

增强树脂用玻璃纤维的表面处理方法及其对界面的影响^{*}

杨 俊,蔡力锋,林志勇

(华侨大学材料学院,福建泉州 362011)

摘要:综述了国内外增强树脂用玻璃纤维表面处理的方法,包括用硅烷偶联剂、铝酸酯偶联剂、含过氧化物基团的偶联剂以及和其它助剂联用处理,在玻璃纤维的表面接枝上含某种基团的小分子或大分子以及其它处理方法。通过对玻璃纤维的表面处理,提高了玻璃纤维与树脂基体的界面粘接力,获得良好的界面层,达到对界面的优化处理。

关键词:玻璃纤维;复合材料;表面处理;界面

中图分类号:TQ327.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-9456(2004)01-0005-04

Surface Treatments of Glass Fiber for Reinforced Plastics and the Effects on Interface

YANG Jun, CAI Li-feng, LIN Zhi-yong

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou Fujian 362011, China)

Abstract: The treating methods of GF in resin matrix are reviewed, including coating of the coupling agents on the GF surface, grafting the monomer or polymer on the GF and other treating methods. These methods can improve the bond strength between GF and resin matrix, as well as improve the interfacial structure. The effects of GF surface treatments on the interface of composites are discussed.

Key words: glass fiber; surface treatment; composite; interface

1 前言

复合材料的界面层及其优化设计,即复合材料界面工程,是复合材料研究的一个重要领域。以 Theocaris^[1]及 Drzal^[2]定义界面相(Interphase)这一术语为标志,纤维复合材料的研究进入了一个迅速发展的阶段。从1980年开始,复合材料的研究重点放在对不同复合材料体系的界面、不同纤维表面处理方法上,试图通过对纤维的表面改性,或选择适当的树脂或引入某种界面调节剂既有利于纤维与树脂界面粘结又能形成有利于应力松弛的界面层,制备综合性能优异的复合材料。由于玻璃纤维表面相对比较均一,表面官能团也相对均一,易于从理论上认识复合材料界面相互作用机理,且价格比较便宜。因此以玻璃纤维为增强体的复合材料在纤维复合材料研究中占有相当大比例,尤其是对聚合物/玻璃纤维复合材料界面结构的研究。

2 复合材料界面理论

由于复合材料界面的重要性,研究并设计玻璃纤维复合材料界面及其界面理论就显得极其重要。通过对玻璃纤维复合材料界面的研究,从理论上合理解释界面层的形成和作用,先后提出适合于玻璃纤维增强复合材料界面作用的机理:化学键理论、浸润理论^[3]、表面形态理论、可逆水解平衡理论^[4]、可变形层理论等来解释玻璃纤维增强树脂基复合材料界面层的形成和粘结机理。

2.1 化学键理论

化学键理论是研究最多、应用最广最成功的理论。该理论认为偶联剂含有一种化学官能团,能与玻璃纤维的表面硅醇基或与其它无机粒子表面的分子作用形成共价键。偶联剂一般都含有两种不同的官能团,使偶联剂起着无机相与有机相相互连接的桥梁作用,导

* 收稿日期:2003-07-14

作者简介:杨俊(1979-),男,硕士研究生,研究方向:聚合物复合材料。

致较强的界面结合。

2.2 浸润理论

浸润理论又称表面能理论,是由 Zisman^[3]提出的。该理论认为要得出很好的界面粘结所用的树脂基体必须能很好地浸润玻璃纤维。浸润的好坏可用接触角 θ 表示, θ 小则浸润就好,反之则差。一般经表面处理,玻璃纤维的表面活性基团就多,对树脂的浸润性变好,提高复合材料粘结性能。

2.3 表面形态理论

该理论认为玻璃纤维复合材料界面性能主要取决于玻璃纤维表面的物理状态,包括玻璃纤维的表面积、粗糙度等。玻璃纤维经热处理后损伤表面状态,使表面粗糙。如果不用偶联剂处理,树脂粘度较大,不能完全填满玻璃纤维表面孔穴,所以用偶联剂来处理,通过“抛锚效应”提高界面性能。

