

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.08.008

车用连续纤维增强热塑性环氧树脂复合材料制备及性能

李波¹, 刘伟², 杨建¹, 郑挺¹

(1. 广州汽车集团股份有限公司汽车工程研究院, 广州 511434; 2. 常州百思通复合材料有限公司, 常州 213000)

摘要: 采用原位聚合法, 在甲基三苯基溴化磷催化剂作用下, 以双酚 A 二缩水甘油醚通过双酚 A 进行扩链的方法制备热塑性环氧树脂, 并将其与传统热固性复合材料进行了对比。结果表明, 热塑性复合材料层合板与热固性复合材料层合板相比, 拉伸强度及拉伸弹性模量略低, 弯曲强度、弯曲弹性模量可以达到热固性复合材料层合板的 86% 和 80%, 基本能够媲美热固性复合材料。热塑性复合材料与短切纤维增强的片状模塑料及玻纤增强尼龙 6、聚丙烯等热塑性复合材料相比, 强度、模量相对更高。此外, 其不仅具有较高的力学性能, 且具有较高的玻璃化转变温度, 能够在较宽的温度范围内作为结构材料使用。该制备热塑性复合材料的方法具有较好的工艺性, 可以方便实现连续纤维增强热塑性复合材料的大规模工业化生产; 制备的热塑性复合材料具有优良的综合性能, 可应用于汽车零部件领域。

关键词: 连续纤维; 热塑性复合材料; 原位聚合; 环氧树脂

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)08-0046-05

Preparation and Performances of Continuous Fiber Reinforced Thermoplastic Epoxy Resin Composite for Automotive Applications

Li Bo¹, Liu Wei², Yang Jian¹, Zheng Ting¹

(1. Automotive Research & Development Center, Guangzhou Automobile Group Co., Ltd., Guangzhou 511434, China; 2. Changzhou Baisitong Composite Material Co., Ltd., Changzhou 213000, China)

Abstract: Thermoplastic epoxy resin was prepared by in-situ polymerization with bisphenol A diglycidyl ether through bisphenol A chain extension under the action of methyl triphenyl phosphine bromide catalyst. The properties of thermoplastic epoxy resin were compared with those of the traditional thermosetting composites. The results show that the tensile strength and elastic modulus of thermoplastic composite laminates are slightly lower than those of thermosetting composite laminates, and the bending strength and modulus of thermoplastic composite laminates can respectively reach 86% and 80% of those of thermosetting composite laminates. Compared with short cut fiber reinforced sheet molding compound and glass fiber reinforced nylon 6, polypropylene composites, the prepared thermoplastic composite has higher strength and modulus. In addition, the thermoplastic composite has not only higher mechanical properties, but also higher glass transition temperature, and it can be used as a structural material in a wide temperature range. The method of preparing the thermoplastic composites has good technicality and can be used to realize the large-scale industrial production of the continuous fiber reinforced thermoplastic composites. The prepared thermoplastic composite has excellent comprehensive properties and can be used in the field of auto parts.

Keywords: continuous fiber; thermoplastic composite; in-situ polymerization; epoxy resin

近年来,我国汽车产销量保持了持续高速增长,据中汽协统计,2019年乘用车产销量分别完成2572.1万辆和2576.9万辆,中国已经成为世界汽车大国。然而,庞大的汽车保有量,在给中国经济发

展带来巨大动力的同时也对能源安全、生态环境等带来了极大的挑战。因此,在汽车工业日益重视节能环保与环保的迫切形势之下,汽车轻量化逐渐成为各大汽车企业提高核心竞争力的重要方向^[1-3]。

通讯作者: 李波,硕士研究生,主要研究方向为汽车非金属材料 E-mail: libo1@gacrnd.com

收稿日期: 2020-05-22

引用格式: 李波,刘伟,杨建,等. 车用连续纤维增强热塑性环氧树脂复合材料制备及性能[J]. 工程塑料应用,2020,48(8):46-50.

Li Bo, Liu Wei, Yang Jian, et al. Preparation and performances of continuous fiber reinforced thermoplastic epoxy resin composite for automotive applications[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(8):46-50.

