

浸润性对 GF/PDCPD 复合材料性能的影响

胡贵宝¹, 杨维成^{1,2,3*}, 郝建淦⁴, 乔新峰¹,
郭松¹, 乔拟春¹, 罗勇^{1,2,3*}

[1. 上海化工研究院有限公司, 上海 200062; 2. 上海市聚烯烃催化技术重点实验室, 上海 200062; 3. 聚烯烃催化技术与高性能材料国家重点实验室, 上海 200062; 4. 东风银轮(十堰)非金属部件有限公司技术中心, 湖北 十堰 442000]

摘要: 利用动态接触角考察了双环戊二烯(DCPD)树脂(S-D、3S-D和SCB-600)与玻璃纤维(GF)的浸润性,通过90°拉伸强度和层间剪切强度测试不同DCPD树脂与玻璃纤维之间的黏附力,研究了浸润性对树脂与GF结合性的影响。结果表明,动态接触角为 $60.35^\circ \pm 0.3^\circ$ 的SCB-600与GF具有良好的浸润性,由其制备的PDCPD基玻璃纤维复合材料[GF/PDCPD(SCB-600)]的90°拉伸强度为 (42.3 ± 1.2) MPa,层间剪切强度为 (61.3 ± 3.2) MPa,达到环氧基玻璃纤维复合材料[GF/1564环氧树脂]结合性能。当SCB-600质量分数为 $30\% \pm 2\%$ 时,GF/PDCPD(SCB-600)具有最优的力学性能,拉伸强度为 (1180.1 ± 4.1) MPa,弯曲强度为 (1060.4 ± 4.6) MPa,与GF/1564环氧树脂相当,但其悬臂梁缺口冲击强度达到 (145.3 ± 4.8) kJ/m²,明显优于GF/1564环氧树脂,说明GF/PDCPD(SCB-600)在抗冲击方面具有广泛的应用前景。

关键词: 双环戊二烯; 接触角; 纤维复合材料; 力学性能; 浸润性; 功能材料

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2022)05-0898-07

Effect of wettability on properties of GF/PDCPD composites

HU Guibao¹, YANG Weicheng^{1,2,3*}, HAO Jiangan⁴, QIAO Xinfeng¹,
GUO Song¹, QIAO Nichun¹, LUO Yong^{1,2,3*}

[1. Shanghai Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Shanghai 200062, China; 2. Shanghai Key Laboratory of Catalysis Technology for Polyolefins, Shanghai 200062, China; 3. State Key Laboratory of Polyolefins and Catalysis, Shanghai 200062, China; 4. Dongfeng Yinlun (Shiyan) Non-Metallic Parts Co., Ltd., Shiyan 442000, Hubei, China]

Abstract: The impregnation capacity of a series of dicyclopentadiene (DCPD) resins (S-D, 3S-D and SCB-600) on glass fiber (GF) was studied by dynamic contact angle analysis. The interfacial adhesion between different DCPD resins and GF was tested by 90° tensile strength and interlaminar shear strength measurements, and the effect of wettability on the bonding property between GF and resin was investigated. The results showed that SCB-600 had the lowest dynamic contact angle of $60.35^\circ \pm 0.3^\circ$ among the resins tested, which suggested better impregnation behavior with GF. The PDCPD-based GF composite [GF/PDCPD (SCB-600)] prepared from SCB-600 had a 90° tensile strength of (42.3 ± 1.2) MPa, interlaminar shear strength of (61.3 ± 3.2) MPa, which achieved the bonding ability of epoxy-based GF composites GF/1564 epoxy resin. GF/PDCPD (SCB-600) with SCB-600 mass fraction of $30\% \pm 2\%$ demonstrated the best mechanical properties, exhibited in the form of the tensile strength and bending strength with a value of (1180.1 ± 4.1) MPa and (1060.4 ± 4.6) MPa respectively, which was equivalent to those of GF/1564 epoxy resin. However, the cantilever notched impact strength of GF/PDCPD (SCB-600) reached (145.3 ± 4.8) kJ/m², obviously better than that of GF/1564 epoxy resin, suggesting that GF/PDCPD (SCB-600) could have promising application prospects in impact resistance.

收稿日期: 2021-12-12; 定用日期: 2022-02-21; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211309

基金项目: 上海市科委自然科学基金(21ZR1480700)

作者简介: 胡贵宝(1996—),男,硕士生, E-mail: guibao_hu@163.com。联系人: 杨维成(1982—),男,高级工程师, E-mail: ywcjc@163.com; 罗勇(1974—),男,教授级高级工程师, E-mail: real-luoyong@hotmail.com。

Key words: dicyclopentadiene; contact angle; fiber composite material; mechanical properties; wettability; functional materials

随着汽车行业的高速发展, 能源消耗和尾气排放成为亟需解决的重要问题。而以轻量化为主导的先进汽车材料技术已成为实现这一目标的主要措施之一^[1-4]。以玻璃纤维(GF)为代表的高性能纤维复合材料, 由于具有价格低、质量轻、耐腐蚀性强、耐热性能佳、机械强度高特点, 已成为汽车轻量化的首选材料^[5-10]。

