



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114907673 A

(43) 申请公布日 2022. 08. 16

(21) 申请号 202210778508.9

C08K 7/28 (2006.01)

(22) 申请日 2022.07.01

(71) 申请人 北京新福润达绝缘材料有限责任公司

地址 101111 北京市通州区中关村科技园
通州园光机电一体化产业基地兴光五
街7号

(72) 发明人 冯献起 杨朋飞 张金鑫 崔国文

(74) 专利代理机构 北京东方芊悦知识产权代理
事务所(普通合伙) 11591

专利代理师 凌云

(51) Int. Cl.

C08L 63/02 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 7/14 (2006.01)

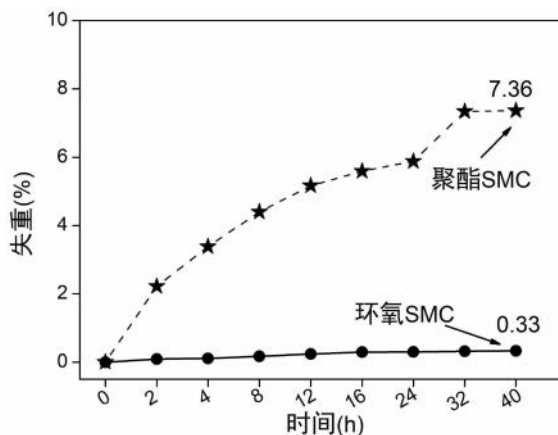
权利要求书2页 说明书9页 附图3页

(54) 发明名称

一种环氧模压复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种环氧模压复合材料及其制备方法,将活性环氧稀释剂与活性增稠剂搅拌混合后再与活性环氧稀释剂、潜伏性促进剂、固化剂、阻燃剂、内脱模剂混合制成环氧树脂糊,利用环氧树脂糊制备环氧片材,对环氧片材进行裁剪、叠加后,置于模具中进行热压;压制结束后,冷却至室温,脱模、磨边后,得到所述环氧模压复合材料。本发明全程低甚至无VOC排放,产品可挥发物仅为传统SMC制品的1/25,同时强度、电绝缘性能、阻燃性均得到了大幅提高,还解决了环氧树脂黏度大、不能增稠的核心技术问题;本发明所制的环氧片材可在常温下存储45天,其凝胶时间维持在160s (150℃),不会发生明显变化或缩短,且其状态柔软、不沾手、易撕膜,便于切割。



1. 一种环氧模压复合材料其特征在于包括以下组分：

| | |
|---------|-----------|
| 环氧树脂 | 100 份； |
| 活性环氧稀释剂 | 10~15 份； |
| 固化剂 | 7.5~10 份； |
| 潜伏性促进剂 | 5~10 份； |
| 活性增稠剂 | 5~10 份； |
| 填料 | 50~100 份； |
| 阻燃剂 | 0~20 份； |
| 内脱模剂 | 0~1.5 份； |

增强材料为环氧玻纤纱。

2. 根据权利要求1所述的一种环氧模压复合材料，其特征在于：所述环氧树脂为双酚A环氧树脂、酚醛环氧树脂、双酚F环氧树脂、多官能度环氧树脂中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的一种环氧模压复合材料，其特征在于：所述活性环氧稀释剂为新戊二醇二缩水甘油醚、苜基缩水甘油醚、叔丁基酚缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚、正辛醇缩水甘油醚、C12-14醇缩水甘油醚、苜基缩水甘油醚、邻甲酚缩水甘油醚、烷基酚缩水甘油醚、乙二醇缩水甘油醚、丁二醇缩水甘油醚、1,4-环己烷二甲醇缩水甘油醚中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的一种环氧模压复合材料，其特征在于：所述固化剂选用双氰胺。

5. 根据权利要求1所述的一种环氧模压复合材料，其特征在于：所述潜伏性促进剂为UR300型有机脲类促进剂、UR500型有机脲类促进剂中的一种或多种。

6. 根据权利要求1所述的一种环氧模压复合材料，其特征在于：所述活性增稠剂为聚醚胺、脂环胺、脂肪胺中的一种或多种。

7. 根据权利要求1所述的一种环氧模压复合材料，其特征在于：所述填料为氧化铝、轻质碳酸钙、膨胀珍珠岩、玻璃微珠中的一种或多种。

8. 根据权利要求1所述的一种环氧模压复合材料，其特征在于：所述阻燃剂是聚磷酸铵、三聚氰胺尿酸盐、磷酸三乙酯、氢氧化铝中的一种或多种。

9. 根据权利要求1所述的一种环氧模压复合材料，其特征在于：所述内脱模剂采用环氧改性硅油。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的一种环氧模压复合材料的制备方法，其特征在于包括以下步骤：

步骤一、环氧树脂糊的制备

将环氧树脂置于反应釜中，依次加入一部分活性环氧稀释剂、潜伏性促进剂、固化剂、

阻燃剂、内脱模剂,设置搅拌速度2000r/min,搅拌30min,分多次加入填料,维持搅拌速度2000r/min,继续搅拌30min;将剩余的活性环氧稀释剂与活性增稠剂在搅拌速度5000r/min的状态下搅拌30min后静置4h,加入反应釜中,控制反应釜内温度不超过60℃,在反应釜内继续搅拌30min后,调控黏度及胶化时间后,移出待用;

