

VARTM 工艺用乙烯基酯树脂基体配方及性能研究

刘发杰 李 华 魏化震 王慧军 丁笑晖 惠林海

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要 以溴化改性乙烯基酯树脂、氨基甲酸酯改性乙烯基酯树脂为混合基体, 以 E-玻璃纤维(GF)为增强材料, 通过真空辅助树脂传递模塑(VARTM)工艺制备乙烯基酯树脂/GF 复合材料, 对其力学性能和阻燃性能进行了研究。结果表明, 在两种树脂质量比为 1:1 时该复合材料的拉伸强度与弯曲强度达到最大值, 且综合性能最优。氧指数随溴化改性乙烯基酯树脂含量的增加而增加。

关键词 真空辅助树脂传递模塑工艺 乙烯基酯树脂 混合基体 综合性能

随着高性能树脂基复合材料在各种高技术领域中的应用日益广泛, 对复合材料树脂基体的要求也越来越高, 由于复合材料的耐温性、耐湿热性和耐环境性及工艺性主要取决于基体树脂, 而复合材料的力学性能与基体树脂有密切关系, 所以对树脂体系的研究具有重要意义^[1]。乙烯基酯树脂是由环氧树脂(EP)和含双键的不饱和一元羧酸加成聚合的产物, 其工艺性能和饱和聚酯相似, 化学结构又和 EP 相近, 为结合不饱和聚酯和 EP 两种树脂的优点而产生的一种新型树脂^[2]。乙烯基酯树脂可以通过自由基机理进行加成聚合, 其固化后产品性能又能与 EP 相匹敌, 具有许多优良的特性, 因此是一种结构和工艺性能俱佳的树脂基体^[3]。一种典型的双酚 A 型环氧乙烯基酯的化学结构如图 1 所示。

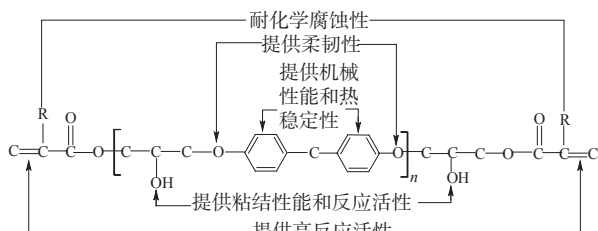


图 1 乙烯基酯树脂的化学结构

溴化改性乙烯基酯树脂的每个分子结构中含有四个溴原子, 溴原子的引入提供了乙烯基酯树脂良好的阻燃性能; 而氨基甲酸酯基的引入提供了乙烯基酯树脂良好的柔韧性, 具有良好的耐候性能, 保障复合材料制品具有良好的耐冲击性能。溴化改性乙烯基酯树脂和氨基甲酸酯改性乙烯基酯树脂按一定比例混合作为基体树脂。一方面可以提高基体树脂的阻燃性, 另一方面可以提高基体树脂的耐冲击性能, 并有效提高树脂基体的综合性能。

为优化用于真空辅助树脂传递模塑(VARTM)工艺的乙烯基酯树脂的综合性能, 笔者以两种改性

乙烯基酯树脂为混合基体, 以 E-玻璃纤维(GF)织物为增强材料, 采用 VARTM 工艺成型方法制备乙烯基酯树脂/GF 复合材料, 对其力学性能和阻燃性能进行表征, 考察了不同树脂配方对复合材料各项性能的影响, 并优选出树脂基体配方的最优组合。

1 实验部分

1.1 原材料

GF: $\pm 45^\circ$, 面密度 400 g/m^2 , 常州宏发土工布复合材料公司;

树脂 1: 氨基甲酸酯改性乙烯基酯树脂, 金陵帝斯曼树脂有限公司;

树脂 2: 溴化改性乙烯基酯树脂, 上纬企业股份有限公司;

固化剂: Andonox KP-100, 瑞典 Norac Andos AB 公司;

促进剂: 环烷酸钴, 浓度 8%, 济南树脂厂。

1.2 主要仪器及设备

旋片式真空泵: 2X-8 型, 博山成昆真空泵厂;

干燥箱: 101-1 型, 上海市实验仪器厂;

高压水切割机: DWJ-A-2 型, 南京大地水刀有限公司;

电子拉力试验机: SINTECH/DL 型, 美国 MTS 公司;

动态材料试验机: INSTRON8032 型, 英国 Instron 公司;

