

# 双马来酰亚胺树脂体系的固化反应研究

## Study on Curing Reaction of Bismaleimide Resin System

张复盛 庄严 施燕萍 (北京航空航天大学材料科学与工程系)

Zhang Fusheng Zhuang Yan Shi Yanping

(Department of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics)

[摘要] 利用 DSC 及原位 FTIR 技术研究了双马来酰亚胺树脂体系的固化反应, 获得了在固化反应过程中各组分的转化率与时间的关系, 结合热分析数据, 确立了最佳固化工艺。

关键词 双马来酰亚胺 树脂固化 DSC 技术 原位红外光谱

[Abstract] The curing reactions of bismaleimide resin system were characterized by DSC and FTIR in situ technology. Curing temperature and relationship between component conversion rate and the reaction period at different temperature were found. Optimization of curing parameters were obtained according to the data of DSC and IR.

**Keywords** bismaleimide resin curing DSC FTIR

### 1 前言

双马来酰亚胺 (BMI) 树脂以其突出的耐热性、耐湿热性、良好的力学性能、电性能、耐环境性能而成为理想的耐热高分子材料。在许多高技术领域, 尤其是航空、航天和电子领域中, 得到了广泛的应用<sup>[1,2]</sup>。

在所研究的树脂体系中, 运用二烯丙基双酚 A (DABPA) 和 BMI 进行预聚, 是为了使 BMI 获得较佳的韧性<sup>[3]</sup>。加入二乙烯基苯 (DVB)、甲基丙烯酸2-羟乙酯 (HEMA) 等活性共聚单体, 用于降低 BMI 体系的粘度和凝胶化温度, 满足树脂传递模塑 (RTM) 技术对树脂基体的要求。环氧树脂的加入可提高树脂与纤维之间的粘结性能, 加入 TDE-85 液体环氧树脂/甲基纳狄克酸酐 (MNA) 就是这个目的。

由于各组分之间的相互作用比较复杂, 树脂性能对配比的变动十分敏感。采用一般方法来确定组分的配比已不适合, 使用了计算机辅助正交设计的方法来优化组分的配比<sup>[4]</sup>, 得到了一种可用于复合材料树脂传递模塑及缠绕成形的高性能树脂基体。针对这一体系, 运用 DSC 和原位红外技术对其固化反应进行了研究。

### 2 实验部分

#### 2.1 原材料

双马来酰亚胺, 工业级, 武汉峰光化工厂提供。二烯丙基双酚 A, 工业级, 四川江油电工材料厂提供。二乙烯基苯, 工业级, 北京化工研究院提供。甲基丙烯酸2-羟

乙酯, 工业级, 北京东方化工厂提供。TDE-85 环氧树脂, 工业级, 天津津东化工厂提供。甲基纳狄克酸酐, 化学纯, 北京化学试剂公司提供。

#### 2.2 树脂固化温度的确定

使用 PE DSC-7 差示扫描量热仪, 试样重约 10mg, 升温速率: 5 /min; 10 /min; 15 /min; 20 /min。分别测定其 DSC 曲线, 得到树脂在四种不同的升温速率下固化反应放热峰的峰始温度  $T_i$ 、峰顶温度  $T_p$  和峰终温度  $T_f$ , 绘制温度 ( $T$ )—升温速率 ( $\beta$ ) 图。

#### 2.3 树脂固化过程中的原位红外光谱测定

使用 Nicolet 5DX 红外光谱仪及其变温池, 对树脂体系固化过程进行原位 (in situ) 红外光谱测试。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 动态 DSC

测试结果如表 1 所示, 其中  $T_i$ 、 $T_p$ 、 $T_f$  分别为初始、峰顶和峰终温度。采用  $T-\beta$  图外推法求得升温速率为零时的相应温度, 定义为凝胶温度  $T_{gel} = 125$ , 固化温度  $T_{cure} = 170$  和后处理温度  $T_{treat} = 200$ , 至此, 树脂的固化温度基本确定。

#### 3.2 原位红外光谱

为了能够得到理想的固化工艺参数, 除了固化温度以外, 尚需知道在不同的固化温度下, 树脂中各成分的反应程度与时间的关系, 最终给出时间参数。树脂中各

成分相应官能团的红外光谱特征谱带分别为：酸酐  $1780\text{cm}^{-1}$ ，DABPA、HEMA 和 DVB 分子中的碳碳双键（以下称双键） $1636\text{cm}^{-1}$ ，BMI 中的碳碳双键（以下称双键） $1611\text{cm}^{-1}$ ，环氧基  $915\text{cm}^{-1}$ 。分别测试这四条特征谱带在不同的固化温度和固化时间的吸光度。由于