步骤二、环氧片材的制备

对环氧玻纤纱进行切纱处理,设定剪切长度为6mm,走纱速率为5m/min;剪切后的环氧玻纤纱置于支撑膜上,经过胶槽下方后,铺上PE膜后,进入带加热装置的碾压机进行碾压进行浸润得到浸润料;浸润料经过收料架收集于样品箱内,并调整其克重在1.4-2.3kg/m²,再经过另一碾压履带,收卷,然后置于烘房中,在50~80℃的条件下进行活化增稠时间不超过24小时,而后取出,得到环氧片材;

步骤三、环氧片材的压制

对环氧片材进行裁剪、叠加后,置于模具,对模具进行预热至130℃;合模30min后,开始加压至5~10MPa,并升温至150℃,保压固化15min,其中固化时间按照叠加后环氧片材的厚度计算,叠加后环氧片材的厚度为1mm时,固化时间为3~6min;叠加后环氧片材的厚度每增加1毫米,固化时间增加3~6min;

步骤四、压制结束后,冷却至室温,脱模、磨边后,得到所述环氧模压复合材料。

一种环氧模压复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种环氧模压复合材料及其制备方法,属于模压复合材料技术领域。

背景技术

[0002] 环氧树脂作为重要的工业胶黏剂,在复合材料领域有着广泛的应用,尤其在层压复合材料即层压板的制备中,发挥重要作用。然而,在模压复合材料的制备中,环氧树脂多采用高能耗、低效率的环氧预浸料形式运用,因此,采用一种低能耗、高效率的环氧模塑料(SMC)为原料,制备环氧模压复合材料成为一种亟待开发和探索的成型技术和制备方法。

[0003] 环氧树脂在A阶段呈现低粘、流动的状态,在此状态下,可以实现树脂对纤维(包括玻璃纤维、碳纤维、芳纶纤维等)的良好浸润,而后在高温或室温的条件下,环氧树脂与固化剂发生交联作用,逐渐进入B阶段,在此阶段,环氧树脂仍具有一定的粘弹性,且可以在高温下重新恢复流动性,以实现塑型、填充等功能,而后,随着交联的进一步加深或功能基团的持续反应,环氧树脂完全固化,进入C阶段,成为热固性材料,在此状态下,树脂变得不融、不溶,可以作为材料使用。

[0004] 然而,环氧树脂普遍黏度较大,在室温下很难实现自由流动,即环氧树脂高的黏度,使其对纤维的浸润变的异常困难,因此,通常采用升温等方法降低环氧树脂黏度,以促进其对纤维的浸润,待完全浸润后,降低温度,即可以得到环氧树脂基预浸料,当然,此方法可以得到相对均一的材料,可以实现对短纤维、连续纤维、单向纤维的浸润,然而其能耗、效率、设备和成本是其进一步发展和广泛应用的瓶颈。

[0005] 为降低环氧树脂的黏度,湿法上胶是另一种理想的选择,如丙酮、乙二醇单甲醚、N,N-二甲基甲酰胺等惰性溶剂常被用作环氧的稀释剂,该方法可以保证胶液的低黏度,同时对环氧树脂的浸润性和上胶效率有很大帮助,在溶剂挥发需要的高温环境中,环氧树脂交联进化至B阶段,然而,溶剂挥发不仅是一个高能耗的过程,同时,也是对资源的极大浪费,国内上胶机大部分配备集热式焚烧炉,即便可以回收部分热能,但对于资源的消耗和浪费无法避免,也会对产品成本产生一定影响。

[0006] 传统模压复合材料,其树脂以不饱和聚酯树脂和环氧乙烯基树脂为主,往往以苯乙烯为活性溶剂,在偶氮类、过氧化物类等引发剂引发作用下,参与反应,但是由于其高挥发性,在产品制造及应用过程中,会有大量VOC释放,对环境、对人体造成损害,进一步,由于聚酯树脂和环氧乙烯基树脂对玻璃纤维的浸润性不够优异,容易在制品表面或内部形成微孔洞,对材料的电绝缘性能尤其是高湿度环境中的电绝缘性能,造成显著损害。

[0007] 为解决以上问题,开发一种新型的成型方式,制备类SMC的环氧树脂基原材料,是模压材料的一个重要且重大的发展方向。

发明内容

[0008] 本发明针对现有技术存在的不足,提供了一种环氧模压复合材料及其制备方法,具体技术方案如下:

- [0009] 一种环氧模压复合材料包括以下组分：
- | | |
|------|--------|
| 环氧树脂 | 100 份； |
|------|--------|
- [0010]
- | | |
|---------|-----------|
| 活性环氧稀释剂 | 10~15 份； |
| 固化剂 | 7.5~10 份； |
| 潜伏性促进剂 | 5~10 份； |
| 活性增稠剂 | 5~10 份； |
- [0011]
- | | |
|------|-----------|
| 填料 | 50~100 份； |
| 阻燃剂 | 0~20 份； |
| 内脱模剂 | 0~1.5 份； |
- [0012] 增强材料为环氧玻纤纱。
- [0013] 作为上述技术方案的改进,所述环氧树脂为双酚A环氧树脂、酚醛环氧树脂、双酚F环氧树脂、多官能度环氧树脂中的一种或多种。
- [0014] 其中,优选采用E51型环氧树脂与双酚F环氧树脂按照质量比3:1的比例混合。E51型环氧树脂属于双酚A型环氧树脂,双酚F环氧树脂选用标准型BPF树脂。
- [0015] 作为上述技术方案的改进,所述活性环氧稀释剂为苜基缩水甘油醚、叔丁基酚缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚、正辛醇缩水甘油醚、C12-14醇缩水甘油醚、苜基缩水甘油醚、邻甲酚缩水甘油醚、烷基酚缩水甘油醚、乙二醇缩水甘油醚、丁二醇缩水甘油醚、1,4-环己烷二甲醇缩水甘油醚中的一种或多种。其中,所述活性环氧稀释剂优选为新戊二醇二缩水甘油醚。
- [0016] 作为上述技术方案的改进,所述固化剂选用双氰胺。
- [0017] 作为上述技术方案的改进,所述潜伏性促进剂为UR300型有机脲类促进剂、UR500型有机脲类促进剂中的一种或多种。所述潜伏性促进剂优选UR300型有机脲类促进剂。
- [0018] 作为上述技术方案的改进,所述活性增稠剂为聚醚胺、脂环胺、脂肪胺中的一种或多种。其中,所述活性增稠剂优选TAC脂环胺。
- [0019] 作为上述技术方案的改进,所述填料为氧化铝、轻质碳酸钙、膨胀珍珠岩、玻璃微珠中的一种或多种。
- [0020] 作为上述技术方案的改进,所述阻燃剂是聚磷酸铵、三聚氰胺尿酸盐、磷酸三乙酯、氢氧化铝中的一种或多种。所述阻燃剂优选氢氧化铝。
- [0021] 作为上述技术方案的改进,所述内脱模剂采用环氧改性硅油。
- [0022] 所述环氧模压复合材料的制备方法,包括以下步骤:
- [0023] 步骤一、环氧树脂糊的制备
- [0024] 将环氧树脂置于反应釜中,依次加入一部分活性环氧稀释剂、潜伏性促进剂、固化剂、阻燃剂、内脱模剂,设置搅拌速度2000r/min,搅拌30min,分多次加入填料,维持搅拌速度2000r/min,继续搅拌30min;将剩余的活性环氧稀释剂与活性增稠剂在搅拌速度5000r/

min的状态下搅拌30min后,加入反应釜中,在反应釜内继续搅拌30min后,调控黏度及胶化时间后,移出待用;

[0025] 步骤二、环氧片材的制备

[0026] 对环氧玻纤纱进行切纱处理,设定剪切长度为6mm,走纱速率为5m/min;剪切后的环氧玻纤纱置于支撑膜上,经过胶槽下方后,铺上PE膜后,进入带加热装置的碾压机进行碾压进行浸润得到浸润料;浸润料经过收料架收集于样品箱内,并调整其克重在2.2-2.3kg/m²,再经过另一碾压履带,收卷,然后置于烘房中,在50~80℃的条件下进行活化增稠不超过24小时,而后取出,得到环氧片材;

[0027] 步骤三、环氧片材的压制

[0028] 对环氧片材进行裁剪、叠加后,置于模具,对模具进行预热至130℃;合模30min后,开始加压至10MPa,并升温至150℃,保压固化15min,其中固化时间按照叠加后环氧片材的厚度计算,叠加后环氧片材的厚度为1mm时,固化时间为3min;叠加后环氧片材的厚度每增加1毫米,固化时间增加3min;

[0029] 步骤四、压制结束后,冷却至室温,脱模、磨边后,得到所述环氧模压复合材料。

[0030] 本发明的有益效果:

[0031] 本发明旨在开发一种类SMC的环氧模塑料(所述环氧模压复合材料),进而以该环氧模塑料为原料,进行环氧树脂基模压件的制备与生产。

[0032] 本发明契合绿色生产概念,全程低甚至无VOC排放,产品可挥发物仅为传统SMC制品的1/25,同时强度、电绝缘性能、阻燃性均得到了大幅提高,可望在军工、轨道交通、家装等众多领域取得广泛应用。

[0033] 本发明以传统的不饱和聚酯SMC产线实现了环氧树脂基模压原料的制备,解决了环氧树脂黏度大、不能增稠的核心技术问题,降低了环氧模压原材料的制造成本,提高了生产效率。

[0034] 本发明以环氧SMC片材制备了高强度的环氧模压制品,在兼顾机械强度、耐高温、电气强度等性能基础上,实现了生产制造过程及制品使用过程低VOC甚至无VOC排放。

[0035] 本发明可以实现复杂结构环氧模压制品的一步成型,大幅减少环氧结构件的加工成本和材料成本,且在表明光洁度、结构均匀性等方面具有竞争优势。

[0036] 本发明所制的环氧片材可在常温下存储45天,其凝胶时间维持在160s(150℃),不会发生明显变化或缩短,且其状态柔软、不沾手、易撕膜,便于切割。

附图说明

[0037] 图1为本发明所述环氧SMC与聚酯SMC的挥发分对比图;

[0038] 图2为树脂糊2在室温储存期间的凝胶时间跟踪数据;

[0039] 图3为不同温度下的环氧树脂基树脂糊与不饱和聚酯树脂糊的黏度的对比图;

[0040] 图4为本发明所述树脂糊1的增稠曲线;

[0041] 图5为树脂糊1~3的DSC曲线图。

具体实施方式

[0042] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对

本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0043] 实施例1

[0044] 1)、取环氧树脂100份(1份以1kg计,E51型环氧树脂75kg,双酚F环氧树脂25kg),置于反应釜中,依次加入活性环氧稀释剂5份、潜伏性促进剂10份,双氰胺7.5份、阻燃剂(氢氧化铝)20份、内脱模剂1.5份,设置搅拌速度2000r/min,搅拌30min,分5次加入填料(氧化铝)50份,维持转速2000r/min,继续搅拌30min;将活性环氧稀释剂5份与活性增稠剂5份混合均匀(搅拌速度5000r/min,搅拌30min后静置4h)后,加入反应釜中,控制反应釜内温度不超过60℃,在2000r/min的搅拌速度下继续搅拌30min后,调控黏度为2000-3000mPa·s,胶化时间为186±10s(150℃±1℃)后,移出得到树脂糊1,待用。

