交聯聚合物於溫度效應的結構補強實驗研究

黃元瑞[1*] 童景賢[1] 朱育仁[2]

[1] 南亞技術學院機械系

[2] 國家中山科學研究院

摘要

近年來,國內外致力研究複合材料之結構補強，目前在結構補強方面上，已有多種方法如纖維補強材料 Fiber Reinforced Polymers (FRP)，三明治結構補強方式，3D 編織法等。關於基材(matrix material)之選用大多以環氧與酚醛樹脂為主。環氧樹脂與酚醛樹脂屬於有機高分子材料，在常溫溫度下接著強度甚強，但隨著溫度升高，物性急遽下降，耐溫性不佳，是眾所周知的缺陷。

有鑑於高分子材料耐溫性差之缺陷，本研究使用環氧酚醛樹脂交聯型高分子樹脂作為基材，並藉由填充短碳纖維(一維複合材料：環氧酚醛樹脂 EP-1D)、纖維編織布(二維複合材料：環氧酚醛樹脂 EP-2D)及鋼網結構(三維複合材料:環氧酚醛樹脂 EP-3D)製備複合材料，提升複合材料高溫機械強度以擴展材料之使用範圍。研究過程，藉由實驗探討碳纖維、纖維編織布及金屬鋼網等不同結構型態複材在常溫(攝氏 30 度)、攝氏 150 度、攝氏 250 度、攝氏 350 度及攝氏 450 度等不同溫度之抗剪強度。實驗結果顯示 3D 補強複合材料有優異的耐高溫特性，具有應用於高溫環境下的潛力。

關鍵字：酚醛樹脂,結構補強,剪力,三維補強,複合材料

*Email： hyr@nanya.edu.tw Tel：03-4361070#6302

EXPERIMENTAL STUDY ON STRUCTURAL REINFORCEMENT OF CROSS - LINKED POLYMER MATERIALS OF TEMPERATURE EFFECT

Yuanruey Huang[1*], Jingsyan Torng[1], Yu-Jen Chu[2]

[1] Department of Mechanical Engineering
Nanya Institute of Technology
[2] National Chung-Shan Institute of Science & Technology

Abstract

In recent years, domestic and international researchers dedicated to the study on the structure of composite reinforcement. Currently, there are a variety of methods: fiber reinforced polymers (FRP), sandwich structural reinforcement mode, and 3D weaving method are applied in the structural reinforcement aspect. The choices of matrix material are mostly based on epoxy and phenolic resin. Epoxy and phenolic resin belong to the organic polymer resin material, therefore their adhesion are strongly affected by temperature whose adhesive properties dropped sharply with the increment of ambient temperature, which is the well known drawbacks.

This study attempts to use epoxy phenol resin cross linked polymer resin as a substrate, and by using short carbon fiber (one-dimensional), fiber woven cloth (two-dimensional) and steel mesh (three-dimensional) as composite material structure to improve composite material's mechanical property. By means of experimental process to study the shear stress for carbon fibers, fiber woven cloth and steel mesh at the room temperature, 150°C, 250°C, 350°C and 450°C, respectively. Experimental results show 3D reinforced composite materials have excellent temperature resistance. Therefore, 3D reinforced composite materials have the potential to be applied to high-temperature environments.

Key words: phenolic resin、structural reinforcement、Shear、three-dimensional reinforcement、composite materials

*Email： hyr@nanya.edu.tw Tel：03-4361070#6302

壹、前言

複合材料泛指由兩種或兩種以上的材料組合而成的材料，利用不同材料性質來補強整體結構的性能。複合材料通常由補強材料(Reinforcement)與基材(Matrix)組成：補強材料通常擁有高強度與高勁度，負責承受整體複合材料之外加負載；基材則負責傳遞負載並將補強材料黏著固定。補強材料的種類很多，如顆粒、纖維等，最常用的為纖維補強材料，如碳纖維、玻璃纖維、硼纖維與克維拉纖維(Kevlar)；常見的基材有高分子材料、碳、金屬或陶瓷等材料。補強材料與基材是構成複合材料最基本的單元，使用上可依據需求製造出不同複合材料結構體，如疊層板、三明治結構等，都是常用的複合材料結構。

