 徐双平. 二元胺/环氧树脂增韧双马树脂的研究[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2005, 10(5): 88-90.
- [17] 张金祥. 新型双马/环氧树脂共固化体系的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
- [18] 王汝敏. 双马/二元胺/环氧体系的组成对性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 1997(3): 73-78.
- [19] Yuan L, Ma X, Gu A, et al. A novel organic rectorite modified bismaleimide/diallylbisphenol A system[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2010, 20(11): 826-833.
- [20] 胡睿, 王汝敏, 强雪原, 等. 新型烯丙基化合物改性双马来酰亚胺树脂的制备及研究[J]. 工程塑料应用, 2013(9): 10-14.
- [21] 程雷, 王汝敏, 王小建, 等. 烯丙基化合物改性双马来酰亚胺树脂的研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2009, 18(4): 58-63.
- [22] 刘木金, 孙赛, 王海, 等. 烯丙基化合物改性双马来酰亚胺[J]. 热固性树脂, 2011(2): 51-54.
- [23] And J C P, Chong S P S. Cure characterization in bis(maleimide)/diallylbisphenol A resin by fluorescence, FT-IR, and UV-reflection spectroscopy[J]. Macromolecules, 1997, 30(22): 6845-6851.
- [24] And J C P, Chong S P S. Fluorescence characteristics of cure products in bis(maleimide)/diallylbisphenol A resin [J]. Macromolecules, 1997, 30(22): 6837-6844.
- [25] Takeda S, Kakiuchi H. Toughening bismaleimide resins by reactive liquid rubbers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 35(5): 1351-1366.
- [26] 雷勇, 荆晓东, 江璐霞. 橡胶增韧双马来酰亚胺树脂的研究[J]. 化工新型材料, 2001, 29(2): 26-28.
- [27] 杨海冬, 曲春艳, 王德志, 等. 乙烯基橡胶增韧双马来酰亚胺树脂的研究[J]. 化学与粘合, 2014, 36(1): 20-23.
- [28] Wilkinson S P, Ward T C, Mcgrath J E. Effect of thermoplastic modifier variables on toughening a bismaleimide matrix resin for high-performance composite materials [J]. Polymer, 1993, 34(4): 870-884.
- [29] Zhang B, Ping L I, Chen X. Studies of modified bismaleimide resins Part I The influence of resin composition on thermal and impact properties[J]. Journal of Materials Science, 1998, 33(23): 5683-5687.
- [30] 张丽娟, 虞鑫海. 热塑性树脂增韧改性双马来酰亚胺树脂的研究进展[J]. 绝缘材料, 2008, 41(5): 34-39.

Properties and mechanism of core-shell particle toughening liquid molding bismaleimide resin

ZOU Qi^{1,2}, WANG Letian^{1,2}, LI Jun^{1,2}, ZHANG Daijun^{1,2}, CHEN Xiangbao^{1,2}, LIU Yanfeng^{1,2*}

1. Soft Materials Technology Center, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100079, China

2. National Key Laboratory of Advanced Composites, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China

Abstract The poor toughness of liquid molding bismaleimide resin (BMI) had hampered its application in the aeronautics and space field before core-shell particles with double-layer structure were introduced to toughen BMI. The fracture morphology of BMI was studied by scanning electron microscopy (SEM) showing that the fracture surfaces of the toughened BMI were ductile fracture morphology owing to crack propagation blocked. In addition, the content of core-shell particles was adjusted to perfectly improve the comprehensive performance of BMI. Compared to the neat BMI, toughened BMI exhibits excellent mechanical performance with a tensile strength of 108.8 MPa, increased by 13.1%, an elongation at break of 3.12%, increased by 16.8%, a flexural strength of 190 MPa, increased by 12.4%, a K_{Ic} of 2.83 MPa/m^{1/2}, increased by 20.9%, and a G_{Ic} of 1619 J/m², increased by 54.6%. Moreover, the toughened BMI can maintain heat resistance and thermal stability, with glass transition temperature of 292.3°C and 5% weight loss temperature of 401.0°C.

Keywords bismaleimide resin; liquid molding; core-shell particle; toughening ●



(责任编辑 王丽娜)