目前, 与玻璃纤维复合的基体树脂以不饱和树脂和环氧树脂为主。其中, 不饱和树脂基复合材料大多采用手糊工艺成型, 存在制备工艺较复杂、环境污染严重等问题; 环氧树脂基复合材料成型温度较高, 制备的复合材料机械性能较差, 尤其是韧性较差, 导致制备的复合材料质脆、易发生断裂, 对冲击损伤很敏感, 在没有预先警告的情况下会发生爆炸性失效, 尤其在湿热条件下, 由于基础树脂力学性能下降, 易发生层间开裂甚至分层等现象^[11-14]。上述缺陷在很大程度上限制了玻璃纤维复合材料在一些高技术领域的应用。

聚双环戊二烯(PDCPD)是一种高性能热固性树脂, 兼具刚性和韧性(基础树脂悬臂梁缺口冲击 $15\sim 30\text{ kJ/m}^2$, 明显优于环氧树脂的 $5\sim 20\text{ kJ/m}^2$)^[15], 且具有质轻、耐化学腐蚀、耐低温、吸水率低等优点, 且该树脂在新一代钉卡宾催化剂体系下, 操作条件简单、易与纤维复合、固化温度低、成型速度快^[16-18], 非常适合制备高性能纤维复合材料。利用此树脂, 制备纤维复合材料时, 可以实现大型制件的快速成型, 有望实现纤维复合材料的低成本、高效制备^[19-24]。近年来, 已有学者针对 PDCPD 与玻璃纤维复合开展了相关研究。KWON 等^[25]以 PDCPD 为基体树脂, 进行短切玻璃纤维复合研究, 在其最佳短切玻璃纤维长度及含量的条件下, 玻璃纤维复合材料的弯曲强度、拉伸强度、冲击强度分别为 127 MPa、75 MPa、120 kJ/m²。但由于短纤维的长度、趋向一致性问题, 导致了短纤维复合材料的性能与连续纤维相比还存在较大差距。VALLONS 等^[8]以韧性 PDCPD (F2.06) 为研究对象, 制备 PDCPD 基玻璃纤维复合材料, 发现 F2.06 树脂可以很大程度上增加复合材料的韧性, 能更好地抵抗基体裂纹和纤维复合材料分层的形成与增长^[26-28]。但由于玻璃纤维表面活性基团与 PDCPD 树脂存在较大差异, 其界面结合性未能达到理想状态, 树脂与纤维的浸润性差, 制备得到的玻璃纤维复合材料机械性能较低, 尤其是复合材料的韧性, 均未能完全发挥出 PDCPD

树脂真正的效用。其性能无法达到其在航空航天、汽车等领域的应用要求(拉伸强度 $> 800\text{ MPa}$, 弯曲强度 $> 600\text{ MPa}$, 层间剪切强度 $> 40\text{ MPa}$)^[29-31]。

提高树脂与纤维的浸润性, 是提高纤维复合材料力学性能的主要途径之一。本文以动态威廉法对不同树脂体系与玻璃纤维的浸润性进行了测试, 探讨了浸润性对 GF/PDCPD 复合材料拉伸、弯曲、层间结合性能的影响。以此为基础, 优化并制备出机械性能良好的高韧性 GF/PDCPD 复合材料。

1 实验部分

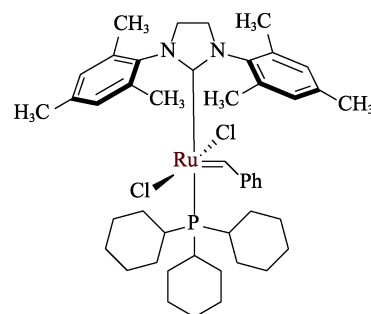
1.1 试剂与仪器

双环戊二烯(DCPD)树脂(S-D、3S-D 和 SCB-600)、固化剂 K80, 工业级, 上海化工研究院有限公司; 1564 环氧树脂, 工业级, 上海奥屯华工科技有限责任公司; 环氧树脂固化剂 3487, 工业级, 亨斯迈化工贸易(上海)有限公司; 单向玻璃纤维布 EJ45, 工业级, 广东博皓复合材料有限公司。

CMT6104 型微机控制电子万能试验机, 济南明湖试验仪器有限公司; CZ-8000A 型伺服控制拉力试验机, 江西众志检测仪器有限公司; XJUD-22 悬臂梁冲击强度试验机, 上海皆准仪器设备有限公司; SFA-9701 型疲劳试验机, 济南中创工业测试系统有限公司; WDW-50 型纤维增强塑料层间剪切强度试验机, 济南一诺世纪试验仪器有限公司; DCAT21 型动态接触角测试仪, 德国 Dataphysics 公司; S3400 型热场发射扫描电子显微镜, 日本日立公司。

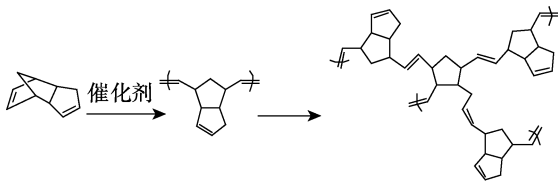
1.2 玻璃纤维增强 PDCPD 基复合材料 (GF/PDCPD) 的制备

固化剂是由 Grubbs 二代催化剂复配而成, 其中 Grubbs 二代催化剂参照文献^[32]方法合成, 其结构式如下所示。



DCPD 在固化剂作用下开环易位聚合, 发生复分解反应。在反应过程中, DCPD 环烯烃结构上的

C=C 双键打开, 反应式如下所示。聚合过程中与玻璃纤维结合, 加热固化成型, 得到玻璃纤维增强 PDCPD 基复合材料。



GF/PDCPD 复合材料采用树脂传递模塑料成型 (RIM) 工艺^[33]制备, 具体制备过程示意图如图 1 所示。

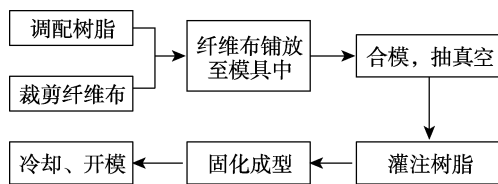


图 1 GF/PDCPD 复合材料制备流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of GF/PDCPD composite preparation process

