

玻璃纤维表面处理技术研究进展

曹淑伟 张大海 管艳丽 高永栓 范锦鹏

(航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术国防科技重点实验室,北京 100076)

文 摘 为了充分发挥玻璃纤维在玻璃纤维增强树脂基复合材料中的承载作用,需对其表面进行预处理,以便形成有效的界面粘结,可大大提高复合材料综合性能。本文阐述了玻璃纤维增强树脂基复合材料界面改性研究近况,并讨论了目前存在的主要问题及发展方向。

关键词 玻璃纤维,树脂基复合材料,界面

Surface Modification Technology of Glass Fiber

Cao Shuwei Zhang Dahai Guan Yanli Gao Yongshuan Fan Jinpeng

(National Key Laboratory of Advanced Functional Composite Materials, Aerospace Research

Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076)

Abstract In order to improve the performance of glass fiber reinforced resin matrix composite, the surface of the glass fibers should be treated to exert their reinforcing effect. In this paper, progress on the surface of glass fiber reinforced resin matrix composite is expatiated and the main problems and development direction are also discussed.

Key words Glass fiber, Resin matrix composite, Interface

1 引言

玻璃纤维增强树脂基复合材料,是目前技术比较成熟且应用广泛的一类复合材料,具有良好的易成型性、绝缘性能好、抗腐蚀和疲劳损伤等优异性能和低廉的成本。由于玻璃纤维与树脂基体之间的模量相差很大,且二者间不易润湿,所以其复合材料界面结合较弱。为了充分发挥其承载作用,应提高玻璃纤维与树脂基体的相容性、浸润性和反应性,在纤维和基体间制备性能优异的界面层。本文阐述了玻璃纤维增强树脂基复合材料界面改性研究近况,并讨论了目前存在的主要问题及发展方向。

2 常用表面处理方法

2.1 热处理

刘雄亚^[2]发现热处理的最佳温度为 350℃,处理时间为 6 s,可除去玻璃纤维的吸附水或润滑剂。Li^[3]等认为热处理的最佳温度为 450℃,处理时间为 1 h,还应将经过热处理的玻璃纤维在肥皂水中超声清洗 5 min,并用蒸馏水清洗。热处理法工艺简单、实用,但是单独使用效果欠佳。

2.2 酸碱刻蚀处理

刻蚀处理是通过酸碱在纤维表面进行化学反应形

成一些凹陷或微孔,使玻璃纤维表面产生大量的 Si—OH 键,待纤维与基体复合时,一些高聚物的链段进入到空穴中,起到类似锚固作用,增加了玻璃纤维与聚合物界面之间的结合力,同时增加了玻璃纤维表面具有反应性硅烷醇的数量^[4],此种方法的最终处理效果主要与酸碱种类、浓度、处理时间和处理温度有关。

柳华实^[5]等将玻璃纤维在 1 mol/L 盐酸中浸泡 30 min 后,用扫描电子显微镜发现玻璃纤维表面形成了少量微孔,处理后的纤维和石膏界面接触紧密,玻璃纤维增强石膏复合材料抗折强度提高 20%。孙文强^[6]等发现碱对玻璃纤维刻蚀作用强烈,难于控制,导致玻璃纤维强度明显下降,但用碱处理后的玻璃纤维表面仍很光滑;稀 HCl 和稀 H₂SO₄ 可以有效的增加其表面积,改善玻璃纤维表面的浸润性。但是玻璃纤维在被酸碱刻蚀后,表面层遭到破坏,很容易造成应力集中,使其自身强度有所下降。Tomao^[7]等发现将玻璃纤维置于 20% 的 HCl 中,100℃ 下处理 6 h 后,可以在提高纤维表面羟基含量和纤维自身强度的下降之间得到最好的处理效果。从力学性能的角度来说,玻璃纤维酸碱刻蚀工艺不是一种有效的表面处理方法,但在增加玻璃纤维表面积和反应性官能团数量方

