



酚醛预浸料技术及应用

秦海洋

—山东圣泉新材料股份有限公司

2020.11

济南圣泉集团股份有限公司
总部：山东省章丘圣泉工业园 邮编：250204
办公：济南市舜华路2000号舜泰广场8号楼东12B 邮编：250100

立百年圣泉 / 为人类造福
www.shengquan.com

目录

1

酚醛树脂的选择

2

酚醛预浸料的质量控制

3

酚醛预浸料的制备工艺

4

酚醛预浸料的性能

5

酚醛预浸料的应用

一、酚醛树脂的选择

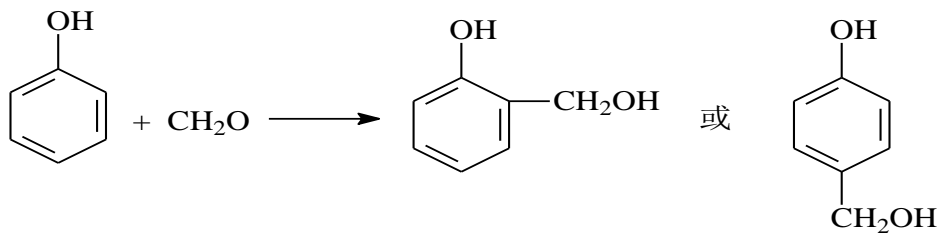
1、概念：

酚醛树脂泛指酚（苯酚、甲酚、二甲酚、间苯二酚等）与醛（甲醛、乙醛、糠醛等）合成的树脂，其中以苯酚甲醛合成的苯酚甲醛树脂最为重要。合成酚醛树脂的催化剂有酸、碱两大类，前者多用盐酸、草酸，有时也用磷酸、硫酸等其它酸；后者多用氨水、氢氧化钠，有时也用氢氧化钡、氧化镁、苯胺、六次等作为辅助催化剂。

