

# 玄武岩纤维/酚醛树脂复合材料界面结合机理

张莉 申世杰 刘亚兰

(北京林业大学材料科学与技术学院,北京 100083)

**文 摘** 分别用浓度为 0.8wt% 和 1.0wt% 的 KH550 硅烷偶联剂处理玄武岩纤维布,并制作成玄武岩纤维增强酚醛树脂(PF-BFRP)。经过力学检测和 SEM 的分析结果表明:0.8wt% 组复合材料力学性能略高于 1.0% 组,且该组纤维表面的树脂附着层较厚且分布均匀,单根纤维表面的树脂附着量较多。根据 FTIR 结果的分析,推测出复合界面新形成的化学键为 C—N—C 和 C—O—Si。树脂中苯酚与纤维表面的氨基、硅醇基分别形成了 C—N—C 键、C—O—Si 键。XPS 测试证实了 0.8wt% 组 C—O—Si 键的峰面积比大于 1.0wt% 组,说明 0.8wt% 组复合材料具有更好的界面性能。

**关键词** 玄武岩纤维,酚醛树脂,复合材料,界面

## Bonding Mechanism of Basalt Fiber Reinforced Phenolic Resin

Zhang Li Shen Shijie Liu Yalan

(College of Material Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083)

**Abstract** Basalt fiber was treated with concentration of 0.8wt% and 1.0wt% of KH550 silane coupling agent respectively, and basalt fiber-reinforced phenolic resin (basalt fiber reinforced phenolic resin, BFR-phenolic) was made. After mechanical testing and SEM analysis, we found that the mechanical properties of 0.8wt% group was slightly higher than 1.0wt% group. also the resin layer of 0.8wt% group is thick and evenly distributed, the resin attached to the surface of a single fiber is more than others; FTIR test had determined the formation of the new chemical bonds may be C—N—C, C—O—Si; formation of C—N—C bond between phenol and amino on the composite interface, and formation of C—O—Si bond between phenol and silanol. XPS tests confirmed that the 0.8wt% group formed more C—O—Si bonds, which made it better composite interface.

**Key words** Basalt fiber, Phenolic resin, Composite, Interface

### 0 引言

玄武岩纤维(BF)以其优异的性能在复合材料各个领域有着非常广阔的应用<sup>[1]</sup>。复合界面的粘结状态是确保复合材料获得良好的力学性能最重要的因素<sup>[2]</sup>。

使用硅烷偶联剂处理玻璃纤维(GF),其表面的 Si—O 键以及其固有的羟基和树脂的羟基形成氢键,氢键的形成增强了不同纤维之间的结合力。硅烷水解成有机硅醇,并与纤维表面以氢键或共价键形式结合,形成网络。而 BF 的化学组成与玻璃纤维相似,主要成分都是硅化物<sup>[3]</sup>。用硅烷偶联剂处理纤维后,可以使二者之间获得更好的结合,而且纤维增强树脂基复合材料也能获得更好的力学性能和理化性能。

本文从偶联剂的作用机理和界面理论入手,从微观的角度寻找影响 BFRP 复合材料的复合界面上树脂与纤维之间结合的化学基团,进而推测二者之间形成的化学键、影响因素。

### 1 实验

#### 1.1 材料

(1)BF 布:辽宁省营口市建筑材料研究所,纤维平均直径  $\leq 8 \mu\text{m}$ ,含水率  $\leq 0.5\%$ ,软化温度  $\geq 750^\circ\text{C}$ ,吸湿性  $\leq 10\%$ ,酸性系数  $\geq 1$ 。

(2)酚醛树脂:热固性酚醛树脂 616#:北京玻璃钢复合材料研究所。主要指标参数:游离酚 13.3%;固含量 66.86%;固化温度为 180~220 $^\circ\text{C}$ ;180 $^\circ\text{C}$ 下凝胶时间为 114 s;黏度 125 MPa·s。

(3)偶联剂:硅烷偶联剂 KH550,上海耀华化工厂。

(4)聚四氟乙烯薄膜:厚 0.5 mm,北京市大兴华塑料制品有限公司。

#### 1.2 制作步骤

PF-BFRP 复合材料制作主要包括四个步骤:首先是对玄武岩纤维表面进行热处理和偶联剂处理;其次是调制胶黏剂,并在纤维表面均匀施胶;再等胶黏

收稿日期:2011-09-19

基金项目:国家十一五科技支撑专题(2006BAD18B0705)

