

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.02.004

改性玄武岩纤维增强环氧树脂复合材料的力学性能^{*}

洪晓东, 杨东旭, 邓恩燕

(辽宁工程技术大学材料科学与工程学院, 辽宁阜新 123000)

摘要: 采用偶联剂 KH570 对玄武岩纤维 (BF) 进行表面改性, 研究表面改性 BF 的长度、添加量对增强环氧树脂 (EP) 复合材料力学性能的影响。结果表明, 改性 BF 表面产生很多凸起, 变得非常粗糙。BF 表面改性使复合材料的拉伸强度提高 10%~20%, 冲击强度提高 10%~40%。随着改性 BF 长度及添加量的增加, 复合材料的力学性能显著提高。当改性长 BF 的质量分数为 4% 时, 与纯 EP 相比, 复合材料的拉伸强度和冲击强度分别提高 248.3% 和 451.5%。长 BF 的增强效果明显好于改性长玻璃纤维 (GF), 尤其纤维的添加量较大时复合材料拉伸强度的提高更为明显。当长 BF 的质量分数为 4% 时, 长 BF 增强复合材料的拉伸强度较长 GF 增强复合材料提高 37.8%, 冲击强度提高 9.2%。

关键词: 环氧树脂; 玄武岩纤维; 玻璃纤维; 力学性能; 复合材料

中图分类号: TQ327.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)02-0020-05

Mechanical Properties of Basalt Fiber with Surface Modification Reinforced Epoxy Resin Composites

Hong Xiaodong, Yang Dongxu, Deng Enyan

(College of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract: Basalt fibers (BF) were modified with KH570 coupling agent, and effects of the size and content of modified BF on the mechanical properties of reinforced epoxy resin composites were studied in detail. The results show that the modified fibers have many bumps on the surfaces, and the surfaces become rougher. The surface modification of BF improves the tensile strength of the composites by 10%~20%, impact strength of the composites by 10%~40%. The mechanical properties of the composites are improved greatly with the increase of the size and content of modified BF. When the mass fraction of modified long BF is 4%, comparing to the common epoxy resin, the tensile strength and impact strength of the composite are improved by 248.3% and 451.5% respectively. The reinforcement effect of long BF is better than that of long glass fiber, especially the tensile strength of the composite increase more pronouncedly when adding more fibers. When the mass fraction of long BF is 4%, the tensile strength of BF reinforced composites is improved by 37.8% and the impact strength is improved by 9.2% comparing with long glass fiber reinforced composites.

Keywords: epoxy resin; basalt fiber; glass fiber; mechanical property; composite

环氧树脂 (EP) 是一种重要的热固性树脂, 目前国内外大量生产和应用的是双酚 A 型 EP。EP 及其固化物具有力学性能高、附着力强、固化收缩率小、电绝缘性能优良、耐热等优点, 广泛应用于涂料、电子电气、复合材料、土木建筑、胶粘剂等领域^[1-4]。

玄武岩是一种高性能的火山岩组分, 将玄武岩石料在 1450~1500℃ 熔融后通过铂铑合金拉丝漏板高速拉制而成的连续纤维称为玄武岩纤维 (BF), 作为一种新型硅酸盐纤维, BF 具有优良的耐化学腐蚀性能, 特别是耐碱性能。纤维与树脂之间的微观接触直接影响复合材料的力学性能, 采用偶联剂对纤维进行表面改性是改善纤维与基体界面结构、提高界面结合性能的常用方法^[5-6]。研究 BF 的表

面改性、BF 与基体的界面性能及其复合材料的力学性能等已成为研究热点。李英建等^[7]研究了连续 BF 增强复合材料的抗弹性能; 刘亚兰等^[8]采用正交试验法, 研究了温度、时间及偶联剂三因素对连续 BF 增强 EP 弯曲性能、拉伸性能和层间剪切强度的影响; 张莉等^[9]采用 KH550 硅烷偶联剂处理 BF 布并制成 BF 增强 EP, 研究了复合材料界面的结合机理; 刘玉美^[10]制备了连续 BF 增强 EP 复合材料靶板并测试其冲击性能, 研究了影响抗冲击性的主

^{*} 辽宁工程技术大学博士启动资金资助项目 (11-118)

联系人: 洪晓东, 博士, 讲师, 研究方向为高分子材料无卤阻燃、自组装纳米材料

收稿日期: 2012-11-20

要因素及抗冲击机理。笔者研究了BF的表面改性及其长度和用量对增强EP复合材料力学性能的影响,同时,选用长玻璃纤维(GF)制备了增强EP复合材料,比较了两种纤维增强复合材料的力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

