

杂化涂层对玻璃纤维/环氧树脂复合材料 高温场下界面性能的影响

赵永振,水兴瑶,董余兵,傅雅琴

(浙江理工大学材料与纺织学院,杭州 310018)

摘要:以杂化涂层处理后的玻璃纤维(GF)为增强材料,以环氧树脂(EP)为基体,制备出单根 GF/EP 复合材料。利用扫描电镜(SEM)观察和单纤维复合材料断裂试验,对高温热处理后的复合材料断面形貌和界面剪切强度进行分析。结果表明:杂化涂层的存在降低了 GF 与 EP 基体间热线性膨胀系数不匹配性,使 GF/EP 复合材料的耐热性能得到有效提高,其界面剪切强度较未改性前提高了 68.9%。

关键词:杂化涂层;玻璃纤维;环氧树脂;界面剪切强度;耐热性能

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2017) 06-0785-05

0 引言

玻璃纤维增强环氧树脂复合材料(GF/EP)因其具有力学强度高、成型收缩率低、尺寸稳定性好、耐化学腐蚀性能优异等特点,被广泛应用于航空航天、能源化工、建筑、汽车等领域^[1-2]。但是,玻璃纤维与树脂基体之间不易润湿,使得其复合材料界面结合较弱,因此常利用涂层改性方法对玻璃纤维进行表面处理。偶联剂涂层作为常用的涂层,能够改善纤维与树脂基体间的界面粘合性能^[3-5],而且使用少量的偶联剂就可以发挥大的作用。Park 等^[6]利用不同浓度硅烷偶联剂处理对玻璃纤维表面进行改性,研究发现:当偶联剂的浓度为 0.2%时,玻璃纤维/不饱和聚酯(GF/UP)复合材料界面剪切强度达到最大值,界面性能得到了显著提高。Wang 等^[7]研究发现,E-玻璃纤维经 γ -MPS 硅烷偶联剂(γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷)处理后,所制得玻璃纤维/二甲基丙烯酸基树脂复合材料具有较强的界面强度,并在沸水中蒸煮 3 d 后其界面强度几乎没有发生变化。Kechaou 等^[8]研究了玻璃纤维增强环氧树脂复合材料的机械性能,结果发现:经过硅烷

偶联剂处理后,玻璃纤维增强树脂复合材料的机械性能较高。虽然偶联剂涂层在对玻璃纤维进行表面处理上有较多应用,但是偶联剂涂层延展性差、易开裂^[9-10],这使得改性的纤维复合材料在使用中,尤其在高温下使用时,会因两相材料的膨胀系数差异而发生界面破坏,从而使得复合材料的性能大大降低。近年来,随着涂层技术的发展,有机/无机杂化涂层越来越受到研究者的关注。利用有机/无机杂化涂层对纤维表面处理后,其复合材料在常温下的界面粘合性能能够得到显著改善。Wei 等^[11]利用 EP/SiO₂ 杂化涂层对玄武岩纤维进行表面改性,结果发现:杂化涂层提高了纤维表面的粗糙度及纤维与基体间的相容性,纤维增强复合材料的层间剪切强度提高了 10%。Chen 等^[12]利用 SiO₂/SMPU 杂化涂层对芳纶纤维进行表面处理,结果表明,芳纶纤维增强 SMPU 复合材料的界面剪切强度提高了 45%。这些文献主要研究常温下复合材料的界面性能或力学性能。但对复合材料而言,在高温下使用是不可避免的。

因此,为了使 GF/EP 复合材料在高温下使用时,仍有良好的界面结合性能,本文利用原位聚合的

收稿日期:2017-01-03 网络出版日期:2017-03-28

基金项目:国家自然科学基金项目(51473147)

作者简介:赵永振(1989-),男,河南商丘人,硕士研究生,主要从事纤维复合材料界面性能方面研究。

通信作者:傅雅琴,E-mail:fyq01@zstu.edu.cn

方法,设计合成了二氧化硅/水性环氧树脂(SiO_2/WEP)杂化上浆剂,利用其对玻璃纤维进行处理,将处理后的玻璃纤维与环氧树脂进行复合,制备出 GF/EP 复合材料,并对复合材料在 150 °C 高温处理后的界面性能进行研究。

