第7卷 第2期　　复 合 材 料 学 报　　Vol.7 No.3
1990年 6月　　ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA　　September 1990

双马来酰亚胺型树脂基体研究

树脂基体组分配比的优化试验

马蕊然　宁荣昌　金绪刚

（西北工业大学）

摘要：本文报导改性双马来酰亚胺树脂基体各组分配比的优化试验。试验结果表明：采用单纯形重心回归设计安排试验，具有试验次数少、回归程序的精度高的优点。经检验表明：所得回归方程适用于筛选基体组分的配比。本文还采用回归方程立体图绘制方法，所得立体图型能够直观地反映组分配比对材料性能的影响规律。进一步根据回归方程借助计算机逐步搜寻确定了组分的最优配比，其树脂浇注体的性能可与80年代美国Narmco公司开发的5245C双马来酰亚胺型树脂相媲。

关键词：双马来酰亚胺树脂、回归方程（立体图）

一、前　言

纤维增强复合材料是一类性能优异的材料。尽管金属基、陶瓷基复合材料近年来有很大进展，然而树脂基复合材料的比重仍然占绝对优势。但是要扩大树脂基复合材料在航空航天领域中的应用，必须提高这类材料的耐湿/热性能和抗断裂性能、改善其成型工艺性。这些性能主要取决于树脂基体。为此，世界上发达国家都致力于开发高性能树脂基体材料。近十余年来，环氧树脂是应用最广的复合材料基体。在国外，环氧/碳纤维复合材料已用作飞机二类结构件，但是由于交联结构的环氧树脂脆性大、耐湿/热性能差、吸湿后其玻璃化温度大幅度下降，在湿/热环境下环氧树脂基复合材料上限温度约为120℃[1][2]。因此，从七十年代后期开始，不少国家着手研究室温力学性能与环氧树脂相当、而在70～80%相对湿度环境下吸湿达到饱和状态时高温性能优越的基体材料。研究结果表明：双马来酰亚胺树脂是有发展前途的一类基体材料。交联的双马来酰亚胺树脂模量高、在高温与湿/热环境下很稳定[3]，并且具有耐辐射、耐火焰、低发烟及毒物释放率低等特性，但是强度低、断裂伸长率小，性脆仍然是这类树脂的主要缺点，以致限制了双马来酰亚胺树脂在航空、航天领域的广泛应用。近年来改善双马来酰亚胺树脂的脆性便成为人们努力攻克的课题。为此，我们针对当前复合材料树脂基体的技术关键，研制了综合性能优良的Ⅰ型改性双马来酰亚胺树脂，其浇注体的主要性能与八十年代美国Narmco公司开发的5245C双马来酰亚胺树脂相媲。

本文仅报导Ⅰ型改性双马来酰亚胺树脂基体各组分配比的优化试验。

本文1988年12月收到，1989年12月23日收到修改稿。航空科学基金资助项目

二、改性双马来酰亚胺树脂基体组分的筛选

由于双马来酰亚胺型树脂体系的固有特性是难溶于丙酮、乙醇等低沸点、低毒性溶剂，其纤维增强复合材料的固化成型温度高，而且多数双马来酰亚胺均聚物及共聚物性脆，抗断裂能力低。因此，我们首先研究双马来酰亚胺型树脂体系的溶解性与复合材料固化成型工艺性。通过改性使树脂基体能溶于丙酮，同时能满足×号工程复合材料制件成型工艺的要求，然后在此基础上研究提高双马来酰亚胺树脂基体抗断裂性能的途径，并平衡基体材料的综合性能。

经过组分的筛选试验，确定改性双马来酰亚胺树脂基体的组分为A、B和C。这种树脂基体能溶于丙酮，并组成稳定溶液，在贮存过程中无固态物质析出，并能满足制作碳纤维预浸料的技术要求。碳纤维复合材料固化成型工艺可满足下列技术指标：固化温度≤180℃，后处理温度≤220℃、固化压力≤7kg/cm²（压机模压成型）或≤3kg/cm²（热压罐成型）。

三、改性双马来酰亚胺树脂基体各组分配比的优化

我们的研究工作表明：改性双马来酰亚胺树脂基体各组分之间的相互作用比较复杂，而且树脂基体的性能受组分配比的影响十分敏感，因此采用一般方法来确定组分的配比显然是不适当的。我们应用计算机辅助单纯型重心回归设计与分析进行组分A、B、C配比的优化试验。