2.4 可逆水解平衡理论

该理论是 1970 年 E. P. Plueddemann^[4]提出的,它解释了硅烷偶联剂的偶联作用机理。处理剂与增强剂表面氢键破坏和形成,处于可逆的动态平衡状态,动态平衡的总效果使基体和增强剂之间保持一定量的化学结合,使界面粘结保持完好,同时在键的破坏和形成过程中松弛了界面应力。该理论还可用来说明抗湿性和保护界面的作用。

2.5 可变形层理论

该理论认为由于树脂和增强体之间的热收缩率不同,在复合材料冷却时产生界面应力,为了缓解该应力,在界面处引进一个柔性界面层。该界面层能够松弛界面应力,阻止界面裂缝的扩展,从而提高界面粘结强度。

由于复合材料界面形成的复杂性,采用上面的一种理论并不一定能解释清楚,多数是用几种理论相结合从不同的角度解释界面层的形成。良好界面的形成受到很多因素的影响,如复合材料的基体、加工工艺以及增强体表面处理等的影响,在这里着重考虑增强体表面处理的影响。

3 玻璃纤维的表面处理方法

玻璃纤维在复合材料中主要起承载作用。为了充分发挥玻璃纤维的承载作用,减少玻璃纤维和树脂基体差异对复合材料界面的影响,以及减少玻璃纤维表面缺陷所导致的与树脂基体不良的粘合,因此有必要对玻璃纤维的表面进行处理,使之能够很好地与树脂粘合,形成性能优异的界面层,从而提高复合材料的综

合性能。

3.1 玻璃纤维表面的偶联剂处理

Zisman^[3]于 1963 年发表关于粘结的表面化学与表面能,可较早地从理论上认识界面的作用,他认为粘附体被液体树脂良好地润湿是至关重要的。因为浸润不良会在界面上产生空隙,导致应力集中并引起应力开裂。他认为要获得完全的表面浸润,粘结剂起初必须是低粘度且其表面张力须低于无机物的临界表面张力。Zisman 这一结果引发了对采用偶联剂处理玻璃纤维表面的研究。

偶联剂是增强用玻璃纤维表面处理的主要处理剂,种类很多,包括硅烷偶联剂、铝酸酯偶联剂、钛酸酯偶联剂等,结构通式表示为: $(RO)_x-M-Ay$, 其中 RO 代表亲无机基团的易水解或交换反应的短链烷氧基; M 代表中心原子 (Si、Ti、Al、B 等); A 代表与中心原子结合稳定的亲有机基团的长链分子 (酯酰基、长链烷基等),它能扩散和溶解于聚合物的界面区,并与聚合物链发生缠结和反应。从其结构看,偶联剂具有在玻璃纤维表面与树脂基体之间形成化学键的功能,用偶联剂处理玻纤表面能够改善树脂与纤维之间的润湿性并提高界面之间的粘结力,显著提高复合材料的综合性能,并可能延长复合材料的使用寿命。由于偶联剂对聚合物/GF 复合材料界面的重要作用,因此许多学者研究了偶联剂在玻璃纤维复合材料中的应用。

所含的基团不同,偶联剂具有不同的功能和特点,对玻璃纤维的表面处理也会产生不同的作用。Plueddemann^[5]在大量的研究基础上,认为有效的偶联剂“必须成为树脂的一部分”,且可与纤维表面间形成“可逆水解”的二维界面的界面层结构预测,从一个方面说明界面润湿的重要性,另一方面也证明了界面化学的重要性。Schrader 等^[6]为了研究偶联剂在玻璃纤维表面的结构,用位带有 ^{13}C 标记的 KH-550 偶联剂处理玻璃纤维,结果表明偶联剂在玻璃纤维表面上形成了三个不同的结构层次,说明偶联剂在玻纤表面是多层吸附的复杂结构。Ishida^[7]采用透射傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 发现了偶联剂与玻璃纤维表面形成 Si-O-Si 化学键, Ishida^[8]还采用 ^{29}Si NMR、DSC、FTIR 证明了 -氨丙基三乙基硅烷 (-APS) 能与环氧树脂的相互渗透形成互穿网络。在了解了偶联剂对玻璃纤维表面作用的形式和结构后就可以采用不同的偶联剂对玻璃纤维的表面进行优化处理。

