

酸处理对纤维表面偶联剂吸附量的影响

李伟娜 申士杰 张莉

(北京林业大学材料与技术学院,北京 100083)

文 摘 对玄武岩纤维表面进行酸刻蚀处理并浸泡铝锆偶联剂溶液,探讨酸浓度、酸处理时间和偶联剂浓度对玄武岩纤维表面偶联剂吸附量的影响。通过 FTIR 和 XPS 分别定性和定量地分析纤维表面官能团及 C、O、Si、Zr 元素的变化来表征纤维表面偶联剂的吸附量。结果表明:三因素对纤维表面偶联剂吸附量的影响程度由大到小依次为酸浓度、偶联剂浓度和酸处理时间。随着酸浓度升高,纤维表面偶联剂吸附量呈现出先减小后增大的趋势;酸处理时间延长和偶联剂浓度增大,纤维表面偶联剂的吸附量呈现逐渐增大的趋势。当酸浓度为 3 mol/L、处理 1.5 h、偶联剂浓度为 3wt% 时,偶联剂在玄武岩纤维表面的吸附量最大。

关键词 酸处理,玄武岩纤维,铝锆偶联剂

Effect on Coupling Agent Adsorption of Basalt Fiber With Acid Treatment

Li Weina Shen Shijie Zhang Li

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

Abstract We studied the effect of acid etching on basalt fiber surface. We designed three factors (concentration of hydrochloric acid, etching time of hydrochloric acid and concentration of coupling agent) to finish this work. The chemical changes (function groups and chemical elements containing C, O, Si, Zr) on basalt fibers were analysed by FTIR and XPS. It is concluded that concentration of hydrochloric acid affected the coupling agent adsorption more than etching time and coupling agent concentration. With the increasement of hydrochloric acid concentration, the adsorption quantity on fiber surface increased first and decreased then. And we also found that zircon aluminates coupling agent absorption increased with the hydrochloric acid treatment time and coupling agent concentration. When hydrochloric acid treatment time is 1.5 h and zircon aluminates coupling agents concentration was 3wt%, the values of Zr/Si reached the maximum respectively.

Key words Acid etching, Basalt fiber, Zircon aluminates coupling agents

0 引言

玄武岩纤维(BF)是一种新型的无机纤维,是用火山爆发形成的一种玻璃态的玄武岩矿石,经高温熔融后高速拉制而成的纤维^[1],主要成分是 SiO₂、Al₂O₃、FeO、Fe₂O₃。由于它优越的物理、力学性能和抗化学腐蚀性,具有将玻璃纤维甚至昂贵的碳纤维取代的潜力,并有新的应用市场^[2]。但与其他高性能纤维相似,BF 表面呈化学惰性,与树脂间的界面粘结效果不理想,极大地影响了材料优异性能的发挥,因此

对 BF 表面进行改性处理以改善复合材料的界面性能是必要的^[3-5]。

酸碱刻蚀处理纤维表面是一种常见方法。以玻璃纤维(GF)为例,由于 GF 是由 SiO₂、Al₂O₃、CaO、MgO、B₂O₃、Na₂O 及其他氧化物混合而成的,酸碱溶液可以与其中的氧化物发生反应,使纤维表面产生沟槽或者凹陷。对纤维的酸刻蚀表面处理不但可以增加高分子与纤维表面反应的比表面积,而且当纤维与偶联剂或者树脂基体进行复合时,高分子链段更容易

收稿日期:2012-09-28

基金项目:国家“十二五”863 课题,“国产碳纤维复合材料挤压成型及其应用技术研究”(2012AA03A204-01)

作者简介:李伟娜,1987 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: liweina0123@163.com

通讯作者:申士杰,1957 年出生,教授,主要从事木材/玄武岩连续纤维复合材料制造技术的研究。E-mail: shijies@263.net

嵌入到凹陷或者沟槽中,起到了类似锚固作用,从而提高了纤维的浸润性和界面粘结强度,同时也增加了纤维表面反应性硅醇的数量^[6],进而为纤维与基体的复合提供良好的界面。

本文用盐酸处理的方法对 BF 织物进行表面处理,从微观的角度,考察纤维表面经酸刻蚀处理接枝偶联剂后纤维表面的化学变化,定量分析盐酸处理浓度、时间和偶联剂的浓度对纤维表面铝锆偶联剂吸附量的影响,为深入研究 BF 增强复合材料(BFRP)中树脂与纤维之间的界面结合奠定基础。