收稿日期:2008-09-20

作者简介:曹淑伟,1984 年出生,硕士,主要从事陶瓷复合材料的研究。E-mail:caoshuwei@126.com

面具有显著作用。

2.3 偶联剂处理

对于玻璃纤维增强热固性树脂或极性热塑性树脂复合材料,可采用偶联剂对玻璃纤维进行表面处理,使树脂与玻璃纤维表面形成化学键,从而获得有效的界面粘结^[8~9]。Lee等^[10]采用RTM工艺并采用硅烷偶联剂对玻璃纤维进行表面改性,测试和分析了玻璃纤维/UPR(不饱和聚酯)复合材料的孔隙含量和弯曲强度,结果发现,用硅烷偶联剂 γ -MPS[(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷]处理玻璃纤维后,复合材料中的孔隙含量低于未处理过的复合材料。由于玻璃纤维表面和UPR界面结合力的提高以及在树脂浸润的过程中孔隙含量的减少,经 γ -MPS处理过的玻璃纤维增强的UPR树脂复合材料的弯曲强度和弯曲模量都高于未经偶联剂处理的复合材料。

Park等^[11]采用 γ -氨氧丙基三乙氧基硅烷(APS)和 γ -(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷(MPS)的不同浓度的溶液(质量分数为0.1%~0.5%)处理玻璃纤维,并测量了UPR/玻璃纤维的层间剪切强度、临界应力强度因子以及经硅氧烷处理过的玻璃纤维的接触角。结果表明,经硅氧烷处理过的玻璃纤维的表面自由能增加了。偶联剂也提高了复合材料的层间剪切强度。用质量分数为0.2%的MPS/APS处理的玻璃纤维复合材料的应力强度因子达到最大值,约为3.98 MPa/m²;当继续增加MPS/APS的浓度时,复合材料的力学性能降低,这主要是由于MPS上的C=O和APS上的一NH之间的氢键的形成,说明玻璃纤维与偶联剂之间的氢键发挥着重要的作用。

对于玻璃纤维增强聚丙烯等非极性热塑性树脂复合材料^[12,17],由于此类材料的分子链是饱和的和非极性的,不能与偶联剂反应,很难获得有效的界面粘接。目前以硅烷偶联剂处理为基础的方法主要有两种:一是采用浸润剂对玻璃纤维直接浸润,浸润剂中除了含有偶联剂以外,还有聚合物成膜剂;二是对玻璃纤维表面进行接枝,先对玻璃纤维表面进行偶联剂处理,然后引入过氧化物、功能化聚丙烯或者柔性橡胶层,该法具有很好的应用价值。此外,向聚丙烯基体中添加功能化聚丙烯也可有效地提高界面粘接强度,所谓功能化聚丙烯是马来酸酐或丙烯酸与聚丙烯的接枝共聚物,它可以为基体提供极性基团与偶联剂形成化学键,从而提高复合材料的界面强度。

张志谦等^[18]在聚丙烯基体中加入马来酸酐接枝改性的聚丙烯,显著提高了复合材料的界面强度。通过对比改性前后复合材料样品的拉伸性能,结果表明基体中加入20%接枝聚丙烯,复合材料的拉伸强度提高了33%。

易长海^[19]等利用FT-IR方法研究了经硅烷偶联剂处理的玻璃纤维,结果发现,经硅烷偶联剂处理的玻璃纤维虽然表面能有所降低,但玻璃纤维表面产生与玻璃纤维有化学键合的活性官能团。

Iglesias^[20]等发现在界面区内互穿网络的分子结构对界面强度的提高贡献最大,并证明了水解作用导致界面强度下降主要原因是由于界面上原有的Si-O-Si键水解造成的。Iglesias^[21]等研究了界面区的分子结构与力学性能的关系以及界面相疲劳损伤机理。硅烷偶联剂在使用中易于自缩聚成硅氧烷低聚物,实际的利用率很低,一般只占偶联剂总量的10%~20%,且与玻璃纤维表面的有效化学键合还极易水解^[22]。

陈育如^[23]发现利用铝酸酯偶联剂对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、拉伸强度、弯曲模量都高于后者处理的结果。