环氧树脂:E51,蓝星新材料无锡树脂厂;

固化剂:2125B,无锡凯米克电子材料有限公司;

偶联剂:KH570,南京向前化工有限公司;

GF:直径为 $9\sim 10\ \mu\text{m}$,长径比为 $10:1$,密度为 $2.5\ \text{g}/\text{cm}^3$,南京玻璃纤维研究设计院;

BF:辽宁金石科技集团公司。

1.2 主要仪器与设备

微机控制电子万能试验机:RGL-30A型,深圳市瑞格尔仪器有限公司;

悬臂梁式冲击试验机:XJU222型,承德试验机有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6360LV型,日本电子公司;

电子天平:FA1104 N型,上海精密科学仪器有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱:DHG-9076A型,上海精宏实验设备有限公司;

电动搅拌器:JJ-1型,江苏中大仪器厂;

水浴锅:HH-2型,上海上登实验设备有限公司;

聚四氟乙烯固化模具:辽宁阜新恒通氟化工有限公司。

1.3 试样制备

(1)BP表面改性。

分别将BF切成长度为 $2\ \text{mm}$ 及 $5\ \text{mm}$ 的短纤维,待用。

首先取 $10\ \text{g}$ 水,加入 $90\ \text{g}$ 无水乙醇,搅拌均匀,得到乙醇溶液。称取 $2\ \text{g}$ 偶联剂KH570,将其加入配制好的乙醇溶液中,使其充分溶解,得到质量分数为 2% 的偶联剂溶液。将短纤维放入配制好的偶联剂溶液中,浸泡 $5\ \text{min}$,使其完全分散,将溶液倒入容器中,将容器放入水浴锅中,于 $80\ ^\circ\text{C}$ 恒温条件下加热 $1\ \text{h}$,取出短纤维,放入干燥箱中,于 $75\ ^\circ\text{C}$ 干燥 $5\ \text{h}$,得到表面改性BP。

(2)试样制备。

改性短纤维增强EP复合材料的制备:将表面

改性后的短BF加入EP中,用玻璃棒进行搅拌,搅拌均匀,加入称量好的固化剂2125B,继续搅拌至固化剂分散均匀,然后将其浇注在事先准备好的带有聚酰亚胺薄膜的聚四氟乙烯模具中,室温固化 $24\ \text{h}$ 后脱模,制得力学性能测试试样。

改性长纤维增强EP复合材料的制备:用相同方法改性长BF或长GF。称量已表面改性的长BF或长GF,纤维的长度与模具长度相当,将分散开的长纤维的两端固定在模具的两端,然后在一次性塑料杯中准确称量EP,加入称量好的固化剂,用玻璃棒搅拌均匀,使EP和固化剂充分混合,然后将其倒入放有长纤维的模具中,室温固化 $24\ \text{h}$ 后脱模,制得力学性能测试试样。

1.4 性能测试

拉伸强度按照GB/T 1040-1992测试;

冲击强度按照GB/T 1943-2007测试;

