

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.03.008

丁腈橡胶改性酚醛树脂 / 玻纤布复合预浸料的研制

聂锡铭,高志鹏,易富庆

(山东北方现代化学工业有限公司,济南 250033)

摘要:以丁腈橡胶为增韧改性材料,通过对其混炼、溶解并加入热固性酚醛树脂,制得固体含量为 40%~45%,黏度为 (4500 ± 300) mPa·s 的丁腈-酚醛树脂胶液,再经无碱玻璃布常温下浸渍,并于 70~90℃ 温度下烘干以及成卷等工序制得丁腈-酚醛玻璃布复合预浸料。结果表明,所制得的复合预浸料拉伸强度可达 376 MPa,拉伸剪切强度为 22.96 MPa,剥离强度 4.5 kN/m。因所用丁腈橡胶种类、丁腈橡胶与酚醛树脂的用量比、丁腈橡胶改性酚醛树脂胶液的黏度、复合预浸料含胶量不同,所以对复合预浸料的拉伸强度、及金属、陶瓷等材料的粘接性能具有不同影响。当采用丙烯腈含量为 40% 的丁腈橡胶,且酚醛树脂与丁腈橡胶用量比在 0.9~1.1 时,复合预浸料粘接性能最好;当酚醛树脂与丁腈橡胶用量比在 1.4 时拉伸强度达到最大值;胶液黏度在 4500 mPa·s 时,复合预浸料外观质量好,粘接性能好且拉伸强度高;复合预浸料含胶量在 42% 左右时其粘接性能最好,拉伸强度最高,随着含胶量的继续增大粘接强度和拉伸强度降低。

关键词: 丁腈橡胶; 酚醛树脂; 玻璃布; 预浸料; 拉伸强度; 剪切强度; 粘接

中图分类号: TQ323.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)03-0042-04

Development of Phenolic Resin / Fiberglass Cloth Composite Prepreg Modified by Nitrile-Butadiene Rubber

Nie Ximing, Gao Zhipeng, Yi Fuqing

(Shandong North Modern Chemistry Industry Co., Ltd, Jinan 250033, China)

Abstract : By mixing, dissolving and adding thermosetting phenolic resin, nitrile butadiene rubber (NBR) as toughening modification material, the butadiene-phenolic resin solution with a solid content of 40%-45% and viscosity of $(4\ 500 \pm 300)$ mPa·s was prepared. The composite prepreg was prepared by drying and coiling at 70-90℃ through impregnated with alkali-free glass cloth at room temperature. The results show that the tensile strength, shear strength and peeling strength of the prepreg can reach 376 MPa, 22.96 MPa and 4.5 kN/m. Different type of nitrile rubber, the ratio of the amount of nitrile rubber to phenolic resin, viscosity of phenolic resin solution modified by nitrile butadiene rubber(NBR), different rubber content of compound prepreg have different effects on the tensile strength of the composite prepreg, and bonding properties to metal, ceramic and other materials. By using a nitrile rubber with an acrylonitrile content of 40%, the dosage ratio of the phenolic resin to the nitrile rubber is from 0.9 to 1.1, composite prepreg has the best bonding performance. When the dosage ratio of phenolic resin to nitrile rubber is 1.4, the tensile strength of composite prepreg reaches a maximum value. When the viscosity of the glue is 4500 mPa·s, the composite prepreg has good appearance quality, good bonding performance and high tensile strength. The composite prepreg has the best bonding performance and tensile strength when the rubber content is about 42%. The bond strength and tensile strength of the composite prepreg decrease as the amount of glue continues to increase.

Keywords : nitrile butadiene rubber ; phenolic resin ; glass cloth ; prepreg ; tensile strength ; shear strength ; bonding

复合预浸料是由树脂和增强纤维结合而成,是用树脂预先浸渍纤维,制得可以储存的纤维增强塑料 (FRP) 半成品,在应用时预浸料受热聚合而固化,一旦固化,热固性树脂就充分交联,形成耐久、耐热、

特别刚性和极其轻量的固体结构材料。目前,复合预浸料所用的基体树脂主要是环氧树脂、酚醛树脂、乙烯基酯、聚酰亚胺等树脂基复合材料,已广泛应用于航空航天、风力发电、高铁、汽车、渔具、赛艇等领

通讯作者: 聂锡铭,高级工程师,主要从事胶粘剂及复合材料研究 E-mail : nxm_234@126.com

收稿日期: 2019-01-06

引用格式: 聂锡铭,高志鹏,易富庆. 丁腈橡胶改性酚醛树脂 / 玻纤布复合预浸料的研制 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(3):42-45.