作者简介:张莉,1984 年出生,硕士研究生,主要从事纤维增强树脂复合材料的研究。E-mail:dkx\_1026@163.com

剂初步固化后热压;最后将压制好纤维板脱模裁边并裁制所需试件。

D组和E组分别为偶联剂处理浓度为0.8wt%和1.0wt%的PF-BFRP复合材料。

### 1.3 实验设备

(1) QD 液压热压机, 上海人造板机器厂。

(2) Instron-5565 电子万能试验机, 英国 Instron。

(3) PHI Quantera SXM 型 X 射线光电子能谱仪: 日本 ULVAC-PHI 公司。

(4) Nicolet Nexus 670 型傅里叶衰减 ATR 红外光谱仪: 美国 Nicolet 公司。

(5) 扫描电镜: 德国蔡司 ZEISS 公司, 型号: SUPRA™ 40/40VP。

### 1.4 检测标准

复合材料的拉伸性能、弯曲性能以及层间剪切强度的测试, 分别根据 GB/T1449—2005、GB/T1447—2005 和 JIKS7078—1991 进行检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 力学性能

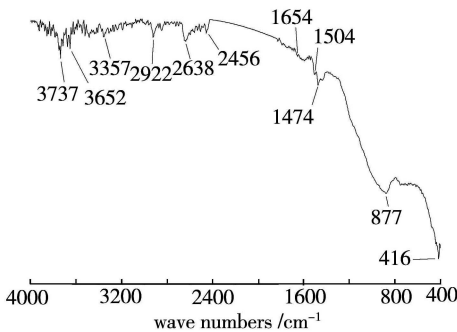
D、E 两组复合材料力学性能结果见表 1。

表 1 BFRP 的力学性能

Tab. 1 Mechanical properties of BFRP

BFRP 类型	弯曲强度 /MPa	弯曲模量 /GPa	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /GPa	ILSS /MPa
D 组	235.95	17.33	304.96	17.70	239.44
E 组	230.82	19.36	312.95	17.43	226.53

由表 1 可以看出, E 组的弯曲模量比 D 组略高 2.03 GPa, 可以看出偶联剂处理浓度的改变对 PF-BFRP 复合材料的弯曲性能影响不大, 0.8wt% 的偶联剂处理浓度足以使复合材料获得优良的弯曲性能; E 组的拉伸强度为 312.95 MPa, 比 D 组的高 8 MPa, 两组试件的拉伸模量相差很小, 对比分析可以看出, 偶联剂浓度的差别对复合材料的拉伸性能影响不大; D

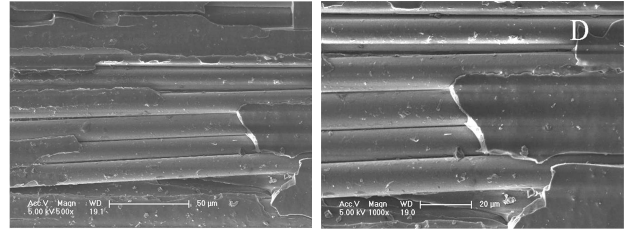


(a) D 组

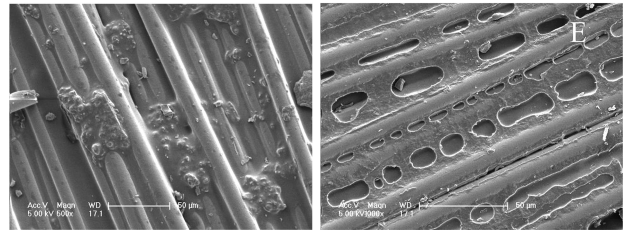
组的层间剪切强度为 239.44 MPa, 比 E 组高 13 MPa, 层间剪切强度是可以直接反应复合材料结合界面状况的参数, 从对比分析中可以看出, 0.8wt% 处理浓度时, 复合材料的层间剪切强度更好一点, 因此, 此时复合材料的结合界面粘结状况更好。

### 2.2 SEM 检测

图 1 是两组 BFRP 复合材料弯曲试件表面的 500 倍(左图)、1000 倍(右图)扫描电镜图像, 可以看出, D 组表面的树脂附着层较厚且分布均匀, 单根纤维表面的树脂附着量较多; 而 E 组试样表面的胶层较薄, 树脂没有形成完好的附着层, 单根纤维表面的树脂附着量较少。



