

玻璃纤维增强不饱和聚酯夹层板复合材料性能研究

赵利亚¹ 陈修敏¹ 李又兵^{1,2*} 刘小祥¹ 徐吉婷¹

(1.重庆理工大学材料科学与工程学院,重庆 400050;2.重庆市模具技术重点实验室,重庆 400050)

摘 要 以短切玻璃纤维增强改性不饱和聚酯树脂为芯板,玻璃纤维布为面层,制备玻纤增强不饱和聚酯树脂夹层板。通过改变芯层短切玻璃纤维的含量研究夹层板复合材料的性能。研究表明:当短切玻璃纤维含量低于 50% (wt,质量分数,下同)时,复合板的力学性能随纤维含量的增加而逐渐增强;短切玻璃纤维含量为 50%时,复合板力学性能达到最优,其中拉伸强度、弯曲强度、冲击强度分别达到 152.48MPa、299MPa、164kJ/m²,而且材料具有较好的耐热性和热稳定性,初始分解温度达到 79℃。

关键词 短切玻璃纤维,玻璃纤维布,不饱和聚酯树脂,夹层,复合材料

Study on glass fiber reinforced unsaturated polyester sandwich laminated composite

Zhao Liya¹ Chen Xiumin¹ Li Youbing^{1,2} Liu Xiaoxiang¹ Xu Jiting¹

(1.College of Materials Science and Engineer,Chongqing University of Technology,
Chongqing 400050;2.Chongqing Mold Technique Key Lab,Chongqing 400050)

Abstract Chopped glass fiber reinforced unsaturated polyester resin was used as the core board, glass fiber cloth as the surface layer, the glass fiber reinforced unsaturated polyester resin sandwich laminated composite was prepared. By changing the content of core layer chopped glass fiber to study the properties of composite. It showed that when the content of chopped glass fiber was below 50%, as the content of chopped glass fiber increased, the mechanical properties of composites increased first and then decreased. When it was 50%, the mechanical properties reached the maximum. The tensile strength, bending strength, impact strength reached 152.48MPa, 299MPa and 164kJ/m² respectively. And it was also found that the composite had a good heat resistance and thermal stability, the initial decomposition temperature reached 79℃.

Key words chopped glass fiber, glass fiber cloth, unsaturated polyester resin, sandwich, composite

近年来,随着轻质高强材料不断发展,拥有独特性能和应用范围的纤维增强树脂复合材料及其制品受到了广泛关注^[1-2]。玻璃纤维增强不饱和聚酯树脂复合材料具有良好的性价比,优良的加工性能、力学性能和耐化学性能等特点。所以到目前为止,不饱和聚酯树脂(UPR)及其制品广泛应用于汽车、建筑、运输、电子、航空等领域^[3-5]。

玻璃纤维增强 UPR 的力学性能受基体、玻纤类型和用量、基体与玻纤之间的界面、加工方法和条件以及测试条件的影响^[6]。张林等^[7]研究了短切玻璃纤维毡增强 UPR 复合材料的性能,结果表明当

UPR 和短切玻璃纤维毡质量比为 3:1 时,材料拉伸和冲击性能较好。张一帆等^[8]研究了短切玻璃纤维长度对 UPR 复合材料性能的影响,结果表明样品的比压缩强度随玻璃纤维长度增加而降低,短切玻璃纤维长度为 3mm 时,复合样品的比压缩强度最佳。李敬媛等^[9]研究了 UPR 组成对玻璃纤维增强 UPR 层压板拉伸强度的影响,结果表明降低不饱和度和提高线性甘油醚的含量能改善 UPR 的柔性,提高玻璃纤维与基体树脂的结合力,从而提高 UPR 的拉伸强度。但是有关用玻璃纤维布和短切玻璃纤维共同增强 UPR“三明治”夹心结构

基金项目:国家国际科技合作专项项目(2015DFA51330);重庆理工大学研究生创新基金资助项目(YCX2016232)

