

EP/PBO 复合材料的制备工艺研究

王 飞 黄 英 齐暑华 苏 武 吴道伟

(西北工业大学理学院,西安 710129)

摘要 采用自制的专用处理剂处理聚对苯撑苯并双恶唑(PBO)纤维,研究了PBO纤维增强环氧树脂(EP)(EP/PBO)复合材料的配方体系与制备工艺参数。研究表明,采用EP与4,4-二胺基二苯甲烷(DDS)混合制备的复合材料的剪切强度最高。控制预浸胶带的含胶量为35%~37%,在适宜的缠绕工艺参数与固化条件下,制备的EP/PBO复合材料的NOL环剪切强度达26.28~29.32 MPa。

关键词 聚对苯撑苯并双恶唑纤维 复合材料 NOL环 层间剪切强度

聚对苯撑苯并双恶唑(PBO)纤维是由PBO聚合物经过液晶纺丝技术制得的高性能纤维。其拉伸强度和模量约为芳纶纤维的2倍。刚直性分子链又赋予了PBO纤维优异的耐热性,比芳纶纤维的耐热温度高100℃,是目前综合性能最优异的一种有机纤维。因此,PBO纤维适用于航空航天以及民用先进复合材料的增强材料^[1-3]。但是由于PBO聚合物分子规则有序的取向结构使得纤维表面非常光滑,聚合物分子链之间缺少横向连接,且分子链上的极性杂原子绝大部分包裹在纤维内部,纤维表面光滑且活性低,不易与树脂浸润,致使纤维与树脂基体结合的界面性能差,界面剪切强度低^[4]。界面粘结差,不能较好地进行力的传递,从而影响复合材料综合性能的发挥,进而制约了PBO纤维在先进复合材料领域中的应用。

目前,可通过等离子体处理^[5]、偶联剂处理^[6]、酸处理^[7-10]、辐射处理^[11-12]和电晕处理^[13]等方法改善PBO纤维与聚合物基体的界面结合力,提高PBO纤维增强聚合物复合材料的综合性能。经等离子体处理的PBO纤维,虽然界面剪切强度有所提高,但是PBO纤维的强度略有下降;电晕处理方法对于改善纤维与基体界面性能不明显;偶联剂法在一定程度上改善了界面相结合力,但是对于应用于高温下的PBO纤维,对偶联剂的耐热性能提出了更高的要求。因此,如何有效地增强纤维与树脂间的界面粘结性能且满足其工作性能的要求,成为纤维增强材料界面处理的研究方向。

笔者曾研究了一种在PBO纤维表面涂覆一层自制的表面处理剂C来改善纤维表面与树脂基体结合的界面性能的方法^[14],使PBO纤维增强复合材料的剪切强度提高。在之前研究的基础上,笔者研究了环氧树脂(EP)/PBO复合材料的配方体系与

工艺参数对剪切强度的影响,讨论了具有操作简便、工艺稳定、适用于工业化生产的特点的生产工艺。

1 实验部分

1.1 原材料

PBO纤维:Zylon-HM型,日本东洋纺织公司;
EP:E-51,浙江嘉兴福安化工有限公司;
4,4-二胺基二苯甲烷(DDS):市售;
丙酮:天津市富宇精细化工有限公司;
2,4-二甲基咪唑:天津市化学试剂六厂;
增韧剂1、增韧剂2:自制;
表面处理剂C:自制。

1.2 仪器及设备

真空干燥箱:DZF-6020型,上海申贤恒温设备厂;

电子万能试验机:Instron 4505型,英国英斯特朗公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-570型,日本日立公司;

