

环氧树脂/PBO 纤维复合材料性能研究

陈 艳 郑志才 魏化震 王兆增 葛林海 安运成

(中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

摘要 对环氧树脂(EP)/聚对苯撑苯并二恶唑(PBO)纤维复合材料的性能进行初步研究。结果表明,用浓度 70% 的甲基磺酸(MSA)溶液对 PBO 纤维表面进行处理,可改善 PBO 纤维与 EP 基体的粘结强度,但同时使 PBO 纤维的拉伸性能降低;对 PBO 纤维处理 2h 后,以胺类固化剂固化的 EP/PBO 纤维复合材料的层间剪切强度比处理前提高 41%,以酸酐固化剂固化的 EP/PBO 纤维复合材料的层间剪切强度比处理前提高 48%;前者的层间剪切强度大于后者。

关键词 环氧树脂 PBO 纤维 复合材料 力学性能 表面处理

聚对苯撑苯并二恶唑(PBO)是一种含杂环的苯氮聚合物。PBO 纤维具有优异的力学性能、较好的耐热性能和阻燃性能、良好的尺寸稳定性及化学稳定性等,其强度、模量均比 Kevlar 纤维高 1 倍以上,其它如耐老化性、耐切割性、耐磨性及液晶相成膜成纤加工工艺等均比 Kevlar 纤维好^[1]。PBO 纤维最初是由美国空军材料实验室作为耐高温性能比 Kevlar 纤维好的飞机用结构材料而开发的,之后美国 DOW 化学公司与日本东洋纺公司共同开发 PBO 纤维制造技术,1995 年日本东洋纺公司购买了美国 DOW 公司的专利权并开始中试生产,将其商品名定为“Zylon”。经过 10 多年的开发研究,目前 PBO 纤维的拉伸强度已达到 7 GPa,拉伸弹性模量达到 300~400 GPa,成为目前比强度和比模量最高的纤维,被誉为 21 世纪的超级纤维^[2,3]。

PBO 纤维优异的性能使其越来越广泛地应用于复合材料中。笔者对环氧树脂(EP)/PBO 纤维复合材料进行了初步研究,考察了 EP 基体对复合材料力学性能的影响及表面处理剂对 PBO 纤维拉伸性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PBO 纤维: PBO-AS, 线密度为 168 tex, 日本东丽公司;

EP: E-51, 环氧值 0.51 eq/100 g, 无锡树脂厂;

EP: TDE-85, 环氧值 0.85 eq/100 g, 天津合成材料研究所;

改性胺固化剂: 自制;

液体酸酐: HK-021, 温州清明化工公司;

增韧剂: 自制;

甲基磺酸(MSA)溶液: 浓度为 70%, 河北亚诺

化工有限公司。

1.2 主要设备、仪器

缠绕机: LA600 x3000/4A 型, 法国 PM 公司;

电热鼓风干燥箱: 101A-3 型, 淄博金火工贸有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): QUANTA200 型, 美国 FEI 公司。

1.3 试样制备

按 GB/T 3362-1982 制备 PBO 纤维复丝;

按 GB/T 2578-1989 制备 EP/单向 PBO 纤维复合材料环形试样。

1.4 性能测试

PBO 纤维的拉伸性能按 GB/T 3362-1982 测试;

EP/PBO 纤维复合材料的拉伸性能按 GB/T 1458-1988 测试;

EP/PBO 纤维复合材料的剪切性能按 GB/T 1461-1988 测试;

用 SEM 观察 EP/PBO 纤维复合材料环形试样断口及 PBO 纤维表面形貌并拍照;

EP/PBO 纤维复合材料的树脂含量按 GB/T 3855-1983 测试。

2 结果与讨论

2.1 两种 EP 基体及 PBO 纤维的性能

按一定配比将 TDE-85 EP 和 E-51 EP 混合, 加入改性胺固化剂制得 EP, 记为 HY1; 在 E-51 EP 中加入一定量的增韧剂, 并以酸酐为固化剂制得 EP, 记为 HY2。表 1 给出两种 EP 基体及 PBO 纤维的性能。

表 1 两种 EP 基体及 PBO 纤维的性能

项目	HY1	HY2	PBO 纤维
拉伸强度 /MPa	70.0	78.0	5 162
拉伸弹性模量 /GPa	3.21	2.9	180
弯曲强度 /MPa	97.1	101	
弯曲弹性模量 /GPa	3.29	3.21	
断裂伸长率 /%	7.71	2.30	3.4
压缩强度 /MPa	94.0	110	
压缩弹性模量 /GPa	3.16	2.92	
热变形温度 /℃	80.6	135	

2.2 EP 基体对 EP/PBO 纤维复合材料力学性能的影响

复合材料的性能可以直观地反映基体树脂与纤维的复合情况。采用未经表面处理的 PBO 纤维分别增强 HY1、HY2 制得 EP/PBO 纤维复合材料。表 2 列出 EP/PBO 纤维复合材料的力学性能。