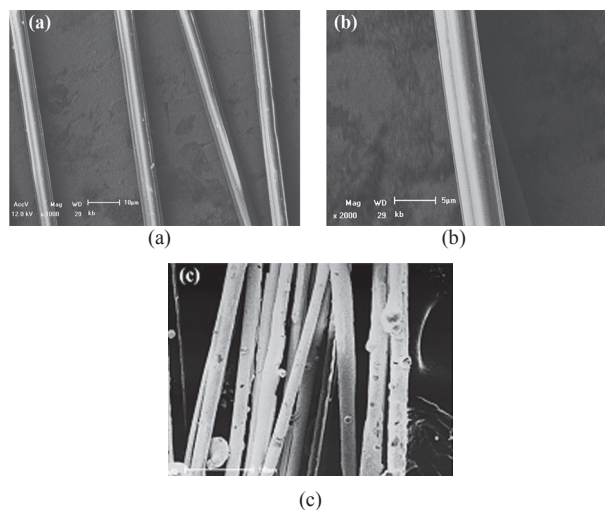
SEM观察:对纤维表面、试样冲击断面喷金,观察其形貌。

2 结果与讨论

2.1 BF表面改性前后的形貌分析

为了充分发挥纤维的承载作用,减少纤维和树脂基体差异对复合材料界面的影响,减少纤维表面缺陷导致的与树脂基体不良的粘合,需对纤维表面进行改性。

图1为长度为 $5\ \text{mm}$ 的BF表面改性前后的SEM照片。



a—改性前; b—改性前局部放大; c—改性后

图1 BF改性前后的SEM照片

由图1a、图1b可以看出,改性前的BF表面非常光滑,没有缺陷及凸起,从理论上分析BF与EP的粘结性能不会太好;由图1c可看出,经偶联剂

KH570 改性的 BF 表面有大量的凸起,整个纤维的表面变得粗糙,这可能是由于偶联剂粘附在 BF 表面,使得 BF 表面产生亲有机基团,进而使 BF 表面增加了许多凸起,理论上这些凸起能提高 BF 与 EP 界面的粘结性能,进而改善复合材料的力学性能。

2.2 BF 表面改性对复合材料力学性能的影响

图 2 为长度为 5 mm 的 BF 表面改性前后对复合材料力学性能的影响。

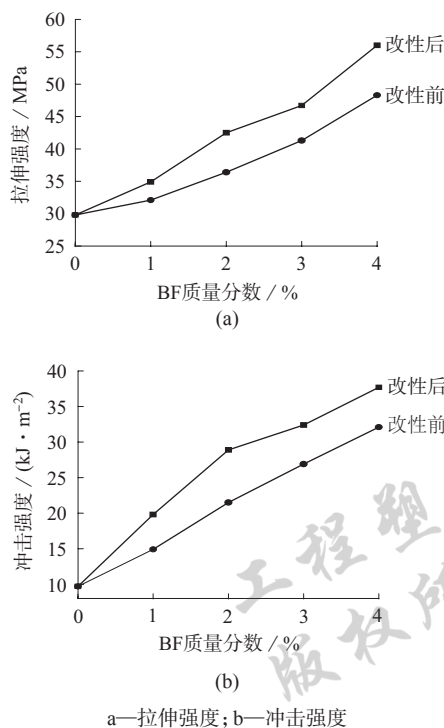
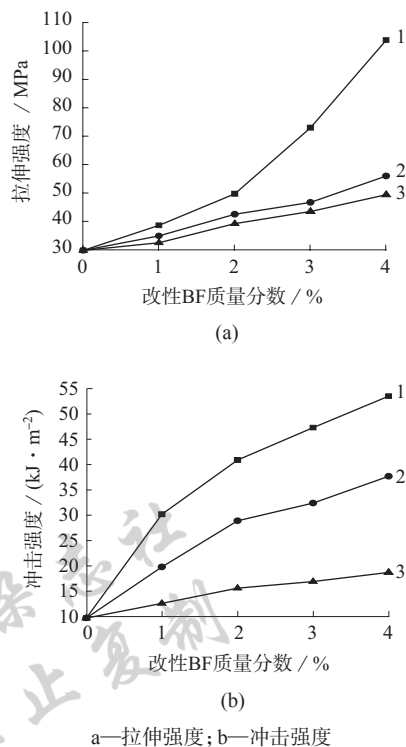


图 2 BF 表面改性前后对复合材料力学性能的影响

由图 2 可以看出,随着 BF 用量的增加,复合材料的拉伸强度和冲击强度均呈逐渐上升趋势。当 BF 用量相同时,改性 BF 增强复合材料的拉伸强度和冲击强度较未改性 BF 增强复合材料均得到有效提高。当 BF 的质量分数为 2% 时,改性 BF 增强复合材料的拉伸强度较未改性 BF 增强复合材料提高 16.8%,冲击强度提高 34.4%;当 BF 的用量为 4% 时,改性 BF 增强复合材料的拉伸强度较未改性 BF 增强复合材料提高 15.9%,冲击强度提高 17.4%。可见,对长度为 5 mm 的 BF 表面改性后,改性 BF 的表面由亲水性变为亲有机性, BF 能够很好地与 EP 粘合,形成性能优异的界面层,明显改善 BF 与 EP 间的亲和力,使 BF 起到的增强效果更好。但是提高的幅度不大,对复合材料拉伸强度的提高比率大致为 10%~20%,对冲击强度的提高比率大致为 10%~40%。

