

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.06.022

TiB₂ 增强酚醛泡沫的制备及性能

刘天祥¹, 石敏先¹, 丁杰¹, 姚亚琳², 朱伟², 黄志雄¹

(1. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070; 2. 北京玻璃钢复合材料有限公司, 北京 102101)

摘要: 为提高酚醛泡沫材料的耐高温性能和高温裂解前后的力学性能, 通过物理共混法在发泡酚醛树脂中添加二硼化钛 (TiB₂) 无机填料制备了酚醛/TiB₂ 泡沫复合材料。研究了泡沫复合材料的固化过程和在 1 000℃ 下裂解前后的微观结构, 以及不同的 TiB₂ 颗粒含量对泡沫复合材料的热物理性能、裂解前后力学性能的影响。结果表明, 添加的 TiB₂ 颗粒并不能被引入到酚醛树脂的分子链中, 但是能够与酚醛树脂裂解释放出的含氧气体发生氧化还原反应, 将裂解气体中的 C 和 O 元素吸收并转化为无定形碳和 TiO₂ 等固相产物, 从而提高了酚醛泡沫的残炭率和裂解后的力学性能。随着 TiB₂ 含量的增加, 泡沫复合材料的残炭率以及裂解前后的表观密度、比压缩强度和比弯曲强度均呈上升趋势, 其中裂解后的强度上升更为明显。当 TiB₂ 用量为 30 份时, 酚醛泡沫复合材料在 1 000℃ 下裂解产物的残炭率、比压缩强度和比弯曲强度分别比纯酚醛泡沫材料提高了 39.2%、76.5% 和 43.9%。

关键词: 酚醛泡沫; 二硼化钛; 高温裂解; 残炭率; 比强度

中图分类号: TQ323.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)06-0111-05

Preparation and Properties of Phenolic Foams Reinforced with TiB₂ Particles

Liu Tianxiang¹, Shi Minxian¹, Ding Jie¹, Yao Yalin², Zhu Wei², Huang Zhixiong¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. Beijing Composite Materials Co. Ltd., Beijing 102101, China)

Abstract : In order to improve high-temperature resistance of phenolic foams and their mechanical properties before and after high-temperature pyrolysis, phenolic / TiB₂ foam composites were prepared by physical blending method with TiB₂ particles. The curing process of the foam composite and its microstructure before and after pyrolysis at 1 000℃ were studied. Effects of TiB₂ content on thermal physical properties and mechanical properties before and after pyrolysis at 1 000℃ of the foam composites were also investigated. The results show that TiB₂ particles can not be introduced into molecular chains of phenolic resin but induces oxidation-reduction reaction with pyrolysis oxygenic volatiles derived from phenolic resin at high temperature, which can absorb and transform the carbon and oxygen elements into amorphous carbon and TiO₂ and increase the char yield and the strength of pyrolysis products. With the increase of TiB₂ contents, the char yield and the specific compressive strength and specific blending strength before and after pyrolysis are increased, the strengths after pyrolysis are improved more obviously. When the content of TiB₂ is 30 phr, the char yield, specific compressive strength and specific blending strength of the pyrolysis foam composite residues at 1 000℃ are increased by 39.2%, 76.5% and 43.9% compared with those of pure phenolic foam.

Keywords : phenolic foam ; TiB₂ ; pyrolysis ; residue yield ; specific strength

聚合物基泡沫材料具有导热率低、质量轻、比强度高等诸多优良特质, 因此用于航空航天、交通、电子、建筑等领域作为高性能保温材料^[1-2]。酚醛泡沫材料具有优良的热性能, 包括导热率低、不加入任何阻燃剂就有较高的阻燃性, 燃烧时无滴落、烟密度低、毒性小, 以及在很宽的温度范围内热稳定性较好。所以以酚醛树脂为前驱体的泡沫复合材料可作为航空航天、建筑业等的隔热材料和结构承重材料。其它隔热泡沫材料, 如聚氨酯、聚乙烯、聚苯乙烯泡沫材料也都被广泛使用并且隔热效果良好, 但它们

很容易点燃^[3-6]。传统硬质酚醛泡沫虽然氧指数很高, 但若遇到大火仍然会燃烧炭化, 产生裂痕或者坍塌, 防火作用有限; 而 TiB₂ 增强酚醛泡沫复合材料是一种防火性能优异的材料, 它可承受 1 000℃ 高温火焰的烧蚀, 保护酚醛泡沫不被烧穿而且自身体积收缩率很小, 并能保持一定的强度, 起到防隔热一体化的作用, 可应用于多种需要消防安全的产品, 如建筑内外保温板、管道等。作为一种高效的防火隔热