具体步骤为: 按树脂与固化剂质量比 100 : 2 的比例将两者混合均匀, 再将混合液注入提前铺好纤维布的密闭模具中, 注入完成后将模具移至 70 °C 烘箱中, 静置 10 min 后, 取出模具, 自然冷却至室温, 开模得到成型样品。

1.3 性能测试与表征

拉伸性能测试: 参照 GB/T 528—1998, 用伺服控制拉力试验机在 25 °C 下进行拉伸性能测试, 初始阶段拉伸速率为 0.1 mm/min, 1 min 后速度切换至 50 mm/min, 拉伸至试样断裂, 每个试样进行 5 组平行实验。

弯曲性能测试: 参照 GB/T 1449—2005, 用微机控制电子万能试验机在 25 °C 下进行弯曲性能测试, 采用无约束支撑, 通过三点弯曲, 以 10 mm/min 的加载速率破坏试样, 每个试样进行 5 组平行实验。

缺口冲击强度测试: 参照 GB/T 1451—2005, 用悬臂梁冲击强度试验机在 25 °C 下进行冲击强度测试, 将开有 V 形缺口的试样两端水平放置在支撑物上, 缺口背向冲击摆锤, 试样受到冲击产生应力而迅速破坏, 测试其冲击韧性, 每个试样进行 10 组平行实验。

较厚板材性能测试: 参照 GB/T 35465.5—2020, 用疲劳试验机在 25 °C 下进行测试, 观察试样失效情况, 即是否出现裂纹、分层或断裂等情况。

层间剪切强度测试: 参照 GB/T 1450.1—2005, 用纤维增强塑料层间剪切强度试验机在 25 °C 下进行层间剪切强度测试, 将试样裁成“凸”字形进行测试, 试样加载速度为 10 mm/min, 载荷方向与试样

层间方向一致, 使其在规定的受剪面内剪切破坏, 测定层间剪切强度, 每个试样进行 5 组平行实验。

动态接触角测试: 采用动态威廉法, 测试 25 °C 恒温条件下玻璃纤维垂直浸入树脂与固化剂混合液中的动态接触角。每个试样进行 3 组平行实验。

复合材料微观形貌表征: 采用热场发射扫描电子显微镜观察 GF/PDCPD 复合材料形貌, 测试电压为 15 kV。

树脂质量分数测定: 采用直接称量法计算 GF/PDCPD 复合材料中树脂的质量分数, 计算式如下所示。

$$\text{复合材料中树脂质量分数} / \% = \frac{m_2 - m_1}{m_2} \times 100$$

式中: m_1 为玻璃纤维布的质量; m_2 为复合材料的质量, 单位均为 g。

2 结果与讨论

2.1 树脂与纤维浸润性研究

以 DCPD 纯树脂为基础, 为了制备性能优异的复合材料, 需要先对树脂与纤维的浸润性进行研究。动态威廉法^[34-35]是表征纤维的树脂浸润性的有效方法。当纤维接触树脂时, 树脂会沿着纤维壁向上或向下运动。动态威廉法通过测定液体润湿力, 并结合液体表面张力、纤维周长等可以计算得到纤维的动态接触角, 利用动态接触角可以有效评估树脂对纤维的浸润性。

按树脂与固化剂的质量比为 100 : 2, 将固化剂分别加入 SCB-600 树脂、S-D 树脂、3S-D 树脂中, 通过磁力搅拌器将两者混合均匀, 再将玻璃纤维垂直浸入液体中, 在 25 °C 下, 测试玻璃纤维在树脂体系中的动态接触角, 结果见图 2。

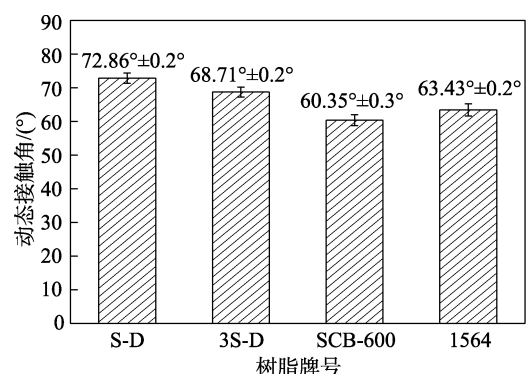


图 2 室温下玻璃纤维在不同树脂中的动态接触角
Fig. 2 Dynamic contact angles of glass fiber in different resins at room temperature

由图 2 可知, 玻璃纤维在 S-D 树脂、3S-D 树脂、SCB-600 树脂和 1564 环氧树脂中的动态接触角分别为 72.86°±0.2°、68.71°±0.2°、60.35°±0.3°、63.43°±0.2°,

