



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109135188 A

(43)申请公布日 2019.01.04

(21)申请号 201810821501.4

(22)申请日 2018.07.24

(71)申请人 江苏澳盛复合材料科技有限公司

地址 215000 江苏省苏州市吴江区平望镇  
中鲈科技园

(72)发明人 严兵 赵清新 张可可 施刘生  
郎鸣华 何定军 张林强 刘腾达  
刘圣强

(74)专利代理机构 北京科家知识产权代理事务  
所(普通合伙) 11427

代理人 陈娟

(51)Int.Cl.

C08L 63/00(2006.01)

C08G 18/58(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种拉挤成型用环氧树脂体系及其制备的  
复合材料

(57)摘要

本发明涉及环氧树脂领域,具体涉及一种拉挤成型用环氧树脂体系,包含以下组分:环氧树脂100重量份;异氰酸酯类固化剂30~60重量份;含氟环氧化合物2~10重量份。还含有胺类固化剂30~60重量份,氟硅聚合物1~10重量份,促进剂1~10重量份。本发明还提供一种环氧树脂复合材料,根据本发明拉挤成型用环氧树脂体系制备而成。本发明的拉挤成型用环氧树脂体系具有更高的固化速率,用于拉挤成型工艺中可以大大提高牵引速度,从而提高工作效率。同时本发明制备得到的环氧树脂制品力学性能优异,韧性好。

1. 一种拉挤成型用环氧树脂体系,其特征在于:包含以下组分:  
环氧树脂100重量份;  
异氰酸酯类固化剂30~60重量份;  
含氟环氧化合物2~10重量份。
2. 根据权利要求1所述的拉挤成型用环氧树脂体系,其特征在于:所述的异氰酸酯类固化剂是4,4'-亚甲基二(2,6-二乙基苯基异氰酸酯)、赖氨酸二异氰酸酯、甲苯基-2,4-二异氰酸酯封端聚丙二醇或4-氯-6-甲基间亚苯基二异氰酸酯中的一种或多种。
3. 根据权利要求1所述的拉挤成型用环氧树脂体系,其特征在于:所述的含氟环氧化合物的分子量为250~400。
4. 根据权利要求1~3任一项所述的拉挤成型用环氧树脂体系,其特征在于:以环氧树脂100重量份计,还含有胺类固化剂30~60重量份。
5. 根据权利要求4所述的拉挤成型用环氧树脂体系,其特征在于:所述的胺类固化剂是N-氨乙基哌嗪、二氨基二苯基砒、双(4-氨基环己烷)甲烷、2-(三氟甲基)-1,4-亚苯基二胺、5-(三氟甲基)-1,3-亚苯基二胺或己二酸二酰肼中的一种或多种。
6. 根据权利要求1~3任一项所述的拉挤成型用环氧树脂体系,其特征在于:以环氧树脂100重量份计,还包含氟硅聚合物1~10重量份。
7. 根据权利要求5所述的拉挤成型用环氧树脂体系,其特征在于:所述的氟硅聚合物是聚三氟丙基羟基硅氧烷或聚三氟丙基甲基硅氧烷中的一种或两种。
8. 根据权利要求1~3任一项所述的拉挤成型用环氧树脂体系,其特征在于:以环氧树脂100重量份计,还包含促进剂1~10重量份。
9. 一种环氧树脂复合材料,根据权利要求1~8任一项所述的拉挤成型用环氧树脂体系制备而成。
10. 根据权利要求9所述的环氧树脂复合材料,其特征在于:含有碳纤维。

## 一种拉挤成型用环氧树脂体系及其制备的复合材料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及环氧树脂领域,具体涉及一种拉挤成型用环氧树脂体系。

### 背景技术

[0002] 环氧树脂是优良的热固性树脂,它与不饱和聚酯树脂相比,具有更优良的物理性能、电绝缘性能、耐化学腐蚀性能、耐热和粘合性能,是目前最普遍、最重要的一种基体材料和结构材料。

[0003] 挤拉成型是热固性纤维增强塑料重要的加工方法之一,用于生产断面形状固定不变,长度不受限制的型材。挤拉成型工艺是将浸渍树脂胶液的连续纤维经加热模拉出,然后再通过加热室使树脂进一步固化而制备的单向高强度连续增强塑料型材。

