

⑧

2A-26

纤维缠绕工艺中几种芳胺固化剂应用的研究

张莉 鲁国明* 邓绥泽

(哈尔滨玻璃钢研究所, 150036)

摘要 本文通过实验, 对 590、AF、QN-31 三种改性芳胺固化剂的性能进行了比较, 并提出了选择固化剂的几点建议。

关键词 纤维缠绕工艺, 芳香固化剂

ABSTRACT Several suggestions for the selection of curing agents are made after the comparison of 590, AF and QN-31 three kinds of modified aromatic and amine curing agents through experiment.

1 前言

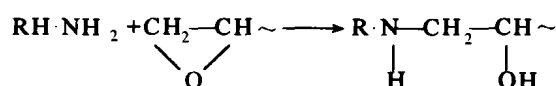
选用树脂固化剂的主要依据是制品的性能要求, 但同时也要适合所采用的工艺。本文的研究针对连续玻璃纤维的湿法缠绕工艺。所以, 对树脂的粘度和使用期有较严格的要求。胺类固化剂一般要求的固化温度比酸酐类的低, 抗环境湿度的性能也较好。脂肪胺固化剂在常温下就能固化, 使用期短, 不适合连续纤维缠绕工艺的要求, 只有选用芳胺固化剂。由于这些固化剂苯环结构的影响, 固化物和耐热性较好。但一般的芳胺固化剂大部分是固体, 与树脂混合不便, 故需加热熔融后方能混合均匀。另外, 胺类固化剂多数挥发性大, 气味大, 并有不同程度的毒性。而 590、AF、QN-31 这三种固化剂都是改性的芳胺固化剂, 工艺性能改善, 又有较高的分子量, 所以减少了挥发性, 相应地也降低了毒性, 同时由于固化剂分子中引入了新的基团, 也不同程度地改善了固化产物的某些性能, 如韧性、低温、潮湿条件下固化的性能, 但耐热性降低。

2 胺类固化反应机理

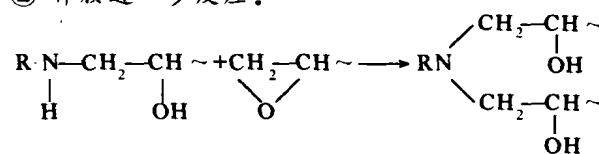
在环氧树脂中, 有机胺是应用最广的固化剂。有

机胺对环氧树脂的固化作用是按亲核加成机理进行的。从理论上有机胺上每一个活泼氢可以打开一个环氧基团, 以下以脂肪族类伯胺为例说明固化反应机理。

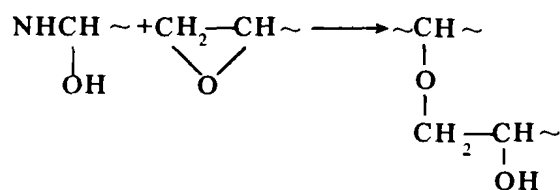
① 伯胺与环氧基反应:



② 仲胺进一步反应:



③ 反应生成物中的羟基与环氧基反应:



环氧树脂通过上述反应, 逐步交联成体型结构。芳香族与脂肪族胺类也都按这一过程固化环氧树脂。胺类固化剂用量可按式粗略计算:

$$G = (M/H_n) \times E$$

* 黑龙江大学化学化工学院

式中: G (phr) — 固化 100 克环氧树脂所需胺的克数;
 M — 胺的分子量; E — 环氧树脂的环氧值;
 H_n — 胺基上活泼氢的总数。
 再根据实验予以调整, 选择最佳值。

3 实验部分

3.1 原材料

TDE-85, 天津津东化工有限公司; 2400, 日本;
 稀释剂, 日本; 咪唑, 天津市化学试剂厂;
 590, 上海树脂厂; AF, 广东顺德风华化工有限公司;
 QN-31, 青岛农药厂。