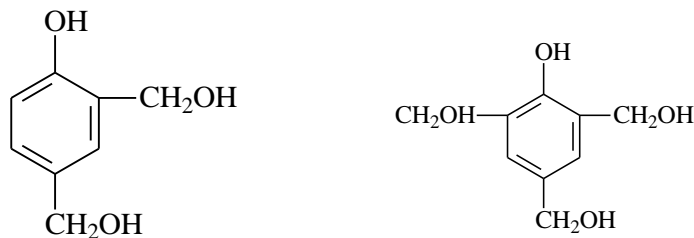
2、合成：

酚醛树脂的合成反应分为两步，首先是苯酚与甲醛的加成反应，随后是缩合及缩聚反应。即：

(1) 加成反应

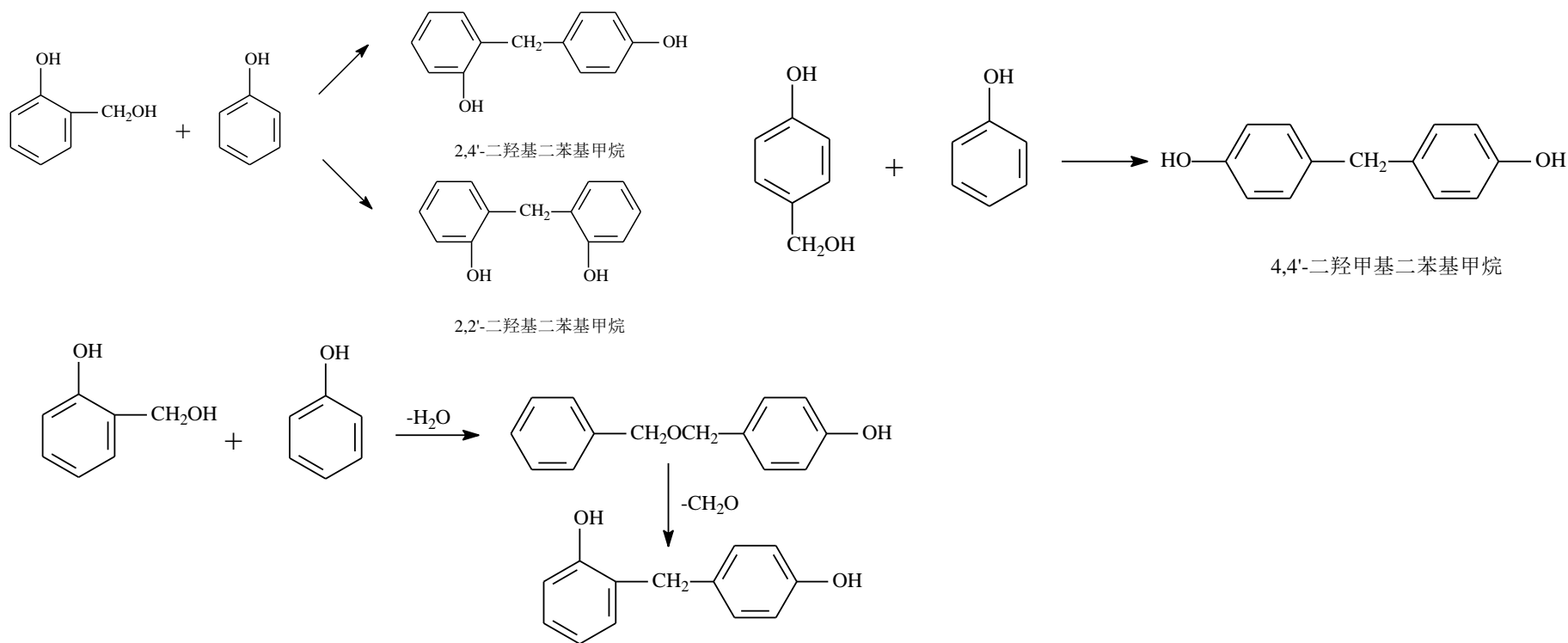


在适当条件下，一元羟甲基苯酚继续进行加成反应，就可生成二元及多元羟甲基苯酚：

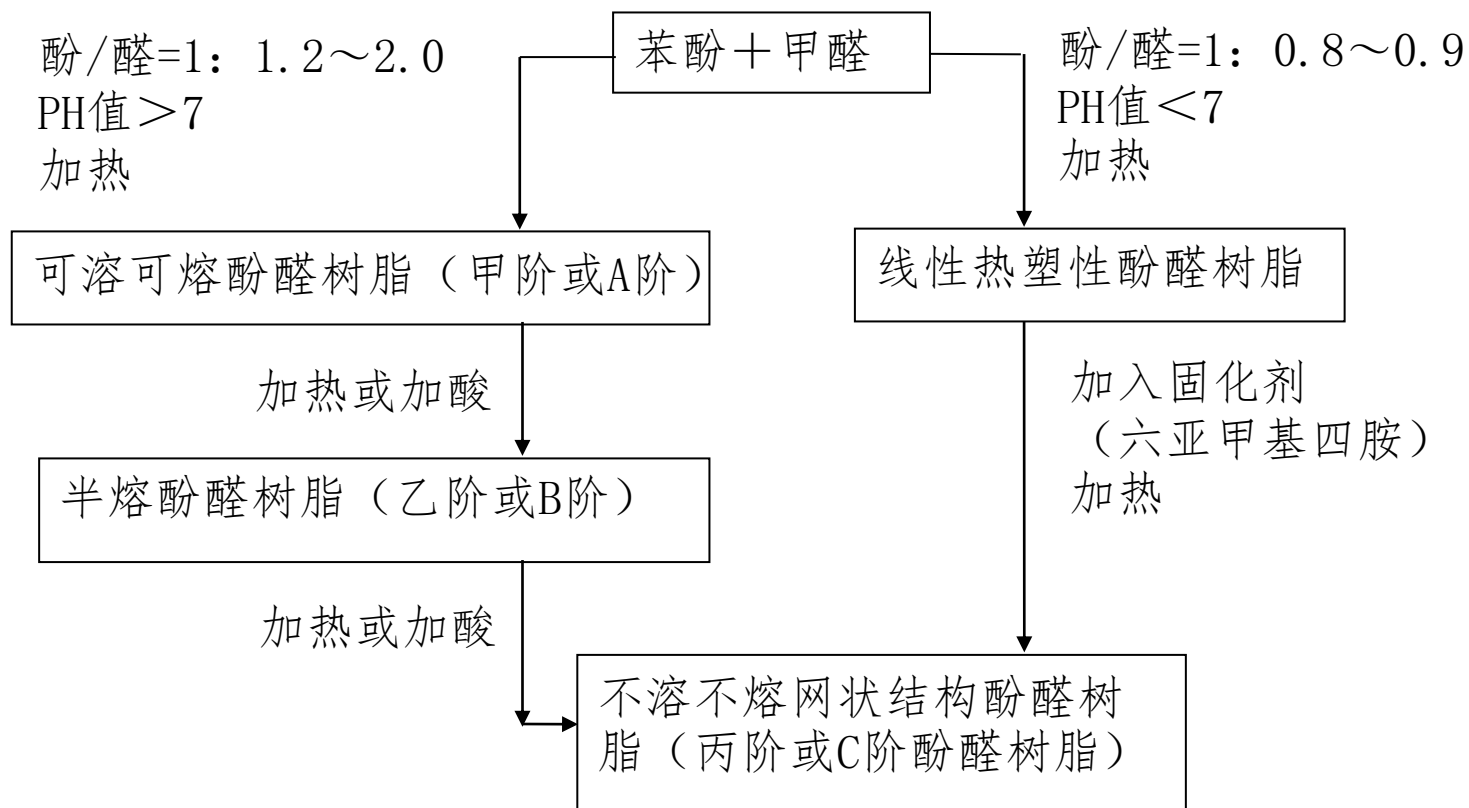


(2) 缩合及缩聚反应

缩合及缩聚反应，随反应条件的不同可以发生在羟甲基苯酚与苯酚分子之间，也可发生在各个羟甲基苯酚分子之间，包括：



3、酚醛树脂生产的两条工艺路线



4、复合材料用酚醛树脂

与不饱和聚酯树脂、环氧树脂等树脂相比，酚醛树脂的反应活性低，固化反应放出缩合水，使得固化必须在高温高压下进行，长期以来一般只能先浸渍增强材料制作预浸料(布)，然后用于模压工艺或缠绕工艺，严重限制了其在复合材料领域的应用。为了克服酚醛树脂固有的缺陷，进一步提高酚醛树脂进行了大量的研究，改进酚醛树脂韧性、提高力学性能和耐热性能、改善工艺性能成为研究的重点。圣泉集团相继开发出一系列新型酚醛树脂，可适用于真空导入、手糊、缠绕、拉挤等不同成型工艺的玻璃钢/复合材料应用。

