



双马来酰亚胺树脂增韧进展

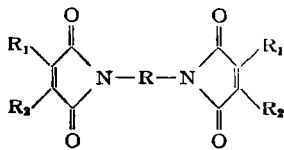
刘 润 山

(湖北省化学研究所, 武汉, 430074)

摘要 双马来酰亚胺树脂是一类新型耐热高分子, 应用日趋广泛。针对其脆性近年人们开展了大量增韧研究并取得明显效果, 本文拟对这方面的进展给以系统介绍和评述。

关键词 增韧双马来酰亚胺树脂、进展

随着现代技术对高分子材料性能要求的提高, 耐热高分子及其化学迅速发展, 近十几年来已研制出主要用作胶粘剂和高性能复合材料的耐高温聚合物有^[1,2] 氟化聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、降冰片烯基和炔基封端聚酰亚胺、双马来酰亚胺(BMI)树脂、聚苯基喹噁啉、酞花青聚合物和苯并环丁烯等, 其中最容易加工的是BMI。因此有人^[3]提出把改性BMI树脂摆在发展高性能复合材料新型树脂基体的首位。BMI是一类通式为



具有贫电子双键的马来酰亚胺(MI)为端基的双官能团化合物, 其树脂具有与典型热固性树脂相似的流变性和可模塑性, 可用与环氧树脂相同的一般方法加工, 但它同环氧树脂一样也有固化物交联密度很高使材料显脆的弱点。因此BMI树脂作为聚酰亚胺的一类在保持固有的耐高温、耐辐射、耐潮湿和耐腐蚀等特性的同时, 对其进行克服脆性、提高韧性的改性就成了适应高要求和扩大新应用的技术关键。改性BMI树脂在不耐高温

的环氧树脂和耐高温而难加工的聚酰亚胺之间, 具有既耐高温又易加工的有利特点, 这也大大推动了它的增韧改性技术的发展。

关于BMI树脂增韧1987年 Stenzenberger指出以下途径^[4]: 橡胶增韧聚双马来酰亚胺; BMI与烯丙基苯基化合物共聚; 与苯乙烯型单体共聚; 与二元胺进行Michael加成反应使链延长以及用热塑性树脂作增韧改性剂等。最近几年又有不少以改善耐热热固性树脂基体韧性为主要目的, 研制被称作链延长双马来酰亚胺(Chain-Extended Bis-maleimides)的报道^[5,6]。

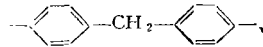
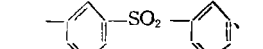
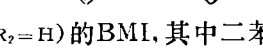
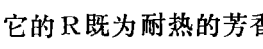
一、BMI的链延长和 亚胺-环氧

常用于分子链延长的是桥基R (见前通



刘润山 副研究员, 54岁, 秦皇岛人。1962年毕业于山西大学和中科院长春应用化学研究所, 同年在该所参加工作, 从事高分子辐射化学研究。1973年调至湖北省化学研究所, 长期从事耐热高分子和胶粘剂研究。已公开发表和交流论文50多篇。现为武汉粘接学会理事和中国复合材料学会树脂基复合材料专业委员会委员。

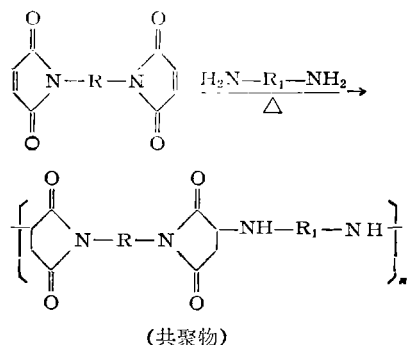
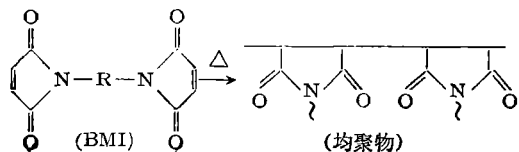
刘润山 副研究员, 54岁, 秦皇岛人。1962年毕业于山西大学和中科院长春应用化学研究所, 同年在该所参加工作, 从事高分子辐射化学研究。1973年调至湖北省化学研究所, 长期从事耐热高分子和胶粘剂研究。已公开发表和交流论文50多篇。现为武汉粘接学会理事和中国复合材料学会树脂基复合材料专业委员会委员。