SCB-600 树脂的动态接触角最低。动态接触角越低, 树脂与纤维的浸润性越优, 说明 SCB-600 树脂与纤维的浸润性明显优于其他树脂, 与 1564 环氧树脂的浸润性相当。

2.2 固化温度对树脂浇注体机械性能的影响

固化温度对 DCPD (SCB-600) 固化过程具有较大影响, 首先考察温度对固化工艺的影响, 得到 DCPD 树脂最佳固化工艺。固定 DCPD 树脂与固化剂的质量比为 100 : 2, 通过对在不同温度下固化后的纯 PDCPD 树脂板材进行性能测试, 得到 DCPD 固化较适宜的温度, 结果见图 3。

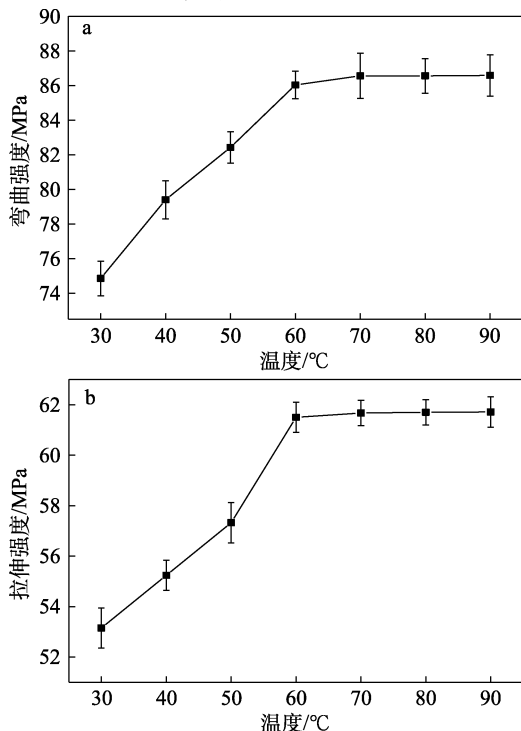


图 3 不同固化温度下纯 PDCPD 树脂板材的弯曲强度 (a) 和拉伸强度 (b)

Fig. 3 Flexural strength (a) and tensile strength (b) of pure PDCPD resin at different curing temperatures

由图 3 可知, 当温度从 30°C 升至 60°C 时, 纯 PDCPD 树脂板材的弯曲强度和拉伸强度均呈现上升的趋势, 弯曲强度从 (75.0 ± 1.2) MPa 升至 (86.0 ± 1.8) MPa, 拉伸强度从 (53.0 ± 0.8) MPa 升至 (61.5 ± 1.5) MPa, 说明在较低温度下, 因固化不完全, 有未反应的单体包裹其中, 造成纯 PDCPD 树脂板材机械性能较低。当固化温度超过 60°C 后, 纯 PDCPD 树脂已完全固化, 板材的弯曲强度和拉伸强度均达到稳定状态, 力学性能趋于稳定, 因此, 确定 DCPD 的固化温度 ≥ 60°C。

2.3 浸润性对树脂与玻璃纤维结合性的影响

为了进一步验证树脂与纤维浸润性和结合性能的影响, 采用单向玻璃纤维布制备复合材料, 并测试其 90° 拉伸强度, 结果如图 4 所示。

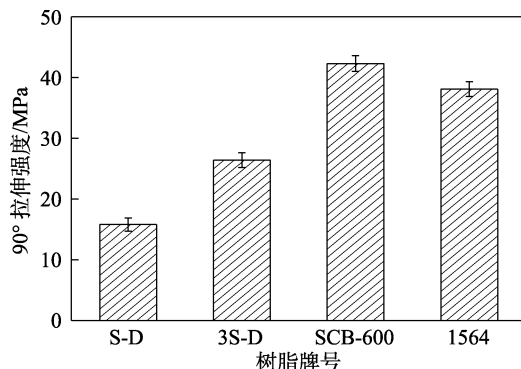


图 4 不同树脂与玻璃纤维复合的 90° 拉伸强度
Fig. 4 Tensile strength of different resins with glass fiber at 90°

由图 4 可知, GF/PDCPD (SCB-600) 复合材料的 90° 拉伸强度 (42.3 ± 1.2) MPa 明显高于其他树脂基复合材料, 与 GF/1564 环氧树脂 90° 拉伸强度 (38.1 ± 1.2) MPa 相当, 说明随着树脂与纤维的浸润性逐渐增加, 树脂与纤维的结合性逐渐提高, 当达到完全浸润后, 90° 拉伸强度主要体现为树脂的性能。

为了进一步验证浸润性与复合材料结合性的关系, 通过测试层间剪切强度研究树脂与玻璃纤维之间的结合性, 测试过程如图 5 所示。不同树脂基玻璃纤维复合材料的层间剪切强度如表 1 所示。



图 5 层剪切强度测试过程
Fig. 5 Interlaminar shear strength test process

表 1 不同树脂基玻璃纤维复合材料层间剪切强度
Table 1 Interlaminar shear strength of different resin-based glass fiber composites

样品	层间剪切强度/MPa
GF/PDCPD (S-D)	18.5 ± 3.5
GF/PDCPD (3S-D)	48.5 ± 2.8
GF/PDCPD (SCB-600)	61.3 ± 3.2
GF/1564 环氧树脂	62.8 ± 2.5

