

超支化聚硅氧烷改性双马来酰亚胺树脂的研究^{*}

孟庆辉 顾媛娟^{**} 梁国正 袁 莉

(苏州大学材料与化学化工学部 苏州 215123)

摘 要 将共聚改性与端氨基超支化聚硅氧烷(HBPSi(N))的合成一步完成,建立了一步法制备改性双马来酰亚胺树脂(记为 B/D/H(N))的方法.以 *N,N'*-4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺(BMI)、二烯丙基双酚 A(DBA)组成的体系(记为 B/D)为对比,探讨了 HBPSi(N)含量对 B/D/H(N)树脂性能的影响.研究表明,HBPSi(N)含量对 B/D/H(N)树脂的性能有重要影响.少量 HBPSi(N)的加入不仅可以显著提高固化物的韧性,而且能有效加快树脂的凝胶时间,同时大幅度提高固化树脂的耐热性、介电性能和耐湿性.这些性能的改善主要缘于 HBPSi(N)的加入改变了交联网络的分子结构.B/D/H(N)体系优异的综合性能使之在制备先进树脂基复合材料、胶黏剂方面显示出很大的应用潜力.

关键词 双马来酰亚胺,超支化聚硅氧烷,韧性,热稳定性,介电性能

双马来酰亚胺树脂(BMI)是耐热热固性树脂的典型代表,作为先进复合材料树脂基体、耐热绝缘漆、胶黏剂等已在航空航天、电器绝缘、交通运输等尖端领域中得到了广泛的应用^[1].但是与其他热固性树脂一样,脆性是 BMI 树脂的固有缺点.近 20 年来,BMI 增韧一直是高性能树脂研发的重要内容,一些行之有效的增韧方法相继研发出来,但是这些方法普遍存在的问题是增韧常常以不同程度地降低 BMI 原有的突出耐热性和(或)介电性能为代价.为满足现代和未来工业对新型高性能树脂日益增长的需求,迫切需要研究出一种兼具优良工艺性、更高韧性和耐热性以及更优介电性能的新型树脂体系.

聚硅氧烷是一类具有突出耐热性、韧性和介电性能的聚合物,有望成为热固性树脂优良的增韧剂,但是聚硅氧烷的黏度大、与 BMI 的相容性差,使得增韧效果一直难以发挥.

超支化聚合物是一类结构规整性低、质量分布宽,末端聚集大量活性官能团的化合物,其具有结构与性能独特、聚合条件简单的特点,已成为近年来高分子材料领域研究的一个热点^[2].超支化聚合物已用于环氧树脂的增韧改性^[3-4],但是尚鲜见关于 BMI 改性的研究报道.更重要的是,BMI 的增韧改性必须兼顾 BMI 突出的耐热性以及优

异的介电性能,因此超支化聚合物是否能够在保证 BMI 突出耐热性及优异介电性能的基础上,实现 BMI 的增韧改性是一个值得探究的科学问题.

本文利用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)水解合成了一类以氨基为端基的超支化聚硅氧烷(HBPSi(N))^[5],以期不仅集成超支化聚合物和聚硅氧烷的特点,而且通过端氨基解决聚硅氧烷和 BMI 的相容性.在此基础上,探索了 HBPSi 改性 BMI 的制备方法,全面评价了 HBPSi 改性 BMI 体系的结构与性能.

1 实验部分

1.1 原料

N,N'-4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺(BMI)(工业品,湖北峰光化工厂);二烯丙基双酚 A(DBA)(工业品,山东莱玉化工有限公司); γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)(分析纯,荆州市江汉精细化工有限公司);去离子水(自制);HCl(分析纯,常州市武卫试剂有限公司);甲醇(分析纯,市售).

1.2 HBPSi(N)的合成

按摩尔比 1:1.3 称取 KH550 和水,在室温及磁力搅拌下反应 15 min 后升温至 55℃继续反应,5 h 后反应完毕;放在真空干燥箱中于 60℃下干燥 2 h,得到透明黏稠的目标产物,记为 HBPSi

^{*} 2009-12-01 收稿,2010-01-06 修稿;国家自然科学基金(基金号 20974076)资助项目、2008 年度省高校“青蓝工程”中青年学术带头人项目和 2008 年度省“六大人才高峰”高层次人才项目(项目号 2008013)资助; ** 通讯联系人, E-mail: ajgu@suda.edu.cn

(N), 产物产率约为 80%。

1.3 BMI/DBA/HBPSi(N) 固化树脂的制备

室温下, 将摩尔比为 2:1 的 BMI 和 DBA, 以及一定质量的 KH550 混合均匀, 并按与 KH550 摩尔比 1:1.3 加入水, 反应 1 h. 然后升温至 130℃, 反应 30 min. 反应结束后, 将树脂浇注进预热的模具后, 在 140℃ 下抽真空 1 h, 再分别按照 150℃/2 h + 180℃/2 h + 200℃/2 h 和 230℃/4 h 工艺进行固化和后处理. 所得固化物标记为 B/D/H(N) n , 其中 n 表示经换算后的 HBPSi(N) 占 BMI 的质量分数.