(a) D 组试件



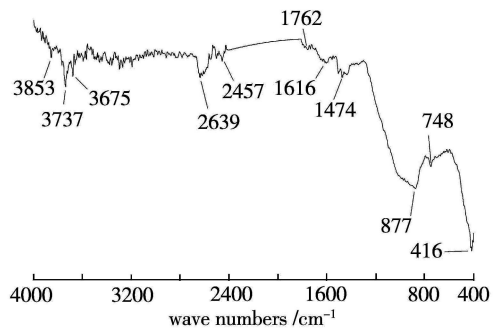
(b) E 组试件

图 1 D、E 两组弯曲试件断面的 SEM 图像

Fig. 1 SEM micrographs of surfaces of bending strength test specimens of D and E

### 2.3 FTIR 分析

图 2 为 D 组、E 组 BFRP 试样的 FTIR 谱图, 可以看出在 4 000 ~ 400  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰比较简单, 峰形相似, 都是在 877、1 474、2 638、2 922、3 737  $\text{cm}^{-1}$  处有明显的吸收峰。



(b) E 组

图 2 D 组和 E 组 PF-BFRP 复合材料的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of PF-BFRP of D and E

从图 2(a) 可以看出, 416  $\text{cm}^{-1}$  处有一个尖吸收峰, 可能为 C—N—C 弯曲振动吸收, 1 474、2 922  $\text{cm}^{-1}$  处的

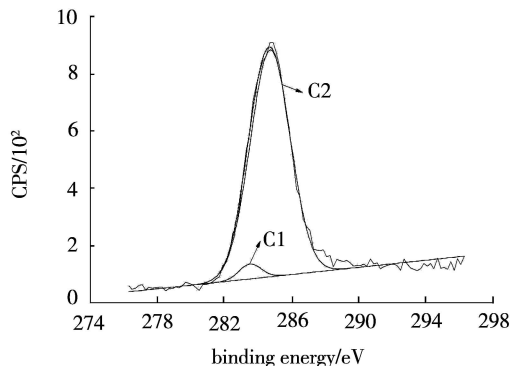
吸收峰是同一基团长链— $\text{CH}_2$  两种振动产生的吸收峰。1 504、1 654  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰表明有苯环的存在, 其

峰形是由苯环内 C=C 骨架振动引起。2 456、2 638  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰在 2 700 ~ 2 250  $\text{cm}^{-1}$ , 可能为胺盐类化合物中  $\text{NH}^+$  伸缩振动吸收, 在 3 357  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰及其附近的弱吸收峰是由 C—NH—C 中的 N—H 吸收, 这也说明了 2 400 ~ 2 700  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰确实归属于  $\text{NH}^+$  伸缩振动。3 652 ~ 4 000  $\text{cm}^{-1}$  存在一大批弱吸收峰, 3 652、3 737  $\text{cm}^{-1}$  处是两个相对较强的峰形, 可以查出 3 652  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰是 O—H 伸缩振动吸收, 考虑到 O—H 振动形式的不同也会产生其他的 3 600  $\text{cm}^{-1}$  以上的吸收峰。由以上分析中可以看出, D 组的 PF-BFRP 复合材料复合界面主要含有苯环、羟基、长链的— $\text{CH}_2$ 、C—N—C、N—H、Si—O—C、Si—C 等官能团。而 Si—C、长链— $\text{CH}_2$  是纤维表面的主要官能团, 而酚醛树脂结构中有苯环、羟基以及— $\text{CH}_2$  等官能团, 因此 C—N—C、Si—O—C 应该就是 BF 与树脂胶合后新形成的化学键。

图 2(b) 可以看出, E 组 PF-BFRP 复合材料试样在 416、877、1 474、2 457、2 639、3 675、3 737  $\text{cm}^{-1}$  处具有和 D 组试样相似的吸收峰, 因此这些吸收峰对应的官能团也应和 D 组一样。416  $\text{cm}^{-1}$  处为 C—N—C 弯曲振动吸收, 877  $\text{cm}^{-1}$  处为 Si—O—C 伸缩振动, 1 474  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是长链— $\text{CH}_2$  吸收, 2 457、2 639  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰为胺盐类化合物中  $\text{NH}^+$  伸缩振动吸收, 3 675、3 737  $\text{cm}^{-1}$  处以及 3 600  $\text{cm}^{-1}$  以上的弱吸收峰都是 O—H 伸缩振动吸收。748  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰形尖强度较大, 应为苯环上有四个或五个邻氢的吸收。在 1 600 ~ 2 000  $\text{cm}^{-1}$  之间的波长范围内只有两个比较弱得吸收峰, 这说明 1 616、1 762  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为苯环吸收。

