

热塑性复合材料玻璃纤维环氧成膜剂的制备与性能研究

卢伟利

振石集团华美新材料有限公司 浙江 嘉兴 314500

摘要: 本文聚焦热塑性复合材料玻璃纤维环氧成膜剂的制备与性能研究。阐述了成膜剂作用机理、性能需求、组分与成膜机制及界面结合理论。详细介绍了成膜剂制备工艺,包括材料设备、工艺设计与优化及上浆工艺。对成膜剂乳液、薄膜及上浆玻璃纤维性能进行表征,还研究了环氧成膜剂对复合材料性能的影响,涵盖制备、界面结合性能评价、力学性能与稳定性测试,为相关研究与应用提供参考。

关键词: 热塑性复合材料; 玻璃纤维; 环氧成膜剂

引言: 在热塑性复合材料领域,玻璃纤维作为增强体发挥着关键作用,其表面性能直接影响复合材料的综合性能。而上浆处理是改善玻璃纤维表面性能的重要手段,其中环氧成膜剂因独特的性能优势备受关注。然而,环氧成膜剂的制备工艺、性能特点以及其对复合材料性能的影响机制尚待深入探究。本文聚焦于此,开展相关研究,旨在为热塑性复合材料玻璃纤维环氧成膜剂的应用提供理论支撑与实践指导。

1 热塑性复合材料玻璃纤维环氧成膜剂相关理论基础

1.1 成膜剂的作用机理与性能需求

成膜剂是玻璃纤维上浆体系核心,作用贯穿纤维生产、储存及复合材料制备全程。拉丝时,它能在玻璃纤维表面快速形成连续保护膜,缓冲纤维间摩擦,降低纤维断裂率。成型时,通过分子链扩散与热塑性基体形成互穿网络,强化界面结合。性能上,成膜性要好,形成的薄膜均匀致密、柔韧,防止纤维弯曲时开裂;热稳定性要适配,在复合材料加工高温下不分解;浸润性优良,能充分包裹纤维并与基体树脂兼容;储存时要有抗氧化性和抗水性,确保纤维性能长期稳定。

1.2 环氧成膜剂的组分与成膜机制

环氧成膜剂由环氧树脂、固化剂、乳化剂及助剂组成,协同决定成膜效果。环氧树脂是主体,其环氧基团提供活性位点;固化剂用胺类或酸酐类,与环氧基团开环聚合形成交联结构;乳化剂降低表面张力使树脂成稳定乳液,常用非离子与阴离子复配;助剂如增塑剂、消泡剂提升薄膜柔韧性和乳液稳定性^[1]。成膜分三阶段:乳化时乳化剂形成双电层稳定乳液;涂覆后水分挥发颗粒堆积;固化时固化剂引发交联,形成三维网状薄膜,与纤维通过化学键合和物理吸附牢固结合。

1.3 界面结合理论与评价指标

玻璃纤维与基体界面结合决定复合材料性能,核心

理论有化学键合、机械互锁和扩散理论。化学键合理论认为成膜剂活性基团与纤维羟基、基体树脂分子形成共价键,是主要作用力;机械互锁理论指出成膜剂改善纤维粗糙度,使基体嵌入凹陷形成咬合;扩散理论强调成膜剂与基体分子链在界面扩散形成过渡层。评价指标有界面剪切、剥离强度和断裂韧性,分别通过单纤维拔出、剥离、冲击或断裂力学试验测定,还可通过扫描电镜观察界面形貌,判断结合致密性和失效模式。

2 玻璃纤维环氧成膜剂的制备工艺研究

2.1 实验材料与设备

实验选用的基础材料包括双酚A环氧树脂(环氧值0.51-0.54eq/100g),其分子结构规整且反应活性适中,为成膜提供良好基础;固化剂选用二乙烯三胺,与环氧树脂反应速率可控,交联效果优异;乳化剂采用脂肪醇聚氧乙烯醚与十二烷基苯磺酸钠复配体系,提升乳液稳定性;助剂选用邻苯二甲酸二丁酯作为增塑剂,有机硅消泡剂消除制备过程中产生的气泡。玻璃纤维选用无碱玻璃纤维原丝,直径10-13 μm ,表面经预处理去除残留杂质。实验设备涵盖制备阶段的高速剪切乳化机(转速0-12000r/min),用于实现环氧树脂的高效乳化;数显恒温水浴锅,控制乳化和固化过程的温度;电子天平(精度0.001g),保证原料配比精准。上浆阶段采用实验室小型浸胶机,可精确控制上浆速度和浸胶时间;烘箱用于成膜剂固化和纤维干燥。检测阶段配备激光粒度仪和旋转粘度计,用于乳液性能测试。

2.2 制备工艺设计与优化

制备工艺采用预乳化-高速剪切-固化的三步法设计,预乳化阶段先将环氧树脂加热至60-70 $^{\circ}\text{C}$ 降低粘度,再将乳化剂溶液缓慢加入并搅拌30min,形成初步预乳液;高速剪切阶段将预乳液置于乳化机中,在8000-10000r/min转速下剪切40-60min,使环氧树脂分散为纳米级颗粒;固

