

拉挤纤维/环氧树脂复合材料用内脱模剂研究

张建伟 孔义 黄克均 蔡鸣

(中国兵器工业第五三研究所 济南 250031)

摘要: 本文介绍了环氧树脂拉挤专用内脱模剂的合成,阐述了作为环氧树脂拉挤内脱模剂的选择及作用原理,并通过拉挤绝缘子芯棒对该内脱模剂性能进行了评估,结果表明,利用环氧树脂添加内脱模剂所拉出的绝缘子芯棒表面光滑,机电性能优良,是环氧树脂拉挤理想的专用内脱模剂。

关键词: 拉挤 环氧树脂 内脱模剂 绝缘子

1 简介

拉挤是一种采用增强纤维和热固性树脂基体进行连续模塑的成型工艺,从原理上看,拉挤的设备及工艺均十分简单,但由于浸过树脂的纤维是在加热的模具内固化后被连续地拉出,因此,固化后的纤维/树脂体能否迅速同模具分离(即脱模),是拉挤的关键技术之一,特别是对于环氧树脂的拉挤,由于树脂本身和金属具有较强的粘接强度,同时树脂固化其收缩率极低,所以环氧树脂的拉挤脱模更加困难,这不仅对环氧树脂拉挤模具提出了更高的技术要求(如镀铬、渗氮等)^[1],更重要的是在环氧树脂中必须加入适合于拉挤的专用内脱模剂。由于国内拉挤工业起步较晚,而环氧树脂的拉挤则刚刚起步,其专用内脱模剂研究涉及更少,虽然哈尔滨玻璃钢研究所对拉挤技术研究较全面,关于内脱模剂技术研究也有所涉及,如陈平^[2]等利用相分离理论对拉挤内脱模剂脱模机理进行了研究;邓妥泽^[3]等对拉挤专用内脱模剂进行了较全面的介绍,但国内作为环氧树脂拉挤的专用内脱模剂仍主要依赖于进口,如 Du Pont 公司的 ZelecVN;ASP 公司的 NWINT-1846 等。由于每种进口脱模剂只适应于一定的环氧树脂体系,且价格昂贵,限制了国内拉挤环氧树脂的发展。

我们通过对环氧拉挤技术的全面研究,合成了适合于国内环氧树脂拉挤的专用内脱模剂,并用于生产绝缘子芯棒,脱模效果良好,且能满足绝缘子的性能要求。值得进一步推广。

2 实验部分

2.1 主要原材料

氟醇:工业级,济南化工厂;三氯氧磷:试剂级,北

京新光化工厂;环氧树脂及酸酐固化剂:无锡树脂厂;玻璃纤维:南京玻璃纤维研究设计院。

2.2 主要仪器及设备

内脱模剂合成设备为实验室常用仪器;拉挤实验机为 ATP x 型,美国 Composite Machine CO。

2.3 内脱模剂的合成

将 22.5g 氟醇滴加到装有 24.5g 三氯氧磷的烧瓶中,20min 滴加完后,在 15℃ 减压下反应 3h,然后温度升至 70℃,反应 4h;将反应液加入装有 200ml 水的烧瓶中,再加 70℃ 下反应 2h,然后进行萃取、洗涤及结晶,干燥,得到内脱模剂磷酸氟醇酯。

2.4 绝缘子芯棒的拉挤

称脱模剂约为环氧树脂重量比的 2%,加入配有固化剂等环氧树脂中,充分搅拌均匀,控制模具的三段温度为 162℃ ~ 170℃ ~ 175℃,纤维浸胶,在牵引器的作用下以 20cm/min 的速度牵拉,按产品使用要求切割绝缘子芯棒。

2.5 绝缘子芯棒的性能测试

按 GB/T 13096-91 对拉挤芯棒的机械性能、电性能进行测试,并与机电部行标 JB 5892-91 绝缘子芯棒材料标准进行比较。

3 结果与讨论

3.1 环氧树脂拉挤专用内脱模剂选择及合成原理

适合于环氧树脂拉挤的专用内脱模剂,除要求不影响环氧树脂的使用期及反应速率,不降低高温性能外,主要要求内脱模剂能够均匀地分散在环氧树脂中,且能在固化过程中及时地迁移到树脂表面,达到脱模的作用。因此所选择的内脱模剂应具有较弱极性基团和非极性基团的表面活性剂类物质,弱极性部分能使