作者简介:赵利亚(1990-),男,硕士研究生,主要从事高分子材料加工技术研究。

联系人:李又兵(1974-),男,硕士生导师,主要从事高分子材料加工技术研究。

的研究鲜有报道。本研究以短切玻璃纤维增强改性 UPR 为芯板,上下表层为玻璃纤维布,通过控制中间层短切玻璃纤维的含量来深入研究夹层板的力学性能、耐热性能,以制备综合性能较好的复合材料。

1 实验部分

1.1 原料

UPR,191#,华讯树脂实业有限公司;环烷酸钴,工业级,华讯树脂实业有限公司;过氧化甲乙酮,工业级,华讯树脂实业有限公司;短切玻璃纤维,ECS407-3-K,直径 $13\mu\text{m}$ 、长度 3mm ,重庆国际复合材料有限公司;玻璃纤维布,EWR600-1000,单位面积质量 $600\text{g}/\text{m}^2$,重庆国际复合材料有限公司;无水乙醇(分析纯),重庆川东化工(集团)有限公司;丙酮(分析纯),成都市科龙化工试剂厂;液体石蜡(分析纯),成都市科龙化工试剂厂。

1.2 设备与仪器

电热鼓风干燥箱(DHG-9123A型),上海一恒科学仪器有限公司;电子天平(JY-2002型),上海良平仪器仪表有限公司;分析天平(BT124S型),赛多利斯科仪器(北京)有限公司;切割机(KS230型),上海艾田电子科技有限公司;摆锤式冲击试验机(ZBC1400-B型),美斯特工业系统(中国)有限公司;微机控制电子万能试验机(CMT6104型),美斯特工业系统(中国)有限公司;动态力学分析仪(DMA,Q800型),美国TA仪器公司;热失重分析仪(TG,Q50型),美国TA公司;扫描电子显微镜(SEM,JSM-6460LV型),日本电子株式会社。

1.3 样品制备

先将通用型UPR191、环烷酸钴和过氧化甲乙酮按照质量比100:1:2配成树脂基体,用玻璃棒搅拌均匀,充分反应后加入一定比例的短切玻璃纤维,机械搅拌均匀;将纯UPR倒入模具底层,然后铺放一层玻璃纤维布,用刷子铺放均匀,使UPR充分浸渍玻璃纤维布;倒入按比例配好的树脂基体,用刷子铺放均匀;再铺一层玻璃纤维布,倒入纯UPR,控制凝胶的时间以便于UPR树脂能够充分地浸渍纤维,达到凝胶点后将模具上模盖好,施加一定的压力;固化成型后开启模具脱模,取出层压板,修边打磨裁切成标准样条。

1.4 性能测试与结构表征

将复合板制成 $100\text{mm}\times 10\text{mm}\times 2\text{mm}$ 的样条,测试材料的拉伸性能,拉伸速率 $50\text{mm}/\text{min}$,样条测

试温度为室温。

将复合板制成 $80\text{mm}\times 10\text{mm}\times 2\text{mm}$ 的样条,测试其弯曲性能,样条测试温度为室温。

将复合板制成 $80\text{mm}\times 10\text{mm}\times 2\text{mm}$ 的样条,V形缺口,缺口深度 2mm ,使用摆锤式悬臂梁冲击试验机对复合材料进行抗冲击性能实验。

DMA分析:起始温度为 40°C ,升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,频率为 1Hz 。

TG分析:采用铂金坩埚,氮气氛围,以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率由室温升至 600°C 。

SEM分析:样品剪切粗磨处理后,对冲击断口进行真空喷金镀膜处理,工作电压 20kV ,真空下介质和环境温度不超过 45°C 。

2 结果与讨论

2.1 力学性能分析

2.1.1 拉伸性能分析

从图1可以看出:随着短切玻璃纤维含量的增加,复合板的拉伸性能呈现出先上升后下降的趋势;当短切玻璃纤维含量为 50% (wt,质量分数,下同)时,复合板的拉伸强度达到了最大值 152.48MPa ,与不含短切玻璃纤维的复合板相比,拉伸强度提高了 27.9% 。说明当短切玻璃纤维含量为 0% 时,会导致芯层和上下表层受力不均匀,所以拉伸强度受到一定的影响。而随着短切玻璃纤维含量的增加,短切玻璃纤维在树脂基体中的分散更加均匀,纤维与基体界面的结合更加充分,复合板受力相对比较均匀。但是当短切玻璃纤维含量超过 50% 时,由于其含量相对较高可能引起部分纤维缺胶,导致树脂基体间出现气泡,所以力学性能随之下降。