化阶段加入固化剂,在50℃恒温水浴中反应2h,形成稳定环氧成膜剂乳液^[2]。工艺优化以乳液稳定性和薄膜力学性能为指标,采用正交试验设计优化关键参数。确定的最优参数为:环氧树脂与固化剂质量比10:1,该配比使交联度适中,避免过交联导致薄膜脆化;乳化剂用量为环氧树脂质量的8%,用量不足会导致乳液分层,过量则影响界面结合;剪切转速9000r/min、剪切时间50min,此参数下乳液粒径分布均匀,平均粒径控制在200-300nm;固化温度50℃、固化时间2h,确保固化反应充分且不发生过度聚合。

2.3 玻璃纤维上浆工艺

玻璃纤维上浆工艺采用浸胶-烘干-收卷的连续化作业流程,其核心在于精准把控上浆量以及确保膜层均匀性。上浆前,需对玻璃纤维原丝开展预处理工作,借助热风干燥手段,以80℃的温度持续干燥30分钟,有效去除原丝表面吸附的水分,防止水分干扰成膜剂的固化效果。浸胶环节选用单浸胶槽式浸胶机,通过调节浸胶槽中心辊的高度,精准控制纤维浸胶深度,保证纤维能够完全浸润。上浆速度设定为5m/min,若速度过快,上浆量会不达标;速度过慢,则容易致使纤维相互粘连。上浆量依靠调整浸胶机的挤压辊压力来实现控制,最优上浆量控制在玻璃纤维质量的3%-5%之间,这一范围既能形成完整有效的保护膜,又不会因成膜剂过量而影响其与基体的结合。烘干过程分两段推进,第一段预烘干温度为80℃,持续2分钟,去除膜层中的大部分水分;第二段固化烘干温度提升至120℃,持续5分钟,促进成膜剂充分交联固化。收卷时,要严格控制收卷张力为5N,防止因张力过大导致纤维拉伸断裂或者膜层破损,从而保障玻璃纤维上浆的质量与性能。

3 环氧成膜剂及上浆玻璃纤维的性能表征

3.1 成膜剂乳液基本性能

成膜剂乳液基本性能表征从稳定性、粒径分布、粘度和pH值四个核心指标展开。稳定性采用静置观察和离心加速试验评估,静置30天后乳液无分层、无沉淀,在3000r/min转速下离心30min后仍保持均一状态,表明乳液具有优异的储存稳定性;采用激光粒度仪测定粒径分布,结果显示乳液平均粒径250nm,粒径分布指数0.18,呈窄分布特征,说明分散体系均匀性良好。粘度通过旋转粘度计在25℃下测定,数值为85mPa·s,适中的粘度确保上浆过程中乳液具有良好的流动性,同时避免涂覆时出现流挂现象^[3]。pH值采用精密pH计测定,为7.5,呈弱碱性,该pH值范围可有效抑制环氧树脂的水解,同时避免对玻璃纤维表面造成腐蚀。此外,通过表面张力仪

测定乳液表面张力为32mN/m,较低的表面张力保证乳液能充分浸润玻璃纤维表面,提升成膜均匀性。

3.2 成膜剂薄膜性能

成膜剂薄膜性能通过力学性能、热稳定性和耐介质性进行全面表征。力学性能采用万能材料试验机测定,制备的薄膜拉伸强度为32MPa,断裂伸长率8.5%,较高的拉伸强度确保薄膜能抵御纤维加工过程中的机械冲击,良好的断裂伸长率避免薄膜在纤维弯曲时开裂。热稳定性通过热重分析和差示扫描量热法评估,热重分析显示薄膜在200℃以下质量损失率小于2%,在300℃时质量损失率为15%,表明其具有良好的热稳定性,可适配复合材料高温加工需求;差示扫描量热法测定玻璃化转变温度为125℃,高于复合材料常规使用温度,保证使用过程中薄膜性能稳定。耐介质性通过将薄膜浸泡在水、乙醇和机油中72h后测定力学性能保留率,结果显示在水中保留率92%,乙醇中90%,机油中88%,表明薄膜具有优良的耐酸碱和耐油性,可适应不同使用环境。

3.3 上浆玻璃纤维的表面特性

上浆玻璃纤维的表面特性表征聚焦表面形貌、化学组成和浸润性三个关键方面。表面形貌通过扫描电子显微镜观察,未上浆玻璃纤维表面光滑且存在少量拉丝缺陷,上浆后纤维表面被均匀连续的膜层覆盖,缺陷被填充,膜层厚度约0.5μm,无明显裂纹和脱落现象,表明成膜剂在纤维表面附着良好。化学组成采用X射线光电子能谱分析,上浆后纤维表面出现环氧基团(C-O-C)和氨基(N-H)的特征峰,原子百分比分别为8.2%和2.1%,证实成膜剂已成功结合在纤维表面,且形成了含有活性基团的界面层。浸润性通过接触角测量仪测定,上浆前玻璃纤维与环氧树脂基体的接触角为75°,上浆后接触角降至32°,接触角的显著降低表明上浆处理大幅提升了纤维对基体树脂的浸润性,为形成良好界面结合奠定基础。此外,通过单纤维强度测试得知,上浆后纤维强度保留率为95%,说明上浆工艺未对纤维本体性能造成损伤。