酚醛树脂与不饱和聚酯、环氧、乙烯基树脂等树脂相比而言，在成型工艺上要求步骤严格，成型条件也有相应的条件要求，但是成型后玻璃钢复合材料具有优异的耐热性、阻燃、低烟、低毒、最好的耐酸性等特点，价格也有很大的优势。在国外酚醛树脂在玻璃钢/复合材料的应用早于中国，已成熟应用于轨道交通、列车、飞机内饰等部分材料，保障人类活动场所的安全性。

性能对比 材料名称	强度	耐温性	阻燃	耐酸
酚醛树脂	++	+++	+++	优异
不饱和聚酯	+++	+	+	—
环氧树脂	+++	++	++	—

“+”为具有相应的性能；“-”为不具有该性能

酚醛树脂的选择

湿法预浸料用酚醛树脂（溶剂浸渍法）

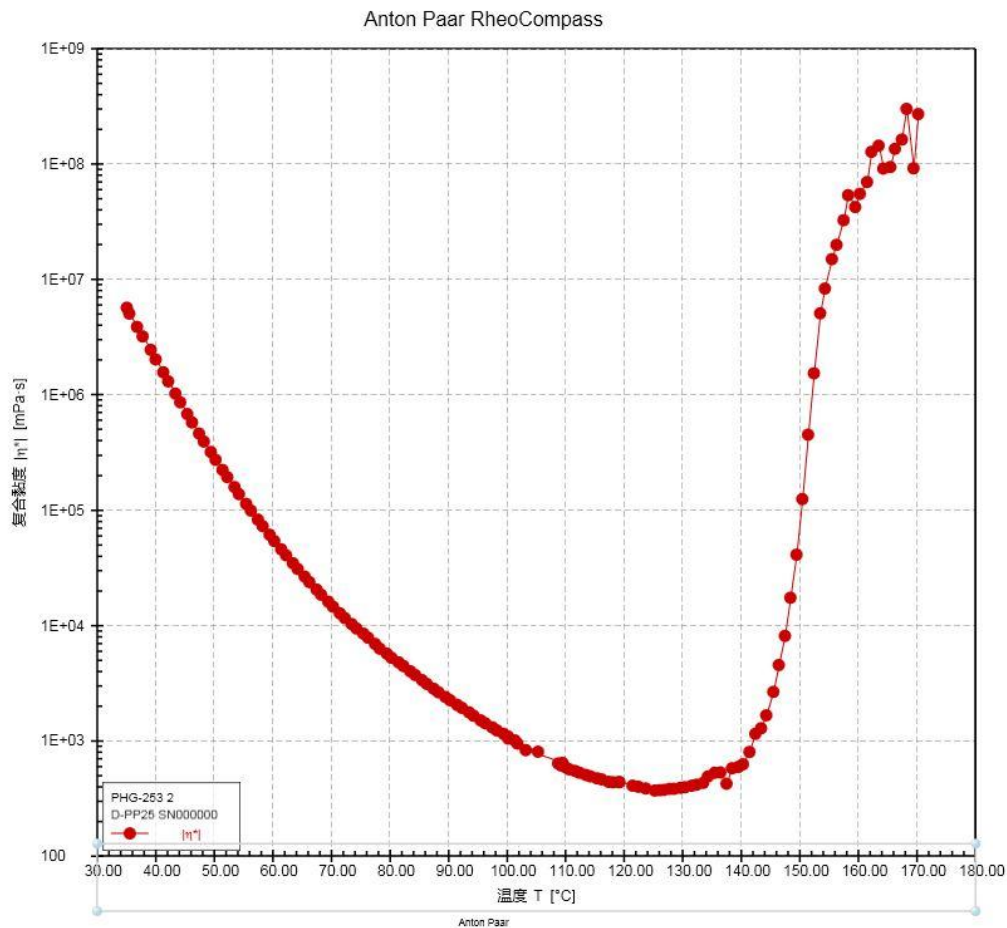
外观	游离酚%	游离醛%	固含%	水分%	粘度	PH
棕红色透明液体	1.5-3.0	<1.0	65-75	5-10	400-700	6.5-8.5

干法预浸料用酚醛树脂（热熔法）

外观	游离酚%	游离醛%	固含%	水分%	粘度	PH
黄色固体	<10	<1.0	85-95	3-5	5000-15000	6.5-8.5

酚醛树脂的选择

热熔酚醛树脂的流变曲线（粘温曲线）



二、酚醛预浸料的质量控制

1、树脂含量

检测方法：溶解法（HB 7736.5-2004）

表 1 不同基体类型预浸料推荐用溶剂

预浸料种类	溶 剂	沸 点 ℃
环氧预浸料	丙酮	56.2
酚醛预浸料	乙醇	78.3
聚酯预浸料	丙酮	56.2
双马预浸料	丙酮	56.2
热塑性预浸料	二氯乙烷	83.5
	二氯甲烷	40
	二甲基甲酰胺	153

