

PA66 /GF 微复合材料的制备与界面性能^{*}

闵春英¹ 徐志伟² 袁新华¹ 施 周¹ 吉海燕¹

(1. 江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013; 2. 天津工业大学复合材料研究所, 天津 300160)

摘要 采用不同涂层含量的玻璃纤维(GF)制备了GF增强尼龙(PA)66(PA66/GF)微复合材料。对不同涂层含量的纤维表面形貌分别进行了扫描电子显微分析和原子力显微分析,研究了涂层含量、纤维表面形貌与微复合材料界面剪切强度(IFSS)之间的关系。结果表明,当涂层质量分数为0.131%时,纤维宏观表面均一,微观区域表面粗糙,微复合材料的IFSS最大。在较低温度下,提高温度及水溶液的存在会破坏GF与树脂基体之间的结合;在较高温度下,随着老化时间的增长,GF涂层发生分解,破坏了涂层的结构,使得纤维与树脂基体结合变差,导致IFSS迅速降低。

关键词 玻璃纤维 尼龙66 界面 表面形貌 老化

近年来,玻璃纤维(GF)增强树脂在各个领域得到了广泛的应用。在化工防腐领域,其已成功用于生产管道、防腐地板、门窗构件等部件,另外在建材领域、包装、化工、家具等行业也得到广泛应用。最近,长GF增强热塑性塑料在汽车领域得到了迅速的发展。根据资料报道^[1-2],我国每年用于增强树脂的GF需求量为124 kt左右。随着GF增强树脂的大量应用,研究人员越来越认识到,GF与树脂之间的界面强度对材料的性能影响重大。

尼龙(PA)作为五大工程塑料之首,具有优良的耐化学腐蚀性、耐热性、耐磨性和力学性能。GF是最通用的商业化纤维^[1-2],广泛应用于各种通用塑料及工程塑料(如PA增强体),相关的界面研究及应用技术也比较成熟^[3-9]。目前,GF的生产已经进入复杂的工艺时代,以满足航空航天、体育、汽车、建筑等领域的应用需求。与传统的钢材相比,GF增强塑料复合材料具有优异的耐腐蚀、低密度、高拉伸强度等特点,逐渐满足了对纤维材料要求严格的航天、桥梁、汽车行业的要求^[10-11]。因而,若能在制备复合材料之前预先评价GF及其复合材料的性能,对选择适宜的GF是相当关键的。众所周知,对于任何复合材料,界面的好坏对其复合材料整体性能起到关键作用,优异的界面能够最大限度地保留复合材料的界面粘接强度^[12],从而获得性能优异的复合材料。

笔者综合了影响复合材料的不同因素,以成本低、实验操作简单易行的微复合材料作为研究对象,研究了涂层含量、纤维表面形貌和界面剪切强度(IFSS)之间的内在关系,可作为人们在实际生产中优化生产GF的借鉴,提供了可行的制备特定性能

的玻璃纤维增强塑料(GFRP)预评估方法。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA66: 通用级 PA66, 日本 Unitika 公司;

GF: 直径为 13.5 μm , 密度为 2.68 g/cm^3 , 线密度为 0.62 g/m , 纤维表面带不同含量涂层, 美国 PPG 公司;

蚁酸: 化学纯, 市售。

1.2 仪器、设备

单丝拔出测试仪: 自制;

扫描电子显微镜(SEM): S-520型, 日本 HI-TACHI 公司;

原子力显微镜(AFM): Solver P 47型, 俄罗斯 NT-MDT 公司。

1.3 微复合材料试样制备

将GF单丝两端用胶水固定在铝框上,将此单丝和PA66树脂颗粒一同放入真空设备,充 N_2 5 min,加热至PA66颗粒熔化,用针头挑取PA66液滴至GF上,然后降温,将微复合材料移出真空设备。按此方法,分别制得涂层质量分数为0、0.086%、0.131%、0.65%的GF₁、GF₂、GF₃、GF₄共4种PA66/GF微复合材料试样。