式)为短链(如R为 , , , , $(\text{CH}_2)_n$ 和 $R_1=R_2=\text{H}$)的BMI,其中二苯甲烷型的最常用,因它的R既为耐热的芳香基又在R为芳香基的BMI中熔点最低(154~158℃)。已如前述这类较小分子BMI的均(自)聚物很脆,故链延长增韧多以它们为对象进行。

此类链延长就是利用MI基可与二元胺、酰胺、酰肼、硫化氢、氰尿酸和多元酚等含活泼氢的化合物经加热和催化剂的作用,发生活泼氢向MI基双键加成的反应。有控制的此种链延长通称预聚合,在BMI与另一化合物按等摩尔比过量时的预聚合,生成含分子量不同的链延长BMI和少量未反应BMI的预聚物,这种熔融或溶液预聚物经热固化或与环氧化合物共固化,便可获得既耐热又具有高软化点、高模量和坚韧的树脂。

关于两种原料比例的影响,以研究和应用最多的二苯甲烷型BMI与4,4'-二氨基二苯甲烷(MDA)为例,Crivello等^[7,8]曾研究了等摩尔比的溶液聚合和产物,得到可制成薄膜和抽丝的高分子量聚氨基酰亚胺。而更多的有实际意义的工作则是以一定过量(通常为1.5~5.0:1.0)的BMI与二元胺进行熔融或溶液预聚合,便可达到使固化物适度增韧的目的。这类共聚物的性能如交联密度、粘结性、玻璃化温度、强度、模量和延伸率等均随上述摩尔比的不同而异,BMI的比例愈大,预聚物的分子量愈小,亚胺密度和交联密度愈大,韧性愈小而耐磨和耐热氧化性愈好,因而应根据需要控制一个合适的比例。

关于BMI与二元胺加成和均(自)聚机理的一般式为:



固化研究^[9]表明,以MDA作为BMI的链延长剂(Chain Extender)时发生MI双键均聚和与MDA的链延长,而且仲胺还可与链延长聚合物上其余的MI基进一步反应。从低温固化逐步升至高温固化,比只在高温固化的产物有较大的延长链和较低的交联密度。因此可通过控制固化程序进一步改善树脂的韧性。

上述称作双酰亚胺-胺或聚氨基BMI的预聚物,恰好可作环氧树脂的耐热固化剂,比例可随意调节,这种BMI-DA(二元胺)-ER(环氧)体系可在较低温度下共固化,不放出小分子挥发物,具有较好的韧性和粘结性,可作先进复合材料树脂基体^[10]和耐高温自润滑模塑料^[11],也广泛用作敷铜板和耐热绝缘层压板预浸料胶粘剂^[12]等。

二、橡胶增韧BMI树脂

液体丁腈橡胶作为第二相增韧热固性树脂,研究得最多的是用带活性端羧基的液体丁腈橡胶(CTBN)增韧环氧树脂(ER),主要是为改善ER低的冲击强度。这类增韧技术引用到BMI树脂增韧的研究近年增多^[13~15],结果表明橡胶增韧BMI树脂的断裂能、冲击强度、剪切强度和塑性延伸率等都有较大提高。其机理与ER的同类增韧相似,一般认为是在固化过程中逐渐改变网链结构的同时,橡胶从基体中析出产生相分离,形成物理上的两相结构形态,橡胶相诱发基体的耗能过程,提高基体的屈服变形能