1 试验

1.1 材料与设备

(1)BF 布:营口市建筑材料研究所。主要参数: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 ≥ 1 。

(2)TL-2 型铝锆偶联剂:重庆高耀科技有限公司。主要参数:外观为淡黄色透明液体,热分解温度 $\geq 300^\circ\text{C}$,固含量 $\geq 45\text{wt}\%$,pH 值(2%水溶液):4.2~4.5,金属含量 4.5wt%~5wt%,密度:0.93~0.97 g/cm³。

(3)干燥箱:DGH-9140A 型电热鼓风干燥机,上海一恒科技有限公司。

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

(5)傅里叶衰减全反射(ATR)红外光谱仪:Nicolet Nexus 670 型,美国 Nicolet 公司。光谱扫描范围为 4 000~400 cm⁻¹的中红外区。

1.2 试验方法

(1)热处理:将裁剪好的纤维布试样放入干燥箱中在 250℃ 的条件下加热 30 min 后取出。

(2)酸刻蚀处理:根据所需要的盐酸浓度,计算出所需分析纯盐酸的用量,并将其缓慢加入水中,用玻璃棒搅拌均匀。将纤维布试样放入配置好盐酸溶液中浸泡一定时间后取出,自然晾干至没有液体滴下,放入干燥箱中在 110℃ 条件下加热 5 min,完全干燥后取出。

(3)铝锆偶联剂处理:根据所要配制的偶联剂溶液浓度,计算出偶联剂的质量,并将其加入水中,用玻璃棒搅拌使偶联剂充分溶解。将纤维布试样放入偶联剂水溶液中浸泡后,在 110℃ 条件下加热 5 min,使偶联剂吸附于纤维表面,待纤维布完全干燥后取出。

1.3 试验方案

采用正交的试验方法,分析酸处理对纤维表面偶联剂吸附量的影响,并寻求其优化工艺。试验方案如

表 1 所示。

表 1 BF 表面处理正交试验方案

Tab.1 BF surface modification orthogonal pilot program

方案	盐酸浓度 /mol · L ⁻¹	盐酸处理 时间/h	铝锆偶联剂 浓度/wt%
1 [#]	1	0.5	1
2 [#]	1	1.0	2
3 [#]	1	1.5	3
4 [#]	2	0.5	2
5 [#]	2	1.0	3
6 [#]	2	1.5	1
7 [#]	3	0.5	3
8 [#]	3	1.0	1
9 [#]	3	1.5	2

2 结果与讨论

2.1 FTIR 检测结果及分析

2.1.1 铝锆偶联剂

图 1 为 TL-2 型铝锆偶联剂的 FTIR 谱图。1 718 cm⁻¹处为羧基峰,1 631 cm⁻¹处的峰是铝与羧基官能团反应的特征峰,而锆与羧基反应的特征峰在 1 587 cm⁻¹附近。1 463 cm⁻¹处的峰是 C—H 不对称伸缩振动引起的^[7],1 377 cm⁻¹处的峰是 C—H 对称伸缩振动产生的。在 1 130 cm⁻¹处的峰是仲醇 C—O 键的伸缩振动,在 1 024 cm⁻¹的峰是伯醇 C—O 键的伸缩振动。根据铝锆偶联剂溶于水的性质,并结合红外光谱分析^[8],可以证明该偶联剂不是单独与铝或者锆反应,而是在 Al 原子、Zr 原子中心和乙二酸中的羧基官能团以桥链结构相连接,即证明了偶联剂中存在

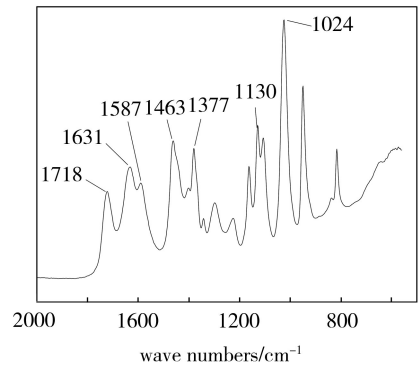
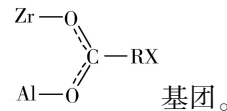