研究数据表明,汽油乘用车质量每减少 100 kg,百公里油耗可减少约 0.48 L;对于电动汽车,车重的降低一方面可以有效降低能耗,另一方面还可以在同等整备质量的前提下安装更大容量的动力电池,有效提升车辆的续航里程^[4-5]。

相比于钢、铝合金材料,连续纤维增强复合材料具有密度小、耐蚀性好、比强度高、成型性好等诸多优点,因此近年来成为各大汽车 OEM 实现汽车轻量化的主推方向之一^[6-7]。环氧树脂、不饱和聚酯树脂、乙烯基酯树脂等热固性树脂容易浸渍纤维,因此常作为连续纤维增强复合材料的主要树脂基体使用。相比于热固性复合材料,热塑性复合材料具有可二次加工、可回收的特点,近年来得到了广泛的关注^[8]。现阶段,工业化生产热塑性树脂基复合材料主要以短切纤维增强聚乙烯、聚丙烯、尼龙、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料、聚醚醚酮等热塑性聚合物,沿用类似非增强的热塑性聚合物注塑、挤出、模压等工艺方法;但是其力学性能较低。同时具有优异力学性能,又可二次加工、可回收等特点的连续纤维增强热塑性复合材料是汽车等工业领域迫切需求的新材料^[9-10]。笔者基于低分子量热固性树脂既易于浸渍纤维又可以通过固化提供物料力学性能的思路,设计使用低聚物及单体的混合物先对连续纤维进行充分浸渍后,再通过原位聚合的方法,制备连续纤维增强热塑性复合材料。

对于复合材料来说,基体与增强纤维的界面粘接性能是非常关键的^[11]。特别是针对碳纤维,优良的界面粘接性能是制备高性能复合材料的前提。A. S. Carpenter 等^[12]发表了用二羟基酚和环氧氯丙烷制备高相对分子质量的聚羟基醚(热塑性环氧树脂)的专利。这种酚氧树脂相对分子质量比液体环氧树脂高 50~80 倍,比固体环氧树脂高 5~10 倍^[13]。酚氧树脂的分子结构与环氧树脂相似,与增强纤维特别是碳纤维之间具有良好的界面,可作为连续纤维增强热塑性复合材料的基体之用。但是,由于酚氧树脂的分子量很高,即使在高温下其对增强纤维的浸渍也相当困难,一般只能先溶解到溶剂中再浸渍纤维;待纤维浸渍完毕后,除去溶剂得到最终制品。但是该过程是环境极不友好的,而且残留的溶剂还会影响复合材料的性能。

T. Imanishi 等^[14-15]用双酚 A/F 二缩水甘油醚(DGEBA/DGEBAF)和双酚 A/F (BPA/BPF)作为反应单体浸渍玻纤布原位聚合制备了热塑性复

合材料。低分子量 DGEBA (环氧当量 190) 与 BPA 按 100 : 60 比例混合制得的材料性能最佳。为了改善结晶性,还添加了部分高分子量的 DGEBA (环氧当量 650) 及 BPF,但对性能影响有限。由于 BPA/BPF 熔点在 160℃左右,常温下是固体,所以 DGEBA/DGEBAF 与 BPA/BPF 在 160℃左右的熔融状态下混合反应条件较为苛刻。

笔者旨在改善低分子量双 DGEBA 与 BPA 的混溶性,降低混合物的反应温度,改善工艺性,使其能够满足工业化生产的要求。

1 实验部分

1.1 原材料

DGEBA : 环氧当量 180~190,南通合成材料有限公司;

BPA : 南通合成材料有限公司;

甲基三苯基溴化磷: 分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

四氢呋喃: 分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

多羟基聚合物助溶剂: 自制。

1.2 仪器及设备

黏度计: CAP 1000+ 型,美国 BROOKFIELD 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC 4000 型,美国 Perkin Elmer 公司;

电子万能材料试验机: 5967 型,美国 Instron 公司。

1.3 液体 A/B 组分制备

通过配制 BPA 过量的 DGEBA /BPA 混合液(A 组分)以及添加有催化剂的 DGEBA 混合液(B 组分),以方便在较低温度下配胶混合,降低浸胶及反应温度,改善工艺性。

按表 1 称取 100 g DGEBA,加热到 115℃后,加入不同量的 BPA,充分搅拌使 BPA 溶解,降温到 80℃备用,为 A 组分。其中 A1, A2 可形成无色透明溶液,且能在 80℃长期保持;A3 在高温下能形成溶液,降低温度后 BPA 会析出;A4 部分 BPA 不能溶解。

表 1 A 组分配方

名称	DGEBA	BPA
A1	100	70
A2	100	80
A3	100	90
A4	100	100

按表2称取100 g DGEBA,加入不同量的甲基三苯基溴化磷催化剂及多羟基聚合物助溶剂,充分搅拌,加热到80℃备用,为B组分。B2, B4可形成无色透明溶液, B1, B3不能完全溶解。