Nie Ximing, Gao Zhipeng, Yi Fuqing. Development of phenolic resin / fiberglass cloth composite prepreg modified by nitrile-butadiene rubber[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(3):42-45.

域^[1-5]。酚醛树脂预浸料是以热固性或热塑性酚醛作为浸渍树脂制得,其耐温性好、阻燃性好、强度高,缺点是脆性大、韧性差和抗冲击损伤容限低等,严重制约了酚醛树脂体系复合材料结构设计许用值的提高,因此复合材料的增韧成为材料的研究热点^[6-9]。

笔者采用丁腈橡胶作增韧剂,增加了酚醛树脂的韧性,提高了复合预浸料粘接性能。探讨了丁腈橡胶品种、用量、浸渍树脂的黏度以及复合材料树脂含量对复合预浸料粘接及拉伸性能的影响^[10-14]。

1 实验部分

1.1 主要原材料

丁腈橡胶: NBR1704, NBR2707, NBR3606, 兰化集团;

热固性酚醛树脂: 自制;

橡胶促进剂 2,2'-二硫代二苯并噻唑 (DM)、橡胶促进剂二硫化四甲基秋兰姆 (TMTD): 化学纯, 石家庄市辛尔利化工有限公司;

活性氧化锌、氧化镁: 工业级, 石家庄百胜化工有限公司;

乙酸乙酯: 化学纯, 兖矿煤化供销有限公司;

无碱玻璃纤维布: WE400, 泰安玻璃纤维厂。

1.2 主要设备及仪器

万能试验机: WSM-20KN 型, 长春智能仪器设备有限公司;

电子分析天平: FA2004 型, 天马衡基有限公司;

电热鼓风干燥箱: 101 型, 北京永光明医疗器械有限公司;

浸胶及烘干设备: 自制;

开炼机: XK-450 型, 四川亚西橡塑机器有限公司;

溶胶槽: 500L 型, 淄博凯志化工设备制造有限公司;

塑料制品液压机: Y71-100 型, 天津锻压机厂。

1.3 丁腈橡胶改性酚醛树脂胶液的制备

(1) 丁腈混炼胶的制备。

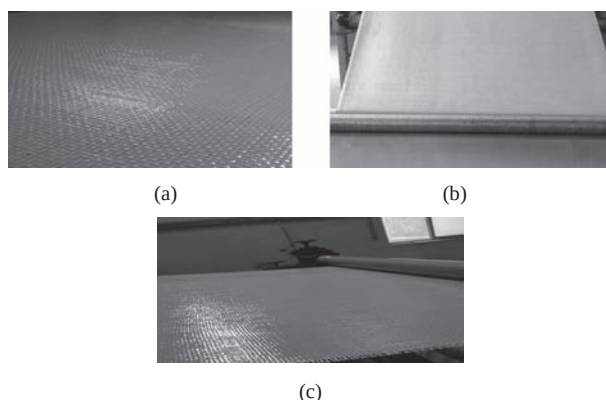
依次将称量好的丁腈橡胶、氧化锌、氧化镁、促进剂 DM、促进剂 TMTD 加入运转的两辊压延机中, 将材料混炼 15 min 左右, 混炼成厚度为 2 mm 左右的薄片待用。

(2) 丁腈橡胶改性酚醛树脂胶液的制备。

将称量好的乙酸乙酯加入溶胶槽, 开动搅拌, 加入丁腈混炼胶, 溶解 6 h 以上, 待丁腈混炼胶完全溶解后, 加入自制的热固性酚醛树脂继续搅拌 1 h, 将物料混合均匀, 过滤放料, 待用。