1.4 性能测试与表征

利用SEM观察GF的表面形貌,对试样的表面元素进行能谱分析。

利用AFM进行纤维表面形态观察。

将微复合材料粘接在硬纸板上,进行单丝拔出

^{*} 江苏省高校自然科学基金项目(09KJB430002); 江苏大学高层次人才基金项目(08JDC034)

收稿日期: 2010-08-22

IFSS 测试,对 PA66/GF 微复合材料进行界面表征。IFSS 值可以由式(1) 计算得到。

IFSS = \frac{F}{\pi dl} \tag{1}

式中: F ——脱粘力;
 d ——纤维直径;
 l ——树脂球的包埋长度。

2 结果与讨论

2.1 GF 表面形貌

GF1 试样的表面形貌如图 1 所示。由图 1a 可以看出,未加任何涂层的裸纤维表面非常平滑,而图 1b 中,GF 表面的微区域存在很多突起。

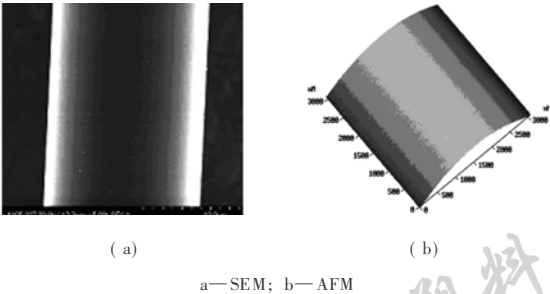


图 1 GF₁ 试样的表面形貌

图 2、图 3 分别为 GF₂、GF₃ 试样的表面形貌。由图 2a、图 2b 可以看出,纤维表面涂层分布比较厚,在纤维的微观区域随机分布有少量的突起,但某些区域仍相对平滑。图 2d 表明,GF₂ 试样中 GF 涂层表面的 C 原子分布比较均匀,C 原子浓度变化相对平缓。由图 3a、图 3b 可以看出,纤维表面的微