1.4 BMI/DBA 固化树脂的制备

按摩尔比 2:1 混合 BMI 和 DBA, 在 130℃ 下反应 1 h, 然后在 140℃ 下抽真空 1 h, 再分别按照 150℃/2 h + 180℃/2 h + 200℃/2 h 和 230℃/4 h 工艺进行固化和后处理. 所得固化物标记为 B/D.

1.5 性能测试

1.5.1 红外光谱 (FTIR) 分析 对粉末样和液体样品分别采用溴化钾压片法和涂膜法制样. 采用美国 Nicolet 5700 型傅立叶变换红外光谱仪对试样进行测试, 测试温度为室温.

1.5.2 核磁共振谱 (NMR) 分析 以 CDCl_3 为溶剂, 采用德国 Bruker 型核磁共振谱仪测试, 测试频率为 300 MHz.

1.5.3 凝胶时间 采用 HG-B (天津市光华仪器厂) 凝胶实验仪测定树脂在不同温度下的凝胶时间.

1.5.4 冲击强度 按照国标 GB/T2571-1995, 采用 JBL-5 (深圳凯强利试验仪器有限公司) 冲击试验机测试固化树脂的冲击强度. 每个树脂至少选用 5 个试样测定, 试样尺寸为 $(50 \pm 0.2) \text{ mm} \times (7 \pm 0.2) \text{ mm} \times (4 \pm 0.2) \text{ mm}$.

1.5.5 热失重 取 8 ~ 10 mg 研成粉末的固化样品, 在氮气气氛下, 于美国 PerkinElmer Pyris 1 型热重分析仪上进行测试. 测试温度范围为 50 ~ 800℃, 升温速率为 10 K/min, 以样品失重 5% 时的温度 (T_5) 定义为初始分解温度. 采用割线法, 按照式 (1) 计算树脂体系的耐热等级 (TI)^[6]:

$$\text{TI} = 0.49 \times [T_5 + 0.6 \times (T_{30} - T_5)] \quad (1)$$

其中, T_{30} 为热失重 30% 对应温度.

1.5.6 介电性能 采用德国 Novocontrol Concept 80 型介电测试仪测试. 温度为 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$, 频率为 $1 \sim 10^6 \text{ Hz}$, 样品尺寸为 $(25 \pm 0.5) \text{ mm} \times (25 \pm 0.5) \text{ mm} \times (3 \pm 0.2) \text{ mm}$.

1.5.7 吸水率 按照 GB/1034-86* 测试. 将样品表面打磨光滑后用清洁的湿布擦拭, 然后把样品放在 110℃ 的烘箱内干燥至衡重, 取出后立即放入干燥器中冷却至室温. 从干燥器中取出后立即称重并记录, 准确至 1 mg. 把处理过的样品放入盛有 23℃ 去离子水的容器中, 隔 24 h 后从水中取出试样, 用滤纸吸干表面的水分后立即称重. 按照式 (2) 计算吸水率.

$$\text{吸水率} = (\text{吸水后重量} - \text{吸水前重量}) / \text{吸水前重量} \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 改性 BMI 体系的设计

BMI 为高熔点粉末, 其熔点与固化温度相近, 因此 BMI 的成型工艺窗口极窄, 难以独立成型. 与二元胺共聚是 BMI 改性的方法之一, 但是 HBPSi(N) 上的端氨基密度大, 与 BMI 的反应十分剧烈, 导致树脂的黏度增长很快, 不利于树脂质量的控制, 因此, HBPSi(N) 不能直接用于 BMI 的改性.

与 DBA 共聚是迄今 BMI 改性技术中效果最好、应用最成熟的改性方法之一, BMI/DBA 树脂的特点是工艺性好、固化物综合性能优, 因此本文借助该方法的优点, 设计由 BMI、DBA 和 HBPSi(N) 组成的新型改性 BMI 树脂体系. 这 3 个组成中, DBA 既不能自聚, 也不能与 HBPSi(N) 共聚, 而只能与 BMI 共聚, 所以 BMI 和 DBA 的摩尔比设定为 2:1.

