

纳米 SiO₂ 对 EP/国产芳纶Ⅲ纤维复合材料性能的影响

张淑慧 梁国正

崔红 张炜 王斌

(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710072)

(西安航天复合材料研究所,西安 710025)

摘要 选择纳米 SiO₂作为增强材料改性环氧树脂(EP)基体,与国产芳纶Ⅲ纤维缠绕成复合材料。研究了不同含量的纳米 SiO₂对 EP 基体拉伸性能和冲击性能的影响;通过 NOL 环复合材料剪切强度测试和纤维缠绕 150 mm 容器水压爆破实验,研究了不同含量纳米 SiO₂对 EP/国产芳纶Ⅲ纤维复合材料层间剪切强度和纤维强度转化率的影响。结果表明,EP 基体中纳米 SiO₂质量分数为 3% 时,对基体拉伸和冲击性能均有显著改善,拉伸强度和冲击强度分别提高 28.8% 和 22.6%,EP/国产芳纶Ⅲ纤维复合材料的层间剪切强度达到最大值,比未改性配方高出约 56.8%;150 mm 容器水压爆破结果表明,纳米 SiO₂的加入使纤维强度转化率平均提高 7% 以上。

关键词 纳米 SiO₂ 环氧树脂 芳纶纤维 复合材料 改性 层间剪切强度 纤维强度转化率

“十五”期间,我国自行研制开发的一种新型芳香族共聚酰胺纤维——国产芳纶Ⅲ纤维,已基本攻克纤维生产关键技术。该纤维拉伸强度高,可达 4230 MPa,将被用来取代 F-12 芳纶纤维作为我国未来大型固体火箭发动机复合材料壳体的主体材料。我国发动机壳体材料主要以环氧树脂(EP)为基体,采用纤维缠绕工艺技术,而国产芳纶Ⅲ纤维与 EP 之间的粘结性能较差,致使复合材料的层间剪切强度较低,缠绕的壳体纤维强度转化率也较低。因此本研究从 EP 基体改性着手来改善国产芳纶Ⅲ纤维与基体之间的界面粘结性能。刚性无机粒子增强增韧聚合物的方法作为一种获得低成本、高性能改性材料的途径已引起人们的重视^[1-2]。与普通无机粉末粒子相比,纳米无机粒子的表面缺陷、非配对原子多,与聚合物发生物理或化学结合的可能性大,且与聚合物基体间有较强的界面结合,可提高聚合物承担载荷的能力,达到增强增韧聚合物的目的。笔者采用纳米 SiO₂改性 EP,研究了其对基体力学性能及对 EP/国产芳纶Ⅲ纤维复合材料层间剪切性能和容器纤维强度转化率的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

国产芳纶Ⅲ纤维:中蓝集团晨光化工研究院,

EP: E-51,无锡树脂厂;

EP: TDE-85,天津津东化工厂;

纳米 SiO₂:经表面处理,比表面积 640 m²/g,平均粒径 10 nm,浙江舟山明日纳米材料有限公司;

丙酮:工业品,西安化学试剂厂。

1.2 主要设备及仪器

高剪切混合乳化机: BME-100L 型,上海威宇

机电制造有限公司;

小型卧式缠绕机: DSC-1 型,哈尔滨玻璃钢研究所;

立式缠绕机: LC-800 型,哈尔滨玻璃钢研究所;

电子万能材料试验机: ESS-10T-S 型,日本岛津公司;

扫描电子显微镜(SEM): S-570 型,日本 Hitachi 公司;

万能材料试验机: 4505 型,英国英斯特朗公司。

1.3 试样制备

首先将纳米 SiO₂在(110±5)℃烘箱中预烘 1 h 以除去水分;然后将两种 EP(E-51、TDE-85)混合并加热至 100℃左右,加入烘干的纳米 SiO₂,利用高剪切混合乳化机搅拌约 30 min;依次加入计量好的各种助剂;然后将配制好的胶液倒入丙酮中,备用。最后进行 NOL 环(150 mm)和 150 mm 容器缠绕成型。NOL 环的制作工艺流程如图 1 所示,150 mm 容器的制作工艺如图 2 示。

