

· 研究论文 ·

茛满双马来酰亚胺树脂制备与性能研究

马如飞¹ 丁浩天² 张娅婷³ 郭颖² 左小彪³ 尚呈元³ 郑颀² 周恒^{2*}

(¹成都飞机设计研究所 成都 610041)

(²中国科学院化学研究所 北京 100190)

(³航天材料及工艺研究所 北京 100076)

摘要 双马来酰亚胺树脂(简称“双马树脂”)是重要的耐高温结构树脂之一,在保证工艺性的条件下进一步提升其耐温和力学性能一直是双马树脂研究的难点.本工作设计制备了一种含茛满结构的双马来酰亚胺单体(BPM),并采用二烯丙基双酚A(DABPA)为改性剂制备了BPM树脂,旨在探讨茛满结构对双马树脂的工艺性、耐热性和力学性能的影响规律.研究表明,BPM单体的熔点仅为74℃,比二苯甲烷型双马来酰亚胺(BDM)(熔点为160℃)降低了53.7%,从而使含有BPM的BDM树脂的加工窗口由110~140℃拓宽到90~195℃,具有良好的工艺性;含BPM单体的树脂比不含BPM单体的树脂表现出优异的耐热性能,最高可使玻璃化温度提升7%(由287℃提升到308℃),冲击强度提升27%(由22 kJ/m²提升到28 kJ/m²).这些优异的性能源于茛满结构独特的非对称刚性结构,协同平衡了耐热、加工、力学等性能.

关键词 双马单体, 茛满基团, 工艺性, 耐热性, 力学性能

引用: 马如飞, 丁浩天, 张娅婷, 郭颖, 左小彪, 尚呈元, 郑颀, 周恒. 茛满双马来酰亚胺树脂制备与性能研究. 高分子学报, 2025, 56(11), 2042-2049

Citation: Ma, R. F.; Ding, H. T.; Zhang, Y. T.; Guo, Y.; Zuo, X. B.; Shang, C. Y.; Zheng, K.; Zhou, H. Fabrication and property evaluation of indane-containing bismaleimide resins. *Acta Polymerica Sinica*, 2025, 56(11), 2042-2049

双马来酰亚胺树脂(Bismaleimide resin, 简称BMI树脂)是一种兼具优异耐热性、电绝缘性、透波性、抗辐射和阻燃性的高性能树脂,广泛应用于航空、航天、机械及电子等高科技领域^[1]. BMI树脂独特的分子结构和灵活的配方可设计性,使其成为航空航天领域中先进复合材料的重要树脂基体之一^[2]. 目前,国内外对高性能BMI树脂的需求日益增多,尤其对兼具易加工、高耐热及高强度的BMI树脂需求迫切.然而,BMI树脂固化物中含有大量刚性结构且交联密度大,其冲击韧性较差^[3]. 因此,需要对BMI树脂进行改性,使其综合性能满足先进复合材料发展的严苛要求,进一步扩大BMI树脂作为新型耐热复合

材料基体树脂的应用范围^[4,5].

通常采用扩链方法提高BMI树脂的冲击强度.以芳香族和脂肪族二胺为扩链剂,利用氨基与双键加成反应延长两个马来酰亚胺基团之间的桥基长度,从而降低BMI树脂的交联密度实现冲击强度提高^[6,7]. 20世纪70年代Rhone-Poulenc公司以二氨基二苯甲烷为扩链剂,改性二苯甲烷型双马来酰亚胺,显示出良好的耐热性和力学性能,但其工艺性较差^[8,9]. 为了改善BMI树脂的工艺性能,采用脂肪族二胺为原料,与马来酸酐反应制备新型BMI单体是一种行之有效的方法.然而,由于其脂肪族二胺分子链键能相对较低,导致BMI树脂的耐高温性能有所下降^[10]. O,O'-二烯

2025-06-21 收稿, 2025-07-23 录用, 2025-09-28 网络出版; 泰山产业领军人才工程专项经费资助.

* 通信联系人, E-mail: zhouheng@iccas.ac.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2025.25141; CSTR: 32057.14.GFZXB.2025.7448

丙基双酚 A (DABPA) 也是 BMI 树脂常用的改性剂^[11,12], 可同时改善冲击强度和工艺性. 例如, Ciba Geigy 公司的 XU292^[13]、美国 Cytec 树脂公司的 Narmco 5245C、西北工业大学的 4503 以及北京航空制造工程研究所的 QY8911 等^[14]. 然而, 现有改性方法仍难以兼顾 BMI 树脂体系的工艺性、耐热性和力学性能. 因此, 为了满足更高性能树脂的需求, 还需要引入新的分子结构, 兼顾 BMI 树脂工艺性、耐热性能和力学性能.

含茛满结构二胺 5(6)-氨基-1-(4-氨基苯基)-1,3,3-三甲基茛满(PIDA)常用作树脂、塑料的加工助剂^[15,16]. PIDA 分子中含有多个苯环结构, 提高了分子刚度, 赋予其优异的耐热性能. 同时, PIDA 分子中的非对称茛满环降低了分子结构的规整性, 有助于降低熔点^[17,18]. 因此, 茛满结构引入 BMI 树脂, 有望实现低熔点和耐高温的协调统一.