在体系基本组成确定后, 材料的制备工艺就成为另一个关键. 本文设计了二步法和一步法两个工艺. 所谓二步法是分别合成 HBPSi(N) 和 BMI/DBA 预聚体, 而后将二者混合. 但是研究发现当二者混合后, 整个体系的反应十分剧烈. 这是因为氨基与酰亚胺环上的双键反应^[7]放出的热量较大 (图 1), 该热量促进反应的进一步反应, 导致体系的反应剧烈, 较难控制.

为克服二步法存在的问题, 本文发展了一步法, 即在室温下将 BMI、DBA、KH550 和一定比例的水一步混合, 在氨基与活性双键反应放出的热量的作用下, KH550 同时发生水解生成超支化结构 (图 2), 而后再升温至 130℃ 进行酰亚胺与 DBA 的双烯加成反应 (图 3). 该方法的最大的特点是反应易于控制.

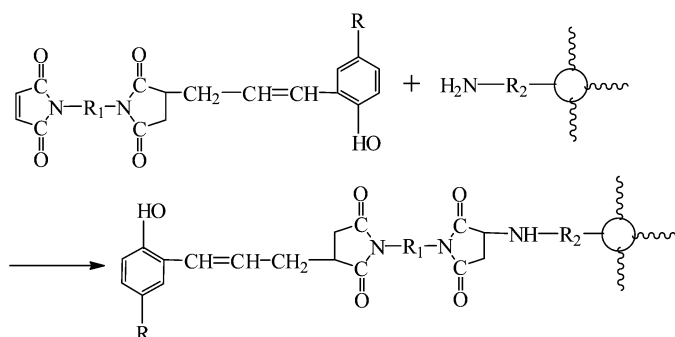


Fig. 1 Copolymerization between HBPSi(N) and BMI/DBA

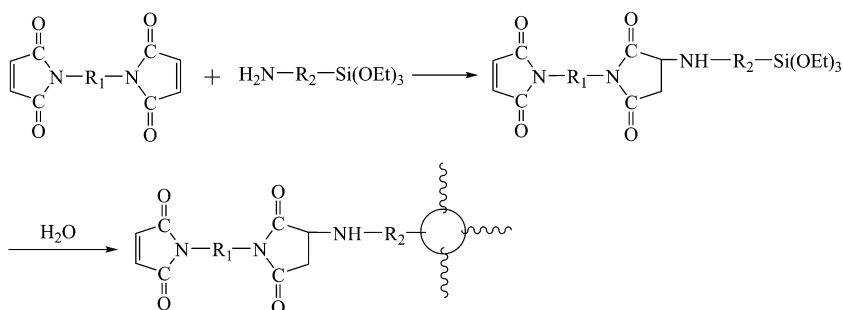


Fig. 2 Reactions of BMI and KH550 at room temperature during one-step method

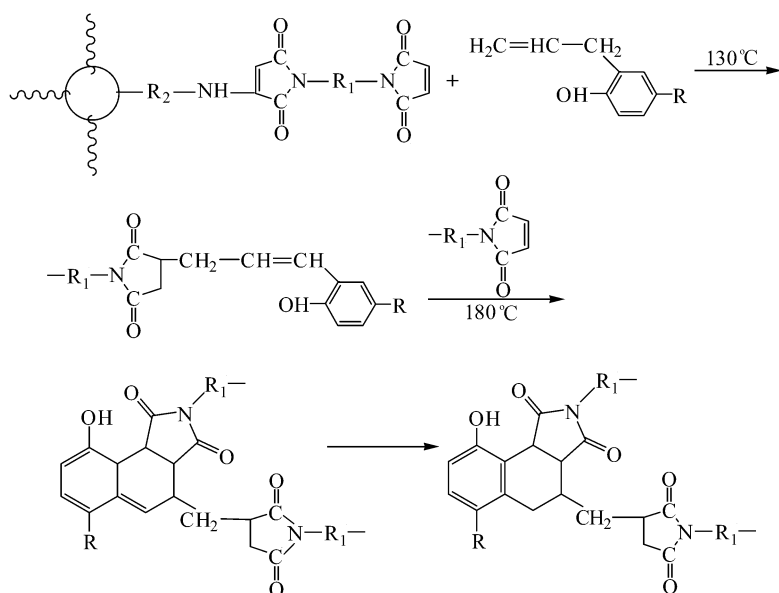


Fig. 3 Copolymerization between maleimide and DBA

2.2 HBPSi(N) 的表征

图4是KH550和HBPSi(N)的FTIR谱图, KH550的IR图在 1072 cm^{-1} 处存在尖锐的吸收峰, 其是 $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ 的特征吸收峰. 而HBPSi(N)的谱图在 $1000\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 处存在强且宽的吸收峰, 它是 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 的弯曲振动吸收峰^[5,8], 这表明烷氧基已经成功水解为羟基. 此外, KH550

和HBPSi(N)的FTIR谱图均在 $3300\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 处出现 $-\text{NH}_2$ 的吸收峰, 但是前者的峰强明显低于 $2900\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 处的烷基峰强, 而后的峰强则与 $2900\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 处的烷基峰强相当, 说明HBPSi(N)的FTIR谱图在 $3300\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰不仅归结于 $-\text{NH}_2$ 吸收峰, 还应包含其他基团的吸收峰, 即 $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ 的吸收峰, 这与前

人的研究结果相似^[5].

