

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.07.004

夜光环氧树脂 / 玻璃纤维复合材料研究^{*}

刘西文, 杨中文

(湖南科技职业学院, 长沙 410118)

摘要: 将夜光剂添加到环氧树脂(EP)中,采用多层复合拉挤成型制得了夜光EP/玻璃纤维复合材料,研究了复合材料的夜光性能、耐水发光性能及力学性能。结果表明,夜光剂的用量在10份左右、表层厚度为0.10 mm时,复合材料具有长余辉、耐水冲洗、黑夜白天交替的发光性能。

关键词: 环氧树脂; 玻璃纤维; 夜光塑料; 多层复合; 拉挤成型; 辉度

中图分类号: TQ324.8

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)07-0017-03

Study on Night Luminous Epoxy Resin / Glass Fibre Composite

Liu Xiwen, Yang Zhongwen

(Hunan Vocational College of Science & Technology, Changsha 410118, China)

Abstract: The night luminous agent was put into epoxy resin and night luminous epoxy resin / glass fibre composites were produced by multilayer pultrusion. The night luminous property, water resistant luminous property and mechanical properties of the composites were researched. The results showed that when the content of night luminous agent around was 10phr and surface layer was about 0.10 mm thick, the composite had good long lasting phosphorescent property and water resistant, absorbing light energy in day and emitting light in night.

Keywords: epoxy resin; glass fibre; multilayer composite; pultrusion; luminance

近些年来,相继出现了许多夜光塑料制品,如夜光开关、夜光塑料量具、夜光塑料光纤、夜光塑料玩具、夜光塑料装饰材料等。夜光塑料是一种具有自发光功能的新型塑料,它是通过将夜光颜料加入到塑料基体中复合而制得,在自然光或其它人造光源照射后能够储存光辐照的能量,然后在黑暗中又以可见光的形式缓慢地释放储存的能量,故有时又称这种塑料为发光塑料或光致发光塑料^[1]。目前夜光塑料在黑暗中的照明指示作用给人们生活带来了极大的便利,同时还具有节能、美化生活的作用。因此引起了国内外研究人员的高度重视,特别是对于夜光塑料的高发光亮度和长的余辉时间等方面的研究。

笔者将长余辉夜光剂添加到环氧树脂(EP)中,采用多层复合拉挤成型制得了夜光EP/玻璃纤维(GF)复合材料,该材料在日光或灯光照射10~15 min后,即可在黑暗中连续发光12 h以上,并具有发光亮度高、耐水等性能,在户外长时间使用能保持良好的发光性能。同时该材料还具有EP/GF复合材料的质量轻、强度高、模量大、耐化学药品性好、电性能优异^[2]、原料来源广泛、工艺性好、生产效率

高等良好性能,用于交通安全标识、高速公路栅栏、舰用桅杆、轨道围栏和阳台扶手等^[3]在夜间或停电或其它意外的紧急情况有着良好的安全警示和照明指示作用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

双酚A型EP: WSR615,无锡蓝星石油化工有限责任公司;

4,4'-二氨基二苯甲烷: 湖北洪湖双马树脂厂;

无捻GF, GF布: 长沙玻璃纤维总厂;

表面处理剂: 681,无锡蓝星石油化工有限责任公司;

夜光剂: KYD-7B-A,深圳市耀德兴科技有限公司;

二甲基硅油: 蚌埠市鸿富有机硅有限公司。

1.2 主要设备与仪器

玻璃钢拉挤成型机: 天津市邦尼玻璃钢科技有

^{*} 湖南省科技厅项目(2010GK3142)

联系人: 刘西文,高级实验师,主要从事高分子材料改性及加工技术研究

收稿日期: 2012-05-02

限公司;

亮度计: LX-100 型,日本美能达公司;

照度仪: LX1010BS 型,苏州市华宇净化设备有限公司;

电子式万能试验机: WDS-100 型,济南试验机制造厂。

1.3 试样制备

(1) 夜光剂的包覆处理与树脂胶的制备

将夜光剂、二甲基硅油按 5 / 3 的比例配制,并在一定温度下充分混合均匀,使夜光剂颗粒表面形成硅油膜层。

将 EP、固化剂、包覆处理夜光剂及其它助剂按比例混合,配制成夜光树脂浸渍胶。

将 EP、固化剂及其它助剂按比例混合,配制成无捻 GF 纱及 GF 布的树脂浸渍胶。

(2) 复合材料的制备

先将 GF 布及无捻粗纱在 120℃ 左右充分干燥,再用表面处理剂对其表面进行处理,干燥后,将表面处理的无捻粗纱用作复合材料的内层材料。将 GF 布在夜光树脂胶中充分浸渍,干燥后,用作复合材料的发光层材料。将 GF 布在树脂胶中充分浸渍,干燥后,用作复合材料的表层材料。然后将内层、发光层、表层材料复合进入拉挤成型模具进行固化成型,经牵引、切割,即可得制品。