与常用的回归正交设计、回归旋转设计相比，单纯形重心设计具有试验次数少、数据处理简单的优点。这种设计方案所得回归方程的有效程度高，其试验点个数等于回归方程系数的个数，是饱和设计。所以，单纯形重心设计是试验次数最少意义下的最优设计。

1.回归设计方案与试验安排

由于三因素的正单纯形为等边三角形，因此，我们对组分A、B、C配比的优化便采用正三角形作为浓度坐标系，以X_1、X_2、X_3分别表示组分A、B、C在树脂体系中所占的重量百分比，则A、B、C配比的约束条件为：

$$\begin{cases} x_i \geqslant 0 \quad (i=1,2,3) \\ \sum x_i = 1 \end{cases} \tag{1}$$

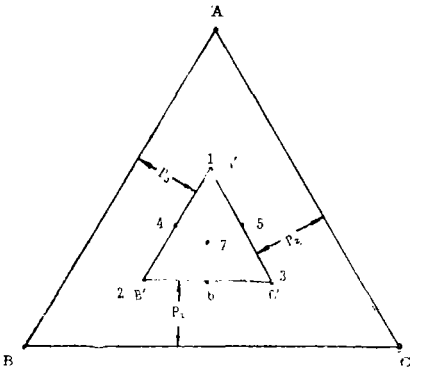

图1 试验设计图

由于树脂体系必须满足溶解性与工艺条件的要求，A、B、C的配比除了约束条件(1)的限制外，还要附加下限约束条件，而且A、B、C配比的回归设计就要在下列条件限制下安排试验：

$$\begin{cases} x_i \geqslant P_i \geqslant 0 (i=1.2.3, P_i \text{为常数}) \\ \sum x_i = 1 \end{cases} \tag{2}$$

三级单纯形重心设计的试验次数为7，试验点为三角形的三个顶点，三角形三边的三个中点和一

个三角形重心。本试验受条件(2)的限制，使得试验区域缩小至等边三角形ABC之内的小等边三角形A′B′C′（见图1）。如果以x_1'，x_2'，x_3'分别表示浓度三角形A′B′C′内的树脂体系的配比，则对于三角形ABC坐标系有下界约束的回归问题就变成对于三角形A′B′C′无约束的回归问题。这样将设计区域缩小至有效区域可在很大程度上提高设计效率。各试验点分布如图1所示。我们选择树脂基体材料的拉伸强度，模量、断裂伸长率与热变形温度为性能指标，试验设计与试验结果列于表1。

表1　试验设计与试验结果

试验点	小三角形坐标			拉伸强度 y_1,kg/cm²	拉伸模量 y_2,×10⁴kg/cm²	拉伸断裂伸长率 y_3,%	热变形温度 y_4,°C
	X_1'	X_2'	X_3'				
1	1	0	0	781	3.11	3.10	194
2	0	1	0	784	3.30	2.73	188
3	0	0	1	650	3.31	2.23	200
4	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	726	3.16	2.74	194
5	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	819	3.15	3.24	192
6	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	661	3.30	2.24	196
7	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	746	3.28	2.74	200

2、回归方程及检验

三分量三阶重心多项式回归方程为[4]：

$$\hat{y}=\sum_{i=1}^{3}b_i x_i+\sum_{i=1}^{3}b_{ij}x_i x_j+b_{123}x_1x_2x_3$$

系数计算公式为：

$$\begin{cases} b_i=y_i & (i,j=1,2,3,i<j) \\ b_{ij}=4y_{ij}-2\ (y_i+y_j) \\ b_{123}=27y_{123}-12(y_{12}+y_{13}+y_{23})+3(y_1+y_2+y_3) \end{cases}$$

将表1数据代入上述三式，求得相应的回归方程为：

$$y_1=781x_1'+784x_2'+650x_3'-227x_1'x_2'+415x_1'x_3'-224x_2'x_3'+304x_1'x_2'x_3' \quad (3)$$

$$y_2=31089x_1'+32995x_2'+33130x_3'-1805x_1'x_2'-6391.4x_1'x_3'+3495.6x_2'x_3'+18902x_1'x_2'x_3' \quad (4)$$

$$y_3=3.10x_1'+2.73x_2'+2.23x_3'-0.700x_1'x_2'+3.00x_1'x_3'-1.70x_2'x_3'+0.450x_1'x_2'x_3' \quad (5)$$

$$y_4=194x_1'+188x_2'+200x_3'+12.0x_1'x_2'-8.00x_1'x_3'-4.00x_2'x_3'+162x_1'x_2'x_3' \quad (6)$$