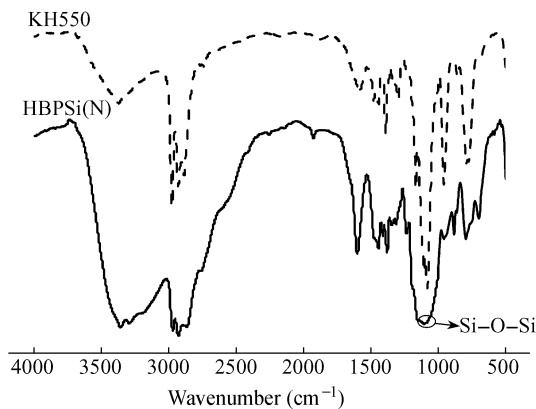


Fig. 4 FTIR spectrum of KH550 and HBPSi(N)

图 5 是 HBPSi(N) 的¹H-NMR 谱图,其中在 $\delta = 3.41$ 处是端氨基氢的化学位移, $\delta = 2.44$ 、 0.97 和 0.41 处是氨丙基中 CH_2 的化学位移, $\delta = 1.33$ 、 3.59 处则分别归属于乙氧基中 CH_2 、 CH_3 的化学位移.

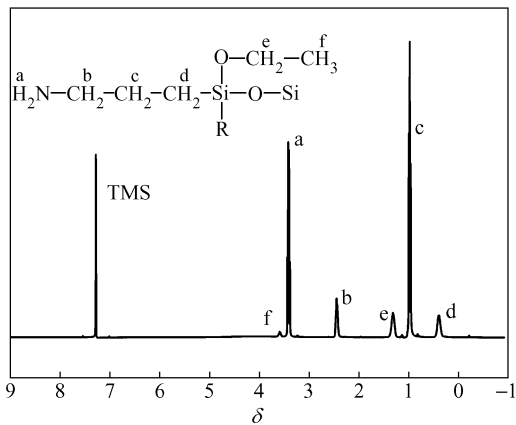


Fig. 5 ¹H-NMR spectrum of HBPSi(N)

2.3 树脂凝胶时间的研究

凝胶时间反映树脂熔体在某一温度下从流动态至凝胶态的转化情况^[9],是热固性树脂反应性的一个重要指标,尤其对复合材料成型工艺的选择十分重要.一般,耐热树脂的反应性较差,表现之一为在较高温度下仍然有较长的凝胶时间.

图 6 是 B/D 和 B/D/H(N) 体系的凝胶时间-温度曲线,可以看出在整个测试温度范围内,所有 B/D/H(N) 体系的凝胶时间均低于 B/D 树脂的凝胶时间,特别是在较低温度下.此外,少量 HBPSi(N) 的加入即可有效减少体系的凝胶时间,且随着 HBPSi(N) 含量的增加,凝胶时间依次降低.150℃ 下,B/D/H(N) 24% 体系的凝胶时间为

45 min,约为 B/D 树脂凝胶时间的 49%.这是由于氨基与 BMI 的反应温度低于 BMI 与 DBA 的共聚反应,因此随着 HBPSi(N) 含量的增加(即氨基的增加),B/D/H(N) 体系的凝胶时间减少.

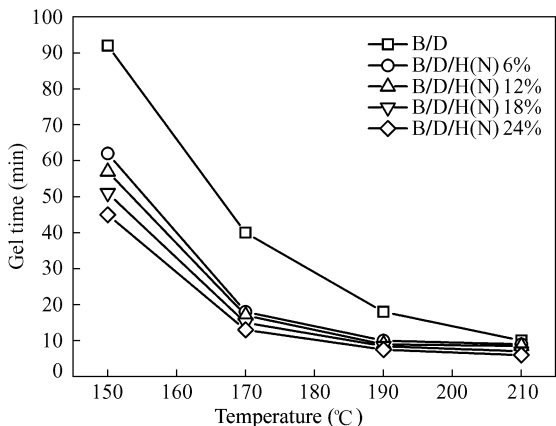


Fig. 6 Dependence of gel time on temperature for B/D and B/D/H(N) with different HBPSi(N) contents

2.4 固化树脂的性能

2.4.1 韧性 冲击强度是表征材料韧性的一个重要指标之一.图 7 是 B/D 树脂和不同 B/D/H(N) 固化树脂的冲击强度,可以看出 B/D/H(N) 固化树脂的冲击强度明显高于 B/D 树脂的相应值,且随 HBPSi(N) 含量的增加而依次显著提高. HBPSi(N) 24% 的冲击强度为 15.2 kJ/m^2 ,约为 B/D 树脂相应值的 2 倍.

