

环氧/酚醛树脂乳液 3240 玻璃布层压板的研制

蒋文玲 张 振 臧家庆

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要 介绍环氧/酚醛树脂乳液制造 3240 玻璃布层压板的配方和工艺。试验表明,采用这种制造方法可节约大量昂贵的有机溶剂,降低成本,减少环境污染,有利于生产的安全保护。对利用乳液工艺和有机溶剂工艺制造的配比相同的 3240 层压板的性能测试表明,两种层压板性能相当,其物理力学性能及电性能均达到 GB 1303-77 标准的要求。

关键词 环氧树脂 酚醛树脂 水基乳液 玻璃纤维布 层压板 制造

树脂基复合材料,尤其是热固性树脂(如环氧树脂、酚醛树脂及密胺树脂等)/玻璃纤维复合材料,其预浸料的制造工艺基本上是用树脂的有机溶剂溶液浸渍玻璃纤维及其织物,经烘干去掉溶剂制成。这种工艺消耗有机溶剂的量是相当大的,造成极大的浪费和污染。针对这种情况,笔者对环氧树脂和酚醛树脂的乳化技术进行了研究,通过反复试验,研制成功了环氧和酚醛两种树脂乳液。用这两种乳液作玻璃纤维及其织物的浸渍胶液,具有浸透能力强、胶液稳定等特点。在哈尔滨绝缘材料厂顺利通过 3240 玻璃布层压板工业生产适应性试验。试验结果证明,采用环氧/酚醛树脂乳液代替环氧/酚醛树脂酒精溶液制造 3240 玻璃布层压板的生产工艺可行,环氧/酚醛树脂乳液 3240 玻璃布层压板的物理力学性能及电性能均已达到 3240 玻璃布层压板国家标准 GB1303-77 的要求。

1 实验部分

1.1 原材料

E-44 环氧树脂:环氧值 0.44,无锡树脂厂;
苯酚:结晶点 $\geq 40^{\circ}\text{C}$,燕山石化总公司;
甲醛:甲醛含量 $>36\%$,济南有机化工厂;
氨水:化学纯,青岛海滨化学试剂厂;
聚乙烯醇(PVAL):聚合度 <2000 ,天津冰峰有机化工有限公司;
非离子乳化剂:工业,上海大众制药厂;
反应型稳定剂:工业,淄博石化二厂;
玻璃纤维织物:0.14 无碱玻璃布,上海耀华玻璃厂;
溶剂:工业,市售。

1.2 设备和仪器

100 t 液压机:Y71-100,天津锻压机床厂;
250 t 液压机:YA71-250,天津锻压机床厂;

扫描电镜(SEM):S200,英国剑桥公司;

电子拉力试验机: SINTECH 2/DL, 美国 MTS 公司;

上胶机:立式,哈尔滨绝缘材料厂;

电性能测试仪:ZC31-1 型,上海第六电表厂。

1.3 性能测试

拉伸强度按 GB 1447-83 测试;

弯曲强度按 GB 1449-83 测试;

冲击强度按 GB/T 1043-93 测试;

粘合强度按 HB 3020-89 测试;

马丁耐热按 GB/T 1035-1970 测试;

电性能按 GB 1410-89 测试;

1.4 试样制备

1.4.1 环氧树脂乳液的制备

将准确称量的反应型稳定剂、非离子乳化剂于 $80\sim 85^{\circ}\text{C}$ 加入乳化槽中,在快速搅拌下缓慢加入预热的环氧树脂,搅拌 10~15 min 后取样测分散度 $\leq 3\mu\text{m}$,离心稳定性水相体积 $<10\%$ 时,立即冷却到 50°C 以下出料待用。

1.4.2 酚醛树脂乳液的制备

将称量的甲醛和 PVAL 置于四口烧瓶内,启动搅拌,通回流冷却水,升温至 $80\sim 85^{\circ}\text{C}$,溶解 90 min 后降温至 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$,加入苯酚、氨水,再升温至 $75\sim 80^{\circ}\text{C}$,停止加热,体系靠化学反应放出的热量自行升温至 $85\sim 90^{\circ}\text{C}$,停止搅拌,观察槽内反应,沸腾时开始计算反应时间,并将其降温至 $84\sim 88^{\circ}\text{C}$ 进行保温反应,启动搅拌,反应 30~40 min,溶液变浑浊后,补加 20% 的甲醛和氨水,温度控制在 $82\sim 84^{\circ}\text{C}$ 继续保温反应。反应 30~40 min 后测聚合速度,当温度为 $(150\pm 2)^{\circ}\text{C}$,聚合速度 100~120 s 时停止反应。

加入称量好的乙醇, 搅拌 5 min, 温度控制在 75 ~80℃, 加入非离子乳化剂, 提高搅拌速度至 200 ~250 r/min, 快速搅拌 10 min, 取样检验分散度 ≤3 μm, 离心稳定性水相体积 <20% 时, 冷却至 50℃ 以下出料待用。