综合以上两幅谱图的分析可知, D、E 组试样中新形成的化学键为 Si—O—C、C—N—C。考虑到 BF 表面的结构特征和树脂的结构, 纤维与树脂的复合界面可能发生— $\text{NH}_2$  与树脂中的胶粘性官能团—OH 发生反应生成 C—N—C, 纤维表面的硅醇基与苯酚发生反应生产 Si—O—C, 因而产生纤维与树脂之间良好的结合。

## 2.4 XPS 分析



(a) D 组

图 3 为 D、E 两组 PF-BFRP 复合材料的 XPS 宽谱图, 可以看出 D、E 组复合材料表面的 C、O、N、F 元素的含量较多, 另外还有少量的 Na、Si。表 2 为两组复合材料表面五种主要元素的组成比例, 可以看出 C 在界面中占有很大的比重。

表 2 PF-BFRP 复合界面元素组成

Tab.2 Elemental surface composition of PF-BFRP determined by XPS

PF-BFRP	界面元素组成/wt%				
	C1s	N1s	O1s	F1s	Si2p
D 组	72.45	1.94	19.81	3.21	2.60
E 组	71.93	2.69	17.83	3.79	3.75

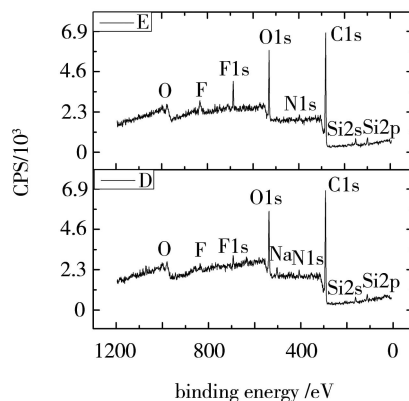


图 3 D、E 组 PF-BFRP 复合材料的 XPS 宽谱  
Fig.3 Survey spectra of PF-BFRP of D and E

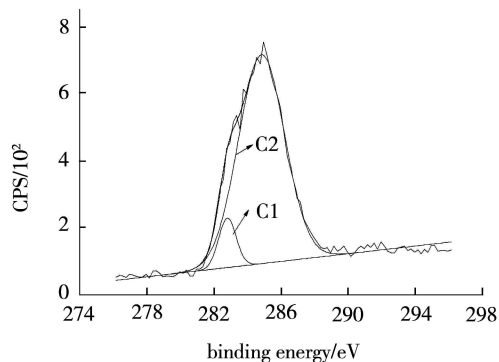
### 2.4.1 C 元素的分析

将 PF-BFRP 复合材料的 C 元素窄谱进行分峰, 可以得到表 3 C 元素窄谱分峰后各种官能团的面积比和结合能分析数据, 图 4 是 D、E 组 PF-BFRP 复合材料 C1s 窄谱的分峰, 所得的峰主要有两个 C1 和 C2。

表 3 PF-BFRP 复合材料的 C1s XPS 分析数据

Tab.3 XPS analysis date of C1s on PF-BFRP

PF-BFRP	峰面积		面积比 /%		结合能 /eV	
	C1	C2	C1	C2	C1	C2
D 组	63.39	1680.81	3.63	96.37	283.53	284.73
E 组	146.36	1510.26	8.83	91.17	282.81	284.84



(b) E 组

图 4 D、E 组 PF-BFRP 复合材料的 C1s 窄谱

Fig.4 C1s Narrow Spectra of PF-BFRP composite of D and E

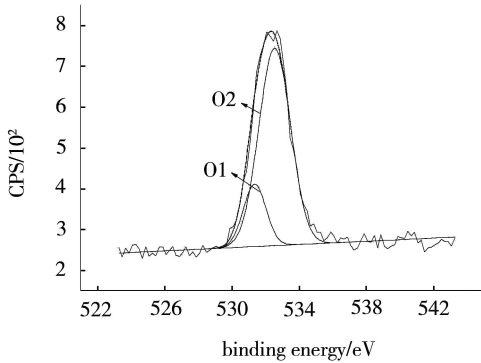


图4中D组复合材料的两个峰C1和C2的结合能分别为283.53、284.73 eV,面积比分别为3.63%、96.37%。根据C1的结合能大小和FTIR测试分析结果,可以推测出其化学结构可能为C—N,而C2的结构可能为C—OR(C—O—Si)。可以看出D组复合材料的C2峰面积比E组多5.2%,也就是说D组