图 1 TL-2 型铝锆偶联剂 FTIR 谱图

Fig.1 FTIR spectra of the TL-2 aluminum zirconium coupling agent

2.1.2 纤维表面

图 2 中的 1[#]~9[#]为正交试验的 9 组试件的傅里叶红外吸收光谱图,第 10 组为空白试验。1[#]~9[#]组

在 $800 \sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 均有宽而强的吸收峰,并在 $1\,400 \sim 3\,800\text{ cm}^{-1}$ 有几处较弱的吸收峰。 900 cm^{-1} 左右处的强吸收峰是硅类化合物的官能团吸收引起^[9-11],由此可以看出纤维的主要成分是硅类化合物。第 10 组在 $1\,647\text{ cm}^{-1}$ 处出现的峰为纤维本身的成分中有 Al 的存在,少量 Al 取代 Si,造成 O—H 键增长,O—H 伸缩振动向低波数偏移^[12]。而 1[#]~9[#]组中出现了空白实验中没有出现的新的吸收峰,其中 $1\,455\text{ cm}^{-1}$ 左右

的几处强的吸收峰为 —O=C=O— 键,这是由于络合作用的 π 键在 —O=C=O— 三原子的离域形成的。 $1\,620\text{ cm}^{-1}$ 左右的峰为铝锆偶联剂的特征峰,即 —COOH 中的 C=O 。几处 $3\,200\text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰为铝锆偶联剂表面未参与反应的 O—H。证明铝锆偶联剂与纤维表面发生了反应并接枝在纤维表面上。

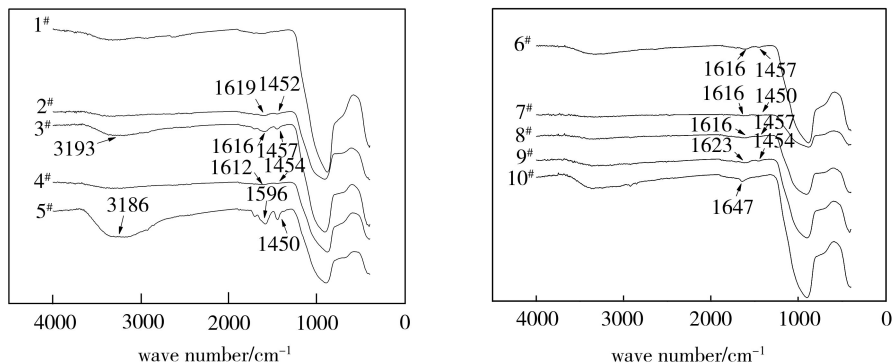


图 2 BF 表面 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of the basalt fiber

2.2 XPS 检测结果及分析

2.2.1 XPS 检测结果

XPS 测试结果主要为 C、O、Si、Zr 四种元素的组成比例,分析中可知纤维表面三种主要元素为 C、O、Si,另有少量 Fe 元素。由于 BF 表面没有 Zr 元素^[13],检测结果中纤维表面的锆元素来源于铝锆偶联剂,可以通过计算 Zr/Si 的比值来表征铝锆偶联剂在 BF 表面的接枝量,表 2 为正交试验处理后 BF 表面元素组成及 Zr/Si 比例。

表 2 酸刻蚀接枝处理后 BF 表面元素组成

Tab. 2 Elemental surface composition of basalt fibers determined by XPS

方案	元素组成 /%				Zr/Si
	Cl _s	O _{1s}	Si _{2p}	Zr _{3d}	
1 [#]	70.35	23.88	6.73	1.62	0.505
2 [#]	73.45	21.98	3.21	1.30	0.793
3 [#]	74.24	20.59	1.64	1.20	1.429
4 [#]	65.68	26.71	0.84	1.35	0.260
5 [#]	73.81	20.66	5.19	1.27	0.882
6 [#]	61.32	30.14	1.44	1.02	0.098
7 [#]	73.94	20.64	10.43	1.77	1.526
8 [#]	71.80	22.06	1.16	1.17	0.646
9 [#]	68.44	26.43	1.81	2.15	1.972

铝锆偶联剂与纤维表面发生化学反应的机理是:铝锆偶联剂通过其金属中心 Zr、Al 上结合的活性基团,即羟基,与无机纤维表面的羟基以共价键或者氢键结合,从而接枝在纤维表面上^[13-16],为树脂高分子的嵌入奠定基础。

