

具有良好加工性的双马来酰亚胺树脂 体系的配方优化设计

张复盛 庄严 施燕萍

(北京航空航天大学材料科学与工程系, 北京100083)

摘要 为获得具有良好加工性的双马来酰亚胺树脂体系, 本文中运用二次回归正交设计方法安排实验, 建立树脂组分配比与树脂性能之间的回归方程。运用逐步搜索法求解回归方程, 实现了树脂性能的预测, 并对树脂组分配比进行优选, 从而得到了一种具有良好成型工艺性和优良的热、力学性能的双马树脂体系。

关键词 双马来酰亚胺, 回归正交设计, 配方优选, 易加工树脂体系

中图分类号 V 255.1, TB 324

1 前言

1.1 材料

双马来酰亚胺树脂以其突出的耐热性、耐湿热性、良好的力学性能等特性, 成为理想的耐热高分子材料, 具有很高的实用价值。但由于双马树脂具有在室温或较低温度下粘度大、溶解性差、固化反应温度高的缺点, 难以满足许多成型工艺的要求, 特别是近些年迅速发展起来的树脂传递模塑成型(RTM)技术。RTM技术对树脂基体的工艺性要求较高, 树脂不仅要在室温和加工温度下具有低的粘度(一般小于1000厘泊)及一定的贮存期(大于48小时), 还要具有良好的反应性以及较低的后处理温度^[1,2]。

本文正是针对这一问题, 对双马树脂进行了改性, 树脂组分进行了合理选配, 并运用计算机辅助的二次回归正交设计方法, 确定了各组分的最优配比, 以期能满足大多数成型工艺(特别是RTM技术)要求的具有良好加工性的高性能双马树脂体系。

2 实验部分

2.1 双马树脂体系的制备

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(DABPA), 工业品, 四川江油电工材料厂。TDE-85环氧树脂, 工业品, 天津津东化工厂。MNA酸酐, 化学纯, 北京化学试剂厂。甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA), 化学纯, 北京东方化工厂。二乙烯基苯(DVB), 化学纯, 北京市化工研究院提供。

在预先确定的条件下, 按照不同的配比制备BM1/DABPA预聚物(A), 再将A在90~100℃, N₂保护下, 与一定比例的TDE-85/MNA(B)、HEMA(C)、DVB(D)混合均匀, 即可得所

收修改稿 初稿日期: 1997—02—01, 1997—05—06 航空基金资助项目

需树脂, 测定其粘度特性、凝胶特性及固化反应性等性能。

2.2 树脂浇注料的制备

将配制好的树脂注入模具中, 在一定温度下抽真空30min, 而后按80 /1h+ 100 /1h+ 120 /1h+ 170 /1h+ 200 /4h 工艺进行固化。固化后试样按国标测其力学性能和耐热性。

3 结果与讨论

3.1 双马树脂体系的组分设计

为了改善 BM I 树脂的韧性和工艺性, 使其适用于 RTM 等对树脂性能要求较高的技术中, 需要加入一些改性剂和增韧剂。根据文献[3, 4], 我们选用烯丙基苯基化合物来增韧 BM I, 以期获得优异的耐冲击性、耐热性和其他力学性能。活性共聚单体易与 BM I 发生共聚反应^[5, 6], 因此选择 HEMA、DVB 等与 BM I 反应, 目的在于降低体系的粘度和提高 BM I 树脂的聚合活性。加入一定量的环氧树脂, 是为了提高 BM I 体系的粘接性和工艺性^[7]。我们选用的 TDE-85/MNA 体系, 具有粘度低、贮存期长和耐热性好的优点。根据上述分析和探索性实验, 确定了用于 RTM 技术的 BM I 树脂体系基本组分为: (A) BM I/DABPA, (B) TD I-85/MNA, (C) HEMA 和(D) DVB。

3.2 回归正交设计方案与试验结果

上述配方中, 各组分间相互作用比较复杂, 树脂的性能对配比的变动非常敏感, 若用常规方法来确定组分配比势必非常困难。回归正交设计的方法可以在最少试验次数的条件下, 消除回归系数间的相关性, 简便易行地求出回归方程, 实现在一定范围内预测和控制树脂性能, 得到满足不同要求的最优配方。