联系人: 石敏先, 博士, 副研究员, 主要从事复合材料专业研究

收稿日期: 2017-03-11

泡沫材料,测试酚醛泡沫复合材料的耐高温性以及高温裂解前后的力学性能对于其能否消除引发火灾和火灾过后材料坍塌等隐患具有重要意义。

TiB₂颗粒是一种反应性无机填料,它能在高温下与含氧气体发生化学反应,一方面产生液相抑制树脂基体更大程度的氧化裂解,另一方面可以增加复合材料高温裂解后的残重和强度^[7],明显增强材料的阻燃和防火性能^[8]。笔者采用可发泡酚醛树脂为基体, TiB₂颗粒为无机增强填料,制备了一种耐热性能好且经高温烧蚀裂解后仍具有一定整体性和强度的泡沫复合材料。研究了 TiB₂颗粒含量对酚醛泡沫固化过程、高温裂解行为和力学性能的影响规律,同时分析了 TiB₂颗粒使酚醛泡沫复合材料经高温裂解后强度增加的机理。

1 实验部分

1.1 实验材料

可发泡酚醛树脂:固含量 75%~79%,黏度 2 000~3 000 mPa·s,山东济宁华凯树脂有限公司;

表面活性剂吐温-80:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

TiB₂颗粒:纯度≥98%,粒径4~8μm,上海阿拉丁试剂有限公司;

固化剂对甲苯磺酸:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

发泡剂正戊烷:分析纯,沸点 36.1℃,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 实验仪器与设备

电动搅拌器:GZ-120S型,上海力权仪器有限公司;

超声波仪:KQ-200KDE型,昆山市超声波仪器有限公司;

平板硫化机:QLB-D/Q型,南京橡塑机械厂;

高温炉:GSL-1100X-S型,合肥科晶材料技术有限公司;

陶瓷试验机:810型,美国美特斯公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet 6700型,美国热电公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-IT300型,日本电子株式会社;

X射线衍射(XRD)仪:D8 Advance型,德国布鲁克公司;

高温热重(TG)-差示扫描量热(DSC)综合热分析质谱联用仪:STA449F3型,德国耐驰公司。

1.3 酚醛/TiB₂泡沫复合材料的制备

以酚醛树脂质量为100份,分别称取0,10,20,30份的TiB₂颗粒加到酚醛树脂中,再加入4份表面活性剂、8份发泡剂高速搅拌10 min后超声处理10 min;最后加入10份固化剂,在室温下快速搅拌1 min后倒入发泡模具,将模具放入70℃的平板硫化机上,固化1 h,然后再升温到150℃,后固化2 h;冷却脱模,即制得酚醛/TiB₂泡沫复合材料试样。制备的4组试样分别记作T-0, T-10, T-20, T-30,对应不同的TiB₂含量(0,10,20份和30份)。

1.4 酚醛/TiB₂泡沫复合材料在高温炉中裂解

将制备的一系列酚醛/TiB₂泡沫复合材料放入高温炉中进行氧化裂解,升温速度10℃/min,由室温升至1 000℃,并在1 000℃下保温10 min,高温炉中使用N₂气氛。

1.5 测试与表征

(1) 微观结构分析。

采用FTIR仪分析泡沫复合材料的结构,扫描范围为400~4 000 cm⁻¹。

将裂解前后的泡沫复合材料试样分别在液氮中淬断,断面经真空喷金后使用SEM对泡沫复合材料的微观形貌进行观察并拍照。

使用XRD仪对泡沫复合材料裂解之后的残留物进行分析。

(2) 物理力学性能测试。

泡沫复合材料的表观密度按GB/T 6343-2009测试。

泡沫复合材料的弯曲强度按GB/T 8812-2007测试,压缩强度按GB/T 8813-2008测试,加载速率均为1 mm/min。为避免泡沫复合材料的表观密度对强度的影响,计算压缩强度和弯曲强度与表观密度的比值,即比压缩强度和比弯曲强度,单位为MPa·g⁻¹·cm³。

(3) TG分析。

气体流量为15 mL/min,氮气氛围,升温速率5℃/min,由室温升至1 000℃。

2 结果与讨论

2.1 微观结构分析

图1为不同TiB₂颗粒含量的酚醛泡沫复合材料的SEM照片。从图1可以看到,TiB₂颗粒与酚醛树脂相容性良好。由于添加的TiB₂颗粒粒径较小,且经过高速搅拌与超声波处理,TiB₂颗粒能够均匀分布在酚醛树脂基体中,对酚醛泡沫起到了增