2.2.2 结果分析

图 3 为 BF 表面 Zr/Si 比值的极差分析图,可以看出, Zr/Si 比值随着盐酸处理时间和铝锆偶联剂浓度成正比增加。

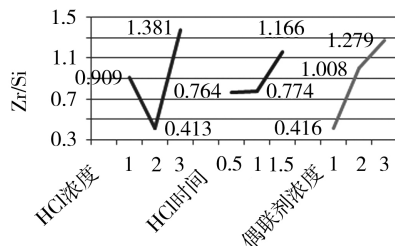


图 3 Zr/Si 的极差分析图

Fig. 3 Range analysis of the ratio between Zr and Si

对于盐酸处理时间来说,由于处理时间延长,表面刻蚀效果加强,纤维表面产生更多更深的沟槽,纤维的比表面积增大,从而与偶联剂反应的面积增大,因此接枝的偶联剂增多, Zr/Si 相应提高;而偶联剂浓度提高,则与纤维表面进行接枝反应的偶联剂分子增多,导致 Zr/Si 提高。随着盐酸浓度提高, Zr/Si 先降低后升高,可能由于更多的 H^+ 参与刻蚀反应,因此刻蚀效果更明显,纤维表面产生更多凹槽,但当浓度为 2 mol/L 时,纤维表面的沟壑可能是小而深的,不利于偶联剂分子大面积的嫁接。随着浓度增大,表面逐渐被侵蚀,使得偶联剂分子适于接枝在纤维表面,因此 Zr/Si 相应提高。计算 Zr/Si 极差值,盐酸浓度、盐酸处理时间和铝锆偶联剂浓度三因素的极差值分别为 0.968 、 0.402 和 0.863 ,由此可知三因素主次关系为盐酸浓度 > 铝锆偶

联剂浓度>盐酸处理时间。根据极差分析确定的试验优化方案为盐酸浓度 3 mol/L, 铝锆偶联剂浓度 3wt%, 盐酸处理时间 1.5 h。

表 3 正交实验 Zr/Si 的方差分析

Tab.3 Orthogonal experiments of Zr/Si analysis of variance

方差来源	偏差平方	自由度	F 比
盐酸浓度	1.406	2	9.000
盐酸处理时间	0.316	2	9.000
铝锆偶联剂浓度	1.168	2	9.000
误差	0.22	2	9.000

从表 3 中的方差分析中可以看到, 三因素对 Zr/Si 的影响并不显著, 影响程度依次为盐酸浓度>铝锆偶联剂浓度>盐酸处理时间, 与直观分析结果一致。

2.2.3 C1s 元素分析

如图 4 所示, 1[#]~9[#] 为 9 组纤维表面的 C1s 窄谱分析图, 10[#] 为未处理纤维作为空白对照。分峰拟合后得到表 4 中 C 元素所对应的各结合能及其面积比。结合 C1s 的窄谱和各官能团所占比例可以看到, 经过处理后, C 元素的形态由 10[#] 纤维中的三种形态 (C1:C-H/C-C、C2:C-OH、C3:O-C-O) 变为四种, C4 的结合能为 288.7 eV, 推断其代表的官能团为 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 键, 来源于铝锆偶联剂, 证明铝锆偶联剂已经接枝到 BF 纤维表面, 并且受不同处理条件的影响, C4 所占比例有所不同, 一定程度上反应不同酸处理条件对铝锆偶联剂附着量的影响。