BMI 树脂的环化方法对其综合性能具有较大影响. 根据 BMI 树脂环化过程中所使用的脱水剂的不同, 环化工艺可以分为乙酸酐法和对甲苯磺酸法 2 种. 乙酸酐法具有催化效率高、脱水能力强、工艺稳定的优势, 但副产物及耗能高等缺点是不可避免的劣势; 而对甲苯磺酸法则因其独特的催化机制和环保优势而逐渐受到关注^[19,20].

因此, 本工作采用对甲苯磺酸法环化法合成含茛满结构的双马来酰亚胺单体(BPM), 并与

DABPA 熔融制备双马树脂, 系统研究茛满结构对双马树脂性能的影响规律.

1 实验部分

1.1 原料

5(6)-氨基-1-(4-氨基苯基)-1,3,3-三甲基茛满(PIDA, 工业级, 常州阳光精细化工有限公司); *N,N'*-二甲基乙酰胺(DMAc, 分析纯, 康科德科技有限公司); 顺丁烯二酸酐(MA, 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 对甲苯磺酸(PTSA, 分析纯, 现代东方科技发展有限公司); 甲苯(工业级, 现代东方科技发展有限公司); *O,O'*-二烯丙基双酚 A (DABPA, 工业级, 莱州市莱玉化工有限公司); 二苯甲烷型双马来酰亚胺(BDM)单体(工业级, 沁阳市天益化工有限公司), 以上药品全部为直接使用, 未经过二次纯化处理.

1.2 BPM 单体合成

BPM 单体合成流程如图 1 所示. 首先, 向三口瓶中依次加入 MA、DMAc、甲苯, 待 MA 溶解完全后, 滴加 PIDA/DMAc 溶液, 室温保温 3 h. 向上述体系中加入适量对甲苯磺酸, 加热至 110~115 °C, 保温 5 h, 随后加入含有 NaHCO₃ 的沸水, 进行萃取, 洗涤至中性, 旋转蒸发去除溶剂, 烘干, 得到产物 BPM (实物如图 2 所示), 产率为 92%.

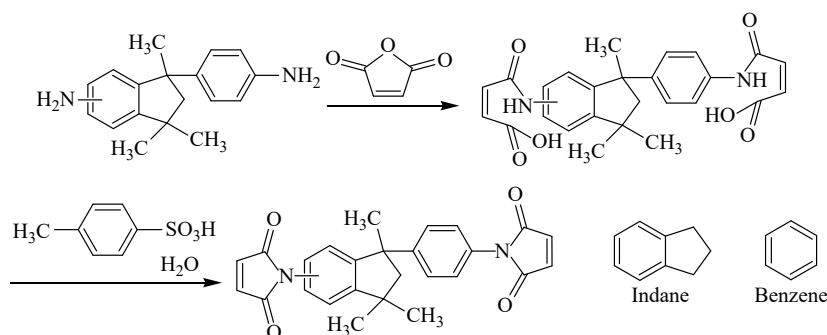


Fig. 1 Synthesis route to BPM.

1.3 BPM/DABPA 树脂固化物的制备

改性剂选用的是商品化的 DABPA, 其常用于改性双马树脂性能^[21]. 根据表 1 的配比, 在 130~160 °C 熔融共混, 体系透明后继续搅拌 0.5 h, 得到均匀透明的双马树脂.

将双马树脂倒入涂有脱模剂的金属模具中, 在真空烘箱中 130~160 °C 进行脱泡处理, 再转移

至鼓风烘箱中, 按 180 °C/2 h + 200 °C/2 h + 220 °C/2 h + 250 °C/5 h 步骤固化, 得到双马树脂固化物.

1.4 测试与表征

¹H-NMR 测试采用 Bruker AV400 HD 核磁共振波谱仪进行测试, 将样品溶解于含有四甲基甲硅烷(TMS)的氘代二甲基亚砜(DMSO)中, 以 TMS 在 $\delta=0$ 处的峰作为基准. 示差扫描量热分析(DSC)



Fig. 2 Photo of BPM.

Table 1 Formulations of bismaleimide resins.

| Bismaleimide resin | Molar ratio | | |
|--------------------|-------------|-----|-------|
| | BPM | BDM | DABPA |
| Formulation 1 | 1 | — | 1 |
| Formulation 2 | 2 | 1 | 3 |
| Formulation 3 | 1 | 1 | 2 |
| Formulation 4 | 1 | 2 | 3 |
| Formulation 5 | — | 1 | 1 |