对预浸料的影响：外观、性能



圣泉集团
SQ GROUP

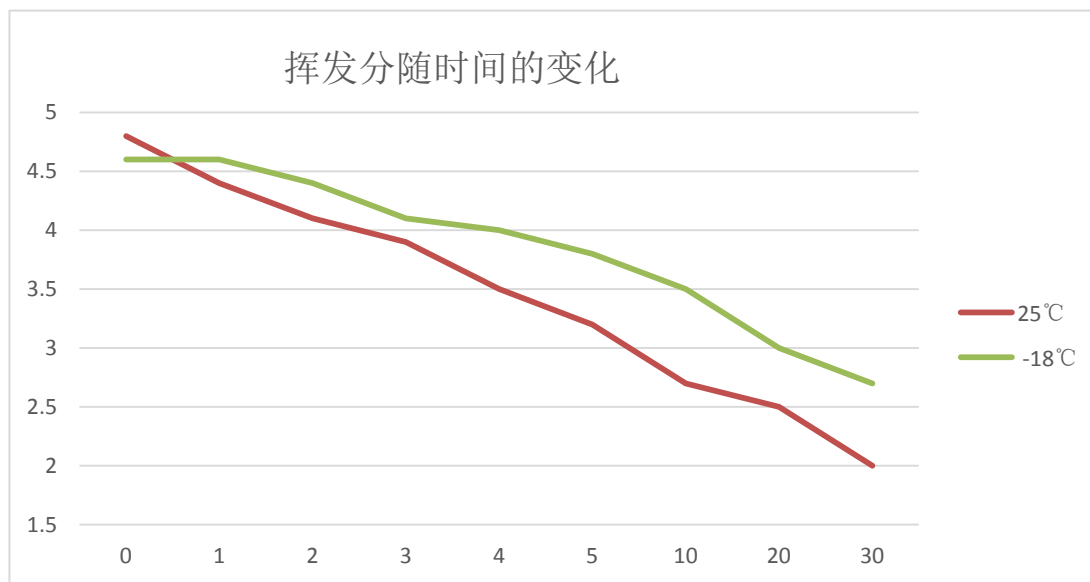
2、挥发分

检测方法：HB 7736.5-2004

100℃，2h

180℃，10min

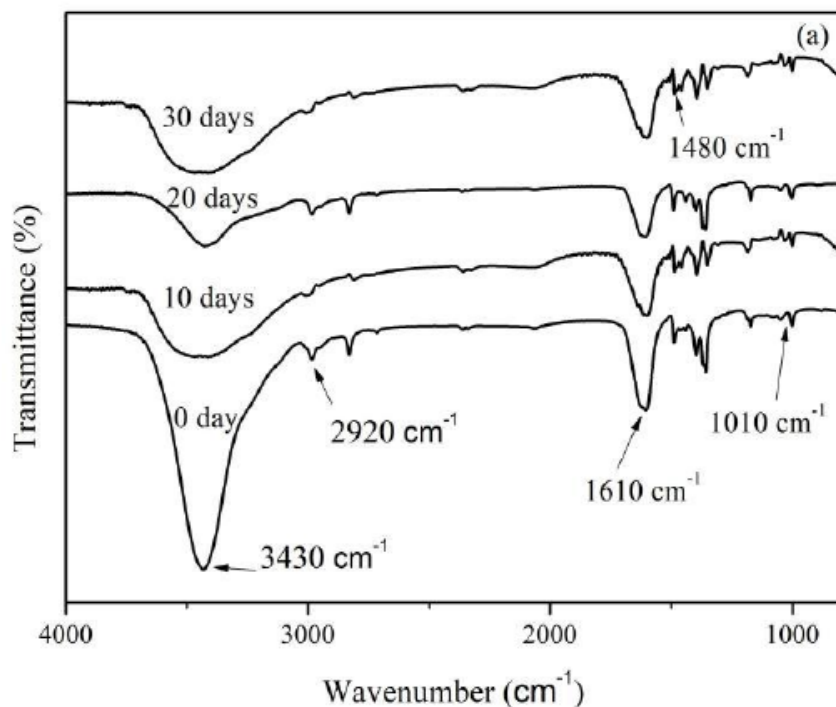
对预浸料的影响：外观、粘性、流动性



3、羟甲基指数

羟甲基是一个甲基中的氢原子被羟基取代后产生的，它随着酚醛树脂固化反应的进行而逐渐减少，因此它的含量的变化可以从侧面描述反应进行的程度。

可通过红外光谱图中的数据得到羟甲基指数。





圣泉集团
SQ GROUP

4、粘性的检测

表 1 预浸料的粘性级别

级 别	现 象
1	预浸料自身相互粘贴,可无损分离,可与不锈钢抛光板粘贴
2	预浸料自身相互粘贴,不能无损分离,可与不锈钢抛光板粘贴
3	预浸料自身相互粘贴,可无损分离,不能与不锈钢抛光板粘贴
4	预浸料自身不能相互粘贴,可无损分离,不能与不锈钢抛光板粘贴
5	预浸料自身相互粘贴,不能无损分离,不能与不锈钢抛光板粘贴