1.4 丁腈橡胶改性酚醛树脂复合预浸料的制备

将无碱玻璃纤维布浸于上述丁腈橡胶改性酚醛树脂胶液中, 通过牵引、烘干、溶剂回收、裁剪、卷曲而制得。浸胶后、烘干后及浸涂过程中的复合预浸料加工图片见图 1。



a—浸胶后; b—烘干后; c—浸涂过程

图1 酚醛树脂复合预浸料的加工图片

(1) 剥离强度试片的制备。

将 2 片 0.3 mm 厚的 150 mm × 200 mm 的马口铁皮用粒径 63 μm 的石英砂以 0.4 ~ 0.6 MPa 的压力喷砂处理, 以乙酸乙酯清洗, 在室温下晾干, 裁取一片 150 mm × 150 mm 的丁腈橡胶改性酚醛树脂复合预浸料加于 2 片马口铁皮中间, 其中复合预浸料两边与马口铁皮两边对齐, 然后放置于温度为 (165 ± 5) °C 的涂有耐高温脱模剂的塑料制品液压机上下模板之间, 保持 0.5 ~ 1.0 MPa 压力, 恒温 30 min 后, 泄压, 降温至 70 °C, 取出试样, 冷却至室温, 裁取长 200 mm、宽 25 mm 的 5 个试片, 并在室温下放置 24 h。

(2) 剪切强度试片的制备。

将 5 片 2.5 mm 厚的 75 mm × 25 mm 的 45# 钢用粒径 63 μm 的石英砂以 0.4 ~ 0.6 MPa 的压力喷砂处理, 以乙酸乙酯清洗, 在室温下晾干, 裁取 5 片 25 mm × 15 mm 的丁腈橡胶改性酚醛树脂复合预浸料与试片顶端及两边对齐放置于 2 片 45# 钢之间, 然后放置于温度为 (165 ± 5) °C 的涂有耐高温脱模剂的塑料制品液压机上下模板之间, 保持 0.5 ~ 1.0 MPa 压力, 恒温 30 min 后, 泄压, 降温至 70 °C, 取出试样, 冷却至室温, 并在室温下放置 24 h。

(3) 拉伸强度试片的制备。

从距离复合预浸料边缘 20 mm 的部位裁取 3 片 (100 ± 1) mm × (100 ± 1) mm 的试样, 将 3 片试样叠合在一起, 然后放置于温度为 (165 ± 5) °C 的涂

有耐高温脱模剂的塑料制品液压机上下模板之间,保持 0.5~1.0 MPa 压力,恒温 30 min 后,泄压,降温至 70℃,取出试样,冷却至室温,并在室温下放置 24 h。

1.5 性能测试

室温剥离强度:金属试片的剥离强度按照 GB/T 2791-1995 进行测试。

金属拉伸剪切强度:金属试片的剪切强度按照 GB/T 7124-2008 进行测试。

复合预浸料拉伸强度:按 GB/T 1447-2005 的 II 型试样型式沿复合预浸料纵向裁取试样进行测试。

黏度:胶液黏度按照 GB/T 2794-1995 标准进行测试。

复合预浸料胶含量:按 GB/T 2577-2016 中灼烧法的规定测定复合材料预浸料胶含量。

2 结果与讨论

2.1 丁腈橡胶种类对复合预浸料粘接性能影响

丁腈橡胶用量为 50% 时酚醛树脂预浸料的性能见表 1。由表 1 可知,丁腈橡胶中丙烯腈含量对胶接强度有着显著的影响,随着丁腈橡胶中丙烯腈含量的提高剪切强度和剥离强度稳步上升,这是因为丙烯腈基的高极性使丁腈橡胶分子之间和分子内的作用力增强的缘故,并且丙烯腈基团含量越高丁腈橡胶与酚醛树脂的相容性和亲和性就越好,分子间和分子内的作用力就越大,并由于极性基团数量的增加对金属材料的粘接性能也得以提高,故其拉伸剪切强度、剥离强度和拉伸强度随之增大。

表 1 不同丙烯腈基含量时复合预浸料粘接及拉伸性能

丁腈橡胶 牌号	丙烯腈 含量/%	拉伸剪切 强度/MPa	剥离强度/ (kN·m ⁻¹)	拉伸强度/ MPa
NBR1704	17~20	12.80	2.6	231
NBR2707	27~30	16.65	3.1	266
NBR3606	36~40	20.75	3.8	365

2.2 丁腈/酚醛用量比对复合预浸料粘接性能及拉伸性能的影响

表 2 为丁腈/酚醛树脂用量比对复合预浸料粘接和拉伸性能的影响。由表 2 可知,丁腈橡胶与热固性酚醛树脂用量比对复合预浸料粘接性能的影响较大,热固性酚醛树脂用量增大,丁腈酚醛复合预浸料韧性就越差,随着酚醛树脂用量增大,其粘接性能升高至最大值后开始下降,当酚醛树脂与丁腈橡胶用量比在 0.9~1.1 时复合预浸料粘接性能最好,而