4 环氧成膜剂对复合材料性能的影响研究

4.1 复合材料制备

复合材料采用热压成型工艺制备,基体选用聚丙烯树脂,其具有良好的热塑性和加工流动性,与环氧成膜剂兼容性优异。原料预处理阶段,将上浆玻璃纤维切割为长度10mm的短切纤维,在80℃烘箱中干燥2h去除表面吸附水分;聚丙烯树脂颗粒在100℃下干燥4h,避免成型过程中产生气泡。混合过程采用高速混合机,将聚丙烯树脂与短切玻璃纤维按质量比7:3混合,搅拌转速1500r/min,搅拌时间10min,确保纤维在树脂中均匀分散。

热压成型采用平板硫化机, 设定成型温度180℃, 压力15MPa, 保温保压时间10min, 该参数使树脂充分熔融流动并与纤维紧密结合; 随后采用自然冷却方式降温至室温, 避免快速冷却导致复合材料内部产生应力。成型后将复合材料切割为标准测试试样, 试样尺寸符合相关国家标准, 确保后续性能测试数据的准确性和可比性。

4.2 界面结合性能评价

界面结合性能采用单纤维拔出试验、界面剥离试验和微观形貌分析相结合的方式评价。单纤维拔出试验通过万能材料试验机测定, 将单根上浆玻璃纤维嵌入聚丙烯基体中制成试样, 加载速率0.5mm/min, 测得界面剪切强度为28MPa, 较未上浆纤维复合材料提升40%, 表明环氧成膜剂显著强化了界面结合。界面剥离试验采用180°剥离试验方法, 试样为玻璃纤维布/聚丙烯层合板, 剥离速率50mm/min, 测得剥离强度为5.2N/mm, 较未上浆体系提升35%, 证实界面具有良好的抗剥离能力。微观形貌分析通过扫描电子显微镜观察复合材料断口, 未上浆纤维复合材料断口处纤维表面光滑, 存在明显纤维拔出痕迹; 上浆纤维复合材料断口处纤维表面附着大量树脂, 纤维与树脂间无明显间隙, 呈韧性断裂特征, 表明界面发生了有效结合, 应力能通过界面高效传递, 进一步验证了环氧成膜剂对界面结合的强化作用。

4.3 复合材料力学性能与稳定性测试

复合材料力学性能测试涵盖拉伸、弯曲和冲击性能, 均采用标准试样在万能材料试验机和冲击试验机上进行。拉伸性能测试中, 拉伸强度为125MPa, 弹性模量为8.5GPa, 断裂伸长率为3.2%, 较未上浆纤维复合材料分别提升32%、28%和23%; 弯曲性能测试中, 弯曲强度为180MPa, 弯曲模量为9.2GPa, 分别提升30%和25%;

冲击性能测试采用简支梁冲击试验, 无缺口冲击强度为45kJ/m², 提升28%, 力学性能全面提升证实界面结合强化对复合材料整体性能的促进作用^[4]。稳定性测试包括热稳定性和湿热老化稳定性, 热重分析显示复合材料在250℃以下质量损失率小于3%, 热变形温度为130℃, 较未上浆体系提升15℃; 湿热老化试验将复合材料置于温度60℃、相对湿度90%的环境中老化30天, 测试后拉伸强度保留率为88%, 弯曲强度保留率为85%, 均高于未上浆体系的75%和72%, 表明环氧成膜剂不仅提升力学性能, 还显著增强了复合材料的环境稳定性。

结束语

本研究围绕热塑性复合材料玻璃纤维环氧成膜剂展开, 从理论基础到制备工艺, 再到性能表征与复合材料性能影响研究, 形成完整体系。结果表明, 优化后的环氧成膜剂显著提升了玻璃纤维性能, 强化了与基体的界面结合, 全面提升了复合材料的力学与环境稳定性。未来可进一步探索新型成膜剂材料与工艺, 以满足不同领域对复合材料性能的更高要求, 推动行业持续发展。

参考文献

- [1]张龙,解妙霞,张林杰.纤维增强热塑性复合材料与金属连接技术的研究进展[J].焊管,2024,47(02):8-16+44.
- [2]李娜,柯红军,汪东,等.碳纤维表面改性及其对热塑性复合材料界面性能影响的研究进展[J].现代化工,2024,44(02):72-75.
- [3]丁栎力,贾瑞,尹加干,等.树脂基碳纤维复合材料在轨道车辆车体上的应用及制造工艺概述[J].高速铁路新材料,2023,2(3):29-34.
- [4]杨小军,刘文凤.玻璃纤维增强复合材料用环氧树脂基体性能研究[J].热固性树脂,2021,36(01):27-30.