无损分离:预浸料粘贴后用手分离,经纬线没有错开,孔隙如相互错开形成孔隙,力学性能会受影响

三、酚醛预浸料的制备技术

1、溶剂浸渍法

溶剂浸渍法又称为湿法，酚醛树脂用甲醇或乙醇稀释，然后将纤维织物或纤维束按规定的速度浸渍树脂溶液，并用刮刀或计量辊筒控制树脂含量，再通过烘箱干燥，最后收卷。

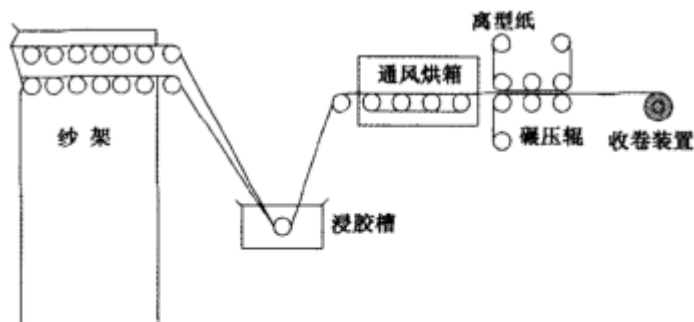


图1 连续浸渍法制备预浸料工艺

Fig. 1 Continues dipping processing for prepreg preparation

2、热熔法

热熔法也称为干法，一般分为一步法和两步法。一步法是直接加热树脂，使树脂具有一定的流动性和浸渍能力，然后让纤维通过热熔树脂，从而制备预浸料；两步法是制备树脂胶膜，然后将胶膜覆盖在纤维布上，形成一种所谓的“三明治结构”。再通过加热让树脂浸透纤维以制备预浸料。

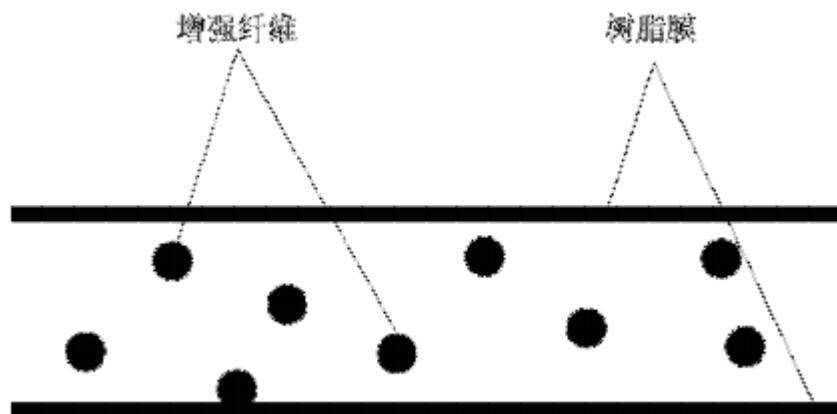
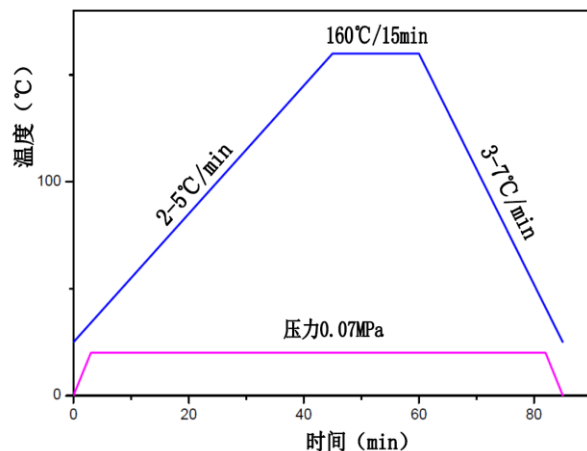


