

玻璃纤维增强乙烯基酯树脂抗冲击复合材料的研究

李 华^{1,2} 冯圣玉¹ 金子明²

(1. 山东大学化学与化工学院, 济南 250100; 2. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要 通过对抗冲击复合材料要求进行分析, 给出了树脂基体设计中应该着重考虑的几个因素。选择乙烯基酯树脂作为抗冲击复合材料的基体树脂, 通过配方设计、树脂改性、性能表征等试验方法, 得出了抗冲击复合材料树脂基体的优化设计方法。研究表明, 乙烯基酯树脂是制备抗冲击复合材料较合适的树脂基体, 以它制备的玻璃纤维增强抗冲击复合材料的各项性能均能满足设计要求。

关键词 乙烯基酯树脂 改性 玻璃纤维 力学性能 阻燃性能

抗冲击树脂基复合材料因强度高、耐腐蚀、阻燃、密度小、抗冲击性能好等优点, 其应用范围及用量正在逐渐扩大。抗冲击树脂基复合材料的基体设计对复合材料的性能具有关键的作用, 因此, 在抗冲击树脂基复合材料的配方设计过程中, 树脂基体的设计至关重要。

树脂基体的设计应该考虑的因素主要包括以下几个方面。首先, 选择的树脂基体应满足抗冲击复合材料的使用要求, 即在使用过程中具有足够的刚度、不发生变形; 具有足够的柔韧性, 在受到弹丸冲击时, 能够最大限度地发生柔性变形, 以消耗弹丸的能量; 具有足够的防腐蚀性能, 满足使用要求; 具有足够的老化性能, 在 $-50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 范围内使用稳定, 尽可能提高玻璃纤维 (GF) 增强抗冲击复合材料制品的使用寿命; 具有足够的阻燃性能, 能够离火自熄, 使 GF 增强抗冲击复合材料制品没有着火的危险, 充分保障人员安全; 与环氧底漆和面漆能够相容。其次, 应满足 GF 增强抗冲击复合材料的制备工艺要求, 在 $-10 \sim 90^{\circ}\text{C}$ 范围内能够方便操作, 降低环境温度变化对操作的影响; 在较低的温度下能够快速固化, 提高 GF 增强抗冲击复合材料制品的生产效率。

有关部门对抗冲击复合材料提出了以下总体性能指标: 即拉伸强度 $\geq 450 \text{ MPa}$; 拉伸弹性模量 $\geq 18 \text{ GPa}$; 弯曲强度 $\geq 450 \text{ MPa}$; 弯曲弹性模量 $\geq 18 \text{ GPa}$; $V_{50} \geq 450 \text{ m/s}$; 氧指数 $\geq 28\%$ 。

1 实验部分

1.1 原材料

氨基甲酸酯改性乙烯基酯树脂: 工业级, 南京金陵帝斯曼树脂有限公司;

溴化改性乙烯基酯树脂: 工业级, 晋纬化学工业有限公司;

GF 经编织物: $\pm 45^{\circ}$, 法国圣戈班复合材料工程有限公司;

引发剂 (环烷酸钴): 工业级, 淄博市淄川鲁峰精细化工厂;

固化剂 (异丙苯过氧化氢): 工业级, 天津阿克苏过氧化物有限公司。

1.2 设备与仪器

压力成型机: YX-100 型, 上海伟力机械厂;

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 2/DL 型, 美国 MTS 公司;

动态材料试验机: Instron 8032 型, 英国 Instron 公司;

氧指数测试仪: 英国 FTT 公司。

1.3 试样制备

按照一定的 GF 含量 (一般在 $45\% \sim 50\%$), 计算 GF 经编织物的层数, 将树脂、固化剂、引发剂按一定比例配制成树脂混合液, 涂刷到 GF 经编织物上, 晾干, 制成预浸织物, 将预浸织物分别铺不同层数, 外加不同厚度的垫片, 力学性能试样采用 3.5 mm 垫片, 抗冲击性能试样采用 11.5 mm 垫片, 阻燃性能试样采用 4.5 mm 垫片, 在压力 $5 \sim 10 \text{ MPa}$ 、温度 $120 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 条件下用压力成型机加热固化 60 min , 取出板材, 用高压水切割机分别按照不同要求加工成标准试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按照 GB/T 1447-2005 测试;