補強材料與基材構成的複合材料擁有質輕且高強度、高勁度之優異機械性質，能耐酸鹼及耐磨耗，因此應用範圍很廣。如航空產業中，飛機的機身、尾翼、副翼就常使用複合材料；汽車產業中，一般車身外殼、車架、保險桿等，也都有應用到複合材料的例子。然而影響其性質的除了組成材料的特性外，組成材料間的界面強度、分散顆粒大小及形狀更直接影響複合材料的整體性能與特徵。

目前結構補強普遍均採用複合模式來改良性質，透過纖維或編織構型之材料進行材料本體結構補強。傳統複合模式結構的主要缺點是面板和芯之間的界面較弱，因此在靜態或動態載荷下芯與面板的分層是失效的主要成因。因此，如何使本體結構之性能提升成為重要之研究課題。

貳、文獻探討

莫海鴻等(2007)將鋼纖維摻入混凝土探討結構性能，結果顯示摻入鋼纖維有效改善表面、手孔和螺絲孔位的局部性能；鋼纖維混凝土初裂荷載比普通混凝土提高13.3~22.7%。許家毓 (2008)探討FRP/環氧樹脂/混凝土複合樑結構性質，發現複合樑大幅度提升了極限荷載90%及其他結構行為。Qingbiao Tan等(2012)利用三維糾纏不銹鋼絲來增強鋁基複合材料，整體直徑為100微米不鏽鋼絲在複合材料比例從17.7~35.4%，顯示鋁基與不銹鋼絲界面無缺陷，並且三維糾纏絲結構增加A356合金強度至164~318MPa。Yi Wang等(2014)利用溶膠凝膠法將Nextel N440三維陶瓷纖維補強Al_2O_3-SiO_2複合材料，其中N440/ASS2複合材料具有最佳的力學性質(彎折強度 81.4MPa、彈性模數29.8GPa)。Silvio Leonardo Valenca等(2014)利用創新的結構工藝將環氧樹脂導入凱夫拉/玻璃纖維編織布，複合材料顯示優異機械強度以及彎折、衝擊強度。Jianfei Xie等(2014)製備聚醯亞胺複合材料是將三維玻璃纖維編

織布預浸樹脂來補強結構，經由補強後纖維紗方向拉伸強度與模數分別為436MPa與2.7GPa，另外彎曲試驗之橈曲強度與模數分別為673MPa與27.1GPa。就三明治結構而言3D複合材料的結構通常稱為粘合結合的夾層結構，其由金屬蜂窩芯和兩個纖維表面層構成。Sharma等（2006）與Belouettar等（2009）提出將蜂窩夾層結構由泡沫材料填充以增強機械性能。Belingardi 等（2003）提出了在泡沫內添加樹脂壁的網可顯著改善夾層結構的動態抗衝擊性。

高分子材料在高操作溫度環境下會因溫度升高材料軟化而產生結構強度降低之負面現象，這對高分子材料之應用是一大阻礙。為此，藉由填充短纖維、纖維編織布及鋼網結構來提升材料在高溫下結構特性，實為可行之處。然而，目前文獻上並無探討以不同結構補強材作為添加材料所製備之複合材料處於不同溫度環境下之變異。因此，本研究使用環氧酚醛樹脂交聯型高分子樹脂作為基材，並藉由填充短碳纖維(環氧酚醛樹酯EP-1D)、纖維編織布(環氧酚醛樹酯EP-2D)及鋼網結構(環氧酚醛樹酯EP-3D)製備複合材料，提升複合材料高溫機械強度以擴展材料之使用範圍，經由實驗並探討於30°C、150℃、250℃、350℃、450℃等不同溫度下之環氧酚醛樹脂複合材料之剪應力。

本研究以環氧酚醛樹酯為基材，但是環氧酚醛樹酯其抗剪強度隨溫度上升幅度，而急遽下降並導致接著強度嚴重降低，因此希望藉由二維纖維布補強或三維無機材料補強可以提升材料之整體物性與基材介面之間的接著強度並增強材料在高溫下的強度。

參、實驗流程與實驗結果

一、實驗試片製作

此次實驗所用之化學原料為環氧酚醛樹酯，其抗剪試片分為一維、二維、三維試片製作。試片製作之流程如下所述，圖 1 為試片製作之流程圖。

（一）裁切試片

試片使用金屬片做為接著基底，金屬片材質為 4130 不鏽鋼，金屬片須先經過前處理，首先依據 ASTM D1002 規範將試片裁切為長度為 101.6mm、寬度為 25.4mm、厚度為 2mm 之尺寸。

