

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103289314 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 05

(21) 申请号 201210044073. 1

JP 2004051960 A, 2004. 02. 19,

(22) 申请日 2012. 02. 27

US 2009258217 A1, 2009. 10. 15,

(73) 专利权人 河北华强科技开发有限公司

审查员 李娟

地址 053100 河北省衡水市枣强县城东环北路

(72) 发明人 王洪君 王帅 王超 夏云广  
张文宁 徐文秀

(74) 专利代理机构 石家庄国域专利商标事务所  
有限公司 13112

代理人 白海静

(51) Int. Cl.

C08L 63/00(2006. 01)

C08K 13/04(2006. 01)

C08K 7/14(2006. 01)

C08G 59/40(2006. 01)

C08J 5/04(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101775893 A, 2010. 07. 14,

CN 1916327 A, 2007. 02. 21,

CN 1721035 A, 2006. 01. 18,

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种改良玻璃钢材料

(57) 摘要

本发明公开了一种改良型玻璃钢材料。该材料包括的原材料有：玻璃纤维变形纱，环氧树脂，环氧树脂活性稀释剂，增粘剂份，增塑剂、硅烷偶联剂，固化剂、填料。本发明所提供的符合材料具有良好界面性能、强度高、承载能力大、耐冲击性能好。

1. 一种改良玻璃钢材料,其特征在于它由包括以下质量份比的原材料制成:玻璃纤维变形纱 15~25 份,环氧树脂 20~25 份,环氧树脂活性稀释剂 3~8 份,增粘剂 0.05~0.1 份、增塑剂 1~2 份、硅烷偶联剂 1~2 份、固化剂 2~5 份、填料 10~20 份;

所述的玻璃纤维变形纱长度为 15~30mm;所述的玻璃纤维变形纱为 15~20 份;

所述增粘剂为环氧改性双马来酰胺;

所述的固化剂为过氧化甲乙酮、2-乙基-4-甲基咪唑、聚酰胺 650、T31 环氧树脂固化剂、缩胺—105 环氧树脂固化剂、KJP-1002 环氧树脂固化剂中的一种;

所述的环氧树脂活性稀释剂为环氧丙烷丁基醚、丙烯基缩水甘油醚、

芳香单缩水甘油醚、环氧苯乙烯、二环氧丙烷乙基醚、乙二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚中的一种;

所述的增塑剂为邻苯二甲酸酯类;

所述的硅烷偶联剂为 KH550, KH560, KH570, KH792, DL602, DL171 中的一种;