3.2 性能测试设备

NOL 环缠绕机, 万难实验机, 旋转粘度计, 热变形温度测定仪, 红外光谱仪, 差热分析仪, 小型缠绕机, 凝胶时间测定仪。

3.3 实验件制备

按国标制作 NOL 环、单向板、浇铸体, 小容器。

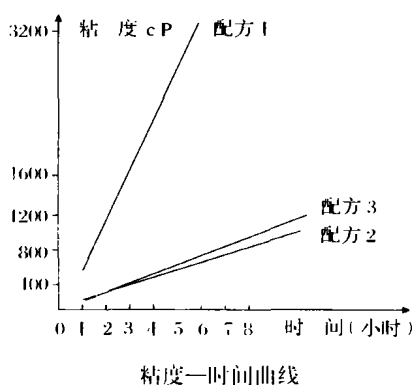
3.4 配方

根据原材料化学结构及树脂固化反应机理进行材料用量计算及调整, 确定配方组分配比。

- ① TDE-85、2400、590、稀释剂、咪唑;
- ② TDE-85、2400、AF、稀释剂、咪唑;
- ③ TDE-85、2400、QN-31、稀释剂、咪唑。

3.5 确定固化制度

通过 DSC 放热曲线、凝胶时间、红外分析等研究树脂固化反应历程, 定下固化程序。



3.6 实验结果 (见表 1)

4 结果讨论

(1) 由表 1 中看出, 配方 1 的起始粘度比较大, 常温下的使用期短, 缠绕时间稍长就接近凝胶状态, 易造成不必要的经济损失, 不利于湿法缠绕。配方 2 和配方 3 的起始粘度低, 常温下粘度增长缓慢, 使用期长, 在整个缠绕过程中不出现凝胶现象, 有利于玻璃纤维的

浸渍, 使其内部包含的空气容易排出, 有利于改善和提高基体材料和复合材料之间的界面粘结强度, 能够充分发挥纤维的强度, 树脂含量少, 制品重量轻, 对提高比强度、比刚度大有好处。表 1 还可以看出, 配方 2 和配方 3 的比重都低于配方 1 也充分反映了这一点。

表 1 590、AF、QN-31 性能比较

| | | 配方 1 | 配方 2 | 配方 3 |
|-----------|----------------------|--------|--------|--------|
| 粘度 25℃/cP | | 1300 | 600 | 620 |
| 外观 | | 黑色粘稠液体 | 棕红色液体 | 棕红色液体 |
| 使用期 (hr) | | 2.5 | >8 | >8 |
| 浇铸体性能 | 拉伸强度 MPa | 65.4 | 73.89 | 70.00 |
| | 拉伸模量 GPa | 4.5 | 4.3 | 3.85 |
| | 延伸率 % | 1.53 | 1.89 | 2.3 |
| | 弯曲强度 MPa | 96.4 | 111 | 99 |
| | 弯曲模量 GPa | 4.00 | 4.06 | 3.50 |
| | 硬度 (巴柯) | 60 | 56 | 56 |
| | 热变形温度 ℃ | 128 | 128 | 108 |
| | 固化度 % | 98.00 | 92.54 | 92.04 |
| | 密度 g/cm ³ | 1.2480 | 1.2244 | 1.2253 |
| | NOL 环性能 | | | |
| NOL 环性能 | 剪切强度 MPa | 54.58 | 52.20 | 49.60 |
| | 拉伸强度 GPa | 1.6 | 2.0 | 1.8 |
| | 小容器爆破压力 MPa | 18.5 | 18.3 | 17.9 |

(2) 配方 1 的 NOL 环剪切强度略高于其它两种配方, 它的小容器的爆破压力也略高, 这说明配方 1 除粘度缺陷外, 其复合材料的性能还是比较好。

(3) 配方 3 的耐热性低于其他两种配方。但它的延伸率却高于其它两种配方, 延伸率高的复合材料, 韧性好, 从而能够减少由于材料本身内聚破坏和应力开裂造成的渗漏、电击穿等缺陷。

(4) 配方 2 和配方 3 的固化度都比配方 1 低, 说明了这两种配方在改性时添加物中含小分子, 但这并未影响它们的树脂浇铸体和复合材料的其它性能。

(5) AF、QN-31 这两种固化剂的保存期长, 利于存放, 且长期存放不会影响到固化产物的性能, 这一点也优于 590 固化剂。

5 关于固化剂选择的几点建议

(1) 三种固化剂性能各有所长, 选择固化剂时应综合考虑固化剂的固化性能、固化物的性能, 以及固化剂的价格和来源等各方面的因素。

(2) 固化剂的选择还应考虑到使用期, 以避免不必要的浪费。

(3) 在复合材料的选材、设计和工艺上应尽量采取相应措施, 防止界面及基体材料内部微裂纹的诱发和发展, 使复合材料有较高的强度。