[0004] 挤拉成型工艺制备的环氧树脂碳纤维增强材料一般会出现如下问题:(1)若环氧树脂固化速率过快,则会出现局部的交联,导致材料性脆;(2)若环氧树脂固化速率过慢,则可能会出现环氧树脂固化不完全,样品在卷曲、存放过程中会受力开裂的情况。所以需要根据环氧树脂的固化速率,选择合适的模具温度和牵引速度。为了进一步提高生产效率,提高牵引速度,需要环氧树脂具有固化速度快的特点,同时依然保持高强度和高韧性。

### 发明内容

[0005] 为了解决上述问题,本发明提供了一种拉挤成型用环氧树脂体系,包含以下组分:环氧树脂100重量份,异氰酸酯类固化剂30~60重量份,含氟环氧化合物2~10重量份。

[0006] 其中,环氧树脂是分子中含有两个以上环氧基团的热固性树脂,按化学结构分类,可以分为缩水甘油醚类,如双酚A型、双酚F型、双酚S型、氢化双酚A型、酚醛型等;缩水甘油酯类,如邻苯二甲酸二缩水甘油酯类等;缩水甘油胺类,如四缩水甘油二氨基二苯基甲烷;脂环族环氧树脂类、环氧化烯烃类等。

[0007] 固化剂是指能使环氧树脂发生固化反应的化合物,按反应类型可分为加聚型、催化型等类型。加聚型,如多元胺型、酸酐型、酚醛型、聚酯树脂型、液体聚氨酯和聚硫醇型等;催化型,如阴离子催化型和阳离子催化型。

[0008] 异氰酸酯固化剂是指分子含有两个或两个以上异氰酸酯基团的物质,按照分子中异氰酸基团数量,可以分为二异氰酸酯固化剂和多异氰酸酯固化剂。异氰酸酯固化剂具有固化温度低、固化速率快和固化后的环氧树脂产品韧性好的特点。

[0009] 进一步的,所述的异氰酸酯类固化剂是4,4'-亚甲基二(2,6-二乙基苯基异氰酸酯)、赖氨酸二异氰酸酯、甲苯基-2,4-二异氰酸酯封端聚丙二醇或4-氯-6-甲基间亚苯基二异氰酸酯中的一种或多种。

[0010] 优选的,所述的异氰酸酯类固化剂是甲苯基-2,4-二异氰酸酯封端聚丙二醇和4-氯-6-甲基间亚苯基二异氰酸酯的混合物,且所述的混合物中甲苯基-2,4-二异氰酸酯封端聚丙二醇的质量分数为25%~60%。进一步优选所述的混合物中甲苯基-2,4-二异氰酸酯封端聚丙二醇的质量分数为35%~55%。

[0011] 含氟环氧化合物是指分子中含有氟元素和环氧官能团的化合物。含氟环氧化合物既能与异氰酸酯类固化剂反应,又能有效的降低环氧树脂和异氰酸酯类固化剂的粘度,使环氧树脂固化更加均匀,不容易出现局部交联的问题;同时可以提高环氧树脂体系的化学惰性和热稳定性。所述的含氟环氧化合物优选为三氟环氧丙烷、1,4-二(2',3'-环氧丙基)全氟丁烷、2,2'-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟辛烷-1,8-二基)双(环氧乙烷)、3-(2,2,3,3-四氟丙氧基)-1,2-氧化丙烯或3-(1H,1H,5H-八氟戊氧基)-1,2-氧化丙烯中的一种或多种,更优选为1,4-二(2',3'-环氧丙基)全氟丁烷和3-(1H,1H,5H-八氟戊氧基)-1,2-氧化丙烯的混合物,且混合物中1,4-二(2',3'-环氧丙基)全氟丁烷的质量分数为20%~50%。进一步优选混合物中1,4-二(2',3'-环氧丙基)全氟丁烷的质量分数为30%~40%。

[0012] 进一步的,所述的含氟环氧化合物的分子量为250~400。发明人发现,在这个分子量范围内的含氟环氧化合物,既能有效的降低环氧树脂和异氰酸酯类固化剂的粘度,又能保证固化后的环氧树脂产品具有很高的强度。