拉伸强度则随着酚醛树脂用量的增大而增大,当酚醛树脂与丁腈橡胶用量比在 1.4 时拉伸强度最高。

表 2 不同丁腈/酚醛树脂用量比时复合预浸料粘接和拉伸性能

丁腈/酚醛用量比	拉伸剪切强度/ MPa	剥离强度/ (kN·m ⁻¹)	拉伸强度/ MPa
100:40	17.35	3.1	178
100:60	19.55	3.8	212
100:80	21.07	3.8	249
100:100	24.74	4.2	347
100:120	23.10	4.2	355
100:140	21.28	4.0	372
100:160	20.60	3.7	368

2.3 胶液的黏度对复合预浸料粘接性能和拉伸性能的影响

表 3 为不同酚醛树脂胶液的黏度时复合预浸料的粘接和拉伸性能。由表 3 可知,玻璃布预浸丁腈橡胶改性酚醛树脂胶液的黏度越高,胶液的流动性越差,其对玻璃布的浸润性相应降低,胶液进入玻璃布内部几率降低,造成玻璃布内部有缺胶现象,并由于胶液黏度大对玻璃布的渗透性差,涂胶量均匀程度难于控制,导致复合预浸料含胶量一致性差,复合预浸料粘接性能变差,同时导致拉伸强度的下降,但预浸胶液的黏度并非越小越好,黏度太低,胶液对玻璃布的浸润性虽好,但由于胶的流动性大,在玻璃布浸胶的制备过程挂胶量降低,导致复合预浸料含胶量较小,其粘接性能变差、拉伸强度降低。

表 3 不同酚醛树脂胶液的黏度时复合预浸料粘接及拉伸性能

丁腈酚醛树脂黏 度/(mPa·s)	拉伸剪切强度/ MPa	剥离强度/ (kN·m ⁻¹)	拉伸强度/ MPa
500	8.77	1.6	236
720	9.52	2.1	267
1020	12.54	2.5	315
2450	17.70	3.4	322
3780	19.27	3.9	377
4500	21.30	4.2	366
6800	19.65	3.8	348
10500	18.12	3.5	301

由表 3 可知,当丁腈橡胶改性酚醛树脂胶液的黏度大于 4500 mPa·s 时,粘接性能开始降低,而在黏度低于 2450 mPa·s 时,随着黏度的降低,其粘接性能和拉伸强度也逐渐减小,胶液黏度一般在 2450~4500 mPa·s 之间粘接性能最好。

2.4 复合预浸料含胶量对粘接性能的影响

表 4 为不同含胶量时复合预浸料的粘接和拉伸性能。由表 4 可知,随着复合预浸料胶含量提高,拉伸剪切强度增大,剥离强度和拉伸强度提高,在胶含量增大到 42% 时其粘接性能和拉伸强度不再增大,

而胶含量的增大,导致预浸料在制备过程,干燥速度慢,生产效率降低,且烘干过程复合预浸料表面产生大量不规则气泡,外观质量变差。

表 4 不同含胶量时复合预浸料的粘接和拉伸性能

含胶量 / %	剪切强度 / MPa	剥离强度 / (kN · m ⁻¹)	拉伸强度 / MPa
27	17.82	0.98	298
32	13.63	2.31	311
37	21.77	3.76	362
42	22.96	4.5	376
45	22.35	4.4	365
50	21.14	4.2	355
55	20.09	4.0	330