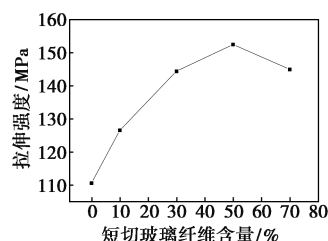


图1 短切玻璃纤维含量对复合板拉伸强度的影响

2.1.2 弯曲性能分析

从图2可以看出:随着短切玻璃纤维含量的增加,复合板的弯曲性能发生了很大的变化,呈现出先上升后下降的趋势;短切玻璃纤维含量在 $10\%\sim 30\%$ 时,复合板弯曲强度提高的幅度比较大;当短切

玻璃纤维含量为 50% 时,复合板的弯曲强度达到了最大值 299MPa,与不含短切玻璃纤维的复合板相比,弯曲强度提高了 16.3%。原因可能是短切玻璃纤维含量增加后,能够在树脂中形成相互交叉的网状结构,因此可以提高复合板的弯曲强度。但短切玻璃纤维含量超过 50% 后,复合板的弯曲强度会降低。

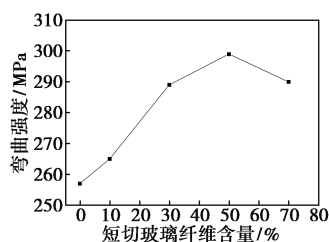


图 2 短切玻璃纤维含量对复合板弯曲强度的影响

2.1.3 冲击性能分析

从图 3 可以看出:随着短切玻璃纤维含量的增加,复合板的冲击强度呈现先上升后下降的趋势;当短切玻璃纤维含量为 50% 时,复合板的冲击强度达到 $164\text{kJ}/\text{m}^2$,与不含短切玻璃纤维的复合板相比,冲击强度提高了 115.7%。说明短切玻璃纤维的加入可以在一定程度上改善材料的冲击韧性,但短切玻璃纤维含量超过 50% 时,会在一定程度上造成复合板冲击强度的下降。

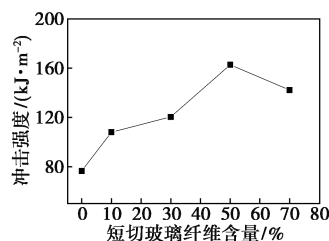


图 3 短切玻璃纤维含量对复合板冲击强度的影响

2.2 TG 分析

由图 4 可以看出:当短切玻璃纤维含量在 0~50% 时,随着短切玻璃纤维含量的增加,复合板的起始分解温度逐渐升高;当短切玻璃纤维含量为 70% 时,复合板起始分解温度略有下降。结合表 1 可以看出:当短切玻璃纤维含量为 50% 时,复合板的起始分解温度达到最大值 79°C ,与不含短切玻璃纤维的复合板相比,起始分解温度提高了 88.1%;当样品热失重为 5% 时,短切玻璃纤维含量为 50% 的复合板对应的温度最高为 320°C 。说明短切玻璃纤维含量增加时,复合板的热稳定性和耐热性能依次提高,当短切玻璃纤维含量达到 50% 时,复合板的热稳定性和耐热性能最优。