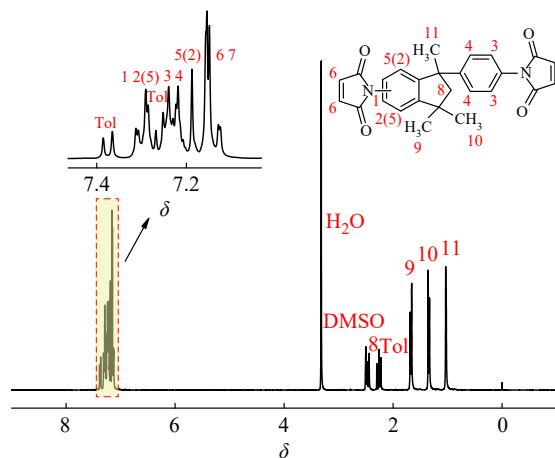
测试采用 Mettler Toledo DSC 822e 型示差扫描量热分析仪, 以 N_2 为测试氛围, 流速为 50 mL/min, 升温速率为 10 °C/min, 扫描范围为 25~400 °C. 流变固化检测仪测试采用 Anton Paar GmbH MCR 302, 空气气氛, 测试为振荡模式, 固定应变 1%, 固定角频率为 1 rad/s, 升温速率为 4 °C/min, 测试温度范围为 25~250 °C. 热重分析(TGA)测试采用 Netzsch STA449F5 热分析仪, N_2 保护, 流速 50 mL/min, 升温速率为 10 °C/min, 扫描范围为 30~800 °C. 动态热机械性能(DMA)测试采用 NetzschDMA242E 分析仪, N_2 氛围, 流速 50 mL/min, 升温速率为 5 °C/min, 扫描范围为 25~400 °C. 冲击强度采用承德市金建检测仪器有限公司的电子简支梁冲击试验机测试, 试样为无缺口试样, 样条尺寸为 80 mm × 10 mm × 4 mm, 跨距为 60 mm, 试验结果取 10 次平均值. 弯曲强度和弯曲模量采用 Instron5567 力学性能测试仪测试, 样条尺寸为 80 mm × 10 mm × 4 mm, 跨距为 60 mm, 试验结果取 5 次平均值. 冲击强度、弯曲强度和弯曲模量测试均参考标准 GB/T 2567—2008^[22].

2 结果与讨论

2.1 结构表征

通过核磁共振仪, 对 BPM 单体的分子结构的氢谱进行表征, 其结果如图 3 所示. $\delta=1.03$,

1.34, 1.67 (9H, 3Me); $\delta=2.23\sim 2.26$, 2.44~2.47 (2H, CH_2); $\delta=7.12\sim 7.16$ (4H, MI); 7.19~7.31 (7H, PhH)^[23].

Fig. 3 1H -NMR spectrum of BPM.

由图 3 可以看出, $\delta=1.03$ 、1.34、1.67 处为甲基上氢的特征信号峰, $\delta=2.23\sim 2.26$ 、2.44~2.47 处为茛满基团上氢的特征信号峰, $\delta=7.12\sim 7.16$ 为马来酰亚胺上氢的特征信号峰, $\delta=7.19\sim 7.3$ 为苯环上氢的特征信号峰.

为进一步明确 BPM 的结构, 使用红外光谱 (FTIR) 对产物的特征官能团进行分析, 结果如图 4 所示. 从红外谱图中可以看出, 1716 cm^{-1} 为酰亚胺环 $C=O$ 的特征吸收峰, 以及 1389 cm^{-1} 为酰亚胺环 $C-N$ 伸缩振动峰. 核磁和红外光谱结果证明 BPM 成功合成.

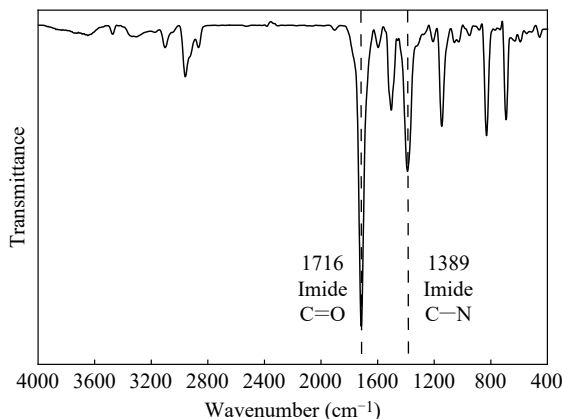


Fig. 4 FTIR spectrum of BPM.

2.2 单体的固化行为表征

采用 DSC 研究了 BPM 与 BDM 单体的热固化行为, 同时选用商品化的双马单体 BDM 作为

参比, BPM 与 BDM 的 DSC 结果如图 5 所示. 将 DSC 图中 2 种双马单体的熔点(T_m)、起始固化温度(T_i)、固化峰值温度(T_p)、单位质量固化放热量(ΔH)列于表 2 中.

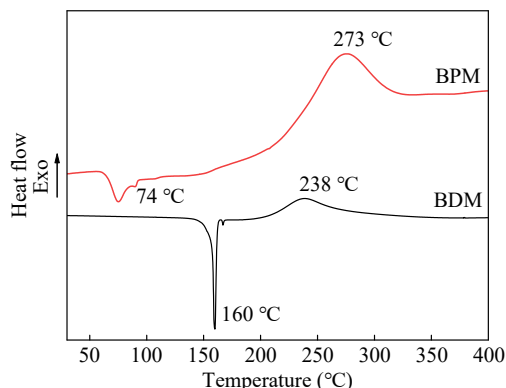


Fig. 5 DSC thermograms of BPM and BDM.