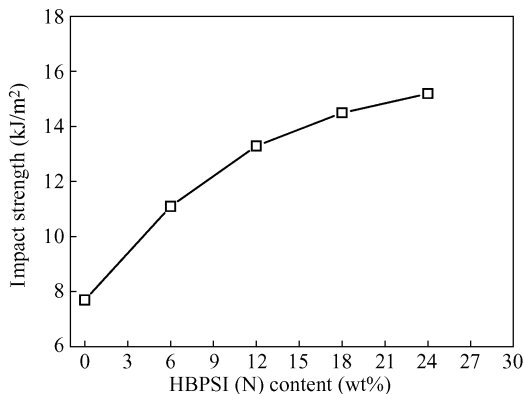


Fig. 7 Relationship of impact strength on HBPSi(N) content for cured B/D/H(N) resins

HBPSi(N) 对 B/D 树脂的增韧作用主要缘于其对固化树脂结构的改变.首先,HBPSi(N) 主链是柔性的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 链,可以赋予固化树脂良好的韧性.其次,超支化聚合物的空腔结构使得固化物受载时,可以通过自身空穴化而吸收大量的能量^[10].第三,对 B/D 树脂而言,其固化网络的结

构由 BDM 与 DBA 的共聚产物(图 2)及 BDM 自聚物(图 3)组成;而 B/D/H(N)树脂在固化时首先发生—NH₂与 BDM 的扩链反应(图 1),而后进行马来酰亚胺与 DBA 的共聚及 BDM 的自聚,所以与 B/D 树脂相比,B/D/H(N)树脂交联点间的链长增大,从而对裂纹的产生和扩展产生缓冲作用.以上三方面的因素共同作用,导致固化物的冲击强度随 HBPSi(N)含量的增加一直呈上升趋势.但随 HBPSi(N)含量的增加,硅羟基会有部分缩合,使得体系的交联密度因 HBPSi(N)的自聚反应而上升,因此当 HBPSi(N)含量达到一定值后,B/D/H(N)体系的冲击强度随 HBPSi(N)含量的增加而趋于稳定.

HBPSi(N)对 B/D 树脂的增韧效果也可以从断裂形貌的变化上得到进一步证实.图 8 为 B/D 和 B/D/H(N)24%体系的冲击断面 SEM 照片,可以看出,B/D 树脂的断面较为光滑、平整,而 B/D/H(N)24%体系的断面粗糙,并存在很多的韧窝,呈现出典型的韧性断面特征.

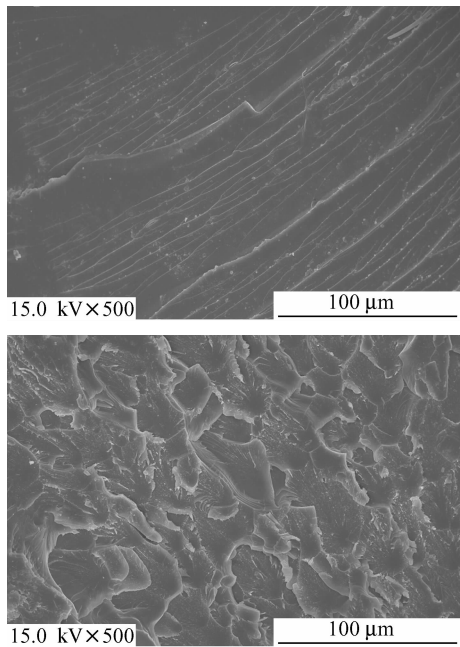


Fig. 8 SEM microscopes of cross-sectional areas of B/D and B/D/H(N) 24% resins after impact tests
a) B/D resin; b) B/DH(N) 24% resin

为进一步证实 B/D 树脂和 B/D/H(N)树脂交联结构的不同,对它们进行了 FTIR 和¹H-NMR 分析.图 9 是两种固化树脂的 FTIR 谱图,与 B/D 固化树脂的 FTIR 谱图相比,B/D/H(N)固化树脂的 FTIR 图谱在 1139 ~ 1200 cm⁻¹处出现了 Si—

O—Si 的较宽的特征吸收峰,在 1640 cm⁻¹出现了一—NH—的剪式振动吸收峰^[11],表明 HBPSi(N)上的端氨基与酰亚胺环上的双键发生了共聚反应.该共聚反应也可以从 B/D/H(N)预聚体的¹H-NMR 谱图(图 10)上所出现的仲胺氢的化学位移(δ = 2.18)得到证实.以上分析证明了含端氨基的超支化 HBPSi(N)结构以化学键合的方式,成功地引入到了固化结构中.