力达到增韧目的。Takeda等^[15]研究了BMI共熔混合物用CTBN改性,经熔融预反应可得到熔点低、贮存期长的树脂。预反应时相容性增大被认为是BMI与CTBN发生了共聚合;相容性还取决于CTBN中丙烯腈(AN)含量,AN含量高相容性较好,作者认为此预反应生成的共聚物,具有BMI的双键在CTBN的烯丙基碳上反应,从而使两种分子相连接的结构。用50份CTBN改性的BNI树脂拉伸强度和断裂伸长率比原树脂分别高3倍和4倍,耐热性却无明显下降。Kinloch^[16,17]用30份CTBN改性100份BMI树脂,裂解温度和弯曲模量都有所下降,断裂能却提高15倍,韧性显著增大。该作者还曾用CTBN分别与BMI、BMI同二元胺或酰肼的反应物、BMI同单酰亚胺酰肼的反应物在130℃反应,所得树脂在210℃固化,生成有微相分离结构的韧性树脂,其搭接剪切强度比未改性树脂高50%以上。

这类用反应性液体橡胶增韧BMI树脂的改性聚酰亚胺,多用作韧性塑料和胶粘剂,用作先进复合材料基体的很少,据认为是由于弥散的不连续橡胶粒子,降低了体系在湿、热条件下的力学性能。

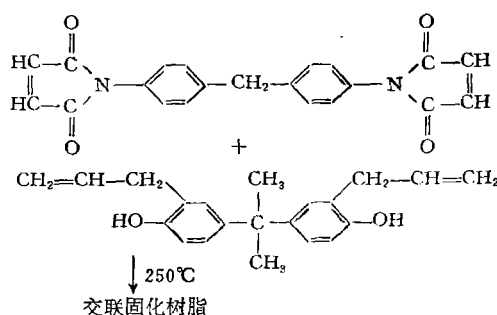
三、与链烯基化合物共聚合

近年用作先进复合材料的树脂基体,由于已如前述的原因迅速兴起BMI热,也借助早期耐热绝缘材料研究积累的技术基础,链烯基化合物以烯丙基苯基化合物为代表,在BMI改性中作为增韧共单体很快得到成功应用。此体系的特点是预聚物稳定、易溶、粘附性好,固化物坚韧、耐热、耐湿,电性能和机械性能优良,适合作漆、涂料、模型料、胶粘剂,用作树脂基体更是倍受重视,也大大推动了其发展,1984年以来美国Ciba-Geigy公司作了一系列报道^[18~21],成为BMI树脂增韧的一条重要技术途径。

该体系的基本组成是BMI与诸如烯丙基

酚或烯丙基醚等化合物。报道较多的典型体系是Matrimid 5292(Xu292),它是由4,4'-二苯甲烷型BMI(Xu292A)和作为增韧剂或单体的O,O'-双烯丙基双酚A(Xu292B)组成,两组分按化学计量在110~125℃预聚合。预聚物在室温非常稳定,在100℃熔融粘度很低保持十几小时粘度亦无明显增大,工艺性能好,用现有设备就容易加工成预浸料和复合材料,是很有竞争力的树脂基体。

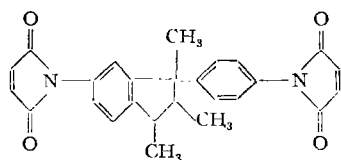
上述预聚物最终固化(见下式)后生成具有突出韧性、优良的耐湿性和机械强度、



300℃也不软化的坚韧的无定形交联聚合物,其韧性是Narmco X5245c树脂的3倍。它的固化反应^[18,20]较复杂,简单说就是MI基与烯丙基先经“烯”(Ene)加成反应生成1:1加成物,接着在较高温度下其余MI基与加成物进行Diels-Alder反应和阴离子酰亚胺(Anionic imide)齐聚作用,最后得到高交联韧性树脂。两个组分比例不同时固化物性能有所不同,但在室温下机械性能相近,其中当BMI比例较大(Xu292A:Xu292B=1.00:0.87)时,室温和高温下的强度和韧性都最好。