硅烷偶联剂与其他助剂一起使用,能够显著提高处理效果。Park^[24]等将MPS接枝到聚丁二烯主链上,可在玻璃纤维和MPS间形成硅氧键,同时在乙烯基酯树脂和聚丁二烯之间化学键合。Lee^[25]等验证了以上结论。Laura^[26]等采用了含有酸酐、环氧基和氨基的三种反应型硅烷偶联剂对玻璃纤维进行处理,结果发现,当体系中不含有增韧剂乙丙橡胶时,三种硅烷偶联剂基本不起作用;当增韧剂的质量分数达到20%,含有酸酐的硅氧烷效果最好;复合材料的弹性模量与采用的偶联剂种类无关,而屈服极限和冲击强度则与所使用的偶联剂种类密切相关。

3 其他表面处理方法

3.1 等离子体表面处理

采用等离子体聚合技术改善玻璃纤维的浸润性和表面粗糙度,但在提高复合材料强度的同时造成了其模量下降。V. Cech^[27]等发现分别经氩等离子体和乙烯基三乙氧基硅烷(VTEO)处理的玻璃纤维增强聚酯复合材料的界面剪切强度基本一致,但低于单独使用甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(A-174)处理的IFSS 70.8%;A-174处理后的玻璃纤维再经氩等离子体处理,其复合材料的层间剪切强度下降了50%。李志军^[28]发现,等离子体会使玻璃纤维表面的官能团发生变化,并在纤维表面产生轻微刻蚀,提高了基体对玻璃纤维的浸润状况,复合材料界面黏合增强。采用等离子体处理的玻璃纤维,其复合材料力学性能比未处理的高2~3倍,还能改善耐湿热稳定性。

3.2 稀土元素处理

稀土元素通过化学键合与物理吸附被吸附到玻璃纤维表面并在靠近纤维表面产生畸变区,吸附在玻璃纤维表面上的稀土元素改善了玻璃纤维与基体的

界面结合力。但是过多的稀土元素,会减弱了界面结合力并导致复合材料拉伸性能下降。程先华和薛玉君^[29~30]研究了SGS(含1.0%氨基硅烷偶联剂SG-Si900的酒精溶液)、RES(含稀土元素0.1%~0.8%的酒精溶液)和SGS/RES(含1.0%SG-Si900和稀土元素的酒精溶液)三种表面改性剂处理玻璃纤维的最佳用量及其对玻璃纤维增强PTFE复合材料冲击磨损和拉伸性能的影响,结果发现RES比SGS/RES和SGS能够更好地提高玻璃纤维与PTFE之间的界面结合力和提高复合材料的摩擦磨损性能,且当稀土元素在表面改性剂中的质量分数为0.3%时复合材料的拉伸性能最佳。

4 展望

玻璃纤维增强树脂基复合材料的界面研究较为成熟,玻璃纤维的改性方法也较多而且已经得到普遍的应用。目前,采用硅烷类偶联剂对玻璃纤维进行表面处理,制得树脂基复合材料其处理效果较好,但是其利用率低。因此,提高硅烷偶联剂与玻璃纤维表面的键接效率,将成为今后的研究重点。

参考文献

- 1 李新中. 玻璃纤维增强HDPE及其硅烷交联改性研究. 2006
- 2 刘雄亚, 谢怀勤. 复合材料工艺及设备. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1997
- 3 Li Z F, Ruckenstein E. Strong adhesion and smooth conductive surface via graft polymerization of aniline on a modified glass fiber surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002; 251: 343 ~ 349
- 4 Gonzalez B J, Baselga J, Aznar A J. Microstructural and wettability study of surface pretreated glass fibres. *Journal of Materials Processing Technology*, 1999; 92 ~ 93: 129 ~ 134
- 5 柳华实, 葛葛一, 王冬至等. 玻璃纤维表面处理对玻璃纤维/石膏复合材料力学性能的影响. *山东建材*, 2004; 25(5): 34 ~ 36
- 6 孙文强, 曾辉, 牛兰刚等. 耐高温复合材料用玻璃纤维表面处理研究(1)酸碱刻蚀处理的研究. *玻璃钢/复合材料*, 2000; (1): 33 ~ 35
- 7 Tomao V, Siouffi A M, Denoyel R. Influence of time and temperature of hydrothermal treatment on glass fibers surface. *Journal of Chromato Graphy A*, 1998; 829: 367 ~ 376
- 8 Plueddelnamann E P. *Silane Coupling Agents*. Plenum, New York, 1982
- 9 Ishida H. A Review of recent progress in the studies of molecular and microstructure of coupling agents and their functions in composites, coatings and adhesive joints. *Polymer Composites*, 1984; 5: 101
- 10 Lee G W, Lee N J, Jang V J et al. Effects of surface modification on the resin-transfer moulding of glass-fiber/unsaturated-polyester composites. *Composites Science and Technology*, 2002; 62: 9 ~ 16
- 11 Park Soo Jin, Jin Joong Seong. Effect of silane coupling agent on interphase and performance of glass fibers/unsaturated polyester composites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001; 242: 174 ~ 179