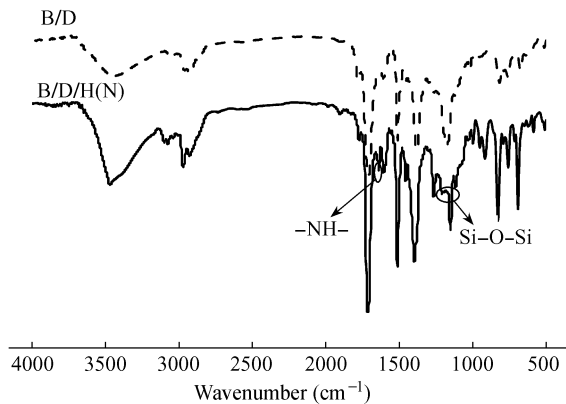


Fig. 9 FTIR spectra of B/D and B/D/H(N) prepolymer

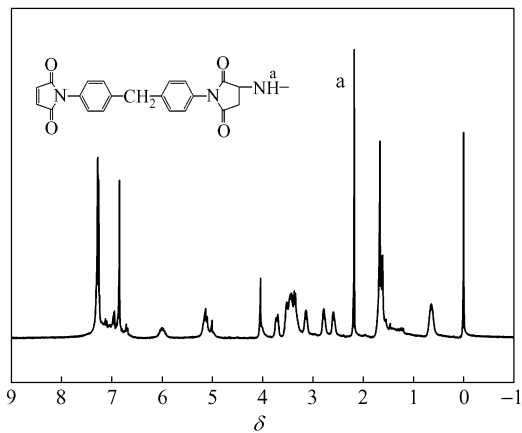


Fig. 10 ¹H-NMR spectrum of B/D/H(N) prepolymer

2.4.2 热稳定性 图 11 给出了 B/D 和不同的 B/D/H(N)体系的 TG/DTG 曲线,从中获得的特征热分解参数列于表 1 中. B/D/H(N)固化树脂的各特征热分解参数均高于 B/D 的相应值,且随 HBPSi(N)含量的增加而依次显著提高,表明了 HBPSi(N)可以在增韧的同时有效提高材料的热稳定性.显然这应归因于聚硅氧烷突出的热稳定性^[12].与此同时,B/D/H(N)体系中的超支化结构,也有利于抑制局部弱点的热裂解扩展,进而提高材料的耐热性.

Table 1 Characteristic data from TG analyses of cured B/D and B/D/H(N) resins

Systems	T_5 (°C)	T_{30} (°C)	TI (°C)	Temperature of maximum degradation rate (°C)	Char yield at 800°C (%)
B/D	364.2	448.8	203.3	448.1	21.4
B/D/H(N) 12%	368.2	460.1	207.4	456.1	29.2
B/D/H(N) 24%	372.2	474.8	212.5	464.1	36.9

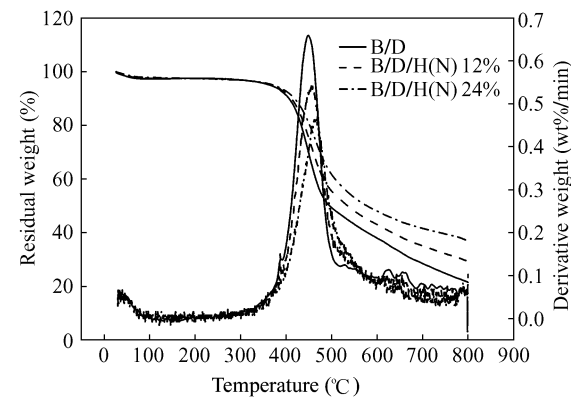


Fig. 11 Overlay TG and DTG curves of cured B/D and B/D/H(N) resins

2.4.3 介电性能 图12是固化B/D与各B/D/H(N)树脂的介电常数随频率变化的曲线.可以看出,(1)在测试频率范围内,各B/D/H(N)树脂均具有与B/D树脂相同的优良的介电常数对频率的稳定性;(2)B/D/H(N)树脂的介电常数略高于纯B/D树脂的相应值,且随HBPSi(N)含量的逐步增加而依次增加,当HBPSi(N)含量为18%时,树脂的介电常数达到最高值(增幅约为B/D值的8%),而后继续增加HBPSi(N)含量,B/D/H(N)体系的介电常数有所减小.