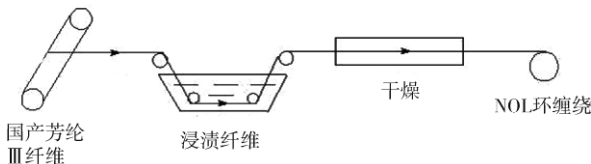


图1 NOL环的制作工艺流程



图2 150 mm 容器的制作工艺流程

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB 2568 - 1981 测试;冲击性能按 GB 2571 - 1995 测试。

层间剪切性能通过 NOL 环制备尺寸为 18 mm ×6 mm ×3 mm 的试样,按 GB 1461 - 1988 测试。层间剪切强度按式(1)计算:

ILSS = \frac{3P}{4bd} \tag{1}

式中:ILSS 为层间剪切强度;P 为断裂强度;b 为试样宽度;d 为试样厚度。

环向纤维强度按 GB 6058 - 1985 通过壳体水压爆破试验测试,根据式(2)计算:

\sigma_r = \frac{pD}{4A_0 r_e n_e} (2 - \text{tg}^2 \alpha) \tag{2}

式中:σ_r 为壳体环向纤维强度;p 为壳体爆破压强;D 为壳体直径;A₀ 为纤维截面积;r_e 为壳体环向纤维的线密度;n_e 为环向纤维层数;α 为缠绕角。

微观结构通过 SEM 观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 纳米 SiO₂ 对 EP 力学性能的影响

将纳米 SiO₂ 粒子以高速剪切的方式加入 EP 基体中,浇注体固化脱模后测得的力学性能见表 1。从表 1 可以看出,当纳米 SiO₂ 质量分数为 2% ~6% 时,树脂基体的拉伸性能均有显著改善,尤其是当纳米 SiO₂ 质量分数为 3% 时,其冲击强度也提高较为显著,此时拉伸强度和冲击强度比基体分别提高 28.8% 和 22.6%。当纳米 SiO₂ 质量分数增加至 7% ~8% 时,浇注体的力学性能大多下降,尤其是冲击强度明显低于未改性树脂基体。

表 1 纳米 SiO₂ 含量对 EP 基体力学性能的影响

纳米 SiO ₂ 质量分数 / %	拉伸强度 / MPa	拉伸弹性模量 / GPa	断裂伸长率 / %	冲击强度 / J · cm ⁻²
0	77.4	3.43	2.8	2.97
1	89.7	3.07	3.8	2.11
2	97.2	3.50	3.7	3.18
3	99.7	3.69	3.7	3.64
4	94.4	3.66	3.5	2.29
5	93.6	3.63	3.5	2.27
6	100.0	3.43	3.6	2.24
7	77.8	3.80	2.4	1.93
8	65.7	3.89	2.0	1.34

对于纳米 SiO₂ 对 EP 的增强增韧,分析认为这是由于^[3-6]:①纳米 SiO₂ 粒子作为聚合物分子链的交联点,对 EP 基体的拉伸强度有贡献。②纳米 SiO₂ 粒子具有应力集中与应力辐射的平衡效应。通

过吸收冲击能量与辐射能量,使基体无明显的应力集中现象,达到复合材料的应力平衡状态。③纳米 SiO₂ 粒子具有能量传递效应。其存在使基体树脂裂纹扩展受阻和钝化,不使裂纹发展为破坏性开裂。④纳米 SiO₂ 粒子比表面积大,与基体之间的接触面积大,材料受冲击时产生更多的微裂纹和塑性变形,吸收更多的冲击能,提高增韧效果。当纳米 SiO₂ 粒子含量达到某一临界值时,粒子之间过于接近,材料受冲击时产生微裂纹和塑性变形太大,发展成宏观应力开裂,造成复合材料性能下降。⑤纳米 SiO₂ 粒子具有特殊的表面结构,表面非配对原子多,与 EP 发生物理或化学结合的可能性大;同时该粒子表面所含有大量羟基也使其与 EP 具有较好的结合力,能充分吸附、键合,增强粒子与界面的结合。

2.2 纳米 SiO₂ 对复合材料剪切性能的影响

EP/国产芳纶Ⅲ纤维 NOL 环复合材料的层间剪切强度测试结果见图 3。从图 3 可看出,EP 基体经质量分数为 1% ~5% 的纳米 SiO₂ 改性后,复合材料的层间剪切强度均高于基体未改性配方,且复合材料的层间剪切强度在纳米 SiO₂ 质量分数为 3% 时出现最大值,在该含量下比未改性配方高出约 56.8%。NOL 环层间剪切试样破坏断面形貌见图 4。