- 12 Thomason J L, Schoolenberg G E. An investigation of glass fiber/polypropylene interface strength & its effect on composite properties. *Composites*, 1994; 25: 197 ~ 203
- 13 Scholtens B J R, Brackman J C. Paper presented at IC-Cl-V conferen. Goteborg, Sweden, June, 1994
- 14 Mader Jacobasch H J, Grundke K. Influence of an optimized interphase on the properties of polypropylene/glass fibre composites. *Composites*, 1996; 27A: 079
- 15 Thomason J L. The interface region in glass fibre-reinforced epoxy resin composites: 1. Sample preparation, void content and interfacial strength. *Composites*, 1995; 26: 467 ~ 475.
- 16 Lindsey K A, Rudd C D, Dwen M. Effects of fibre size formulations on the mechanical properties of unidirectional reinforced glass fibre/polyester resin laminates. *Mater. Sci. Lett.*, 1995; 14: 942 ~ 947
- 17 周晓东, 郭文军, 戴干策. 接枝改性聚烯烃在玻璃纤维浸润剂中的应用. *玻璃钢/复合材料*, 2000; 1: 10 ~ 13
- 18 张志谦, 龙军, 刘立洵等. 玻璃纤维增强聚丙烯复合材料界面改性研究. *宇航材料工艺*, 2002; 32(4): 28 ~ 31
- 19 易长海, 周奇龙, 许家瑞等. 硅烷偶联剂处理玻璃纤维表面的形态及活化机理. *荆州师范学院学报*, 2001; 24(2): 93 ~ 96
- 20 Iglesias J G, Gonzalez Benito J, Aznar A J et al. Effect of glass fiber surface treatments on mechanical strength of epoxy based composite materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002; 250: 251 ~ 260
- 21 Tomozawa M, Peng Y L. Surface relaxation as a mechanism of static fatigue of pristine silica glass fibers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1998; 240: 104 ~ 109
- 22 Wang W, Dibenedet to A T. A modified silane treatment for superior hydrolytic stability of glass reinforced composites. *Journal of Adhesion*, 1998; 68(3~4): 183 ~ 201
- 23 陈育如. 铝锆偶联剂的应用. *塑料工业*, 2001; 29(6): 44 ~ 46
- 24 Rohchoon Park, Jyongsik Jang. A study of the impact properties of composites consisting of surface-modified glass fibers in vinyl ester resin. *Composites Science and Technology*, 1998; 58: 979 ~ 985
- 25 Lee G W, Lee N J, Jang J et al. Effects of surface modification on the resin-transfer moulding (RTM) of glass-fibre/unsaturated-polyester composites. *Composites Science and Technology*, 2002; 62: 9 ~ 16
- 26 Laura D M, Keskkula H, Barlow J W et al. Effect of glass fiber surface chemistry on the mechanical properties of glass fiber reinforced, rubber-toughened nylon 6. *Polymer*, 2002; 43: 4 673 ~ 4 687
- 27 Cech V, Prikryl R, Balkova R et al. Plasma surface treatment and modification of glass fibers. *Composites: Part A*, 2002; 33: 1 367 ~ 1 372
- 28 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. *中国塑料*, 2000; 14(6): 45 ~ 49
- 29 程先华, 薛玉君, 谢超英. 稀土元素表面处理对玻璃纤维填充金属-塑料多层复合材料冲击磨损性能的影响. *中国稀土学报*, 2001; 19(4): 373 ~ 375
- 30 薛玉君, 程先华. 稀土元素表面处理玻璃纤维增强PTFE复合材料的拉伸性能. *中国稀土学报*, 2002; 20(1): 41 ~ 44

(编辑 吴坚)