氧指数(LOI)测试仪: FTT-LOI 型, 英国 FTT 公司。

1.3 试样制备

采用 VARTM 工艺成型的方法制备板材, 实验中各种材料的铺层设置见图 2。

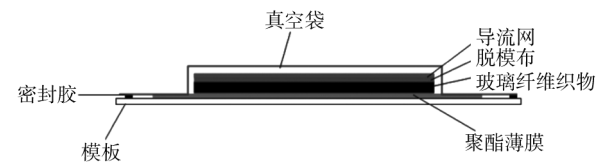


图 2 纤维铺层示意图

按图 2 所示完成布置,接通真空泵,检查真空袋中是否有漏气现象,漏气的部位可以用密封胶进行封堵,至压力达到 -0.1 MPa 。分别用台秤、天平称取如表 1 所示比例的树脂及助剂。混合时,先将称取的环烷酸钴缓慢加入树脂中,边加入边搅拌,待搅拌均匀后,再依次缓慢加入 KP-100、异丙苯过氧化氢,同样边加入边搅拌,至搅拌均匀,静置至树脂中无气泡后,开始进行树脂的注射,控制树脂充满预成型体后开始凝胶,并放出热量,完全固化后关闭真空泵。将制备的复合材料板放入烘箱内进行后处理,温度为 100°C ,保温 $2\sim 3\text{ h}$ 后取出。用高压水切割机将成型的板材加工成标准试样。

表 1 各试样的配方

材料	试样编号				
	I	II	III	IV	V
树脂 1/g	100	75	50	25	0
树脂 2/g	0	25	50	75	100
环烷酸钴/g	0.1				
固化剂/g	2				

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1447-2005 测试,II 试样,载荷加载速度为 2 mm/min ;

弯曲强度按 GB/T 1449-2005 测试,载荷加载速度为 2 mm/min ;

LOI 按 GB/T 2406-1993 测试。

2 结果与讨论

2.1 拉伸强度与弯曲强度

图 3 示出混合基体的配方对乙烯基酯树脂/GF 复合材料拉伸强度和弯曲强度的影响。

由图 3 可以看出,在单一树脂基体的情况下,以树脂 1 为基体的复合材料,拉伸强度和弯曲强度都明显优于树脂 2,氨基甲酸酯改性乙烯基酯树脂含有大量的醚键,同时含有氨基甲酸酯基,而且兼有链内不饱和性和链端不饱和性,与溴化改性乙烯基酯树脂相比,氨基甲酸酯改性乙烯基酯树脂具有更好的对纤维的浸润性和粘结性,从而获得优良的纤维相容性,表现出更高的拉伸强度和弯曲强度。

由图 3 还可看出,拉伸强度与弯曲强度随树脂组分比的变化呈现相似的变化趋势:即两个强度同

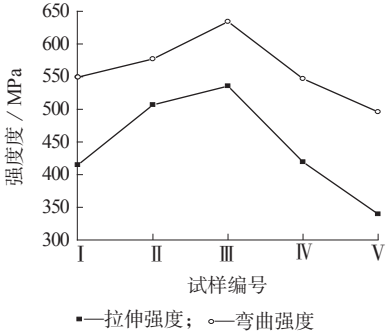


图 3 混合基体的配方对乙烯基酯树脂/GF 复合材料拉伸强度和弯曲强度的影响

时在两个树脂的比例为 1:1 处出现最大值,并且都向两侧递减。这说明树脂基体的相互混合有利于拉伸强度与弯曲强度的提高,而强度最高值出现在两者比例为 1:1 处。

2.2 拉伸弹性模量与弯曲弹性模量

图 4 示出了改性乙烯基酯树脂混合基体的配方对复合材料拉伸弹性模量和弯曲弹性模量的影响。

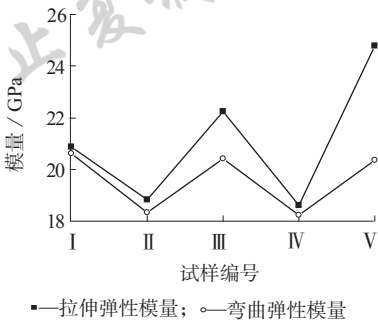


图 4 混合基体的配方对复合材料拉伸弹性模量和弯曲弹性模量的影响

由图 4 可看出,拉伸弹性模量与弯曲弹性模量在乙烯基酯树脂混合基体配方的影响下均表现出较大的波动:在树脂 1 与树脂 2 比例为 1:3 或 3:1 时,拉伸弹性模量与弯曲弹性模量均出现明显的下降,处于波谷的位置;当树脂基体为纯树脂 1 或纯树脂 2 或树脂 1 与树脂 2 比例为 1:1 时,拉伸弹性模量与弯曲弹性模量则出现了明显的提高,处于波峰的位置。因此 I、III、V 号试样可以获得较高的拉伸弹性模量与弯曲弹性模量。