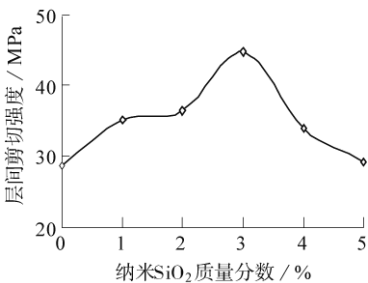
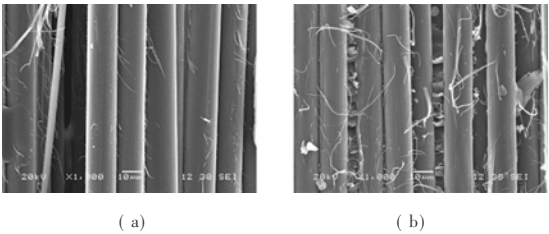


图 3 纳米 SiO₂ 含量对 EP/国产芳纶Ⅲ纤维 NOL 环复合材料层间剪切强度的影响



a—树脂未经纳米 SiO₂ 改性;b—树脂经 3% 纳米 SiO₂ 改性

图 4 复合材料层间剪切试样破坏面形貌的 SEM 照片

从图 4a 可以看出,EP 基体未经纳米 SiO₂ 改性时,用该配方缠绕的 NOL 环复合材料的层间剪切试样破坏形貌呈现纤维整根从基体中脱出,其破坏面主要由裸露纤维构成,纤维异常干净且不粘带树脂,

表明纤维与树脂粘结较差。从图 4b 可以看出, EP 基体经质量分数 3% 的纳米 SiO₂ 改性后, NOL 环复合材料层间剪切试样破坏形貌的主要特征是纤维出现微纤化; 纤维间树脂呈锯齿状破坏。这表明材料在受力时界面相承受了一定的应力, 应力传递到基体树脂中后, 使树脂发生共聚性破坏, 这也说明树脂与纤维之间的粘结较好; 同时说明纳米粒子的加入能够有效改善纤维 - 基体之间的界面粘结, 这意味着在 EP 基体中添加适当含量的纳米 SiO₂, 复合材料的纤维强度转化率也将有望得到较大幅度的提高。

2.3 纳米 SiO₂ 对复合材料压力容器性能的影响

(1) 纳米 SiO₂ 对纤维强度转化率的影响

根据前人研究结果可知, 在 NOL 环上复合材料层间剪切性能好的配方体系, 在 150 mm 容器壳体中的纤维强度转化率也较高^[7-8], 因此选用质量分数为 3% 的纳米 SiO₂ 改性 EP 体系缠绕 150 mm 壳体, 在同样工艺条件下用未改性的树脂基体配方进行对比试验, 结果见表 2。

表 2 纳米 SiO₂ 改性对纤维强度转化率的影响

配方	设计压强 /MPa	爆破压强 /MPa	纤维强度转化率/%
未改性	25	26.2	62.1
改性	25	28.0	66.4

从表 2 可看出, 纳米 SiO₂ 改性配方容器的爆破压强高于树脂未改性的容器, 其纤维强度转化率提高约 7.0%。因此, 基体配方中加入一定含量的纳米 SiO₂ 粒子可以有效改善树脂和纤维之间的界面粘结性能, 提高壳体复合材料纤维强度转化率。纳米 SiO₂ 改性 EP 提高纤维强度转化率的原因可能在于纳米 SiO₂ 粒子本身具有各种特殊效应, 其链状聚集体又具有类似高分子链的弹性力学属性^[9], 该链通过自身接触形成的三维网络和/或吸附在粒子链表面的 EP 高分子链缠结和吸附, 形成复合三维网络, 使粒子网络与 EP 高分子网络互相延伸, 交错混杂在一起, 有效地消除两者的界面能差, 从而实现无机/有机分子链水平复合, 复合体能随着基体形变而通过自身的屈服变形过程吸收大量的能量, 从而起到增强、增韧的作用。同时由于纳米 SiO₂ 粒子链的粒子球面的存在使复合材料的各部位处于均匀受力, 不易形成应力集中。当纤维增强 EP 复合材料出现裂纹时, 裂纹遇到粒子链会发生偏转, 同时伴随着纳米 SiO₂ 粒子链的拔出, 使困于高分子网络中的粒子链所受的应力能有效地传递给复合三维网络,