（二）噴砂及清洗

依據 ASTM D1002 規範試片前端接著區域積為 25.4mm*25.4mm，將欲接著區域，使用噴砂機進行局部噴砂，噴砂目的為使試片接著區域之表面粗化，以利試

片接著，噴砂完畢後，使用乙酸丁酯溶劑，將抗剪試片清洗並烘乾，避免試片留下油漬，不利試片進行接著，易造成接著強度不良影響測試數據之完整性。噴砂後靜置一段時間使其乾燥，於乾燥後在試片欲接著表面先行使用底膠噴塗。

（三）底膠噴塗與熟化

底膠為調配好之環氧酚醛樹酯之材料加入溶劑(丁酮 MEK)，使用重量比例為 1：5，環氧酚醛樹酯為 1，溶劑(丁酮 MEK)為 5，使用攪拌機攪拌均勻，並利用噴槍將攪拌均勻後之材料，均勻噴塗至抗剪試片上(接著區域面積 25.4mm*25.4mm)噴塗厚度約為 100 微米，噴塗完須靜置一小時，待溶劑揮發始可進行底膠熟化之工序。

（四）打磨粗化

熟化後之試片放置室溫下冷卻後即進行試片粗化之工序，使用#80 之砂紙，將接著區域進行粗化，試片粗化的目的主要是利於試片接著，粗化完成後，使用乙酸丁酯溶劑，將抗剪試片清洗並烘乾，避免試片留下油漬，不利試片進行接著造成接著強度不良影響測試數據之完整性。

（五）膠合接著

將兩片試片之接著區域對準互相接著，接著後使用夾具將之左右夾緊，使接著區域為受壓力區，將接著區域之空氣排出並使材料接著均勻，完成接著工序後將試片靜置一天後，方可進行高溫熟化。

圖 2 為一維環氧酚醛樹酯 EP-1D 抗剪測試試片之示意圖。二維環氧酚醛樹酯 EP-2D 之抗剪試片與一維環氧酚醛樹酯 EP-1D 抗剪試片不同的是中間部分加一補強材料如圖 3 所示。