为了考查上述回归方程的可信性，在适当的范围内选取三组配比作了检验试验，结果见表2。从表2数据可知，各项性能的实测值与估算值的偏差均小于5%，已能满足工程上的要求，这说明方程(3)～(6)对树脂基体材料的性能进行预测与控制是可行的。

表2 试验点各项性能的实测值与估算值

试验点	y_1,kg/cm²		y_2,×10⁴kg/cm²		y_3,%		y_4,°C	
	估算值	实测值	估算值	实测值	估算值	实测值	估算值	实测值
1	771	766	3.18	3.10	3.02	3.03	199	200
2	753	771	3.23	3.19	2.84	2.94	200	199
3	738	756	3.11	3.06	2.70	2 75	197	198

3. 回归方程的分析与应用

回归方程(3) ～(6) 描述了各项性能与各组分配比之间的变化规律。为了更直观地了解性能与配比之间的关系，我们根据回归方程绘制了方程(3)～(6)的立体图，见图2。图中ΔA′B′C′是树脂基体的浓度（组分配比）三角形，垂直于ΔA′B′C′平面的坐标分别为材料的拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率与热变形温度的坐标。曲面则是各项性能随组分配比变化而变化的立体图。

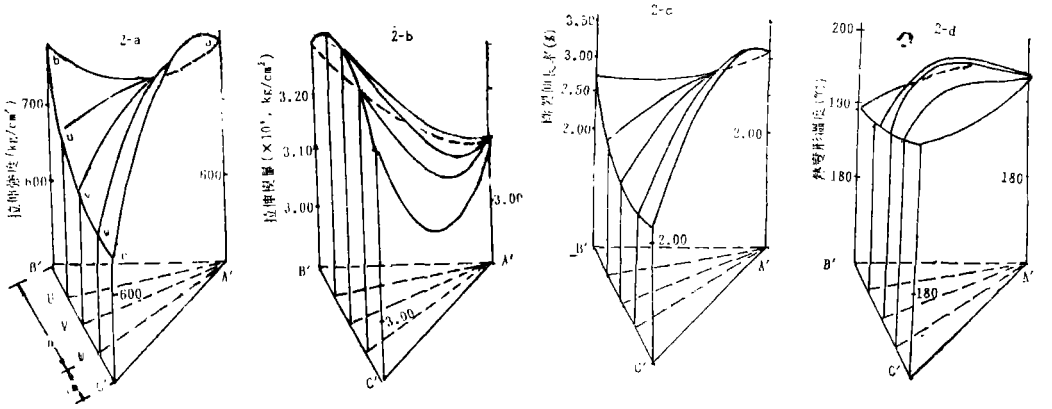

图2 回归方程的立体图

上述立体图根据以下原理与步骤绘制。

以图2—a为例，在ΔA′B′C′任一边上（设B′C′线）取若干任意点U、V、W，为了便于计算，令B′U＝UV＝VW＝WC′。显然曲面abuvwca是由许多垂直截面上的曲线所构成。例如A′B′baA′面上的ab曲线，A′UuaA′面上的au曲线等，这些曲线称之谓垂直截面上的回归曲线。因此，我们必须先寻求各垂直截面上的回归曲线方程。

通过ΔA′B′C′任一顶点的割线（如A′W）将对边分割为m、n两线段，则$m=x_2'$，$n=x_3'$，$\frac{x_2'}{x_3'}=\frac{m}{n}$（根据浓度三角形的特性，A′W线上任一点均存在$\frac{x_2'}{x_3'}=\frac{m}{n}$的关系）。由于三组分配比的约束条件为$x_1'+x_2'+x_3'=1$，因此，$x_2'=\frac{m}{n+m}(1-x_1')$，$x_3'=\frac{n}{m+n}(1-x_1')$。代入回归方程（3）（设方程(3)各项系数分别为D、E、F、G、H、I和J），即得下列回归曲线方程：

$$\hat{y}=Jmnx_1'^3+[-Gm-Hn+(I-2J)mn]x_1'^2$$
$$+[D+(-E+G)m+(-F+H)n+(-2I+J)mn]x_1'$$
$$+(Em+Fn+Imn) \qquad (7)$$

根据方程（7），计算了回归方程（3）在5个垂直截面上回归曲线的方程式：

$$\hat{y}_1^{A'B'}=227x_1'^2-230x_1'+784$$
$$\hat{y}_1^{A'U}=57x_1'^3-90x_1'^2+105x_1'+709$$
$$\hat{y}_1^{A'V}=76x_1'^3-302x_1'^2+346x_1'+661$$
$$\hat{y}_1^{A'W}=57x_1'^3-411x_1'^2+493x_1'+642$$
$$\hat{y}_1^{A'C'}=-415x_1'^2+546x_1'+650$$