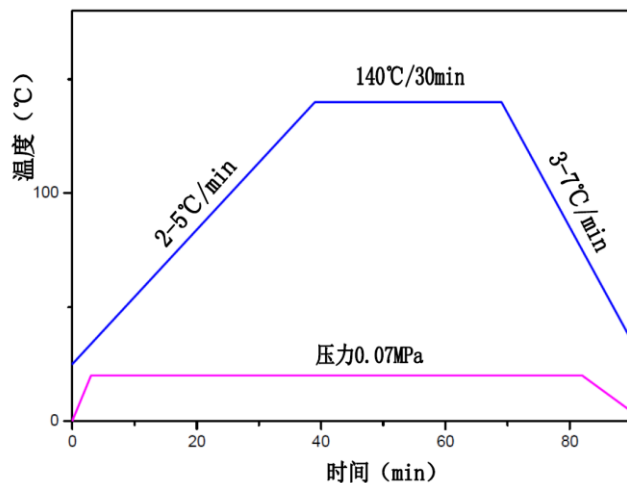
图 1.1 热熔胶膜法中的“三明治”结构

酚醛预浸料的固化程式

- 1、酚醛预浸料在160℃下的固化程式

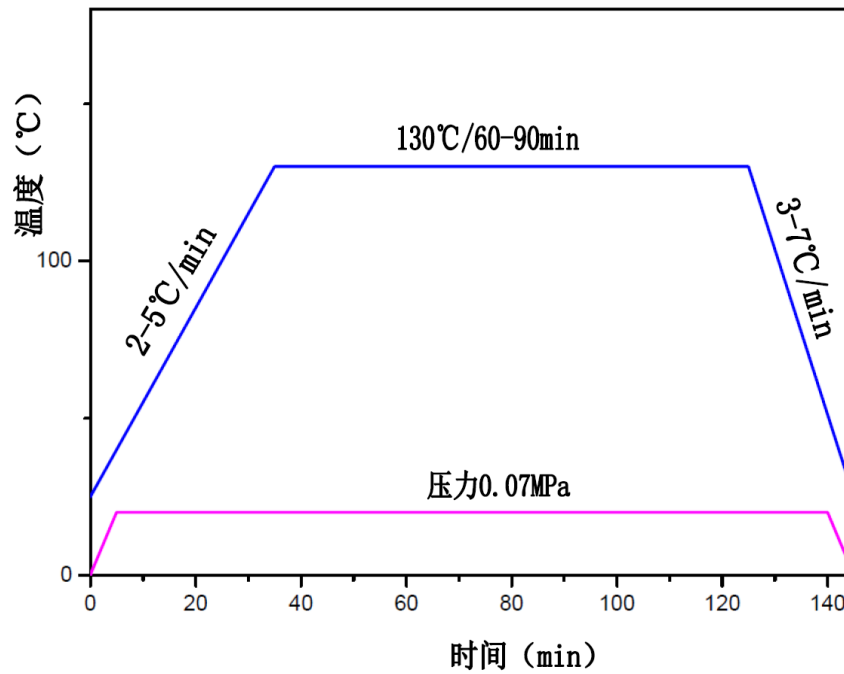


- 2、酚醛预浸料在140℃下的固化程式



酚醛预浸料的固化程式

- 3、酚醛预浸料在130℃下的固化程式



四、酚醛树脂预浸料的性能

• 酚醛预浸料性（玻纤）能指标

产品分类	面密度 (g/m ²)	面密度公差 (g/m ²)	纤维布克重 (g/m ²)	纤维布克重公差 (g/m ²)	树脂含量 (%)	树脂含量公差	挥发分 (%)
SQP101/105	360	±20	200	±15	42	±3	<6
SQP101/105	520	±30	300		42		<6
SQP101/105	700		400		42		<6
SQP101/105	1000		±50		600		42
SQP201	295	±15	200		32		<6
SQP201	440	±20	300		32		<6
SQP201	590	±30	400		32		<6
SQP201	860	±40	600		32		<6

• 酚醛预浸布层压板（玻纤）性能指标

产品分类	弯曲强度 (MPa)	弯曲模量 (GPa)	拉伸强度 (MPa)	冲击韧性 (kJ/m ²)	剥离强度 (MPa)	氧指数 (%)
SQP101	≥250	≥20	≥200	≥50	≥20	≥50
SQP105	≥250	≥20	≥200	≥50	≥20	≥40
SQP201	≥350	≥20	≥200	≥70	≥50	≥40