所述的填料为石英粉或碳硅粉。

2. 根据权利要求 1 所述的改良玻璃钢材料,其特征在于所说的环氧树脂活性稀释剂为苯基缩水甘油醚、甲酚缩水甘油醚中的一种。

## 一种改良玻璃钢材料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及纤维增强复合材料,具体地说是一种改良的玻璃钢材料。

### 背景技术

[0002] 玻璃钢材料是由玻璃纤维增强材料嵌入已固化的热固性树脂中或被其包裹形成复合结构的材料。目前市场上生产使用的玻璃钢材料多采用树脂浸润玻璃布材料来成型。该方法浸润效果好,所制备的玻璃纤维含量高。但由于受玻璃布体积和形状的限制,使其特别不适用于诸如管接头、三通管件、弯头管件等不易均匀受压的产品。另外,该方法制备的玻璃钢材料其耐冲击性能差,且层合面容易发生分层。为了解决上述问题,有研究者将玻璃纤维切割成纤维长径比为1000左右、长度为3~5mm玻璃纤维粉,然后将玻璃纤维粉投入到由环氧树脂、增塑剂、硅烷偶联剂组成的混合液中,再在球磨机中搅拌均匀加入填料、固化剂,由此制备成一种不含玻璃布铺层的玻璃钢材料(详见张娟等. 环氧玻璃钢的制备[J]与测试. 工程技术,2008, NO. 13)。该方法所提供的玻璃钢材料虽然克服了玻璃布本身所导致的缺陷,但由于玻璃纤维被切割成粉状,因而其纤维本身所特有的物理特性亦被大大削弱。如复合材料吸收冲击能的方式常常是通过树脂变形和裂纹扩展至断裂、纤维抽出、纤维断裂3种方式。由此不难看出当复合材料中的玻璃纤维呈粉状嵌入已固化的热固性树脂中,在受到外力冲击时,粉性纤维已不再具有纤维抽出时能够吸收能量的作用,同时也丧失了纤维断裂时所能够吸收的能量。也有研究者通过采用玻璃布的铺层优化设计来提高玻璃钢材料的耐冲击性。如董卫卫等研究人员分别设计了4种铺层方式(分别为 $0^\circ / 0^\circ / 0^\circ / 0^\circ$ 、 $0^\circ / 90^\circ / 0^\circ / 90^\circ$ 、 $0^\circ / + 45^\circ / + 45^\circ / 0^\circ$ 、 $+ 45^\circ / 0^\circ / - 45^\circ / + 90^\circ$ ),采用真空辅助树脂注塑对玻璃纤维/不饱和聚酯树脂层合板进行复合。并对其耐冲击性能进行了测试(详见董卫卫,等. 玻璃纤维/不饱和聚酯复合材料板的耐冲击性能研究[J]天津工业大学学报,2008, 27(1) 24-25)。实验结果表明采用 $0^\circ / 90^\circ / 0^\circ / 90^\circ$ 铺层方式可提高复合材料的强度、承载能力以及能量吸收能力,但其抗变形能力较弱。另外该方法所制备的玻璃钢在应用时仍然要受到玻璃布体积和形状的限制。将一定长度的玻璃纤维直接混入热固树脂中形成一种不含玻璃布铺层的玻璃钢材料或许是一种不错的选择。然而,玻璃纤维表面光滑、纤维间接触紧密,故其分散性很差。因此当玻璃纤维直接混入热固树脂时,树脂对其的浸润性非常差,所以玻璃纤维很难与树脂基体形成牢固的粘接。为了提高玻璃纤维与树脂基体的粘合能力,许多研究人员都将研究重点放在了对玻璃纤维的表面进行处理中。目前对玻璃纤维表面进行处理的方法主要有:热处理法,即利用高温使玻璃纤维表面的原有胶料氧化分解,同时除去玻璃纤维由于储存而吸附的水。该方法简单、实用性强,但其单独使用效果欠佳,因而通常都作为玻璃纤维表面处理的预处理工序;酸碱刻蚀处理法,即通过酸碱在玻璃纤维表面进行化学反应形成一些凹陷或微孔。待玻璃纤维与基体进行复合时,一些高聚物的链段进入到空穴中。起到类似锚固作用,由此增加了玻璃纤维与聚合物界面之间的结合力。但研究表明酸碱刻蚀处理法虽可以有效增加玻璃纤维的表面积,改善玻璃纤维表面的浸润性,但是玻璃纤维在被

酸碱刻蚀后表面层遭到破坏，从而造成应力集中，自身强度有所下降。

## 发明内容

[0003] 本发明的目的就是要提供一种不含玻璃布铺层、且耐冲击性能好的改良型玻璃钢材料。

[0004] 本发明的目的是通过以下技术方案得以实现的：

[0005] 本发明所提供的改良玻璃钢材料，是由包括以下质量份比的原材料制成：

[0006] 长度为 15~50mm 的玻璃纤维变形纱 15~25 份，环氧树脂 20~25 份，环氧树脂活性稀释剂 3~8 份，增粘剂 0.05~0.1 份增塑剂 1~2 份、硅烷偶联剂 1~2 份，固化剂 2~5 份、填料 10~20 份。

[0007] 本发明在此提供一种制备改良玻璃钢材料的方法，它包括以下步骤：

[0008] (a)称取以下重量份比的原料：长度为 15~50mm 的玻璃纤维变形纱 15~25 份，环氧树脂 20~25 份，环氧树脂活性稀释剂 3~8 份，增粘剂 0.05~0.1 份增塑剂 1~2 份、硅烷偶联剂 1~2 份、固化剂 2~5 份、填料 10~20 份；

[0009] (b)将玻璃纤维变形纱，在 350~400℃ 温度下，热处理 1~2h，除去玻璃纤维表面残留的胶料氧化物；

[0010] (c)将 1/3~1/2 量的环氧树脂活性稀释剂加入所述的玻璃纤维变形纱中，搅拌均匀后，备用；

[0011] (d)将环氧树脂、余量环氧树脂活性稀释剂混合均匀，再加入增塑剂、硅烷偶联剂制备成浸渍胶液，备用；

[0012] (e)将经 c 步所制备的物品放入 d 步所述浸渍胶液中，搅拌均匀后，密闭浸渍 4~12 小时；

[0013] (f)加入增粘剂，搅拌均匀后，加入填料、固化剂搅拌均匀，密闭保存。

[0014] 在具体应用时可或涂布成一定厚度的板材，固化、干燥 12~24 小时；或灌注到涂有脱模剂的模具中，制备成所需形状的产品；或密封保存，在使用时将其灌入喷枪内，将所述材料喷涂于被修复产品的表面进行补强加固。

[0015] 本发明所述的环氧树脂活性稀释剂可选择环氧丙烷丁基醚、丙烯基缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、甲酚缩水甘油醚、芳香单缩水甘油醚、环氧苯乙烯、二环氧丙烷乙基醚、乙二醇二缩水甘油醚、聚丙二醇二缩水甘油醚中的一种。