1 实验

1.1 实验材料

玻璃纤维(GF,中国巨石集团);水性环氧树脂(WEP,固含量为 $(57\pm 2)\%$,东莞市黑马化工有限公司);正硅酸乙酯(TEOS,米克化工);水性环氧固化剂(固含量为 $(57\pm 2)\%$,东莞市黑马化工有限公司); γ -氨丙基三乙氧基硅(KH550,米克化工);双酚 A 环氧树脂(E-51,大连齐化化工有限公司);环氧丙烷丁基醚稀释剂(660A 型,杭州五会港胶黏剂有限公司);聚乙二醇 200(PEG200,米克化工);聚酰胺环氧固化剂(低分子 650 型,大连齐化化工有限公司)。

1.2 杂化上浆剂的制备

首先,根据前期探索性实验,确定配方后,在常温下将 3 g 正硅酸乙酯(TEOS)加入到 10 g 水性环氧固化剂中机械搅拌 0.5 h;接着将偶联剂 0.6 g KH550 加入其中机械搅拌 10 min;最后,将 10 g 水性环氧树脂(WEP)逐滴加入上述混合液中机械搅拌 0.5 h,待搅拌结束后,取一定量的混合液于烧杯中,加入去离子水稀释 100 倍,即得到乳白色杂化上浆剂。

1.3 玻璃纤维表面处理

在用上浆剂处理玻璃纤维前,先将玻璃纤维表面的商用处理剂去除:将玻璃纤维置于管式炉中,在 400 °C 下热处理 0.5 h;然后置于丙酮溶剂中超声清洗 3 h,并用去离子水清洗数次后放置于 80 °C 的烘箱中烘干,备用。

通过自制的浸渍提拉装置,将玻璃纤维分别浸渍在纯的 WEP 和杂化上浆剂中(时间为 10 min),然后对玻璃纤维进行提拉(提拉速率为 1 mm/s),最后将试样置于恒温恒湿室中干燥(时间为 72 h),得到表面改性的玻璃纤维。试样分别命名为 WEP-GF 和 S-GF。

1.4 单根玻璃纤维/环氧树脂复合材料试样的制备

取玻璃纤维单丝,平铺于模具中,将 E-51、环氧固化剂、环氧稀释剂、PEG200 以 10:8:2:2 的质量比进行混合,并在 50 °C 真空干燥箱中去泡 20 min 后取出,慢慢倒入模具中。然后将试样放在 80

°C 干燥箱中固化 4 h 之后取出,冷却至室温,即可得到单根 GF/EP 复合材料样品。

1.5 样品的结构与性能表征

1.5.1 杂化上浆剂固化膜热膨胀系数测试

采用瑞士 METTLER-TOLEDO 公司生产的 TMA/SDTS841e 型热机械分析仪测试纯环氧树脂和杂化上浆剂固化膜的热膨胀系数(温度范围为 0 ~180 °C,升温速率 5 °C/min,氮气流速为 40 mL/min)。

1.5.2 纤维表面形貌和复合材料断面观察

采用场发射扫描电镜(德国 ZEISS,ULTRA55 型)对纤维表面形貌和复合材料断面形貌进行观察。

1.5.3 单丝拉伸强度测试

在温度为 20 °C,相对湿度为 65%的条件下,采用万能试验机(日本 KES-G1)以 3.0 mm/min 的速率对玻璃纤维进行拉伸。

1.5.4 玻璃纤维复合材料在高温场下的界面性能测试

采用急冷急热法测试单根 GF/EP 复合材料的耐热性能。首先,将试样置于烘箱内(温度为 150 °C,时间为 5 min),然后取出试样并置于冰箱中(温度为 0 °C,时间为 1 min),重复操作三次,最后采用德国 Leica DM2700P 型偏光显微镜及自制拉伸装置,拉伸 GF/EP 复合材料(速率为 0.05 mm/s)试样至形变为 115%时,记录在 20 mm 标距内纤维的断点数,通过式(1)计算其界面剪切强度(IFSS):

$$IFSS = k \frac{\sigma_f d}{2 \bar{l}} \quad (1)$$

其中: k 为校正因子,其值为 0.889^[13]; σ_f 为单丝强度, GPa; d 为单丝直径, μm ; \bar{l} 为纤维平均断裂长度, μm 。

