

酚醛树脂/玻璃纤维预浸料储存过程中的性能表征

冀克俭^{1,2} 邓卫华² 张银生² 尤瑜升² 刘元俊² 毛如增² 汪 信¹ 魏化震²

(1. 南京理工大学, 南京 210094; 2. 中国兵器工业第五三研究所, 济南 250031)

摘要 利用红外光谱法和化学分析法测定了酚醛树脂/玻璃纤维预浸料在 25℃、相对湿度约 50% 的储存条件下的化学变化, 研究了预浸料中树脂羟甲基指数、不可溶分含量以及挥发分与储存时间的关系。实验结果表明, 红外光谱法可快速测定预浸料中树脂的羟甲基指数, 并根据体系中树脂基体的羟甲基消耗量定量地测定树脂固化反应的相对程度, 从而实现对预浸料实施有效的质量控制

关键词 红外光谱 酚醛树脂 玻璃纤维 预浸料 质量控制

酚醛树脂/玻璃纤维预浸料是防热抗烧蚀复合材料的中间产品, 其在运输、加工和储存过程中基体树脂会发生一些化学变化, 这些变化可能导致加工困难, 以及对复合材料制品的性能产生严重影响^[1]。为了对预浸料实施有效的质量控制, 目前国内广泛采用常规化学分析方法和现代分析技术, 例如红外光谱、热分析等来表征预浸料树脂基体中发生的物理化学变化, 并制订了许多试验方法标准^[2]。

K. C. Cole 等^[3~5] 主要利用红外光谱、热分析以及化学分析等方法研究了环氧树脂/碳纤维预浸料在储存过程中的物理化学变化规律。张银生等^[6~8] 利用红外光谱等技术对环氧树脂/玻璃纤维预浸料以及环氧树脂/芳纶纤维预浸料中树脂预固化度与储存时间的相关性进行了较系统的研究, 并指出, 环氧树脂预浸料中树脂预固化度可作为预浸料的质量控制参数。冀克俭等^[9] 则利用红外光谱对热固性酚醛树脂固化过程中羟甲基基团的变化规律进行了研究。但到目前为止, 有关酚醛树脂/玻璃纤维预浸料储存过程中的性能表征研究报道相对较少。

笔者主要利用红外光谱法和化学分析法测定了酚醛树脂/玻璃纤维预浸料在 25℃、相对湿度约 50% 的储存条件下的化学变化, 研究了预浸料中树脂的羟甲基指数、不可溶分含量以及挥发分与储存时间的关系, 为制定酚醛树脂/玻璃纤维预浸料的质量控制试验方法提供科学依据。

1 实验部分

1.1 材料

玻璃纤维: S2, 80 支/20 股, 南京玻璃纤维研究院;

酚醛树脂基体: S157, 由碱催化的酚醛树脂和改

性剂等组成, 自制;

酚醛树脂/玻璃纤维预浸料: 树脂含量约为 40%, 自制。

1.2 实验仪器

红外光谱仪: 750 型, 美国 NICOLET 公司。

1.3 预浸料储存试验

将预浸料裁成 40 cm × 30 cm 的样片, 贮存在 (25 ± 0.5)℃、相对湿度约 50% 的生化箱内, 样片的背面垫着一层聚乙烯薄膜, 而另一面直接暴露在空气中。预浸料的储存期为 105 d, 每隔 7 d 取一次样。将所取样片放入塑料袋中, 并用胶带密封, 放入冰柜 (-25℃) 中贮存, 待测试。

1.4 树脂不可溶分测定

按照 GB/T 2576-1989 进行预浸料树脂不可溶分含量的测定。

1.5 预浸料挥发分含量测定

取 8 g 预浸料放入干燥器内至少放置 24 h, 在 100 ~ 105℃ 下烘 2 h, 对加热前后的样品精确称重, 然后计算样品的挥发分。

1.6 红外光谱测试

将约 1 g 预浸料放入 40 mL 的无水乙醇中, 超声溶解约 5 min。将其溶液均匀涂覆于氯化钠晶片上, 在室温下自然干燥至样品中无残留溶剂。然后用红外光谱仪记录波数范围为 650 ~ 4000 cm⁻¹ 的红外光谱图。