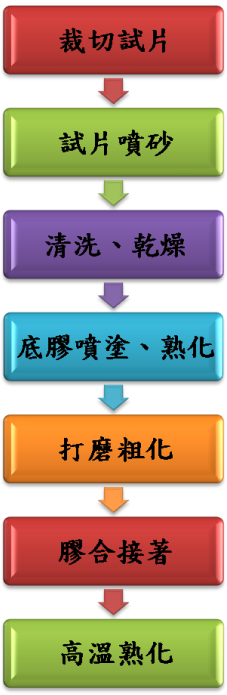

圖 1 抗剪試片製作之流程圖

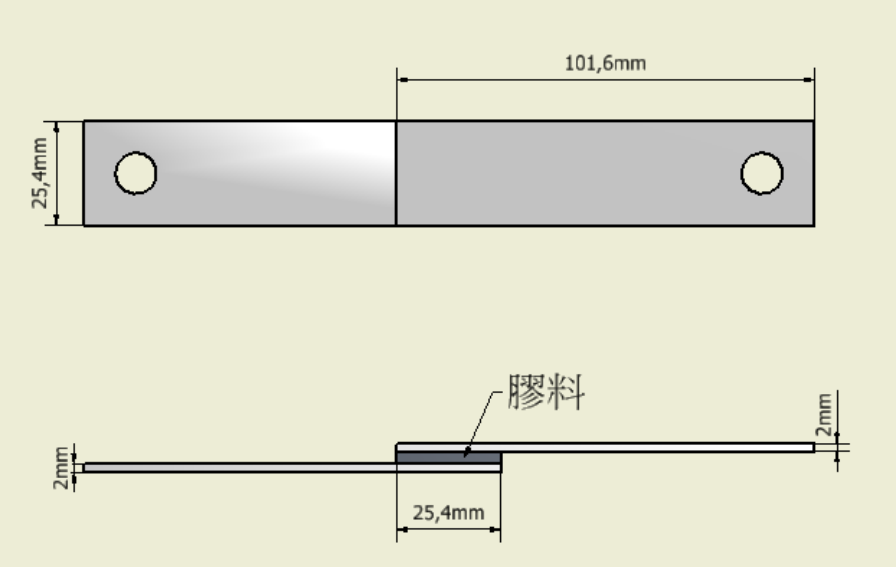

圖 2 一維環氧酚醛樹酯 EP-1D 之抗剪試片示意圖

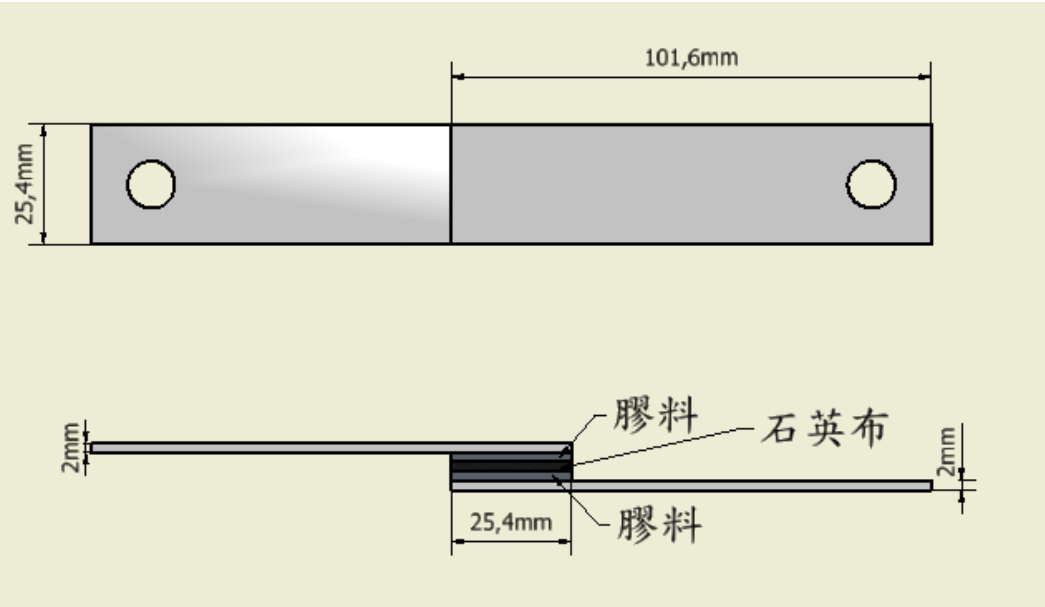

圖 3 二維環氧酚醛樹酯 EP-2D 之抗剪試片示意圖

三維環氧酚醛樹酯 EP-3D 補強設計使用鋼網(0.5mm 線徑/6mm 網目)如圖 4 所示。每四格折成弧形(弧高 3.5mm)焊接於金屬基材上，基材表面灌注環氧酚醛樹脂將鋼網完全包覆形成 3D 補強結構性複材，因每英吋見方含有 8 個焊點，故三維環氧酚醛樹酯 EP-3D 之抗剪試片如圖 5 所示。