拉挤成型模具温度: 预热段 120 ~ 125℃; 胶凝段 150 ~ 155℃; 固化段 180 ~ 185℃。拉挤速度: 100 ~ 120 mm/min。

1.4 性能测试

(1) 夜光性能测试

高强度光激发的夜光性能: 将标准样片置于暗处消光 24 h,用照度为 1000 Lux 的光照射 10 min,用辉度仪测试不同余辉时间的辉度。

低强度光激发的夜光性能: 将标准样片置于暗处消光 48 h,用照度为 25 Lux 的光照射 15 min,用辉度仪测试不同余辉时间的辉度^[4]。

(2) 力学性能

弯曲性能按 GB/T 1449-1983 测试;

拉伸性能按 GB/T 1447-1983 测试;

纵横剪切性能按 GB/T 3355-1982 测试。

(3) 耐水发光性能

将试样置于高压水下冲刷 48 h,置于暗处消光 24 h,用照度为 1000 Lux 的光照射 10 min,用辉度仪测试不同余辉时间的辉度。

2 结果与与讨论

2.1 夜光性能

(1) 夜光剂含量对复合材料发光性能的影响

将表层厚度为 0.10 mm 的复合材料试样放置在暗处消光后,分别用高强度光和低强度光进行激发,用辉度仪测量不同夜光剂含量复合材料的发光性能,结果如表 1 所示。从表 1 可以看出,夜光剂含量越多,复合材料的初始发光强度和余辉值越高,但当夜光剂加入量从 10 份增大至 15 份后,初始发光强度和余辉值增大趋缓。这主要是由于复合材料的发光强度取决于单位面积包含的发光剂的数量^[5]。当夜光剂含量增加时,单位面积包含的发光剂的数量也在增加;但夜光剂含量较高时,一部分发光剂颗粒会被周围的发光剂颗粒遮挡,不能有效地吸光和发光,因而不能都作为有效的发光体,故此时虽然夜光剂含量增加,但材料中单位面积内包含的有效发光剂的数量增加并不大,因此过高的夜光剂含量对于增加一定厚度的复合材料的发光强度意义并不大。从成本和亮度两方面综合考虑,复合材料中夜光剂的含量在 10 份左右比较适宜。

表 1 复合材料试样在不同强度光激发下的辉度 mcd/m²

余辉时间 / min	夜光剂含量 / 份 (高强度光激发)					夜光剂含量 / 份 (低强度光激发)				
	2	5	8	10	15	2	5	8	10	15
0	2601	5312	6521	7132	7147	1341	2527	4762	5823	5960
5	1244	3897	5372	5826	5748	857	1849	3312	3841	4723
10	738	3208	4225	4631	4721	624	1233	2572	2615	3001
30	672	1541	2683	3418	3387	578	920	1318	1441	1873
60	650	1417	2174	2365	2532	553	871	1045	1326	1543
120	628	869	1479	1784	1843	328	669	793	874	1040
420	461	805	1072	1257	1431	261	540	720	752	913
720	17	28	66	73	54	11	27	42	47	40

(2) 激发光强度对复合材料发光性能的影响

从表 1 还可以看出,复合材料在低强度和高强度光的激发作用下都有较好的发光性能,但激发光强度越高时,复合材料的辉度越大,这主要是由于在高强度光的作用下,夜光剂吸收的能量也越多,会使更多的基态电子激发到高能态,而从高能态回到激发态的电子越多时,发出光的辉度越大。完全黑暗处人眼可见的余辉强度^[6]为 0.32 mcd/m²,从表 1 可以看出,夜光剂含量为 10 份的复合材料即使在低强度光的激发下,经 720 min 后,辉度值仍有 47 mcd/m²,说明该复合材料完全可作为黑夜白天交替的发光材料。

(3) 复合材料表层厚度对发光性能的影响

表2示出不同表层厚度的复合材料在高强度光激发下不同时间的辉度值。从表2可以看出,复合材料表层厚度对其发光性能有一定的影响,当表层厚度为0(即没有表层)时,材料的初始辉度和余辉值都较小,当表层厚度增加时,辉度值增加,当表层厚度超过0.10 mm后,辉度值减小了。这主要是由于当表层厚度较小或没有时,GF布上浸渍的夜光剂树脂胶在复合、拉挤成型时,一方面由于受到设备、模具的刮削作用,而使部分夜光剂掉落;另一方面由于夜光剂受到机械磨损,表面被金属杂质污染,从而影响其材料的发光性能。当在夜光层表面复合一表层后,防止了夜光剂被设备、模具刮落、污染,从而使复合材料的辉度增加。但当表层厚度过大时对夜光剂的发光有一定的阻挡作用,从而又使复合材料的辉度下降。综合考虑,表层厚度为0.10 mm时较佳。