2 结果与讨论

2.1 预浸料挥发分与储存时间的关系

酚醛树脂/玻璃纤维预浸料挥发分与储存时间的关系见图 1。由图 1 可见, 其挥发分随储存时间的推移呈下降趋势, 经储存约 60 d 后, 预浸料挥发

收稿日期: 2002-05-11

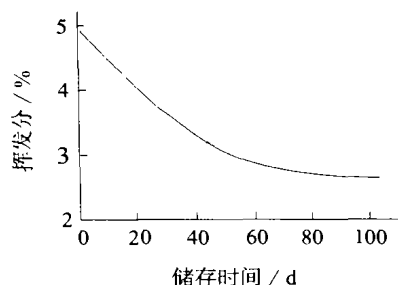


图1 预浸料挥发分与储存时间的关系

分基本维持不变。

2.2 预浸料中树脂不可溶分与储存时间的关系

图2示出酚醛树脂/玻璃纤维预浸料中树脂不可溶分与储存时间的关系。从图2可以看出,新预浸料中树脂的不可溶分达26.9%,说明在预浸料的生产过程中,就有相当一部分活性较高的酚醛树脂彼此之间以及树脂与玻璃纤维表面上的活性基团之间发生了交联反应。预浸料经过一周时间的储存后,其树脂不可溶分基本不变,但在7~14 d储存过程中,预浸料中树脂不可溶分迅速增加。而后随着储存时间的延长,树脂不可溶分呈现缓慢增加的趋势。树脂不可溶分代表了预浸料中树脂的交联程度,当其达到一定含量后,将造成预浸料无法加工成复合材料,或者使复合材料制品的性能大幅度下降。

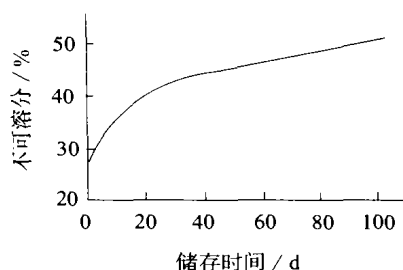


图2 预浸料中树脂不可溶分与储存时间的关系

2.3 预浸料中树脂羟甲基指数与储存时间的关系

新预浸料和经储存的预浸料中树脂的红外光谱图见图3。对于碱催化的酚醛树脂,其分子中的活性基团为羟甲基,通过检测预浸料中树脂基体羟甲基的相对含量变化就可定量表示树脂的固化反应程度。酚醛树脂的羟甲基指数 I 由(1)式表示。

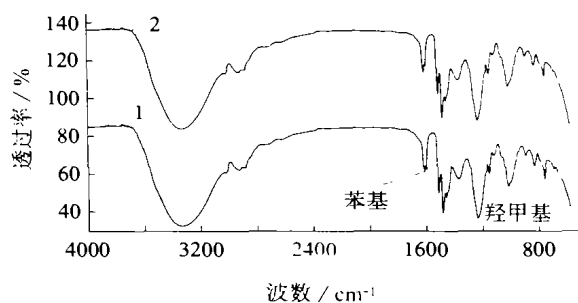
$$I = A_1/A_0 \quad (1)$$

式中: I ——酚醛树脂的羟甲基指数;

A_1 ——羟甲基吸收带(约 1020 cm^{-1})的吸光度;