内脱模均匀分散在环氧树脂中,而非极性部分则起到良好的润滑作用,我们根据拉挤用环氧树脂的特点,合成出含氟的非极性部分较强的磷酸氟醇酯,对环氧树脂拉挤具有优良的脱模作用。

3.2 内脱模剂脱模过程及作用原理

环氧树脂拉挤内脱模剂的脱模过程为均匀分散在环氧树脂内的内脱模剂,在树脂固化到一定程度迁移至树脂表面,经过积累形成均匀的润滑界面,从而降低了树脂与模具表面的摩擦,达到连续脱模的结果。因此,环氧树脂内脱模剂的脱模过程可简化为环氧树脂同内脱模剂发生相分离的过程^[1]。在环氧树脂的拉挤过程中,浸过环氧树脂的玻璃纤维首先进入模具预热区,最后进入凝胶区,然后进入固化区,固化反应从凝胶区开始,由于树脂在该区变得越来越稠,且同金属有良好的粘接作用,因此阻力较大,所以内脱模剂在该区起到有效的作用,方能达到良好的脱模^[2]。所以,如何控制内脱模剂能在该区及时析出,也就是如何控制内脱模剂在拉挤过程中迁移速率变得相当关键。陈平^[1]等从内脱模剂相分离的动力学因素分析,依据 Stokes - Einstein 关系式推导出内脱模剂从树脂基体

迁移到表面所需的迁移时间 t_d 的关系式为:

$$t_d = \frac{3 \cdot R_B}{K T C_B^2} \quad (1)$$

其中 R_B 是脱模剂的均方半径, A 是树脂体系的粘度, K 是玻尔兹曼常数, T 是模具区的温度, C_B 是脱模剂的浓度,由(1)式可见,内脱模剂的品种须同一定的环氧树脂体系相适应,而在内脱模剂同树脂体系一定的前提下,通过调整模具区域温度及脱模剂的浓度,可使内脱模剂控制在树脂凝胶开始时析出,到凝胶完结方能达到理想的脱模效果。

3.3 内脱模剂性能评定

内脱模剂符合什么要求才能达到环氧树脂拉挤要求呢?

由于国内评定内脱模剂的方法仅为静态法,而静态法的测试方法难以说明动态问题。哈尔滨玻璃钢研究所通过多年的经验,依据牵引力的大小及试验杆离模后的状态,再结合所拉挤产品的性能进行判断内脱模剂的优劣,即若牵引力小,产品表面光滑且符合产品使用要求,则认为该脱模剂为理想脱模剂。表 1 列出了内脱模剂的牵引力及表面情况比较。

表 1 不同情况下拉挤牵引力及产品表面状况

内脱模剂	牵引力/N	表面状况	备注
模具内涂外脱模剂	1000 ±20	很粗糙	开始严重掉末,很快拉断
鲸酯(不饱和树脂用)	600 ±20	不光滑	掉末严重,产品越拉越细,最后拉断
ZelcNE	500 ±20	较光滑	掉末,表面有划痕
磷酸氟醇酯	450 ±20	很光滑	不掉末

由表 1 可以看出,环氧树脂拉挤过程中如果仅在模具表面涂外脱模剂,是绝对不行的,若加入不合适的内脱模剂,也不能达到满意的结果,只有加入适合于环氧树脂拉挤的专用内脱模剂磷酸氟醇酯,才能满足拉挤的工艺要求及产品需求。

3.4 环氧树脂拉挤的绝缘子芯棒性能

传统的绝缘子芯棒是陶瓷的,将环氧树脂拉挤芯棒外面套上硅橡胶护套作为新型的绝缘子,不但重量轻(约是陶瓷的 1/8),制造、运输、安装方便,而且具有更可靠的电性能及机械性能。表 2 列出环氧树脂拉挤直径为 24mm 绝缘子芯棒的性能,并同机电部行对绝缘子芯棒材料的规定进行了比较。

表 2 的比较结果表明,用环氧树脂的绝缘子芯棒其机电性能超过了机电部所规定的指标,能充分保证

绝缘子的强度性能及电绝缘性。

表 2 环氧树脂拉挤绝缘子芯棒的性能和与机电部行标的比较

性 能	机电部行标	24mm 的测试结果
拉伸强度/ MPa	> 600	1021
弯曲强度/ MPa	> 600	963
层间剪切强度/ MPa	> 50	54
工频击穿强度/ kV cm ⁻¹	50	60

