

# 双马来酰亚胺树脂增韧改性研究进展

张思, 张扬, 张宝艳

中航复合材料有限责任公司, 北京 101300

**摘要** 综述了双马来酰亚胺树脂的基本性能, 分析了增韧改性的意义。目前双马来酰亚胺树脂增韧改性的主要方法包括与烯丙基化合物共聚、二元胺增韧、环氧树脂增韧、热塑性树脂增韧、氰酸酯增韧、合成新型双马来酰亚胺树脂单体、橡胶增韧改性、无机填料增韧改性、液晶增韧改性、纳米材料增韧改性及柔性材料增韧改性等。双马来酰亚胺树脂增韧改性的机理包括加成反应、Diels-Alder 反应、齐聚反应、Michael 加成反应、共聚反应、裂纹钉锚机制及半互穿网络机制等。论述了国内外对于双马来酰亚胺树脂增韧改性的研究现状, 探讨了该方向的研究趋势。

**关键词** 双马来酰亚胺树脂; 增韧方法; 增韧机理; 二元胺; 环氧树脂

双马来酰亚胺(BMI)由法国的罗纳-普朗克公司于20世纪60年代末研制成功并实现商品化<sup>[1]</sup>。BMI双键间距短、交联密度高, 固化物结构致密、缺陷少, 具有较高的强度和模量, 良好的耐高温、耐辐射、耐湿热、吸湿率低和热膨胀系数小等优良特性, 克服了环氧树脂耐热性相对较低、耐高温聚酰亚胺树脂成型温度高、压力大的缺点<sup>[2]</sup>。同时, 由于固化物的交联密度高, 分子链刚性大, 使其呈现出较大的脆性, 表现为抗冲击差、断裂伸长率小和断裂韧性低等缺陷, 成为阻碍BMI树脂应用和发展的关键。未改性的BMI存在熔点高、溶解性差、成型温度高、固化物脆性大等缺点, 其中韧性差是阻碍其发展和应用的关键<sup>[3]</sup>, 增韧改性成为BMI改性的前沿课题。

BMI树脂双键活性较高, 能与各种含有活泼氢或不饱和键的化合物如多胺、烯丙基有机物、环氧树脂等反应而改性。目前, 针对BMI树脂的改性主要有与烯丙基化合物共聚、芳香二胺等扩链、环氧改性、热塑性树脂增韧、氰酸酯树脂改性、新型BMI单体等<sup>[4]</sup>。

## 1 双马来酰亚胺树脂的增韧改性方法

### 1.1 与烯丙基化合物共聚改性BMI

烯丙基化合物改性是目前增韧途径中最成熟、最成功的一种, 也是增韧改性最主要的方法之一<sup>[5]</sup>。该树脂体系的固化反应机理较为复杂, 一般认为是马来酰亚胺环中的C=C与烯丙基首先进行双烯(ene)加成反应生成1:1中间体, 然后在较高温度下酰亚胺环中的双键与中间体进行Diels-Alder反应, 与阴离子酰亚胺齐聚反应生成具有梯形结构的高交联密度的韧性树脂。

烯丙基化合物与BMI单体共聚后的预聚体稳定、易溶、耐热, 具有良好的电性能和力学性能。目前, 常用的烯丙基类化合物包括烯丙基双酚A、烯丙基酚氧、烯丙基双酚S、烯丙基芳基酚及其他链烯化合物等。

刘元镛等<sup>[5]</sup>对于烯丙基双酚A改性双马树脂进行研究, 在室温动载压缩下, 其模量 $E$ 和屈服应力随应变速率对数基本上成线性增大, 其断裂强度随着温度的升高和加载速率的增大而下降, 应变速率为 $2.290 \times 10^3/s$ 时, 其弹性模量可达到323.73 MPa。张宝艳等<sup>[6]</sup>选用烯丙基酚氧树脂(AE)对PEK-C改性的BMI(PEK-C/BMI)纯树脂基体和BMI/T300体系进行进一步增韧改性。测得AE改性后的BMI纯树脂体系的冲击强度高达 $19.0 \text{ kJ/m}^2$ , 与单独PEK-C改性体系相比, 冲击强度有所提高。此外, AE的加入明显提高了纤维与树脂基体的界面粘结效果, 改性后BMI/T300复合材料的层间剪切强度高达116 MPa, 冲击后压缩强度(CAI)值为202 MPa, 复合材料体系的抗冲击损伤能力得到了明显提高。