2.3 改性 BF 长度对复合材料力学性能的影响

改性 BF 长度对复合材料力学性能的影响如图 3 所示。



a—拉伸强度;b—冲击强度

1—长 BF; 2—5 mm 长 BF; 3—2 mm 长 BF

图 3 改性 BF 长度对复合材料力学性能的影响

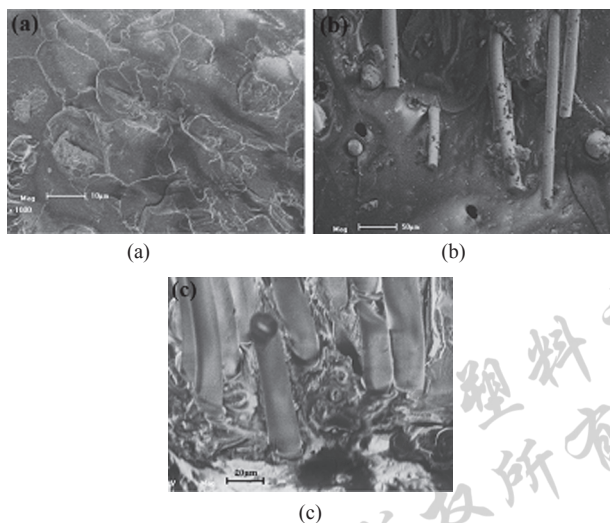
由图 3 可以看出,当改性长 BF 的质量分数为 2% 时,复合材料的拉伸强度和冲击强度较纯 EP 分别提高 66.8% 和 321.6%;当其质量分数为 3% 时,复合材料的拉伸强度和冲击强度较纯 EP 分别提高 145.0% 和 387.6%;当其质量分数为 4% 时,复合材料的拉伸强度和冲击强度较纯 EP 分别提高 248.3% 和 451.5%。可见,改性 BF 用量对提高复合材料的冲击强度更为明显。

由图 3 还可以看出,当改性 BF 的用量相同时,复合材料的拉伸强度和冲击强度均随着改性 BF 长度的增加而逐渐增大。当改性 BF 的质量分数为 4% 时,5 mm 长改性 BF 增强复合材料的拉伸强度和冲击强度较 2 mm 长改性 BF 增强复合材料分别提高 13.4% 和 101.6%;改性长 BF 增强复合材料的拉伸强度和冲击强度较 2 mm 长改性 BF 增强复合材料分别提高 110.1% 和 186.1%。可见,纤维越长,其增强复合材料的力学性能越好。

2.4 复合材料冲击断面形貌分析

采用 SEM 观察纯 EP 及复合材料的冲击断面形貌,如图 4 所示。

由图 4a 可以看出,纯 EP 的冲击断面为脆性断裂,断面呈片状结构堆叠,说明纯 EP 很脆;由图 4b 可以看出,5 mm 长改性 BF(质量分数为 2%)增强复合材料的断裂面上的纤维方向各异,一些纤维从根部断开,一些纤维残留长度较长;由图 4c 可以看出,改性长 BF(质量分数为 2%)增强复合材料断面上纤维被整体拔出,垂直于树脂断面。比较图 4b 和图 4c 可以看出,短纤维在基体中的分布方向不同,造成对外力的承载方向不一致,长纤维可以贯穿整个试样,分散均匀且取向一致,因而内部受力方向一致,可承受较大的载荷,因而其增强效果好。



a—纯 EP; b—5 mm 长改性 BF 增强复合材料;
c—改性长 BF 增强复合材料

图 4 纯 EP 及复合材料冲击断面的 SEM 照片

2.5 改性长 BF 增强复合材料与改性长 GF 增强复合材料力学性能的比较

对比改性长 BF 增强复合材料与改性长 GF 增强复合材料的力学性能,结果如图 5 所示。

由图 5 可以看出,改性长 BF 增强复合材料的拉伸强度和冲击强度均明显高于改性长 GF 增强复合材料,这一结果与文献^[11]一致。当改性长纤维的质量分数为 2% 时,改性长 BF 增强复合材料的拉伸强度为 49.7 MPa,冲击强度为 40.9 kJ/m²,分别比改性长 GF 增强复合材料提高 9.0% 和 17.2%;当改性长纤维的质量分数为 4% 时,改性长 BF 增强复合材料的拉伸强度为 103.8 MPa,冲击强度为 53.5 kJ/m²,分别比改性长 GF 增强复合材料提高 37.8% 和 9.2%。因此,采用改性长 BF 的增强效果明显好于改性长 GF,且随着纤维质量分数的增大,复合材料的拉伸强度提高更为明显。