Table 2 Data on curing behavior characteristics of BPM and BDM.

| BMI monomer | T_m^a (°C) | T_i^b (°C) | T_p^c (°C) | ΔH^d (J/g) |
|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------------|
| BPM | 74 | 233 | 273 | 63 |
| BDM | 160 | 207 | 238 | 162 |

^a Melting temperature (T_m); ^b Initial curing temperature (T_i); ^c Peak curing temperature (T_p); ^d Enthalpy of curing per unit mass (ΔH).

从图 5 和表 2 数据中可以看出: BPM 单体的熔点为 74 °C, 相对于 BDM 单体的熔点(160 °C)降低了 53.7%, 具有更好的工艺性. 这是因为 BPM 单体中茛满基团间的范德华力(即分子间引力)相对较弱^[24], 茛满基团在较低的温度下就能克服这种相互作用力, 从而降低了 BPM 单体的熔点. 同时, 茛满基团也具有环烷烃的结构特点, 其分子中的碳原子以单键和双键交替连接形成环状结构, 增大了分子间距离, 降低了分子链段运动能量势垒, 也可使熔点降低^[25].

2.3 树脂流变行为表征

树脂的流变性能与成型工艺密切相关, 故用流变仪表征了双马树脂黏度与温度的关系^[26], 流变结果如图 6 所示.

从图 6 中可以看出, 树脂随温度的变化表现出不同的流变行为. 首先, 5 种双马树脂的黏度在 60~70 °C 急剧下降, 双马树脂中的分子链运动加快, 分子间相互作用减弱, 黏度下降. 同时可以看出, 5 种双马树脂的最低黏度保持在

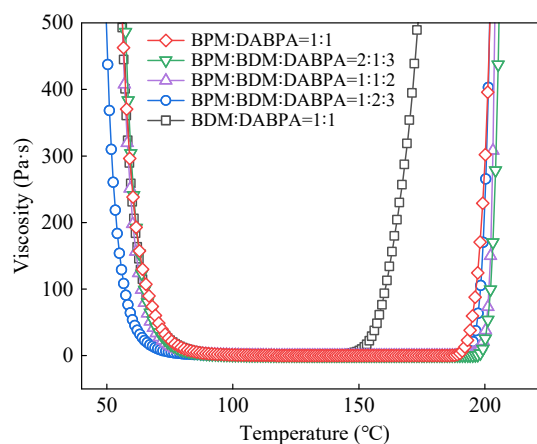


Fig. 6 The viscosity change with temperature of bismaleimide resins.

100~800 mPa·s 区间. 值得注意的是, 当 BDM 与 DABPA 的比例为 1:1 时, 该树脂在 140 °C 时黏度开始上升, 加工温度窗口为 110~140 °C, 而其余 4 种树脂均在 195 °C 左右黏度开始上升, 加工窗口温度为 90~195 °C. 这表明引入 BPM 单体的树脂具有较宽加工窗口, 树脂表现出更好的工艺性.

2.4 树脂固化物的热性能表征

5% 热分解温度($T_{5\%}$)与玻璃化转变温度(T_g)通常用来表征树脂的耐热性能^[27], 5 种双马树脂固化物的热分解温度与玻璃化转变温分别通过 TGA 和 DMA 进行表征. 结果如图 7、图 8 和表 3 所示.

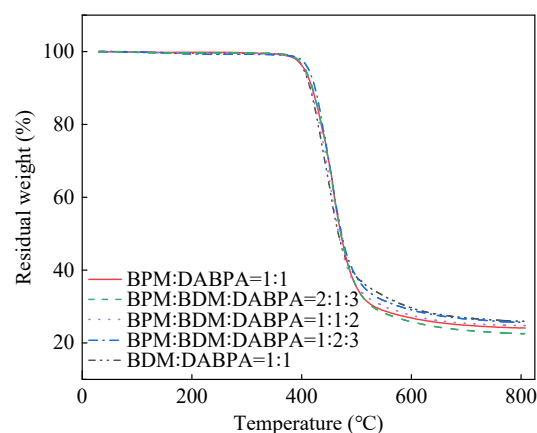


Fig. 7 TGA thermograms of cured bismaleimide resins.

将图 7 和图 8 中 5 种双马树脂的耐热数据列于表 3. 由表 3 可知, BPM:DABPA=1:1 体系 $T_{5\%}$ 为 406 °C, 相比于参比体系 DM:DABPA=1:1 并未降低. 在 BPM/BDM/DABPA 三元混合体系中,

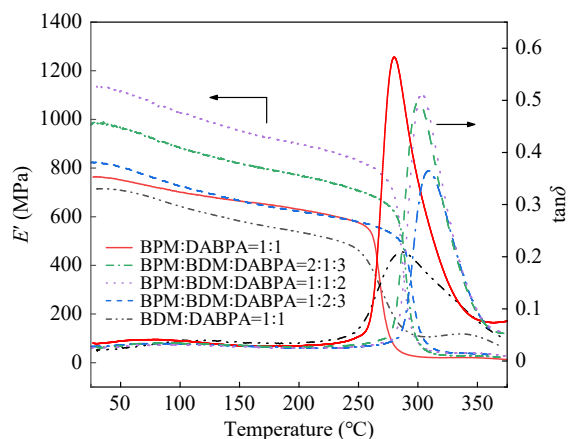


Fig. 8 DMA curves of cured bismaleimide resins.

