

玻璃纤维表面偶联剂处理方法对树脂基复合材料性能的影响

于 淼 张华婷 郑世平

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

摘 要 采用扫描电镜、超声波探伤、浸润及力学性能测试等方法,研究玻璃纤维的不同偶联剂处理方法对纤维增强树脂基复合材料性能的影响。结果表明,使用前处理法处理的玻璃纤维对树脂的浸润性能好,成型的树脂基复合材料耐烧蚀性能好,力学性能优异,产品质量明显提高。

关键词 玻璃纤维,复合材料,浸润性能,表面处理

Effect of Different Surface Coupling Treatment Methods for Glass Fibers on Properties of Resin Matrix Composites

Yu Miao Zhang Huating Zheng Shiping

(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract SEM, Supersonic flaw detecting, soakage and mechanics tests are all adopted to study the effect of different surface coupling treatment methods for glass fibers on properties of resin matrix composites. Results show that glass fibers treated before intertexture soak to resin better, thus the resin matrix composite has better mechanical and ablative properties, the quality of the product is improved remarkably.

Key words Glass fiber, Composites, Soakage, Surface treatment

1 引言

玻璃纤维增强树脂基复合材料由于具有比强度和比模量较高、耐疲劳、耐烧蚀、耐腐蚀、可设计性强、成本低等优点,广泛应用于航空航天领域^[1]。复合材料的性能不仅与增强纤维、基体树脂的性能及含量有关,在很大程度上还取决于纤维与基体树脂的界面结合程度,纤维与基体树脂的浸润性和界面粘接性是影响复合材料性能的最关键因素之一^[2]。为了改善纤维-树脂界面的粘结性能,通常采用偶联剂处理玻璃纤维,使玻璃纤维与树脂基体牢固结合,从而有效地提高复合材料的性能^[3]。人们对不同表面处理法处理过的玻璃布的浸润性能

及其成型产品的质量尚未进行过深入研究。本文就这方面的研究作一介绍。

2 实验

2.1 材料

A厂家使用纺织型浸润剂处理玻璃纤维,其主要成分为石蜡;B厂家同样使用石蜡乳剂处理玻璃纤维,玻璃纤维经过偶联剂处理。玻璃布规格为EW200;酚醛树脂,铜山化工厂生产;偶联剂:KH-560,盖州市化学工业有限责任公司生产。

2.2 方法与仪器

对两种玻璃布成型制品的物理、力学等性能进行了测试,用LEICA S440型扫描电子显微镜观察了两

收稿日期:2005-10-23;修回日期:2006-03-27

作者简介:于淼,1978年出生,硕士,主要从事复合材料的研发工作

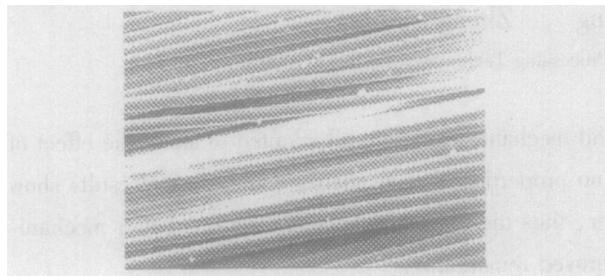
种玻璃布和玻璃钢制品烧蚀试片的微观形貌,用 LNK能谱仪对烧蚀试片进行成分分析。玻璃布的浸润性能采用 GB/T17470—1998《玻璃纤维短切原丝毡》测定;玻璃钢制品的密度采用 GB1463—88《纤维增强塑料吸水性、密度和相对密度试验方法》测定;玻璃钢制品的拉伸强度、断裂延伸率、压缩强度及内部质量分别采用航天材料及工艺研究所企业标准 DqES77—98《塑料及纤维增强塑料拉伸性能试验方法》、DqES79—98《硬塑料及纤维增强塑料压缩性能试验方法》和 DqES288—94《超声波检验方法》检测。