Qu等<sup>[7]</sup>对二烯丙基双酚A增韧改性BMPP/BMD双马树脂体系进行了研究。结果表明, 当增韧体系中BDM:BMPP的物质的量之比为2:1时, 体系的平面应变的临界应力强度因子 $K_{Ic}$ 可达 $1.21 \text{ MPa/m}^{1/2}$ , 能量释放率 $G_{Ic}$ 达 $295.64 \text{ J/m}^2$ , 与BDM/DABPA体系相比 $K_{Ic}$ 和 $G_{Ic}$ 分别提高了34.07%和68.10%, 改性体系的韧性明显增强。

### 1.2 二元胺改性BMI

二元胺与双马单体共聚是BMI树脂改性最早, 也是目前最常用的研究方法。共聚反应分2步, BMI与二元胺首先进行Michael加成反应生成线性嵌段聚合物, 然后两端的马来酰亚胺(MI)上的双键打开进行自由基型的固化反应形成交

收稿日期: 2015-11-30; 修回日期: 2016-02-02

作者简介: 张思, 工程师, 研究方向为复合材料用耐高温树脂基体, 电子邮箱: gatx8686@163.com

引用格式: 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; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2016.08.005

联网络<sup>[8]</sup>。

王汝敏<sup>[9]</sup>研究了双马/二元胺/环氧体系的组成对性能的影响。双马与二元胺的摩尔比改变,将改变树脂体系的双键数目,影响交联密度,进而影响固化物的韧性。BMI/DDS的摩尔比增加,体系的韧性下降。王洪波等<sup>[10]</sup>通过BMI与二元胺、环氧树脂反应制备改性BMI。研究表明,二元胺增韧后的BMI和环氧树脂已经交联固化,并且随固化温度的升高,固化的程度愈完全,交联密度愈大;改性BMI的热分解温度降低,是引入柔性基团的结果,因此可以利用这一特点改进BMI在电器绝缘材料和胶黏剂等方面的应用。

### 1.3 环氧树脂改性BMI

采用环氧树脂改性BMI方法现在已比较成熟,主要是为了使BMI具有环氧类似的加工特性,且这两者均为热固性树脂,各取所长、性能互补。改性途径有:1)采用BMI与二元胺和环氧树脂共聚;2)用BMI与过量的环氧树脂和二元胺预聚,得到端基为环氧基的改性树脂<sup>[11]</sup>。用环氧树脂改性BMI树脂体系会降低耐热性,因此用这种改性方法的关键是如何优化各组分比例和聚合工艺,使得体系的耐热性、韧性和工艺性达到综合水平。

法国 Rhone-Pulence 公司的 Kerimid601 树脂是由 4, 4'-双马来酰亚胺二苯基甲烷 (MBMI) 和 4, 4'-二氨基二苯甲烷 (DDM) 制备而成的体系,具有良好的耐热性能、力学性能和电性能。但是,BMI扩链后生成的仲氨基热氧稳定性降低,因此在二元胺扩链改性的基础上引入环氧树脂改善BMI体系的黏性和体系的热氧稳定性。Crivello等<sup>[12]</sup>将BMI与DDM(物质的量比为(1.5~5.0):1.0)熔融或溶液预聚合,再进行热固化或与环氧树脂共固化,便获得具有一定韧性的固化物。Naffa等<sup>[13]</sup>研究了一种由环氧树脂和液体芳香族二胺固化剂构成的活性溶剂,可以克服热塑性树脂溶液的高黏度而有利于树脂转移成型过程。