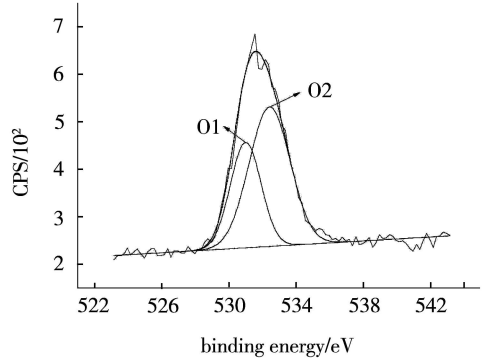
复合材料复合界面的C—O—Si的数量更多。

### 2.4.2 O元素的分析

将PF-BFRP复合材料的O元素窄谱进行分峰,可以得到图5和表4 O元素窄谱分峰后各种官能团的面积比和结合能数据。可以看到D、E两组有两个峰O1、O2。



(a) D组



(b) E组

图5 D、E组PF-BFRP复合材料的O1s窄谱

Fig. 5 O1s narrow spectra of PF-BFRP composites of D and E

表4 PF-BFRP复合材料的O1s XPS分析数据

Tab. 4 XPS analysis data of O1s on PF-BFRP

PF-BFRP	面积比/%		结合能/eV	
	O1	O2	O1	O2
D组	18.89	81.11	531.37	532.57
E组	36.54	63.46	531.00	532.43

图5 D组复合材料中,O1的可能官能团为C—O—H,O2所代表的为C—O—Si。E组复合材料中O2峰面积比减少了17.65%,C—O—Si数量减少。树脂结构中的羟基与纤维表面的硅醇基结合产生C—O—Si,说明D组复合材料中的BF与树脂之间的结合更好。

从纤维表面的C元素和O元素窄谱分析可以看出,D组复合材料,即偶联剂处理浓度为0.8wt%时,纤维与树脂之间的胶合状况更好。FTIR测试分析看出,D、E组PF-BFRP复合材料中BF与酚醛树脂之间可能形成了两种结合方式:苯酚与氨基形成的C—N—C键以及苯酚与硅醇基形成的C—O—Si键。

此外,在本研究的前期实验过程中,Yalan Liu等<sup>[4]</sup>人分别使用不同含量的KH550处理BF布,并对处理后的纤维布进行FTIR和XPS分析,结果表明偶联剂处理浓度为0.8wt%时,纤维具有最少的O/C比、最少的C—O键数量,最大的Si—O—Si峰面积比;说明纤维表面吸附的KH-550的量最大,处理效果最好。

### 3 结论

(1)D组和E组的弯曲强度相差不大,E组的弯曲模量比D组略高,E组的拉伸强度比D组的多8MPa,两组试件的拉伸模量相差很小,对比分析可以看出,偶联剂浓度的差别对复合材料的拉伸性能影响不大;D组的层间剪切强度比E组高,说明0.8wt%

处理浓度时,复合材料的层间剪切强度更好。

(2)D组表面的树脂附着层较厚且分布均匀,单根纤维表面的树脂附着量较多;而E组试样表面的胶层较薄,树脂没有形成完好的附着层,单根纤维表面的树脂附着量较少。

(3)Si—C是纤维表面的主要官能团,另外还应有长链的伯胺以及羟基等官能团。酚醛树脂是由苯酚和甲醛缩聚而成,其结构中主要含有苯环、羟基以及—CH<sub>2</sub>等官能团。可推测二者复合后,Si—O—C可能为新产生化学键。D、E组的PF-BFRP复合材料复合界面主要含有苯环、羟基、长链的—CH<sub>2</sub>、C—N—C、N—H、Si—O—C、Si—C等官能团。Si—C、长链—CH<sub>2</sub>是纤维表面的主要官能团,而酚醛树脂结构中有苯环、羟基以及—CH<sub>2</sub>等官能团,因此C—N—C、Si—O—C应该就是BF与树脂胶合后新形成的化学键。考虑到BF表面的结构特征和树脂的结构,纤维与树脂的复合界面可能发生—NH<sub>2</sub>与树脂中的胶黏性官能团—OH发生反应生成C—N—C,纤维表面的硅醇基与苯酚发生反应生产Si—O—C,因而产生纤维与树脂之间良好的结合。

(4)从纤维表面的C和O元素窄谱分析可以看出,D组复合材料具有更好的复合界面,树脂与纤维间的结合更好。即偶联剂处理浓度为0.8wt%,纤维与树脂之间的胶合状况更好。

(5)FTIR测试分析看出,D、E组PF-BFRP复合材料中BF与酚醛树脂之间可能形成了两种结合方式:苯酚与氨基形成的C—N—C键以及苯酚与硅醇基形成的C—O—Si键。

(下转第53页)