3 结果与讨论

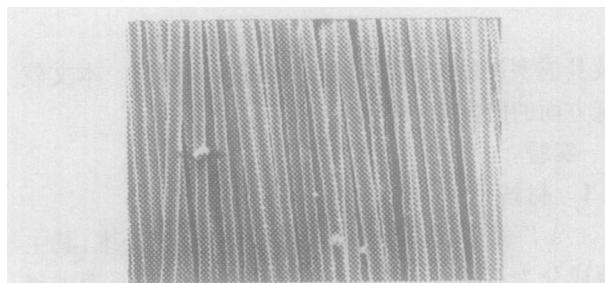
3.1 玻璃布的微观形貌

用扫描电镜观察 A、B 厂家生产的玻璃布的微观形貌,如图 1 所示。

由图可见, A、B 两厂家生产的玻璃纤维均未发现缺陷或损伤,微观形貌无明显差别。两种玻璃布的理化性能、外观质量等相差不大。



(a) A 厂家



(b) B 厂家

图 1 玻璃布的微观形貌 500 ×

Fig 1 Surface morphology of GF cloth

3.2 玻璃布的浸润性能

玻璃纤维表面偶联剂处理一般分为三种方法。

- (1)后处理法:先除去纺织型浸润剂,再浸渍偶联剂;
- (2)迁移法:将偶联剂等直接加入到树脂溶液中,浸胶时偶联剂从胶液内部向玻璃纤维表面迁移;
- (3)前处理法:玻璃纤维拉丝、纺织时使用含有偶联剂等的浸润剂处理^[4~5]。

两厂家的玻璃布经过脱蜡处理后,分别采用后处理法和迁移法将 A 厂家的玻璃布(A 布)采用 KH-560 偶联剂进行处理,测试其浸润性能,见表 1。

表 1 玻璃布对树脂的浸润性能

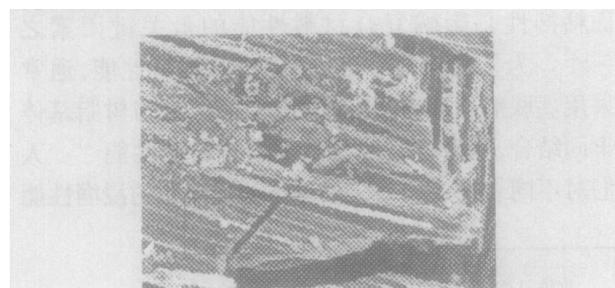
Tab 1 Soakage property of GF cloth to resin			
A 厂家		B 厂家	
未处理	后处理法	迁移法	前处理法
9.4	25.6	22.8	21.5

由表 1 可见, B 厂家的玻璃布(B 布)的浸润时间远远少于 A 布,说明 B 布更容易被树脂浸润,这是由于 B 厂家的玻璃纤维经过硅烷偶联剂处理,硅烷偶联剂是玻璃纤维表面处理的主要处理剂^[6],其结构通式可表示为 A_xMB_y , A 为可与聚合物链发生反应的有机官能团,如环氧基、酯酰基等; M 为中心原子 Si; B 为能够与无机材料发生化学反应或吸附在材料表面的可水解性基团,通常是烷氧基,还有卤素等^[7]。玻璃纤维织物存在着许多毛细管状孔隙,若树脂对单位长度玻璃纤维的粘结力大于毛细管力,树脂就会通过织物纤维之间的毛细管,而没有大量气泡封在毛细管中,这就要求纤维与树脂相容性好,粘结力强,如果毛细管压力大于两相之间的粘结力,树脂浸润速度过低,则空气会封在毛细管内形成气泡^[8],不但难以排除,树脂/纤维界面粘结力也会大大下降。

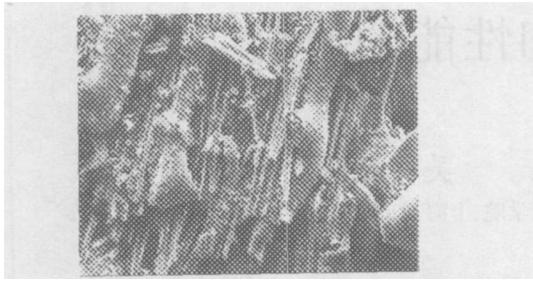
A 布使用后处理法或迁移法处理后,浸润性能与未经偶联剂处理的玻璃布相比,没有明显改善,这主要是由于此时玻璃纤维已形成编织物,阻碍了偶联剂在玻璃纤维表面顺利均匀地发生反应或吸附。而且使用后处理法或迁移法也会增加玻璃钢的生产工序,提高生产成本,降低生产效率,所以使用前处理法玻璃纤维织物对玻璃钢成型很有利。