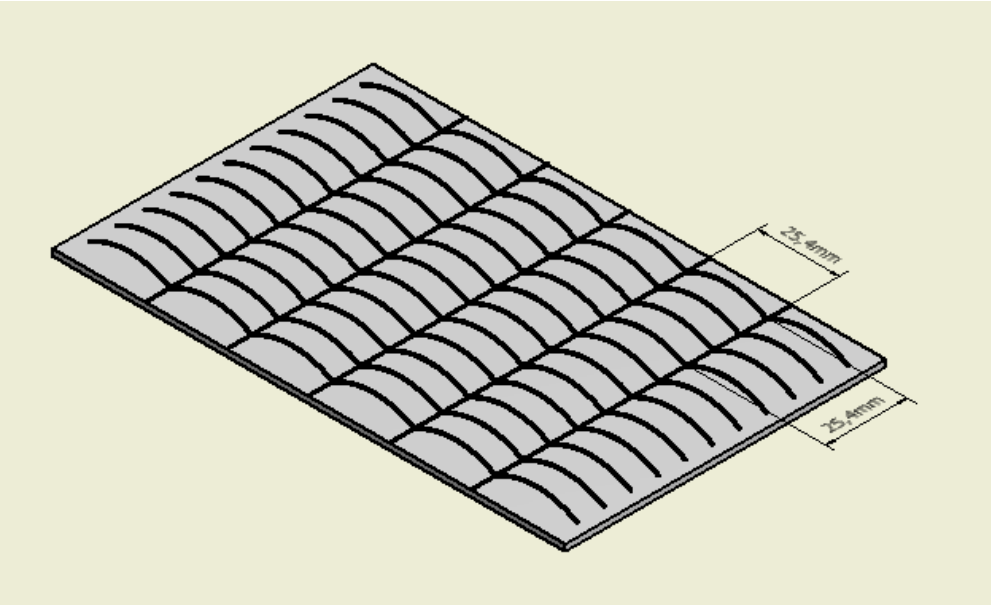

圖 4　三維環氧酚醛樹酯 EP-3D 補強設計示意圖

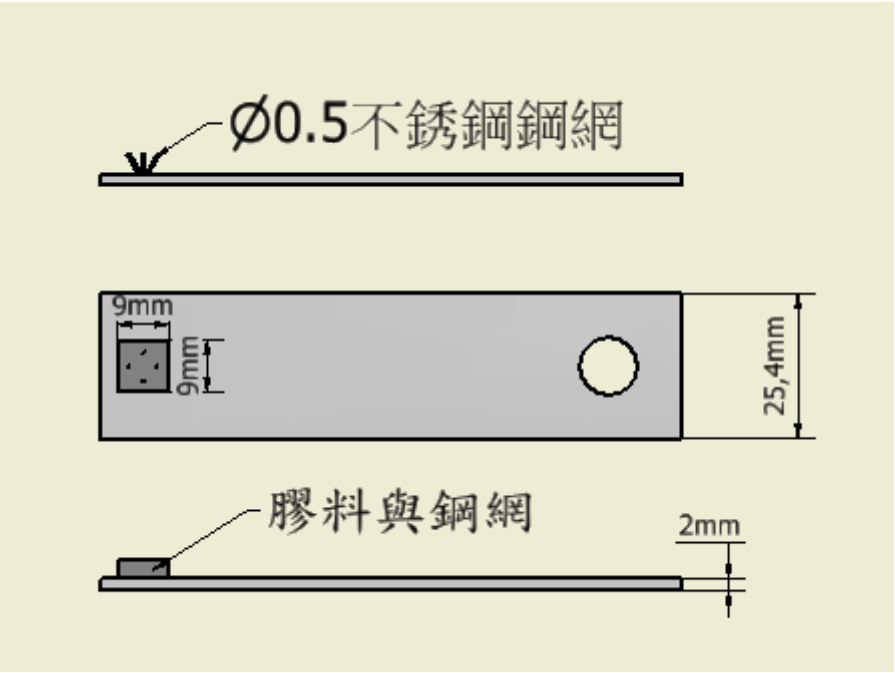

圖 5　三維環氧酚醛樹酯 EP-3D 之抗剪試片示意圖

二、測試步驟

本研究之抗剪試驗是以 Instron1137- 33R4206 型萬能材料試驗機並且在試驗溫度分別為 30°C、150℃、250℃、350℃、450℃下進行抗剪測試。試驗溫度以烘箱進行加熱，並置入一校正過之熱電偶於試片上，確認試片溫度。抗剪測試條件依據 ASTM D1002 測試規範，負荷元 500kg，拉伸速度為 1.3mm/min，進行抗剪測試，拉伸速度為 1.3mm/min 以滿足測試條件。試片破壞時所量得之最大軸向破壞力除以破壞面的截面積即可得到破壞剪應力。

三、實驗結果

在複合材料補強結構剪切力測試方面，分別以不同之環境溫度測試。在環境溫度分別為常溫(30°C)、150°C、250°C、350°C 及 450°C 下進行，測試數據如表 1。環氧酚醛樹酯 EP-1D 抗剪強度從常溫至 450°C，其抗剪強度自 6.4 降至 0.02 MPa，環氧酚醛樹酯 EP-2D 亦有相同現象，主要是隨著溫度升高酚醛樹酯會軟化導致強度下降，而 1D 及 2D 結構的抗剪強度是由環氧酚醛樹酯決定，3D 結構中環氧酚醛樹酯承擔之剪應力較小，而由鋼網承受較大的剪應力，所以無明顯下降。