1.4.3 3240 玻璃布层压板试样的制备

(1) 预浸料制备

将玻璃布裁剪成一定尺寸, 放入烘箱, 在 102 ~104℃ 下预烘 1 h 待用。将环氧树脂乳液与酚醛树脂乳液按 60 :40 称量, 加入适量丙酮、酒精搅拌均匀, 配制成固体含量为 45% 左右的树脂胶液待用。将烘干称量(与乳液比例为 45 :55)的玻璃布置于浸胶槽中, 把配制好的树脂胶液分批均匀地涂刷到玻璃布上, 然后挂置, 自然晾干。

(2) 层压板试样制备

把晾干后的预浸玻璃布放入烘箱内, 在 100 ~110℃、鼓风条件下, 预烘 10 ~20 min。然后把预浸玻璃布按板材厚度设计铺层, 在 80℃ 下入模, 控制一定的升温速度, 在 170 ~175℃、压力 8.7 MPa 下保温保压, 固化时间按 3 ~5 min/mm 计算, 然后降温出模, 裁成标准试样。

2 结果与讨论

2.1 环氧树脂的乳化

2.2.1 乳化剂的选择及其用量

选择了与环氧树脂的亲水亲油平衡值(HLB 值)相近的高效非离子乳化剂^[1,2], 用它不仅能够制备稳定的环氧树脂乳液, 而且还具有脱除玻璃布上含蜡上浆剂的作用, 提高了层压板的层间粘强度和剪切强度。另外, 乳化剂的加入量是影响乳液和层压板性能的关键, 加入量少, 影响乳液稳定性; 但加入量过多, 会使乳化树脂过分亲水, 致使层压板透湿性、吸水率增加, 电性能降低, 而且提高了成本。试验确定乳化剂的用量为环氧树脂的 4% 为宜。

2.1.2 稳定剂的选择

为了提高乳液的贮存稳定性, 在乳液的配制过程中, 需加入一定量的稳定剂。分别对稳定剂的种类和用量进行单元试验, 结果表明, 选用 PVAL 作稳定剂, 具有使乳液粒子粒度小、分散均匀、贮存稳定等特点。但 PVAL 的存在, 影响环氧/酚醛树脂的交联固化, 导致层压板的力学性能降低; 同时由于 PVAL 加入量较大, 乳液粘度大, 树脂的流动性差, 影响了玻璃布的浸渍性能。为此笔者选用了一种反应型稳定剂^[3], 所得树脂乳液不但分散均匀、贮存

稳定期延长, 而且用量仅为 PVAL 用量的 1/10。该反应型稳定剂既能起到稳定乳液的作用, 又能参与树脂的交联固化反应, 提高层压板的粘强度, 而且较大地降低了成本。在其乳液中树脂颗粒分散的 SEM 照片见图 1。

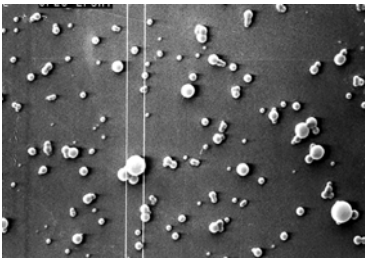


图 1 环氧树脂乳液的 SEM 照片

2.2 酚醛树脂的合成及乳化

2.2.1 游离酚、游离醛含量的控制

为了降低酚醛树脂中游离酚、游离醛含量, 首先在合成酚醛树脂时采用过量甲醛、甲醛分批加入的办法; 同时调节催化剂用量, 控制各阶段的催化反应, 促使反应完全进行。另外, 在工艺上控制升温程序、保温反应时间, 有效地控制分子量的分散性, 降低了游离酚、游离醛含量, 提高了树脂收率, 合成出了适用的酚醛树脂。用这种办法生产的树脂与哈尔滨绝缘材料厂所用的 111 酚醛树脂的游离酚、游离醛含量对比见表 1。

表 1 游离酚、游离醛含量对比表

项 目	五三所酚醛树脂乳液	111 酚醛树脂溶液
游离酚含量 /%	5 ~8	15 ~20
游离醛含量 /%	< 1	< 1
收率 /%	58 ~60	50 ~52

2.2.2 聚合速度对乳化工艺的影响

酚醛树脂合成过程中, 反应终点控制非常重要, 终点聚合速度过快, 反应周期短, 游离酚、游离醛含量高。如果聚合速度过慢, 不但延长了反应时间, 而且树脂分子量过大, 难以进行乳化。表 2 列出不同聚合速度对乳液性能的影响。由表 2 可以看出, 终点聚合速度控制在 100 ~120 s 为宜。