乔海涛等<sup>[14]</sup>在高韧性双马树脂胶黏剂研制中采用热塑性树脂协同环氧树脂的增韧改性方案。研究了聚醚砜及聚醚砜协同环氧树脂对胶接性能的影响。结果表明,聚醚砜协同环氧树脂的增韧方法获得了较高的剪切强度和剥离强度。

### 1.4 热塑性树脂改性BMI

耐热性能较高的热塑性树脂改性BMI树脂体系,可以降低基体树脂的耐热性能和力学性能,同时改善树脂体系的工艺性能。目前,使用较多的热塑性树脂有聚苯并咪唑、聚醚砜、聚醚砜亚胺、改性聚醚砜和改性聚醚砜等。无论采用何种热塑性树脂,影响改性后的BMI体系性能的因素有分子结构、分子量、颗粒大小、末端基结构等。

热塑性树脂的增韧机理有3种:一是裂纹钉锚机制,该机制以热塑性树脂为第二相,在材料受力时,第二相诱发基体银纹的产生,同时第二相本身也发生一定的塑性变形,有效地抑制了裂纹扩展,吸收较多的能量,从而起到增韧作用;另一个增韧机制为半互穿网络机制,由于热塑性树脂和双马树脂基体相互贯穿,两相之间分散性好,相界面大,能够很好地

发挥协同效应,达到韧性和耐热性较好地统一;最后一个机制是共聚机制,即热塑性树脂的活性端基参与体系反应,使热塑性树脂和双马树脂基体间以化学键相连并形成交联网络,获得韧性和耐热性的统一<sup>[15]</sup>。

程雷等<sup>[16]</sup>以聚醚砜(PES)作为双马树脂(BMI)的增韧剂,以3, 3'-二烯丙基双酚A(DP)作为改性剂,采用非等温差示扫描量热法(DSC),研究了PES改性低温固化BMI/DP体系的固化反应动力学。研究表明,PES作为一种耐热性高、力学性能优良的热塑性工程塑料,在对BMI/DP体系进行改性时,并不参与体系的化学反应,主要是通过有效改变体系的相结构达到增韧的目的。刘刚等<sup>[17]</sup>采用溶液法将聚醚砜亚胺(PEI)与共聚双马树脂(BMI/B)共混,制备了一种提高共聚双马树脂的断裂韧性的增韧基体。结果表明,PEI是共聚双马树脂的有效增韧剂:分别加入10份和12.5份的PEI,可使共聚双马树脂的断裂韧性(G-C)分别提高到650 J/m<sup>2</sup>和805 J/m<sup>2</sup>,弯曲模量变化不大,弯曲强度则小幅度下降。

张宝艳等<sup>[18]</sup>提出采用浆料混合法配制热塑性树脂改性聚醚砜(PEK-C)增韧的双马树脂,研究浆料混合法配制的双马树脂及其T700碳纤维预浸料的基本性能,并与传统热熔法进行比较。结果发现,与传统热熔法相比,浆料混合法显著提高了树脂和预浸料的黏性和室温储存稳定性。安学峰等<sup>[19]</sup>采用PES粉末作为增韧剂并预先附载于碳纤维增强织物表面,经过随后的树脂注射、固化过程获得相邻层间的增韧层。具体研究了羟基封端反应性聚醚砜(rPESU)增韧剂改性6421双马树脂。当6421树脂中rPESU的质量分数为15%左右时树脂的冲击韧性最高,其冲击强度值为纯树脂的5倍。冲击后压缩试验结果表明,采用预先附载增韧颗粒的增强织物制备复合材料,可使CCF300增强体系的CAI从211 MPa提高到319 MPa,T700的CAI提高到245 MPa,突破了增韧瓶颈。

### 1.5 氰酸酯改性BMI

氰酸酯(CE)兼具环氧树脂优异的工艺性能和BMI的耐热性,以及有优良阻燃性。CE对BMI的改性机理有2种:一是BMI和CE共聚;另一种是CE和BMI形成互传网络(IPN)。