弯曲性能按照 GB/T 1449-2005 测试;

抗冲击性能按照 Q/cc 206-1995 测试, 采用

12.7 mm 弹道枪、4.5 g 碎片模拟弹;
阻燃性能按照 GB/T 2406-1993 测试。

2 结果与讨论

2.1 树脂基体的选择

从抗冲击复合材料总体性能指标的要求考虑,对比了普通聚酯树脂与乙烯基酯树脂的性能。从结构上看,普通的聚酯树脂分子所含的双酚 A-马来酸聚酯含有大量的酯基,分子末端是羧基或羟基,这些基团特别是邻位与间位的聚酯树脂的基团更容易受到化学腐蚀。乙烯基酯树脂的分子结构见图 1。

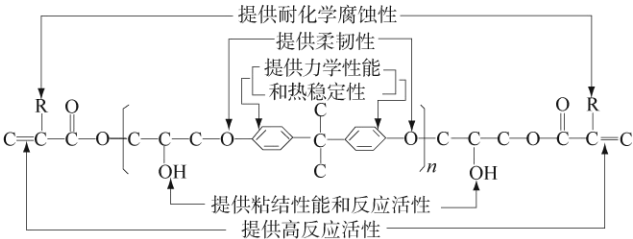


图 1 乙烯基酯树脂的化学结构图

从图 1 分析可知,乙烯基酯树脂具有以下特点:

(1) 乙烯基酯树脂的官能团只存在于分子末端,而末端官能团可以提供高度的交联反应活性,且硬化后树脂中残存的官能团很少,故具有优异的耐化学腐蚀性能和稳定性。

(2) 乙烯基酯树脂的羟基在主链上,保障了该树脂具有快速的浸润能力和良好的粘结强度。

(3) 双酚 A 的苯环结构提供给乙烯基酯树脂优异的耐热性能和很好的物理、力学性能,醚基提供良好的耐冲击性能和耐疲劳性能。

(4) 乙烯基酯树脂具有优异的耐化学药品性能,这是因为它的环氧树脂部分的醚键在许多化学环境中是稳定的;乙烯基酯树脂部分的酯键数量少,位于分子两端,即使被水解断裂,仍能保持环氧树脂部分的分子链,使之保持水解稳定。

(5) 乙烯基酯树脂的韧性来源于环氧树脂部分,其韧性提供了复合材料良好的抗冲击性能。

一般情况下,乙烯基酯树脂均采用苯乙烯作为活性稀释剂,粘度控制在 600 mPa·s 以下,从而可以保障良好的加工工艺性能。另外,据资料报道,以该树脂为基体制备的复合材料船身在海水中使用 10 a,剩余强度仍能保持 70%,耐腐蚀性能和耐老化性能相当好。因此选用乙烯基酯树脂作为抗冲击复合材料的树脂基体。

为选择最佳的树脂基体,使用以下 4 种乙烯基酯树脂作基体,在相同条件下制备 4 种树脂的 GF

增强复合材料,对其物理、力学性能及抗冲击性能进行表征,表 1 列出不同乙烯基酯树脂基 GF 增强复合材料的性能。

表 1 4 种不同乙烯基酯树脂基 GF 增强复合材料的性能

项目	双酚 A 环氧乙 基酯树脂基 复合材料	氨基甲酸酯改 性乙烯基酯树 脂基复合材料	酚醛乙烯基酯 树脂基复合 材料	溴化改性乙烯 基酯树脂基 复合材料
拉伸强度 / MPa	487	506	513	503
拉伸弹性模 量 /GPa	17	18.8	15	25
弯曲强度 / MPa	308	635	267	567
弯曲弹性模 量 /GPa	20	32	20	26
$V_{50} / m \cdot s^{-1}$	460	485	455	453
氧指数 /%	26.5	25.6	28.3	35.6