Table 3 Thermal performance data of cured bismaleimide resins.

| Cured resin | DMA | | TGA (N ₂) | |
|---------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|
| | T _g ^a (°C) | T _{5%} ^b (°C) | T _{5%} ^b (°C) | C _y ^c (%) |
| BPM:DABPA=1:1 | 280 | 406 | 406 | 24 |
| BPM:BDM:DABPA=2:1:3 | 303 | 407 | 407 | 23 |
| BPM:BDM:DABPA=1:1:2 | 300 | 404 | 404 | 25 |
| BPM:BDM:DABPA=1:2:3 | 308 | 413 | 413 | 26 |
| BDM:DABPA=1:1 | 287 | 404 | 404 | 26 |

^a Glass transition temperature (T_g); ^b Temperature at 5% weight loss ($T_{5\%}$); ^c Char yield at 800 °C (C_y).

树脂固化物的 $T_{5\%}$ 均高于参比体系. 这表明PIDA分子结构中的侧甲基不易断裂, 茚满环的引入不降低BMI树脂的 $T_{5\%}$, 依然保持BMI树脂优异的耐热性能.

BPM:DABPA=1:1 体系的 T_g 为 280 °C, 相比于参比体系 BDM:DABPA=1:1 略有降低. 但 BPM/BDM/DABPA 三元混合体系的 T_g 均高于参比体系. 以 BPM:BDM:DABPA=1:2:3 体系为例, 其 T_g 为 308 °C, 相比参比体系高 21 °C. 这种现象产生的原因主要是因为茚满环存在 3 个侧甲基结构, 侧甲基的位阻效应造成树脂固化物存在较大自由体积, 不利于链段的密堆积, 所以当 DABPA 分别单独改性 BPM 和 BDM 时, BPM/DABPA 体系的 T_g 略低于 BDM/DABPA 体系. 上述 DSC 结果显示 BPM 相比 BDM 具有较高的反应活性, 在 BPM/BDM/DABPA 三元体系中, 除了 BPM、BDM 与 DABPA 的共聚反应, 还存在 BPM 与 BDM 的共聚反应, 2 种双马单体的共聚反应形成刚度更大的交联网络, 有利于固化物 T_g 的提

升^[28]. DMA 结果显示了 BPM 和 BDM 共用产生了正向协同效应, 为后续双马树脂的开发提供了新的思路.

2.5 树脂固化物的力学性能表征

对 5 种双马树脂固化物进行了冲击强度和弯曲性能测试, 测试结果如图 9、图 10 和表 4 所示.

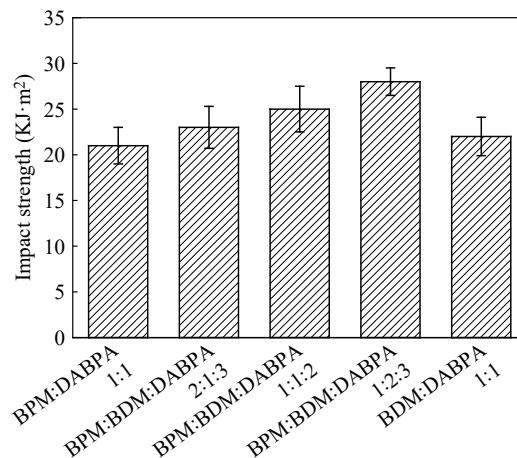


Fig. 9 The impact strength of cured bismaleimide resins.

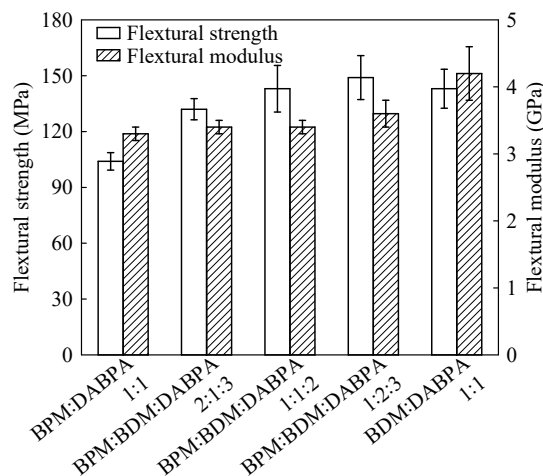


Fig. 10 The flexural property of cured bismaleimide resins.