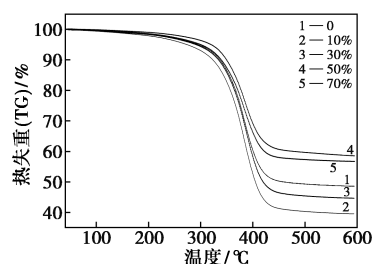


图 4 短切玻璃纤维含量不同时复合材料的 TG 曲线图

表 1 短切玻璃纤维含量不同时复合材料的 TG 温度

w (短切玻璃纤维)/%	0	10	30	50	70
起始分解温度/ $^{\circ}\text{C}$	42	49	48	79	63
失重 5% 温度/ $^{\circ}\text{C}$	294	272	290	320	299

2.3 DMA 分析

储能模量用来表征材料的弹性,可以反映材料的刚度。从图 5(a)可以看出,随着短切玻璃纤维含量的增加,复合材料体系的储能模量升高,说明短切玻璃纤维含量增加后,复合材料体系能在较高的温度下保持较好的力学性能^[10]。

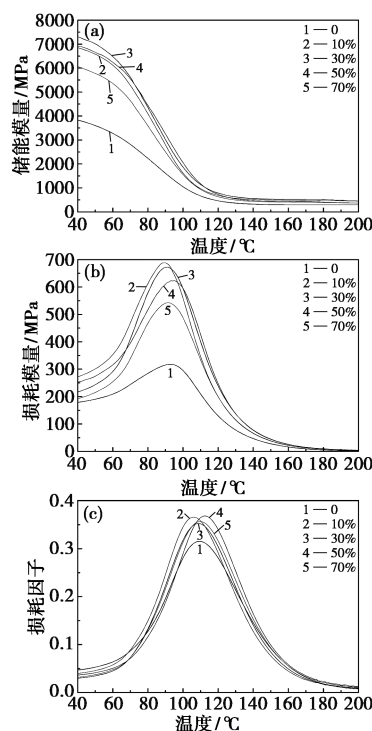


图 5 短切玻璃纤维含量不同时复合材料的 DMA 曲线

[a] 储能模量; [b] 损耗模量; [c] 损耗因子

损耗模量用来表征复合材料的柔韧性,可以代表材料的黏弹性能^[11]。从图 5(b)可以看出,短切玻璃纤维含量增加时,复合材料的损耗模量有所上升,说明复合材料体系的黏弹性提高,但是短切玻璃纤维含量过高会影响基体内分子链段的运动,使得复合材料柔韧性下降。

损耗因子是损耗模量与储能模量的比值,用来表征材料的阻尼性能,力学损耗峰可以反映界面的粘结强度^[12]。从图5(c)可以看出,短切玻璃纤维含量提高时,复合材料的峰值有所增加,玻璃化转变温度稍微降低。说明加入少量的短切玻璃纤维可以加强分子链段的运动,增强了材料的粘性和界面结合能力。

3 结论

(1)短切玻璃纤维含量的增加可以明显提高复合材料夹层板的力学性能,短切玻璃纤维含量为50%的复合板其拉伸强度、弯曲强度、冲击强度分别达到152.48MPa、299MPa、164kJ/m²,与不含短切玻璃纤维的复合板相比,分别提高了38.2%、16.3%、115.7%。

(2)短切玻璃纤维含量的增加可以提高复合材料夹层板的耐热性能和热稳定性,短切玻璃纤维含量为50%的复合板初始分解温度达到了79℃,与不含短切玻璃纤维的复合板相比,初始分解温度提高了37℃。

(3)加入一定量短切玻璃纤维可以改变复合材料夹层板的黏弹性,适当提高材料的刚度,使得材料可以在较长的时间内和较高的温度下保持较好的力学性能。

参考文献

- [1] 叶林忠.废玻璃钢粉填充丁腈橡胶的性能研究[J].再生资源与循环经济,2009,2(11):39-41.