由表 1 可知, 随着树脂与纤维的浸润性增加, 树脂与纤维的结合性逐渐增加, 层间剪切强度也逐渐增加, SCB-600 树脂与纤维有良好的浸润性, 因此, GF/PDCPD (SCB-600) 复合材料的层间剪切强度高于 GF/PDCPD (S-D) 和 GF/PDCPD (3S-D) 复合材料的层间剪切强度, 与 GF/1564 环氧树脂复合材料的层间剪切强度相差较小, 进一步说明 SCB-600 树脂与纤维的浸润性优于其他几种型号 DCPD 树脂,

且与玻璃纤维具有较好的结合性，而且其结合性可以达到 GF/1564 环氧树脂复合材料的水平。

2.4 不同浸润性树脂对复合材料机械性能的影响

为了进一步研究树脂与玻璃纤维的结合性，采用 RTM 工艺制作不同树脂基玻璃纤维复合材料，选取不同牌号树脂，得到不同树脂基复合材料，测试其机械性能，结果如表 2 所示。

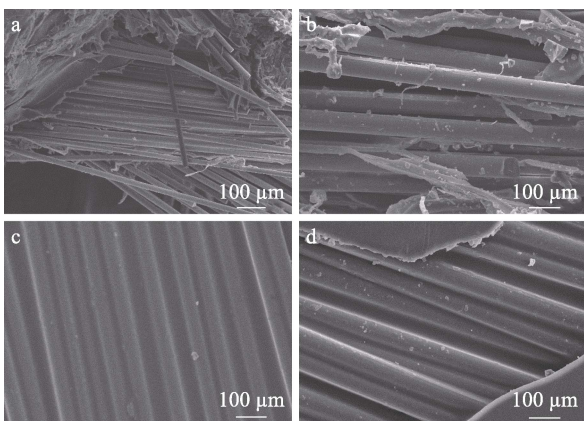
表 2 不同树脂基玻璃纤维复合材料的机械性能
Table 2 Mechanical properties of different resin-based glass fiber composites

样品	弯曲强度/MPa	拉伸强度/MPa
GF/PDCPD (S-D)	450.7±3.6	403.5±3.2
GF/PDCPD (3S-D)	484.7±2.8	401.2±3.4
GF/PDCPD (SCB-600)	982.7±2.4	1102.3±2.8
GF/1564 环氧树脂	1030.1±2.5	1168.4±2.4

由表 2 可知，复合材料的力学性能因所用树脂牌号的不同而不同。与纯 PDCPD 树脂板材相比，DCPD 树脂与纤维复合后，复合材料的机械性能显著提高。当动态接触角较大时，树脂与纤维的浸润性较差（S-D、3S-D 树脂等），两者之间结合存在不足，此时，主要以纤维的力学性能为主，未能实现纤维与树脂的协同作用；随着动态接触角的降低，树脂（SCB-600 树脂）与纤维实现完全浸润后，所制备的 GF/PDCPD (SCB-600) 复合材料机械性能明显提高，其性能基本与环氧树脂体系相当。说明，当纤维完全浸润后，可以充分发挥树脂与纤维的协同作用，实现纤维复合材料机械性能的大幅度提升。

2.5 浸润性对复合材料形貌的影响

为了研究玻璃纤维与树脂之间的界面结合性能，对复合材料结合形貌进行了测试，结果如图 6 所示。



a—S-D; b—3S-D; c—SCB-600; d—1564 环氧树脂

图 6 GF/PDCPD 和 GF/1564 环氧树脂复合材料的 SEM 图
Fig. 6 SEM images of GF/PDCPD and GF/1564 epoxy resin

由图 6a、b 可见，GF/PDCPD (S-D) 和 GF/PDCPD (3S-D) 复合材料中树脂与纤维两者结合性较差，出现树脂堆积现象，树脂在纤维表面分布不均匀，出

现漏纱等现象，导致复合材料机械性能下降。由图 6c 可见，GF/PDCPD (SCB-600) 复合材料中树脂与玻璃纤维的结合性较好，玻璃纤维表面出现均匀的附着层，说明 SCB-600 树脂可以均匀地附着在玻璃纤维上。由图 6d 亦可见，GF/1564 环氧树脂复合材料与 GF/PDCPD (SCB-600) 复合材料外观形貌类似，但在其表面出现裂纹，这可能是导致环氧树脂韧性下降的主要原因。

2.6 树脂质量分数对复合材料力学性能的影响

复合材料中树脂质量分数也会影响树脂与纤维的浸润性，进而影响其机械性能^[35-36]。基于树脂与玻璃纤维浸润性的测试，为了进一步获得性能优异的 GF/PDCPD 复合材料，选用高浸润性 SCB-600 树脂制备树脂基玻璃纤维复合材料，测定不同树脂质量分数对复合材料力学性能的影响，结果见图 7。