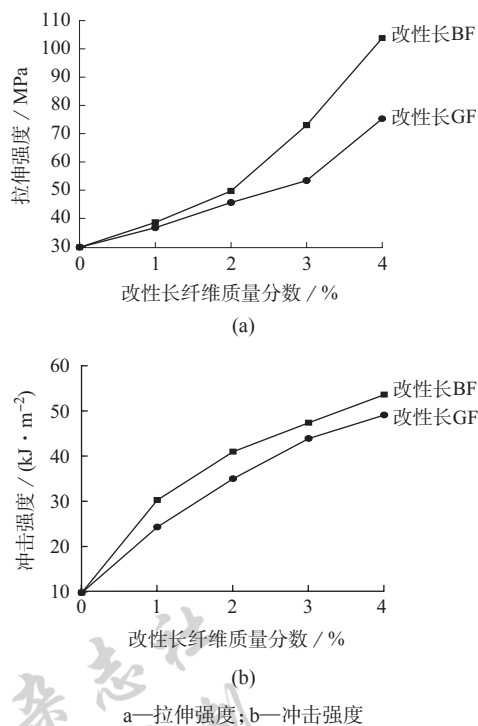


图 5 改性长纤维增强复合材料的力学性能比较

3 结论

(1) 采用 KH570 偶联剂对 5 mm 长的 BF 进行改性,可观察到改性 BF 表面变得粗糙,表面改性 BF 对复合材料拉伸强度的提高比率大致为 10%~20%,对冲击强度的提高比率大致为 10%~40%。

(2) 随着改性 BF 用量及其长度的增加,复合材料的力学性能显著提高,添加质量分数为 4% 的改性长 BF 增强复合材料的拉伸强度和冲击强度较纯 EP 分别提高 248.3% 和 451.5%。

(3) 改性长 BF 的增强效果明显好于改性长 GF,尤其纤维的用量较大时,复合材料的拉伸强度提高更为明显。当添加改性长纤维的质量分数为 4% 时,改性长 BF 增强复合材料的拉伸强度和冲击强度分别较改性长 GF 增强复合材料提高 37.8% 和 9.2%。

参考文献

- [1] 苏航,郑水蓉,孙曼灵,等. 纤维增强环氧树脂基复合材料的研究进展 [J]. 热固性树脂, 2011, 26(4): 54-57.
Su Hang, Zheng Shuirong, Sun Manling, et al. Research progress of fiber reinforced epoxy resin composites [J]. Thermosetting Resin, 2011, 26(4): 54-57.
- [2] 洪晓东,孙超,黄金辉,等. 微胶囊红磷的制备及其阻燃环氧树脂的性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2012, 40(8): 86-89.
Hong Xiaodong, Sun Chao, Huang Jinhui, et al. Preparation of microencapsulated red phosphorus and properties of flame-retarded

- epoxy resin[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(8):86–89.
- [3] 蔡辉, 闫逢元, 薛群基. 环氧树脂研究与应用进展 [J]. 材料导报, 2003, 17(2):46–48.
- Cai Hui, Yan Fengyuan, Xue Qunji. Recent advances in epoxy resin research and application[J]. Materials Review, 2003, 17(2):46–48.
- [4] 朱梦君, 刘宏伟. 纤维增强复合材料的研究与应用 [J]. 淮海工学院学报, 2002, 11(3):64–67.
- Zhu Mengjun, Liu Hongwei. A research of fiber reinforced plastics (FRP) and its applications[J]. Journal of Huaihai Institute of Technology, 2002, 11(3):64–67.
- [5] 乌云其其格. 偶联剂对玻璃纤维增强塑料的界面作用 [J]. 玻璃钢 / 复合材料, 2000(4):12–15.
- Wuyunqige. Effect of coupling agent on the interface of glass fiber reinforced plastics[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composite, 2000(4):12–15.
- [6] 曹淑伟, 张大海, 管艳丽. 玻璃纤维表面处理技术研究进展 [J]. 宇航材料工艺, 2009, 39(1):5–7.
- Cao Shuwei, Zhang Dahai, Guan Yanli. Surface modification technology of glass fiber[J]. Aerospace Materials & Technology, 2009, 39(1):5–7.
- [7] 李英建, 李峰, 曲英章, 等. 连续玄武岩纤维增强复合材料的抗弹性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2011, 39(11):26–28.
- Li Yingjian, Li Feng, Qu Yingzhang, et al. The ballistic performance of composites reinforced by continuous basalt fiber[J]. Engineering Plastics Application, 2011, 39(11):26–28.
- [8] 刘亚兰, 申士杰, 许小芳, 等. 工艺参数对玄武岩连续纤维增强环氧树脂力学性能的影响 [J]. 林业机械与木工设备, 2011, 39(2):28–32.
- Liu Yalan, Shen Shijie, Xu Xiaofang, et al. Influence of process parameters on mechanical properties of basalt continuous fiber reinforced epoxy resin[J]. Forestry Machinery & Woodworking Equipment, 2011, 39(2):28–32.
- [9] 张莉, 申士杰, 刘亚兰. 玄武岩纤维增强环氧树脂复合材料界面的 FTIR 和 XPS 表征 [J]. 玻璃钢 / 复合材料, 2012(1):13–18.
- Zhang Li, Shen Shijie, Liu Yalan. FTIR and XPS study of basalt fiber reinforced epoxy composite material interface[J]. Fiber Reinforced Plastics / Composite, 2012(1):13–18.
- [10] 刘玉美. 连续玄武岩纤维增强环氧树脂基复合材料抗冲击性能研究 [J]. 化工新型材料, 2009, 37(4):76–78.
- Liu Yumei. Impact resistance properties of continuous basalt fiber reinforced epoxy resin composites[J]. New Chemical Materials, 2009, 37(4):76–78.
- [11] 石钱华. 国外连续玄武岩纤维的发展及其应用 [J]. 玻璃纤维, 2003(4):27–31.
- Shi Qianhua. The development and application of foreign continuous basalt fiber[J]. Fiber Glass, 2003(4):27–31.