[0045] 2)、对环氧玻纤纱进行切纱处理,设定剪切长度为6mm,走纱速率为5m/min;剪切后的环氧玻纤纱置于支撑膜上,经过胶槽下方后,铺上PE膜后,进入带加热装置的碾压机使用树脂糊1进行碾压、浸润得到浸润料;浸润料经过收料架收集于样品箱内,并调整其克重在2.2-2.3kg/m²,再经过另一碾压履带,收卷,然后置于烘房中,在50℃的条件下进行活化增稠12小时,而后取出,得到环氧片材。

[0046] 3)、环氧片材的压制

[0047] 对环氧片材进行裁剪、叠加后,置于模具,对模具进行预热至130℃;合模30min后,开始加压至10MPa,并升温至150℃,保压固化15min,其中固化时间按照叠加后环氧片材的厚度计算(每层环氧片材的厚度以2mm计),叠加后环氧片材的厚度为1mm时,固化时间为3min;叠加后环氧片材的厚度每增加1毫米,固化时间增加3min;例如:5层环氧片材的固化时间为30min。

[0048] 4)、压制结束后,冷却至室温,脱模、磨边后,最终得到样板A。

[0049] 实施例2

[0050] 本实施例与实施例1的区别为填料的用量提升了2倍,其余步骤同实施例1,最终得到样板B;本实施例的步骤1如下:

[0051] 1)、取环氧树脂100份(1份以1kg计,E51型环氧树脂75kg,双酚F环氧树脂25kg),置于反应釜中,依次加入活性环氧稀释剂5份、潜伏性促进剂10份,双氰胺7.5份、阻燃剂(氢氧化铝)20份、内脱模剂1.5份,设置搅拌速度2000r/min,搅拌30min,分5次加入填料(氧化铝)100份,维持转速2000r/min,继续搅拌30min;将活性环氧稀释剂5份与活性增稠剂5份混合均匀(搅拌速度5000r/min,搅拌30min后静置4h)后,加入反应釜中,控制反应釜内温度不超过60℃,在2000r/min的搅拌速度下继续搅拌30min后,调控黏度为2000-3000mPa·s,胶化时间为186±10s(150℃±1℃)后,移出得到树脂糊2,待用。

[0052] 实施例3

[0053] 1)、取环氧树脂100份(1份以1kg计,E51型环氧树脂75kg,双酚F环氧树脂25kg),置于反应釜中,依次加入活性环氧稀释剂5份、潜伏性促进剂10份,双氰胺7.5份、阻燃剂(氢氧化铝)20份、内脱模剂1.5份,设置搅拌速度2000r/min,搅拌30min,分5次加入填料(玻璃微珠,D50为28μm)50份,维持转速2000r/min,继续搅拌30min;将活性环氧稀释剂5份与活性增稠剂5份混合均匀(搅拌速度5000r/min,搅拌30min后静置4h)后,加入反应釜中,控制反应釜内温度不超过60℃,在2000r/min的搅拌速度下继续搅拌30min后,调控黏度为2000-

3000mPa·s,胶化时间为 186 ± 10 s ($150^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$)后,移出得到树脂糊3,待用。

[0054] 2)、对环氧玻纤纱进行切纱处理,设定剪切长度为6mm,走纱速率为5m/min;剪切后的环氧玻纤纱置于支撑膜上,经过胶槽下方后,铺上PE膜后,进入带加热装置的碾压机进行碾压进行浸润得到浸润料;浸润料经过收料架收集于样品箱内,并调整其克重在 $1.4-1.6\text{kg}/\text{m}^2$,再经过另一碾压履带,收卷,然后置于烘房中,在 50°C 的条件下进行活化增稠12小时,而后取出,得到环氧片材。

[0055] 3)、环氧片材的压制

[0056] 对环氧片材进行裁剪、叠加后,置于模具,对模具进行预热至 130°C ;合模30min后,开始加压至5MPa,并升温至 150°C ,保压固化30min,其中固化时间按照叠加后环氧片材的厚度计算(每层环氧片材的厚度以2mm计),叠加后环氧片材的厚度为1mm时,固化时间为6min;叠加后环氧片材的厚度每增加1毫米,固化时间增加6min;例如:5层环氧片材的固化时间为60min。

[0057] 4)、压制结束后,冷却至室温,脱模、磨边后,最终得到样板C。

[0058] 实施例4

[0059] 取环氧树脂100份(1份以1kg计,E51型环氧树脂75kg,双酚F环氧树脂25kg),置于反应釜中,依次加入活性环氧稀释剂5份、潜伏性促进剂10份,双氰胺7.5份、阻燃剂(氢氧化铝)20份、内脱模剂1.5份,设置搅拌速度2000r/min,搅拌30min,分5次加入填料(玻璃微珠,D50为 $28\mu\text{m}$)50份,维持转速2000r/min,继续搅拌30min;将活性环氧稀释剂5份加入反应釜中,控制反应釜内温度不超过 60°C ,在2000r/min的搅拌速度下继续搅拌30min后得到树脂糊4,待用。

