

# 玻璃纤维浸润性能和玻璃纤维/环氧基 复合材料介电性能的研究

陈 平 张明艳 韩丽洁

(哈尔滨理工大学) (哈尔滨节能技术研究所)

**摘 要** 研究了5种偶联剂对玻璃纤维的浸润性能和玻璃纤维/环氧基复合材料介电性能的影响。结果表明,玻璃纤维经偶联剂处理后,其浸润活化能降低,与环氧基体的相容性及化学反应活性得到改善,从而提高了玻璃纤维/环氧基复合材料的介电性能。其提高的幅度与偶联剂的极性和化学结构有关。同时还研究了环境温度和水煮时间对玻璃纤维/环氧基复合材料介电性能的影响,并对其影响机制进行了分析讨论。

**关键词** 玻璃纤维/环氧基复合材料;偶联剂;浸润性;介电性能

**分类号** TM215.92

## 0 引 言

玻璃纤维/环氧树脂基复合材料(以下简称 GFRP)具有优异的电气绝缘性能和力学性能。然而,孔隙的存在影响着制品的性能,它不仅取决于玻璃纤维和环氧树脂的本体特性,而且取决于其界面粘接性。界面的粘接性能在很大程度上又取决于玻璃纤维的表面特性(表面自由能和浸润活化能)。一般认为,在含有“自由孔隙”的复合材料中,影响其性能最重要的因素还是玻璃纤维/环氧树脂间的界面粘接强度。偶联剂被广泛用作玻璃纤维的表面处理剂以改善玻璃纤维的表面性能,提高玻璃纤维的表面活性和降低孔隙含量,促进玻璃纤维/环氧树脂界面间的牢固结合,从而可有效地提高 GFRP 的性能。Kabotani<sup>[2]</sup>曾对玻璃布/环氧基复合层压板的介电性能进行过研究, Liao<sup>[3,4]</sup>等对偶联剂处理后的玻璃纤维/环氧基复合层板界面的反应性进行了研究。然而,5种不同的偶联剂对玻璃纤维表面浸润性能和环氧基复合材料的介电性能的影响尚无文献报道。本文研究了5种偶联剂对玻璃纤维的表面浸润性能和对玻璃纤维/环氧基复合材料介电性能的影响,着重讨论了环境温度和水煮时间对玻璃纤维/环氧基复合材料介电性能的影响,对其影响机制也进行了探讨。

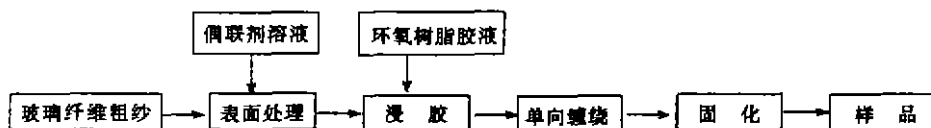
## 1 试验部分

### 1.1 原材料

环氧树脂:双酚 A 二缩水甘油醚(E-54,环氧值 0.53);固化剂:甲基四氢邻苯二甲酸酐(HY-906,酐当量 164 ~ 168);促进剂:2,4,6-二甲氨基苯酚(DMP-30,化学纯);玻璃纤维:E-玻璃纤维无捻粗纱,500tex;偶联剂:沃兰(I<sub>1</sub>),A-186(I<sub>2</sub>),A-187(I<sub>3</sub>),A-1100(I<sub>4</sub>),A-1160(I<sub>5</sub>)。

## 2.2 试样的制备

试样的制备工艺过程如附图所示。



附图 试样的制备

玻璃纤维经偶联剂溶液处理后于 105°C, 8h 条件下干燥处理后, 浸胶进行单向纤维缠绕, 在 100°C, 3h → 140°C, 3h → 170°C, 3h 的条件下固化; 脱模后制成 100mm × 100mm 的试样, 于 100°C, 6h 干燥后置于干燥器中备用。

## 2.3 介电性能测试

介电损耗角  $\delta$  的  $\tan\delta$  和介电常数  $\epsilon$  按 GB1408—78 在 QS-3 型高压西林电桥上进行测试, 测试频率为 50Hz。

## 2.4 浸润活化能测定

玻璃纤维的表面浸润活化能, 采用国产 SB-312 型浸润测定仪进行测定。先分别测定纤维在不同温度  $T$  下对环氧树脂胶液的浸润曲线, 然后在各曲线上取对应于 30mg 吸湿量的时间倒数  $1/t$  为浸润速率, 按照 Arrhenius 方程以  $\ln(1/t)$  对  $1/T$  作图, 由斜率求出浸润活化能。

## 2.5 其它性能测定

孔隙率按 GB2571—81 用密度法测定; 吸水率按 GB1462—78 进行测定。

# 3 结果与讨论

## 3.1 不同温度下偶联剂对 GFRP 介电性能的影响

试验中, 经偶联剂处理前后的玻璃纤维的表面自由能和浸润活化能见表 1。由表 1 可见, 经偶联剂处理后的玻璃纤维的表面自由能和浸润活化能下降, 这使基体树脂更容易浸润玻璃纤维, 改善了玻璃纤维/环氧基体界面间的粘结性和降低了孔隙体积分数, 见表 2; 从而提高了玻璃纤维/环氧基复合材料的介电性能, 见表 3。从表 3 可以看出, 玻璃纤维/环氧基复合材料的介电损耗值  $\tan\delta$  和介电常数  $\epsilon$  的变化规律为  $I_1 < I_3 < I_2 <$