工程塑料产业发展机遇正日益显现

塑料按照性能和价格递增的顺序,可以分为通用塑料、通用工程塑料和特种工程塑料三大类,并呈现金字塔状分布。位于金字塔底部的通用塑料性能单一,相对廉价,在日常生活中也最为常见。通用塑料包含五大品种,即聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)、聚苯乙烯(PS)和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)。而位于金字塔中部和顶部的通用工程塑料和特种工程塑料则具备更优异的性能和更高的经济附加值,拥有巨大的市场潜力。通用工程塑料包括聚碳酸酯(PC)、聚酰胺(PA)、聚甲醛(POM)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)和聚苯醚(PPE);特种工程塑料则包括聚苯硫醚(PPS)、液晶聚合物(LCP)、聚砜(PSU)、聚酰亚胺(PI)、聚芳醚酮(PEEK)和聚芳酯(PAR)等。

相比通用塑料,工程塑料在性能上有很大的提高,如强度高、刚性大、尺寸稳定性好、耐热性好、电绝缘性优异等。因此,工程塑料是一种可以用作结构材料并承受机械应力、在较宽的温度范围和较苛刻的化学及物理环境中使用的材料。

工程塑料在汽车行业的应用是体现其优异性能的很好例子。首先,采用工程塑料能降低汽车传动件之间的摩擦力,增加耐磨性,提高密封性,使汽车在安全性、舒适度和燃油效率等方面获得更大的突破。其次,工程塑料以其质量轻、可塑性强、制造成本低的特点,大幅提高了汽车零部件的集成

度和内外型设计空间,同时降低了整车质量和制造成本。工程塑料不仅应用在汽车保险杠、仪表盘面板、车门内饰中,还成为发动机空气管道、节气门阀体、中冷器等关键部件中的主要材料。截至2012年,国内工程塑料下游需求的14%来自汽车制造行业,而欧美国家该比例已经接近50%。工程塑料已经成为二十一世纪汽车工业最好的材料选择。同样,工程塑料在航空航天、电子电气、汽车、石化、国防军工等领域也都有广泛的运用。

当前,国内工程塑料产业正处在快速发展时期。继“十一五”期间成为化学工业最强劲的经济增长点之后,工程塑料作为战略新兴产业再一次被列入新材料产业“十二五”发展规划。去年,国内工程塑料消费总量达到273.7万t,同比增长11.8%,需求量增速全球最快。预计今后10年,工程塑料的需求量仍将以每年8%~11%的速度增长。尽管工程塑料发展迅速,但国内工程塑料的年产量仍然远远不能满足下游的需求。例如,2010年全国PC消费总量约为110万t,其中97万t来自进口,自给率尚不足12%。“十二五”规划明确指出,到2015年国内工程塑料市场满足率将力争超过50%。

在工程塑料产业的发展和进口替代过程中,掌握核心技术的企业将能够充分受益技术壁垒和产品高附加值带来的可观回报,并与工程塑料产业一同实现持续快速的成长。

(慧聪网)