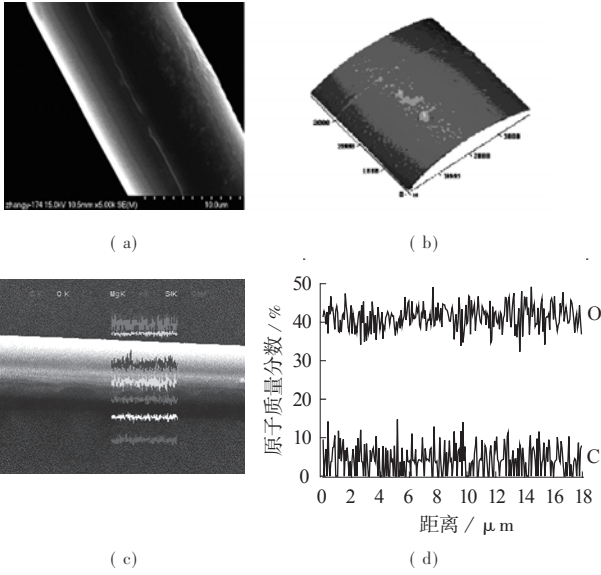


图 2 GF₂ 试样的表面形貌

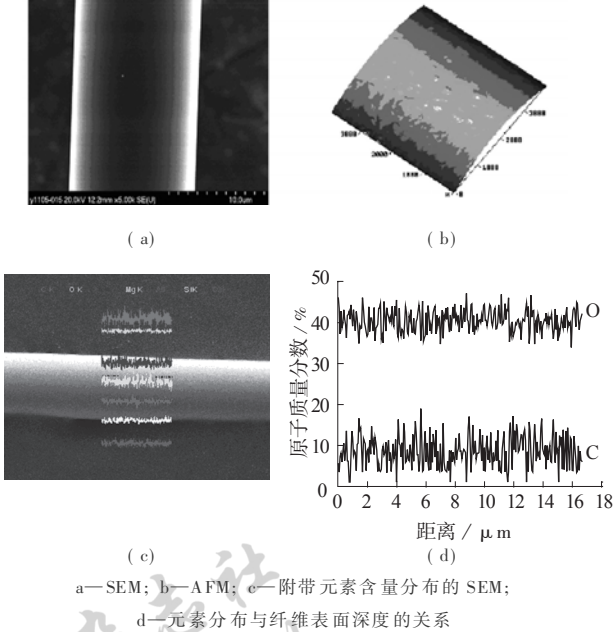


图 3 GF₃ 试样的表面形貌

区域分布着尺寸相近的突起,纤维表面平滑。图 3d 表明,GF 中 C 原子的分布是非均一的,但 C、O 原子的浓度变化不大。从图 2d、图 3d 亦可以看出,C、O 原子含量变化不大。虽然 AFM 显示出表面形貌不规则,但 SEM 显示纤维表面涂层分布是均一的,如图 3a、图 3b 所示。

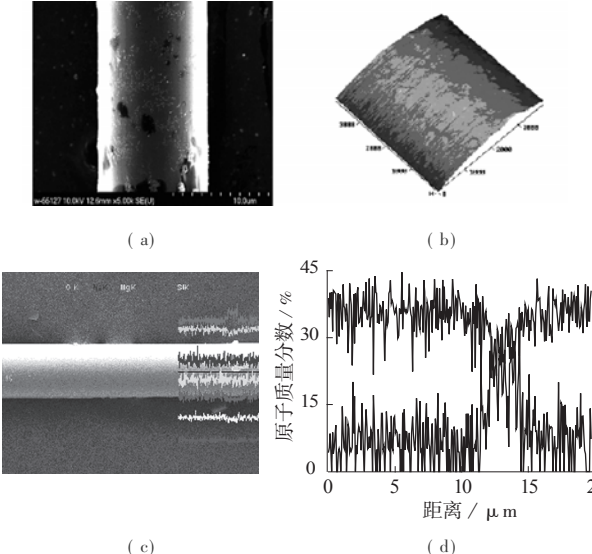


图 4 GF₄ 试样的表面形貌

层脱落所致。从图4d可以看出,在结节处,C元素含量的变化非常大。

2.2 IFSS

图5表明涂层含量对PA66/GF复合材料IFSS的影响。由图5可以看出,当涂层质量分数为0.131%时,复合材料的平均IFSS值最大,达到35.5 MPa,而表面没有任何涂层的裸纤维复合材料的IFSS值最低。另外GF₃与GF₄两个试样的IFSS值均高于前两个微复合材料,因此最佳IFSS值应是涂层质量分数为0.131%时的对应值。当涂层质量分数大于0.131%后,复合材料的IFSS降低,是因为界面涂层含量饱和,涂层在GF表面分布不均一甚至呈结节或片状,导致微复合材料的界面应力集中,破坏了界面的粘接,使得IFSS降低。

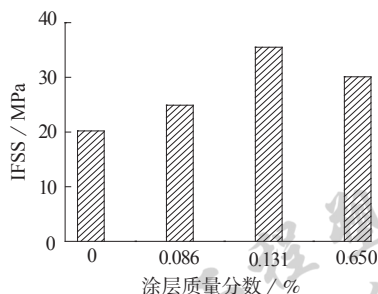


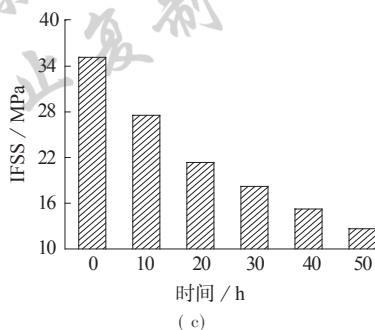
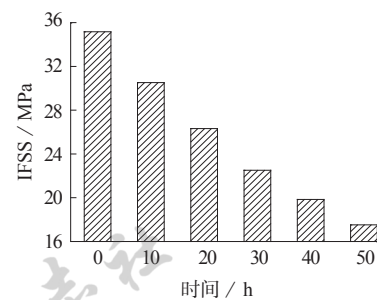
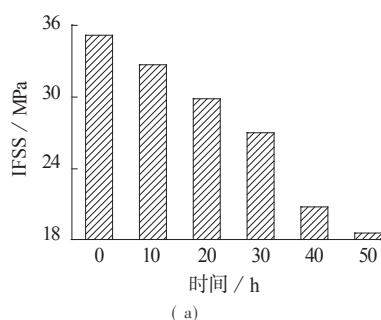
图5 涂层含量对PA66/GF微复合材料IFSS的影响