[0013] 进一步的,所述的拉挤成型用环氧树脂体系中包含以下组分:环氧树脂100重量份,异氰酸酯类固化剂40~50重量份,含氟环氧化合物4~8重量份。

[0014] 进一步的,以环氧树脂100重量份计,所述的拉挤成型用环氧树脂体系中还含有胺类固化剂30~60重量份。胺类固化剂可以进一步提高环氧树脂的固化速率和固化后环氧树脂产品的强度。胺类固化剂含量太少,固化速率较慢;胺类固化剂含量太多,环氧树脂产品的韧性较差。优选的,以环氧树脂100重量份计,所述的拉挤成型用环氧树脂体系中还含有胺类固化剂40~50重量份。

[0015] 进一步的,所述的胺类固化剂是N-氨乙基哌嗪、二氨基二苯基砒、2-(三氟甲基)-1,4-亚苯基二胺、5-(三氟甲基)-1,3-亚苯基二胺或己二酸二酰肼中的一种或多种。

[0016] 进一步的,以环氧树脂100重量份计,所述的拉挤成型用环氧树脂体系中还包含氟硅聚合物1~10重量份。氟硅聚合物是指分子中含有氟元素和硅元素的高分子聚合物,它可以提高环氧树脂产品的强度和耐候性,并且在这个重量份范围内,氟硅聚合物对环氧树脂综合性能提高最大。优选的,以环氧树脂100重量份计,所述的拉挤成型用环氧树脂体系中还包含氟硅聚合物3~7重量份。

[0017] 进一步的,所述的氟硅聚合物是聚三氟丙基羟基硅氧烷或聚三氟丙基甲基硅氧烷中的一种或两种。

[0018] 进一步的,以环氧树脂100重量份计,所述的拉挤成型用环氧树脂体系中还含有促进剂1~10重量份。所述的促进剂是指能降低环氧树脂固化反应温度,缩短固化反应时间的物质。按反应机理可分为亲核型如酚、羧酸、醇和水等,亲电型如路易斯酸,金属羧酸盐型如锰、钴、锌、钙和铅的羧酸盐。当促进剂含量大于10重量份后,并不能较大地提高固化速率,但会降低环氧树脂固化产品的强度和韧性。优选的,以环氧树脂100重量份计,所述的拉挤成型用环氧树脂体系中还包含促进剂2~6重量份。

[0019] 优选的,所述的促进剂为异辛酸钠、硬脂酸钠、硬脂酸胺、柠檬酸镁、柠檬酸胺、乳酸铵、硫酸亚铁铵、草酸铵、醋酸镁、醋酸钠、酒石酸铵或醋酸铵中的一种或多种。优选为硬脂酸胺、草酸铵、乳酸铵、酒石酸铵、柠檬酸胺或醋酸铵中的一种或多种。

[0020] 本发明的环氧树脂体系由上述原料按照本发明所述的配比进行简单混合,搅拌均匀既可得到,可以是已知的任何一种制备方式。

[0021] 进一步的,本发明提供了一种环氧树脂复合材料,由上述的拉挤成型用环氧树脂体系制备而成。环氧树脂复合材料是指由上述环氧树脂体系浸润纤维材料并固化得到塑料制品。其中纤维材料可以选择碳纤维、玻璃纤维、聚酯纤维、聚芳酰胺纤维等已知的任何一种纤维材料。

[0022] 进一步的,所述的环氧树脂复合材料中含有碳纤维。碳纤维是指由聚丙烯腈、沥青、酚醛、黏胶等原料经过纺丝、氧化、碳化和上浆制成,包含有碳纤维丝、碳纤维束、短切碳纤维、碳纤维布等各种形式产品。

[0023] 本发明的拉挤成型用环氧树脂体系具有更高的固化速率,用于拉挤成型工艺中可以大大提高牵引速度,从而提高工作效率。同时本发明制备得到的环氧树脂制品力学性能优异,韧性好。