[0016] 本发明所述的增塑剂可选用邻苯二甲酸酯类，如：邻苯二甲酸二辛酯；邻苯二甲酸二丁酯；DBP、DOP、DIDP。

[0017] 本发明所述的增粘剂可选用环氧改性双马来酰胺，如 4,4' - 二胺基二苯甲烷型双马来酰胺(BMI)。

[0018] 本发明所述的固化剂可选择过氧化甲乙酮、2-乙基-4-甲基咪唑、聚酰胺 650、T31 环氧树脂固化剂、缩胺—105 环氧树脂固化剂、KJP-1002 环氧树脂固化剂中的一种。

[0019] 本发明所述的硅烷偶联剂可选用 KH550，KH560，KH570，KH792，DL602，DL171 中的一种。

[0020] 本发明所述的填料可选用石英粉，也可选用碳硅粉。

[0021] 本发明材料中的玻璃短纤维因纤维为膨化型，故其所占空间面积大、蓬松度高，易

于被胶液充分浸透。同时也因所占空间面积大，所以纤维与纤维的攀缠状况好，又与本发明所述基体配方相配合，由此可自然形成一种杂合网，并构成一种具有良好界面性能以及良好应力传递效应、强度高、承载能力大、耐冲击性能好的复合材料。

[0022] 本发明更为优选的方案是：

[0023] 玻璃纤维变形纱 15~25 份，环氧树脂 20~25 份，环氧树脂活性稀释剂 3~8 份，增粘剂 0.05~0.1 份、增塑剂 1~2 份、硅烷偶联剂 1~2 份、固化剂 2~5 份、填料 10~20 份，其中的增粘剂为环氧改性双马来酰胺。

[0024] 本发明中的玻璃纤维变形纱是由中(无)碱玻璃纤维纱经膨化机器膨化而成，其也可从市场中直接购得。

[0025] 本发明所述的玻璃纤维变形纱其优选长度为 15~30mm。由此可更有效增加纤维蓬松度、提高其与基体粘结效果、改善基体的流动性。

[0026] 本发明方法简单、环保，其更为重要的是可快速、有效地将玻璃纤维变形纱更均匀地分散于基体之中，由此可使玻璃纤维变形纱更好地联接构成良好的应力传递网，进一步提高了所制材料的抗断裂、耐冲击等性能。

[0027] 本发明材料可用于制作汽车保险杠和车身等机械零部件，也可用于对破损、腐蚀建筑构件进行补强加固。

[0028] 以下结合具体实施例对本发明作进一步的详述。

## 具体实施方式

[0029] 实施例 1

[0030] (a) 称取长度为 15~30mm 的玻璃纤维变形纱 25kg，双酚 A 环氧树脂 25 kg，二环氧丙烷乙基醚(环氧树脂活性稀释剂)8 kg，环氧改性双马来酰胺(增粘剂)0.1 kg 邻苯二甲酸二辛酯(增塑剂)2 kg、硅烷偶联剂 KH5502 kg、过氧化甲乙酮(固化剂)5 kg、石英粉(填料)20 kg；

[0031] 上述原料全部从市场购得。其中玻璃纤维变形纱由东台市玻璃纤维厂生产销售。

[0032] (b) 将玻璃纤维变形纱，在 350℃温度下，烘烤 1 小时，除去玻璃纤维表面残留的胶料氧化物；

[0033] (c) 将 1/2 量的环氧树脂活性稀释剂加入玻璃纤维变形纱中，搅拌均匀后，备用；

[0034] (d) 将环氧树脂、余量环氧树脂活性稀释剂混合均匀，再加入增塑剂、硅烷偶联剂制备成 浸渍胶液，备用；

[0035] (e) 将经 c 步所制备的物品放入 d 步所述浸渍胶液中，搅拌均匀后，密闭浸渍 12 小时；

[0036] (f) 加入增粘剂，搅拌均匀后，加入填料、固化剂搅拌均匀，然后将其涂布成 0.58~0.64 厚度的板材，固化、干燥 12 小时；

[0037] 实施例 2

[0038] (a) 称取长度为 35mm 的玻璃纤维变形纱 15kg，双酚 A 环氧树脂 20kg，聚丙二醇二缩水甘油醚(环氧树脂活性稀释剂)3 kg，4,4'-二胺基二苯甲烷型双马来酰胺(增粘剂)0.05 kg 邻苯二甲酸二丁酯(增塑剂)1kg、硅烷偶联剂 DL6021kg、T31 环氧树脂(固化剂)2kg、石英粉(填料)10 kg；

[0039] (b) 将玻璃纤维变形纱, 在 400℃ 温度下, 烘烤 2 小时, 除去玻璃纤维表面残留的胶料氧化物;