表 2 EP/PBO 纤维复合材料的力学性能

基体树脂	拉伸强度 /GPa	拉伸弹性模量 /GPa	层间剪切强度 /MPa
HY1	3.07	159	25.6
HY2	2.96	170	9.57

由表 2 可以看出,使用未经表面处理的 PBO 纤维制得的 EP/PBO 纤维复合材料具有较高的拉伸强度、拉伸弹性模量,但层间剪切强度明显低于其它高性能纤维复合材料(芳纶纤维复合材料的层间剪切强度为 50 MPa, Kevlar-49 纤维复合材料的层间剪切强度为 36 MPa)^[4]。

由表 2 还可以看出,以 HY1 为基体的 EP/PBO 纤维复合材料的拉伸性能与以 HY2 为基体的 EP/PBO 纤维复合材料相差不大,但后者的层间剪切强度大大低于前者,说明 HY1 与 PBO 纤维的界面结合能力优于 HY2。这可能是因为 HY1 含有活性胺基团,可与 PBO 纤维表面的胺基团一起参与固化反应,二者之间不仅容易形成化学键合,而且还有力学结合作用,因此层间剪切强度较高;而 HY2 与 PBO 纤维则不易形成化学键合,二者之间的结合力较弱,因此层间剪切强度较低。

图 1 为 EP/PBO 纤维复合材料环形试样拉伸断口的 SEM 照片。由图 1a 可以看出, HY1 对 PBO 纤维的浸润性较好, HY1 均匀附着在 PBO 纤维上,能较好地起到传递载荷的作用,有利于发挥 PBO 纤维的高强特性。由图 1b 可以看出, PBO 纤维表面严重贫胶,且纤维有分丝现象,说明 HY2 对 PBO 纤维的浸润性较差。

经测定,以 HY1、HY2 为基体的 EP/PBO 纤维

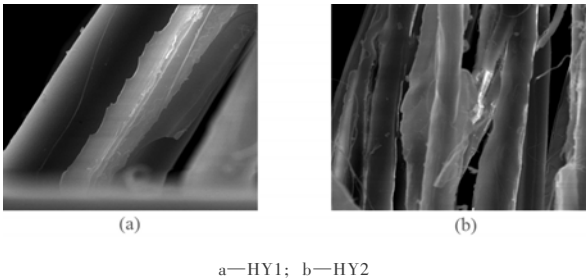


图 1 EP/PBO 纤维复合材料环形试样拉伸断口的 SEM 照片

复合材料的树脂含量分别为 21%、30%,树脂含量均较低。这是因为在湿法缠绕过程中,EP 不易浸透 PBO 纤维束且大部分 EP 在缠绕张力的作用下会渐渐迁移至制品表面,致使最终 EP/PBO 纤维复合材料的基体树脂含量较低。另外,以 HY2 为基体的 EP/PBO 纤维复合材料环形试样表面明显贫胶,部分纤维起毛而脱离试样,不易脱模;而以 HY1 为基体的 EP/PBO 纤维复合材料环形试样内外表面较光滑,较易脱模。

2.3 PBO 纤维的表面处理及对 PBO 纤维拉伸性能的影响

图 2 是 PBO 纤维表面处理前的 SEM 照片。由图 2 可以看出,处理前 PBO 纤维呈圆柱状,表面光滑。由于 PBO 纤维表面缺少活性基团,导致其与基体树脂的粘结强度差。

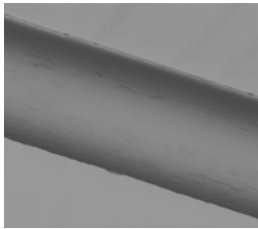


图 2 PBO 纤维表面处理前的 SEM 照片

为提高 PBO 纤维与基体树脂的粘结强度,需对 PBO 纤维表面进行处理^[5],其步骤为:先用丙酮清洗 PBO 纤维束,烘干,于 30℃放入 MSA 溶液中浸泡一定时间,然后用蒸馏水冲洗数次,以将残留在 PBO 纤维表面的酸液除去,烘干。

图 3 分别是经不同时间处理的 PBO 纤维表面的 SEM 照片。由图 3 可以看出,对 PBO 纤维表面进行处理后,其表面被 MSA 破坏,原本光滑的纤维表面变得粗糙,增大了 PBO 纤维与基体树脂间的接触表面积,有利于基体树脂附着在纤维表面。笔者将 PBO 纤维经 MSA 溶液处理 2 h 后,用来制备 EP/PBO 纤维复合材料,并分别测试了其层间剪切强度,以 HY1 为基体的 EP/PBO 纤维复合材料的层间