[0060] 表征实验1

[0061] 取实施例1中的环氧片材,标记为环氧SMC;聚酯SMC是一种片状模塑料,其主要原料由SMC专用纱、不饱和聚酯树脂、低收缩剂、填料及各种助剂组成。例如,富赞贸易(江苏)有限公司的模压不饱和树脂SMC。测量本发明所述环氧SMC与现有聚酯SMC在同等条件下的挥发分,见图1。由图1可知,本发明所述环氧SMC的挥发分是聚酯SMC的1/20。

[0062] 表征实验2

[0063] 取实施例2中的树脂糊2,树脂糊2在室温储存期间(2021年9月28日至11月11日)的凝胶时间跟踪数据见图2,说明胶化时间未出现显著降低,可以稳定存储45天以上,仍可保持良好的热压特性。其中,储存的前10天,由于有轻微挥发,导致凝胶时间有轻微下降,属于正常现象;后期的凝胶时间趋于稳定。而如果是聚酯SMC体系,不饱和聚酯树脂糊(富赞贸易(江苏)有限公司的模压不饱和树脂糊),其在存储45天以后,会全部固化。

[0064] 表征实验3

[0065] 取实施例1中的树脂糊1标记为环氧树脂基树脂糊。不饱和聚酯树脂糊(富赞贸易(江苏)有限公司的模压不饱和树脂糊)。对发明环氧树脂基树脂糊与现有不饱和聚酯树脂糊在不同温度下测量其黏度,见图3,说明环氧树脂基树脂糊具有更宽的温度操作空间。

[0066] 表征实验4

[0067] 取实施例1中的树脂糊1,测树脂糊1在不同温度下、不同增稠时间下的对应黏度,见图4;说明本发明所述环氧树脂基树脂糊可在特定温度(不超过 60°C ,优选 50°C)下实现快速增稠,且在常温条件下可以长时间储存。

[0068] 表征实验5

[0069] 取树脂糊1~3,测其DSC曲线,升温速率10℃/min,说明本发明所述环氧树脂基树脂糊在148℃具有最大的反应速率,且可在短时间内快速完成固化。

[0070] 表征试验6

[0071] 试验1、对环氧树脂糊的物料性能及增稠性进行了检测,如表1所示。由表1可知,未添加活性增稠剂的树脂糊4在有效增稠时间内,未能实现增稠,无法进行压制及后期的检测实验。

[0072] 表1

| 样品编号 | 树脂糊 1 | 树脂糊 2 | 树脂糊 3 | 树脂糊 4 |
|---------------|---------|---------|---------|-------|
| 物料状态 | 均匀 | 均匀 | 均匀 | 均匀 |
| 是否可增稠 | 是 | 是 | 是 | 否 |
| 增稠操作后 | 可撕膜,不粘手 | 可撕膜,不粘手 | 可撕膜,不粘手 | 不可撕膜 |
| 凝胶化时间 | 187s | 180s | 192s | — |
| 存储时间(25℃) | 45 天 | 45 天 | 45 天 | — |
| 存储 45 天后凝胶化时间 | 171s | 148s | 163s | — |

[0073] 从以上结果可知,树脂糊1~3表现出可控的增稠,亦即可以进行模压;另外,在较长时间室温储存后(室温,45天),其凝胶化时间未出现急剧的降低,即可以实现长时间的稳定储存。同时,与实施例4的对比可以看出,未添加活性增稠剂的树脂糊4不能实现增稠。

[0075] 同时,以上结果也可以说明,得益于该环氧树脂体系的低黏度和良好浸润特性,在环氧树脂糊的制备过程中,可以实现无机填料的高添加和均匀分散。由此,该方式可用于功能性复合材料的设计、生产和制备。

[0076] 试验2、对样板A、B、C进行相关测试,测试方法按照GB/T 1303.2-2009执行,测试结果如表2所示。其中对照样品1为市售不饱和聚酯树脂模塑板(富贲贸易(江苏)有限公司的HKB型模压板),对照样品2为市售环氧玻璃布层压板(广东生益科技股份有限公司SK型层压板)。

[0077] 表2

| 样板编号 | 检测方法 | 样板 A | 样板 B | 样板 C | 对照样品 1 | 对照样品 2 |
|------|------|------|------|------|--------|--------|
| | | | | | | |

[0078]

| | | | | | | |
|---------------------------------|--------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 垂直层向弯曲强度(MPa) | ISO178 | 442 | 433 | 319 | 163 | 378 |
| 拉伸强度(MPa) | ISO178 | 264 | 256 | 186 | 56 | 214 |
| 压缩强度(MPa) | ISO178 | 376 | 337 | 309 | 222 | 342 |
| 胶含量(%) | — | 42 | 37 | 45 | — | 34 |
| 平行层向冲击强度无缺口(kJ/m ²) | ISO179 | 145 | 136 | 113 | 68 | 57 |
| 密度(g/cm ³) | ISO1183 | 1.83 | 1.85 | 1.45 | 1.93 | 1.91 |
| 阻燃 | IEC60695 | FV0 | FV0 | FV0 | FV0 | HB |
| 玻璃化转变温度(°C) TMA | — | 123 | 121 | 105 | — | 95 |
| 导热系数(W/mK) | ASDM 5470 | 0.46 | 0.42 | 0.19 | 0.47 | 0.38 |
| 吸水性(mg) | ISO62 | 7.7 | 8.4 | 8.2 | 19 | 9.5 |
| 耐电压(kV) 90±2°C油中 5分钟 | IEC60243 | 80 | 85 | 80 | 42 | 50 |
| 平行层向绝缘电阻(Ω) 常态 | IEC60167 | 7.7×10 ¹³ | 4.5×10 ¹³ | 5.7×10 ¹³ | 7.0×10 ¹³ | 4.3×10 ¹⁰ |
| 平行层向绝缘电阻(Ω) 浸水后 | IEC60167 | 4.0×10 ¹³ | 2.6×10 ¹³ | 7.8×10 ¹² | 6.5×10 ¹² | 7.5×10 ⁸ |
| 平行层向绝缘电阻(Ω) 浸35%盐水后 | - | 8.3×10 ¹⁰ | 5.3×10 ¹⁰ | 3.9×10 ⁸ | 4.6×10 ⁶ | 6.8×10 ⁷ |
| 耐漏电起痕(V) | IEC60112 | 600 | 600 | 600 | 600 | 300 |