2 结果与讨论

2.1 杂化上浆剂固化膜热膨胀系数分析

热膨胀系数是表征材料耐热性能的重要参数。相同温度下,其值越小,说明材料的耐热性能越好。当两相材料复合时,若膨胀系数不一致,一方面容易产生残余应力,另一方面往往因使用温度变化而使复合材料发生界面破坏,进而使得复合材料的应用性能大大降低。因此,减缓两相材料的热膨胀系数不匹配性,对于提高复合材料在高温下的使用具有十分重要的作用。

表 1 为玻璃纤维、环氧树脂和杂化上浆剂固化膜材料在 150 °C 时的热膨胀系数。由表可知,环氧

树脂材料的热膨胀系数为 $147.76 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}$, 玻璃纤维的热膨胀系数为 $2.62 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}$ [14]), 而杂化固化膜材料的热膨胀系数为 $82.43 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}$, 介于玻璃纤维与纯环氧树脂之间, 因此, 当杂化材料作为玻璃纤维/环氧树脂复合材料的涂层应用时, 将有助于降低两材料的热膨胀系数不匹配性, 提高复合材料的耐热性能。

表 1 在 $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下不同材料的膨胀系数

样品	热膨胀系数/ $^{\circ}\text{C}$
纯环氧树脂	147.76×10^{-6}
杂化上浆剂固化膜	82.43×10^{-6}
玻璃纤维	2.62×10^{-6}

2.2 玻璃纤维表面形貌和力学性能分析

图 1 为不同方法处理后的玻璃纤维 SEM 图。图 1(a) 为原玻璃纤维 GF, 从图中可知, 其表面光滑。图 1(b) 是经纯水性环氧树脂处理后的玻璃纤维 WEP-GF, 其表面覆盖一层均匀的薄膜, 表面光滑, 没有明显的颗粒状凸起。图 1(c) 为 S-GF, 从图中可知, 其表面含有均匀的纳米膜粒层, 由图 1(d) 高倍图可以看出, 其纤维表面的纳米颗粒尺寸均匀, 紧密的分布在纤维表面。此膜粒层在对纤维起到填补和修复作用的同时, 又可以增加纤维表面粗糙度。这样, 在形成复合材料后, 更有利于纤维与树脂基体发生机械锁合作用, 进而提高纤维复合材料的界面结合强度。

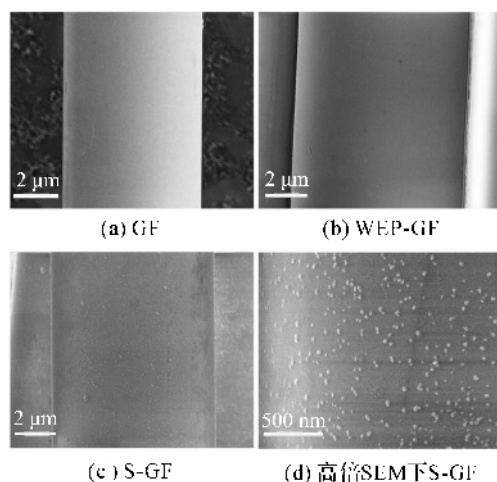


图 1 不同方法处理后的玻璃纤维 SEM 图

力学性能是评价玻璃纤维性能的一项重要指标。图 2 是不同涂层处理后玻璃纤维的单丝拉伸强度图。由图 2 可以看出, 各试样拉伸强度的误差线偏高, 这说明单纤维拉伸强度值离散性较大, 而且在经过数学统计方法 t 检验验证后, 发现纤维的拉伸强度在处理前后没有发生显著变化, 这说明上浆剂

处理对玻璃纤维本身的力学性能没有明显影响。

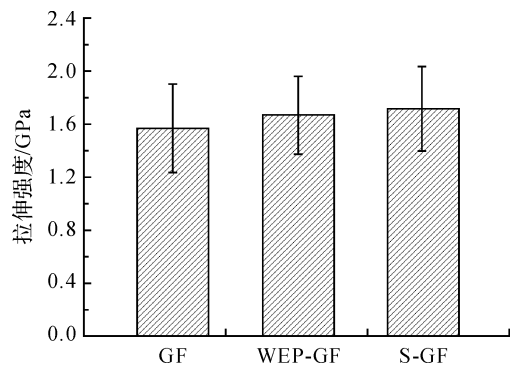


图 2 玻璃纤维单丝拉伸强度

2.3 玻璃纤维/环氧树脂复合材料耐热性能分析

纤维复合材料在高温下使用时, 会因纤维与基体间的线性膨胀系数差异而产生界面破坏, 导致复合材料的界面剪切强度大大降低。因此, 纤维增强复合材料的耐高温性能可通过复合材料在热处理后的界面剪切强度的大小来进行判断分析。

