

双马来酰亚胺树脂流变特性研究

耿东兵^{1,2} 曾黎明¹ 黎义² 胡兵¹

(1. 武汉理工大学 湖北武汉 430070; 2. 航天材料及工艺研究所 北京 100076)

摘要: 研究了一种可用于固体润滑的耐高温双马来酰亚胺树脂的流变特性, 并根据双阿罗尼乌斯方程, 建立了与实验数据较为相符的化学流变模型, 同时对树脂粘度进行了预测。结果表明: 在 140 ~ 170 °C 范围内, 双马来酰亚胺树脂的相对粘度特性符合双阿罗尼乌斯粘度方程, 所建立的模型较好地表征了树脂的流变特性; 双马来酰亚胺树脂在温度小于 160 °C 时反应迟缓, 初始粘度较高; 随着温度的进一步提高, 树脂初始粘度降低, 粘度随时间增长加快, 在 185 °C 附近粘度急剧上升; 双马来酰亚胺复合材料比较理想的加压窗口应选择在 160 °C 附近。

关键词: 双马来酰亚胺; 流变; 固体润滑; 复合材料; 双阿罗尼乌斯方程

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 0254-0150(2007)1-149-3

Studies on Rheological Behavior of Bismaleimide Resin

Geng Dongbing^{1,2} Zeng Liming¹ Li Yi² Hu Bing¹

(1. Wuhan University of Technology, Wuhan Hubei 430070, China;

2. Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology, Beijing 100076, China)

Abstract: Rheological behavior of a thermal resistant bismaleimide resin for solid lubricant composite was studied. A rheological model based on Dual-Arrhenius equation was established with experimental data and used to simulate and forecast the rheological behavior of this resin. The results indicate that the established rheological model for relative viscosity is in good agreement with Dual-Arrhenius equation within 140 ~ 170 °C. The reaction of the resin is slow with the higher initialized viscosity below 160 °C. When the temperature rises, the initialized viscosity of the resin is decreased as well as the viscosities is increased accelerated with the peak value for about 185 °C accompanied with the time prolonged. The ideal temperature of processing window for the bismaleimide composite is about 160 °C.

Keywords: bismaleimide; rheological; solid lubricant; composite; Dual-Arrhenius equation

粘度是聚合物加工过程中需要考虑的最重要的基本性能之一。对于热固性树脂而言, 由化学反应引起的粘度变化通常叫作化学粘度。化学流变学是研究化学粘度的一个流变学分支^[1]。热固性树脂的流变性与很多因素有关, 同时流变特性较热塑性树脂复杂得多。通常采用 2 种途径研究热固性树脂的流变行为: 通过粘度-时间关系建立粘度变化的数学表达式, 研究表达式中涉及的参数与温度之间的函数关系; 通过粘度-温度关系建立数学表达式, 式中涉及的参数与其相应的动力学方程有关。众多学者提出了很多数学模型如经验模型^[2]、概率模型^[3]及凝胶模型^[4]等。双马来酰亚胺作为一种热固性树脂, 不仅具有优良的耐高温、耐潮湿性能, 而且还具有优异的自润滑特性, 国际摩擦学界已将耐高温聚合物基复合材料作为摩擦学应用研究的重点之一^[5]。应用粘度-温度-时间关系的数学模型可以指导固体润滑复合材料的加工过程。目前针对固体润滑复合材料的研究工作主要集中在热塑性树脂及酚醛、环氧等常用热固性树脂的研究, 而对于高性能双马来酰亚胺树脂的研究报道却较少。本

文作者研究了一种适用于固体润滑的耐高温双马来酰亚胺树脂体系的粘度-温度-时间的关系, 建立了其化学流变模型, 为确定其复合材料合理的成型工艺提供了理论依据。

1 实验原料、仪器

1.1 实验原料

采用的树脂体系为适合于高温使用的双马来酰亚胺树脂。其主要成分包括双马来酰亚胺单体、间苯二酚和添加剂等。

1.2 实验仪器

美国 BROOKFIELD DV-III⁺ 数字式流变仪, 用以测量不同恒温温度下以及 1 °C/min 的升温速率下树脂粘度变化。

2 实验结果与分析

2.1 动态粘度曲线分析

图 1 为双马来酰亚胺树脂体系的动态粘度曲线。由图可见: 树脂在 1 °C/min 的升温速率的加热过程中, 其粘度首先快速下降, 到 150 °C 时粘度降低速度趋于缓慢并且逐渐达到基本恒定; 随着温度的升高, 树脂化学交联反应的进行, 在 185 °C 左右粘度迅速上升。理论上讲 150 ~ 180 °C 之间都可以作为复合材料的加压点, 考虑到动态实验过程中结果的滞后性以及