[0079]

[0080] 从以上检测结果可知,经由本发明所制备的环氧模压复合材料,与聚酯SMC板材相比,在机械强度,包括弯曲强度、拉伸强度、压缩强度和平行层向冲击强度等方面得到了大幅提升,同时,在耐电压(由42kV提高至80~85kV)和浸水绝缘电阻(10^{12} 至 10^{13})方面也有明显提高,说明本发明在制备耐高压、耐潮湿绝缘器件方面相对于传统聚酯SMC制品具有明显优势。另外,与环氧玻璃布层压板相比,该工艺具有很高的设计自由度,即可以在添加填料、添加功能性填料和产品耐高温等方面具有更多选择性。实施例3所在产品在轻质、隔热板材

领域有显著的优势,最终导热系数为0.19W/mK。

[0081] 对照例1

[0082] 试验3

[0083] 取环氧树脂100份(1份以1kg计,E51型环氧树脂75kg,双酚F环氧树脂25kg),置于反应釜中,依次加入活性环氧稀释剂10份、活性增稠剂5份、潜伏性促进剂10份,双氰胺7.5份、阻燃剂(氢氧化铝)20份、内脱模剂1.5份,设置搅拌速度2000r/min,搅拌30min,分5次加入填料(氧化铝)50份,维持转速2000r/min,继续搅拌最少60min,控制反应釜内温度不超过60℃,得到对照树脂糊X。

[0084] 对照树脂糊X即使采用增稠操作,也无法使得黏度增大;在后续也无法撕膜。

[0085] 通过实施例1与对照例1可知,如果直接将活性环氧稀释剂与活性增稠剂混合均匀,是无法进行增稠。只有通过活性环氧稀释剂与活性增稠剂5份混合均匀后静置4h后,才能用于环氧树脂的增稠。

[0086] 试验4

[0087] 在实施例1中,活性增稠剂在环氧树脂糊中的质量分数为 μ , $\mu=2.5\%$;当 $\mu>2.5\%$,尤其是 μ 越大,最终的环氧树脂糊会发生大面积结块。当 $0.6\%\leq\mu<1.3\%$, μ 越小,会造成在50℃的条件下进行活化增稠时间需要超过36小时才能达到相应的增稠效果。当 $\mu<0.6\%$ 时,即使在50℃的条件下进行活化增稠时间需要超过72小时,也无法进行相应的增稠效果(直观表现是,在后续操作中不可撕膜)。

[0088] 试验5

[0089] 将活性环氧稀释剂5份与活性增稠剂5份在搅拌速度5000r/min,搅拌30min后分别静置1、2、3、4、5、6h后,然后在后续50℃的条件下进行活化增稠;静置时间小于4小时,后续活化增稠时间远大于12小时(最少24小时);静置时间5、6小时,后续活化增稠时间也不少于12小时;因此,最优的静置4小时。

[0090] 试验6

[0091] 如果活性增稠剂为聚醚胺,所述活性环氧稀释剂为新戊二醇二缩水甘油醚,即使将活性环氧稀释剂5份与活性增稠剂5份混合均匀(搅拌速度5000r/min,搅拌30min后静置4h)后,然后在后续50℃的条件下进行活化增稠,活化增稠时间超过72小时,也无法增稠,直观表现是在后续操作中不可撕膜。

[0092] 试验7

[0093] 如果活性增稠剂为脂肪胺,所述活性环氧稀释剂为新戊二醇二缩水甘油醚,即使将活性环氧稀释剂5份与活性增稠剂5份混合均匀(搅拌速度5000r/min,搅拌30min后静置4h)后,然后在后续50℃的条件下进行活化增稠,活化增稠时间最少72小时,才可增稠,直观表现是在后续操作中可撕膜。

[0094] 试验8

[0095] 如果活性增稠剂为TAC脂环胺,所述活性环氧稀释剂为苜基缩水甘油醚,即使将活性环氧稀释剂5份与活性增稠剂5份混合均匀(搅拌速度5000r/min,搅拌30min后静置4h)后,然后在后续50℃的条件下进行活化增稠,活化增稠时间最少60小时,才可增稠,直观表现是在后续操作中可撕膜。

[0096] 试验9

[0097] 如果活性增稠剂为TAC脂环胺,所述活性环氧稀释剂为丁基缩水甘油醚,即使将活性环氧稀释剂5份与活性增稠剂5份混合均匀(搅拌速度5000r/min,搅拌30min后静置4h)后,然后在后续50℃的条件下进行活化增稠,活化增稠时间最少72小时,才可增稠,直观表现是在后续操作中可撕膜。