图 3 为不同处理方法下, 玻璃纤维增强环氧树脂复合材料在高温处理后的界面剪切强度。从图 3 可知, 在高温处理下, 经杂化涂层处理后的玻纤单纤维复合材料的界面剪切强度提高了 68.9%。这可能是因为杂化涂层处理后, 在玻璃纤维表面形成了热膨胀系数介于玻璃纤维与树脂基体间的有机无机杂化层, 此杂化层作为界面缓冲带减缓了纤维与有机树脂基体间热膨胀系数不匹配性, 避免了复合材料在高温下发生界面破坏, 结果使得复合材料的耐热性能得到有效提高。

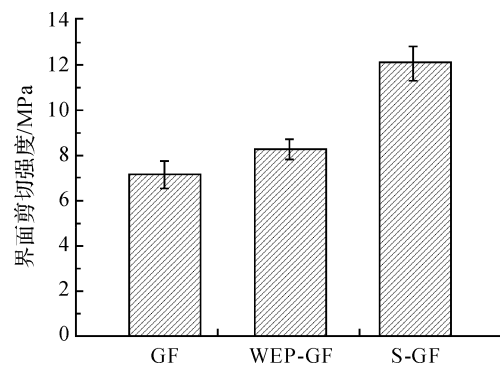


图 3 热处理后玻璃单纤维复合材料的界面剪切强度

为了进一步分析复合材料耐热性能改善原因, 而对热处理后复合材料的拉伸断面微观形貌进行了观察。图 4 是热处理后的玻璃纤维复合材料拉伸断面的 SEM 照片。从图 4(a) 可以看出, 未经改性的原 GF 与基体发生完全脱离, 纤维与基体之间存在较大的间隙, 这是因为无机纤维与有机基体间热膨胀系数不同, 当高温处理后, 界面区由于受温度的剧烈

冲击而发生界面剥离,界面发生破坏,这说明了未经表面改性的纤维复合材料不适于高温下的应用。图4(b)是纯 WEP 涂层处理的 WEP-GF/EP 试样,GF 与 EP 基体间的缝隙明显减小,这说明玻璃纤维表面 EP 有机结构组份的存在可一定程度地减缓温度剧烈冲击对界面的破坏。而图 4(c)中经杂化涂层处理后的 S-GF/EP 试样,从图可以看出,虽经过高温剧烈处理后,纤维与基体仍然紧密粘结,没有任何间隙。这说

明复合材料界面在杂化涂层的作用下,耐热性能得到了有效改善。这是因为杂化涂层不仅包含无机的二氧化硅颗粒,而且包含有机的环氧结构。这种有机/无机涂层的热膨胀系数介于无机纤维与有机树脂之间,因此当复合材料在高温下处理时,其充当界面缓冲区可减缓无机 GF 与有机 EP 间热膨胀系数差异对界面的破坏,从而提高了复合材料的耐热性能。

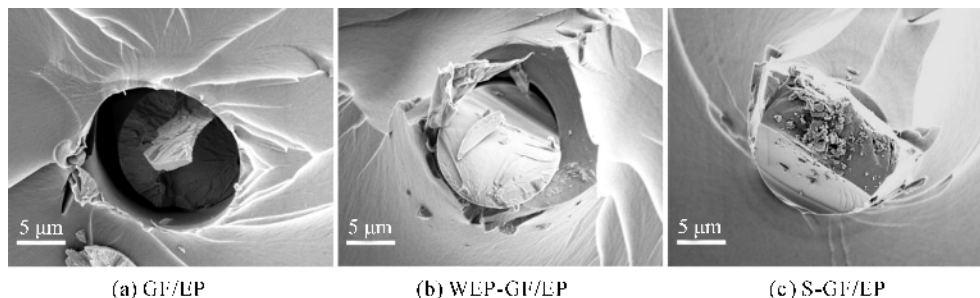


图4 在 150 °C 高温处理后 GF/EP 复合材料拉伸断面 SEM 图

3 结 论

a) 利用原位方法制备的 SiO_2 /WEP 杂化材料的热膨胀系数为 $82.43 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$, 介于玻璃纤维 ($2.62 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$) 与纯环氧树脂 ($147.76 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$) 之间。

b) 在 150 °C 高温处理后,利用单纤维复合材料断裂实验对玻璃纤维增强环氧树脂复合材料界面剪切强度进行测试,结果表明,其 IFSS 值较纤维改性前提高了 68.9%,可见杂化涂层对玻璃纤维表面改性可显著改善复合材料的耐热性能。