从表 1 可以看出,氨基甲酸酯改性乙烯基酯树脂基 GF 增强复合材料和溴化改性乙烯基酯树脂基 GF 增强复合材料均具有较高的力学性能和抗冲击性能,各有所长。氨基甲酸酯改性乙烯基酯树脂由于柔韧性较好,因此以它为基体制备的复合材料抗冲击性能较好,力学性能较高;溴化改性乙烯基酯树脂的阻燃性能较好,各项性能指标相对来说也比较高。

2.2 树脂基体的改性

抗冲击复合材料不仅需要较高的力学强度、抗冲击性能,同时也需要较好的阻燃性能,单独使用氨基甲酸酯改性乙烯基酯树脂作为复合材料的基体,不能满足复合材料的阻燃性能要求,因此,应对氨基甲酸酯改性乙烯基酯树脂进行相应的改性,以提高树脂基体的阻燃性能。具体方法是将氨基甲酸酯改性乙烯基酯树脂与溴化改性乙烯基酯树脂按照一定的比例混合,以便在保持树脂基体的韧性,进而保障复合材料抗冲击性能的同时,来提高复合材料的阻燃性能,以满足抗冲击复合材料的总体性能指标要求。

不同质量分数的溴化改性乙烯基酯树脂改性的氨基甲酸酯改性乙烯基酯树脂基 GF 增强复合材料的性能见表 2。

从表 2 可以看出,随着溴化改性乙烯基酯树脂含量的增加,复合材料的力学性能相对于单一树脂体系总体上有较大幅度的改进,其综合力学性能、抗冲击性能较好。图 2 给出了不同质量分数的溴化改

性乙 烯基酯树脂改性的氨基甲酸酯改性乙 烯基酯树脂基 GF 增强复合材料的氧指数与溴化改性乙 烯基酯树脂含量的关系。

表 2 不同质量分数的溴化改性乙 烯基酯树脂改性的氨基甲酸酯改性乙 烯基酯树脂基 GF 增强复合材料的性能

项 目	溴化改性乙 烯基酯树脂质量分数 / %			
	0	25	50	75
拉伸强度 / MPa	506	470	521.4	503.4
拉伸弹性模量 / GPa	18.8	27.0	30.2	27.9
弯曲强度 / MPa	635	710	767.0	784.4
弯曲弹性模量 / GPa	32	28.8	29.1	30.7
$V_{50} / m \cdot s^{-1}$	485	479	482	475

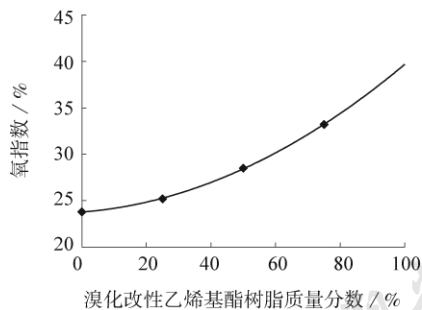


图 2 复合材料的氧指数与溴化改性乙 烯基酯树脂含量关系曲线

从图 2 可以看出,随着溴化改性乙 烯基酯树脂含量的增加,复合材料的阻燃性能呈上升趋势,当其质量分数为 50% 时即可达到自熄效果,能够满足抗冲击复合材料阻燃性能的要求。

2.3 抗冲击复合材料的刚度

对于树脂基抗冲击复合材料用于舱门舱盖的壁厚设计原则是,既要保证构件的整体刚度,又要保证构件的抗冲击性能。复合材料构件的刚度是否能达到金属构件的刚度,可以根据挠曲刚度公式进行计算。挠曲刚度是指构件产生单位曲率(1/R)所需的弯曲力矩(M),即:

挠曲刚度 = $M \div (1/R) = MR = EI$ (1)

式中: ——弯曲半径;
E——弯曲弹性模量;
I——横截面相对于中性轴的第二力矩。

对于矩形横截面来说, $I = bt^3 / 12$, 所以:

挠曲刚度 = $EI = Ebt^3 / 12$ (2)

式中: ——构件宽度;
t——构件厚度。

根据(2)式,若设金属构件和复合材料构件的刚度相同,则有:

$$\frac{E_1 b_1 t_1^3}{12} = \frac{E_2 b_2 t_2^3}{12} \quad (3)$$

式中: b_1 、 t_1 ——金属构件的弯曲弹性模量、宽度、厚度;