[0098] 对照例2

[0099] 本对照例与实施例1的区别在于,本对照例中的所述环氧树脂为酚醛环氧树脂,

[0100] 对照例2

[0101] 本对照例与实施例1的区别在于,本对照例中的所述环氧树脂为E51型环氧树脂,其余条件相同。最终在后续50℃的条件下进行活化增稠,活化增稠时间最少48小时,才可增稠,直观表现是在后续操作中可撕膜。

[0102] 对照例3

[0103] 本对照例与实施例1的区别在于,本对照例中的所述环氧树脂为双酚F环氧树脂,其余条件相同。最终在后续50℃的条件下进行活化增稠,活化增稠时间最少36小时,才可增稠,直观表现是在后续操作中可撕膜。

[0104] 对照例4

[0105] 本对照例与实施例1的区别在于,本对照例中的所述环氧树脂为酚醛环氧树脂,其余条件相同。最终在后续50℃的条件下进行活化增稠,活化增稠时间最少80小时,才可增稠,直观表现是在后续操作中可撕膜。

[0106] 对照例5

[0107] 在实施例1中,树脂糊1中的固含量为59.2%,最终的样板A的耐漏电起痕能达到600V。而同样的环氧树脂胶黏剂体系中,如采用环氧树脂100份(1份以1kg计,E51型环氧树脂75kg,双酚F环氧树脂25kg),置于反应釜中,依次双氰胺7.5份、咪唑类促进剂0.5份、丙酮50份、氧化铝填料最少50份,在搅拌速度2000r/min,搅拌4h制成环氧树脂胶黏剂,将玻纤布在环氧树脂胶黏剂中浸润后在 $170 \pm 10^\circ\text{C}$ 下烘干成半固化片,将多片半固化片叠合后在热压机中热压成型,即得到层压板光板。

[0108] 当氧化铝填料为50份时,环氧树脂胶黏剂中的固含量为24%;其最终得到的层压板光板的耐漏电起痕能达到600V。当环氧树脂胶黏剂中的固含量超过40%时,最终得到的层压板光板的耐漏电起痕会小于或等于350V。当环氧树脂胶黏剂中的固含量为59.2%时,最终得到的层压板光板的耐漏电起痕会为200V。