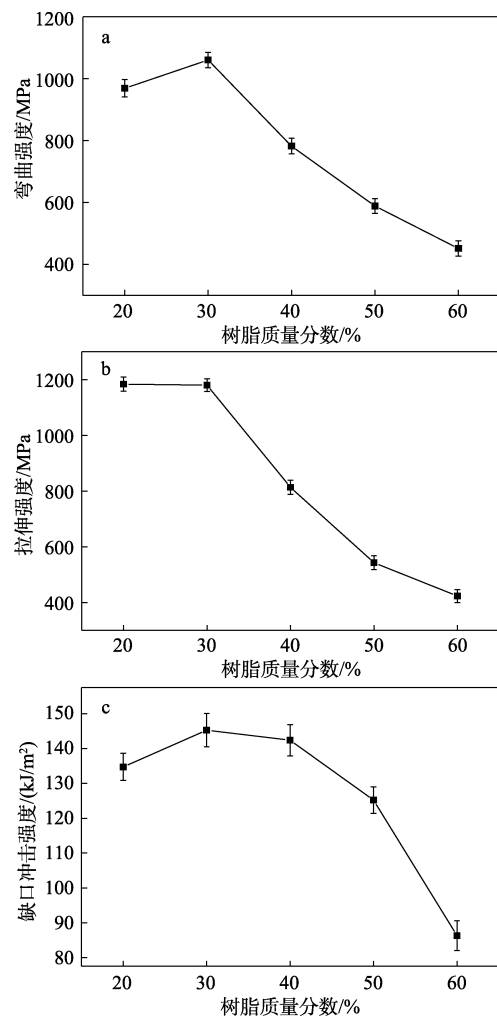


图 7 树脂质量分数对玻璃纤维增强 PDCPD 复合材料的弯曲强度 (a)、拉伸强度 (b) 和缺口冲击强度 (c) 的影响

Fig. 7 Effects of resin mass fraction on flexural strength (a), tensile strength (b) and notched impact strength (c) of glass fiber reinforced PDCPD composites

由图 7 可知，当树脂质量分数从 20% 升至 60%

时, GF/PDCPD 复合材料的力学性能总体呈现先上升再下降的趋势。当树脂质量分数为 $30\% \pm 2\%$ 时, 弯曲强度为 (1060.4 ± 4.6) MPa, 拉伸强度为 (1180.1 ± 4.1) MPa, 缺口冲击强度为 (145.3 ± 4.8) kJ/m^2 的较高水平, 其弯曲和拉伸强度与 GF/1564 环氧树脂复合材料相当, 但缺口冲击强度优于 GF/1564 环氧树脂复合材料。当树脂质量分数增加至 60% 时, 弯曲强度降至 (451.5 ± 2.8) MPa, 拉伸强度降至 (423.4 ± 3.2) MPa, 缺口冲击强度降至 (134.7 ± 3.9) kJ/m^2 。分析其原因为: 当树脂质量分数较低时, 造成树脂与玻璃纤维无法完全浸润, 纤维与树脂的界面存在裂纹, 出现干丝、漏纱等现象, 如图 8 所示, PDCPD 树脂无法充分地分散在玻璃纤维束间并与其结合, 在受力过程中, 导致材料内部难以实现弯曲应力、拉伸应力和冲击应力的传递, 从而造成复合材料性能不高。当树脂质量分数过高时, 在受力过程中基体树脂发挥主要作用, 不利于玻璃纤维发挥其增强作用, 因此机械性能也会下降。这一点也可以通过样品表观形貌观察得到。

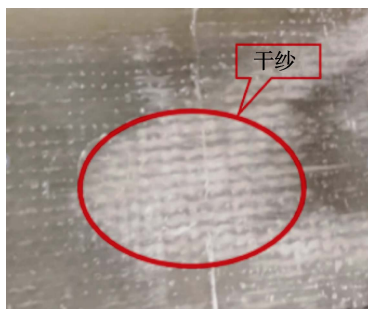


图 8 GF/PDCPD 复合材料的表观形貌

Fig. 8 Apparent morphology of GF/PDCPD composites

当树脂质量分数为 $30\% \pm 2\%$, PDCPD 树脂能够与玻璃纤维束形成较为均匀的分散及浸润, GF/PDCPD 复合材料的综合性能较优, 且制备的板材表面平整、无缺陷。因此, 优选树脂质量分数为 $30\% \pm 2\%$ 。

2.7 不同树脂对复合材料韧性的影响

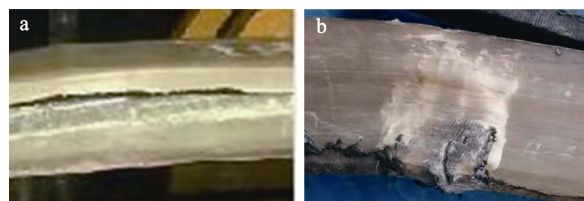
为了进一步对复合材料韧性进行评价, 通过测试其缺口冲击强度评价树脂基纤维复合材料的韧性, 结果如表 3 所示。

表 3 不同树脂基玻璃纤维复合材料的缺口冲击强度
Table 3 Notched impact strength of different resin-based glass fiber composites

样品	缺口冲击强度/ kJ/m^2
GF/PDCPD (SCB-600)	145.3 ± 4.8
GF/1564 环氧树脂	93.2 ± 3.3

由表 3 可知, GF/PDCPD (SCB-600) 复合材料的缺口冲击强度比 GF/1564 环氧树脂复合材料提高了

56%, 说明其韧性明显提高。这也进一步说明, 当树脂与纤维的浸润性提高后, 其缺口冲击强度也会提升, 从而增加树脂基复合材料的韧性。为了进一步验证复合材料的韧性, 制作成较厚的板材进行测试, 结果见图 9。在测试过程中, GF/1564 环氧树脂复合材料表现出层间开裂, 如图 9a 所示; 与之相反, GF/PDCPD (SCB-600) 复合材料表现出弯曲断裂, 如图 9b 所示, 并未发生层间开裂现象。进一步说明, GF/PDCPD (SCB-600) 复合材料的韧性优于 GF/1564 环氧树脂。



a—GF/1564 环氧树脂; b—GF/PDCPD (SCB-600)