3.3 玻璃钢制品烧蚀后的微观形貌

用 A 布、B 布成型玻璃钢制品,烧蚀后用扫描电镜观察烧蚀试片表面的微观形貌,见图 2。



(a) A 布 400 ×

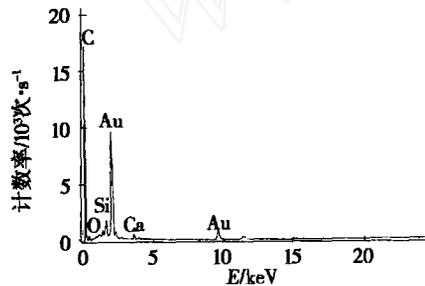


(b) B布 300 ×

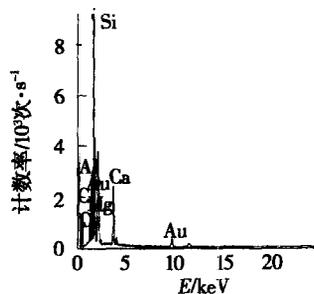
图 2 玻璃钢烧蚀试片表面的微观形貌

Fig 2 Surface morphology of ablated FRP

对图 2 中划线区域进行能谱分析,见图 3。如图 3(a)所示,发现图 2(a)中层状物的主要成分为 C。因为玻璃钢制品经过烧蚀后,材料表面的有机树脂已完全炭化,形成炭层。如图 3(b)所示,图 2(b)中柱状物的主要成分为 Si。



(a) A布



(b) B布

图 3 烧蚀表面成分

Fig 3 Ingredient of ablated surface

由图 2 可见,A布成型玻璃钢的烧蚀试片表面炭层有整根玻璃纤维脱落的凹槽痕迹,玻璃纤维熔融物的残留量很低,说明玻璃纤维与树脂界面粘结力太弱,烧蚀时玻璃纤维熔融产生的高黏度液体不能有效地起到隔热作用和对炭层的保护作用,此时炭层易剥落,烧蚀时易发生揭层现象;而 B 厂家的玻璃纤维与树脂充分结合,玻璃纤维熔融物填充到炭层中使烧蚀表层致密化。

3.4 纤维表面处理对复合材料制品性能的影响

用未经过偶联剂处理的 A 布和经过前处理法处理的 B 布成型玻璃 酚醛复合材料制品,对其密度等进行测试,结果见表 2。由表 2 可见,A布成型的玻璃钢制品内部出现分层等缺陷,B布成型的玻璃钢制品内部未发现缺陷,且力学性能优于 A 布成型的制品,这主要是由于 B 布的纤维表面用偶联剂处理后能够改善树脂与纤维之间的润湿性并提高界面之间的粘结力,可显著提高复合材料的综合性能。可见,纤维/树脂界面粘接性能优良的玻璃钢制品的综合性能高。

表 2 两种玻璃布成型玻璃钢性能测试结果

Tab 2 Property test results of two types of FRP made from different GF cloth

玻璃钢	密度 / g·cm ⁻³	拉伸强 度 /MPa	断裂伸 长率 /%	压缩强 度 /MPa	超声探伤
A布成型	1.70	108	1.78	64.5	有分层等缺陷
B布成型	1.77	126	1.89	87.4	未发现缺陷

4 结论

(1)使用偶联剂前处理法,能够改善纤维与树脂之间的润湿性并提高界面之间的粘结力,显著提高玻璃布对树脂的浸润性能,同时降低生产成本,提高生产效率;使用后处理法或迁移法处理后,玻璃布的浸润性能没有明显改善。

(2)玻璃纤维与树脂界面粘结力强,可显著改善玻璃钢制品的烧蚀性能。

(3)经偶联剂前处理法处理的玻璃布成型的玻璃钢制品,产品力学性能优异,质量明显提高。

参考文献

- 宋焕成,赵时熙. 聚合物基复合材料. 北京:国防工业出版社,1986:3
- 雷雨,万怡灶,张宗强等. 纤维表面处理对三维编织碳纤维增强尼龙性能的影响. 工程塑料应用,2003;31(9):19
- 陈平,陈辉,刘其贤. 偶联剂对玻璃纤维/环氧树脂复合材料界面介电性能的影响研究. 复合材料学报,1996;13(3):1
- 周艳艳. 界面状态对 FRP 产品性能的影响. 长春光学精密机械学院学报,2002;25(1):30~32
- 聂嘉阳,王幼甫,陆集平. 材料工艺. 北京:宇航出版社,1993:229
- 杨俊,蔡力锋,林志勇. 增强树脂用玻璃纤维的表面处理方法及其对界面的影响. 塑料,2004;33(1):5~8
- 杜仕国. 复合材料用硅烷偶联剂的研究进展. 玻璃钢/复合材料,1996;(4):32~36
- 李青. 浸润剂技术与玻璃纤维及玻璃钢制品之间的关系(). 玻璃纤维,2003;(3):21~24

(编辑 吴坚)