碳纤维预浸料SQP106-C200性能

采用八层碳纤维预浸布压制成层压板

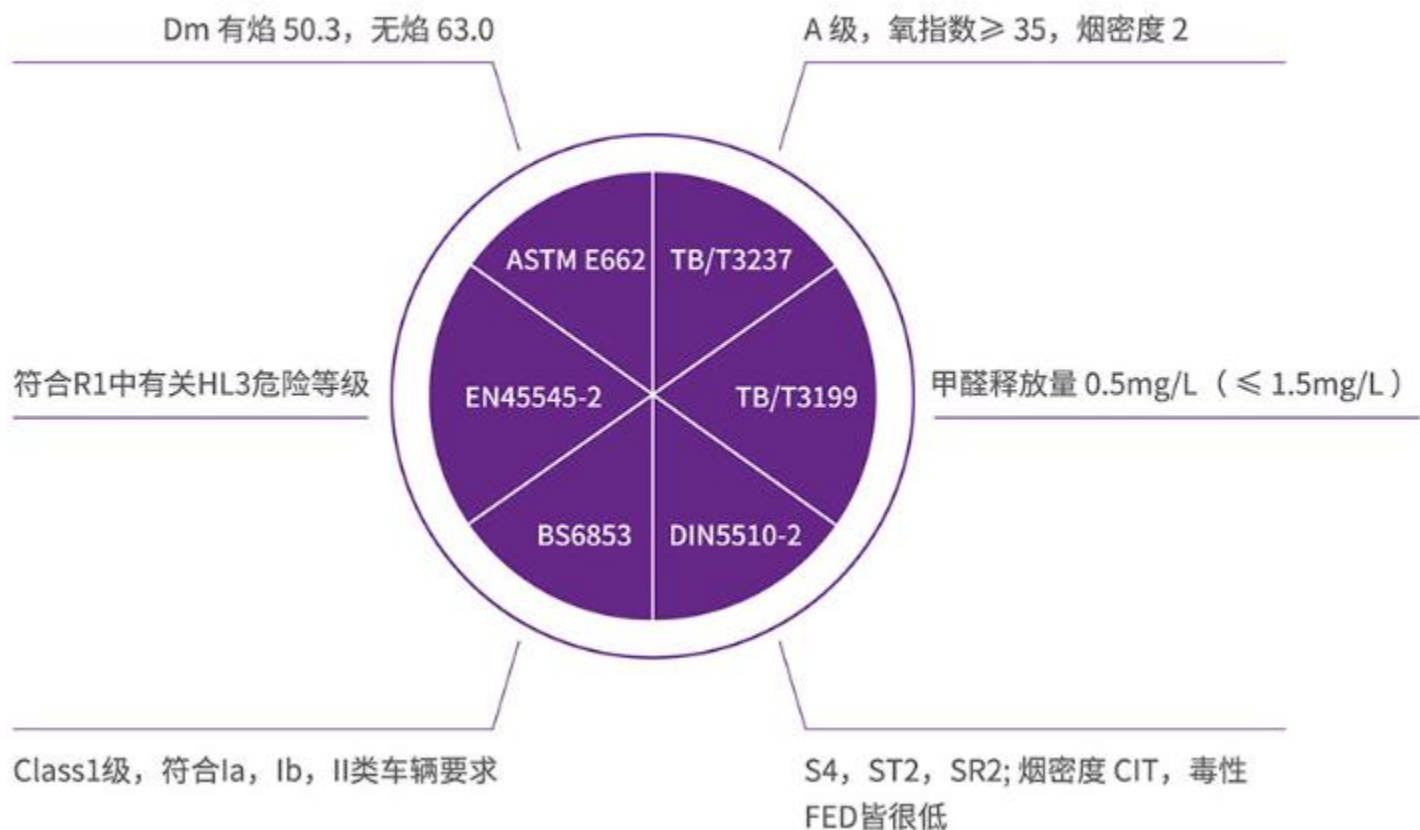
固化温度：140℃

固化时间：30min

与蜂窝压合时采用上下各两层预浸布，蜂窝为3.2-48kg/m³，厚度9.4mm，测试抗拉强度与滚筒剥离强度

性能	单位	碳纤维SQP106-C200	SQP101-300典型值
弯曲强度	MPa	≥650	515.39
弯曲模量	GPa	≥45	23.56
冲击强度	KJ/m ²	≥60	95.23
拉伸强度	MPa	≥500	321.07
层间剪切强度	MPa	≥30	20.52
滚筒剥离强度（蜂窝）	N.mm/mm	≥20	22.3
氧指数	--	≥50	≥50

防火性能



五、酚醛预浸料的应用



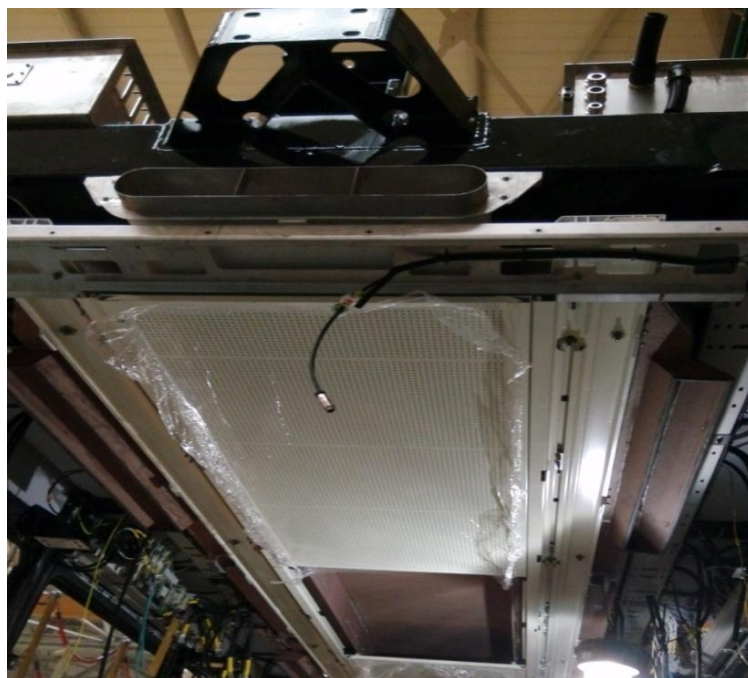
酚醛预浸料应用实例

酚醛预浸料可以应用在动车窗框、顶板、边顶、行李架、窗下墙板、MUB导流罩等。



酚醛预浸料应用实例-顶板

中顶板和侧顶板：采用预浸布夹芯轻芯钢芯材的结构，经过热压成型，可以制作平板和不同造型的异型材，满足中顶板和侧顶板不同造型的需要。还可以结合酚醛SMC来实现成型难度较大边角位置。即保证了产品的轻质的特点，又可以满足防火的要求。并可以根据要求实现不同厚度和密度的产品。



酚醛预浸料应用实例-墙板

墙板系列：该图是CRH5型车的窗户墙板，采用预浸布夹芯轻芯钢芯材的方案，总厚度10mm，密度 $350\text{kg}/\text{m}^3$ ，面重只有 $3.5\text{kg}/\text{m}^2$ ；该方案成型窗户导热系数 $<0.04\text{W}/\text{M}\cdot\text{K}$ 。即达到了减重的要求，又可以节省防寒材，还可以保证保温效果，减少能源的浪费。