将图 9 和图 10 中 5 种双马树脂的力学数据列于表 4. 由表 4 可知, BPM/DABPA 体系与参比体系 BDM/DABPA 的冲击强度相当, 几乎无差别. BPM/BDM/DABPA 三元体系中, 随着 BDM 含量的增加, 固化物的冲击强度逐渐增大. BPM:BDM:DABPA=1:2:3 具有最大的冲击强度, 为 28 kJ/m². BPM:DABPA=1:1 的弯曲强度为 104 MPa, 弯曲模量为 3.3 GPa, 低于参比体系 BDM:DABPA=1:1 体系的弯曲强度 143 MPa 和弯曲模量 4.2 GPa. BPM/BDM/DABPA 三元体系中, 对着 BDM 含量的增加, 弯曲强度逐渐增大, 其中 BPM:BDM:

Table 4 Mechanical data of cured bismaleimide resins.

| Cured resin | Impact strength (kJ/m ²) | Flexural strength (MPa) | Flexural modulus (GPa) |
|---------------------|--------------------------------------|-------------------------|------------------------|
| BPM:DABPA=1:1 | 21±2 | 104±4.7 | 3.3±0.1 |
| BPM:BDM:DABPA=2:1:3 | 23±2.3 | 132±5.7 | 3.4±0.1 |
| BPM:BDM:DABPA=1:1:2 | 25±2.5 | 143±12.5 | 3.4±0.1 |
| BPM:BDM:DABPA=1:2:3 | 28±1.5 | 149±11.8 | 3.6±0.2 |
| BDM:DABPA=1:1 | 22±2.1 | 143±10.5 | 4.2±0.4 |

DABPA=1:2:3 体系弯曲强度最大, 为 149 MPa, 弯曲模量为 3.6 GPa.

树脂固化物的强度与体系的交联密度、分子结构刚度密度相关, 是两者综合作用的宏观呈现. 从 DMA 结果中可以看出, BPM/DABPA 体系与参比体系 BDM/DABPA 具有相似的交联密度, 所以分子结构刚度是影响树脂强度的关键因素. 茛满基团含有五元环和六元环的稠环结构, 相对于二苯甲烷型双马中的苯环结构, 其刚性较弱^[29]. 含有茛满基团的双马可能在交联过程中茛满基团的存在增加了分子链段的运动能力, 使其在受到载荷力时, 分子链段更容易发生滑移或旋

转, 从而降低了树脂固化物的弯曲强度^[30]. 苯环由于其平面性和共轭效应, 使得二苯甲烷型双马具有更高的结构稳定性和强度, 这有助于形成更加致密和稳定的网络结构, 从而提高其弯曲强度. 所以, 在 BPM:BDM:DABPA 三元体系中, 随着 BDM 量的增大, 树脂的强度和模量均有不同程度的提高.

2.6 BPM 体系与国内外商用树脂性能对比

为更清晰地比较不同树脂体系的综合性能, 表 5 列出了 BPM/BDM/DABPA 树脂体系与国内外典型商用 BMI 树脂(5245C、4503、QY8911、QY9511)的关键性能参数^[31-33].

Table 5 Comparison of key properties for BPM/BDM/DABPA resins and commercial BMI resins.

| Resin | T_g^a (°C) | $T_{5\%}^b$ (°C) | Impact strength (kJ/m ²) | Flexural strength (MPa) | Flexural modulus (GPa) |
|---------------|-----------------|---------------------|---|----------------------------|---------------------------|
| BPM/BDM/DABPA | 308 | 413 | 28 | 149 | 3.6 |
| 5245C | 200-220 | - | 10.4 | 145 | 3.3 |
| 4503 | 265 | 425 | 8.9 | 88 | - |
| QY8911 | - | 380 | - | 76 | - |
| QY9511 | 265 | 406 | - | 131.9 | 4.7 |

^a Glass transition temperature (T_g); ^b Temperature at 5% mass loss ($T_{5\%}$).

由表 5 可知, 各树脂体系在耐热和力学性能方面各具特色. BPM/BDM/DABPA 树脂体系的冲击强度远高于 5245C 和 4503; 弯曲强度同样表现优异, 明显优于 4503、QY8911 和 QY9511; 玻璃化转变温度和热分解起始温度均维持在较高水平. 总之, BPM/BDM/DABPA 树脂展现出更优异的综合性能.

3 结论

采用对甲苯磺酸法制备了含有茛满结构的

BPM 单体, 并通过核磁共振氢谱和红外测试证明了其成功合成. 以 DABPA 为改性剂, 制备了改性双马树脂, 结果表明: BPM/DABPA 树脂体系具有低熔点、宽加工窗口等特性; 同时具有优良的耐热性能与冲击性能, 当配方为 BPM:BDM:DABPA=1:2:3 时, 树脂基体表现出最优的综合性能, 玻璃化转变温度提高了 7%, 冲击强度提高了 27%. 本研究为设计和开发具备新型高强度、高耐热性以及易加工特性的双马树脂提供了一条新路线.