最近几年又相继出现了多品种两类化合物共聚共固化的新体系。联邦德国的Compi-mide796是低共熔BMI,它与间氨基苯甲酰肼的共聚物耐热、耐湿和尺寸稳定性好,只是韧性欠佳,将其与双烯丙基双酚A共聚,便可制得操作性和粘附性(Tack)具佳的预浸料,经热压固化可得韧性好、耐高温的交联聚合物^[22]。

Ciba-Geigy公司新发展的RD85-101是一种由二氨基苯茚满与马来酸酐合成的新型BMI^[24], 结构式为:

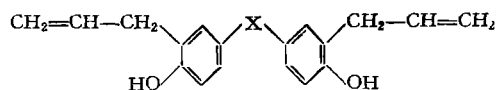


它是一种在90~100℃熔融并具有低粘度的异构体混合物, 可溶于一般有机溶剂且相当稳定, 操作性和工艺性极好, 与芳香二元胺在较低温度便有良好的反应性, 与增韧共单体双烯丙基双酚A的共固化树脂表现出极佳的韧性、热机械性能和耐湿/热性能。

据美国氰胺公司1986年介绍, 由3种BMI组成的Kerimid 353与约为1/3重的链烯基化合物共聚, 用此共聚物制造的先进复合材料显示出优良的耐热性、耐湿性、高的冲击强度和低的收缩性。

最近美国又报道^[25]用2,2'-(磺酰双(对苯氧基))-双-*n*-丙烯基苯和2,4-甲苯双马来酰亚胺与*O,O'*-双烯丙基-4,4'-(磺酰基双(对苯氧基-对苯基异亚丙基))双酚和4,4'-(1-甲基乙基叉)双(烯丙基苯醚)的混合物聚合制备的新型改性BMI树脂, 它与由2,4-甲苯双马来酰胺和双烯丙基双酚A组成的树脂比较, 显示出更优越的耐湿性和耐冲击性能。

在通式为



的双烯丙基双酚中, 桥基X除双酚A的

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$
 一基外, 亦可为—S—、—CH₂—基等, 当

X为—CH₂—基^[26]时, 与BMI的共聚合预聚物经250℃固化可得到一种高度无定形结构、软化点大于320℃和非常坚韧的交联材料。

对此类BMI与链烯基酚共聚增韧的体系, 有的工作^[27]为适应预浸料缠绕工艺还配加少量特殊酯类以增加粘附性, 加少量胺类或酚类防老剂以提高树脂的贮存稳定性。

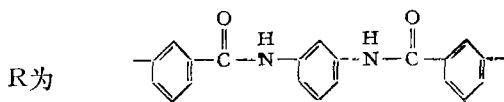
当体系中有环氧树脂作组分^[28]时, 例如双马来酰亚胺-双烯丙基双酚A预聚物同环氧树脂共固化, 或双烯丙基双酚A-环氧树脂反应物与BMI共固化, 所得树脂在375℃空气下也未热分解; 玻璃化温度大于250℃, 比现场环氧改性体系更高。

在二苯甲烷型BMI与2,4-TDI(2,4-甲苯二异氰酸酯)的混合物中, 配加增韧剂双(烯丙基苯基)型单体(如TM-120)的树脂^[29], 随TM-120含量增加热稳定性有一定程度下降, 其层压板的弯曲、层间剪切和冲击强度却因TM-120的存在增大, 当TM-120为20份时机械性能最佳。

有一种断裂韧性和工艺性俱佳的新型BMI树脂^[30], 由BMI与CH₂=CH(Me)COOCH₂CH₂OH和苯乙烯在室温预固化制得。若向该树脂中添加10%胺基或乙烯基封端的丁腈橡胶, 其复合材料的层间韧性值接近纯树脂断裂韧性值, 表明该树脂的性能已完全转移到复合材料上。

