

回归正交设计在 PEK-C 增韧酚醛树脂研究中的应用

刘俊先 王汝敏 孙曼灵

(北京航空材料研究院,北京 100095) (西北工业大学,西安 710072)

摘要 采用计算机辅助回归正交设计的方法对酚酞型聚醚酮(PEK-C)增韧酚醛树脂进行研究,通过回归正交设计,对共混体系的组分配比和成型工艺参数进行优化,预测出最佳配比和工艺参数,并通过试验得到验证。

关键词 优化设计 酚酞型聚醚酮 酚醛树脂

酚醛树脂是最早实现工业化的合成树脂,它具有独特的难燃、电气绝缘、力学性能好和尺寸稳定等优良性能,被广泛应用于电气、仪表、机械、国防等领域。但酚醛树脂由于脆性大、损伤容限低,而使其应用受到限制,故对酚醛树脂的增韧研究成为人们感兴趣的课题之一,但用高性能热塑性树脂增韧酚醛树脂的研究报道还很少^[1~3]。

传统的材料研究方法类似“炒菜法”,即通过不同的配方和大量的试验来寻求最佳配方和工艺参数。而近二三十年来回归正交设计方法在材料研究中得到了广泛应用,它摆脱了古典回归分析的被动局面,主动把试验的安排、数据的处理和回归方程的精度统一起来考虑,使在每个试验点上获得的数据含有最大的信息,从而减少试验次数,而且使数据的统计分析具有一些好的性质^[4]。优化试验包括两部分:首先利用回归设计安排试验方案,根据试验结果,利用数理统计的方法,借助计算机建立回归方程,并检验各方程的可靠性及显著性;然后根据回归方程的预测值,选择出综合性能最好的试验点。

笔者采用回归正交设计的方法对高性能热塑性树脂——酚酞型聚醚酮(PEK-C)增韧酚醛树脂的配比、固化工艺条件进行了研究,确定出最佳工艺和配比,并通过试验得到了验证。

1 实验部分

1.1 原材料

三氯甲烷:分析纯,西安化学试剂厂;
六次甲基四胺:分析纯,西安化学试剂厂;
PEK-C:通用型,徐州工程塑料厂;
酚醛树脂:腰果壳油改性料,工业品,市售。

1.2 设备与仪器

平板硫化机:45TQLB-D400型,西安机床附件厂;

万能材料试验机:ZMG250型,德国莱比锡试验仪器厂;

简支梁冲击试验机:德国莱比锡试验仪器厂。

1.3 试样制备

将酚醛树脂、PEK-C及六次甲基四胺按一定比例溶于三氯甲烷中配成均匀的胶液,用刮板将胶液均匀地涂于玻璃布上,使预浸布的树脂含量约为50%,晾干除去溶剂。

将晾置后的预浸布按0°或90°铺层在45t平板硫化机上进行压制,然后裁剪成标准试样。

成型工艺:成型温度180~200℃,固化时间35~45min,成型压力20MPa。

1.4 性能测试

冲击强度按GB/T 1451-1983测试;
弯曲强度按GB/T 1449-1983测试。

2 结果及计算

2.1 一次回归正交试验

2.1.1 一次回归正交设计试验方案及试验安排

影响PEK-C增韧酚醛树脂性能的因素很多,但最主要的因素是树脂的配比、成型工艺参数(成型温度和固化时间)。因此,笔者采用三因素二水平回归正交设计方法进行优化,以PEK-C含量(质量分数)、成型温度和固化时间作为因素,以体系的冲击强度和弯曲强度作为检测的性能指标,建立指标与各因素之间的回归方程。借鉴用高性能热塑性树脂增韧双马来酰亚胺及环氧树脂的最佳用量和差示扫描量热(DSC)曲线对酚醛树脂的固化工艺条件的探索来确定三因素的取值范围,如表1所示。

表1 因素水平编码

编码	PEK-C 含量 (X_1) / %	成型温度 (X_2) / °C	固化时间 (X_3) / min
上水平(-1)	20	180	35
下水平(1)	40	200	65
零水平(0)	30	190	50

按一次回归正交表设计试验, 建立如表 2 所示的试验方案。

表 2 一次回归正交设计试验方案及结果					
编号	X_1	X_2	X_3	$Y_1/\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$	Y_2/MPa
1	1	1	1	3.82	79.2
2	1	1	-1	4.25	82.2
3	1	-1	1	3.63	64.9
4	1	-1	-1	3.33	61.4
5	-1	1	1	3.50	64.3
6	-1	1	-1	2.30	62.5
7	-1	-1	1	1.99	54.8
8	-1	-1	-1	2.97	63.6