表 1 玻璃纤维处理前后的表面自由能、浸润活化能

偶联剂	表面自由能(mJ/m <sup>2</sup> )	浸润活化能(kJ/mol)
$I_0$ 未处理	68.7	~ 1000
$I_2$	53.6	90.3
$I_3$	52.7	94.2
$I_4$	58.8	235.2
$I_5$	59.5	10.2
$I_1$	< 50	25.3

表 2 GFRP 吸水率和孔隙体积分数

性能	水煮时间	环氧基体	$I_0$ 未处理	$I_1$	$I_3$	$I_2$	$I_4$	$I_5$
吸水率/(%)	1h	0.03	0.83	0.21	0.18	0.30	0.38	0.48
	4h	0.1	1.84	0.41	0.35	0.64	0.78	0.93
体积分数/(%)	—	—	3.2	0.94	1.06	1.11	1.24	1.12

表 3 温度与 GFRP 介电性能的关系

偶联剂	$\tan\delta/(%)$				$\epsilon$				树脂体积分数 $V_R/(%)$
	25°C	100°C	130°C	155°C	25°C	100°C	130°C	155°C	
$I_0$ 未处理	1.84	4.06	6.45	9.21	4.75	4.84	4.95	5.04	49.1
$I_1$	0.62	1.12	1.75	2.23	4.52	4.58	4.64	4.69	50.2
$I_3$	0.94	1.77	2.78	3.57	4.61	4.67	4.72	4.79	48.3
$I_2$	1.14	2.17	3.53	4.56	4.58	4.64	4.72	4.78	48.9
$I_5$	1.32	2.57	4.55	5.48	4.56	4.63	4.71	4.78	49.6
$I_4$	1.48	2.92	4.90	6.30	4.63	4.69	4.79	4.86	51.3

$I_2 < I_4 < I_0$ ，显然，沃兰比其它4种硅烷偶联剂处理后的效果要好，其原因是，(1)沃兰处理的玻璃纤维的浸润活化能小，还有利于基体树脂充分浸润玻璃纤维，并能排除掉空气，从而降低了孔隙体积分数；(2)沃兰能充分与玻璃纤维作用，消除了玻璃纤维上的极性基因，使复合材料上带有的极性基团减少；另外，随着温度的增加，复合材料的介电损耗值随之增加，这与玻璃纤维和环氧基体的热膨胀系数不同和界面间的摩尔极化有关。

### 3.2 不同水煮时间下，偶联剂对 GFRP 介电性能的影响

水煮时间对偶联剂处理前后的玻璃纤维/环氧基复合材料的介电性能的影响列于表4。从表4可见，该复合材料的介电损耗值变化规律为  $I_1 < I_5 < I_2 < I_3 < I_4 < I_0$ ，但经水煮后，复合材料介电损耗值变化的增长率却为  $I_5 < I_1 < I_2 < I_3 < I_4 < I_0$ 。显然  $I_1$  在室温下的介电损耗值最小， $I_5$  经水煮后 8h 的介电损耗值的增长率却最小，这说明经偶联剂  $I_5$  处理的玻璃纤维/环氧基复合材料耐水介质的能力最强，玻璃纤维经偶联剂处理后其浸润活化能减小，环氧基体间的界面性能得到改善，抑制了水在玻璃纤维和环氧基体界面的扩散速度，增加了其复合材料抵抗水介质破坏的能力，使其复合材料的吸水率减小，介电性能得到提高。

表4 水煮时间\*与 GFRP 介电性能的关系

偶联剂	$\tan \delta / (\%)$				$\varepsilon$			
	1h	4h	6h	8h	1h	4h	6h	8h
$I_0$	6.44	17.39	27.72	36.42	4.82	5.02	5.22	5.42
$I_1$	1.34	2.77	3.96	5.39	4.56	4.67	4.79	4.90
$I_5$	1.74	3.55	4.96	6.30	4.65	4.74	4.83	4.93
$I_2$	2.54	4.88	7.69	10.49	4.62	4.74	4.84	4.99
$I_3$	3.34	7.38	11.42	14.78	4.68	4.81	4.95	5.09
$I_4$	4.46	10.42	15.38	21.34	4.68	4.85	5.02	5.19

\*注：水煮温度均为 100℃。

不同偶联剂处理的玻璃纤维/环氧基复合材料在外电场作用下，将导致不同的界面极化，进而使玻璃纤维/环氧基复合材料的介电性能产生较大的差异，特别是随着水煮时间的延长，这种差异更加显著；这应归于偶联剂的结构，固化反应残留的极性基因，复合材料的界面结构和界面化学键合强度以及界面极性的不同所致。

## 4 结 论

玻璃纤维经偶联剂处理后，浸润活化能下降，玻璃纤维/环氧基复合材料的介电损耗值减小，随着环境温度和水煮时间的增加，其复合材料的介电损耗值增加，经偶联剂处理的玻璃纤维的浸润活化能愈小，这种复合材料的介电损耗值增加的幅度就愈小，这种影响具有一定的规律性。

## 参 考 文 献

- 1 Plueddeman E P. Interface in Polymer Matrix Composit. New York: Academic Press, 1974
- 2 Kabotani K. Composite, 1980, 11(5):199
- 3 Liao Y T. Polymer Composite, 1989, 10(6):424
- 4 华仲强, 林永渭, 吴叙勤. 复合材料学报, 1988, 5(3):47
- 5 祝瑞增, 柴田健一, 堤和男. 复合材料学报, 1989, 6(1):7