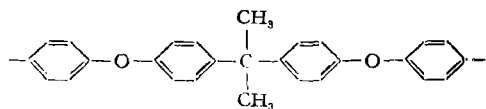
四、链延长BMI及其改性

短链BMI与二元胺的链延长(扩链)物、几种短链BMI的共熔物、BMI及其链延长混合物(如Kerimid 601、Kerimid 353及BMI-H795等)已不敷更高技术要求的需要, 近几年又发展了延长BMI的两MI基间R链的长度, 增大链的自旋和柔软性以改善树脂韧性的所谓链延长BMI。较早的工作有两MI基间连接酰胺-酰亚胺重复链节的BMI。1985年Hsu等^[31]发表了两种链延长BMI共混共聚的新体系, 即在BMI通式中当

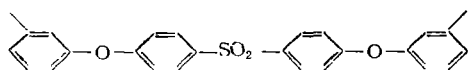


和 R_1 与 R_2 为H时为BMI-1;当R同上而 R_1 为 CH_3 、 R_2 为H时为MBMI-1。BMI-1的R链被延长并连有芳酰胺键;MBMI-1的两MI基双键上各带一甲基,这两种BMI按1:1摩尔比共混并在210℃固化,使玻璃化温度和交联密度较高的BMI-1与因甲基位阻使玻璃化温度和交联密度较低的MBMI-1各自的性能得到互补和综合,成为玻璃化温度(240℃)和交联密度适中的新体系,其弯曲强度和伸长率均比H795和环氧高得多,韧性明显改善。

Takeda等1988年发表^[6]了旨在改善分子柔软性的多种含醚键的链延长BMI,其中有R基为

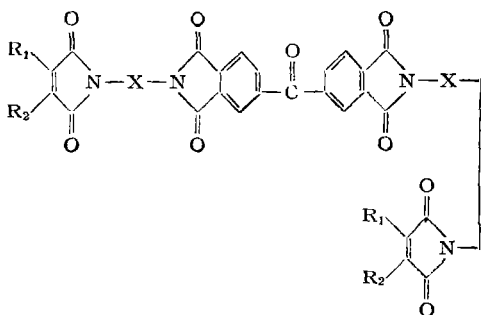


和



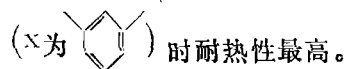
等。较长的含醚键桥基R的引入,大大降低了树脂的脆性而又不影响其耐热性。

Melissaris等1988年报道^[5]了用作耐高温树脂基体的链延长BMI,它是两MI基间连接己亚胺化二苯甲酮四酸二酐(BTDA)在内的较长桥基链段的BMI,其一般式为

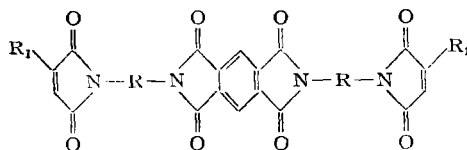


此BMI可在200~340℃热聚合,当MI双键上带有给电子基时可降低固化温度,带有吸电子基和桥基更长时则要提高固化温度。由于主链上没有留下Michael加成时对热弱的胺键,此树脂的热稳定性很高,纯氧下800℃

的炭产率为57~68%。热稳定性与所用二元胺(即X的结构)有关,使用间苯二胺

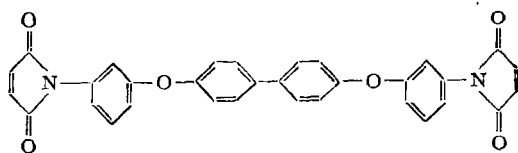


最近几年John等对此类BMI作了不少报道^[42],其中有以MI封端和均苯四酸酐酰胺链延长的新系列高温层压树脂双马来酰亚胺、双柠康酰亚胺和双二氯马来酰亚胺,其一般式可写成



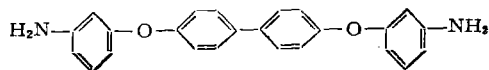
链中的R由所用二元胺决定, R_1 为H或Cl等。这些单体固化温度在209~318℃之间,双马来酰亚胺的固化温度又介于另两者之间。固化树脂在氮气和空气下小于370℃是稳定的,在无氧下800℃炭产率为53~63%。热稳定性与所用二元胺有关,顺序是对苯二胺>4,4'-二苯醚二胺>4,4'-二苯甲烷二胺>4,4'-二苯砜二胺>六次甲基二胺。作者还对含酰胺键、酰亚胺键和醚键的链延长BMI及其聚合物作了详细研究。