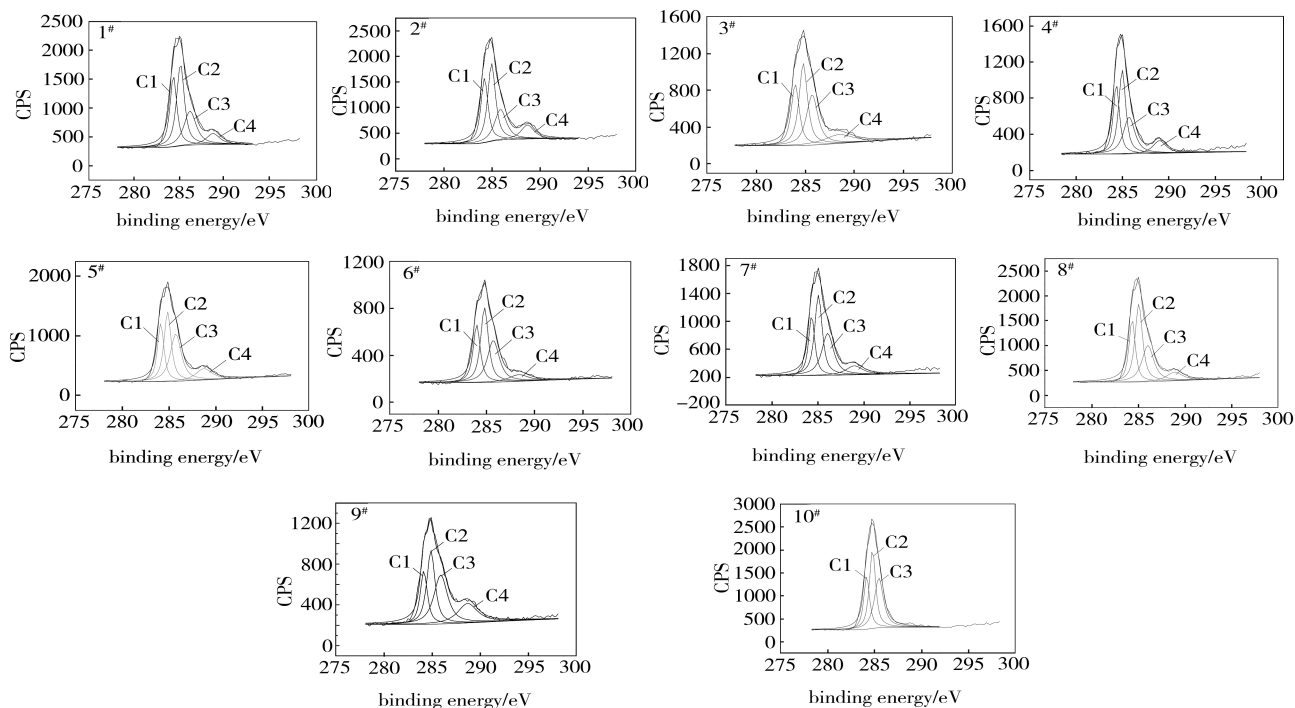


图 4 酸处理前后纤维表面 C1s 窄谱分析图

Fig. 4 C1s Narrow Spectra of BF with acid etching

表 4 BF 表面 C1s XPS 数据分析

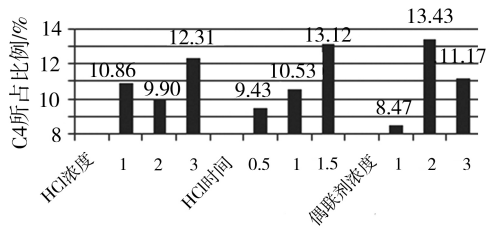
Tab.4 XPS analysis date of C1s on basalt fiber surface

方 案	C1(284.280eV)	C2(285.054eV)	C3(286.102eV)	C4(288.7eV)
	C-C/C-H/%	C-OH/%	O-C-O/%	$\text{O}=\text{C}=\text{O}$ /%
1 [#]	30.59	39.74	26.20	8.670
2 [#]	28.37	37.83	22.58	11.22
3 [#]	24.36	34.31	28.62	12.70
4 [#]	26.75	36.51	26.44	10.31
5 [#]	23.51	31.88	33.10	11.51
6 [#]	25.50	35.85	30.76	7.890
7 [#]	22.80	37.20	30.69	9.310
8 [#]	25.31	37.88	27.95	8.860
9 [#]	18.57	29.82	32.85	18.77
10 [#]	24.95	38.79	36.25	-

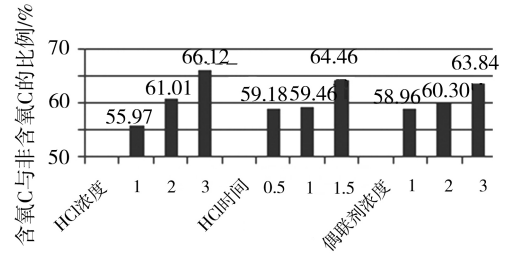
图 5(a) 表示 C 元素产生的新结构 C4 所占的百分比。可以看到, C4 含量分别在盐酸浓度为 3 mol/L、处理时间 1.5 h、偶联剂浓度为 2wt% 时达到最大值。其中, 盐酸浓度和处理时间两项达到最大值时处理条件与 Zr/Si 的讨论结果是一致的, 而铝锆偶联剂的浓度在此表现为 2wt% 时达最大值, 可能在吸附过程中低浓度更有利于分子的运动, 使偶联剂更多的吸附在纤维表面。图 5(b) 表示含氧 C 与非含氧 C 的比例, 由于纤维表面与偶联剂的结合都是通过 C 与 O 化学键来建立桥梁的, 因此用这种比例关系来说明非含氧 C 向含氧 C 转化的程度以及纤维与偶联剂的结合程度。从图 5 中可以看到, 含氧 C 与非含氧 C 的