酚醛预浸料应用实例-行李架等

其他内饰系列：主要应用案例是CRH5型车的内饰，行李架、窗下墙板等位置，都采用预浸布夹芯轻芯钢的结构。



酚醛预浸料应用实例-导流罩

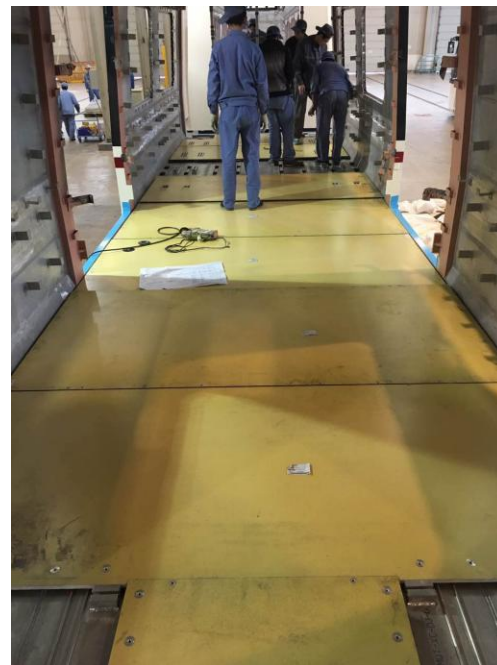
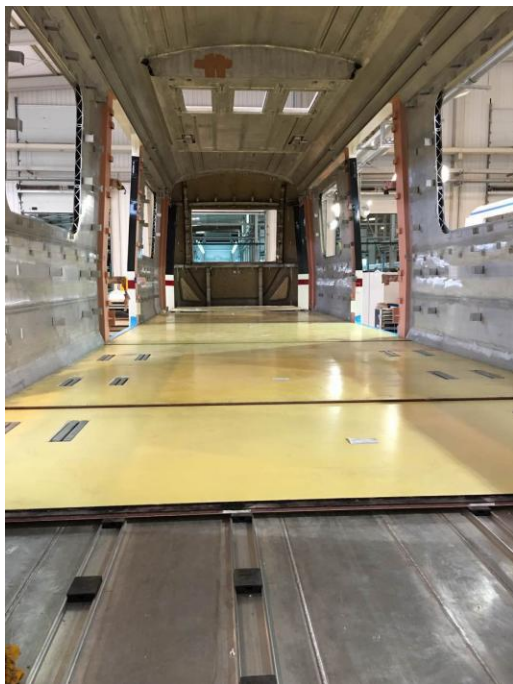
380B的MUB的导流罩，使用SQP101-300和SQP102-800预浸布真空成型。



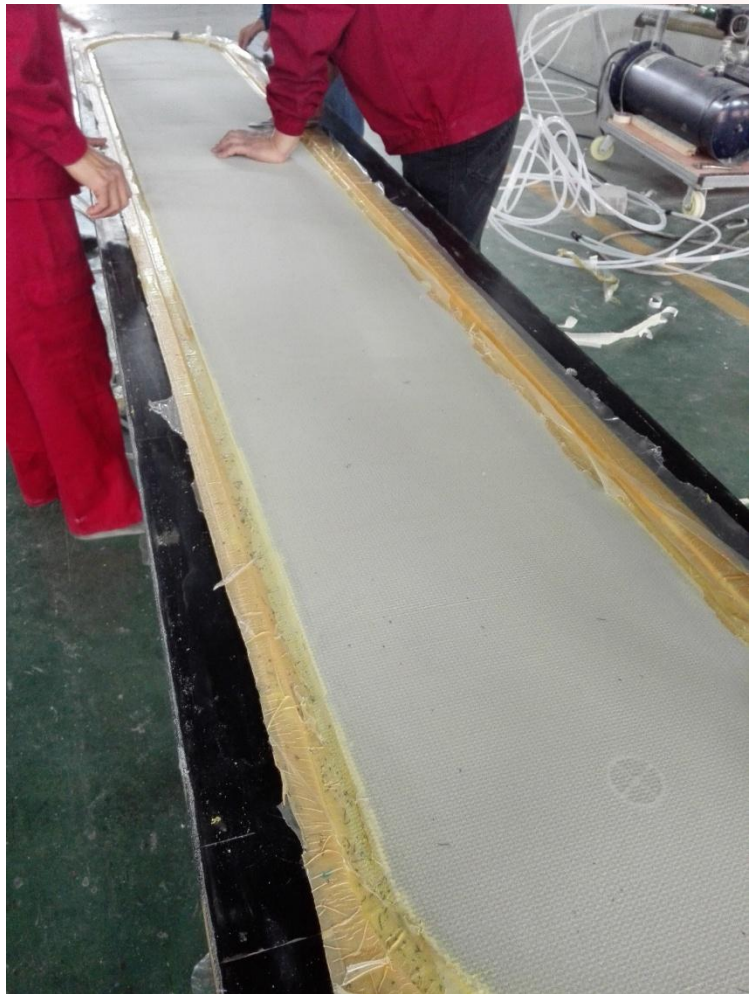
酚醛预浸料应用实例-地板

面层为高强度酚醛预浸布层压板，厚度可以根据产品强度要求设计，一般为0.6-2mm。

芯层为低密度轻芯钢竖排芯层，可以根据产品的压缩、平拉、隔热等性能数据对芯层密度进行调整，密度范围一般为160-800kg/m³。



酚醛预浸料应用实例-与纸蜂窝复合



酚醛预浸料层压板应用-间壁

酚醛预浸料层压板与防火板和纸蜂窝配合使用，用于间壁柜。





谢谢参与
THANK YOU !
日照光合 生生不息

济南圣泉集团股份有限公司

2020.11