强作用。对比图 1d、图 1e、图 1f 发现, TiB_2 颗粒含量越高, 泡沫骨架中的填料越致密, 对酚醛树脂的增强作用越大。

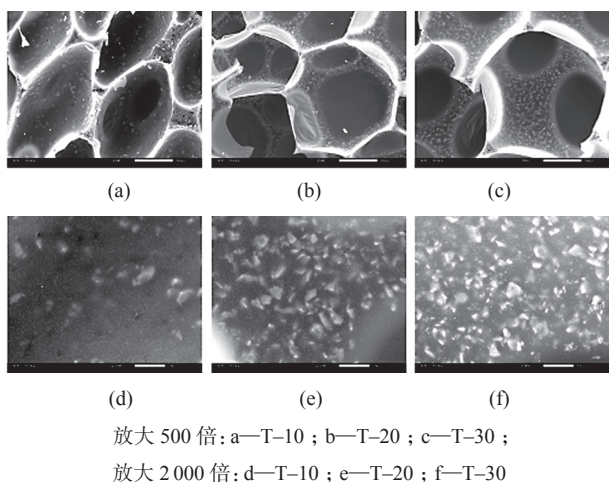


图 1 不同 TiB_2 含量的酚醛泡沫复合材料的 SEM 照片

2.2 FTIR 分析

图 2 为纯酚醛泡沫材料与添加不同含量 TiB_2 的酚醛泡沫复合材料的 FTIR 谱图。

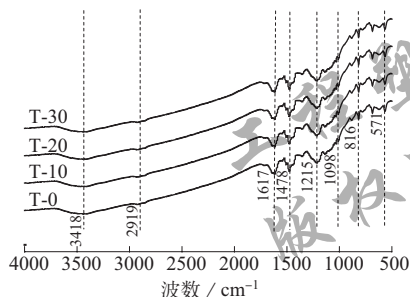


图 2 纯酚醛泡沫材料和不同 TiB_2 含量的酚醛泡沫复合材料的 FTIR 谱图

由图 2 可以发现, 纯酚醛泡沫材料在交联固化时的反应主要为苯羟基、酚羟基和酚环上活泼氢互相之间的反应^[9]。3418 cm^{-1} 处为 $\text{Ph}-\text{OH}$ 的振动吸收峰 (Ph 代表苯基), 而游离酚羟基的吸收峰一般在 3590 ~ 3610 cm^{-1} , 说明该泡沫材料中的游离酚含量较低^[10]; 2919 cm^{-1} 处是亚甲基的振动吸收峰; 1617 cm^{-1} 和 1478 cm^{-1} 处均为苯环上 $-\text{C}=\text{C}-$ 的振动吸收峰; 1215 cm^{-1} 处为酚羟基中 $\text{Ph}-\text{O}$ 的振动吸收峰; 1098 cm^{-1} 处是醚键 ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$) 的振动吸收峰; 816 cm^{-1} 和 571 cm^{-1} 处均为苯环上取代的邻位特征峰。将谱图中的曲线进行对比发现, 添加了 TiB_2 颗粒的酚醛泡沫复合材料与纯酚醛泡沫材料并没有明显变化, TiB_2 填料没有使酚醛树脂在固化反应过程中产生新的吸收峰, 原本的吸收峰也无明显的增强或减小, 说明 TiB_2 颗粒不能与酚醛

树脂发生化学反应, 通过物理共混法添加 TiB_2 颗粒对酚醛树脂的交联固化没有影响。

2.3 TG 分析

将不同 TiB_2 含量的酚醛泡沫复合材料在 N_2 氛围下进行 TG 测试, 测试结果见图 3。从图 3a 可以看到, 随着 TiB_2 含量的增加, 泡沫复合材料的残炭率大幅度上升。失重 10% 的热分解温度由 T-0 的 415 $^{\circ}\text{C}$ 上升至 T-30 的 459 $^{\circ}\text{C}$, 提高了 10.6%; 在 600 $^{\circ}\text{C}$ 下的余重由 T-0 的 63.8% 增加到 T-30 的 82.6%; 在 1000 $^{\circ}\text{C}$ 下的残炭率由 T-0 的 57.2% 提高到 T-30 的 79.6%, 提高幅度为 39.2%。