A_0 ——苯基吸收带(约 1610 cm^{-1})的吸光度。

酚醛树脂的羟甲基指数是树脂羟甲基含量的相对表示法。预浸料中树脂的羟甲基指数随储存时间



1—新预浸料; 2—储存42 d的预浸料

图3 新预浸料和经储存的预浸料中树脂的红外光谱图

的变化见图4。从图4可看出,在预浸料储存初期,其羟甲基指数快速下降,经储存约60 d后,其羟甲基指数基本不变。这表明预浸料在储存过程中所进行的交联反应主要是发生在前三周,而此时预浸料中树脂的羟甲基指数约下降了11.5%;经储存约60 d后这种交联反应已基本停止。预浸料中树脂的羟甲基指数随储存时间的变化趋势也与预浸料中树脂不可溶分与储存时间的变化趋势相吻合。

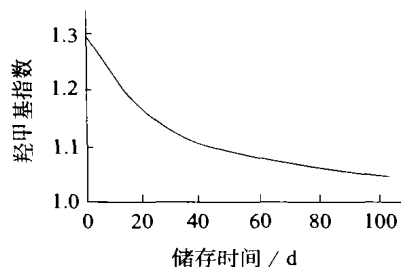


图4 预浸料中树脂的羟甲基指数与储存时间的关系

3 结论

与常规的化学分析方法相比,红外光谱法可以快速准确地测定酚醛树脂/玻璃纤维预浸料体系中酚醛树脂基体的羟甲基指数,根据体系中酚醛树脂基体的羟甲基的消耗量可定量地测定树脂固化反应的相对程度,从而实现对预浸料实施有效的质量控制。

参考文献

- 1 邹祖惟. 复合材料的结构与性能. 北京: 科学出版社, 1999.
- 2 杨学衡. 复合材料国外标准汇编. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.
- 3 Cole K C, et al. Room temperature aging of Narmco 5208 carbon-epoxy prepreg part II: Physical mechanical and nondestructive characterization. *Polymer Composites*, 1991, 12 (3): 203
- 4 Cole K C, et al. Room temperature aging of Narmco 5208 carbon-epoxy prepreg. part I: Physicochemical characterization. *Polymer Composites*, 1989, 10 (3): 150
- 5 Cole K C, et al. Applications of diffuse reflectance fourier transform infrared spectroscopy to fiber-reinforced composites. *Polymer Composites*, 1988, 9(6): 395

- 6 张银生,等. 玻璃纤维/环氧树脂预浸料质量控制方法研究. 复合材料学报, 1996, 13(1): 21
- 7 张银生,等. 玻璃纤维/环氧树脂预浸料的物理化学表征. 复合材料学报, 1996, 13(2): 28
- 8 张银生,等. 环氧树脂/芳纶纤维预浸料质量控制试验方法研究. 工程塑料应用, 2000, 28(6): 29
- 9 冀克俭,等. 酚醛树脂固化过程的红外光谱分析. 分析测试学报, 1993, 12(2): 53

CHARACTERIZATION OF PHENOLIC RESIN/GLASS FIBER PREPREG DURING STORAGE

Ji Kejian^{1,2}, Deng Weihua², Zhang Yinsheng², You Yusheng², Liu Yuanjun², Mao Ruzeng², Wang Xin¹, Wei Huazhen²

(1. Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Institute 53 of China's Ordnance Industry, Jinan 250031, China)

ABSTRACT The chemical changes of phenolic resin/glass fibre prepregs are investigated during the period of exposure to an environment chamber using different characterization methods. The specimens were exposed to an environment chamber with a relative humidity of 50% at an ambient temperature (25 °C) for 105 days. Then infrared spectroscopy (IR) and other chemical analysis (i. e. volatile and insoluble components content measurement) were used to determine the extent of the chemical changes during the storage. The test results show that the occurrence of precuring in phenolic resin system consumes a considerable number of hydroxy-groups during the period of environment exposure. IR analysis can be used as quality control method for the prepregs.