E_2 、 b_2 、 t_2 ——复合材料构件的弯曲弹性模量、宽度、厚度。

当 $b_1 = b_2$ 时,由(3)式得:

$$t_2 = \sqrt[3]{\frac{E_1}{E_2}} t_1 \quad (4)$$

根据(4)式,取装甲钢的弯曲弹性模量为 120 GPa,相同刚度的装甲钢与抗冲击复合材料的对应厚度计算结果见表 3。

表 3 相同刚度的装甲钢与抗冲击复合材料的厚度对应表

装甲钢厚度 / mm	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
抗冲击复合材料厚度 / mm	1.59	3.17	4.76	6.34	7.94	9.52	11.11	12.70	14.29	15.87

从表 3 可以看出,根据刚度计算公式计算出的装甲钢与抗冲击复合材料的厚度相差不大,即可以说抗冲击复合材料与装甲钢的刚度相当,也就是说笔者研制的 GF 增强乙 烯基酯树脂基抗冲击复合材料可以代替装甲钢用于舱门舱盖等。

3 结论

(1) 经过改性的乙 烯基酯树脂基 GF 增强复合材料的力学性能均能满足抗冲击复合材料的性能指标要求,根据刚度计算公式可以算出抗冲击复合材料的刚度与装甲钢相当。

(2) 以改性乙 烯基酯树脂为基体制备的 GF 增强复合材料的抗冲击性能较佳,满足抗冲击复合材料的要求。

(3) 从乙 烯基酯树脂的结构可以看出,乙 烯基酯树脂兼有环氧树脂和不饱和聚酯树脂两种热固性树脂的特点,可以通过自由基聚合而实现快速固化,同时固化后树脂的性能与环氧树脂类似,因此乙 烯基酯树脂具有优异的耐化学腐蚀性、力学性能及加工性能。

参考文献

1 沈开猷. 不饱和聚酯树脂及其应用. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2001.
2 周菊兴, 董永祺. 不饱和聚酯树脂生产及其应用. 北京: 化学工业出版社, 2000.
3 黄学成, 耿悦彬, 方群英, 等. 海外乙 烯基酯树脂在 FRP 行业中的应用. 玻璃钢, 1999(1): 15
4 陈友山. 乙 烯基酯树脂性能与应用. 环氧树脂应用技术, 1999(2): 33
5 周润培, 茆凌峰, 何颖. MFE 环氧乙 烯基酯树脂固化性能研究. 纤维复合材料, 2003(2): 9

STUDY ON THE VINYLESTER RESIN/GLASS FIBER IMPACT RESISTANCE COMPOSITE

Li Hua^{1,2}, Feng Shengyu¹, Jin Ziming²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China; 2. CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

ABSTRACT By analyzing the impact resistance composite needed, several factors which should be considered in optimizing the matrix of the composite were put forward. Vinylester resin was choosen as matrix of the composite. By designing the formulation, modifying matrix resin, and characterizing its performance, the preparation method of the composite was achieved. The results showed that vinylester resin could be used as good matrix, and every properties of the impact resistance composite could meet the need of the need of designing.

KEYWORDS vinylester resin, modifying, glass fiber, mechanical property, flame retardant property

埃克森美孚向 PTT Chem 转让技术

埃克森美孚不久前与泰国 PTT Chem 签署协议,向其转让 Autoclave 技术。PTT Chem 将用该技术建设一座年产量为 10 万 t 的工厂,生产低密度聚乙烯(LDPE)和(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)。

PTT Chem 称,之所以选择 Autoclave 技术,是因为该技术可以提升企业的成本效益,并且生产的清洁度、安全性和转化率都很高。同时,新工厂投产后也可以满足当地市场对 LDPE 和 E/VAC 的需求。

据埃克森美孚介绍,用 Autoclave 技术生产 LDPE 的灵活性高,产品可广泛应用于膜包装、注射成型、绝缘材料和管材等。其在比利时安特卫普的工厂使用的就是 Autoclave 技术。PTT Chem 是泰国最大的乙烯和丙烯单体生产商,同时也生产高密度聚乙烯(HDPE)。(三日)