圖 6 至圖 8 分別為此三種不同結構剪處於不同環境溫度之應力圖。由圖 9 顯

示在各種不同之溫度下 3D 結構強度皆優於 1D 與 2D 之結構強度，顯示環氧酚醛樹酯三維鋼網補強結構確實可以提升整體材料與介面之強度。其原因是 1D 之抗剪強度即材料本身之強度。2D 結構通常通過經由不同的粘合劑粘結或機械緊固，以集結成 2D 複合層來提供複雜形狀的層壓體; 然而，這些會導致局部應力集中。況且 2D 結構中主要以環氧酚醛樹酯為傳遞應力，補強的石英布與環氧酚醛樹酯介面接著強度高於環氧酚醛樹酯，因此加強層之間的分層效應而導致複合材料失效。至於 3D 結構屬於等應變，鋼網承受較大應力，但鋼網之模數(Modules)遠高於環氧酚醛樹酯，在此等溫度範圍之下變異不大，所以可以維持相對穩定的抗剪強度。表 2 可以明顯看出 1D 及 2D 隨溫度上升抗剪強度急遽下降，唯 3D 結構至 450°C 均未有明顯下降。

表 1 環氧酚醛樹酯測試數據

試片 / 溫度	環氧酚醛樹酯 EP-1D 剪應力 (Mpa)	環氧酚醛樹酯 EP-2D 剪應力 (Mpa)	環氧酚醛樹酯 EP-3D 剪應力 (Mpa)
30°C	6.4	6.26	7.93
150°C	0.64	0.42	8.49
250°C	0.35	0.26	7.69
350°C	0.26	0.21	9.54
450°C	0.02	0.02	8.27