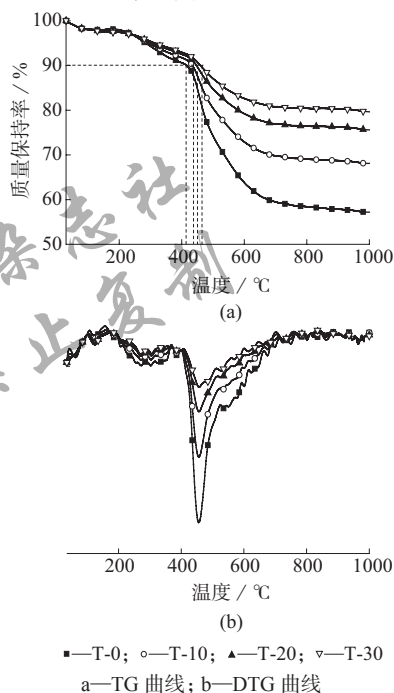


图 3 纯酚醛泡沫和酚醛/ TiB_2 泡沫复合材料在氮气氛围下的 TG 与 DTG 曲线

对图 3a 的 TG 曲线分析可知, 泡沫复合材料在高温裂解时主要分成 3 个阶段: (1) 第 1 阶段发生在 300 $^{\circ}\text{C}$ 以下, 这个阶段的失重是由于泡沫中的残余水分蒸发和其它未反应的小分子单体逸出造成的^[11]。在这个阶段, 所有的材料都有约 7% 的质量损失。从图 3a 也可以看到它们在 300 $^{\circ}\text{C}$ 下的质量保持率是相近的。(2) 第 2 阶段发生在 300 ~ 700 $^{\circ}\text{C}$, 这个阶段材料的质量下降十分明显, 是由酚醛树脂剧烈裂解导致的。酚醛树脂的热裂解会产生很多气体挥发物, 包括 H_2O , CO , CO_2 , CH_4 , 甲酚, 苯酚及其甲基衍生物, 从而导致材料结构疏松, 力学性能降低^[12-13]。其中含氧的挥发物 CO , CO_2 和 H_2O 占较大比例。从图 3b 看到酚醛泡沫在此阶段裂解最为

剧烈,纯酚醛泡沫材料的裂解峰值温度为 455℃,而酚醛泡沫复合材料的最高裂解峰值温度为 459℃,两者十分接近,说明 TiB_2 颗粒的增加并不能提高酚醛泡沫材料的裂解峰值温度。结合图 2,可以知道 TiB_2 无机填料并不能被引入酚醛树脂的分子链中,所以也不能提高酚醛泡沫材料的起始分解温度或裂解峰值温度。(3) 第 3 阶段为 700~1000℃,酚醛泡沫材料的失重率明显减少。当温度达到 700℃ 以上时,苯环进一步分解、碳化,生成玻璃炭。酚醛泡沫材料转化为无机结构,最终形成无机颗粒增强的碳泡沫材料。

虽然添加 TiB_2 颗粒并不能使酚醛泡沫材料的裂解峰值温度有明显提高,但由图 3 可以看到酚醛/ TiB_2 泡沫复合材料在 1000℃ 下的残炭率明显高于纯酚醛泡沫材料。在酚醛/ TiB_2 泡沫复合材料裂解的第 2 阶段,酚醛树脂在分解时释放出大量的含氧气体挥发物,为 TiB_2 颗粒提供了氧化气氛。由于 H_2O 、 CO 、 CO_2 在高温下可与 TiB_2 产生化学反应,气体挥发物中的 C 和 O 元素分别以无定形碳和无机物的形式残留在树脂基体中,从而大幅度增大了酚醛泡沫的高温残炭率。其主要的化学反应式如下:

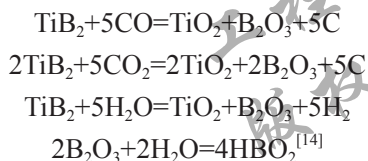


图 4 为试样 T-0 和 T-10 裂解产物的 XRD 图。通过 XRD 可以对酚醛泡沫材料高温裂解之后的物相组成进行分析。

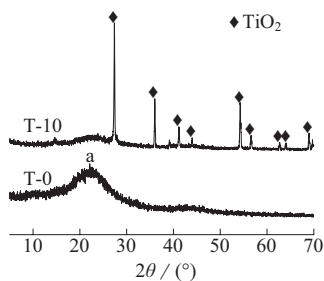


图 4 试样 T-0 和 T-10 裂解产物的 XRD 图

图 4 中 a 处的 2θ 值为 24°, T-0(纯酚醛泡沫材料)的裂解产物在 a 处存在较宽的衍射峰,为酚醛树脂分解成无定形碳的特征峰^[15]。而 T-10 裂解产物的衍射曲线中,除了无定形碳的衍射峰外,还出现了明显的 TiO_2 的衍射峰。 TiO_2 组分的存在,证明 TiB_2 在高温下与气体挥发物发生了氧化还原反应,促使含氧气体中的碳元素和氧元素被吸收并反应生

成为无定形炭和 TiO_2 等固相产物。

2.4 泡沫复合材料高温裂解前后的力学性能

酚醛/ TiB_2 泡沫复合材料在高温氧化分解时,随着质量和体积的减小,其强度也在逐渐降低。不同 TiB_2 含量下泡沫复合材料在裂解前的表观密度、比压缩强度和比弯曲强度如表 1 所示。由表 1 可以发现,随着 TiB_2 颗粒含量的增加,泡沫复合材料的表观密度、比压缩强度和比弯曲强度都呈增大的趋势。当 TiB_2 质量分数为 30% 时,表观密度、比压缩强度和比弯曲强度相对最大,较 T-0 分别提高了 38.7%、5.93% 和 13.3%。向酚醛泡沫材料中加入 TiB_2 颗粒,在固化过程中发泡剂会优先在 TiB_2 周围成核,抑制了大泡孔的产生,使酚醛泡沫材料的孔径变小,从而导致酚醛/ TiB_2 泡沫材料的表观密度增加,强度上升。