2.3 老化性能

微复合材料的老化条件因素更为复杂。图6为40、50、60℃条件下,微复合材料的IFSS随老化时间的变化情况。从图6a可以看出,在不同温度下,随着老化时间的增加,微复合材料的IFSS均迅速下降;温度越高,IFSS降低的趋势越剧烈。老化温度40℃、老化50 h后,微复合材料的IFSS由最初的35.17 MPa降至18.63 MPa;在50℃下老化40 h后,微复合材料的IFSS由最初的35.17 MPa降至19.84 MPa,50 h后降至18.63 MPa;60℃下老化40 h后,微复合材料的IFSS由最初的35.17 MPa降至15.24 MPa,50 h后降至12.65 MPa。在较低温度下,提高温度及水溶液的存在会破坏GF与树脂基体之间的结合,随着温度的升高,树脂基体发生分解,破坏了涂层的结构,使得纤维与树脂基体结合变差,导致IFSS迅速降低。除了温度之外,试样在水溶液中的时间也是影响微复合材料IFSS的重要因素。试样在水溶液中的时间越长,IFSS降低也越剧烈。

3 结论

(1) 纤维表面涂层质量分数为0.131%为最佳涂层含量,此时,PA66/GF微复合材料中GF表面是



a—40℃; b—50℃; c—60℃

图6 老化时间对微复合材料IFSS的影响

均一的,而纤维的微观区域却比较粗糙。

(2) 在较低温度下,提高温度及水溶液的存在会破坏GF与树脂基体之间的结合;在较高温度下,随着老化时间的增长,GF涂层发生分解,破坏了涂层的结构,使得纤维与树脂基体结合变差,导致IFSS迅速降低。

参考文献

- [1] Foulc M P, Bergeret A, Ferry L, et al. Study of hygrothermal ageing of glass fiber reinforced PET[J]. Composites, 2005, 89(3): 461-470.
- [2] 卢仁杰, 韩冰, 李锦春. GF增强PLA复合材料的界面设计及性能研究[J]. 工程塑料应用, 2010, 38(4): 25-29.
- [3] Kamani R, Krishnan M, Narayan R. Biofiber-reinforced polypropylene composites[J]. Polym Eng Sci, 1997, 37(2): 476-483.
- [4] 葛丽波, 于伟东. 等离子体在纺织材料上应用现状的探析(上)[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 3(9): 22-24.
- [5] 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[J]. 塑料, 2004, 33(1): 5-8.

- [6] Iglesias J G, Gonzalez B J, Aznar A J, et al. Effect of glass fiber surface treatments on mechanical strength of epoxy based composite materials[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 250 (1) : 251 - 260.
- [7] Mader E, Freitag K H. Interface properties and their influence on short fiber composites[J]. Composites, 1990, 21 (5) : 397 - 402.
- [8] Rohchoon P, Jyongsik J. A study of the impact properties of composites consisting of surface-modified glass fibers in vinyl ester resin[J]. Composites Science and Technology, 1998, 58 (6) : 979 - 985.
- [9] Tomozawa M, Peng Y L. Surface relaxation as a mechanism of static fatigue of pristine silica glass fibers[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998, 240 (1 - 3) : 104 - 109.
- [10] Feng W, Ait Kadi A T. Polymerization compounding composites of nylon-6, 6 /short glass fiber[J]. Polym Compos, 2003, 24 (4) : 512 - 524.
- [11] 王汝敏, 郑水蓉, 郑亚萍. 聚合物基复合材料及工艺[M]. 科学出版社, 2004: 28 - 291.
- [12] 郑安呐, 胡福增. 树脂基复合材料界面结合的研究Ⅱ: 界面优化及界面横晶的研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2004 (6) : 16 - 19.