苯环骨架振动的红外特征谱带  $1604\text{cm}^{-1}$  的强度在树脂固化过程中始终保持不变，因此把这条谱带作为标定样品厚度的内标。根据各官能团吸光度对内标谱带吸光度的比值，就可以得到树脂中各组分的固化过程中的反应程度。图1是树脂在不同固化阶段的红外光谱。表2和图2是在不同固化阶段各组分相应官能团的反应率。

表1 不同扫描速率下的固化反应特征温度

Table 1 Cure reaction characteristic temperature under various scanning rate

$\beta$ / min	$T_i$	$T_p$	$T_f$
5	125.2	178.7	219.1
10	135.6	189.8	232.8
15	142.8	200.3	245.6
20	156.4	205.5	255.4

表2 各种基团在不同固化温度和固化时间的反应率

Table 2 Cure reaction rate of functional groups at different cure temperature and time

温度,	时间, min	固化反应率, %			
		酸酐基	双键	双键	环氧基
80	0		4.61	14.26	2.11
	5	3.20	20.95	19.17	16.40
	10		29.39	12.96	24.72
	20	4.77	40.28	13.32	31.95
	30	15.24	46.78	21.02	40.29
100	0	16.30	46.78	25.93	40.50
	5	26.21	52.12	31.53	47.12
	10	47.61	55.19	32.53	54.99
	20	69.45	57.45	36.99	68.19
	30	82.12	58.62	40.54	74.49
120	0	82.55	59.62	39.59	74.43
	5	83.95	60.82	43.44	76.01
	10	84.85	61.80	40.54	76.72
	20	85.19	63.22	40.09	78.08
	30	86.33	64.10	42.29	78.80
170	0	86.13	65.23	46.85	79.84
	5	86.18	68.02	52.70	81.80
	10	87.71	69.18	55.71	83.09
	20	87.45	72.00	55.76	85.00
	30	—	72.56	61.36	85.78
200	0	—	73.78	63.81	86.32
	15	—	81.66	73.17	92.84
	30	—	87.99	77.42	96.27
	90	—	95.94	80.33	99.03
	150	—	100.00	83.28	100.00
250	0	—	100.00	84.73	100.00
	15	—	100.00	85.49	100.00
	30	—	100.00	84.58	100.00
	60	—	100.00	88.64	100.00
	120	—	100.00	88.24	100.00
	150	—	100.00	89.34	100.00

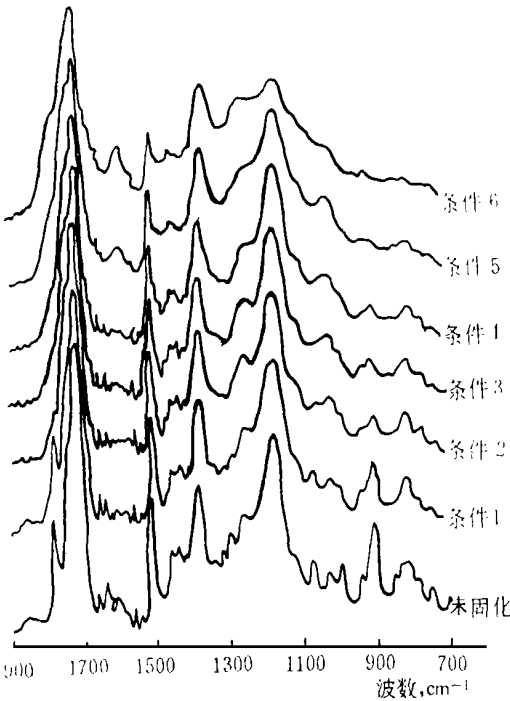


图1 BMI 树脂体系在不同固化条件下的红外光谱图

(1) 80 / 30min; (2) 80 / 30min+ 100 / 30min; (3) 80 / 30min+ 100 / 30min+ 120 / 30min; (4) 80 / 30min+ 100 / 30min+ 120 / 30min+ 170 / 30min; (5) 80 / 30min+ 100 / 30min+ 120 / 30min+ 170 / 30min+ 200 / 30min; (6): 80 / 30min+ 100 / 30min+ 120 / 30min+ 170 / 30min+ 200 / 30min+ post curing at 250 for 150min

Fig. 1 Infrared spectroscopies of BMI resin system under different curing condition

