

·研究简报·

偶联剂对玻璃纤维/环氧树脂基 复合材料介电性能的影响*

陈平 刘胜平 张明艳

(哈尔滨理工大学电工材料系 哈尔滨 150040)

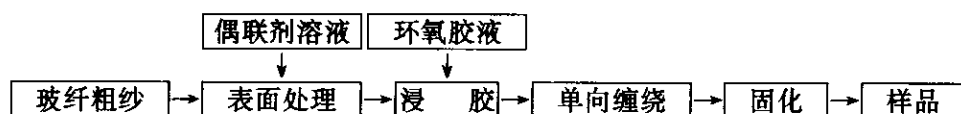
关键词 环氧树脂基复合材料, 介电性能, 偶联剂, 浸润性

玻璃纤维/环氧树脂基复合材料(GFRP)具有优异的电气和力学性能. 然而孔隙的存在强烈地影响着制品的性能, 这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. 而界面粘接性在很大程度上又取决于玻璃纤维的特性(表面自由能和浸润活化能)以及取决于玻璃纤维和环氧树脂间的键合强度. 一般认为, 在含有“自由孔隙”的复合材料中, 影响其性能的最重要因素还是玻璃纤维/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, 从而有效地提高GFRP的性能^[1]. Kabotani^[2,3]曾对玻璃纤维/环氧基复合层压板的介电性能进行过研究. Liao^[4]和华仲强^[5]对偶联剂处理后的玻璃纤维/环氧基复合材料界面的反应性进行了研究. 然而, 五种不同偶联剂对玻璃纤维/环氧基复合材料介电性能的影响报道较少, 本文讨论了五种不同偶联剂对玻璃纤维/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, 同时对其影响机制进行了探讨.

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: 甲基四氢苯二甲酸酐同分异构体混合物(HY-906), 酐当量 166~168; 促进剂: 三(二甲氨基甲基)苯酚(DMP-30); 玻璃纤维: E-玻璃纤维无捻粗纱, 500 Tex; 偶联剂: 沃兰, A-1100、A-186、A-187、A-1160.

2 试样制备



玻璃纤维经偶联剂溶液处理后于 105℃ 下干燥 8 h 以上, 浸胶后进行单向缠绕, 在 100℃/3 h + 140℃/3 h + 170℃/3 h 的条件下固化; 脱模后制成 100×100 mm² 的试样, 于 110℃/6 h 下干燥后置于干燥器中备用.

* 1996-05-01 收稿, 1996-11-05 修稿

3 介电性能测试

介电损耗角正切($\text{tg}\delta$)和介电常数(ϵ)按 GB1408-78, 在 QS-3 型高压西林电桥上测试, 测试频率 50 HZ.

4 浸润活化能测定

浸润活性能采用国产 SB-312 型浸润测定仪测定. 首先分别测定纤维在不同温度下对环氧树脂的浸润曲线, 然后在各曲线上取对应于 30 mg 吸湿量时的时间倒数 $1/t$ 作为浸润速率, 按照 Arrhenius 方程以 $\ln 1/t$ 对 $1/T$ 作图, 由斜率求出浸润活化能.

5 其他性能测定

孔隙率按 GB2571-81 用密度法测定; 吸水率按 GB1462-78 测定.

6 在不同温度下, 偶联剂对玻璃纤维/环氧基复合材料介电性能的影响

实验中我们选择了五种偶联剂, 偶联剂的化学结构和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含量(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($\text{tg}\delta$)和介电常数(ϵ)的变化规律为 $I_1 < I_2 < I_3 < I_4 < I_5 < I_0$, 显然, 沃兰比其它四种硅烷偶联剂处理后的效果要好, 其原因我们认为是: (1) 沃兰处理的玻璃纤维的浸润活化能小(见表 1), 这有利于基体树脂充分浸润玻璃纤维, 并能排除掉空气, 从而降低了孔隙含量(见表 2); (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因减少. 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.

Table 1 Surface free energy and wetting activation energy of glass fiber treating and Untreating with coupling agent

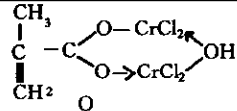
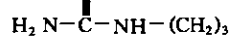
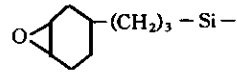
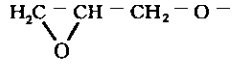
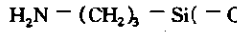
Coupling agent	Chemical structure	Surface free energy ^[6] (mJ/m ₂)	Wetting activation energy (KJ/mol)
Volan		<50	25.3
A -1160		59.5	10.2
A -186		53.6	90.3
A -187		52.7	94.2
A -1100		58.8	235.2
untreating		68.7	~1000

Table 2 Rate of absorb water and void content for glass fiber/epoxy matrix composite