与实际成型之间的差异,选择 140 ~ 170 °C 的温度作具体的粘度-温度-时间实验分析。

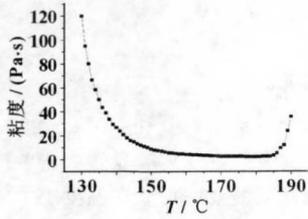


图 1 BMI 树脂动态粘度曲线

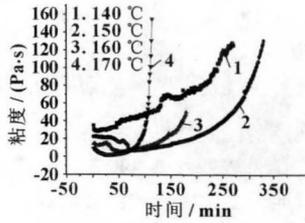


图 2 BMI 树脂粘度-时间实验值曲线

2.2 等温粘度分析

在 140 ~ 170 °C 温度范围内选取 140 °C、150 °C、160 °C 和 170 °C 4 个实验点,分别进行了等温粘度测试。测试结果见图 2。

由图 2 可知:在等温条件下,树脂的粘度除初始阶段的熔化过程略有降低外,均随着时间的延长逐渐升高。在反应起始阶段,温度对树脂粘度影响占主导地位,温度越高起始粘度值越低;随着化学反应的进行,聚合引起的分子量增大取代了温度对粘度的主导作用;在高反应速率条件下树脂分子量增长速度明显加快,树脂粘度迅速上升。

2.3 热固性树脂等温化学流变模型

根据热固性树脂的反应特性,为消除实验方法带来的误差,使实验结果更为准确地显示树脂的真实粘度特性,引入相对粘度概念^[6]。即在一定温度下,树脂在 t 时刻的粘度 η_t 与树脂初始粘度 η_0 的比值。在整个可加工成型工艺温度范围内树脂的相对粘度特性符合双阿罗尼乌斯粘度方程,其相对粘度方程如下:

$$\eta_t/\eta_0 = \exp(nt) \quad (1)$$

式中: η_t 为树脂在 t 时刻的粘度; η_0 为树脂的初始粘度; n 为模型参数; t 为保温时间。

树脂在 0 时刻的粘度 η_0 和模型参数 n 符合阿罗尼乌斯粘度方程,即:

$$\eta_0 = k_1 \exp(k_2/T) \quad (2)$$

$$n = k_3 \exp(k_4/T) \quad (3)$$

式中: k_1, k_2, k_3, k_4 为热固性树脂化学流变模型参数。

2.4 双马来酰亚胺树脂等温化学流变模型参数计算

2.4.1 初始粘度 η_0 的模型参数确定

为了确定初始粘度 η_0 的模型参数并预测出所有温度下的初始粘度 η_0 ,可将式 (2) 作以下变换:

$$\ln \eta_0 = \ln k_1 + k_2/T \quad (4)$$

通过实验数据作 $\ln \eta_0 - 1/T$ (如图 3 所示), 求出 k_1, k_2 。

由图 3 可以看出, $\ln \eta_0$ 与 $1/T$ 的线性关系非常

好,而且实验值与其符合得很理想,进行线性分析可得:

$$\ln \eta_0 = -5.28918 + 4086.92168/T \quad (5)$$

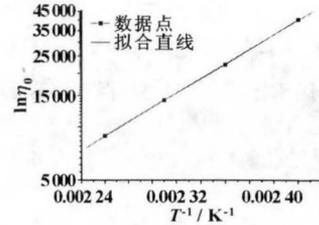


图 3 BMI 树脂模型参数值计算

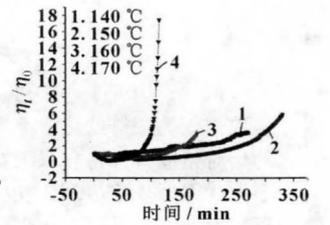


图 4 BMI 树脂相对粘度曲线

由方程可以求出该双马来酰亚胺树脂初始粘度模型参数 k_1, k_2 的具体数值,从而得到如下关系:

$$\eta_0 = 5.0458961 \times 10^{-3} \exp(4086.92168/T) \quad (6)$$

2.4.2 模型参数 (n) 的确定

将图 2 的实验结果进行整理,得到不同温度下的一系列相对粘度值,再将其对时间作图,便可得到图 4 的结果。

对 $\eta_0/\eta_t - t$ 进行非线性最小方差分析,拟合得到不同温度下的模型参数 n ,见表 1。

表 1 模型参数 n 拟合值

温度/°C	n
140	0.00433
150	0.00688
160	0.00999
170	0.01539

将式 (3) 2 边取对数,可以得到:

$$\ln n = \ln k_3 + k_4/T \quad (7)$$

取 $\ln n$ 对 $1/T$ 作图,得到图 5。

由图 5 可以看出, $\ln n$ 与 $1/T$ 的线性关系非常好,表明以上热固性树脂等温化学流变模型对双马来酰亚胺树脂的拟合具有很好的可靠性。通过对 $\ln n$ 与 $1/T$ 的线性拟合,可以计算出参数 k_3, k_4 的数值,进而可以得到模型参数 n 的具体表达式如下:

$$\ln n = 13.68107 - 7904.95915/T \quad (8)$$

2.4.3 双马来酰亚胺树脂粘度模型的确定

将式 (8) 代入式 (1),得到双马来酰亚胺树脂等温相对粘度模型:

$$\eta_t/\eta_0 = \exp[\exp(13.68107 - 7904.95915/T)t] \quad (9)$$

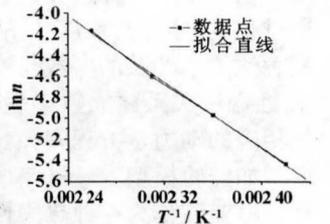


图 5 BMI 树脂模型参数数值拟合曲线

为确定该关系式的有效性，将实验数据与拟合曲线进行比较，其结果见图 6。

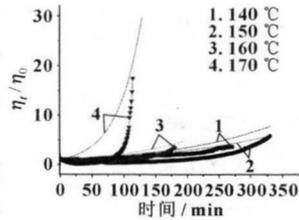


图 6 BMI 树脂相对粘度模型曲线(细实线)与试验值(粗实线)对比

由图 6 可以看出：模型曲线与实验值具有较好的吻合性。将式 (6) 与式 (9) 相结合，便可得到双马来酰亚胺树脂粘度计算数学模型如下：

$$\eta_t = 5.0458961 \times 10^{-3} \exp[(4086.92168/T) + \exp(13.68107 - 7904.95915/T)t] \quad (10)$$

2.4.4 双马来酰亚胺树脂粘度预测

由双马来酰亚胺树脂的流变分析可知，树脂在 140 ~ 170 °C 之间反应比较平缓，因此在理论上其中的任何一个温度点都有可能成为其复合材料的加压温度。170 °C 最小粘度虽然很低，但粘度随时间增长迅速，窗口时间短；140 ~ 160 °C 之间既可以满足树脂的较低粘度，又可实现较长的加压窗口，同时结合树脂粘度、适用期以及成型周期，因此双马来酰亚胺复合材料的工艺窗口可选择在 160 °C 附近。

3 结论

(1) 在 140 ~ 170 °C 范围内，双马来酰亚胺树脂的相对粘度特性符合双阿罗尼乌斯粘度方程，该模型

较好地表征了该树脂的流变特性，为成型工艺窗口的预测提供了依据。

(2) 双马来酰亚胺树脂在温度小于 160 °C 时反应迟缓，初始粘度较高；随着温度的进一步提高，树脂初始粘度降低，粘度随时间增长加快，在 185 °C 附近粘度急剧上升。