缠绕机模具:自制。

1.3 试样制备

首先配置3种不同的EP胶液,具体配方为:配方1采用EP与DDS混合;配方2采用EP与增韧剂1、2,4-二甲基咪唑混合;配方3采用EP与增韧剂2、DDS混合。3种配方的EP胶液的质量分数分别为10.15%、13.48%、17.05%、26.36%。将PBO纤维用无水乙醇浸泡24h后,用蒸馏水充分清洗,以除去纤维表面的涂覆物,置于80℃真空干燥箱中干燥备用。使PBO纤维依次经过表面处理剂C溶液和胶液之后,缠绕在NOL环模具上,在空气中放置24h,使用真空干燥箱以阶梯固化方式固化,固化完

成后断电随炉冷却。

1.4 性能测试

复丝拉伸性能按照 GB/T 3362 - 2005 测试;
按照 GB/T 2578 - 1989 制备 NOL 环试样, 并按照 GB/T 3357 - 1982 测试剪切强度;

采用灼烧法测定复合材料的含胶量, 即将固化所得试样真空干燥, 放入经灼烧至质量恒定的坩埚中, 称总质量。然后放入 450℃ 的马弗炉中灼烧至质量恒定, 将试样中的树脂成分烧掉, 再称总质量, 2 次总质量之差即为 EP 的质量, 从而计算出含胶量。

浸胶固化后的纤维束的拉伸强度按照 GB/T 3362 - 2005 测试。

采用 SEM 对剪切破坏后的试样表面进行观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 EP/PBO 复合材料的 SEM 分析

采用 SEM 对 NOL 环试样形貌进行分析, 观察纤维表面与 EP 基体的结合情况, 结果见图 1。

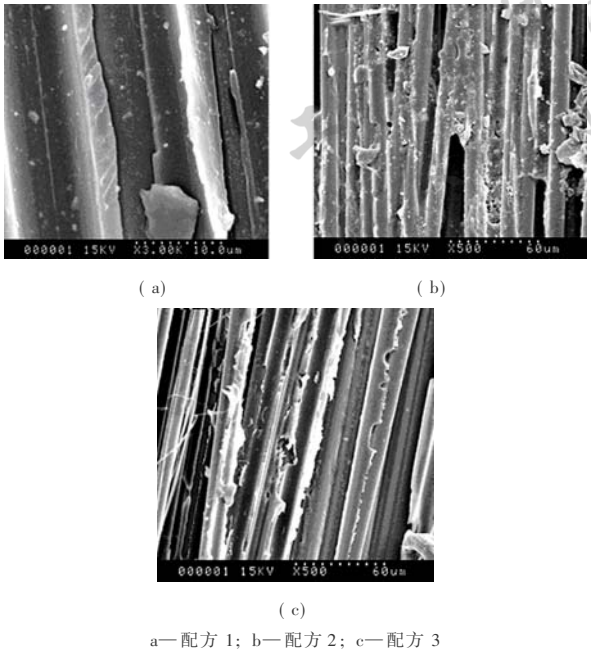


图 1 EP/PBO 复合材料的 SEM 照片

由图 1a 可知, 在 PBO 纤维外均匀地包覆着 EP, 且 EP 体系互相融合在一起, 因此该配方体系的剪切强度较高; 图 1b 中纤维表面 EP 较少, 且与纤维分离现象较严重, EP 基体不均匀, 出现较严重的结块, 使该体系性能较差; 图 1c 中纤维表面覆盖了部分 EP, 但 EP 之间的融合情况也不理想。可以看出, 配方 1 体系中, 由于对纤维进行表面处理, 改善了其表面惰性, 使纤维表面粗糙, 提高了表面自由

能, 增加了 PBO 纤维表面极性官能团数量, 从而提高了纤维与 EP 基体的界面粘结强度。

2.2 EP/PBO 复合材料的剪切强度

由于 NOL 环既能考核缠绕工艺参数, 又能判定纤维/树脂基体的浸润性、粘接程度及在受力状态下传递应力的能力, 因此只需测试试样的剪切强度即可。各配方试样的剪切强度见表 1。