增大拔出的阻力, 消耗更多的变形功, 因而改善树脂基体与纤维界面之间的粘接性能, 最终使纤维强度得到有效发挥, 从而实现纤维强度转化率的提高。

(2) 纳米 SiO₂ 对复合材料压力容器破坏模式的影响

将纳米 SiO₂ 改性 EP/国产芳纶Ⅲ纤维与 EP/国产芳纶Ⅲ纤维复合材料压力容器分别进行水压爆破试验, 壳体破坏后的状况见图 5。从图 5 可看出, 两种配方的容器水压爆破后的破坏部位较理想, 均在筒身段破坏。但从破坏状态观察, 未改性配方缠绕的壳体(图 5a) 水压爆破后破坏面存在大量毡片状, 表明复合材料壳体层间剪切强度低, 纤维强度转化率不高。而纳米 SiO₂ 改性配方缠绕的壳体(图 5b) 破坏形式显示壳体受力较均匀, 没有大量毡片状破坏现象, 表明纤维与基体之间的界面粘结良好, 壳体层间粘结状态也较好, 纤维强度转化率较高。虽然图 5b 未完全断裂, 但从破坏变形情况可以看出, 显示材料发生明显塑性变形, 表明材料韧性有所改善。因此, 从壳体破坏模式也表明纳米 SiO₂ 改性 EP 基体可以有效提高纤维强度转化率。



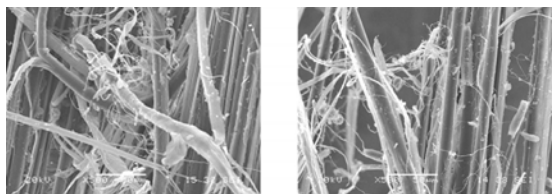
a—树脂未经纳米 SiO₂ 改性; b—树脂经 3% 纳米 SiO₂ 改性

图 5 水压爆破后的 150 mm 容器

(3) 复合材料壳体破坏形貌微观状态分析

图 6 为 EP/国产芳纶Ⅲ纤维与纳米 SiO₂ 改性 EP/国产芳纶Ⅲ纤维缠绕的 150 mm 复合材料压力容器水压爆破后剪切破坏面的 SEM 照片。从图 6a 可以看出, 树脂未经纳米 SiO₂ 改性的容器水压爆破后, 破坏面主要是由裸露纤维、脱粘纤维、纤维表面或纤维之间的树脂残块等微观破坏机制组成, 破坏主要发生在界面, 表明纤维与基体的界面粘结性能不好, 易形成大面积分层而导致较低的爆破压力。从图 6b 可以看出, 树脂经 3% 纳米 SiO₂ 改性后的容器水压爆破后, 纤维与树脂基体粘结良好。树脂呈剪切破坏形式, 破坏面上裸露纤维少; 纤维与纤维间仅仅夹有一层完好的或已有破坏开裂的树脂层, 表明其破坏面主要是基体内聚破坏, 这说明树脂与芳纶纤维的粘结是相适应的, 它在爆破时吸收的能量

较多。破坏面既没有发生在易分层的界面,也没有因基体与纤维粘结太牢而撕裂芳纶纤维表皮,而是在纤维表面牢牢地粘有很多因树脂基体发生剪切破坏而留下的齿状树脂块。因此,从两种配方的微观状态分析可知,纳米 SiO_2 粒子改性过的 EP 基体与国产芳纶 III 纤维是相适应的,它可以有效改善二者之间的粘结状态,提高纤维强度转化率。简言之,纳米 SiO_2 粒子改性 EP 基体是提高国产芳纶 III 纤维纤维强度转化率的一个行之有效的方法。



(a)