表2 不同表层厚度复合材料的辉度 mcd/m^2

表层厚度/mm	余辉时间/min							
	0	5	10	30	60	120	720	840
0	4327	2826	1631	804	365	184	24	3
0.05	6024	3817	2043	1106	667	246	43	18
0.10	7132	5826	4631	3418	2365	1784	73	27
0.12	6727	5724	4428	3218	2164	1642	62	21
0.15	6136	5619	4342	3085	2035	1528	58	14

2.2 耐水发光性能

将夜光剂含量为10份的不同表层厚度的复合材料,放在室温的高压水下冲洗48 h,消光后用照度为1000 Lux的光照射10 min,测得复合材料60 min后的辉度如表3所示。从表3可以看出,表层厚度为0(即没有表层)时,复合材料经冲洗后,辉度明显降低,而表层厚度大于0.10 mm后,辉度没有明显下降。这主要是由于夜光剂是无机亲水性的,容易被水流冲洗掉。而当表面有一表层材料时,能避免夜光剂与水接触,起到了保护作用,所以此时复合材料的辉度不会明显下降。

表3 不同表层厚度复合材料冲洗后60 min辉度 mcd/m^2

项目	表层厚度/mm				
	0	0.05	0.10	0.12	0.15
冲洗前	365	667	2365	2164	2035
冲洗后	87	324	2359	2164	2034

2.3 力学性能

表4为不同夜光剂含量的复合材料的力学性能。从表4可以看出,随着夜光剂含量增加,复合材料的纵、横拉伸强度出现下降,而弹性模量增大。这主要是由于夜光剂属于无机颜料,与基体EP的相

容性差,因而含量增大时会使复合材料的拉伸强度略有下降^[7],但不影响材料的使用。且由于夜光剂无机颗粒的弹性模量较大,因而使复合材料的弹性模量也会有所增大。

表4 不同夜光剂含量的复合材料的力学性能

项 目	夜光剂含量/份			
	0	5	10	15
弯曲强度/MPa	537	541	534	542
弯曲弹性模量/GPa	20.8	20.5	21.8	23.4
纵向拉伸强度/MPa	430	427	413	407
纵向拉伸弹性模量/GPa	23.1	23.8	24.7	26.0
横向拉伸强度/MPa	346	342	337	306
横向拉伸弹性模量/GPa	18.2	18.5	19.3	19.8
纵横面内剪切强度/MPa	91.4	89.0	82.4	71.2
纵横面内剪切弹性模量/GPa	4.1	4.4	4.8	5.4

3 结论

(1) EP/GF复合材料中夜光剂含量越多,复合材料的初始发光强度和余辉值越高,但增加到一定量后,增大趋势会减缓。复合材料中夜光剂的用量在10份左右比较适宜。

(2) 复合材料的辉度会随激发光强度增高而增大,但即使在低强度光的激发下,复合材料720 min后辉度值仍有47 mcd/m^2 ,完全可作为黑夜白天交替的发光材料。

(3) 复合材料表层对夜光层有良好的保护作用,可防止拉挤成型时夜光剂受设备、模具的刮落、污染,同时还可防止雨水冲洗损失夜光剂,且表层厚度为0.10 mm时较佳。

(4) 随着夜光剂含量的增加,复合材料的纵、横拉伸强度略有下降,而弹性模量增大。

参考文献

- [1] 李许波,黄奇书,雷一锋,等. 稀土铝酸盐长余辉发光材料的国内市场需求及应用现状[J]. 材料研究与应用,2011,5(2): 82-85.
- [2] 卞忠义. 拉挤成型固化工艺探索[J]. 热固性树脂,2002,17(1): 24-26.
- [3] 尹志娟,王丽雪,姜珊. 玻璃纤维增强环氧树脂基复合材料的低温性能研究[J]. 黑龙江工程学院学报:自然科学版,2010,24(1): 50-52.
- [4] 张锦虹,邵魁武,王巍. 发光塑料的研制[J]. 工程塑料应用,2005,33(9): 23-25.
- [5] 刘晓林,邹新阳,施磊. 铝酸盐长余辉发光涂料光学性能研究[J]. 稀有金属,2008,32(4): 502-504.
- [6] 崔文秀,苑会林. 添加铝酸盐类长余辉发光粉的夜光塑料性能研究[J]. 塑料工业,2006,34(5): 284-286.
- [7] 廖子龙,乌云其格. 环氧树脂/玻璃纤维复合材料性能研究与应用[J]. 工程塑料应用,2008,36(9): 47-49.