表2 B组分配方

名称	DGEBA	催化剂	助溶剂
B1	100	2	0
B2	100	2	1
B3	100	4	1
B4	100	4	2

1.4 A/B组分的工艺及反应性

使用黏度计,测试A1和A2组分110℃下的初始黏度;并在110℃下保温存放一段时间,每天记录一次黏度变化,以黏度翻倍的时间为适用期。由于80℃下的黏度数据超出黏度计的量程,因此测试110℃下的黏度数据。根据化学反应的一般规律,温度每上升10℃,其反应速度提高到原来的2~3倍;110℃下,反应速度应是80℃下的8~10倍,80℃的适用期按110℃适用期乘以8估算得到。

测试B2和B4组分在80℃下的初始黏度;并在80℃下保温存放一段时间,每天记录一次黏度变化,以黏度翻倍的时间为适用期。

在保证DGEBA与BPA的物质的量比维持1:1不变的前提下,按表3将A组分、B组分按一定的质量比混合均匀,测试其80℃下的黏度;并在80℃下保温一段时间,每10 min记录一次黏度变化,以黏度翻倍的时间为适用期。采用DSC仪测试A/B混合组分的反应特性。

表3 A/B混合组分配比

名称	A1	A2	B2	B4
AB1	100	0	8.5	0
AB2	100	0	0	8.8
AB3	0	100	17.4	0
AB4	0	100	0	18.4

1.5 复合材料制备

裁剪9块250 mm×250 mm的玻璃纤维方格布(400 g/m²),平铺于玻璃板上,按AB4配方混合均匀并保持温度为80℃,用刷子均匀地涂覆于玻璃纤维布上,浸透玻璃纤维布。将浸透好的纤维布放入烘箱中120℃下4 h,进行原位聚合,制成9块预浸片。将9块预浸片叠放在一起,放入热压机模具中,模具温度160℃,热压10 min,冷却后取出,制成层合板。

1.6 复合材料性能测试

采用DSC仪分别测试上述制备的复合材料预

浸片和层合板的玻璃化转变温度(T_g)。

采用电子万能材料试验机,根据GB/T 1447-2005和GB/T 1449-2005,分别测试上述复合材料层合板的拉伸性能和弯曲性能。

将复合材料层合板裁成50 mm×50 mm试样,浸入到装有四氢呋喃的烧杯中,检查树脂是否能溶解。

2 结果与讨论

2.1 树脂基体工艺性能

A/B组分的初始黏度和适用期如表4所示。其中A1, A2, B2, B4在80℃下适用期均超过7 d, A/B混合组分在80℃下适用期在40~90 min。

表4 A/B组分的初始粘度和适用期

名称	初始黏度/cP	80℃适用期
A1	110 (110℃)	24 d
A2	150 (110℃)	16 d
B2	220 (80℃)	15 d
B4	210 (80℃)	7 d
AB1	470 (80℃)	90 min
AB2	475 (80℃)	70 min
AB3	465 (80℃)	70 min
AB4	480 (80℃)	40 min

2.2 树脂基体反应性能

升温速率分别为5, 10, 20℃/min时A/B混合组分的DSC测试起始反应温度如表5所示,并通过外推法得到升温速率为0℃/min时的数据。

表5 A/B混合组分在不同升温速率下的起始反应温度/℃

名称	升温速率/(℃·min ⁻¹)			
	0	5	10	20
AB1	121.65	128.53	140.79	154.48
AB2	109.85	116.81	129.18	143.08
AB3	109.15	115.88	127.59	141.06
AB4	101.45	107.27	120.78	132.41

从表5可以看出,随着催化剂添加量的增加,起始反应温度逐步降低,反应速度逐步加快。AB4反应速度最快,适用期能满足浸渍纤维的要求;且A/B组分的比例差别最小,可方便配胶计量与混合,为最佳配方。

图1为实验室制备的热塑性复合材料的DSC曲线,可看出预浸片经过160℃下10 min的热压,其 T_g 仅从97.38℃升高到了100.09℃,变化很小。由此可以推测,从预浸片到层合板的加工过程,主要是物理变化而不是化学变化,在预浸片的制备过程中,原位聚合反应已经基本完成。