(b)

a—树脂未经纳米 SiO_2 改性; b—树脂经 3% 纳米 SiO_2 改性

图6 150 mm 容器水压爆破后破坏面 SEM 典型照片

3 结论

(1) 采用直接共混法在 EP 中分散已表面处理过的纳米 SiO_2 , 不但满足实验要求, 而且设备简单, 操作方便, 可用于工业化连续生产。

(2) 纳米 SiO_2 质量分数为 2% ~ 6% 时, 对 EP 基体的拉伸性能有显著改善, 尤其是当纳米 SiO_2 质量分数达到 3% 时, 其拉伸强度和冲击强度提高较为显著, 分别为 99.7 MPa (提高约 28.8%) 和 3.64 J/cm² (提高约 22.6%)。添加纳米 SiO_2 粒子是改善 EP 基体的拉伸强度和冲击强度的有效途径之一。

(3) NOL 环复合材料剪切强度测试结果表明, 纳米 SiO_2 的加入使复合材料层间剪切强度均有所提高, 且纳米 SiO_2 质量分数为 3% 时, 复合材料的层

间剪切强度达到最大值, 在该含量下比未改性配方高出约 56.8%。

(4) 150 mm 容器水压爆破结果表明, 纳米 SiO_2 的加入使纤维强度转化率提高约 7%, 因此在 EP 基体中添加纳米 SiO_2 是改善国产芳纶 III 纤维与树脂基体之间的界面粘结性能的有效方法之一。

参考文献

- [1] 王娜, 张静, 戴彩云, 等. 环氧树脂/纳米介孔分子筛复合材料的制备及性能研究[J]. 工程塑料应用, 2006, 34(5): 15-18.
- [2] 倪忠斌, 陈明清, 王伟. 改性二氧化硅/环氧树脂体系的制备[J]. 中国塑料, 2005, 19(12): 29-31.
- [3] 任俊, 卢寿慈, 沈健, 等. 超微粉体的抗团聚分散及其调控[C]. 2003 年中国纳米微粉体制备技术与技术应用研讨会论文集, 北京, 2003, 9: 135-139.
- [4] Zheng Yaping, Zheng Ying, Ning Rongchang. Effects of nanoparticles SiO_2 on the performance of nanocomposites[J]. Materials Letters, 2003, 57(19): 2940-2944.
- [5] Yao X F, Yeh H Y, Zhou D, et al. The structural characterization and properties of SiO_2 -epoxy nanocomposites[J]. Journal of Composite Materials, 2006, 40(4): 371-381.
- [6] Ghose S, Watson K A, Sun K J, et al. High temperature resin/carbon nanotube composite fabrication[J]. Composites Science and Technology, 2006, 24(2): 1-8.
- [7] 林德春. 先进复合材料在航天领域应用的最新进展——复合材料进展[M]. 北京: 航空工业出版社, 1994.
- [8] 杨建奎. 12 纤维预浸渍成型工艺研究[J]. 宇航材料工艺, 2000(6): 14-22.
- [9] 庄清平. 聚合物基/ SiO_2 纳米复合材料增强增韧机理的新发现[C]. 2003 年中国纳米微粉体制备技术与应用研讨会论文集, 北京, 2003: 4-5.
- [10] Bodo F, Florian H G, Malte H G, et al. Fundamental aspects of nano-reinforced composites[J]. Composites Science and Technology, 2006, 66(16): 3115-3125.

INFLUENCE OF NANO- SiO_2 ON PROPERTIES OF EP/DOMESTIC ARAMID FIBER III COMPOSITE

Zhang Shuhui, Liang Guozheng

(Department of Applied Chemistry, School of Sciences, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Cui Hong, Zhang Wei, Wang Bin

(Xi'an Aerospace Composites Research Institute, Xi'an 710025, China)

ABSTRACT Epoxy resin(EP) was modified by nano- SiO_2 , and modified EP was wound with domestic aramid fiber III. The effects of nano- SiO_2 content on the tensile strength and impact strength of EP and interlaminar shear strength and fiber strength conversion of EP/domestic aramid fiber III composite were studied. The results showed that when the content of nano- SiO_2 in EP matrix was 3%, the tensile strength and impact strength of EP were improved by 28.8% and 22.6% respectively; the interlaminar shear strength of composite NOL ring was improved by 56.8%; hydroburst test result of 150 mm filament-wound vessel indicated that the fiber strength conversion was improved by over 7%.

KEYWORDS nano- SiO_2 , epoxy resin, aramid fiber, composite, modification, interlaminar shear strength, fiber strength conversion