表 1 不同 TiB_2 含量下酚醛泡沫复合材料裂解前的密度和强度

试 样	表观密度 / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	比压缩强度 / ($\text{MPa} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3$)	比弯曲强度 / ($\text{MPa} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3$)
T-0	0.124 ± 0.019	3.71 ± 0.04	4.52 ± 0.04
T-10	0.143 ± 0.012	3.85 ± 0.06	4.83 ± 0.08
T-20	0.155 ± 0.015	3.87 ± 0.04	5.03 ± 0.06
T-30	0.172 ± 0.010	3.93 ± 0.05	5.12 ± 0.07

不同 TiB_2 含量下泡沫复合材料在 1000℃ 裂解后的表观密度、比压缩强度和比弯曲强度如表 2 所示。由表 2 可以发现,随 TiB_2 颗粒含量的增加,泡沫复合材料裂解产物的密度、比压缩强度和比弯曲强度均逐渐增大,且与裂解前相比,提升幅度非常明显。试样 T-10、T-20、T-30 裂解产物的比压缩强度分别比 T-0 提高了 53.0%、67.8% 和 76.5%,比弯曲强度分别比 T-0 增加了 24.8%、34.8% 和 43.9%。这是因为酚醛泡沫复合材料在 1000℃ 下裂解时, TiB_2 颗粒与酚醛树脂裂解产生的气体发生反应,将部分挥发物还原成炭,使酚醛/ TiB_2 泡沫复合材料的残炭率明显提高,其裂解产物的密度和强度也随之增加。

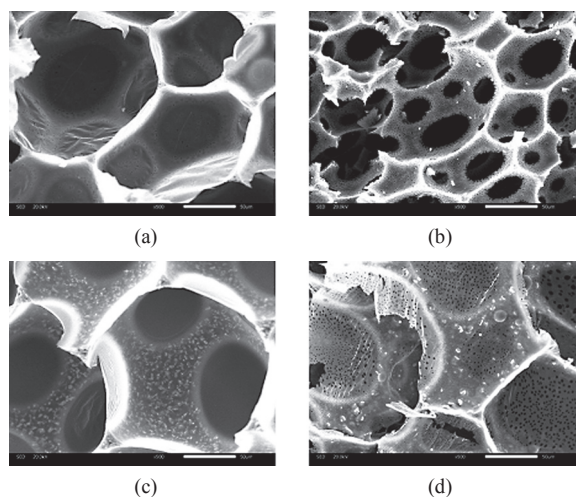
表 2 不同 TiB_2 含量下酚醛泡沫复合材料裂解后的密度和强度

试 样	表观密度 / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	比压缩强度 / ($\text{MPa} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3$)	比弯曲强度 / ($\text{MPa} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3$)
T-0	0.074 ± 0.021	1.49 ± 0.05	2.30 ± 0.03
T-10	0.101 ± 0.008	2.28 ± 0.09	2.87 ± 0.05
T-20	0.116 ± 0.011	2.50 ± 0.07	3.10 ± 0.10
T-30	0.136 ± 0.016	2.64 ± 0.07	3.31 ± 0.07

2.5 泡沫复合材料高温裂解前后的微观结构

图 5 示出试样 T-0 和 T-30 在 1000℃ 裂解前后的断面微观形貌(放大倍数为 500 倍)。从图 5a 和图 5c 可以观察到,在高温裂解之前,两种酚醛泡沫材料的大部分泡孔均为闭孔结构,泡孔之间以孔

壁相连,作为泡沫骨架的孔壁是主要的受力结构。然而,可以看出,泡孔的孔壁相对较薄,有一些孔洞分布在孔壁上。



a—T-0 裂解前; b—T-0 裂解后; c—T-30 裂解前; d—T-30 裂解后
图5 试样 T-0 和 T-30 裂解前后的断面微观形貌

纯酚醛泡沫材料在高温裂解之后,大部分孔膜破碎,闭合的泡孔都转变成通孔。孔壁上也都产生了大量的孔洞,部分骨架有明显断裂,如图 5b 所示。而经过 TiB_2 颗粒增强的酚醛泡沫复合材料(T-30),在高温裂解后结构仍然比较完整,孔壁没有明显破裂,大部分孔膜仍然存在,只是孔隙有所增多,如图 5d 所示。 TiB_2 颗粒作为增强体嵌入在孔壁中,一方面作为承重结构直接增加了泡沫骨架的受力能力,另一方面 TiB_2 颗粒还能与酚醛树脂在高温氧化分解时放出的含氧气体发生化学反应,保留了更多的残炭,提高了泡沫骨架的致密性,同时在一定程度上减少了气体挥发导致的缺陷,所以 TiB_2 增强酚醛泡沫复合材料在高温裂解后的强度有较大的上升。