2.3 阻燃性能

图 5 示出改性乙烯基酯树脂混合基体的配方对复合材料 LOI 的影响。

普通的乙烯基酯树脂的阻燃性较差,I 号试样的 LOI 只有 22.5%,而空气中氧的含量为 21%,在空气中很难实现离火自熄,因此没有阻燃效果。

V 号试样的 LOI 为 33.8%,明显高于空气中的

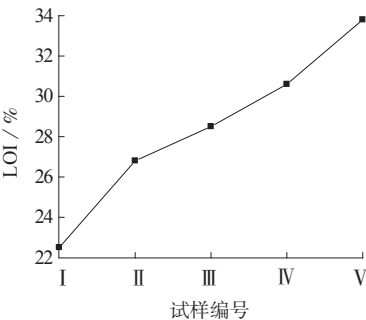


图 5 混合基体的配方对复合材料 LOI 的影响

氧含量, 高于离火自熄的指标值 28%, 可以获得优良的阻燃性能。这说明在树脂中添加卤素是一种有效的提高复合材料阻燃性能的方法。

由图 5 还可看出, 混合树脂的 LOI 随着溴化改性乙烯基酯树脂的含量即树脂中溴的含量增加而增加, Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ试样的 LOI 高于复合材料离火自熄指标。

2.4 树脂基体优选

在拉伸强度与弯曲强度方面, Ⅱ、Ⅲ号试样获得了较高的强度, 可以很好地满足该复合材料的强度要求; Ⅰ、Ⅲ、Ⅴ号试样的拉伸弹性模量和弯曲弹性模量较高, 平均值均可以超过 20 GPa, 可以满足结构性能的需要; Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ号试样的 LOI 高于材料阻燃性能指标 28%, 但是含卤的乙烯基酯树脂在燃烧时发烟量大, 且释放出来的烟雾、气体中的有毒成分将腐蚀环境, 使人窒息, 造成更多更大的二次灾害,

因此在满足复合材料力学性能的基础上, 尽量降低树脂中的卤素含量。

综合分析可以看出, Ⅲ号试样的混合树脂基体配方可以获得力学性能和阻燃性能俱佳的乙烯基酯树脂/GF 复合材料。优化后混合基体复合材料性能指标如表 3 所示。

表 3 优化后混合基体复合材料性能指标

拉伸强度 / MPa	拉伸弹性模量 / GPa	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / GPa	LOI / %
535.6	22.2	634.2	20.4	28.5

3 结论

(1) E - GF 增强混合树脂基体复合材料的拉伸强度与弯曲强度同时在两种树脂质量比为 1 : 1 时出现最大值, 并且都向两侧递减; 拉伸弹性模量与弯曲弹性模量在乙烯基酯树脂混合基体配方的影响下均表现出较大的波动; LOI 随着溴化改性乙烯基酯树脂的含量(即树脂中溴的含量)的增加而增大。

(2) 乙烯基酯树脂混合基体的最优配方为树脂 1 与树脂 2 的质量比为 1 : 1。

参考文献

[1] 陈祥宝, 张凤翻. 先进树脂基结构复合材料的发展[J]. 材料工程, 1996(6): 5 - 8.

[2] 沈开猷. 不饱和聚酯树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 228 - 235.

[3] 李建国. 拉挤用乙烯基酯树脂的固化行为及固化反应动力学研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2003: 1 - 11.

PROPORTIONINGS AND PROPERTIES OF VINYL ESTER RESINS FOR VARTM

Liu Fajie, Li Hua, Wei Huazhen, Wang Huijun, Ding Xiaohui, Hui Linhai

(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

ABSTRACT Based on the duplex matrix of bromized vinyl ester resin and carbamic vinyl ester resin, reinforced by E - glass fiber (GF), vinyl ester resin/GF composites were prepared with VARTM. Mechanical properties and flame retardancy of vinyl ester resin/GF composites were studied. The result showed that the tensile strength and flexural strength of the composite achieved the maximum and had the best multipurpose properties when the weight ratio of the two resins was 1 : 1, and the oxygen index increased as the increasing of bromized vinyl ester resin content.

KEYWORDS VARTM, vinyl ester resin, duplex matrix, multipurpose properties

日本生产制造 100% 源自植物生物聚合物

日本将在高砂工业所(兵库县高砂市)内启动聚酯类生物聚合物“KANEKA Biopolymer AONILEX(R)”的生产验证设备, 从 2011 年 5 月开始生产。生产能力约为 1000 t/a。今后, 将开发利用该设备投产 AONILEX 的生产技术, 同时进行用途开发和试销售。

100% 源自植物的耐热性和软质性生物聚合物“AO-NILEX”的投产尚为全球首次。其特点是具有与聚乙烯和聚丙烯相似的物理性质, 利用该公司自主开发的树脂调配和成

型加工技术, 有望提高农用多膜及肥料袋等包装材料用薄膜的撕裂强度。其生物降解性高, 在自然环境的厌氧性和需氧性氛围下都能短时间降解。今后, 还将开发针对容器、汽车内装材料及电器等需要耐用性的用途的成型加工技术。今后将逐步强化生产设备, 力争销售额达到 100 亿日元以上。

AONILEX 通过精炼提取微生物体内所积累的聚合物的工艺进行生产。生产中采用的菌株育种和培养技术是该公司与日本理化学研究所共同研发的。另外, 还有望确立以粮食中无用生物质为主要原料的制造技术。(中聚网)