我国塑料管道发展跨越分水岭

中国塑料管道经过 20 年快速发展,产业基础目前已经奠定,预计今后 20 年将进入技术与标准引领市场的新阶段。2006 年 4 月 24 ~25 日将在上海举办的 2006 年中国 - 欧洲塑管标准化技术及发展论坛将对这一变化进行全面诠释。

中国塑管产业在经历了起步和快速发展后,目前年加工能力达到 400 万 t,2005 年的产量为 240 万 t,从原材料、设备到生产加工、标准化、检测、行业协作等工作都上了一个新台阶,涌现出一批龙头企业,国家免检产品及驰名商标不断增加,技术创新工作得到加强,标准化工作从起步伊始就与国际标准接轨,使塑管在国内快速发展的同时,也为进入国际市场奠定了基础。

而近两年伴随着国际油价攀升,原材料价格升高,塑管加工业利润空间受到挤压,一些企业效益下滑,产品质量不达标问题突出,在用户中造成了一些不良影响。业界人士认为,中国塑管发展已经到了一个分水岭,今后将进入新的相对有序的竞争环境,技术与标准将引导企业在规范的轨道上前行。

据全国塑料制品标准化技术委员会塑料管材管件及阀门分委员会介绍,欧洲作为塑管的发源地和拥有先进技术的代表,其塑管生产与应用经验对我国具有十分重要的借鉴意义。该发展论坛将邀请欧洲塑管标准化技术委员会、欧洲塑管协会等介绍塑管的发展情况,同时我国建设部和水利部属

时也将分析国内“十一五”期间塑管在市政和建筑工程、节水灌溉和水利工程等领域的应用前景,为塑管企业指明未来发展的方向。其中,中外新材料、新技术交流也是其重要内容。专家认为,该论坛的召开,将对处于转型阶段的中国塑管产业发展起到积极的引导和促进作用。

此次论坛将由全国塑标委塑管分委会、中国塑协塑管专委会联合建设部科技发展促进中心及欧洲塑标委、欧洲塑管协会等共同举办。

(赵启辉)

金发成功研发阻燃热塑性树脂

由广州省民营高科技企业——广州金发科技股份有限公司主持研发的阻燃热塑性树脂系列产品,因创新技术独特而荣获 2005 年度国家科学技术进步二等奖。据了解,目前该新型阻燃热塑性树脂系列产品开发及产业化项目已经累计为广州金发实现销售收入 50 亿元、利税 7 亿元,出口创汇达 2 亿美元。

新型阻燃热塑性树脂系列产品是一种集阻燃性、表面成型性、耐冲击性和相对密度较低等优点于一体的热塑性树脂。据该项目主要技术负责人黄险波介绍,该项目自主解决了多项热塑性树脂阻燃技术及其工业化生产技术难题,在我国尚属首次,目前已形成阻燃高抗冲聚苯乙烯、聚丙烯、(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物、聚对苯二甲酸丁二酯、聚碳酸酯及合金、尼龙 66、聚苯醚七大系列上百个品种,产品技术经济及环境指标均达到国际先进水平。该项目已获得 12 项国家发明专利授权,是拥有自主知识产权的高技术含量项目。

广州金发是国内改性塑料行业的龙头企业,自成立以来立足开发改性塑料高端产品,以技术创新推动企业发展,开发了多种国内首创的改性塑料产品,多种产品性能达到或超过国外同类产品水平。现在,其很多产品已经替代部分进口产品,具备了与国外大型石化、塑料企业在国内改性塑料市场的竞争实力。

黄险波认为,以前国内科研成果主要集中在高等院校内,但现在看来,企业正在加速成为科研主体,而且民营企业正在发挥更大的作用。如 2005 年包括广州金发科技股份有限公司在内的广州省两家高科技民营企业都获得了国家科学技术进步大奖,表明民营企业已经成为广东科研领域的新生力军,也得到了国家相关部门的认可。

(刘群)