2.3 复合材料层合板性能

(1) 热塑性。

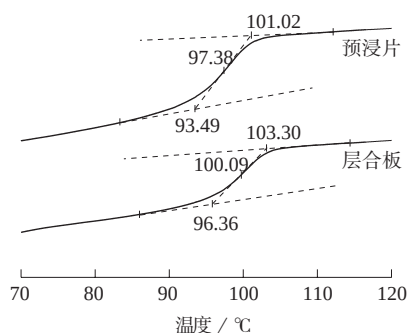


图1 热塑性复合材料的DSC曲线

根据上述DSC分析结果,预浸片经过叠放热压后形成层合板的加工过程主要是物理变化,这种可通过物理变化进行二次加工的特性,说明其具有热塑性。

将层合板在四氢呋喃中浸泡不同时间,其变化现象见表6,可看出制备的复合材料层合板树脂基体可以溶解到有机溶剂中,是其具备热塑性的直接证据。

表6 层合板在四氢呋喃中浸泡后的变化

时间/h	现象
1	表面发粘
8	表层树脂已经溶解,纤维露出
24	所有树脂被溶解,纤维完全露出

(2) 力学性能和热耐热性能。

热塑性层合板和其它汽车工业常用材料的力学性能、耐热性能对比见表7。结果表明,所制备的热塑性复合材料层合板与热固性复合材料相比,拉伸强度及拉伸弹性模量略低,弯曲强度可以达到热固性复合材料的86%,弯曲模量可达到热固性复合材料的80%,基本能够媲美热固性复合材料。

表7 热塑性层合板与其它材料的性能对比¹⁾

试样名称	拉伸强度/MPa	拉伸弹性模量/GPa	弯曲强度/MPa	弯曲弹性模量/GPa	T _g /°C
热塑性层合板	465	23.2	487	21.5	100
热固性层合板	482	24.3	565	26.8	83
30%玻纤增强片状模塑料	110	10.1	180	11.6	128
玻纤增强尼龙6 (50%长玻纤)	210		320	14.5	60
玻纤增强聚丙烯 (40%GMTex-UD)	217	13.99	251	9.15	-10

注:1) 热固性层合板为9层600 g/m²多轴向玻璃纤维布增强热固性环氧树脂,采用真空导入工艺制作;其它材料为汽车工业常用材料。

制备的热塑性复合材料层合板与短切纤维增强的片状模塑料(SMC)及玻纤增强尼龙6、聚丙烯等热塑性复合材料相比,强度、模量相对更高。此外,

其还具有较高的T_g,能够在较宽的温度范围内作为结构材料使用。

3 结论

(1) 通过将过量的BPA溶解到DGEBA中,制得80℃下无色、透明、低黏度液体A组分,且能够长时间存放。通过将甲基三苯基溴化磷溶解到DGEBA中,可制得常温下的无色、透明液体B组分,其在80℃下,具有低的黏度和长的存放期。

(2) A/B组分在80℃下混合后,黏度很低,容易浸渍增强纤维,且具有较长的可操作时间;提高温度到120℃以上,又能快速反应聚合生成相对分子质量较高的热塑性聚合物。随着催化剂添加量增加,起始反应温度逐步降低,可操作时间逐步缩短。

(3) A/B混合组分浸渍增强纤维后,可通过原位聚合制得热塑性复合材料预浸片;预浸片能够通过加热进行二次加工制成层合板,且层合板的耐热性能、力学性能与热固性环氧树脂基复合材料相近;复合材料层合板的树脂基体可溶解在四氢呋喃溶剂中,说明具有热塑性。

(4) 该制备热塑性复合材料的方法具有优秀的工艺性,可以方便实现连续纤维增强热塑性复合材料的大规模工业化生产。制备的热塑性复合材料具有优良的综合性能,在汽车零部件领域可替代热固性复合材料使用,具有更强的环保性;替代钢铁、铝合金等材料使用,具备更优的轻量化效果。

参考文献

- [1] 陈一龙. 汽车轻量化技术发展状况及展望[J]. 汽车工艺与材料, 2012(1):1-4.
Chen Yilong. Development and prospect of automobile lightweight technology[J]. Automobile Technology and Material, 2012(1):1-4.
- [2] 马鸣图,易红亮,路洪洲,等. 论汽车轻量化[J]. 中国工程科学, 2009, 11(9):20-27.
Ma Mingtu, Yi Hongliang, Lu Hongzhou, et al. On the lightweighting of automobile[J]. Strategic Study of CAE, 2009, 11(9):20-27.
- [3] 秦超,姚晨冉,朱雪林. 轻量化材料在汽车上的精准应用[J]. 汽车零部件, 2019(6):100-107.
Qin Chao, Yao Chenran, Zhu Xuelin. Precise application of lightweight materials in automobiles[J]. Automobile Parts, 2019(6):100-107.
- [4] 范子杰,桂良进,苏瑞意. 汽车轻量化技术的研究与进展[J]. 汽车安全与节能学报, 2014, 5(1):1-16.