采用二次回归正交设计来安排实验方案, 将组分 A 用量固定为 100, 以组分 B、C、D 为变量因子, 并选用三因子的二次回归正交设计表^[8]。考虑到 RTM 对树脂体系的性能的要求, 以树脂的室温(25℃)粘度、树脂固化反应温度(T_p)和浇注料的热分解温度为考核指标。根据探索实验, 确定了组分因子的变化范围, 结果列于表1。

确定出三因子二次回归正交实验方案, 共有 15 个配方实验。对于每个配方, 分别测试其考核指标, 结果列于表2。

三因子二次回归方程通用形式为

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^3 b_i x_i + \sum_{i < j} b_{ij} x_i x_j + \sum_{j=1}^3 b_{ij} x_j^2 \quad (1)$$

其计算方法参见文献[8], 由此计算实验结果, 求得相应的回归方程

$$Y_1 = 308.548 - 72.4x_1 + 10.522x_2 - 392.259x_3 - 5.372x_1x_2 + 52.547x_2x_3 + 477.398x_1^2 + 155.438x_2^2 + 394.844x_3^2 \quad (2)$$

$$Y_2 = 211.223 - 385x_1 - 0.672x_2 - 4.892x_3 + 0.875x_1x_2 - 0.625x_1x_3 - 0.625x_2x_3 + 0.502x_1^2 - 2.206x_2^2 - 3.898x_3^2 \quad (3)$$

$$Y_3 = 356.323 - 7.729x_1 - 1.597x_2 + 0.046x_3 + 4.5x_1x_2 + 2.25x_1x_3 - 5.0x_2x_3 + 6.413x_1^2 + 9.80x_2^2 + 3.705x_3^2 \quad (4)$$

表1 组分因子的变化范围

Table 1 Change range of component factors

X_j	因 子		
	X_1 (组分 B)	X_2 (组分 C)	X_3 (组分 D)
1.215	40	20	50
1	38.2	19.1	48.2
0	30	15	40
-1	21.8	10.9	31.8
-1.215	20	10	30

表2 三因子的二次回归正交设计实验方案与实验结果

Table 2 Experiment scheme and result of three factors secondary regressive perpendicular design

实验号	因子水平搭配			室温粘度	放热峰温度	热分解温度
	X_1	X_2	X_3	Y_1/cp	$Y_2/^\circ\text{C}$	$Y_3/^\circ\text{C}$
1	1	1	1	972.35	195	372
2	1	1	-1	1761.75	207	367
3	1	-1	1	983.73	197	367
4	1	-1	-1	1720.59	207	367
5	-1	1	1	998.64	202	362
6	-1	1	-1	1811.17	212	391
7	1	1	1	725.80	208	400
8	-1	-1	-1	2011.25	215	384
9	1.215	0	0	630.85	210	357
10	-1.215	0	0	1192.80	215	374
11	0	1.215	0	441.45	210	374
12	0	-1.215	0	431.00	207	367
13	0	0	1.215	513.35	200	365
14	0	0	-1.215	1066.4	212	358
15	0	0	0	622.7	210	358

对(2)~(4)方程进行显著性检验, F 检验结果列于表3。

表3 回归方程的 F 检验结果Table 3 F test results of regression equation

项 目	F 值			F 检验临界值
	Y_1	Y_2	Y_3	
一次 效应	b_1 0.695	20.758	8.157	
	b_2 0.0147	0.817	0.348	
	b_3 20.49	43.354	0.0003	$F_{0.25}(1, 5) = 1.69$
交互 效应	b_{12} 0.0028	1.013	2.019	$F_{0.10}(1, 5) = 4.06^*$
	b_{13} 0.497	0.517	0.505	$F_{0.05}(1, 5) = 6.61^{**}$
	b_{23} 0.269	0.517	2.493	$F_{0.01}(1, 5) = 16.3^{***}$
二次 效应	b_{11} 12.084	0.182	2.236	
	b_{22} 1.281	3.509	5.194	
	b_{33} 8.266	10.959	0.746	
回归方程	4.844	9.069	2.414	