REFERENCES

- 1 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. *绝缘材料*, **2008**, 41(5), 34–39.
- 2 孙亮亮, 张进, 李亚婷, 高银伟, 袁伟, 赵界强. 双马来酰亚胺树脂增韧改性方法研究进展. *化学推进剂与高分子材料*, **2023**, 21(4), 32–37.
- 3 王威, 王义师, 孔国强, 王昭硕, 杨传超, 周赞民, 王坤, 刘书畅, 崔博文, 齐风杰. 含萘环的二元胺扩链预聚物增韧改性双马来酰亚胺树脂的制备和性能. *塑料工业*, **2025**, 53(4), 43–49.
- 4 赵立伟, 杨海冬, 王德志, 曲春艳, 冯浩, 李洪峰, 肖万宝. 双马来酰亚胺树脂增韧改性研究进展. *材料导报*, **2022**, 36(20), 262–268.
- 5 商国同, 李春红. 新型双马来酰亚胺研究进展. *辽宁化工*, **2011**, 40(7), 723–725.
- 6 熊需海. 新型含醚侧基双马来酰亚胺及其改性树脂体系的研究. 大连理工大学博士学位论文, **2012**.
- 7 王威, 王义师, 孔国强, 王昭硕, 杨传超, 周赞民, 王坤, 刘书畅. 双马来酰亚胺树脂的增韧改性研究进展. *工程塑料应用*, **2024**, 52(11), 165–170.
- 8 Iredale, R. J.; Ward, C.; Hamerton, I. Modern advances in bismaleimide resin technology: a 21st century perspective on the chemistry of addition polyimides. *Prog. Polym. Sci.*, **2017**, 69, 1–21.
- 9 张杨, 冯浩, 杨海东, 王海民. 双马来酰亚胺(BMI)树脂的改性研究进展. *黑龙江科学*, **2014**, 5(10), 39–43.
- 10 周浩然, 荆佳奇, 王德志, 范旭鹏, 袁镇, 赵立伟. 双马来酰亚胺工艺改性及性能. *复合材料学报*, **2020**, 37(6), 1278–1284.
- 11 程雷, 王汝敏, 王小建, 党婧. 烯丙基化合物改性双马来酰亚胺树脂的研究进展. *中国胶粘剂*, **2009**, 18(4), 58–63.
- 12 李爽, 赵雄燕, 孙占英, 王鑫, 高伟娜. 双马来酰亚胺树脂的研究进展. *塑料科技*, **2014**, 42(6), 122–126.
- 13 Zhou, W. P.; Zhang, H.; Chen, F. G. Modified lignin: Preparation and use in reversible gel via Diels-Alder reaction. *Int. J. Biol. Macromol.*, **2018**, 107, 790–795.
- 14 唐见茂. 碳纤维树脂基复合材料发展现状及前景展望. *航天器环境工程*, **2010**, 27(3), 269–280+263.
- 15 王文涛, 文福姬, 李健秀, 王琨. 1,1,3-三甲基-3-苯基茛满的合成及表征. *塑料工业*, **2003**, 31(8), 6–8.
- 16 王建刚, 李广伟. 四氯化锡催化合成1,1,1-三甲基-3-苯基茛满. *化学工程师*, **2009**, 23(9), 71–73.
- 17 李明, 李晓雷, 谢国庆, 凌钦才, 龚彦, 朱琦, 葛觉非. 含茛满结构二胺及其聚酰亚胺的合成与性能. *上海塑料*, **2019**, 47(3), 12–17.
- 18 鲁云华, 郝继臻, 王巍, 肖国勇, 董岩, 胡知之, 王同华. 含螺环结构的二胺及其聚酰亚胺的合成与性能. *高分子材料科学与工程*, **2017**, 33(5), 1–6.
- 19 朱玉琰, 虞鑫海. 新型含醚键双马来酰亚胺的合成. *绝缘材料*, **2005**, 38(5), 6–8.
- 20 邵坤, 程先忠. 共沸脱水法合成 N,N' -间苯撑双马来酰亚胺的研究. *武汉工业学院学报*, **2009**, 28(2), 39–41.
- 21 陈宇飞, 郭红缘, 耿成宝, 岳春艳, 滕成君. 聚醚醚酮和烯丙基化合物改性双马来酰亚胺复合材料微观结构及力学性能. *复合材料学报*, **2018**, 35(11), 3081–3087.
- 22 全国纤维增强塑料标准化技术委员会. 树脂浇铸体性能试验方法: GB/T 2567—2008. 中国标准出版社, **2008**.
- 23 钟佳琪, 邢泽铭, 李晓雷. 硝-硫混酸硝化1,3,3-三甲基-1-苯基茛满工艺优化及反应热危险性等级评定. *上海塑料*, **2022**, 50(4), 8–12.
- 24 花书贵, 季姣, 单靖舒, 严珺. 大学基础化学教学中分子间作用力与范德华力的概念辨析. *大学化学*, **2019**, 34(1), 104–107.
- 25 凌钦才, 李晓雷, 谢国庆, 龚彦, 李明, 朱琦, 葛觉非, 钟佳琪, 翟金国. 5(6)-氨基-1-(4-氨基苯基)-1,3,3-三甲基茛满合成及工艺优化. *广州化学*, **2019**, 44(6), 36–40.
- 26 潘祖仁. 高分子化学. 北京化学工业出版社, **2006**.
- 27 柯红军. 亚胺化可溶聚酰亚胺特性及其复合材料高温力学性能研究. 哈尔滨工程大学, **2021**.
- 28 杨礼德. 聚合物基复合材料中纳米增强和导热网络的构建及其结构与性能研究. 湖南大学, **2023**.
- 29 包春连, 李晓雷, 陈涛, 许宝云. 含不对称茛满结构聚酰亚胺的合成与表征. *高分子材料科学与工程*, **2020**, 36(12), 7–13+20.
- 30 李明, 李晓雷, 黄慧琳. 含茛满结构二胺-E51环氧树脂固化反应动力学的研究. *上海塑料*, **2020**, 48(3), 28–33.
- 31 梁国正, 顾媛娟, 蓝立文, 张明习, 吕勇. 用于高性能雷达罩的树脂基体的研究. *宇航材料工艺*, **1996**, 26(6): 14–17.
- 32 舒武炳, 王汝敏, 宁荣昌, 马蕊然. 5405树脂基体的特性与应用. *玻璃钢/复合材料*, **1993**(4), 20–23.
- 33 赵渠森, 王京城. 高韧性双马树脂QY9511及其复合材料. 复合材料: 生命、环境与高技术——第十二届全国复合材料学术会议论文集. 天津, **2002**, 365–372.