3.5 应用前景

拉挤工艺主要优点是生产速度快,用拉挤成型生产的产品特别是环氧树脂拉挤产品具有高强、质轻(钢的 20%,铝的 60%),耐化学腐蚀,耐老化、耐紫外线降解及良好的电绝缘性,在工业发达国家已广泛应用于电气、建筑、交通、化工、航空航天等各个领域^[6,7]。

(下转第 12 页)

4 结 论

(1) 确定了邻甲酚甲醛环氧树脂固化体系的组成; 酚羟基与环氧基的摩尔比为 0.6, 2-甲基咪唑用量为 1%。

(2) 等温 DSC 分析确定固化反应为自催化类型, 等速升温 DSC 分析求出固化反应的表观活化能为 56.3 kJ/mol。

(3) 确定了固化工艺的参考温度; 凝胶温度为 126, 固化温度为 154, 后处理温度为 196。

参考文献

- 1 欧英鸿主编. 塑料手册. 1991:535
- 2 C. M. Melliar, S. Matsika and P. Hubbauer. Plastic Rubber. Materials and Applications. 1980, (3):49
- 3 张银生, 龚克俭, 张淑芳等. 热固性树脂. 1994(1):13
- 4 A. Hale and C. W. Macosko. J. Appl. Polym. Sci 1989, 138:1253~1269
- 5 刘振海. 热分析导论. 北京: 化学工业出版社, 1991:337~350

STUDY ON CURING PROCESS OF O - CRESOL NOVOLAC EPOXY RESIN SYSTEM

Yang Anle

(Composite Institute, Shanghai Jiao Tong University)

Abstract: With the use of gelation and differential scanning calorimetry (DSC), the composition of o - cresol novolac epoxy resin system and kinetics mechanism of autocatalytic type were determined, apparent activation energy 56.3 kJ/mol was obtained.

Keywords: o - cresol novolac epoxy resin differential scanning calorimetry apparent activation energy

收稿日期: 1997-12-01

(上接第 9 页)

国内尽管环氧树脂的拉挤发展较晚, 但其发展及应用范围却是相当广泛^[8,9], 因此环氧树脂拉挤的专用内脱模剂随着环氧树脂拉挤技术的发展, 用量将越来越大, 这里所合成的内脱模剂立足于国内的普通化学原材料, 成本低, 值得推广应用。

4 结 论

用氟醇同三氯氧磷合成了环氧树脂拉挤的专用内脱模剂——磷酸氟醇酯, 该脱模剂对环氧树脂的拉挤具有良好的脱模作用, 所拉挤的绝缘子芯棒具有极高

的机械性能及电绝缘性, 是陶瓷绝缘子芯棒的更新换代产品。具有较高的推广应用价值。

参考文献

- 1 Schwarts MM. Composite Materials Handbook. Mc - Graw - Hill Book Company. 1983:462
- 2 陈平. 纤维复合材料. 1996, (2):18~21
- 3 邓妥泽. 纤维复合材料. 1995, (2):6~9
- 4 L T Manzione J. Appl. Polym Sci 1981, (3):889
- 5 孔庆保. 纤维复合材料. 1993, (2):1
- 6 Chachad Y. R, et al. J Reinforced Plastics and composites. 1995, (5):495
- 7 Lackey E. et al. J Reinforced Plastics and composites. 1994, (3):188
- 8 黄克均, 张建伟. 工程塑料应用. 1997, (3):54
- 9 沈坤元. 玻璃钢/复合材料. 1994, (6):34

STUDY ON THE INTERNAL RELEASE AGENT FOR PULTRUDED EPOXY RESIN

Zhang Jianwei Kong Yi Huang Kejun Cai Ming

(53rd Institute)

Abstract: This paper describes the synthesis of the internal release agent for pultruded epoxy resin. The selecting principle and interactive principle of the internal release agent for internal release are estimated by pultruding insulators. The test results show that the insulators have smooth faces, good tensile strength and high dielectric strength. It is good internal release agent for pultrusion of the epoxy resin.

Keywords: pultrusion epoxy resin internal release insulator

收稿日期: 1997-09-27