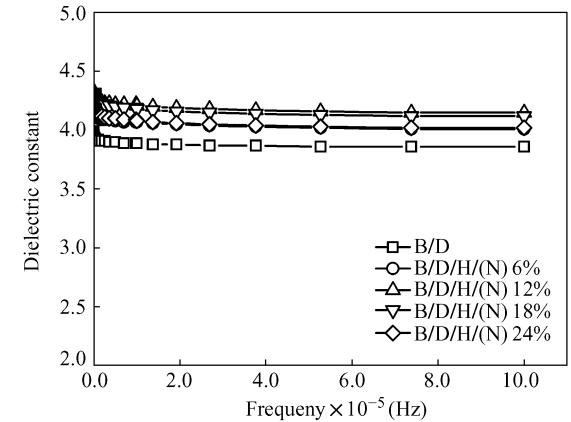


Fig. 12 The dielectric constant of cured B/D and B/D/H(N) resins over a wide frequency range

图13是固化B/D与各B/D/H(N)树脂的介电损耗随频率变化的曲线.在整个频率范围内,各

B/D/H(N)体系不仅保持了B/D树脂优良的介电损耗对频率的稳定性,而且B/D/H(N)体系的介电损耗显著低于B/D的相应值,后者仅约为后者的50%左右.

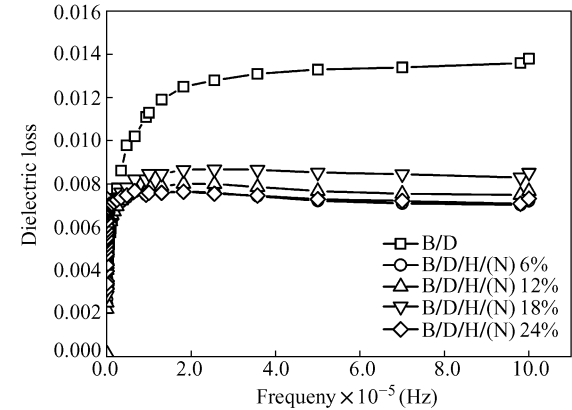


Fig. 13 The dielectric loss of cured B/D and B/D/H(N) resins over a wide frequency range

聚合物的介电性能取决于分子链的极性^[13],以及电场中偶极子的取向和松弛.由于偶极子的取向过程需伴随聚合物分子链段运动,因此介电性能与聚合物的结构密切相关.聚硅氧烷具有较低的介电常数(3.2~4.0)和介电损耗(10^{-3}),由于HBPSi(N)具有与聚硅氧烷相似的分子链,所以HBPSi(N)的加入不会对B/D树脂的介电性能产生劣化作用.另一方面,HBPSi(N)的加入增加了体系的柔性链段,提高了偶极子取向和松弛的倾向.上述两方面的共同作用导致B/D/H(N)体系的介电常数基本与B/D树脂的介电常数相当,而前者的介电损耗显著低于后者的相应值.

2.4.4 吸水性 低吸水性是高性能树脂应具备的重要性能之一,因为吸水后材料的许多性能如热学、力学和电学性能均会劣化,所以对改性树脂进行吸水性的考察十分必要.

图14是B/D和不同B/D/H(N)体系的吸水率图,从中可以看出,B/D/H(N)体系的吸水率均显著低于B/D树脂的相应值,这主要是因为HBPSi(N)是以疏水的Si—O—Si为主链^[14].就B/D/H(N)体系而言,吸水率先随HBPSi(N)含

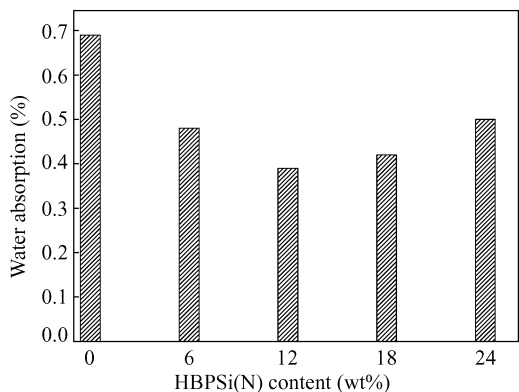


Fig. 14 Dependence of water absorption on HBPSi(N) contents for B/D/H(N) resins

量的增加而降低,在 HBPSi(N) 含量为 12% 时达到最低值(0.39%),仅约为 B/D 树脂吸水率的 58%;当 HBPSi(N) 含量继续增加后,吸水率升高.这主要是因为超支化聚合物的空腔结构,使得吸收的水分子可能会通过毛细管效应进入整个网

络结构中,从而增强了吸水性.