李文峰等<sup>[20]</sup>对目前氰酸酯/双马来酰亚胺共固化树脂共固化反应机理进行探讨,认为CE与BMI 2种单体直接发生共聚反应而不借助于交联剂将会是推动CE/BMI体系实用化和高性能化的关键。

1983年,美国 Cytec 树脂公司成功开发出由BMI/CE/EP 3组分组成的5245C树脂体系<sup>[21]</sup>,是一种CAI值可达221 MPa高韧性树脂,玻璃化转变温度( $T_g$ )为220℃,可以用作战斗机和卫星的结构材料。Hamerton等<sup>[22,23]</sup>采用多种方法研究表征双酚A型氰酸酯BADCy/BMI体系的反应机理,发现CE与BMI在固化时2种单体之间并不发生化学反应,而是各自固化并形成IPN结构聚合物,且聚合物力学性能良好,特别是韧性得到提高。

### 1.6 其他增韧改性方法

目前,BMI树脂的增韧改性,除以上介绍的方法外,还包

括合成新型BMI单体,橡胶增韧改性,无机填料增韧改性及液晶增韧改性,纳米材料增韧改性和柔性材料增韧改性等。

所谓新型的BMI单体,没有明确的概念。概括起来主要有链延长型、取代型、稠环型、噻吩型BMI等,也有马来酰亚胺型,如线性酚醛型马来酰亚胺<sup>[24]</sup>。赵渠森等<sup>[25]</sup>在不降低双马来酰亚胺体系耐热性的同时,对树脂的桥基链段进行周密设计,最终选择了含芳香醚键的桥基链段,研制出QY8911-III高韧性双马来酰亚胺树脂。由于较长的含芳香醚键桥基的引入大大降低了双马来酰亚胺的脆性,而又基本不影响其耐高温性能。以200°C/4 h后处理为基准,T300/QY8911-III复合材料的冲击后压缩强度为209.9 MPa,达到国外20世纪90年代初应用于复合材料机翼的同类树脂的水平,同时耐热性能也能满足马赫数 $Ma \approx 2$ 飞机结构的要求。

橡胶增韧改性BMI,液体橡胶活性弹性体作为第二相,利用“海岛结构”增韧BMI树脂。在橡胶增韧BMI固化树脂体系中,橡胶相诱发基体的耗能过程,提高基体的屈服形变能力达到增韧目的<sup>[26]</sup>。雷勇等<sup>[27]</sup>引入了活性稀释剂和增韧剂CTBN对MBMI/DABPA体系进行增韧研究,结果表明在CTBN的丙烯腈质量分数为25.68%时,树脂的拉伸强度具有最大值约11.0 kJ/m<sup>2</sup>。

无机纳米粒子增韧改性的机理主要是无机纳米粒子的存在易产生应力集中效应,与基体之间产生微裂纹,即银纹;同时,粒子与基体之间也产生塑性变形,吸收冲击能,达到增韧的效果。袁莉等<sup>[28]</sup>在研究硼酸铝晶须和钨酸钾晶须改性N,N'-二苯甲烷型双马来酰亚胺(BMI)/O,O'-二烯丙基双酚A(BA)体系时发现随着晶须含量的增加,试样冲击弯曲端面SEM显示有韧窝增加,并逐渐从脆性断裂过渡到韧性断裂,认为其机理是发生了裂纹偏转,消耗了大量能量,同时有晶须纤维拔出。

液晶增韧改性热固性树脂的研究始于20世纪90年代,其增韧机理是裂纹钉锚机制。目前,液晶双马来酰亚胺树脂的研究主要集中在合成与表征上,液晶BMI在成型过程中,刚性介晶基元发生取向,形成有序排列,并被BMI固化反应固定下来,形成自增强材料<sup>[29]</sup>。