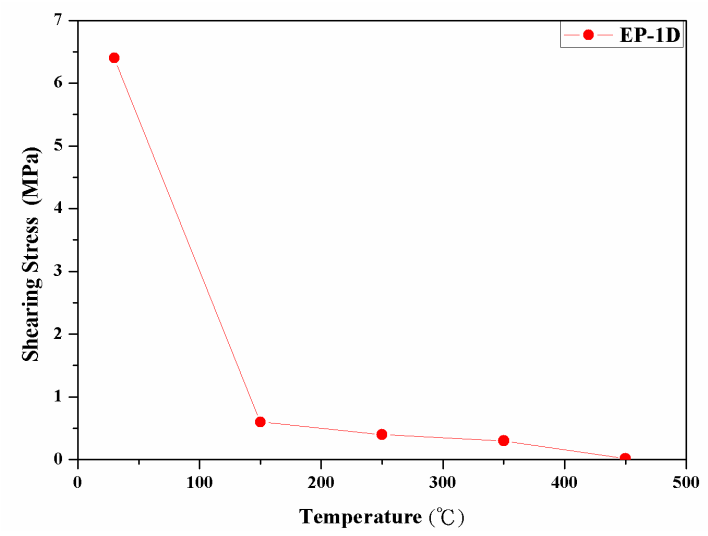

圖 6 環氧酚醛樹酯 EP-1D 結構補強在不同溫度下剪應力

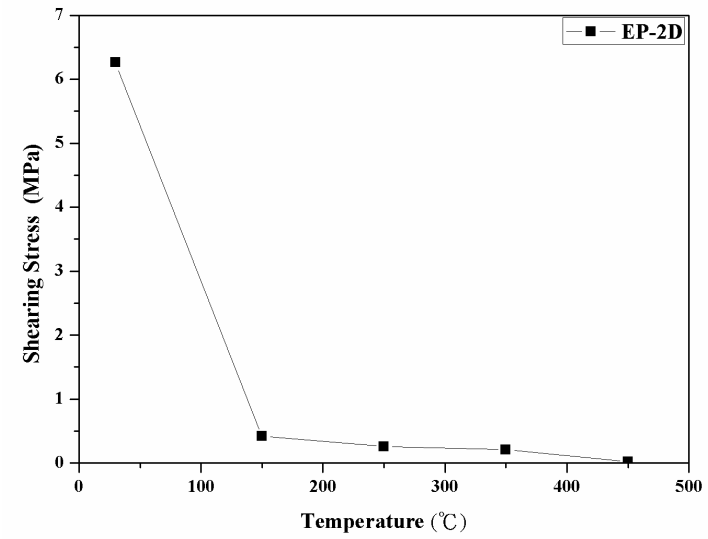

圖 7 環氧酚醛樹酯 EP-2D 結構補強在不同溫度下剪應力

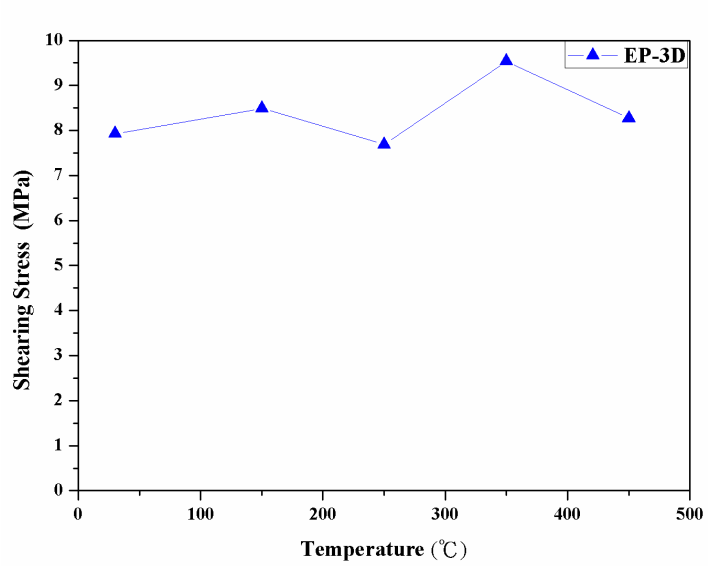

圖 8 環氧酚醛樹酯 EP-3D 結構補強在不同溫度下剪應力

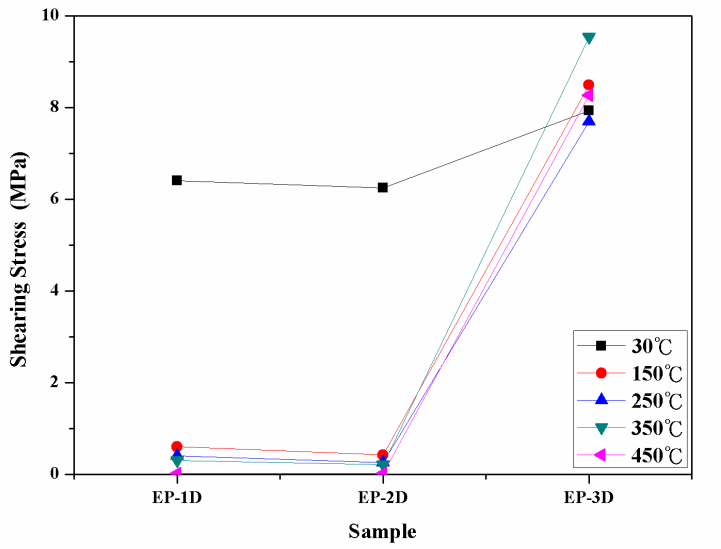

圖 9 環氧酚醛樹酯 EP-1D、EP-2D、EP-3D 剪應力比較

肆、環氧酚醛樹酯結構補強分析

由表 2 顯示常溫條件下環氧酚醛樹酯 EP-1D 結構(6.4MPa)優於環氧酚醛樹酯 EP-2D 結構(6.26 MPa)，是因短纖維 random-type 之補強可提升整體複材之結構強度，相對纖維編織布疊層補強結構具有較佳的物性表現。其次，環氧酚醛樹酯 EP-3D 自常溫至高溫均維持最佳強度，主要是金屬網本身結構強度不受高溫影響減弱，

所以能維持整體複材高溫強度，由此可知，以 3D 金屬網補強環氧酚醛樹脂材料確

表 4-2 環氧酚醛樹脂 EP-1D、EP-2D、EP-3D 剪應力分析數據表

試樣 / 溫度	環氧酚醛樹脂 1D 剪應力 (MPa)	1D 高溫衰減率 (%)	環氧酚醛樹脂 2D 剪應力 (MPa)	2D 高溫衰減率 (%)	環氧酚醛樹脂 3D 剪應力 (MPa)	3D/1D 剪應力倍率	3D/2D 剪應力倍率
30°C	6.4	-	6.26	-	7.93	1.23	1.26
150°C	0.64	90	0.42	93	8.49	13.26	20.21
250°C	0.35	94	0.26	95	7.69	21.97	29.57
350°C	0.26	95	0.21	96	9.54	36.69	45.42
450°C	0.02	99	0.02	99	8.27	413.5	413.5