3 结论

(1) 通过物理共混法添加的 TiB_2 颗粒不能与酚醛树脂发生反应或被引入到酚醛树脂的分子链中,对酚醛泡沫复合材料的固化过程没有影响,也不能提高其裂解峰值温度。

(2) 随着 TiB_2 颗粒含量的增加,酚醛泡沫复合材料的残炭率以及裂解前后的表观密度、比压缩强度和比弯曲强度均呈上升的趋势。当 TiB_2 颗粒添用量为 30 份时,酚醛泡沫复合材料在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 下的残炭率达到 79.6%,比纯酚醛泡沫材料提高了 39.2%,而裂解前的比压缩强度和比弯曲强度分别比纯酚醛泡沫材料提高了 5.93% 和 13.3%, $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 裂解后的比压缩强度和比弯曲强度则大幅提升,比

纯酚醛泡沫材料提高了 76.5% 和 43.9%。

(3) 酚醛/ TiB_2 泡沫复合材料在高温裂解时, TiB_2 颗粒会与酚醛树脂裂解产生的含氧挥发物发生氧化还原反应,将裂解气体中的 C 和 O 元素吸收并转化为无定形碳和 TiO_2 等固相产物,从而提高了残炭率;这些固体颗粒同时作为增强体嵌入在酚醛泡沫的高温裂解产物的整体性,从而提高了其裂解后的强度。

参考文献

- [1] 吴忠泉,刘凯. 酚醛泡沫塑料改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(9):120-124.
Wu Zhongquan, Liu Kai. Research progress in modification of phenolic foam[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(9):120-124.
- [2] Li Qiulong, Chen Lin, Li Xiaohai, et al. Effect of multi-walled carbon nanotubes on mechanical, thermal and electrical properties of phenolic foam via in-situ polymerization[J]. Composites:Part A, 2016, 82:214-225.
- [3] 王登武,王芳. 酚醛树脂的耐热及增韧改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(11):133-137.
Wang Dengwu, Wang Fang. Advance in research of thermal and toughened modification of phenolic resin[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(11):133-137.
- [4] 亓波,郑超,吕虎,等. 酚醛树脂在外墙保温防火方面性能研究与应用[J]. 工程塑料应用, 2012, 40(2):28-30.
Qi Bo, Zheng Chao, Lyu Hu, et al. Research and application of phenolic resin in the external thermal insulation and fire resistance composite system[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(2):28-30.
- [5] Pauzi N N P N, Majid R A, Dzulkifli M H, et al. Development of rigid bio-based polyurethane foam reinforced with nanoclay[J]. Composites Part B:Engineering, 2014, 67:521-526.
- [6] 陈永鑫,姚正军,周金堂,等. 中空玻璃微珠增强酚醛泡沫的压缩性能及热稳定性[J]. 复合材料学报, 2014, 31(4):873-879.
Chen Yongxin, Yao Zhengjun, Zhou Jintang, et al. Compressive property and thermal stability of hollow glass bead reinforced phenolic foams[J]. Acta Materials Compositae Sinica, 2014, 31(4):873-879.
- [7] 饶志龙. 耐高温抗烧蚀可陶瓷化有机硅胶粘剂的制备与性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2014.
Rao Zhilong. Preparation and performance of ceramizable heat-resistant and ablation-resistance organic silicon adhesive[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2014.
- [8] 陈斐,孙婉婉,姜敬陆,等. 可瓷化聚氨酯泡沫复合材料的制备和阻燃性能[J]. 武汉理工大学学报, 2016, 38(4):1-7.

(下转第 121 页)

由图 9a 可知,当热处理温度低于 140℃时,IFSS 几乎不变;当热处理温度大于 140℃时,IFSS 先增大后降低,且在 150℃时,IFSS 值最大,达到 32.3 MPa,较未热处理增加 18.4%,较 GF0 增加 53%;温度大于 150℃后,IFSS 降低。热处理过程中,SNC 表面羟基与玻璃纤维表面的硅羟基脱水缩合为 Si—O—C 的化学键结合。随着温度的进一步增加,沉积在纤维表面的微量 SNC 发生热分解,导致玻璃纤维表面粗糙度下降,IFSS 值下降。由图 9b 可知,热处理对玻璃纤维拉伸强度几乎没有影响,这是由于玻璃纤维的表面热处理一般为 400~650℃,180℃以下的热处理温度相对较低,对其没有明显损伤。