近年还出现了不少链延长BMI又进行Michael加成链延长和橡胶增韧等再改性的工作^[33~35]。Yamaya等将8mol结构为



(I)

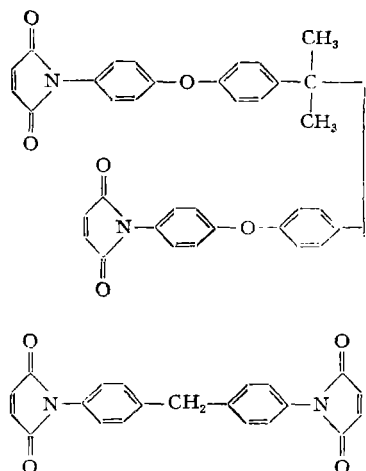
的链延长BMI与1mol结构为



(II)

的二元胺在180℃加热,预聚物经200~250℃模压固化和后固化,得到韧性好、冲击强度、弯曲强度和模量都高的耐热塑料。也有人以作耐热树脂基体为目的,以

2,5-双(4-氨基苯基)-3,4-二苯基噁吩为基础,合成6种新结构的BMI和双纳迪酰亚胺(BNI),BMI又与各种酰亚胺、酰胺和脲基结合实现链延长,单体可热聚合或与芳香二元胺经Michael反应聚合再固化。Takeda还研究了以耐热模塑品和层压板为目的,将链延长BMI再用反应性弹性体增韧的树脂,例如100份1:1的

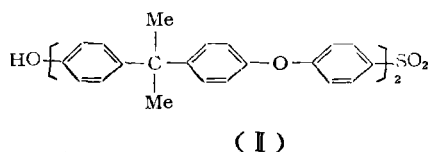
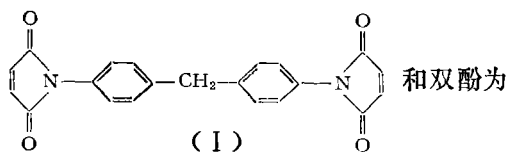


这两种BMI的混合物与10份CTBN在120℃反应10小时,经最高250℃固化的模树脂性能及对比如表1。从表看出少量橡胶增韧的树脂强度和伸长率提高,模量和分解温度有所下降。

表 1 链延长BMI树脂用CTBN增韧性能比较表

组成特点	拉伸强度 MPa	伸长率 %	弯曲强度 MPa	弯曲模量 MPa	热分解温 度,℃
有CTBN	34	1.0	43	3470	448
无CTBN	16	0.4	33	3850	481

Tada等^[36]还用芳香族或脂肪族BMI与通式为HO—B—OH的齐聚双酚按1~5:1摩尔比在催化剂存在下反应,生成的预聚物经250℃固化制得增韧树脂。例如BMI为



按3:2摩尔比反应的树脂,同I与双酚A的反应物性能之比较列于表2。由表可见两

表 2 齐聚双酚改性BMI树脂性能比较表

树脂组成	玻璃化温 度,℃	弯曲强度 MPa	弯曲模量 MPa	伸 长 率 %
I-II	320	180	4780	7.0
I-双酚A	360	180	4300	3.8

酚基间有如该文中提到的芳香聚醚-砜、聚醚-酮和聚醚-酰亚胺等较长链段时,对树脂的增韧效果较好。

五、用热塑性树脂增韧改性

用热塑性树脂(TP)增韧BMI树脂效果较明显,但至今报道不多。Stenzenberger在1988年的报道^[37]具有代表性。该工作是把BMI主树脂的加工性好但质脆,而TP韧性好但加工性差,这两者互补与调节使BMI达到增韧目的。所用BMI主树脂是Compimide 796/TM-123(TM-123是4,4'-双(4-丙烯基苯氧基)二苯甲酮)共混物。TP改性剂选用三种:聚醚砜(PS,玻璃化温度190℃)、聚醚亚胺(Ultem,玻璃化温度220℃)和聚海因(PH,玻璃化温度>250℃)。树脂组成为Compimide 796/TM-123/TP=65/35/TP。结果表明TP的玻璃化温度低时对体系的高温性能有消极影响;树脂的机械强度、模量和断裂韧性(G_{IC})均与TP的性质和含量有关,当体系中含33%PH时与不含PH相比 G_{IC} 可提高4~5倍。当TP含量较低