3 结论

通过一步法制备了 B/D/H(N) 体系,克服了二步法存在的固化反应难以控制的缺点. B/D/H(N) 体系的固化反应和固化物性能均与 HBPSi(N) 的含量密切相关.由于氨基与 BMI 的反应温度低于 BMI 与 DBA 的共聚反应,所以 B/D/H(N) 体系的凝胶时间均少于 B/D 体系,且随 HBPSi(N) 含量的增加(即氨基的增加),体系的凝胶时间显著减少.此外,HBPSi(N) 的加入不仅可以显著提高固化物的韧性,而且大幅度提高固化树脂的耐热性、介电性能和耐湿性,这些主要是因为 HBPSi(N) 不仅集成了聚硅氧烷优良的综合性能(突出的耐热性、韧性、介电性能和低吸水率)与超支化聚合物的特殊空腔结构,而且改变了固化网络的化学结构,主要表现在增加了一NH₂与 BDM 的扩链反应的结构.

REFERENCES

- Liang Guozheng(梁国正),Gu Aijuan(顾媛娟). Bismaleimide(双马来酰亚胺),1st ed(第一版). Beijing(北京):Chemical Industry Press(化学工业出版社),1997. 8~17
- Si Qingfa(佘庆法),Fan Xiaodong(范晓东),Wang Shengjie(王生杰),Kong Jie(孔杰). Chinese Polymer Bulletin(高分子通报),2006,(6):44~56
- Marie D, Karen K, Wendy T, Russell V. Compos Sci Technol,2005,65:2156~2166
- Pawel G P, Magdalena K, Gabriel R. Polymer,2007,48:1857~1865
- Zhang Guobin(张国彬),Fan Xiaodong(范晓东),Liu Yuyang(刘郁杨),Kong Jie(孔杰),Wang Shengjie(王生杰). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2007,(7):644~646
- Huang Jin(黄进),Ma Na(马娜),Zhu Rongqi(朱蓉琪),Sheng Zhaobi(盛兆碧),Gu Yi(顾宜). Insulat Mater,2007,(1):8~10,13
- Huang F, Rong Z, Shen X, Huang F, Du L, Li Z. Polym Eng Sci,2008,45:1022~1028
- Smith A L. The Analytical Chemistry of Silicones. New York:Wiley Interscience,1991. 291~292
- Gu A J, Liang G Z. Polym Int,2004,53:1388~1393
- Boogh L, Pettersson B, Manson J A E. Polymer,1999,40:2249~2261
- Jiwon C, Jason H, Albert F Y, Quan Z, Richard M L. J Am Chem Soc,2001,123:11420~11430
- Huang Fuwei(黄福伟),Zhou Yan(周燕),Shen Xuening(沈学宁),Huang Farong(黄发荣),Du Lei(杜磊). Aerospace Materials & Technology(宇航材料工艺),2008,(2):17~20
- Qin Liang(秦亮),Chen Qi(陈麒),Zhang Yirong(张宜荣),Zhou Zheng(周正),Ni Lizhong(倪礼忠). Journal of Functional Polymers(功能高分子学报),2004,(3):109~112
- Yang C Z, Gu A J, Song H W, Xu Z B, Fang Z P, Tong L F. J Appl Polym Sci,105:2020~2025

MODIFICATION OF BISMALEIMIDE RESIN BY HYPERBRANCHED POLYSILOXANE

MENG Qinghui, GU Aijuan, LIANG Guozheng, YUAN Li

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123)

Abstract By combining the copolymerizing modification with the synthesis of hyperbranched polysiloxane containing terminate amine groups (HBPSi(N)) in one step, a new kind of modified bismaleimide (coded as B/D/H(N)) resins was developed. Comparing to the resin made up of 4,4'-bismaleimidodiphenylmethane (BDM) and *o,o'*-diallylbisphenol (DBA) (coded as B/D), the effect of HBPSi(N) content on the properties of B/D/H(N) was discussed. Results show that HBPSi(N) content has great influence on the properties of B/D/H(N), the small incorporation of HBPSi(N) into B/D resin not only significantly improves the toughness, but also effectively decreases the gel time, improves the heat resistance and dielectric properties and reduces water absorption. These improvements result from the change in the chemical structure of the network by the incorporation of HBPSi(N). The outstanding integrate properties of B/D/H(N) indicate great potentiality in fabricating advanced polymeric composites and high performance adhesives.

Keywords Bismaleimide, Hyperbranched polysiloxane, Toughness, Heat-resistance, Dielectric property