纳米材料由于其特殊的小尺寸效应、表面界面效应、量子尺寸效应及宏观量子隧道效应等,在BMI的增韧改性领域显示了独特的优势。随着粒子比表面积增大,与树脂基体间的接触面积增大。在适当添加量下,材料受冲击时可产生更多的微裂纹和塑性变形,吸收更多的冲击能,提高增韧效果<sup>[30]</sup>。

## 2 结论

讨论了目前广泛采用的双马来酰亚胺树脂增韧改性的方法及对应的改性机理。在研究初期,国内对于双马来酰亚胺树脂增韧改性的方法主要集中在采用环氧树脂增韧、二烯丙基双酚A增韧改性,在后续研究及实际应用中,逐步扩展上述增韧方法的协同作用。同时,加深对增韧机理的研究对提高双马来酰亚胺树脂的韧性具有重要意义。

目前对双马来树脂的改进目标是尽可能在保持其耐热性的前提下,改进其韧性与工艺性。由于双马来树脂主要用于军用飞机,军用飞机的安全性与使用寿命增加了改性工作的严肃性和难度。中国在双马来树脂的增韧改性研究方面与国外先进水平仍有较大差距,需要大力开展相关研究工作。

## 参考文献(References)

- [1] 梁正国, 顾媛娟. 双马来酰亚胺树脂[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.  
Liang Guozheng, Gu Yuanjuan. Bismaleimide resin[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1997.
- [2] 王汝敏, 舒武炳. 韧性双马来酰亚胺树脂基复合材料的研究[J]. 纤维复合材料, 2000, 3(30): 53-56.  
Wang Rumin, Shu Wubing. Research of toughened bismaleimide resin composites[J]. Fiber Composites, 2000, 3(30): 53-56.
- [3] 胡利红. 双马来酰亚胺树脂的增韧改性研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2012.  
Hu Lihong. Study on the toughening of bismaleimide resins[D]. Nanchang: Nanchang Hangkong University, 2012.
- [4] 周其凤, 范星河, 谢晓峰. 耐高温聚合物及其复合材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.  
Zhou Qifeng, Fan Xinghe, Xie Xiaofeng. The high temperature polymers and its composites[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [5] 刘元镛, 许爱荣, 宁荣昌. 改性BMI/DPA和CTBN增韧环氧树脂的温度力学性能及本构关系研究[J]. 航空材料学报, 1999, 19(4): 44-51.  
Liu Yuanyong, Xu Airong, Ning Rongchang. Study of temperature and mechanical properties and constitutive equation for modified BMI/DPA and CTBN toughened epoxy[J]. Journal of Aeronautical Materials, 1999, 19(4): 44-51.
- [6] 张宝艳, 李萍, 陈祥宝. 新型改性剂对PEK-C改性的BMI树脂体系性能的影响[J]. 材料导报, 1998, 12(4): 69-71.  
Zhang Baoyan, Li Ping, Chen Xiangbao. Influences of novel modifier on properties of PEK-C modified BMI system[J]. Materials Review, 1998, 12(4): 69-71.
- [7] Qu C, Zhao L, Wang D, et al. Bis [4-(4-maleimidephen-oxy) phenyl] propane/N, N'-4, 4'-bismaleimidodiphenylmethane blend modified with diallyl bisphenol A[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(12): 40395.
- [8] 孟涛, 李玲, 董风云. 双马来酰亚胺树脂的增韧改性研究[J]. 化学与黏合, 2005, 27(1): 43-45.  
Meng Tao, Li Ling, Dong Fengyun. Study on toughening and modifying of bismaleimide resin[J]. Chemistry and Adhesion, 2005, 27(1): 43-45.
- [9] 王汝敏. 双马/二元胺/环氧体系的组成对性能的影响[J]. 高分子科学与工程, 1997, 13(3): 73-78.  
Wang Rumin. Influence of composition on properties in diamine and epoxy resin modified bismaleimide systems[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 1997, 13(3): 73-78.
- [10] 王洪波, 周浩然, 徐双平. 二元胺/环氧树脂增韧BMI树脂的研究[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2005, 10(5): 88-90.  
Wang Hongbo, Zhou Haoran, Xu Shuangping. Preparation and characterization of BMI/DA/EP system[J]. Journal of Harbin University of Science and Technology, 2005, 10(5): 88-90.
- [11] 华勇. 双马来酰亚胺树脂的改性研究[J]. 郑州工业高等专科学校学报, 2001, 17(4): 19.  
Hua Yong. Research on modified BMI resin[J]. Journal of Henan University of Technology, 2001, 17(4): 19.
- [12] 李四红, 李玲, 张续柱. 双马来酰亚胺树脂增韧改性研究进展[J]. 粘接, 2004, 25(2): 33-35.  
Li Sihong, Li Ling, Zhang Xuzhu. Advance in research on toughening modification of bismaleimide resin[J]. Adhesion in China, 2004, 25(2):