时Ultem的增韧效果比PH和PS好,当TP>20%时各体系的 G_{IC} 均明显改善。

该文的工作还表明,树脂的模量随TP含量的增加及其玻璃化温度的降低而下降,当玻璃化温度较低的Ultem含量为20~26%时,树脂的高温(250℃)模量明显下降(0.41GPa),而PH的玻璃化温度较高其含量即使高达33%树脂的高温模量也仍很高(2.40GPa)。当体系中含有玻璃化温度较低的PS时, G_{IC} 虽有改善但高温(>177℃)机械性能相当差,因此Ultem和PH是优选的TP。由含有PH的树脂制造的BMI/PH/T800复合材料的 G_{IC} 几乎随纯树脂的 G_{IC} 直线增加。文中的SEM研究表明,BMI/Ultem体系在TP为任何含量时均为相分离形态,而BMI/PH体系则未见清晰的相分离。

Blair等在1988年报道^[38]了将聚苯并咪唑(PBI)分散在BMI树脂中以此作先进复合材料基体树脂,研究了PBI的增韧效果,结果表明PBI可使纯树脂的断裂韧性增加100%以上,但当树脂转变为复合材料时这种增加却较小(仅增16%)。由于PBI的玻璃化温度很高,改性BMI树脂的高温机械性能可用调整树脂的组成比例来控制。

线型热塑性树脂(TP)与热固性的BMI树脂的这种改性,在TP大分子上不带有可与BMI反应的功能基时,往往与半互穿聚合物网络(SIPN)技术、相态和共混状况相关,对此进行深入研究将会优选出更多适于特定性能要求的树脂体系。据报道^[39]被称为HG9107的基体树脂就是一种SIPN树脂,它的粘附性和覆盖性好,加工操作容易,固化工艺类似环氧,固化物吸湿小,韧性好,用这种改性BMI树脂制造的先进复合材料耐破坏性和高温性能均优异,是一种高性能树脂基体。

参 考 文 献

[1] Shaw, S. J., *Mater. Sci. Technol.*, 1987, 3

- (8), 389.
- [2] Stenzenberger, H. D., *Br. Polym. J.*, 1988, 20(5), 383.
- [3] Browning, C. E., *C. A.* 99: 71808z, 1983.
- [4] Stenzenberger, H. D., *C. A.* 108: 38835n, 1988.
- [5] Melissaris, A. P., et al., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1988, 26, 1165.
- [6] Takeda, S., et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1988, 35, 1341.
- [7] Crivello, J. V., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1973, 11(6), 1185.
- [8] 莲见茂等, 高分子论文集(日), 1984, 41(10), 629.
- [9] Lind, A. C., et al., *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 1988, 59, 466.
- [10] Scola, D. A., *Polym. Compos.*, 1983, 4(3), 154.
- [11] Fencel, M., et al., *C. A.* 102: 46855K, 1985.
- [12] 刘润山、石列中等, 绝缘材料通讯, 1982, (2) 15.
- [13] Shaw, S. J., et al., *Int. J. Adhes.*, 1985, 5(3), 123.
- [14] Takeda, S., et al., *Netsu Kohasei Jushi*, 1987, 8(4), 1817.
- [15] Takeda, S., et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1988, 35, 1351.
- [16] Kinloch, A. J., et al., *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 1983, 49, 307.
- [17] Kinloch, A. J., et al., *PCT Int. Appl. WO* 8402, 528, 1984.
- [18] Chaudhari, M. A., et al., *SAMPE J.* 1985, 21(4), 17.
- [19] Chaudhari, M. A., et al., *C. A.* 107: 237924 v, 1987.
- [20] Chaudhari, M. A., et al., *C. A.* 103: 72005y, 1985.
- [21] Chaudhari, M. A., et al., *C. A.* 107: 116310 h, 1987.
- [22] Zahir, S., et al., *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, 1989, 25, 141.
- [23] Stenzenberger, H. D., et al., *Mater. Sci. Monogr.*, 1986, 35, 41.
- [24] Chaudhari, M. A., et al., *SAMPE J.*, 1989, 25(2), 17.
- [25] Abraham, T., *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, 1988, 26(12), 521.
- [26] Carduner, K. R., et al., *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 1987, 56, 660.
- [27] Schmid, R., et al., *Eur. Pat. Appl.*, EP 296, 112, 1988.
- [28] Chattha, M. S., et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1989, 28(9), 1438.
- [29] Choudhary, V., et al., *Angew Makromol. Chem.*, 1988, 160, 17.
- [30] Scholle, K. F. M. G. J., *Int. SAMPE Symp. Exhib.*, 1988, 33, 1109.