注: Y_1 —冲击强度; Y_2 —弯曲强度。

2.1.2 一次回归方程的建立及检验

将表 2 数据输入计算机, 得出两个性能指标的回归方程:

$$Y_1 = 3.11 + 0.46 X_1 + 0.32 X_2 + 0.12 X_3$$
$$Y_2 = 66.66 + 5.36 X_1 + 5.49 X_2 - 0.74 X_3$$

表 4 二次回归正交设计试验方案及结果											
编号	X_1	X_2	X_3	$X_1 X_2$	$X_1 X_3$	$X_2 X_3$	X_1'	X_2'	X_3'	$Y_1/\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$	Y_2/MPa
1	1	1	1	1	1	1	0.27	0.27	0.27	3.82	79.7
2	1	1	-1	1	-1	-1	0.27	0.27	0.27	4.25	82.2
3	1	-1	1	-1	1	-1	0.27	0.27	0.27	3.63	64.9
4	1	-1	-1	-1	-1	1	0.27	0.27	0.27	3.33	61.4
5	-1	1	1	-1	-1	1	0.27	0.27	0.27	3.50	64.3
6	-1	1	-1	-1	1	-1	0.27	0.27	0.27	2.30	62.5
7	-1	-1	1	1	-1	-1	0.27	0.27	0.27	1.99	54.8
8	-1	-1	-1	1	1	1	0.27	0.27	0.27	2.97	63.6
9	1.215	0	0	0	0	0	0.746	-0.73	-0.73	3.80	69.5
10	-1.215	0	0	0	0	0	0.746	-0.73	-0.73	2.73	57.3
11	0	1.215	0	0	0	0	-0.73	0.746	-0.73	3.37	68.5
12	0	-1.215	0	0	0	0	-0.73	0.746	-0.73	3.19	60.8
13	0	0	1.215	0	0	0	-0.73	-0.73	0.746	2.94	67.4
14	0	0	-1.215	0	0	0	-0.73	-0.73	0.746	2.65	54.9
15	0	0	0	0	0	0	-0.73	-0.73	-0.73	2.85	81.7

注: $X_i' = X_i^2 - 0.73$; Y_1 —冲击强度; Y_2 —弯曲强度。

2.2.2 二次回归方程的建立及检验

将表 4 数据输入计算机, 得出两个性能指标的二次回归方程:

$$Y_1 = 3.155 + 0.509 X_1 + 0.198 X_2 + 0.040 X_3 +$$
$$0.034 X_1 X_2 + 0.181 X_2 X_3 - 0.044 X_1 X_3 +$$
$$0.201 X_1' + 0.212 X_2' - 0.117 X_3'$$
$$Y_2 = 64.233 + 5.279 X_1 + 4.872 X_2 + 0.839 X_3 +$$
$$3.400 X_1 X_2 + 0.575 X_2 X_3 + 1.000 X_1 X_3 +$$
$$3.915 X_1' + 4.761 X_2' + 2.391 X_3'$$

对回归方程的显著性进行检验, 计算 F 值, 结

利用计算机对回归方程的显著性进行检验, 计算 F 值, 结果见表 3。由一次回归方程的 F 检验可知, 所得两个性能指标的回归方程中, 虽然弯曲强度的回归方程显著, 但冲击强度的回归方程不显著, 因此需进行二次回归正交设计。

表 3 一次回归正交设计试验的 F 值			
性能	$F(3, 4)$	$F_{0.10}(3, 4)$	结论
冲击强度/ $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$	1.69	4.19	不显著
弯曲强度/MPa	4.58		显著

2.2 二次回归正交试验

2.2.1 二次回归正交试验设计方案及试验安排

二次回归正交设计仍然以 PEK-C 的含量、成型温度和固化时间作为因素, 以体系的冲击强度和弯曲强度作为检测的性能指标, 建立指标与各因素之间的回归方程。二次回归方程的正交设计试验方案及结果见表 4。

果见表 5。

表 5 二次回归正交设计试验的 F 值			
性能	$F(9, 5)$	$F_{0.25}(9, 5)$	$F_{0.10}(9, 5)$
冲击强度/ $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$	1.929	1.89	3.32
弯曲强度/MPa	3.234		

由二次回归方程的 F 检验可知, 在 $\alpha=0.25$ 水平上, 弯曲强度和冲击强度的二次回归方程置信度可达 75%。

2.3 最佳参数预测

利用冲击强度的二次回归方程, 弯曲强度的一

次回归方程的预测值,可确定酚醛树脂与 PEK-C 最佳配比为 60 40,最佳成型温度为 200℃,固化时间为 35 min。

在上述配比和成型工艺条件下进行了验证试验,结果(见表 6)表明所选试验点是可信的。

表 6 验证试验结果

材料	冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	弯曲强度 /MPa
酚醛树脂	1.30	35.9
共混体系	4.25	82.2

3 结论

(1) 采用计算机辅助回归正交设计试验的方法

APPLICATION OF THE ORTHOGONAL-REGRESSION DESIGN IN THE RESEARCH OF THE TOUGHENED PHENOLIC RESIN

Liu Junxian

Wang Rumin, Sun Manling

(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China) (Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

ABSTRACT The computer aided orthogonal-regression design was applied to the study of the phenolic resin toughened by PEK-C, optimizing the composition proportion and the technical parameters of the blending system, predicting the optimum proportion and parameters by means of the orthogonal-regression design and verifying them by tests.