表 1 各配方试样的剪切强度

配方编号	最大剪切强度 /MPa	最小剪切强度 /MPa
1	29.32	26.28
2	18.50	11.42
3	22.66	17.93

由表 1 可以看出, 配方 1 的剪切强度最高, 且其剪切性能比较稳定, 因此确定用此配方。

2.3 胶液质量分数对剪切强度的影响

在拉伸试验中, 材料的拉伸强度主要由纤维提供, 树脂起次要的承力作用, 纤维借助树脂的保护, 能够保持较高的强度。NOL 环试样在承受拉伸载荷时, 由于纤维的拉伸强度远高于基体树脂, 因而在一定含胶量范围内, 基体树脂含量越少 NOL 环拉伸强度就越高; 含胶量过少时, 不能有效浸透 NOL 环中的纤维, 导致 NOL 环中孔隙率高, 层间粘接不牢, 则层间剪切强度也不高。

影响试样含胶量的一个主要因素是胶液的质量分数。因此, 通过调节胶液的质量分数来改变 EP 含量, 最终可以达到改变试样含胶量的目的。

表 2 列出配方 1 在不同胶液质量分数时, 试样的含胶量以及剪切强度。

表 2 不同胶液质量分数时, 试样的含胶量以及剪切强度

项目	胶液质量分数 /%			
	26.36	17.05	13.48	10.15
含胶量 /%	42.74	37.05	35.93	30.87
剪切强度 /MPa	25.24	27.84	28.61	24.62

由表 2 可见, 将胶液质量分数控制在 13% ~ 17% 之间时, 可实现试样的含胶量为 35% ~ 37%, 复合材料的力学性能较佳。

2.4 缠绕工艺对剪切强度的影响

复合材料成型工艺参数中, 缠绕张力对壳体的性能影响很大: 缠绕张力太小, 纤维取向不好, 制品内部孔隙率高, 制品性能低; 缠绕张力过大, 可能会使芯模塌陷, 既造成缠绕成型困难, 又降低缠绕壳体整体性能。不同种类纤维所取的缠绕张力也不同。

表 3 为 NOL 环缠绕工艺条件对试样剪切强度的影响。由表 3 可知, 当胶液配方选用 1, 采用不同

的缠绕工艺条件,最终试样的剪切强度有较大差异。当缠绕张力为 10 ~ 11 N,缠绕速度控制电压为 90 V,烘箱温度为 66℃,缠绕圈数为 185 圈时,试样的力学性能较好。

表 3 NOL 环缠绕工艺条件对试样剪切强度的影响

缠绕张力/N	缠绕圈数	缠绕速度控制电压/V	烘箱温度/℃	剪切强度平均值/MPa
10 ~11	185	90	66	27.83
7	168	90	70	23.16

2.5 EP/PBO 复合材料的固化工艺

在固化过程中,树脂由原来的线形链状分子结构变成三维体型分子结构。固化工艺是复合材料应用研究中的关键技术之一,其直接影响复合材料制品的孔隙率、内外层含胶量及其力学性能。相同质量的缠绕制品,在不同固化工艺条件下,制品性能相差很大。由于采用湿法缠绕工艺,所以在固化升温过程中需使溶剂小分子彻底溢出,故采用在真空条件下的阶梯固化方式,即在 90℃ 下恒温固化 2 h, 120℃ 恒温固化 2 h,在 150℃ 恒温固化 8 h。

3 结论

(1) SEM 分析表明,采用 EP 与 DDS 混合所制备的 EP/PBO 复合材料中 PBO 纤维外均匀地包覆着 EP 层,且 EP 体系互相融合在一起,故该配方体系的剪切强度较高,因此可在此配方的基础上继续提高 EP/PBO 复合材料的性能,优化工艺条件。采用该配方所制备的 EP/PBO 复合材料其剪切强度较高,为 26.28 ~ 29.32 MPa。