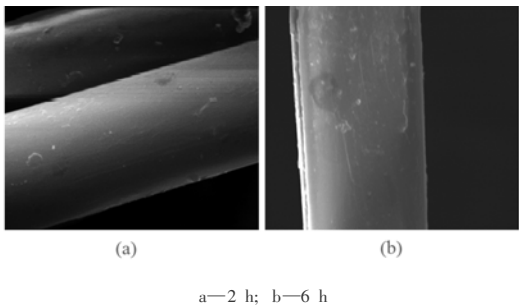


图3 PBO纤维表面处理后的SEM照片

剪切强度由25.6 MPa提高到36.2 MPa,以HY2为基体的EP/PBO纤维复合材料的层间剪切强度由9.57 MPa提高到14.2 MPa,分别提高41%、48%。但是,对PBO纤维表面进行处理,会降低PBO纤维的拉伸性能,表3列出用70%MSA溶液处理不同时间对PBO纤维拉伸强度的影响结果。

表3 不同处理时间对PBO纤维拉伸强度的影响

项目	处理时间/h		
	0	2	6
拉伸强度/MPa	5 162	4 785	3 887

由表3可以看出,PBO纤维经表面处理后,其拉伸强度均有所降低,且表面处理时间越长,PBO纤维的拉伸强度越低。因此在提高EP/PBO纤维复合材料层间剪切性能的同时,如何尽可能保持PBO纤维的拉伸性能,是PBO纤维表面处理研究的重点。

STUDY ON PROPERTIES OF EPOXY RESIN/PBO FIBER COMPOSITE

Chen Yan, Zheng Zhicai, Wei Huazhen, Wang Zhaozeng, Ge Linhai, An Yuncheng
(CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

ABSTRACT The properties of epoxy resin (EP) / PBO fiber composite are studied preliminarily. The results show that the adhesive strength between PBO fiber and EP matrix can be improved by treating PBO fiber with 70% concentration of MSA solution, while the tensile properites of PBO fiber are decreased simultaneously. The interlaminar shear strength of composite using EP cured by amine increased by 41%, the strength of composite using EP cured by anhydride increases by 48% after PBO fiber is treated for two hours. The interlaminar shear strength of composite using EP cured by amine is superior to that of composite using EP cured by anhydride.

KEYWORDS epoxy resin, PBO fiber, composite, mechanical property, surface treatment

台湾奇美扩建镇江工厂

我国台湾省奇美集团将赴大陆投资面板关键材料工业。奇美实业将投入7000万美元资金,扩大奇美镇江工厂的生产规模,除扩建(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)工厂外,还将新建一座聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)工厂。PMMA是LCD导光板的关键材料。据奇美镇江工厂董事长许春华表示:奇美镇江工厂目前ABS的年生产能力为15万t、聚苯乙烯(PS)的年生产能力为30万t。奇美实业将计划投入7000万美元扩建新建生产项目,这次扩增ABS的年生产能力为10万t,新增PMMA的年生产能力为10万t。PMMA厂计划

3 结论

- (1) PBO纤维具有优异的性能,但与EP基体的界面粘结强度较差,用70%的MSA溶液对PBO纤维进行表面处理,可改善PBO纤维与EP基体的粘结强度,但同时降低了PBO纤维的拉伸性能。
- (2) EP/PBO纤维复合材料的拉伸性能较高,但层间剪切强度较低。对PBO纤维处理2h后,以HY1为基体的EP/PBO纤维复合材料的层间剪切强度比处理前提高41%,以HY2为基体的EP/PBO纤维复合材料的层间剪切强度比处理前提高48%。以胺类固化剂固化的EP/PBO纤维复合材料的层间剪切强度大于酸酐固化剂固化的EP/PBO纤维复合材料的层间剪切强度,更有利于湿法成型工艺。

参考文献

1 金宁人,黄银华,王学杰.超级纤维PBO的性能应用及研究进展.浙江工业大学学报,2003,31(1):82

2 西鹏,高晶,李文刚,等.高技术纤维.北京:化学工业出版社,2004.

3 张华鹏,张建春,王善元.超高性能PBO纤维Zylon的结构、力学性能及应用.产业用纺织品,2001,19(2):38

4 王斌,金志浩,邱哲明,等.PBO纤维缠绕复合材料的初步应用研究.航空材料学报,2003,23(4):1189

5 Wu G M, Shyng Y T. Surface modification and interfacial adhesion of rigid rod PBO fiber by methanesulfonic acid treatment. Composites Part A, 2004, 35: 1291

于2006年底建成,产品供应大陆内需市场。(沈镇平)

阿克玛法国E/VAC装置投产

据美国《化学周刊》12月7日消息,阿克玛(Arkema)日前表示旗下位于法国Ain的Balan工厂内的一套高容量(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)装置已开始试运行。公司方面虽然没有透露该装置的产能细节,但是表示该装置的产能可以供应欧洲E/VAC市场需求的35%,同时30%的产品将出口,主要出口至北美和亚洲。据悉该装置的建设成本约5700万美元,是阿克玛公司追求增长型市场战略的一部分。E/VAC主要用于热熔胶、电缆和多层包装。(虎晓华)