- Fan Zijie, Gui Liangjin, Su Ruiyi. Research and development of automotive lightweight technology[J]. Journal of Automotive Safety and Energy, 2014, 5(1):1-16.
- [5] 郭淑颖. 纯电动汽车车身轻量化研究[J]. 吉林工程技术师范学院学报, 2019, 35(2):85-87.
- Guo Shuying. Carbody weight reduction of battery electric vehicles[J]. Journal of Jilin Engineering Normal University, 2019, 35(2):85-87.
- [6] 王荣国, 刘文博, 张东兴, 等. 连续玻璃纤维增强热塑性复合材料工艺及力学性能的研究[J]. 航空材料学报, 2001, 21(2):44-47.
- Wang Rongguo, Liu Wenbo, Zhang Dongxing, et al. Study on mechanical properties and processing parameters of continuous fiber reinforced thermoplastic composites[J]. Journal of Aeronautical Materials, 2001, 21(2):44-47.
- [7] Friedrich K, Hou M. On stamp forming of curved and flexible geometry components from continuous glass fiber / polypropylene composites[J]. Composites:Part A, 1998, 29A(3):217-226.
- [8] 吴宏博, 孙立娜. 汽车用聚合物基复合材料的新进展[J]. 纤维复合材料, 2012(1):7-12.
- Wu Hongbo, Sun Lina. The latest progress of automobile polymer composites[J]. Fiber Composites, 2012(1):7-12.
- [9] 陈东, 刘伟, 雷绍阔. 连续纤维增强热塑性复合材料在汽车上的应用[J]. 上海塑料, 2019(1):46-51.
- Chen Dong, Liu Wei, Lei Shaokuo. Application of continuous fiber reinforced thermoplastic composites in automobile[J]. Shanghai Plastics, 2019(1):46-51.
- [10] 李晔, 石海鑫, 李菁华. 连续纤维增强热塑性复合材料在汽车上的应用研究[J]. 汽车工艺与材料, 2019(12):1-7.
- Li Ye, Shi Haixin, Li Jinghua. Application study on continuous fiber reinforced thermoplastic composites in automobile[J]. Automobile Technology and Material, 2019(12):1-7.
- [11] 陈平, 陆春, 于祺, 等. 纤维增强热塑性树脂基复合材料界面研究进展[J]. 材料科学与工艺, 2007, 15(5):665-669.
- Chen Ping, Lu Chun, Yu Qi, et al. Advance in study of interface of fiber reinforced thermoplastic composite[J]. Materials Science and Technology, 2007, 15(5):665-669.
- [12] Carpenter A S, Reeder F, Wallsgrave E R. Production of thermoplastic resins:US, 2602075[P]. 1952-11-01.
- [13] Shibata K, Kobayashi K, Takano N, et al. Epoxy resin film and method of producing epoxy resin film:US, 5225268[P]. 1993-09-11.
- [14] Imanishi T, Nishida H, Hirayama N, et al. In-situ polymerizable thermoplastic epoxy resin and high performance FRTP using it and fiber fabrics[C]. Proceedings of 16th ICCM, 2007:194-195.
- [15] Hirayama N, Tomomitsu N, Nishida H, et al. Development of fiber reinforced plastic with a novel reversibly fusible epoxy resin[J]. Reinf Plast, 2004, 50:519-524.

优惠销售中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000~2019 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会, 共编辑、出版了 20 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术, 以及文献综述、评论等, 突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》, 以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 现以优惠价格 (含邮费) 销售, 欢迎订阅。

1. 2004~2019 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》, 优惠价 400 元/套。

2. 2000~2019 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘, 优惠价 300 元/盘。本光盘除收录 2000~2019 年 20 本《论文集》的全部内容外, 还包括历次会议的代表通讯录。

邮局汇款

收款地址: 山东济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位: 《工程塑料应用》杂志社

邮编: 250031

电话: (0531)85878223 85878057 85878278

传真: (0531)85947355

银行汇款

户名: 山东非金属材料研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐号: 1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>