$F_{0.25}(9, 5) = 1.89$ $F_{0.10}(9, 5) = 3.32^*$ $F_{0.05}(9, 5) = 4.77^{**}$ $F_{0.01}(9, 5) = 10.2^{***}$

注: ***: 表示影响非常显著; **: 表示影响比较显著; *: 表示影响显著

由表3可看出, Y_1 、 Y_2 的回归方程比较显著, 而 Y_3 的回归方程介于 $a = 0.25$ 和 $a = 0.10$ 之间, 故显著性一般。回归方程的显著性说明了回归方程(2)~(4)是比较可靠的。由表3还可以看到, X_3 对性能影响很大, 各因子的交互效应对性能影响较小, 各因子的二次效应对性能影响较大。

3.3 优选配比

在因子 $[-1.215, +1.215]$ 范围内, 通过回归方程可以预测任一配方的性能。同样, 在一定约束条件下, 采用逐步搜索法联立求解回归方程, 可得到若干满足约束条件的配比。根据要求和经验, 设定约束条件: $Y_1 = 1000\text{cp}$, $Y_2 = 205$, $Y_3 = 370$ 。经计算机求解回归方程(2)~(4), 得若干组满足上述条件的配比, 部分配比性能预测值见表4。

表4 部分配比的性能预测值

Table 4 Presumptive properties of some compositions

序号	性能预测值		
	Y_1/cp	Y_2/cp	Y_3/cp
1	812.0	198.5	373.5
2	914.4	195.6	375.2
3	974.4	204.4	378.0
4	963.0	196.7	395.7

表5 不同温度下的凝胶化时间

Table 5 Gel times at some specific temperatures

测试温度/°C	凝胶化时间/min	
	50	> 2880
80	60.67	
120	13.50	
160	1.73	
170	0.63	

从满足约束条件的若干组配比中选择最合适点, 考虑到工艺因素作适当调整, 最终确定了A、B、C、D组分的最优配比。按此配比进行试验, 测试各项性能。

3.3.1 工艺性能

该BM I树脂体系在室温下为红棕色透明液体, 可用二氧六环、丙酮等弱极性溶剂稀释。树脂在室温下(25 °C)贮存期较长, 大于一星期。树脂在不同温度下的凝胶化时间如表5所示。由表5可知, 树脂在较低温度下(50 °C)具有很长的凝胶化时间(大于48小时), 而在固化温度下(160 °C)凝胶化时间很短(约2分钟)。

树脂的粘度与温度曲线见图1。由图1可看到, 50 °C以前树脂的粘度随温度升高而发生急剧下降, 50 °C时粘度仅为140cp, 50 °C以后降低的趋势减缓, 65 °C左右曲线趋于水平。