图 9 不同树脂复合材料的韧性测试

Fig. 9 Toughness test of different resin composites

3 结论

(1) 对不同型号的 DCPD 树脂与玻璃纤维的浸润性进行了研究, 制备了性能优异的 GF/PDCPD 复合材料。通过动态接触角、 90° 拉伸强度和层间剪切强度实验, 发现 SCB-600 树脂与玻璃纤维之间具有较好的黏附力, 其动态接触角为 $60.35^\circ \pm 0.3^\circ$, 层间剪切强度为 (61.3 ± 3.2) MPa; 通过与 1564 环氧树脂作对比, 发现 SCB-600 树脂与玻璃纤维的浸润性与 1564 环氧树脂相当, GF/PDCPD (SCB-600) 复合材料的 90° 拉伸强度为 (42.3 ± 1.2) MPa, 比 1564 环氧树脂 $[(38.1 \pm 1.2)$ MPa] 高 11%。

(2) 基于浸润性数据, 进一步研究了复合材料的力学性能, 当树脂质量分数为 $30\% \pm 2\%$ 时, 复合材料表面光滑平整、无裂纹, 复合材料拉伸强度达到 (1180.1 ± 4.1) MPa, 弯曲强度达到 (1060.4 ± 4.6) MPa, 其力学性能与 1564 环氧树脂复合材料相当。通过缺口冲击强度对复合材料的韧性做了评价, GF/PDCPD (SCB-600) 复合材料缺口冲击强度为 (145.3 ± 4.8) kJ/m^2 , 比 GF/1564 环氧树脂提高了 56%。

基于上述研究, 发现 SCB-600 树脂与玻璃纤维具有较好的浸润性, 可以制备出综合性能优异的 GF/PDCPD 复合材料, 且制备工艺简单, 成型温度低, 抗冲击强度明显高于 1564 环氧树脂, 可以有效地解决环氧树脂由于韧性差而导致的层间开裂等问题。由于 PDCPD 树脂基复合材料韧性和抗冲击性能与聚醚醚酮 (PEEK) 或增韧热固性复合材料非常相似, 因此, PDCPD 基玻璃纤维复合材料可望在汽

车轻量化、风电设备、航空航天等领域获得良好应用。

参考文献:

- [1] WALTHER A, BJURHAGER I, MALHO J M, *et al.* Large-area, lightweight and thick biomimetic composites with superior material properties *via* fast, economic, and green pathways[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(8): 2742-2748.
- [2] LYU M Y, CHOI T G. Research trends in polymer materials for use in lightweight vehicles[J]. *International Journal of Precision Engineering & Manufacturing*, 2015, 16(1): 213-220.
- [3] ZHANG J, CHAISOMBAT K, HE S, *et al.* Hybrid composite laminates reinforced with glass/carbon woven fabrics for lightweight load bearing structures[J]. *Materials & Design*, 2012, 36(36): 75-80.
- [4] MIN Z Y, YANG H, CHEN F, *et al.* Scale-up production of lightweight high-strength polystyrene/carbonaceous filler composite foams with high-performance electromagnetic interference shielding[J]. *Materials Letters*, 2018, 230(230): 157-160.
- [5] LU C (陆昶), LIU X J (刘宪俊), CHEN Q (陈权), *et al.* Reinforcing effect of mesoporous molecular sieve on polydicyclopentadiene[J]. *Journal of Macromolecules (高分子学报)*, 2011, 55(1): 63-69.
- [6] BELOV D S, MATHIVATHANAN L, BEAZLEY M J, *et al.* Stereospecific ring-opening metathesis polymerization of norbornene catalyzed by iron complexes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(6): 2934-2938.
- [7] WANG Y Q, ZHANG L, SUN J C, *et al.* Dramatic toughness enhancement of polydicyclopentadiene composites by incorporating low amounts of vinyl-functionalized SiO₂[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(16): 4750-4757.
- [8] VALLONS K A M, DROZDZAK R, CHARRET M, *et al.* Assessment of the mechanical behaviour of glass fibre composites with a tough polydicyclopentadiene (PDCPD) matrix[J]. *Applied Science and Manufacturing*, 2015, 78(78): 191-200.
- [9] CHO K, WANG G, RAJU R, *et al.* Influence of surface treatment on the interfacial and mechanical properties of short s-glass fiber reinforced dental composites[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(35): 258-267.
- [10] PEERZADA M, ABBASI S, LAU K T, *et al.* Additive manufacturing of epoxy resins: Materials, methods, and latest trends[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(14): 6375-6390.
- [11] JEON J H, YOON C K, PARK S H, *et al.* Assessment of long fiber spray-up molding of chopped glass fiber reinforced polydicyclopentadiene composites[J]. *Fibers and Polymers*, 2020, 21(5): 1134-1141.
- [12] SONG Y, ZHENG N, DONG X L, *et al.* Flexible carboxylated CNT/PA66 nanofibrous mat interleaved carbon fiber/epoxy laminates with improved interlaminar fracture toughness and flexural properties[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(3): 1151-1158.
- [13] LI W L (李外郎), GU T R (顾扬人). Wetting phenomenon and contact angle[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 1986, 2(2): 1-7.
- [14] SELLITTI C, VARGUI S, MARTUSCELLI E, *et al.* Wettability of glass fibres with different sizings and their adhesion to unsaturated polyester matrices[J]. *Journal of Materials Science*, 1987, 22(10): 3477-3484.
- [15] LIU X L (刘晓丽), LIANG B (梁兵). Synthesis of phosphorus-nitrogen flame retardant curing agent and its effect on performance of epoxy resin [J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(2): 187-193.
- [16] SHARIFULLIN I G, AKHMETOV I G, KUBANOV K M, *et al.* The influence of the composition of the cocatalyst on the activity of the catalytic system in the process of metathesis polymerisation of dicyclopentadiene[J]. *International Polymer Science and Technology*, 2018, 45(5): 209-211.
- [17] STEESE N D, BARVALIVA D, POOLE X D, *et al.* Synthesis and thermal properties of linear polydicyclopentadiene *via* ring-opening metathesis polymerization with a third generation grubbs-type ruthenium-alkylidene complex[J]. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2018, 56(4): 359-364.
- [18] CUTHBERT T J, LI T, WULFF J E. Production and dynamic mechanical analysis of macro-scale functionalized polydicyclopentadiene objects facilitated by rational synthesis and reaction injection molding[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, 1(9): 2460-2471.
- [19] CHRITI D, RAPTOPOULOS G, BRANDENBURG B, *et al.* Large, rapid swelling of high-*cis* polydicyclopentadiene aerogels suitable for solvent-responsive actuators[J]. *Polymers*, 2020, 12(5): 1033.
- [20] KATSOLIDIS A P, HE J, KANATZIDIS M G. Functional monolithic polymeric organic framework aerogel as reducing and hosting media for Ag nanoparticles and application in capturing of iodine vapors[J]. *Chemistry of Materials*, 2012, 24(10): 1937-1943.
- [21] JEONG W, KESSLER M R. Toughness enhancement in ROMP functionalized carbon nanotube/polydicyclopentadiene composites[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(22): 7060-7068.
- [22] LIU M, ROHDE B J, KRISHNAMOORTI R, *et al.* Bond behavior of epoxy resin-polydicyclopentadiene phase separated interpenetrating networks for adhering carbon fiber reinforced polymer to steel[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2020, 60(1): 104-112.
- [23] QIAO X F (乔新峰), LIU J (刘建), LI X J (李秀君), *et al.* Preparation and study of polydicyclopentadiene-based carbon fiber reinforced composites[J]. *Shanghai Plastics (上海塑料)*, 2020, 48(4): 19-23.
- [24] JEON J H, YOON C K, PARK S H, *et al.* Assessment of long fiber spray-up molding of chopped glass fiber reinforced polydicyclopentadiene composites[J]. *Fibers and Polymers*, 2020, 21(5): 1134-1141.
- [25] KWON D J, SHIN P S, KIM J H, *et al.* Reinforcing effects of glass fiber/*p*-DCPD with fiber concentrations, types, lengths and surface treatment[J]. *Composites, Part B: Engineering*, 2017, 123(123): 74-80.
- [26] XIA L Y (夏利英), LEI H (雷洪), HUO J C (霍冀川), *et al.* Preparation of hydroxypropyl corn starch for glass fiber sizing agent[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2012, 29(11): 1108-1111.
- [27] ZHANG X (张昕). Preparation of CFF/PEEK composites and research on interfacial wettability[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology (哈尔滨工业大学), 2019.
- [28] WANG Z, ELIMELECH M, LIN S. Environmental applications of interfacial materials with special wettability[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(5): 2132-2150.
- [29] LYU P (吕晶). Solid/liquid interfacial wettability regulation and the investigation for its application of directional liquid transport[D]. Jilin: Jilin University (吉林大学), 2021.
- [30] DAVIES P, KAUSCH H, WILLIAMS J G, *et al.* Round-robin interlaminar fracture testing of carbon-fibre-reinforced epoxy and PEEK composites[J]. *Composites Science and Technology*, 1992, 43(2): 129-136.
- [31] SELA N, ISHAI O. Interlaminar fracture toughness and toughening of laminated composite materials: A review[J]. *Composites*, 1989, 20(5): 423-435.
- [32] TRNKA T, MORGAN J, SANFIRD M S, *et al.* Synthesis and activity of ruthenium alkylidene complexes coordinated with phosphine and *N*-heterocyclic carbene ligands[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(9): 2546-2558.
- [33] YOO H M, KWON D J, PARK J M, *et al.* Mechanical properties of norbornene-based silane treated glass fiber reinforced polydicyclopentadiene composites manufactured by the S-RIM process[J]. *e-Polymers*, 2017, 17(2): 159-166.
- [34] YANG X J (杨小军), LIU W F (刘文凤). Study on properties of epoxy resin matrix for glass fiber reinforced composites[J]. *Thermosetting Resin (热固性树脂)*, 2021, 36(1): 27-30.
- [35] TANG Q Q (唐琴琼), WANG K J (王康建), LIU C R (刘才容), *et al.* Study on the testing method of fiber's resin impregnation[J]. *Test and Analysis (测试分析)*, 2015, 37(3): 67-69.
- [36] WU H L (吴海亮). Effect of resin content on mechanical properties of glass fiber reinforced epoxy resin composites[J]. *Tianjin Science & Technology (天津科技)*, 2017, 44(7): 21-26.