PREPARATION AND INTERFACIAL PROPERTIES OF POLYAMIDE 66/GLASS FIBER MICROCOMPOSITES

Min Chunying¹, Xu Zhiwei², Yuan Xinhua¹, Song Haojie¹, Ji Haiyan¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China;

2. Composite Materials Research Institute, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)

ABSTRACT Polyamide 66/Glass Fiber microcomposites with different kind of binder coverage were prepared. SEM - EDX and AFM were applied to analyze the morphology of the surface of the glass fiber. The relationships among the binder coverage, the morphology of the surface of the glass fiber and the interfacial shear stress (IFSS) of polyamide 66 / glass fiber microcomposites were investigated. From the results of the aging experiments, it was possible to note that the temperature and the water were helpful to decrease toughness between fiber and resin at lower temperature. When the temperature reached the reaction temperature, hydrolysis started and destroyed the structure of coating, resulting in lower IFSS.

KEYWORDS glass fiber, polyamide 66, interphase, surface morphology, aging

帝斯曼上海新研发中心 11 月启用

全球复合材料行业树脂领导者帝斯曼 (DSM) 公司宣布在对其南京现有技术服务队伍进行扩充的同时,将在上海帝斯曼中国园区内成立一个全新的复合材料树脂研发中心,进一步提高其在中国的创新实力。新的研发中心将于 2010 年 11 月正式启用。

在“2010 北京中国风能大会暨展览会”的媒体发布会上,帝斯曼复合材料树脂总裁介绍说,中国和亚洲地区的经济正在迅速增长,本地的产品创新和应用发展已经成为关键的驱动力,需要更多更深入的专业技术。而此前,这些研发项目都是由帝斯曼在荷兰 Zwolle 以及 Geleen 的性能材料研究中心来完成。

帝斯曼复合材料树脂亚洲业务总监预计,未来中国市场强劲增长的势头将会继续,为了更好地向客户提供本地化支持和专业技术,增加了在中国的投资,包括在上海设立新的研发中心,在南京扩充技术服务能力。

新的研发中心拥有从树脂配方到复合材料应用开发的一系列研发能力以及高素质的技术人员。此外,它也将成为帝斯曼全球拉挤工艺和燃烧、烟雾生成和毒性研究的卓越中心。

该中心将与帝斯曼全球研发机构以及本地的合作伙伴、研究机构和大学共同紧密合作,致力于打造一个服务于全球和中国本地客户的研发队伍,为可持续材料和应用方案的快

速创新而做出贡献。

(材)

2010 年 JEC 亚洲创新奖名单揭晓

以“生产流程的自动化”为主题的第三届 JEC 亚洲复合材料展于 2010 年 10 月 12 日 ~14 日在新加坡 SUNTEC 国际展览中心举行。本次展会反映了复合材料产业在亚太地区、中东地区、澳大利亚和新西兰地区的巨大增长潜力。今年展会的焦点集中在澳大利亚、中国、中国台湾省、印度、印度尼西亚、新西兰、马来西亚、韩国、新加坡和日本的复合材料企业所取得的成就。力求为复合材料领域在当前经济形势下如何走出危机,提振产业经济提供了创新的解决方案。

JEC 创新奖创立于 1998 年,其目标是推广创新复合材料制品。评审团由业界知名专家组成。根据各家公司的技术利益、市场潜力、合作伙伴关系、财政影响以及原创性,在不同的应用类别中挑选出最好的复合材料创新方案。JEC 亚洲创新奖在此基础上发展而来,在今年第三届 JEC 亚洲复合材料展开幕式暨创新奖颁奖会上授出。内容涵盖环保材料、航空航天、汽车、电子等领域。我国三家公司获奖,其中罗迪亚 (中国) 公司生产的用于复合材料生产的环保型溶剂 Rhodiasoly 在环保原材料类别获奖;巨石集团生产的用于高密度聚乙烯复合材料管道的高性能玻璃纤维 E6DR - 735 - 386T 在高级原材料类别获奖;亨斯迈公司先进材料 (中国) 生产的用于复合材料部件中的 OLED 照明在电子电气工程一类获奖。

(复)