### 具体实施方式

[0024] 下面通过实施例进一步说明本发明,并不因此将本发明限制在所述实施例范围之内。凡基于本发明上述内容所实现的技术均属于本发明的范围。对于熟悉本领域的人员而言,可容易地实现另外的修改,因此在不背离权利要求及等同范围所限定的一般概念下,本发明并不限于特定的细节。

[0025] 本发明涉及的测试项目及其测定方法如下,如无特别说明,各测试都在25℃下进行。

[0026] 1、拉伸强度和断裂伸长率:按GB/T1447-2005测定,将样品裁成II型试样,试样尺寸为长250mm×宽25mm×厚4mm,拉伸速率2mm/min。

[0027] 2、弯曲强度:按GB/T1449-2005测定,样品尺寸长100mm,厚4mm,测试速度10mm/min。

[0028] 本发明实施例所用原料:

[0029] <环氧树脂>

[0030] A:双酚A环氧树脂,宏昌电子材料股份有限公司产GELR127,环氧当量180g/eq,粘度8000mPa·s。

[0031] <异氰酸酯类固化剂>

[0032] B1:赖氨酸二异氰酸酯,Aldrich化学试剂公司产;

[0033] B2:甲苯基-2,4-二异氰酸酯封端聚丙二醇,Aldrich化学试剂公司产;

[0034] B3:4-氯-6-甲基间亚苯基二异氰酸酯,Aldrich化学试剂公司产,数均分子量为2300;

[0035] <含氟环氧化合物>

[0036] C1:2,2'-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-十二氟辛烷-1,8-二基)双(环氧乙烷),分子量414;

[0037] C2:3-(2,2,3,3-四氟丙氧基)-1,2-氧化丙烯,Aldrich化学试剂公司产,分子量188;

[0038] C3:1,4-二(2',3'-环氧丙基)全氟丁烷,分子量314;

[0039] C4:3-(1H,1H,5H-八氟戊氧基)-1,2-氧化丙烯,Aldrich化学试剂公司产,分子量288。

[0040] <胺类固化剂>

[0041] D1:2-(三氟甲基)-1,4-亚苯基二胺,Aldrich化学试剂公司产;

[0042] D2:5-(三氟甲基)-1,3-亚苯基二胺,Aldrich化学试剂公司产。

[0043] <含氟硅聚合物>

[0044] E1:聚三氟丙基羟基硅氧烷,浙江环新氟材料股份有限公司产;

[0045] E2:聚三氟丙基甲基硅氧烷,浙江环新氟材料股份有限公司产。

[0046] <促进剂>

[0047] F1:柠檬酸钠,Aldrich化学试剂公司产;

[0048] F2:柠檬酸铵,Aldrich化学试剂公司产。

[0049] 实施例1~18

[0050] 将100重量份的环氧树脂A与表1所示的各实施例的原料及其重量份混合,搅拌均匀得到本发明的拉挤成型用环氧树脂体系。

[0051] 表1:各实施例的原料及其重量份

实施例	环氧树脂		异氰酸酯类固化剂		含氟环氧化合物		胺类固化剂		含氟硅聚合物		促进剂	
	种类	重量份	种类	重量份	种类	重量份	种类	重量份	种类	重量份	种类	重量份
[0052] 1	A	100	B1	30	C1	2	/	/	/	/	/	/
2	A	100	B2	35	C2	10	/	/	/	/	/	/
3	A	100	B3	60	C3	3	/	/	/	/	/	/
4	A	100	B1	55	C4	9	/	/	/	/	/	/
5	A	100	B2	30	C3	2	D1	30	/	/	/	/
6	A	100	B3	60	C4	3	D2	35	/	/	/	/
7	A	100	B1	35	C3	10	D1	60	E1	1	/	/
8	A	100	B2	55	C4	9	D2	55	E2	2	/	/
9	A	100	B3	35	C3	2	D1	30	E1	10	F1	1
10	A	100	B1	55	C4	3	D2	35	E2	9	F1	10
11	A	100	B2/B3 (25/75)	55	C3	10	D1	60	E1	9	F1	9
[0053] 12	A	100	B2/B3 (60/40)	55	C4	9	D2	55	E2	10	F1	8
13	A	100	B2/B3 (30/70)	55	C3/C4 (20/80)	2	D1	60	E1	2	F1	7
14	A	100	B2/B3 (40/60)	55	C3/C4 (50/50)	3	D2	55	E2	1	F1	8
15	A	100	B2/B3 (50/50)	40	C3/C4 (40/60)	4	D1	35	E1	3	F1	2
16	A	100	B2/B3 (50/50)	50	C3/C4 (30/70)	8	D2	55	E2	7	F1	6
17	A	100	B2/B3 (50/50)	45	C3/C4 (40/60)	5	D1	50	E1	4	F2	3
18	A	100	B2/B3 (50/50)	45	C3/C4 (30/70)	6	D2	40	E2	5	F2	4