- 33-35.
- [13] Naffakh M, Dumon M, Gérard J F. Study of a reactive epoxy-amine resin enabling in situ dissolution of thermoplastic films during resin transfer moulding for toughening composites[J]. *Composites Science and Technology*, 2006, 66(10): 1376-1384.
- [14] 乔海涛, 张宝艳, 包建文, 等. 高韧性双马树脂基胶黏剂的研制[C]//第17届全国复合材料学术会议论文集, 2012: 491-494.  
Qiao Haitao, Zhang Baoyan, Bao Janwen, et al. Development of highly toughened BMI adhesive[C]// The 17th National Co-ference on Composite Materials, 2012: 491-494.
- [15] 张宝艳, 陈祥宝, 李敏, 等. 碳纤维增强双马来酞亚胺树脂基复合材料体系冲击后压缩强度研究[J]. *航空材料学报*, 2002, 22(1): 36-40.  
Zhang Baoyan, Chen Xiangbao, Li Min, et al. Investigation on compression strength after impact of carbon fiber reinforced bismaleimide resin matrix composites[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2002, 22(1): 36-40.
- [16] 程雷, 王汝敏, 杨绍昌, 等. PES 改性低温固化双马树脂固化动力学研究[J]. *中国胶粘剂*, 2009, 18(12): 13-16.  
Cheng Lei, Wang Rumin, Yang Shaochang, et al. Study on curing reaction kinetics of low temperature curable BMI modified by PES[J]. *China Adhesives*, 2009, 18(12): 13-16.
- [17] 刘刚, 刘奇涛, 凌辉, 等. 聚醚酞亚胺对共聚双马树脂的增韧作用[J]. *中国胶粘剂*, 2008, 17(4): 6-9.  
Liu Gang, Liu Qitao, ect. Toughness of polyetherimide on copolymeric bismaleimide resin[J]. *China Adhesives*, 2008, 17(4): 6-9.
- [18] 张宝艳, 李敏, 陈祥宝. 树脂配制方法的改进对双马树脂及预浸料性能影响[J]. *航空材料学报*, 2007, 27(6): 59-63.  
Zhang Baoyan, Li Min, Chen Xiangbao. Influence of resin mixing process on the properties of BMI resin and prepreg[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2007, 27(6): 59-63.
- [19] 安学峰, 张晨乾. PES 颗粒层间增韧碳纤维/双马树脂 RTM 复合材料[J]. *复合材料学报*, 2013, 30: 65-69.  
An Xuefeng, Zhang Chenqian. CF/BMI RTM composite materials toughened by interlayers of PES particle[J]. *Acta Matriae Compositae Sinica*, 2013, 30: 65-69.
- [20] 李文峰, 王国建. 氰酸酯/双马来酞亚胺共固化树脂[J]. *材料导报*, 2008, 22(7): 39-43.  
Li Wenfeng, Wang Guojian. Cyanate ester/bismaleimide co-cured resins[J]. *Materials Review*, 2008, 22(7): 39-43.
- [21] Scola D A, Vontell J, Felsen M. Effects of ambient aging of 5245C/graphite prepreg on composition and mechanical properties of fabricated composites[J]. *Polymer Composites*, 1987, 8(4): 224.
- [22] Barton J M, Hamerton I, Jones J R. The synthesis, characterisation and thermal behaviour of functionalised aryl cyanate ester monomers [J]. *Polymer international*, 1992, 29(2): 145-156.
- [23] Hamerton I, Herman H, Mudhar A K, et al. Multivariate analysis of spectra of cyanate ester/bismaleimide blends and correlations with properties[J]. *Polymer*, 2002, 43(11): 3381-3386.