Fabrication and Property Evaluation of Indane-containing Bismaleimide Resins

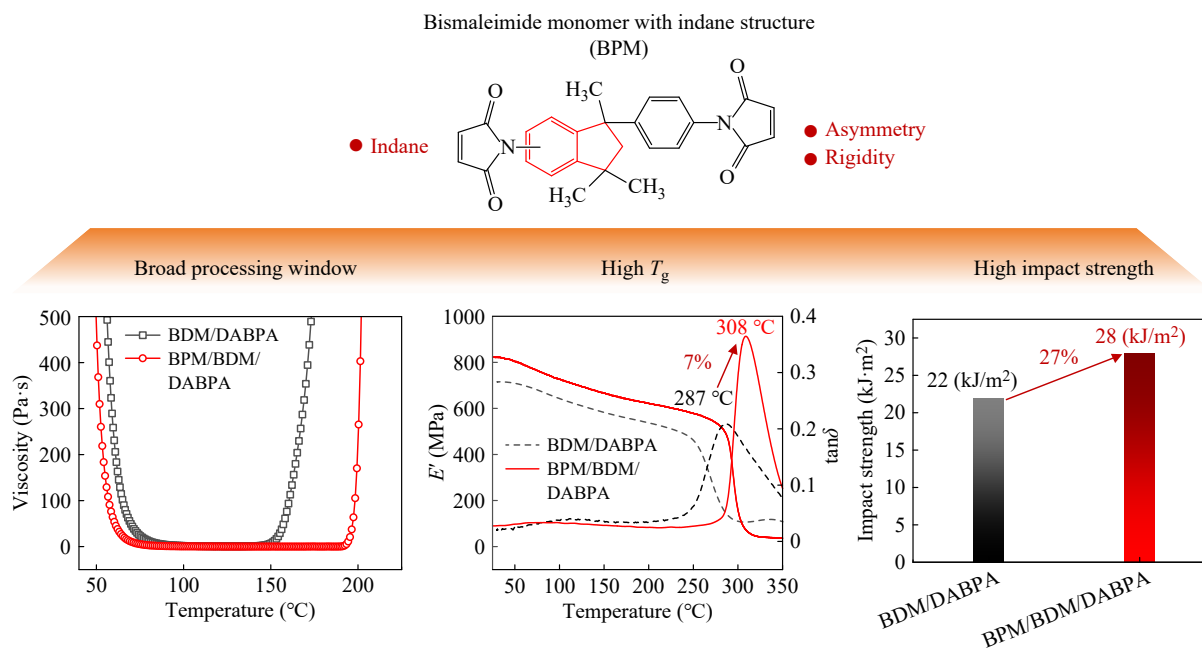
Ru-fei Ma¹, Hao-tian Ding², Ya-ting Zhang³, Ying Guo², Xiao-biao Zuo³, Cheng-yuan Shang³,
Kun Zheng², Heng Zhou^{2*}

¹Chengdu Aircraft Design & Research Institute, Chengdu 610041

²Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190

³Aerospace Research Institute of Material & Processing Technology, Beijing 100076

Abstract: Bismaleimide resin (BMI) is an important structural thermoset renowned for its exceptional thermal stability. However, achieving simultaneously enhancements in thermal resistance and mechanical performance without compromising processability remains an open challenge in advanced BMI technology. To address this issue, we designed and synthesized a novel bismaleimide monomer (BPM) containing an indane structure and prepared BPM resin using diallyl bisphenol-A (DABPA) as a modifier. This work systematically investigated the effect of the indane architecture on the resin's processability, thermal endurance, and mechanical behavior. The results show that the melting point of the BPM monomer is only 74 °C, 53.7% lower than that of the diphenylmethane-type bismaleimide (BDM, 160 °C), thereby expanding the processing window of BPM resin from 110–140 °C to 90–195 °C and significantly improving processability. Resins containing BPM monomers exhibit superior heat resistance compared to those without BPM, increasing the glass transition temperature (T_g) by up to 7% (from 287 °C to 308 °C) and improving impact strength by 27% (from 22 kJ/m² to 28 kJ/m²). These advancements arise from the asymmetric rigidity of the indane moiety, which enables synergistic optimization of thermal stability, processability, and mechanical performance.



Keywords: Bismaleimide monomer, Indane group, Processability, Thermal resistance, Mechanical properties

* Corresponding author: Heng Zhou, E-mail: zhouheng@iccas.ac.cn