(2) 控制预浸胶带的含胶量为 35% ~ 37%,缠绕张力为 10 ~ 11 N,缠绕速度控制电压为 90 V,烘箱温度 66℃,NOL 环缠绕圈数 185 圈,可使复合材料的力学性能达到最佳。

(3) 在真空条件下,EP/PBO 复合材料采用阶梯式固化工艺,即在 90℃ 下恒温固化 2 h, 120℃ 恒温固化 2 h, 150℃ 恒温固化 8 h。

参考文献

- [1] Rossell K, Herlach F, Boon W, et al. Zylon-reinforced high magnetic field coils for the KU leuven pulsed field laboratory[J]. Physica B, 2001, 294 ~ 295: 657 ~ 660.
- [2] Mattheij P, Gliesche K, Felten D. 3D reinforced stitched carbon/epoxy laminate made by tailored fibre placement[J]. Composites: Part A, 2000, 31A(6): 571 ~ 581.
- [3] Larsson F, Svensson L. Carbon, Polyethylene and PBO hybrid fibre composites for structural lightweight armour[J]. Composites: Part A, 2002, 33A(2): 221 ~ 231.
- [4] Park J M, Kim D S, Kim S R. Improvement of interfacial adhesion and nondestructive damage evaluation for plasma treated PBO and Kevlar fibers/epoxy composites using micromechanical techniques and surface wettability[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 264(2): 431 ~ 445.
- [5] 刘丹丹,王宜,胡健,等. PBO 纤维表面等离子体改性及界面能[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2006, 34(6): 10 ~ 14.
- [6] 刘新东,丘哲明,王斌,等. PBO 纤维表面分析与表面偶联剂处理[J]. 固体火箭技术, 2002, 25(2): 70 ~ 73.
- [7] Hirokase K T, Yabuki K. Morphological study on poly-p-phenylene-benzobisoxazole(PBO) fiber[J]. J Polymer Sci: Part B Polym-Phy, 1998, 36(1): 39 ~ 48.
- [8] Wu G M, Hung C H, You J H, et al. Surface modification of reinforcement fibers for composites by acid treatments[J]. Journal of Polymer Research, 2004, 11(1): 31 ~ 36.
- [9] 罗果,王宜,胡健,等. 多聚磷酸改性 PBO 的纤维的研究[J]. 合成纤维工业, 2004, 27(6): 28 ~ 30.
- [10] 吴国梅. 21 世纪超高性能之 PBO 高分子纤维材料[J]. 高科技纤维与应用, 2002, 27(3): 15 ~ 18.
- [11] 刘丹丹,周雪松,赵耀明. 多聚磷酸/乙酸体系对 PBO 纤维表面改性的研究[J]. 化学应用与研究, 2006, 10(8): 1171 ~ 1174.
- [12] 张春华,栾世林,王世威,等. 辐射改性 PBO 纤维环氧树脂界面性能[J]. 纤维复合材料, 2003, 12(4): 3 ~ 5.
- [13] 张春华,黄玉东,周晏云,等. 用于辐照改性的 PBO 纤维复合材料的树脂体系配方设计及其性能研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2005, 5(3): 16 ~ 20.
- [14] 王飞,黄英,齐暑华,等. PBO 纤维表面处理对 EP/PBO 复合材料性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2010, 38(2): 9 ~ 12.

PREPARATION TECHNOLOGY OF EP/PBO COMPOSITE

Wang Fei, Huang Ying, Qi Shuhua, Su Wu, Wu Daowei

(School of Sciences, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710029, China)

ABSTRACT Self-made treatment agent was used to deal with PBO fiber surface and the formula and preparation parameter of PBO reinforced epoxy resin(EP) were studied. The results showed that the formulation adopted DDS had the best interfacial shear strength. When EP content was 35% ~ 37%, the best technology parameter and solidification factor, the interfacial shear strength of PBO fibers reinforced EP composites NOL ring reached 26.28 ~ 29.32 MPa.

KEYWORDS PBO fiber, composite, NOL ring, interfacial shear strength