上述回归曲线的特征数值汇集于表3。根据表3所列数据即可绘制回归方程(3)的立体图 2-a。

表3　回归方程（3）各垂直截面上回归曲线的特征数值

垂直截面			端点值		极值		
名称	m	n	$X_1'=0$	$X_1'=1$	位置（X_1'）	数值	性质
A′B′	1	0	784	781	0.507	725	极小
A′U	0.75	0.25	709	781	0.523	747	拐点
A′V	0.5	0.5	661	781	0.838	784	极大
A′W	0.25	0.75	642	781	0.704	805	极大
A′C′	0	1	650	781	0.658	830	极大

又根据回归方程(3) ～(6)用计算机绘制了各项性能的等值线（见图3）。

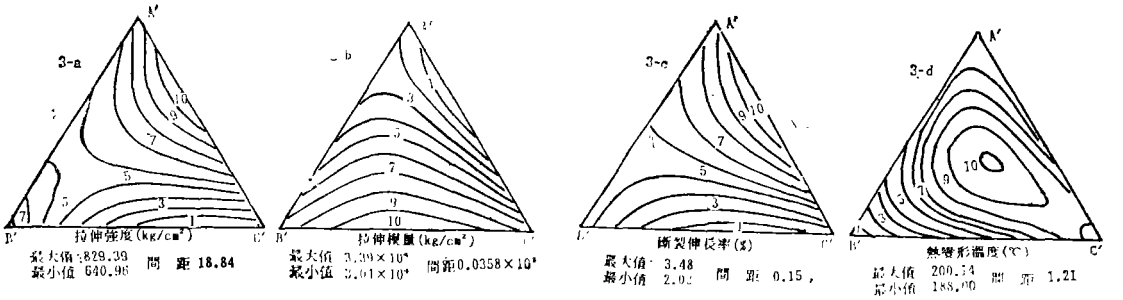

图 3　树脂基体性能的等值线图

每幅等值线图中相邻两等值线的差值均相等，11条等值线在性能指标最大值与最小值之间均匀分布，并按0、1　2……10顺序递增。

综合回归方程立体图与等值线图，我们不仅可以直观地了解组分A、B、C的配比对材料性能的影响规律，而且从回归方程(3)～(6)可以了解各组分的交互作用。

为了确定组分A、B、C的最佳配比，分析了材料各项性能的回归方程及其立体图、等值线图，并根据回归方程(3)～(6)籍助计算机搜寻树脂基体性能符合下列指标的配比范围：

拉伸强度≥780kg/cm²；拉伸模量≥3.16×10^4kg/cm²；

断裂伸长率≥2.9%；热变形温度≥199℃

搜寻结果得到了10组能满足上述约束条件的配比，各组配比的性能预测值见表4。

表4 10组配阻树脂基体性能的预测值

序号	性能预测值			
	y_1,kg/cm²	y_2,×10⁴kg/cm²	y_3,%	y_4,°C
1	782.07	3.17	3.09	199.05
2	783.20	3.16	3.10	199.00
3	781.44	3.17	3.08	199.09
4	782.42	3.17	3.09	199.04
5	783.31	3.16	3.10	199.16
6	781.47	3.17	3.08	199.10
7	782.21	3.17	3.09	199.04
8	782.86	3.16	3.10	199.14
9	781.44	3.16	3.09	199.08
10	781.86	3.16	3.09	199.01

从10组配比中选择一最适点，经过适当调整，最后确定了A、B、C组分的配比。试验结果表明浇注体的性能较好，见表5。表5中同时列出了80年代美国Narmco公司开发的5245C树脂浇注体的性能以作比较[5,6]。

表5 Ⅰ型改性双马来酰亚胺树脂性能与5245C的比较

性能 / 材料 / 测试项目	Ⅰ型改性双马来酰亚胺基体	5245C
热变形温度 °C (弯曲应力为18.5kg/cm²)	201	
玻璃化转变温度 °C		200～220
扭辫法(TBA)	217	
差热法(DSC)	218	
拉伸强度 MPa	83.0	84.0
拉伸模量 GPa	3.31	3.30
断裂伸长率 %	3.37	2.90
弯曲强度 MPa	135	146
弯曲模量 GPa	3.66	3.30
断裂韧性GIC, J/m²	95	67
密度, g/cm³	1.256	1.25
溶解性	溶于丙酮,组成稳定溶液,在贮存过程中无固态物质析出，并能满足制作碳纤维预浸料的技术要求	