比例与盐酸浓度、盐酸处理时间和偶联剂浓度均成正比,随着盐酸浓度的增大,处理时间的延长,偶联剂浓度的增大,铝锆偶联剂的吸附量越来越大,原因是随着纤维表面与盐酸中 H^+ 置换的越来越多,纤维表面

被刻蚀的金属元素就越多,导致纤维的比表面积越大,但随着刻蚀程度的加深,给纤维强度带来的影响将需进一步探讨,以寻求最优化的酸刻蚀条件。



(a) C4 所占的百分比



(b) 含氧C(C2、C3)/非含氧C(C1)

图5 C1s XPS 数据极差分析图

Fig. 5 Range XPS analysis of C1s

3 结论

(1)BF 表面的 FTIR 分析结果表明:铝锆偶联剂处理后的纤维表面产生了新的官能团 $-O=C=O-$,证明铝锆偶联剂成功地接枝在 BF 的表面。

(2)Zr/Si 值与盐酸处理时间和铝锆偶联剂浓度成正比关系。随着盐酸处理时间的延长,表面刻蚀程度加强,盐酸浓度提高,更多的 H^+ 参与刻蚀反应,纤维表面产生更多凹槽,增大了比表面积,而偶联剂浓度提高,则与纤维表面进行接枝反应的偶联剂分子增多,因此 Zr/Si 值增大。

(3)XPS 分析及 C 元素窄谱分析结果表明,影响偶联剂吸附量的因素依次为盐酸浓度、铝锆偶联剂浓度和盐酸处理时间。BF 表面处理在盐酸刻蚀处理浓度 3 mol/L,盐酸刻蚀处理时间 1.5 h、铝锆偶联剂浓度 3wt% 时,铝锆偶联剂在 BF 表面的吸附量最大。

参考文献

[1] 颜贵龙,梁小平,吴畏,等. 玄武岩纤维表面改性研究[C]. 铜牛杯第九届功能性纺织品及纳米技术研讨会论文集, 2009:169-171

[2] 王广建. 玄武岩纤维复合过滤材料的研究[D]. 天津:河北工业大学,2003

[3] 张莉. 玄武岩纤维表面处理对复合材料性能的影响[D]. 北京:北京林业大学,2011

[4] Ishida, H., Koenig J L. Fourier transform infrared spectroscopic study of the silane coupling agent/porous silica interface [J]. Journal of Colloid Interface Science, 1978, 64(3):555 - 564

[5] Matuana L M, Balatinez J J, Sodhi R N S, et al. Surface characterization of esterified cellulosic fibers by XPS and FT-IR Spectroscopy [J]. Wood Science and Technology, 2001, 35

(3): 191-201

[6] Plueddemann E P. Interface in polymer matrix composites [M]. Academic Press, 1974:1-10

[7] Soo-Jin Park, Joong-Seong Jin. Effect of silane coupling agent on interphase and performance of glass fibers/unsaturated polyester composites [J]. Journal of Colloid Interface Science. 2001, 242(1): 174 - 179

[8] Chen Junzhi, Shan Shiqun, Wu Danpin. The aluminium-zirconium organic metal coupling agent on the surface modification of ultrafine TiO_2 [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2007, 39(4):44-46

[9] Zisman W A. Surface chemistry of plastics reinforced by strong fibers[J]. IEC Product Research and Development, 1963, 8(2):98 - 111

[10] 谢尔盖, 李中郢. 玄武岩纤维材料的应用前景[J]. 纤维复合材料, 2003(3): 17-20

[11] 时志权. 铝锆偶联剂的合成及其应用研究[D]. 南京:南京理工大学, 2005

[12] Li Wei, Zheng Shaohua, Cao Bingqiang, et al. Friction and wear properties of ZrO_2/SiO_2 composite nanoparticles [J]. J Nanopart Research, 2011, 13(5):2129-2137

[13] 刘亚兰. 玄武岩纤维增强树脂复合机理的研究[D]. 北京:北京林业大学,2010

[14] 陈均志,单世群,武丹聘. 率高有机金属偶联剂对超微二氧化钛表面改性[J]. 无机盐工业, 2007, 39(4):44-46

[15] Wang Guangjian, Guo Yajie, et al. Studies on surface characterization and ecomaterial sheet degradation of basalt fibers by plasma treatments and wood fibers[J]. Journal of Tianjin university of science and technology, 2004, 19:58-62

[16] 陈育如. 铝锆偶联剂的应用[J]. 塑料工业, 2001(6): 44-46

(编辑 李洪泉)