Property	Epoxy, matrix	I_0 Untreating	I_1 Volan	I_2 A-1160	I_3 A-186	I_4 A-187	I_5 A-1100
Rate of absorb water 1 h (%) 4 h	0.05 0.12	0.83 1.84	0.21 0.41	0.18 0.35	0.30 0.64	0.38 0.78	0.48 0.93
Viod content (%)		3.20	0.94	1.06	1.11	1.24	1.12

Table 3 Relation between temperature and dielectric properties of GFRP

Property	Glass fibe r	Epoxy matrix	I_0 Untreating	I_1 Volan	I_2 A-1160	I_3 A-186	I_4 A-187	I_5 1100
Resin content (%)	0	100	49.1	50.2	48.3	48.9	49.6	51.3
tg δ % 25℃	0.13	0.53	1.84	0.62	0.94	1.14	1.32	1.48
100℃	0.17	0.69	4.06	1.12	1.77	2.17	2.57	2.92
130℃	0.19	1.42	6.45	1.75	2.78	3.53	4.55	4.90
155℃	0.22	2.06	9.21	2.23	3.57	4.56	5.48	6.30
ϵ 25℃	6.75	4.02	4.75	4.52	4.61	4.58	4.56	4.63
100℃	6.77	4.09	4.84	4.58	4.67	4.64	4.63	4.69
130℃	6.79	4.12	4.95	4.64	4.72	4.72	4.71	4.79
150℃	6.80	4.16	5.04	4.69	4.79	4.78	4.78	4.86

7 在不同水煮时间下,偶联剂对玻璃纤维/环氧基复合材料介电性能的影响

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列于表 4 中。从表 4 可见,该复合材料的介电损耗值变化规律为 $I_1 < I_2 < I_3 < I_4 < I_5 < I_0$ 。对于 $[\text{tg}\delta(8\text{ h 水煮}) - \text{tg}\delta(\text{室温})] / \text{tg}\delta(\text{室温}) 100\%$ 来说, $I_2 < I_1 < I_3 < I_4 < I_5 < I_0$ 。显然 I_1 在室温下的介电损耗值最小, I_2 经水煮后 8 h 的介电损耗值的增长率却最小,这说明偶联剂 A-1160 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。

Table 4 Relation between dielectric properties of GFRP and boiling time

Property	h/100℃	Class fiber	Epoxy matrix	I_0 Untreating	I_1 Volan	I_2 A-1160	I_3 A-186	I_4 A-187	I_5 A-1100
tg δ %	1	0.15	0.86	6.44	1.34	1.74	2.54	3.34	4.46
	4	0.17	1.84	17.39	2.77	3.55	4.88	7.38	10.42
	6	0.18	2.62	27.72	3.96	4.96	7.69	11.42	15.38
	8	0.19	3.55	36.42	5.39	6.30	10.49	14.78	21.34
	1	6.77	4.13	4.82	4.56	4.65	4.62	4.68	4.68
	4	6.79	4.26	5.02	4.67	4.74	4.74	4.81	4.85
	6	6.81	4.40	5.22	4.79	4.83	4.84	4.95	5.02
	8	6.83	4.52	5.42	4.90	4.93	4.99	5.09	5.19

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,固化反应后残留的极性基因,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。

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。

REFERENCES

- 1 Plueddemann E P. *Interfaces in Polymer Matrix Composite*, New York: Academic Press, 1974, 34~39
- 2 Kabotani K. IEEE, CH2115-4/85/000-575~580
- 3 Kabotani K. *Composite*, 1980, 11(5), 199~204
- 4 Liao Y T. *Polymer Composite*, 1989, 10(6), 424~428
- 5 Hua Zhongqiang(华仲强), et al. *Acta Materiae compositae Sinica(复合材料学报)*, 1988, 5(3), 47~54
- 6 Hu Fuzeng(胡福增), et al. *Acta Materiae Comositae Sinica(复合材料学报)*, 1989, 6(1), 7~13

INFLUENCE OF COUPLING AGENTS ON DIELECTRIC PROPERTIES OF GLASS FIBER/EPOXY MATRIX COMPOSITE

CHEN Ping, LIU Shengping, ZHANG Mingyan

(*Department of Electrical Material, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040*)

Abstract Influence of five kinds of coupling agents on dielectric properties of glass fiber/epoxy matrix composite was studied in this paper. The results show that after glass fiber is treated with coupling agents, surface free energy and wetting activation energy of glass fiber decrease, the reaction activity and wettability between glass fiber and epoxy resin can be improved. thus dielectric properties of glass fibre/epoxy matrix composite are improved, too. Influence of temperature and boiling time on dielectric properties of glass fiber/epoxy matrix composite was especially studied. With increase of temperature and boiling time, dielectric properties of glass fiber/epoxy matrix composite have obviously changed, which was attributed to the polarity and chemical structure of coupling agents, decrease of voids of composite and change of interface polarization intensity.

Key words Glass fiber/epoxy matrix composite, Dielectric property, Coupling agent, Wettability