表 2 不同聚合速度对乳液性能的影响

项 目	聚合速度 /s				
	80	90	100	110	120
分散度 /μm	> 10	> 10	< 3	< 3	< 3
离心稳定性 /% (3500 r/min, 15 min)	> 20	≤ 20	≤ 15	10	10
贮存稳定性 /d	< 1	5	10	15	15

2.2.3 稳定剂的选择与用量

经过探讨试验,笔者选用 PVAL 作为酚醛树脂乳液的稳定剂。由于 PVAL 属填充型稳定剂,并不参与树脂固化反应,PVAL 的加入量过高,影响树脂乳液的粘合性能,而 PVAL 的加入量过低,又难以以保证乳液稳定性。用量筛选试验结果见表 3。由表 3 可以看出,PVAL 最佳用量为 3.5%。

表 3 PVAL 加入量对乳液性能的影响

项 目	加入量 ¹⁾ /%		
	1.5	2.5	3.5
分散度/ μm	>5	>3	≤ 3
离心稳定性/% (3500 r/min, 15 min)	>20	>15	10
贮存稳定性/d	2	7	15

注:1) PVAL 加入量以甲醛为基准计算。

2.2.4 乳化剂及乳化工艺

酚醛树脂的乳化选用与环氧树脂一样的乳化剂——非离子乳化剂,试验表明,采用这种乳化剂的乳液体系粒子分散均匀,贮存稳定,与环氧树脂的相容性极好。

酚醛树脂的乳化如采用酚醛树脂向配制好的乳化液中滴加的工艺,乳化效果好,粒子分散均匀,但乳液的树脂含量太低(<36%),浸胶布上胶量难以控制。为提高乳液的树脂含量,笔者采用了将稳定剂 PVAL 溶解在甲醛中,利用合成树脂生成的水加入非离子乳化剂直接乳化的工艺,既提高了乳液的固体含量(42%),又简化了乳化工艺。

树脂的粘度是影响乳化工艺的关键因素,向合成的酚醛树脂中加入适量的乙醇,可有效降低树脂粘度,增加乳液分散度。同时树脂乳液中微量乙醇的存在也有利于浸胶烘干。酚醛树脂乳液的 SEM 照片见图 2。

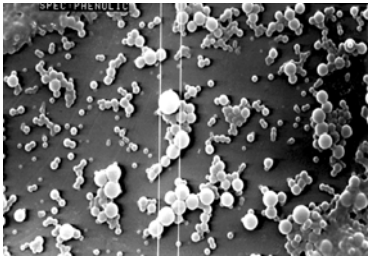


图 2 酚醛树脂乳液的 SEM 照片

2.3 3240/玻璃布层压板的制备

2.3.1 环氧/酚醛树脂乳液比对层压板性能的影响

为保证制得的层压板具有较高的力学强度,笔者对环氧/酚醛树脂乳液进行了配比试验,其玻璃布

层压板性能见表 4。

表 4 环氧/酚醛树脂乳液不同配比的层压板性能比较

项 目	环氧/酚醛				
	50/50	55/45	60/40	65/35	70/30
弯曲强度/MPa	390	421	361	464	225
拉伸强度/MPa	251	364	345	381	343
冲击强度/ $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$	148	154	164	193	159

表 4 数据表明,环氧树脂乳液与酚醛树脂乳液之比以 60/40 或 65/35 为好。这个结果与溶剂法 3240 玻璃布层压板中环氧与酚醛树脂的配比是一致的。如减少酚醛树脂的用量,环氧交联不完全,力学强度降低,特别是弯曲强度降低幅度较大;如果酚醛树脂用量过多,一部分酚醛树脂没参加交联反应,同时使硬化产物交联密度过大,冲击强度降低。

2.3.2 最佳含胶量的确定

含胶量是 3240 玻璃布层压板生产过程中的一项重要的重要的中间控制指标,含胶量过高,力学性能明显降低,含胶量过低,粘合强度及电性能低。配比试验结果表明,含胶量控制在 40% ~45% 较为合适。

2.3.3 工业生产适应性试验

为考查该工艺的工业生产可行性,进行了环氧/酚醛树脂乳液用于制造 3240 玻璃布层压板的工业适应性试验。

浸胶采用立式上胶机上胶,浸胶工艺执行哈尔滨绝缘材料厂 3240 玻璃布层压板工艺规程,浸胶玻璃布性能见表 5。

表 5 环氧/酚醛树脂乳液浸胶玻璃布性能

项 目	批 号	
	4-2	4-3
含胶量/%	49.09	43.82
可溶性树脂含量/%	74.17	75.65
挥发物含量/%	0.86	0.57
上胶方式	立式上胶机刮刀	立式上胶机自流
基材	0.14 无碱玻璃布	0.14 无碱玻璃布