(下转第192页)

中日碳资源有效利用学术会议于1991年5月 26~29日在广州举行

随着大气污染和大气中CO₂温室效应的发展, CO₂和CO的有效利用已成为世界科学家愈来愈关心的问题。中日双边科学家, 为了人类利益, 曾多次召开过“中日双边碳资源会议”, 本次是第三次, 但比前二次范围更广, 除了CO₂及CO开发、利用研究外, 部分与碳有关的有机物和高分子也列入本次会议报告。会议的重点是研究有效的催化剂, 使CO₂, CO转化为基本的有机化工原料(如甲醇, 甲烷等), 为了使CO₂和CO固定化和有效利用, 也常用胺类, 环氧化合物等与

CO₂、CO反应, 使其生成基本的化工原料或成为聚酯、聚碳酸酯及聚脲等有用的高分子。会议由广州化学所承办, 得到我国国家自然科学基金委和日本燃油协会, 关西分会资助, 会议主席: 丛广民(广州化学所), 江英彦(中科院化学所), 松田治和(Haruo Matsuda)(大阪大学、工学部), 渡部良久(Yoshihira Watanabe)(京都大学、工学部), 参加代表日方26人、中方114人。

(潘江庆)

(上接第159页)

- [31] Hsu, M. S., et al., *SAMPE J.*, 1985, 21(4) 11.
- [32] John, A. M., et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1988, 36(3), 691.
J. Polym. sci. polym. Chem. Ed., 1989, 27, 245.
- [33] Yamaya, N., et al., *Eur. Pat., Appl., EP* 253,586, 1988.
- [34] Mikrovannidis, J. A., et al., *J. Polym. sci., polym. Chem. Ed.*, 1988, 26(10), 2811.
- [35] Takeda, S., et al., *JP* 63, 145, 335, 1988.
- [36] Tada, T., et al., *JP* 63 33, 432, 1988.
- [37] Stenzenberger, H. D., et al., *Int. SAMPE Symp. Exhib.*, 33, 1988, 1546.
- [38] Blair, M. T., et al., *Int. SAMPE Symp. Exhib.*, 1988, 33, 524.
- [39] Steiner, P. A., et al., *SAMPE J.*, 1987, 23 (2), 8.

The Development of New Tough Bismaleimide Resins

Liu Runshan

(Hubei Institute of Chemistry, Wuhan 430074)

Summary This paper has been written to review for toughening bismaleimides. The recent advancement of bismaleimide resin systems with improved toughness is summarized. The methods for toughening bismaleimide such as rubber toughening of bismaleimide, copolymerizing with allylphenyl compounds, Michael addition chain extension, taking thermoplastics as toughening modifiers, using bismaleimide-modified epoxy resins and synthesizing chain-extended bismaleimide are reviewed.

Key words Toughened bismaleimide resins, Development