由表2可以看出，酸酐官能团在经历了4个阶段的固化反应之后，其反应速率已达到87.71%。200 固化时，由于其特征谱带被某些新生成的基团的特征峰所掩盖，难以求得其固化反应率。但从反应趋势分析，其反应转化率还会随着固化温度的提高和固化时间的延长，而不断提高。双键 和环氧基在经历了5个阶段的固化

之后，反应率已接近100%，而双键 的反应率仅为83.28%，经历250℃，150min的后固化，双键 的反应率仍只有89.34%。由此可见上述树脂体系中 BMI 分子中的双键反应率的提高，需要借助于提高固化反应温度，增加固化反应时间，或者寻找适合的催化剂进行催化固化，此项研究正在进行之中。

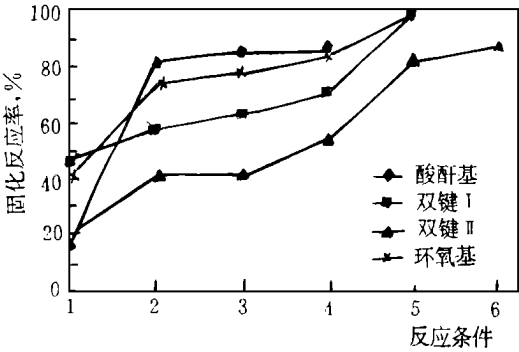


图2 四种基团在不同固化条件下的反应率  
Fig. 2 Cure reaction rate of four functional groups under different cure conditions

为了防止活性单体的高温挥发，在凝胶化温度125℃之前，设置了80℃和100℃两个台阶。另外，树脂体系在进行固化反应之前，在室温下放置过夜，可达到凝胶态，这样也可避免活性单体的高温散失。根据热分析和原位红外光谱的研究结果，确定了双马树脂体系的固化工艺如下：80℃/1h+100℃/1h+120℃/1h+170℃/1h+200℃/4h以及250℃/4h的后处理。经研究得到的BMI树脂体系的性能如表3所示，其综合性能可以满足复合材料的缠绕成形及树脂传递模塑成形的要求，是一种具有实用价值的、用途广泛的树脂体系。

表3 BMI树脂体系的性能

Table 3 Properties of BMI resin system

项目	性能
外观	红棕色透明液体
密度, g/cm <sup>3</sup>	1.27
粘度 (CP) 室温	520
170℃ 凝胶时间, s	38
可稀释性	DMF、THF、丙酮等
贮存期, h	168
拉伸强度, MPa	50.7
断裂伸长率, %	2.6
弯曲模量, GPa	3.1
热分解温度, °C	375
玻璃化转变温度, °C	218
固化反应热焓, J/g	90.29

4 结论

利用差示扫描量热法 (DSC) 可以获得树脂的固化温度, 而原位红外光谱技术可以提供固化反应过程中各组分的反应程度与时间的相互关系。两者相互结合是确定树脂固化工艺参数的一种有效的方法。本文通过这种方法确定了理想的固化工艺, 获得了满意的结果。

参考文献

1 刘润山, 范和平. 高分子材料科学与工程, 1991, (5): 8  
2 黄发荣等. 热固性树脂, 1993, 8 (1): 33  
3 Chaudhari, M. A., et al. SAMPE J., 1985. 21: 17  
3 施燕萍. 北京航空航天大学硕士学位论文, 1996

稿件收到日期: 1997. 3. 8

张复盛, 男, 1943年9月生, 副教授. 联系地址: 北京市北京航空航天大学104教研室 (邮编100085)。

\*\*\*\*\*

(上接第39页)

参考文献

1 G. J. Davies, Shu Zhen. J. Mater. Sci., 1983, 18: 1899 ~ 1911  
2 长田 纯夫, 秋山 茂等. 表面 (日), 1989, 27 (8): 679  
3 黄福祥, 金吉琰等. 功能材料, 1996, 27 (2): 147  
4 张流强, 常富华. 功能材料, 1996, 27 (1): 88  
5 马立群, 何德坪. 材料研究学报, 1994, 18 (1)

稿件收到日期: 1997. 3. 14.

李保山, 男, 1964年2月生, 讲师. 联系地址: 辽宁省抚顺市抚顺石油学院应用化学系 (邮编113001)。

\*\*\*\*\*

F-119发动机复合材料风扇叶片

F-119发动机是美国第四代战斗机 F-22用的高性能发动机, 为了降低生产成本, 减轻重量, Dow 化学公司与联合技术公司合作开发了复合材料风扇叶片来代替其钛合金叶片。制成的整体叶片表面光滑, 代替钛合金叶片可减重约7kg。

(张宏伟)