3 结论

(1) 丁腈橡胶丙烯腈含量越高,复合预浸料粘接性能越好,拉伸强度越高。

(2) 当酚醛树脂与丁腈橡胶用量比在 0.9 ~ 1.1 时复合预浸料粘接性能最好,而拉伸强度则是当酚醛树脂与丁腈橡胶用量比在 1.4 时达到最大值。

(3) 胶液黏度在 4500 mPa · s 之间时,复合预浸料外观质量好,粘结性能好且拉伸强度高。

(4) 复合预浸料粘接性能随含胶量的增大逐渐提高,在 42% 左右时其粘接性能最好,拉伸强度高,随后随着含胶量的增大粘接强度和拉伸强度降低。

参考文献

- [1] 加尔莫诺夫.合成橡胶[M].北京:化学工业出版社,1988.
Garmenov. Synthetic rubber[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1988.
- [2] 王德中.环氧树脂生产与应用[M].北京:化学工业出版社,2001.
Wang Dezhong. Production and application of epoxy resin[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [3] 伊廷会.酚醛树脂高性能化改性研究进展[J].热固性树脂,2001,16(4):29-33.
Yi Tinghui. Progress in the research on high performance modification of itinophel resins[J].Thermosetting Resin, 2001, 16(4):29-33.
- [4] 王新龙,刘明.预浸料用中温固化环氧树脂体系的制备[J].能源化工,2016(4):28-31.
Wang Xinlong, Liu Ming. Preparation of moderate-temperature curing epoxy resins used as hot-melt prepreg[J]. Energy Chemical Industry, 2016(4):28-31.
- [5] 邹家桂,张杰元,刘宗旺,等.H级聚酰亚胺薄膜/玻璃布柔软复合材料的研制[J].绝缘材料,2012(4):17-21.
Zou Jiagui, Zhang Jieyuan, Liu Zongwang, et al. Preparation of class H polyimide film / glass cloth flexible composites[J]. Insulating Materials, 2012(4):17-21.
- [6] 冀克俭,邓卫华,张银生,等.酚醛树脂/玻璃纤维预浸料储存过程中的性能表征[J].工程塑料应用,2002,30(10):40-43.
Ji Kejian, Deng Weihua, Zhang Yinsheng, et al. Performance characterization during the storage of phenolic resin / glass fiber prepreg[J]. Engineering Plastics Application, 2002, 30(10):40-43.
- [7] 赵钦曾,黎明,廖庆玲.酚醛树脂增韧的研究进展[J].粘接,2012(10):78-82.
Zhao Qinzeng, Li Ming, Liao Qingling. Research progress of toughening modification of phenolic resins[J]. Adhesion in China, 2012(10):78-82.
- [8] 李永亮,李颖,邹文俊,等.酚醛树脂的增韧改性研究进展[J].河南化工,2012(19):23-27.
Li Yongliang, Li Ying, Zou WenJun, et al. Research development on toughening modification of phenolic resin[J]. Henan Chemical Industry, 2012(19):23-27.
- [9] 胡平,刘锦霞,张鸿雁,等.酚醛树脂及其复合材料成型工艺的研究进展[J].热固性树脂 2006(1):36-41.
Hu Ping, Li Jinxia, Zhang Hongyan, et al. Research progress in the molding process of phenolic resin and its composite materials[J]. Thermosetting Resin 2006(1):36-41.
- [10] 石敏先,黄志雄,俚亚铭,等.端氨基丁腈橡胶增韧环氧树脂性能研究[J].中国塑料,2018(6):79-83.
Shi minxian, Huang Zhixiong, Li Yaming, et al. Study on properties of epoxy resin impact-modified with ATBN[J]. China Plastics, 2018(6):79-83.
- [11] 魏丽娟,黄鹏程,魏然,等.中温固化丁腈橡胶改性环氧树脂胶黏剂的研究[J].化学与黏合 2010,32(4):6-10.
Wei Lijuan, Huang Pengcheng, Wei Ran, et al. Study on medium temperature curing nitrile rubber modified epoxy resin adhesive[J]. Chemistry and Adhesion 2010, 32(4):6-10.
- [12] 陈青,宫大军,魏伯荣,等.端羧基丁腈橡胶改性环氧树脂的研究[J].绝缘材料,2011,44(2):30-33.
Chen Qing, Gong Dajun, Wei Borong, et al. Study on modified epoxy resin of end carboxylbutyryle rubber[J]. Insulating Materials, 2011 44(2):30-33.
- [13] 徐燕,李炜.预浸料的质量控制[J].材料导报,2013(15):67-69.
Xuyan, Li Wei. Quality control of prepregs[J]. Materials Review, 2013(15):67-69.
- [14] 徐燕,李炜.国内外预浸料的制备方法[J].玻璃钢/复合材料,2013(9):3-7.
Xu Yan, Li Wei. Preparation method for pre-impregnation materials at home and abroad[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2013(9):3-7.