本文通过杂化涂层的制备以及在玻璃纤维表面改性中的应用,为获得一种提高玻璃纤维增强复合材料耐热性能的纤维表面改性方法提供参考。

参考文献:

- [1] LIU Z, ZHANG L, YU E, et al. Modification of glass fiber surface and glass fiber reinforced polymer composites [J]. Current Organic Chemistry, 2015, 19(11):991-1010.
- [2] KECHAOU B, SALVIA M, BENZARTI K, et al. Role of fiber/matrix interphases on dielectric, friction, and mechanical properties of glass fiber-reinforced epoxy composites[J]. Journal of Composite Materials, 2011, 46(2):131-144.
- [3] WU H F, DWIGHT D W, HUFF N T. Effects of

- silane coupling agents on the interphase and performance of glass-fiber-reinforced polymer composites [J]. Composites Science and Technology, 1997, 57 (8): 975-983.
- [4] DIBENEDETTO A T. Tailoring of interfaces in glass fiber reinforced polymer composites: a review [J]. Materials Science and Engineering: A, 2001, 302 (1): 74-82.
- [5] YANG L, THOMASON J L. Effect of silane coupling agent on mechanical performance of glass fibre [J]. Journal of Materials Science, 2012, 48(5):1947-1954.
- [6] PARK S J, JIN J S. Effect of silane coupling agent on interphase and performance of glass fibers/unsaturated polyester composites [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2001, 242(1):174-179.
- [7] WANG W, DIBENEDETTO A T. A modified silane treatment for superior hydrolytic stability of glass reinforced composites [J]. The Journal of Adhesion, 1998, 68(3/4):183-201.
- [8] KECHAOU B, SALVIA M, BENZARTI K, et al. Role of fiber/matrix interphases on dielectric, friction, and mechanical properties of glass fiber-reinforced epoxy composites [J]. Journal of Composite Materials, 2011, 46(2):131-144.
- [9] SPEAR K E. Diamond-ceramic coating of the future [J]. Journal of the American Ceramic Society, 1989, 72 (2): 171-191.
- [10] LENNON A, YAO Y, WENHAM S. Evolution of

- metal plating for silicon solar cell metallisation[J]. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2013, 21(7):1454-1468.
- [11] WEI B, CAO H, SONG S. Surface modification and characterization of basalt fibers with hybrid sizings[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2011, 42(1):22-29.
- [12] CHEN J, ZHU Y, NI Q, et al. Surface modification and characterization of aramid fibers with hybrid coating [J]. Applied Surface Science, 2014, 321: 103-108.
- [13] HERRERA-FRANCO P J, DRZAL L T. Comparison of methods for the measurement of fibre/matrix adhesion in composites[J]. Composites, 1992, 23(1):2-27.
- [14] 欧阳国恩, 许路, 刘成民, 等. 几种纤维的热膨胀系数实验测定[J]. 宇航材料工艺, 1988, (4): 48-53.

Effect of Hybrid Coating on the Interfacial Property of Glass Fiber/Epoxy Composite Processed at High Temperature

ZHAO Yongzhen, SHUI Xingyao, DONG Yubing, FU Yaqin

(College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: The glass fibers (GF) coated by hybrid coating as the reinforcing material and the epoxy paint (EP) as the matrix were used to prepare the GF/EP composites. The cross-section morphology and interfacial shear strength (IFSS) of the composites after treatment at high temperature were analyzed by scanning electron microscope (SEM) and the fracture test of single fiber composites. The result indicates the hybrid coating formed on the glass fiber surface alleviates the mismatching of thermal expansion coefficient of GF and EP matrix, which enhances heat-resistant property of GF/EP composites. The IFSS of the composites after treatment at high temperature increases by 68.9%.

Key words: hybrid coating; glass fiber; epoxy; interfacial shear strength; heat-resistant property

(责任编辑: 唐志荣)