實可有效提升材料在高溫下之結構強度。

測試結果環氧酚醛樹脂 EP-1D 與環氧酚醛樹脂 EP-2D 的結構剪應力之大小隨溫度高低依序為：30°C＞150°C＞250°C＞350°C＞450°C。而圖 9 顯示環氧酚醛樹脂 EP-3D 的結構剪應力之大小受溫度之影響較低。在不同測試條件下以三維結構補強複合材料表現最為突出，環氧酚醛樹脂 EP-3D 在高溫下可維持 9.5 MPa 結構剪切強度，遠大於其他補強結構強度，主要是因為金屬網本身結構強度不受高溫影響減弱且能將高分子材料嵌住於金屬網中維持整體強度，因此提升複合材料在高溫下結構強度。環氧酚醛樹脂在一維及二維結構測試結果顯示，高分子材料雖在常溫下具有一定結構強度，不過當溫度升高後幾乎無強度，主要歸咎於高分子本身高溫強度不足造成隨著溫度升高，其剪切強度明顯下降。其次補強材碳纖維、纖維編織布在高溫下雖仍可維持本身結構強度，不過無法與高分子材料界面維持持續結合因而兩相界面分離而脫節。結果顯示環氧酚醛樹脂 EP-3D 複合材料在高溫下表現凸出，因此 3D 補強複材料是有潛力應用於高溫環境下並預期結果表現優

異。

伍、結論

本研究利用短纖維、纖維編織布及金屬鋼網製備出三種補強結構之複合材料。環氧酚樹脂無論是一維或二維補強，測試結果顯示短纖維與平面纖維布均無法補強高溫環境之結構強度。環氧酚醛樹酯 EP-3D 三維補強複合材料藉由金屬網結構且嵌住高分子結構維持複合材料整體結構，表現最佳結構強度。由實驗數據顯示環氧酚醛樹酯 EP-3D 三維補強複合材料於高溫環境下仍可維持相當高之機械性，適合作為高溫補強結構設計。

陸、參考文獻

[1] 莫海鴻，陳俊生，梁松，楊醫博，蘇軼， 2007，《鋼纖維摻入對混凝土管片局部力學性能改善》。華南理工大學學報，第 35 卷。

[2] 許家毓，2008，《纖維強化塑膠與活性粉混凝土複合梁力學行為》，台灣大學工學院土木工程學研究所碩士論文。

[3] Belingardi G, Cavatotra MP, Duella R., 2003, “Material characterization of a composite–foam sandwich for the front structure of a high speed train.” Compos. Struct, volume 61, pp.13–25.

[4] Belouettar S, Abbadi A, Azari Z, Belouettar R, Freres P., 2009, “Experimental investigation of static and fatigue behavior of composites honeycomb materials using four-point bending tests.” Compos Struct, volume 87, pp.265–73.

[5] Sharma N, Gibson RF, Ayorinde EO., 2006, “Fatigue of foam and honeycomb core composite sandwich structures: a tutorial.” Sandwich Struct Mater, volume 8, issue 4, pp.263–319.

[6] Silvio Leonardo Valenca, Sandro Griza, Vandalucia Gomes de Oliveira, Eliana Midori Sussuchi, Frederico Guilherme Carvalho de Cunha, 2014, “Evaluation of the mechanical behavior of epoxy composite reinforced with Kevlar plain fabric and glass/Kevlar hybrid fabric,” Composites: Part B, volume 70, pp.1-8.

[7] Tan Qingbiao, He Guo, 2012, “3D entangled wire reinforced metallic composites,” Materials Science and Engineering , volume 546, pp. 233-238.

[8] Wang Yi, Liu Haitao, Cheng Haifeng, Wang Jun, 2014, “Fabrication and properties

of 3D oxide fiber-reinforced Al_2O_3-SiO_2-SiOC composites by a hybrid technique based on sol-gel and PIP process," Ceramics International, volume 41, pp.1065-1071.

[9] Xie Jianfei, Yao Lan, Xu Fujun, Li Yishuang, Shan Zhongde, Hui David, Qiu Yiping, 2014, "Fabrication and characterization of three-dimensional PMR polyimide composites reinforced with woven basalt fabric," Composites: Part B, volume 66, pp.268-275.