3 结论

(1) 重力静置条件下,SNC 乙醇分散液浓度为 1 g/100 mL,静置 24 h 为玻璃纤维最优沉积处理工艺条件。SNC 在玻璃纤维均匀沉积,处理后玻璃纤维自身拉伸强度下降幅度较小,与环氧树脂复合,其 IFSS 达到 27.29 MPa,相比未处理的纤维 (GF0) 增加 29.3%。

(2) XPS 结果表明,在热处理过程中,SNC 表面碳羟基与玻璃纤维表面硅羟基脱水形成化学键。150℃热处理 4 h 后,玻璃纤维与环氧树脂的 IFSS 较 GF0 增加 53%,且玻璃纤维自身强度得到很好的维持。

参考文献

- [1] Etcheverry M, Barbosa S E. Glass fiber reinforced polypropylene mechanical properties enhancement by adhesion improvement[J]. *Materials*, 2012, 5(6):1 084–1 113.
- [2] 宋传江,王虎. 玻璃纤维增强复合材料工程化应用进展 [J]. *中国塑料*, 2015, 29(3):9–15.
- [3] Liu Y, Yang J P, Xiao H M, et al. Role of matrix modification on inter-laminar shear strength of glass fiber / epoxy composites[J]. *Composites Part B Engineering*, 2012, 43(1):95–98.
- [4] 尹志娟,王丽雪,姜珊. 玻璃纤维增强环氧树脂基复合材料的低温性能研究 [J]. *黑龙江工程学院学报*, 2010, 24(1):50–52.
- [5] Jones F R. A review of interphase formation and design in fibre-reinforced composites[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2010, 24(1):171–202.
- [6] Sreenivasulu R. Optimization of surface roughness and delamination damage of GFRP composite material in end milling using taguchi design method and artificial neural network[J]. *Procedia Engineering*, 2013, 64:785–794.
- [7] Chang L N, Chow W S. Accelerated Weathering on glass fiber / epoxy / organo-montmorillonite nanocomposites[J]. *Journal of Composite Materials*, 2010, 44(12):1 421–1 434.
- [8] Chen Yuanxi, Zhou Xiaodong, Yin Xiaochen, et al. A Novel route to modify the interface of glass fiber-reinforced epoxy resin composite via bacterial cellulose[J]. *International Journal of Polymeric Materials*, 2013, 63(4):221–227.
- [9] Li Z F, Ruckenstein E. Strong adhesion and smooth conductive surface via graft polymerization of aniline on a modified glass fiber surface[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 251:343–349.
- [10] Angellier H, Choinsard L, Molinaboisseau S, et al. Optimization of the preparation of aqueous suspensions of waxy maize starch nanocrystals using a response surface methodology[J]. *Biomacromolecules*, 2004, 5(4):1 545–1 551.
- [11] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [12] 陈孝飞,李树杰,闫联生,等. 硼改性酚醛树脂的固化及裂解 [J]. *复合材料学报*, 2011, 28(5):89–95.
- [13] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [14] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [15] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [16] Song Chuanjiang, Wang Hu. Application of glass fiber reinforced composites in engineering[J]. *China Plastics*, 2015, 29(3):9–15.
- [17] Yin Zhijuan, Wang Lixue, Jiang Shan. Study on low temperature properties of glass fiber reinforced epoxy resin matrix composites[J]. *Journal of Heilongjiang Institute of Technology*, 2010, 24(1):50–52.
- [18] Jones F R. A review of interphase formation and design in fibre-reinforced composites[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2010, 24(1):171–202.
- [19] Sreenivasulu R. Optimization of surface roughness and delamination damage of GFRP composite material in end milling using taguchi design method and artificial neural network[J]. *Procedia Engineering*, 2013, 64:785–794.
- [20] Chang L N, Chow W S. Accelerated Weathering on glass fiber / epoxy / organo-montmorillonite nanocomposites[J]. *Journal of Composite Materials*, 2010, 44(12):1 421–1 434.
- [21] Chen Yuanxi, Zhou Xiaodong, Yin Xiaochen, et al. A Novel route to modify the interface of glass fiber-reinforced epoxy resin composite via bacterial cellulose[J]. *International Journal of Polymeric Materials*, 2013, 63(4):221–227.
- [22] Li Z F, Ruckenstein E. Strong adhesion and smooth conductive surface via graft polymerization of aniline on a modified glass fiber surface[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 251:343–349.
- [23] Angellier H, Choinsard L, Molinaboisseau S, et al. Optimization of the preparation of aqueous suspensions of waxy maize starch nanocrystals using a response surface methodology[J]. *Biomacromolecules*, 2004, 5(4):1 545–1 551.
- [24] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [25] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.
- [26] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [27] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [28] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [29] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [30] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [31] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [32] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [33] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [34] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [35] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [36] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [37] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [38] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [39] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [40] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [41] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [42] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [43] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [44] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [45] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [46] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [47] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [48] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [49] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [50] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [51] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [52] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [53] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [54] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [55] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [56] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [57] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [58] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [59] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [60] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [61] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [62] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [63] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [64] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [65] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [66] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [67] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [68] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [69] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [70] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [71] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [72] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [73] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [74] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [75] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [76] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [77] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [78] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [79] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [80] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [81] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [82] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [83] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [84] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [85] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [86] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [87] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [88] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [89] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [90] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [91] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [92] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [93] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [94] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [95] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [96] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [97] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [98] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [99] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳
- [100] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳

(上接第 115 页)

Chen Fei, Sun Wanwan, Jiang Jinglu, et al. Preparation and flame retardant properties of ceramic polyurethane foam composite[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2016, 38(4):1–7.

[9] 陈孝飞,李树杰,闫联生,等. 硼改性酚醛树脂的固化及裂解 [J]. *复合材料学报*, 2011, 28(5):89–95.

Chen Xiaofei, Li Shujie, Yan Liansheng, et al. Curing and pyrolysis of boron-modified phenolic resin[J]. *Acta Materials Compositae Sinica*, 2011, 28(5):89–95.

[10] 陈智琴,刘洪波. 高残炭率酚醛树脂的耐热性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2006, 34(11):56–60.

Chen Zhiqin, Liu Hongbo. Thermal characteristics of high char yield phenolic resin[J]. *Engineering Plastics Application*, 2006, 34(11):56–60.

[11] 殷锦捷,戴英华,赵志超,等. 复合增韧酚醛泡沫塑料及其热稳

Song Chuanjiang, Wang Hu. Application of glass fiber reinforced composites in engineering[J]. *China Plastics*, 2015, 29(3):9–15.

[3] Liu Y, Yang J P, Xiao H M, et al. Role of matrix modification on inter-laminar shear strength of glass fiber / epoxy composites[J]. *Composites Part B Engineering*, 2012, 43(1):95–98.

[4] 尹志娟,王丽雪,姜珊. 玻璃纤维增强环氧树脂基复合材料的低温性能研究 [J]. *黑龙江工程学院学报*, 2010, 24(1):50–52.

Yin Zhijuan, Wang Lixue, Jiang Shan. Study on low temperature properties of glass fiber reinforced epoxy resin matrix composites[J]. *Journal of Heilongjiang Institute of Technology*, 2010, 24(1):50–52.

[5] Jones F R. A review of interphase formation and design in fibre-reinforced composites[J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2010, 24(1):171–202.

[6] Sreenivasulu R. Optimization of surface roughness and delamination damage of GFRP composite material in end milling using taguchi design method and artificial neural network[J]. *Procedia Engineering*, 2013, 64:785–794.

[7] Chang L N, Chow W S. Accelerated Weathering on glass fiber / epoxy / organo-montmorillonite nanocomposites[J]. *Journal of Composite Materials*, 2010, 44(12):1 421–1 434.

[8] Chen Yuanxi, Zhou Xiaodong, Yin Xiaochen, et al. A Novel route to modify the interface of glass fiber-reinforced epoxy resin composite via bacterial cellulose[J]. *International Journal of Polymeric Materials*, 2013, 63(4):221–227.

[9] Li Z F, Ruckenstein E. Strong adhesion and smooth conductive surface via graft polymerization of aniline on a modified glass fiber surface[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 251:343–349.

[10] Angellier H, Choinsard L, Molinaboisseau S, et al. Optimization of the preparation of aqueous suspensions of waxy maize starch nanocrystals using a response surface methodology[J]. *Biomacromolecules*, 2004, 5(4):1 545–1 551.

定性能的研究 [J]. *应用化工*, 2010, 39(11):1 693–1 695.

Yin Jinjie, Dai Yinghua, Zhao Zhichao, et al. Study on composite toughening and thermal stability of phenolic foam[J]. *Applied Chemical Industry*, 2010, 39(11):1 693–1 695.

[12] Jiang Haiyun, Wang Jigang. Pyrolysis kinetics of phenol-formaldehyde resin by nonisothermal thermogravimetry[J]. *Carbon*, 2010, 48(2):352–358.

[13] Manocha S M, Patel K, Manocha L M. Development of carbon foam from phenolic resin via template route[J]. *Ind J Eng Mater Sci*, 2010, 17(5):338–342.

[14] Steiner H. Modeling of boron carbide oxidation in steam[J]. *J Nucl Mater*, 2005, 345(1):75–83.

[15] Liu Yuhong, Jing Xinli. Pyrolysis and structure of hyperbranched polyborate modified phenolic resin[J]. *Carbon*, 2007, 45(10):1 965–1 971.