- [24] 陈祥宝. 高性能树脂基体[M]. 北京: 化学工业出版社, 1998.  
Chen Xiangbao. High performance resins[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1998.
- [25] 赵渠森, 王京城. QY8911-III 高韧性双马来酞亚胺树脂及其复合材料性能研究[J]. *航空工艺技术*, 1995, 5: 3-8.  
Zhao Qusen, Wang Jingcheng. Research on QY8911-III high toughness BMI resin and its composite performance[J]. *Aeronautical Manufacturing Technology*, 1995, 5: 3-8.
- [26] 宁志强. 双马来酞亚胺树脂的增韧改性研究[J]. *化学与黏合*, 2007, 29(5): 346.  
Li Zhiqiang. Research on toughening modification of bismaleimide resin[J]. *Chemistry and Adhesion*, 2007, 29(5): 346.
- [27] 雷勇, 荆晓东, 江璐霞. 橡胶增韧双马来酞亚胺树脂的研究[J]. *化工新型材料*, 2001, 29(2): 26-29.  
Lei Yong, Jing Xiaodong, Jiang Luxia. Study on toughening bismaleimide with CTBN rubber[J]. *New Chemical Materials*, 2001, 29(2): 26-29.
- [28] 袁莉, 贾巧英, 马晓燕, 等. 晶须改性二苯甲烷型双马来酞亚胺树脂体系复合台材料的研究[J]. *化工新型材料*, 2013, 31(11): 34-36.  
Yuan Li, Jia Qiaoying, Ma Xiaoyan, et al. Study of whiskers modified bismaleimide /O,O'- diallylbisphenol composites[J]. *New Chemical Materials*, 2013, 31(11): 34-36.
- [29] 闰梨, 黄英, 赵大为. 增韧改性方法对双马来酞亚胺树脂性能的影响[J]. *材料导报*, 2008, 22: 358-360.  
Yan Li, Huang Ying, Zhao Dawei. Effect of toughening modification on properties of Bismaleimide Resins[J]. *Material Review*, 2008, 22: 358-360.
- [30] 宁志强, 徐晓沐. 双马来酞亚胺树脂的增韧改性研究[J]. *化学与黏合*, 2007, 29(5): 345-346.  
Ning Zhiqiang, Xu Xiaomu. Research on toughening modification of bismaleimide resin[J]. *Chemistry and Adhesion*, 2007, 29(5): 345-346.

## Research on toughening modification of bismaleimide resin

ZHANG Si, ZHANG Yang, ZHANG Baoyan

Avic Composite Corporation Ltd., Beijing 101300, China

**Abstract** The basic performance of bismaleimide resin and the importance of toughening modification are reported in the paper. The methods of modification are reviewed, including allyl compounds modification, binary amine modification, combination of epoxy resin, high performance thermoplastic resin modification, cyanate ester resin modification, synthesis of new type bismaleimide resin, rubber modification, inorganic filler modification, liquid crystal modification, nanometer material modification, flexible material modification, etc. The mechanism of modification is depicted, such as addition reaction, Diels-Alde reaction, oligomerization reaction, Michael addition reaction, copolymerization reaction, crack mechanism of screw anchor, and half interpenetrating network mechanism. Besides, new advancement of the research is discussed.

**Keywords** bismaleimide resin; toughening method; toughening mechanism; diamine; epoxy resin

(编辑 田恬)