KEYWORDS IR, phenolic resin, glass fiber, prepreg, quality control

帝人高性能树脂项目落户浦东

日本帝人化成株式会社非常看好上海浦东蓬勃发展的 IT 制造业,不久前投资 1000 万美元在上海保税区设立了高性能树脂研发和生产基地,为东南亚地区和中国内地的计算机及配件制造企业提供其先进的计算机用树脂产品。这种高性能树脂产品是制造显示器、机箱、键盘和芯片组件的基础材料,被 IBM、康柏等世界著名整机厂商选用。(李忠)

塑料格栅填料通过鉴定

杭州华纳塔器分离工程有限公司等单位研制的塑料格栅填料近日通过鉴定并投入使用。塑料格栅填料是以塑料板片作为主要的传质构件,塑料板片垂直于塔器截面。在操作过程中格栅填料能提供最大的有效比表面积,使气体上升和液体下降阻力降低。应用于半水煤气脱硫生产测定,单塔阻力 0.7~2.5 kPa,低于木格子填料,脱硫效率提高 2 个百分点以上。可使化工原材料和电力消耗下降,单塔生产能力提高 10%~30%,对旧塔改造可节省改造费用。

塑料格栅填料是由塑料型材加工而成,不造成环境污染,用该产品替代木格子填料后,可节约大量木材,对环境保护、生态平衡具有积极的意义。(沈树荣)

新型木粉复合木塑材料问世

最近青岛远东塑料工程有限公司与北京化工大学合作开发成功了新型木粉复合木塑材料,并建立了工业化试生产线。

这种新型材料是利用天然木材加工废料——锯末进行超细化和表面处理,与合成树脂复合而成。新材料中木粉填充量可高达 50 份以上,外观、手感与天然木材相似,不仅具有木材那种握钉力强、可锯、可刨、可钻的性能,而且吸水率低、受潮不变形、不含甲醛,并具有木材所不具备的阻燃性,应用前景十分广阔。这种新材料的开发成功及推广应用,不仅对锯末等废弃物的综合利用及环境保护具有积极的意义,而且还为企业带来较好的经济效益。(陈戴)

青岛研制纳米抗菌管材生产线

青岛胶州市新大成塑料机械有限公司日前研制成功纳米抗菌 PP-R 管材生产线,并通过鉴定。该生产线采用 3 台挤出机强力混炼、螺旋分配共挤复合成型等先进技术,使纳米抗菌材料与 PP-R 共混后,可均匀地包覆在管材内壁表面,起到抗菌消毒作用。经中国化学建材监测中心和上海工业微生物研究检测中心检测,各项指标均达到行业标准。纳米抗菌 PP-R 管具有无毒、无味、表面光洁、摩擦系数小、不结垢、流速快、耐压、抗老化、环刚度好等优点,对冷热介质均可输送,具有杀死和防止各种细菌、微生物生长的功能,杀菌率达 90% 以上。(高环)

山东建成大型含氟高分子项目

中国是世界三大萤石资源国之一,并且在氟基础化学氢氟酸、氟制冷剂的生产能力方面让国外企业不可忽视,但在含氟高分子材料和精细化工品方面却没有自己的优势。

日前,山东东岳集团举行了 1 万 t/a 含氟高分子材料一期工程 3000 t/a 聚四氟乙烯项目投产暨二期工程开工奠基仪式。该项目总投资 4.25 亿元,将于 2004 年 6 月建成。届时,东岳集团将成为国内最大的含氟高分子材料生产和加工基地。(中化)

低烟无卤白色 Mg(OH)₂ 复配阻燃剂投产

合肥华达阻燃助剂厂利用本厂生产的平均粒径 1.46 μm、经偶联剂表面处理的 Mg(OH)₂ 阻燃剂与多种低烟无卤白色阻燃增效剂复配而制成复配阻燃剂,阻燃效果因多种成分的协同增效作用而有大幅度提高。例如,在 100 份聚烯烃中添加该复配阻燃剂 80 份即可达到垂直燃烧试验 FV-0 级(厚度 3 mm)的高阻燃要求。较少的添加量使得阻燃材料的性能容易调节控制,可节省增韧剂,其白度高,可省去白色颜料,着色自由度大。该复配阻燃剂的起始热分解温度为 300℃,适用于混炼及成型加工温度在 300℃ 以下的多种高分子材料。(张冶华)