[0040] (c) 将 1/3 量的环氧树脂活性稀释剂加入玻璃纤维变形纱中, 搅拌均匀后, 备用;

[0041] (d) 将环氧树脂、余量环氧树脂活性稀释剂混合均匀, 再加入增塑剂、硅烷偶联剂制备成浸渍胶液, 备用;

[0042] (e) 将经 c 步所制备的物品放入 d 步所述浸渍胶液中, 搅拌均匀后, 密闭浸渍 6 小时;

[0043] (f) 加入增粘剂, 搅拌均匀后, 放置 40 分钟, 加入填料、固化剂搅拌均匀, 然后将其涂布成 0.58~0.64 厚度的板材, 固化、干燥 24 小时;

#### [0044] 实施例 3

[0045] 称取长度为 50mm 的玻璃纤维变形纱 20kg, 双酚 A 环氧树脂 25kg, 聚丙二醇二缩水甘油醚(环氧树脂活性稀释剂) 5kg, 环氧改性双马来酰胺(增粘剂) 0.08kg 邻苯二甲酸二丁酯(增塑剂) 1.5kg、硅烷偶联剂 KH5601kg、缩胺—105 环氧树脂(固化剂) 4kg、碳硅粉(填料) 15 kg。

[0046] 具体制备方法同实施例 1。

#### [0047] 实施例 4

[0048] 称取长度为 15mm 的玻璃纤维变形纱 18kg, 双酚 A 环氧树脂 22kg, 环氧丙烷丁基醚(环氧树脂活性稀释剂) 4 kg, 环氧改性双马来酰胺(增粘剂) 0.05kg 邻苯二甲酸二丁酯(增塑剂) 2kg、硅烷偶联剂 KH7921.5 kg、过氧化甲乙酮 3kg、石英粉(填料) 15 kg。

[0049] 具体制备方法同实施例 2。

#### [0050] 对比例 1

#### [0051] 称取以下原料:

[0052] 双酚 A 环氧树脂 24kg、聚酰胺 6507kg、T312kg、玻璃纤维粉(长度为 3~5mm) 24 kg、环氧丙烷丁基醚 10 kg、邻苯二甲酸二丁酯 2kg、硅烷偶联剂 KH560 2 kg、石英粉 7 kg、碳硅粉 12 kg。

#### [0053] 制备方法:

[0054] 将环氧树脂稀释后, 加入增塑剂、偶联剂, 搅拌均匀, 加入玻璃纤维粉, 在球磨机中高速旋转, 使玻璃纤维均匀分散于试样中, 加入填料、固化剂, 固化 12 小时。制成厚度为 0.58~0.64 的板材。

#### [0055] 对比例 2

#### [0056] 称取以下原料:

[0057] 不饱和聚酯树脂 100kg、环烷酸钴 1.25kg 过氧化甲乙酮溶液 1.05 kg, 制备成浸渍胶液;

[0058] 将玻璃纤维布按照 0° / 90° /0° /90° / 的铺层方式进行铺层, 采用真空辅助树脂注塑成型技术对玻璃纤维 / 不饱和聚酯树脂层合板进行复合。即在真空状态下排出纤维增强体中的气体, 通过树脂的流动、渗透、实现对纤维及其织物的浸渍, 并在室温下固化。制成厚度为 0.58~0.64 的板材。

#### [0059] 实施例 5 耐冲击性能测试

[0060] 测试仪器: 美国 Dynatup92 型材料冲击仪, 冲头形状: 子弹头状, 试件尺寸:

95mm×95mm ;分为 6 组,第 1 组为实施例 1 所制备的板材、第 2 组为实施例 2 所制备的板材、第 3 组为实施例 3 所制备的板材、第 4 组为实施例 4 所制备的板材、第 5 组为对比例 1 所制备的板材、第 6 组为对比例 2 所制备的板材;每个组采用 5 个试件,试验数据取 5 个试件的平均值。实验结果详见表 1。

[0061] 表 1 :

[0062]

试样	载荷峰值 /kN	峰值处 能量/J	峰值处 位移/mm	出现峰值 时间/s
实施例 1	0.9513	2.6326	3.8633	5.9238
实施例 2	0.9478	2.6125	3.6213	5.8365
实施例 3	0.9457	2.6080	3.5767	5.8870
实施例 4	0.9396	2.5928	3.5687	5.8235
对比例 1	0.6863	1.5231	3.1047	4.1205
对比例 2	0.93635	2.4456	4.6353	5.7265

[0063] 从表 1 中的数据比较,本发明所制备的板材各项参数值都大于对比例 1 所制备的板材。其与对比例 2 相比较,其弹性性能较对比例 2 相对较弱,其余各项均大于对比例 2。试验结果表明:本发明所制备的板材对能量吸收效果好、强度高、抗变形能力好、承载能力大。