KEYWORDS optimized design, PEK-C, phenolic resin

“2003 国际橡塑展”将于 12 月在北京举行

第十七届中国国际塑料橡胶工业展览会”(简称“2003 国际橡塑展”)将于 2003 年 12 月 4 日~7 日在北京中国国际展览中心举行。“国际橡塑展”已连续 14 年获得 EURO-MAP 的中国独家赞助,多年来还得到多个海外及国内专业协会的鼎力支持。“国际橡塑展”自 1983 年举办至今,为中外从事塑料制品加工、原材料、助剂、机械、模具等的设计、制造、生产、研究等企业提供了交流的平台,多年来屡创佳绩,并受到海外业界重视。

中国正在全面建设小康社会,为了完成“十五”计划和 2010 年的奋斗目标,使经济总量、综合国力和人民生活水平再上一个大台阶,中国需要做许多事情,例如全面繁荣农村经济、加快城镇化进程、积极推进西部大开发、西气东输、南水北调等等,在这些项目中需要很多塑料配套制品。因此,中国在今后相当长的一段时期内,无疑将是世界上塑料原材料、塑料加工技术及设备、塑料制品的最大需求国。无论在包装、工程、建材、农用和日用塑料制品等各个领域均会有大幅度的增长。2002 年中国塑料制品行业,全部国有和年产品销售收入 500 万元以上的非国有独立核算企业塑料制品总产量达 1400.53 万 t,比 2001 年增长 14%。2003 年第 1 季度比 2002 年同期增长 16%。中国塑料工业现在正处于发展速度较快的阶段,它比国民经济的发展速度高出 3%~4%。

2003 国际橡塑展”展会规模再创新高,展场面积达 4 万 m²。这次展会将全面采用中国国际展览中心的 8 个展馆,并考虑加设临时馆,以满足企业对展台的需求,预计参展

可以进行酚酞型聚醚酮增韧酚醛树脂配方及成型工艺条件的优化。

(2) 采用计算机辅助回归正交设计试验的方法预测出最佳配方和工艺参数,并通过试验得到了验证。

参考文献

1 殷荣忠. 酚醛树脂及其应用. 北京: 化学工业出版社, 1994.
2 殷立新, 王凤处. 热固性树脂的刚性增韧: (1) 环氧-聚砜体系的断裂韧性及其增韧机理. 复合材料学报, 1991, 8(3): 37
3 苏浩志, 曾汉民. 酚酞型聚醚酮与聚双马来酰亚胺半互穿聚合物网络的化学反应研究. 宇航材料工艺, 1990(3): 58
4 朱燕堂. 应用概率统计方法. 西安: 西北工业大学出版社, 1985.

商多达 600 家, 其中海外参展商超过 70%。

今年的展会仍有来自德国、意大利、奥地利、加拿大、美国、英国及中国台湾省的展团参展, 其中德国展团最具规模。德国展团的代表表示, 2008 年北京举行奥运会, 将进一步带动北方橡塑业的发展, 故今年德国展商对这次展会特别感兴趣, 希望借此机会开拓华北市场。奥地利及意大利展团规模仅次于德国展团。

产品专区的设立是“国际橡塑展”的特色之一。今年, 大会将展馆划分为不同专区, 其中“化工及原材料专区”的规模最大, 面积达 9000 m²。主要的供应商如旭化成、Atofina、博禄、拜耳、Chevron Philips、Ciba、毅捷化工、陶氏化学、杜邦、伊士曼、埃克森美孚等均已确定参展。

新增设的“半成品专区”将集中展示型材、板材、管材及需要加工的塑料橡胶制品。此外, 其它专区还有“橡胶设备专区”、“饮料及塑料包装设备专区”、“模具专区”、“辅助及测试仪器专区”及“机械专区”。

与“国际橡塑展”同期举行的专题研讨会深受展商及观众的欢迎。研讨会专题有“塑料建材生产技术”、“食品及饮料的塑料包装——如何利用新材料、新技术提高竞争力”及“应用于橡胶制品工业的最新科技及材料”。

“2003 国际橡塑展”由雅式展览服务有限公司主办, 中国国际展览公司及中国塑料加工工业协会协办。如欲参展, 请与雅式展览服务有限公司梁雅琪小姐/曾佩雯小姐/林淑英小姐联系。电话: (852) 25163387/25163391/25163396, 传真: (852) 25165024, 电邮: chinaplas@adsale.com.hk。

(宝仪)