(3) 双马来酰亚胺复合材料比较理想的加压窗口应选择 160 °C 附近。

参考文献

- [1] R P Theriout, T A osswald. A numerical model of the viscosity of an epoxy prepreg resin system [J]. Poly Composite, 1999 (5): 628.
- [2] J D Ferry. Viscoelastic properties of polymer [M]. 3rd ed. New York Wiley, 1980.
- [3] J Mijoric, C H Lee. A composite of chemorheological models for thermoset cure [J]. J Appl Polymer Sci, 1989, 38: 2155.
- [4] M J Perry, et al. Resin transfer moulding of epoxy/graphite composite [C]. Proc 24th SAMPE Tech Conf, 1992.
- [5] Jost H P. Tribology : The First 25 Years and Beyond-A achievements Shortcomings and Future Tasks [C]. 8th International Colloquium "TRIBOLOGY 2000", Bundesrepublik Deutschland, 1992: 14 - 16.
- [6] Gutowski T G. Advanced composites manufacturing [M]. New York: JOHN WILEY & SONS Inc, 1997: 393 - 457.

(上接第 33 页)

DENG Bao-qing, REN Lu-quan, SU Yan, et al. Tribological study on bionically unsmoothed surface modeling piston-cylinder friction pair [J]. Journal of Jilin University: Engineering and Technology Edition, 2004, 34 (1): 79 - 84.

- [5] 杨卓娟, 韩志武, 任露全. 激光处理凹坑形仿生非光滑表面试件的高温摩擦磨损特性研究 [J]. 摩擦学学报, 2005, 25 (4): 374 - 378.
YANG Zhuojuan, HAN Zhiwu, REN Luquan, et al. Friction and Wear Behavior of Bionic Non-Smooth Surfaces at High Temperature [J]. Tribology, 2005, 25 (4): 374 - 378.
- [6] 宋起飞, 周宏, 李跃, 等. 仿生非光滑表面铸铁材料的常温摩擦磨损性能 [J]. 摩擦学学报, 2006, 26 (1): 24 - 27.
SONG Qifei, ZHOU Hong, LI Yue. Friction and Wear Proper-

ties of Cast-iron Material with Bionic Non-smooth Surface under Normal Temperature [J]. Tribology, 2006, 26 (1): 24 - 27.

- [7] 丛茜, 金敬福, 张宏涛, 等. 仿生非光滑结构的摩擦磨损试验研究 [J]. 润滑与密封, 2006 (3): 22 - 24.
Cong Qian, Jin Jingfu, Zhang Hongtao, et al. Experiment Research on Friction and Wear of Bionics Nonsmooth Structure [J]. Lubrication Engineering, 2006 (3): 22 - 24.
- [8] 丛茜, 金敬福, 张宏涛, 等. 仿生非光滑表面在混合润滑状态下的摩擦性能 [J]. 吉林大学学报: 工学版, 2006, 36 (3): 363 - 366.
Cong Qian, Jin Jingfu, Zhang Hongtao, et al. Friction performance of bionic non-smooth surfaces with mixing lubrication [J]. Journal of Jilin University: Engineering and Technology Edition, 2006, 36 (3): 363 - 366.

(上接第 47 页)

- [6] Iooss G, Joseph D D, Elementary stability and bifurcation theory [M]. New York: Springer-Verlag, 1980: 45 - 104.
- [7] Seydel R. Practical bifurcation and stability analysis: From equilibrium to Chaos [M]. New York: Elsevier, 1988: 147 - 322.
- [8] 吕延军, 虞烈, 刘恒. 流体动压滑动轴承 - 转子系统非线性动力特性及稳定性 [J]. 摩擦学学报, 2005, 25 (1):

- 61 - 66.
Lu Yanjun, Yu Lie, Liu Heng. Stability and Nonlinear Dynamic Behavior of a Hydrodynamic Journal Bearing - Rotor System [J]. Tribology, 2005, 25 (1): 61 - 66.
- [9] 虞烈, 刘恒. 轴承-转子系统动力学 [M]. 西安: 西安交通大学出版社, 2001: 271 - 278.
Yu Lie, Liu Heng. Dynamics of bearing - rotor system [M]. Xi' an: XI' an Jiaotong University Press, 2001: 271 - 278.