[0109] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

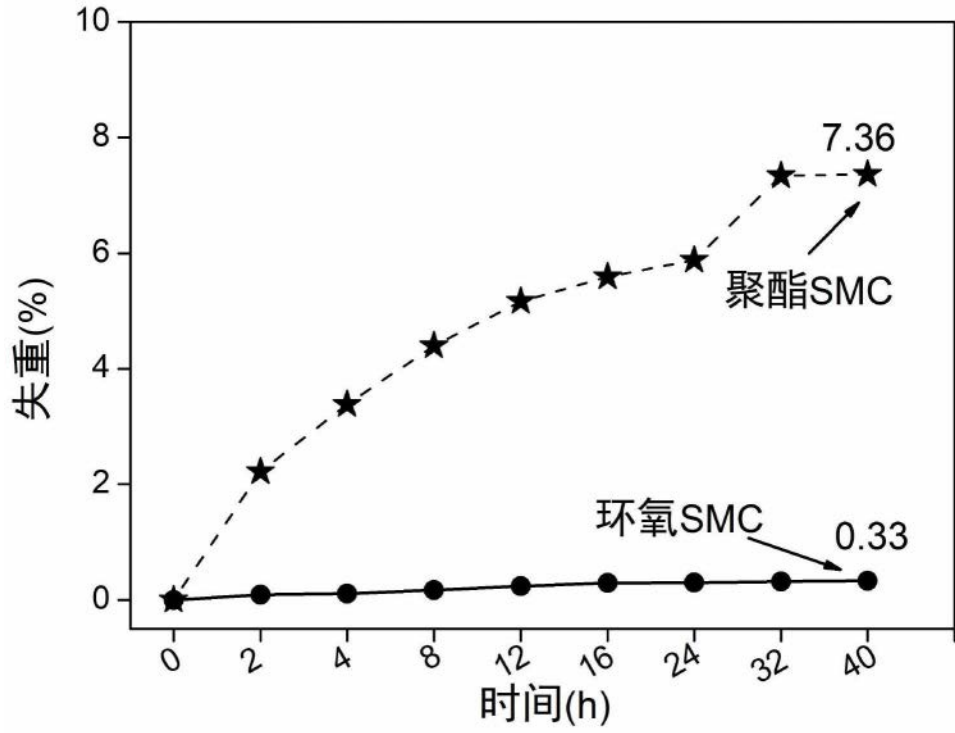


图1

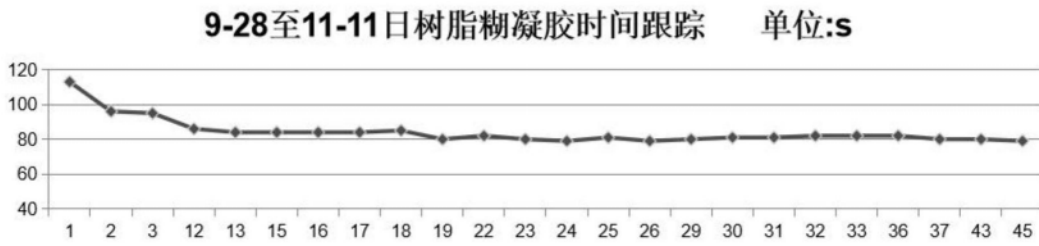


图2

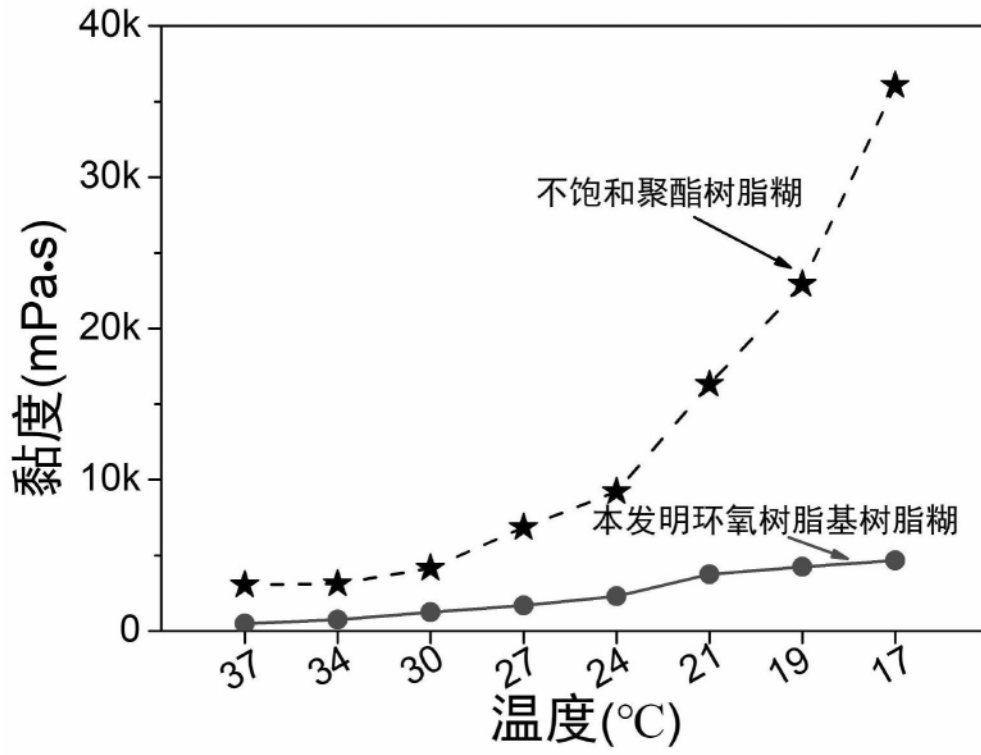


图3

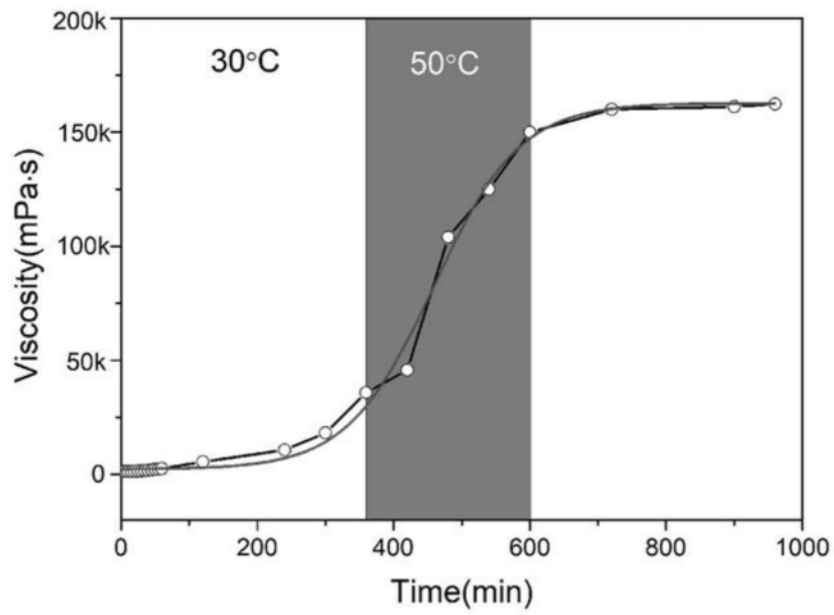


图4

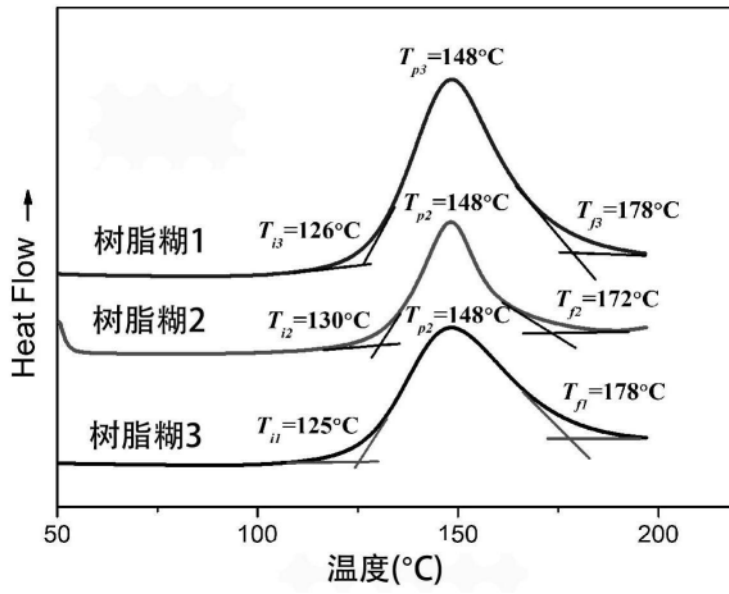


图5