3.1.1 硅烷偶联剂表面处理

在用偶联剂对玻璃纤维表面处理中研究较多的是硅烷偶联剂。氨基硅烷偶联剂是硅烷偶联剂的一种,对其研究^[9]得到结论是:含有氨基的偶联剂比不含氨基的对玻璃纤维的表面处理效果好,因为偶联剂的氨基与添加剂以及基体中的氨基有亲和性,再加上起到交联的作用助剂,使得复合材料的界面具有较好的粘合,而没有氨基就没有这一功能;氨基还能与接枝的酸酐官能团反应,生成跨越界面的化学键,使界面的粘结强度提高,复合材料的整体性能提高。Plueddemann^[10]采用含羧基的化合物改性聚丙烯,并用含氨基的硅烷偶联剂来处理玻璃纤维,使玻璃纤维增强聚丙烯复合材料的力学性能极大提高。Crespy^[11]等采用含有双键的乙烯基-三乙氧基硅氧烷和正丙稀-三甲氧基硅氧烷以及相容助剂混合物处理玻璃纤维的表面,使玻璃纤维增强聚丙烯复合材料的冲击强度、拉伸强度和弯曲强度得到大幅度的提高。

3.1.2 铝酸酯偶联剂表面处理

铝酸酯偶联剂具有处理方法多样化、偶联反应快、使用范围广、处理效果好、分解温度高、价格性能比好等优点而被广泛地应用。陈育如^[12]利用铝锆偶联剂对玻璃钢中玻璃纤维的表面处理比用沃兰(甲基丙稀酰氯化铬络合物)、硅烷偶联剂处理的效果要好,其弯曲强度、拉伸强度、弯曲模量都高于后者处理的结果。

3.1.3 偶联剂和其它助剂协同表面处理

由于偶联剂的独特性质,利用偶联剂和其它物质的协同效应对玻璃纤维的表面处理,如运用氯化物和硅烷偶联剂混合处理玻璃纤维的表面,可显著改善PP/GF复合材料强度,特别是采用具有热稳定性的氯化二甲苯,其性能最优异^[13]。

价格低、来源广、处理效果好等优点决定着偶联剂是复合材料中增强体表面处理的首选。随着对复合材料性能要求的提高,用偶联剂处理玻璃纤维的表面,有时得不到预期目的,尤其是偶联剂在聚烯烃类基体中就会失去其应有的作用,采用在玻璃纤维上接枝小分子或大分子物质进行表面处理可解决这一问题。

3.2 玻璃纤维表面的接枝处理

聚烯烃类基体缺乏活性反应官能团,难以与偶联剂形成化学键,用偶联剂不会起到应有的作用。为了玻璃纤维在聚烯烃类基体中很好的应用,需要寻找一种方法使聚烯烃类基体和玻璃纤维有良好的界面粘合。国内外的学者用不同的方法使高分子链接枝到玻璃纤维的表面上,接枝了高分子链的玻璃纤维在界面