- [2] Filip P, Weiss Z, Rafaja D. On friction layer formation in polymer matrix composite materials for brake applications[J]. Wear, 2002, 252(3): 189-198.
- [3] Yazdanbakhsh A, Bank L C. A critical review of research on reuse of mechanically recycled FRP production and end-of-life waste for construction[J]. Polymers, 2014, 6(6): 1810-1826.
- [4] Pickering S J. Recycling technologies for thermoset composite materials—current status[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2006, 37(8): 1206-1215.
- [5] Cunliffe A M, Williams P T. Characterisation of products from the recycling of glass fibre reinforced polyester waste by pyrolysis[J]. Fuel, 2003, 82(18): 2223-2230.
- [6] Berg J, Jones F R. The role of sizing resins, coupling agents and their blends on the formation of the interphase in glass fibre composites[J]. Composites Part A Applied Science & Manufacturing, 1998, 29(9/10): 1261-1272.
- [7] 张林,周莉,张建中.短切玻璃纤维毡增强不饱和聚酯树脂复合材料的性能研究[J].当代化工,2010,39(6):622-624.
- [8] 张一帆,王晓钧,盛浩强,等.短切玻纤/低密度不饱和聚酯树脂材料的力学性能[J].热固性树脂,2017,32(1):44-49.
- [9] 李敬媛,李又兵,史文,等.聚丙烯/玻璃纤维复合材料增强与增韧改性研究[J].中国塑料,2013,27(12):47-51.
- [10] Rot K, Huskic M, Makarovic M, et al. Interfacial effects in glass fiber composites as a function of unsaturated polyester resin composition[J]. Composites, Part A, 2001, 32: 511-516.
- [11] 郭俊敏,严国良,王艳双,等. DMA 法分析聚酯纤维无定型区结构[J].金山油化纤,2004,23(2):6-10.
- [12] Chowdhury A S M F, Mari D, Schaller R. The effect of the orientation of the basal plane on the mechanical loss in magnesium matrix composites studied by mechanical spectroscopy[J]. Acta Materialia, 2010, 58(7): 2555-2563.

收稿日期:2017-07-20

修稿日期:2018-05-08

(上接第79页)

- [3] Balamurugan A, Reddy M L, Jayakannan M. Single polymer photosensitizer for Tb³⁺ and Eu³⁺ ions: an approach for white light emission based on carboxylic-functionalized poly(m-phenylenevinylene)s[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2009, 113(43): 14128.
- [4] Yang C, Liu S, Xu J, et al. Efficient red emission from poly(vinyl butyral) films doped with a novel europium complex based terpyridyl as ancillary ligand: synthesis, structural elucidation by Sparkle/RM1 calculation, and photophysical properties[J]. Polymer Chemistry, 2015, 7(5): 1147-1157.
- [5] Yang C, Xu J, Zhang Y, et al. Efficient monochromatic red-light-emitting PLEDs based on a series of nonconjugated Eu-polymers containing a neutral terpyridyl ligand[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2013, 1(32): 4885-4901.
- [6] Yang C, Zhang P, Zhou H, et al. Poly-β-hydroxybutyrate sensitizing effect on the photophysical properties of environment friendly fluorescent films containing europium complex[J]. Journal of Luminescence, 2016, 178: 172-177.
- [7] Divya V, Reddy M L P. Visible-light excited red emitting lu-

minescent nanocomposites derived from Eu³⁺-phenanthrene-based fluorinated β-diketonate complexes and multi-walled carbon nanotubes[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2013, 1(1): 160-170.

- [8] Zhang H, Song H, Yu H, et al. Electrospinning preparation and photoluminescence properties of rare-earth complex/polymer composite fibers[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(17): 9155-9162.
- [9] Görlner-Walrand C, Fluyt L, Ceulemans A, et al. Magnetic dipole transitions as standards for Judd-Ofelt parametrization in lanthanide spectra[J]. Journal of Chemical Physics, 1991, 95(5): 3099-3106.
- [10] 吴李国,章悦庭,胡绍华.聚乙烯醇水凝胶的制备及应用进展[J].东华大学学报,2001,27(6):114-118.
- [11] 杜嘉英,尚会建,许保云,等.聚乙烯醇在医疗中的应用进展[J].河北工业科技,2005,22(1):52-54.
- [12] Omidian H, Park K. Biomedical applications of hydrogels handbook[M]. New York: Springer-Verlag New York Inc, 2010, 351-374.

收稿日期:2017-04-26