将表 5 中两种浸胶玻璃布在 250 t 压机上进行压制,压制工艺见表 6。

表 6 层压板成型工艺

成型阶段	压制时间/min	压制温度/ $^{\circ}\text{C}$	压制压力/MPa
升温段	20 ~30	130	5
预热段	0 ~15	120 ~130	5 ~8
热压段	90 ~100	165 ~175	8.7

用表 5 所列 4-2 和 4-3 批浸胶玻璃布按表 6 压制工艺制得的层压板的物理、力学及电性能见表 7。

表 7 环氧/酚醛乳液 3240 工业试验层压板性能

项 目	标准规定数值		实测数据	
	HB3020 -86	HB3020 -89	4-2	4-3
密度 /g·cm ⁻³	1.7~1.9	1.7~1.9	1.74	1.71
马丁耐热温度 /℃ (纵向)	200	200	255	256
弯曲强度 /MPa (纵向)	343	353	437	424
	294	294	353	350
拉伸强度 /MPa (纵向)	294	314	346	317
	245	245	267	254
粘合强度 /N	5 684	5 800	6 230	6 600
冲击强度 /kJ·m ⁻² (纵向)	215.6	220	331	267
	196	200	271	203
表面电阻率 /MΩ (常态)	1.0×10 ⁷	1.0×10 ⁷	7.3×10 ⁷	2.9×10 ⁸
	(浸水后)	1.0×10 ⁵	1.9×10 ⁸	3.9×10 ⁸
体积电阻率 /MΩ·m (常态)	1.0×10 ⁵	1.0×10 ⁵	5.5×10 ⁶	4.6×10 ⁶
	(浸水后)	1.0×10 ³	3.9×10 ⁶	5.0×10 ⁶
吸水率 /%	0.6	0.6	0.054	0.026
热稳定性 (200℃, 24 h)	不起泡 不开裂	不起泡 不开裂	有细微 裂纹	合格
耐油性 (130℃, 4h)	不起泡 不开裂	不起泡 不开裂	合格	合格

由表 7 可以看出,3240 层压板的性能基本达到 HB3020-86 及 HB3020-89 标准要求;马丁耐热温度及粘合强度有较大提高。

DEVELOPMENT OF 3240 LAMINATED GLASS CLOTH MADE OF EPOXY/PHENOLIC RESIN EMULSION

Jiang Wenling, Zhang Zhen, Zang Jiaqing
(Institute 53 of China's Ordnance Industry Group, Jinan 250031, China)

ABSTRACT The formulation and technology of 3240 laminated glass cloth made of epoxy/phenolic resin emulsion are introduced. The test shows that water can be used to replace plenty of expensive organic solvents during the process of manufacturing the laminated cloth, so reduce the costs of materials and manufacture, decrease the environmental pollution and be advantageous to the safety and protection of the production. The performance test of two 3240 laminated cloths with the same formulation but made by the emulsion technology and the organic solvent technology respectively showed that the properties of two laminated cloths are equal, and all their physical, mechanical and electric properties meet the requirement of GB 1303-77.

KEYWORDS epoxy resin, phenolic resin, water-base emulsion, glass cloth, laminated cloth, manufacture

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告,如读者需要查询更详细的资料或了解情况,请填写《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料,以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品,我社将帮助您联系,以保证产品质量,争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No. _____

读者姓名 _____ 单位 _____

通讯地址 _____ 电话 _____ 邮政编码 _____

欲获得《工程塑料应用》 _____ 年第 _____ 期第 _____ 页 _____

广告中有关 _____ 的详细资料。

如空位不够,请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码: 250031

3 结论

(1) 环氧树脂、酚醛树脂在非离子乳化剂的存在下,用自制乳化器进行乳化,可以制成高度稳定的乳液。

(2) 用环氧/酚醛树脂乳液代替树脂溶液制造的玻璃布层压板,其性能达到 GB 1303-77(3240 环氧酚醛玻璃布层压板)的技术要求,也满足技术指标高于 GB 1303-77 的厂控优质产品标准 HB3020-89 的技术要求。

(3) 以环氧/酚醛树脂乳液代替环氧/酚醛酒精溶液制造 3240 玻璃布层压板,其浸胶、烘干、压制成型工艺经多批试验证明,技术成熟,工艺可行,工艺性基本适用于产业化。

(4) 用树脂水乳液代替树脂溶剂溶液生产 3240 层压板,可降低产品成本并减少环境污染。

参考文献

- 1 矾田孝一,藤本武彦.表面活性剂.天津市轻工业化学研究所译.北京:中国轻工业出版社,1973.
- 2 [德]勋弗尔特.非离子表面活性剂的制造、性能和分析.苏聚汉,张万福,翁星华,等译.北京:中国轻工业出版社,1990.
- 3 胡金生,曹同玉,刘庆普.乳液聚合.北京:化学工业出版社,1987.