处产生一个柔性界面层。柔性界面层的引入使复合材料能在成型以及受到外力作用时所产生的界面应力得到松弛,使复合材料具有较高的冲击性能。Salehi^[14]等用两种方法对玻璃纤维的表面接枝处理:(1)采用界面缩聚的方法处理玻璃纤维的表面;(2)玻璃纤维表面经含有过氧键硅烷偶联剂处理,再用缩聚的方法处理。两种方法都可以得到柔性界面层。薛志云^[15]利用臭氧对表面涂有MAC(一种玻璃纤维表面处理剂)试剂的玻璃纤维进行预处理,使玻璃纤维表面产生活化中心,引发甲基丙烯酸甲酯在玻璃纤维上进行接枝聚合。接枝甲基丙烯酸甲酯的玻璃纤维与树脂基体具有很大亲和性,处理后的玻璃纤维与树脂有充分的相容性,接枝聚甲基丙烯酸甲酯的玻璃纤维与树脂基体之间形成了过渡层,使复合材料的力学等性能获得极大的提高。杨卫疆^[16]用的方法是在玻璃纤维的表面涂上有过氧键的偶联剂,然后接枝苯乙烯等高分子链。经接枝处理的玻璃纤维作为复合材料的增强体,得到粘合较好的复合材料界面,减少了界面的应力,达到了界面优化的目的。

可见表面接枝聚合物或小分子是一个较好的玻璃纤维处理方法。选择与基体相容性好的接枝物包覆在玻璃纤维的表面,使经接枝处理的玻璃纤维与基体具有很好界面粘结,提高复合材料的综合力学等性能。玻璃纤维的表面处理不只局限于上述的两种方法,最近几年还发展了其它的处理方法^[17~19]。

3.3 玻璃纤维表面其他的处理方法

3.3.1 等离子体表面处理

等离子体表面处理有工艺简单、节省时间、对环境无污染等优点,对增强体表面的改性只对几个纳米的薄层起物理或化学变化,能在不影响增强体力学性能的前提下使表面产生超解析作用并得到粗化,改善增强体表面物理性质,不改善其化学性质。用等离子体对碳纤维表面处理的报道很多^[20],而对玻璃纤维表面处理的报道却不多^[17],这是由于玻璃纤维和碳纤维的表面性质不同。等离子体不适于玻璃纤维的表面处理,用适当的处理方式也能获得好的玻纤表面。李志军^[17]研究了等离子体对玻璃纤维处理的机理:使玻璃纤维表面的官能团发生变化,产生轻微刻蚀,扩大玻璃纤维的有效接触面积,改善基体对玻璃纤维的浸润状况,使界面粘合增强。结果表明:等离子体处理的玻璃纤维作为增强体的复合材料力学性能提高了2~3倍,还明显降低复合材料的吸湿率,改善复合材料的耐湿

热稳定性。

3.3.2 稀土表面处理

稀土元素有其它常规元素没有的特性,可以用其特点来对玻璃纤维表面进行处理。薛玉君^[18]等采用稀土元素对玻璃纤维表面处理,结论是:根据化学键理论和扩散理论,经稀土元素处理的玻璃纤维,通过化学键键合和物理吸附使稀土元素被吸附在玻璃纤维的表面并在靠近纤维表面产生畸变区。被吸附的稀土元素改善了玻璃纤维与 PTFE 的界面粘合力,使复合材料的性能提高,由此可见稀土元素处理增强体表面的优点。稀土元素在我国的储量很多,由于技术和稀土元素的价格等原因,使其不能在增强体表面处理上得到广泛应用。相信随着人们对稀土元素的了解,稀土元素会被越来越多地运用到复合材料中去。

除此之外,可采用几种方法联用处理玻璃纤维表面,这样可以集合几种处理方法的优点于一体。因此,要在玻璃纤维增强的树脂基复合材料中获得良好的界面,最好的方法是在增强体进行表面处理,在其表面接上一定长度的高分子链,使其与基体有良好的相容性,获得优良的界面层。

4 结语

复合材料有好的界面结构,玻璃纤维和树脂基体之间就有良好的浸润和粘结,获得最佳的力学等性能。因此,对增强体和基体进行合理的预处理,对复合材料的界面进行优化设计才能得到性能优良的复合材料。

参考文献:

- [1] a) P S Teocaris, G C Papenicolau, S A Paipetis. The concept of boundary interphase in composite mechanics [J]. *Colloid Polym Sci*, 1978, 256(7): 625 - 630; b) P S Teocaris, G Spathis, B Kefalas. The adhesion coefficient of fiber-reinforced polymers evaluated by dynamic measurements[J]. *Ibid*, 1982, 260: 837 - 841.
- [2] a) L T Drzal. The role of the polymer substrate interphase in structural adhesion[J]. *RML-TR-77-129*, 1977; b) L T Drzal. Composite interphase characterization [J]. *Sampe J*, 1983, 19(Spe/Oct): 7 - 13.
- [3] W A Zisman. Surface chemistry of plastics reinforced by strong fibers[J]. *I E C Product Research and Development*, 1963, 8(2): 98 - 111.
- [4] E P Plueddeman. *Interface in Polymer Matrix Composites* [M]. Academic Press, 1974, 1 - 10.
- [5] E P Plueddeman. *Silane Coupling Agents* [M]. New York: Plenum Press, 1982.
- [6] M E Shrader, I Lerner, D Oria. Radioisotope study of coupling agents in reinforced plastics[J]. *Mod Plast*, 1967, 45: 195 - 200.
- [7] H Ishida, J L Koenig. Fourier Transform Infrared spectroscopic study of the silane coupling agent/porous silica interface[J]. *J Coll Interf Sci*, 1978, 64: 555 - 564.
- [8] K P Hoh, H Ishida, J L Koenig. Spectroscopic studies of the gradient in the silane coupling agent/matrix interface in glass fiber-reinforced epoxy[J]. *ibid*, 1987, (9): 151 - 157.
- [9] 刘力洵, 李俊伟, 张志谦, 等. 玻璃纤维/聚丙烯复合材料界面研究[J]. *材料科学与工艺*, 2000, 8(2): 105 - 107.
- [10] P G Pape, E P Plueddemann. Improvements in silane coupling agents for more durable bonding at the polymer reinforcement interface[J]. *ANTEC*, 1991: 1870 - 1875.
- [11] A Crespy, J P Franon, S Turenne, et al. Effect of silanes on the glass fiber/polypropylene matrix interface[J]. *Macromolecular Chemistry, Macromolecular Symp*, 1987, (9): 89 - 98.
- [12] 陈育如. 铝锆偶联剂的应用[J]. *塑料工业*, 2001, 29(6): 44 - 46.
- [13] 姜勇, 徐声钧, 王燕舞. 玻璃纤维增强聚丙烯的研制与应用[J]. *塑料科技*, 2000, (1): 7 - 9.
- [14] H Salehi-Mobarakeh, J Brisson, A Ait-Kadi. Ionic interphase of glass fiber/polyamide6,6 composites[J]. *Polym Composites*, 1998, 19(3): 264 - 274.
- [15] 薛志云, 胡福增, 郑安呐, 等. 玻璃纤维表面的乙烯基单体接枝聚合[J]. *功能高分子学报*, 1996, 9(2): 177 - 182.
- [16] 杨卫疆, 郑安呐, 戴干策. 过氧化物偶联剂在玻璃纤维表面上接枝高分子链的研究[J]. *华东理工大学学报*, 1996, 22(4): 429 - 432.
- [17] 李志军, 程光旭, 韦玮. 离子体处理在玻璃纤维增强聚丙烯复合材料中的应用[J]. *中国塑料*, 2000, 14(6): 45 - 49.
- [18] Y J Xue, X H Cheng. Tensile properties of glass fiber reinforced PTFE using a rare-earth surface modifier [J]. *J Mater sci Lett*, 2001: 1729 - 1731.
- [19] H Yasuta. *Plasma Polymerization* [M]. London: Academic Press Inc, 1985, 15 - 17.
- [20] 林志勇. 碳纤维表面阴离子接枝尼龙6及其碳纤维/尼龙6复合材料界面效应[D]. 中山大学博士论文, 2002.

(本文编辑 WJW)