四、结　论

1.采用单纯形重心回归设计进行Ⅰ型改性双马来酰亚胺树脂基体组分配比的优化，以很少的试验次数获得了有效程度很高的三元三次回归方程，检验结果表明所得回归方程可用于预测与控制树脂基体的性能。

2.综合回归方程的立体图、等值线图，可以直观地了解树脂基体材料性能与组分配比之间的关系，从回归方程还可以了解各组分的交互作用。

3.根据回归方程籍助计算机逐步搜寻法，确定了组分的最优配比，所得浇注体性能较好，可与美国Narmco 5245C树脂相媲。

参 考 文 献

1. Victor Ho, 29th National SAMPE Symposium, p.409 (1984).
2. Daniel A, Scola and Michael Bak, SAMPE Journal p.47 (1986).
3. I. K. Varma, Sangita and D.S. Sarma, J.Polym.Sci., Polym. Chem. Ed., Vol.22, p. 1419 (1984).
4. 朱伟勇等：〈最优设计理论与应用〉,辽宁人民出版社，p.476 (1981).
5. Daniel A, Scola, ICCM-V, p.1611, 1613 (1985).
6. 陈绍杰等，第五届全国复合材料科学术会议文集，p.6 (1988).

INVESTIGATION OF BISMALEIMIDE MATRIX RESIN FOR CARBON FIBRE COMPOSITES

Ⅰ. EXPERIMENTAL OPTIMIZATION OF BISMALEIMIDE FORMULATIONS

Ma Ruiran, Jin Xugang and Ning Rongchang

Northwestern Polytechnical University

ABSTRACT

This paper presents the work of experimental optimization for formulations of modified bismaleimide resins. Experimental design used was a simplex gravity center design which gives a good regression equation from a few experiments. Experimental results show that the regression equation is good enough for screening purpose. A perspective representation of response surface was put out, which visually demonstrates the relationship between the formulations and properties of the resins. Computer programs were used to assist in searching the optimum formulation. A new bis-

maleimide resin has been developed. It is processable and its properties are comparable with that of Narmco 5245C, an advanced bismaleimide resin developed in the eighties in USA.

Key Words: Bismaleimide resin, Experimental optimization, Regression equation, Optimum formulation

复合材料文摘：

Composites

Vol.19, No.1 (1988) , p.19, p.29, p.37, p.49, p.55

CF/环氧复合材料受反复冲击的损伤

对由16层构成的拟各向同性CF/环氧层板施加反复冲击，研究其损伤情况。有关冲击损伤，设冲击能量水平和循环次数为因子，对损伤状况进行调查；有关损伤状况则就其扩散和破坏状况进行了研究。对破坏的观察除目视外还检查C-s can Aconsting Imaging等，关于内部损伤问题则采用X射线等方法进行了研究。

温度对GF/聚酯层板应力-断裂时间的影响

在水中，GFRP的应力-断裂时间关系依赖于温度，因此考虑，随着温度上升使液体在基体中扩散，树脂的破坏韧性会提高，对这两个影响破坏寿命（时间）的参数的相互关系进行了探讨。设温度范围为20、30、45、60四种，测定应力与材料寿命的关系，探讨了该结果与破坏形态等之间的关系。

连续纤维增强热塑性塑料的热压釜成形探讨

用连续纤维增强的热塑性塑料适用热压釜法成理，热压釜加热并用氮气加压。采用CF/PEEK单向材料和交叉层材料，探讨了成型时的温度-时间曲线及压力-时间曲线等基本问题。关于这种成型方法还对成型用材料的热性能进行了比较，研究了成型尺寸、表面平滑性等。

GF/环氧复合材料胶接效果对层间破坏韧性的影响

用各种胶粘剂胶接GF/环氧铺层板，对其进行悬臂式层间剥离试验从而求出界面的破坏韧性值，就四种类型的胶粘剂进行相同试验并求出其特性值。还对引入人工裂纹的铺层板界面进行三点弯曲试验，由破坏求出G_{Ic}，与拉伸求得的G_{Ic}进行了比较。

高温增敏效应对CF/环氧铺层板的影响

使CF/环氧铺层板接受按程序改变的温度和湿度作用，在这样的暴露下给试件以高温增

（下转16页）