[0054] 注:“/”表示不含有该物质,括号内为混合物中各个原料的质量比。

[0055] 对比例1

[0056] 按照实施例18的原料和配方,不添加异氰酸酯类固化剂和含氟环氧化合物,其他物质和重量份不变,按照相同方法制备得到相应环氧树脂体系。

[0057] 对比例2

[0058] 按照实施例18的原料和配方,不添加异氰酸酯类固化剂,其他物质和重量份不变,按照相同方法制备得到相应环氧树脂体系。

[0059] 将碳纤维长丝(日本东丽产T300-1000)和实施例和对比例制备得到环氧树脂体

系,按照拉挤成型工艺制备得到宽25mm、厚4mm的板材样品。拉挤成型工艺的料槽温度50℃,浸胶时间为15s,预成型模具温度为100℃,成型模具温度为150℃,牵引速率为2m/min。

[0060] 将碳纤维长丝(日本东丽产T300-1000)和实施例和对比例制备得到环氧树脂体系,按照拉挤成型工艺制备得到宽25mm、厚4mm的板材样品。拉挤成型工艺的料槽温度50℃,浸胶时间为15s,预成型模具温度为100℃,成型模具温度为150℃,牵引速率为10m/min。

[0061] 将得到的环氧树脂板材样品按照本发明的测定方法测定样品的力学性能,测定结果如下表2所示。

[0062] 表2力学性能测定结果

组别	牵引速率为 2m/min 的样品性能			牵引速率为 10m/min 的样品性能		
	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	弯曲强度 (MPa)	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	弯曲强度 (MPa)
实施例 1	2380	2.7	341	2250	2.1	307
实施例 2	2400	3.8	343	2260	3.1	310
实施例 3	2450	3.9	352	2320	3.3	321
实施例 4	2450	4.2	350	2330	3.6	320
实施例 5	2520	3.2	354	2410	2.5	325
实施例 6	2540	3.9	355	2430	3.4	328
[0063] 实施例 7	2580	3.5	355	2480	2.9	330
实施例 8	2580	5.1	356	2470	4.5	331
实施例 9	2600	4.0	359	2510	3.6	336
实施例 10	2620	4.3	361	2530	3.9	340
实施例 11	2680	5.6	370	2600	5.2	353
实施例 12	2690	5.7	374	2610	5.4	358
实施例 13	2700	6.1	378	2640	5.8	364
实施例 14	2710	6.3	380	2650	6.0	368
实施例 15	2720	6.7	382	2670	6.5	371
实施例 16	2730	6.9	380	2680	6.7	370
实施例 17	2740	7.3	382	2700	7.2	372
[0064] 实施例 18	2740	7.4	383	2710	7.4	374
对比例 1	2430	2.3	352	2030	1.5	219
对比例 2	2480	2.5	358	2050	1.5	226

[0065] 从表2可以看出,本发明实施例的环氧树脂体系在2m/min的普通牵引速率下和10m/min的高牵引速率下拉挤成型工艺制备的碳纤维增强环氧树脂板材的力学性能优异,弯曲强度高,韧性好。且与对比例相比,本发明的环氧树脂体系在10m/min的高牵引速率下拉挤成型工艺制备的碳纤维增强环氧树脂板材的力学性能更加优秀,能运用于高牵引速率

的拉挤成型工艺,提高拉挤成型工艺环氧树脂产品的生产效率,节约时间和成本。

[0066] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此。任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,根据本发明的技术方案及其发明构思加以等同替换或改变,都应涵盖在本发明的保护范围之内。