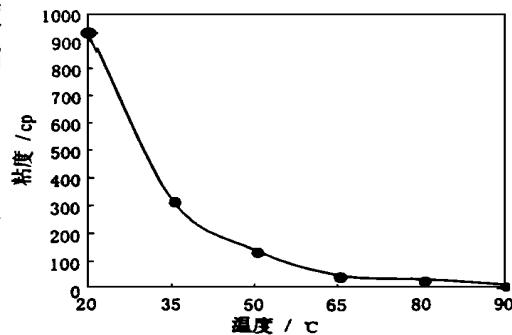


图1 粘度-温度曲线

Fig. 1 Viscosity-temperature relation curve

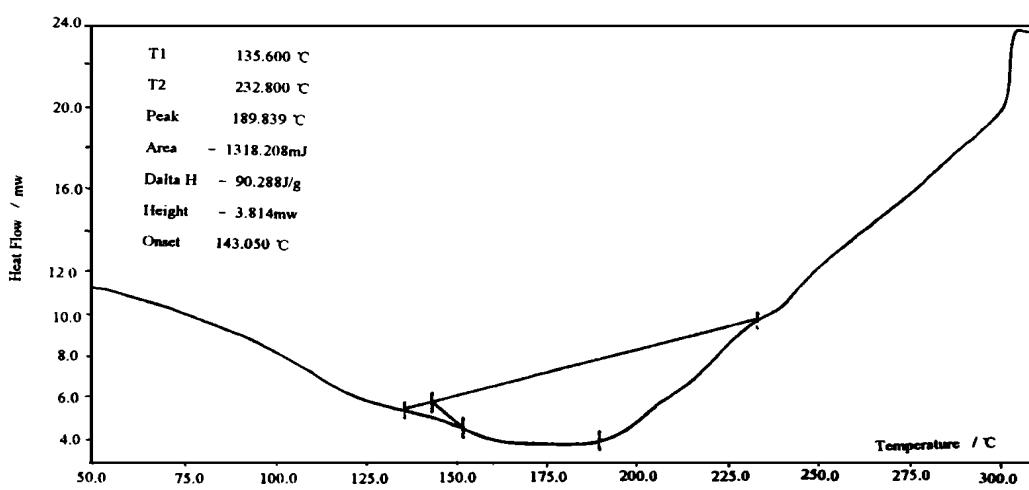


图2 未固化双马树脂体系的DSC曲线

Fig. 2 DSC curve for uncured BM I resin system

树脂的DSC曲线如图2所示。树脂起始固化温度为143 °C, 175 °C左右固化进行最剧烈。由此可见, 树脂固化所需温度较低, 完全满足大多数成型工艺的需求。

由上述结论分析, 由于树脂粘度较低, 该双马树脂可在较低温度下(如: 50 °C)进行使用, 且

适用期较长,而在一定的固化温度下又能快速固化,工艺性很好,能满足大多数成型工艺(包括RTM)的需求。

3.3.2 主要使用性能

将上述双马树脂体系按确定的工艺固化,测其各项使用性能。结果表明,该双马体系不仅具有良好的工艺性,还具有优良的力学性能,其耐热性也基本满足对用做耐热高分子树脂的较高要求。性能见表6。

表6 改性BM I树脂体系的综合性能

Table 6 Properties of modified BM I resin system

项目	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	弯曲模量/GPa	热分解温度/	玻璃化转变温度/
性能	50.7	2.6	3.1	375	218

4 结 论

(1) 运用三元二次回归正交设计的方法对BM I树脂体系组分配比进行优化,可以在较少试验次数下得到回归显著的回归方程,可用于预测与控制基体树脂的性能。

(2) 根据求得的回归方程,采取逐步搜索去,确定了改性双马树脂体系的最优配比,所得树脂的显著特点是具有良好工艺性,粘度低,适用期长,易固化。此外,树脂还具有良好的综合性能,能够满足用做耐热高分子的要求。

参 考 文 献

- 1 徐敬一, 马玉录 中国塑料, 1992, 6(2): 9
- 2 顾媛娟, 梁国正, 兰立文 玻璃钢/复合材料, 1994, (4): 28
- 3 Chaudhari M A, Cobuzzi Caro1 A, Galvin Thomas Z, et al SAM PE J, 1985, 21: 17
- 4 刘润山, 范和平 高分子材料科学与工程, 1991, (5): 8
- 5 Winter H, Mostert H A M, Tholen M G W. J Appl Polym Sci, 1992, 45: 451
- 6 梁国正, 兰立文 高分子材料科学与工程, 1994, 10(1): 99
- 7 郭铁东, 刘润山, 赵文秀 高分子材料, 1994, (1): 30
- 8 苑诗松, 丁元, 周纪芳等编 回归分析及其试验设计, 华东师范大学出版社, 1986

OPTIMAL DESIGN OF EASY PROCESSABLE BISMALIMIDE RESIN SYSTEM

Zhang Fusheng Zhuang Yan Shi Yanping

(Department of Material Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics & Astronautics, Beijing 100083)

Abstract Computer aided regression orthogonal design was used to optimize formulation of easy processable bismaleimide (BM I) resin systems. The resin system with optimized formulation had fine all-round properties and met the needs of the most part processing technology including RTM technology.

Key words bismaleimide, regression orthogonal design, formulation optimization, easy processable resin system