

硅烷偶联剂处理玻璃纤维对复合材料界面的影响

许小芳 申世杰

(北京林业大学材料科学与技术学院,北京 100083)

文 摘 基于化学键理论、可逆水解理论、互扩散和互渗透网络(IDIPN)理论、可塑性变形层理论等界面作用理论,介绍硅烷偶联剂处理玻璃纤维(GF)对纤维增强聚合物复合材料(FRP)界面微观结构和性能以及FRP力学性能的影响。

关键词 玻璃纤维,硅烷偶联剂,界面,结构,性能

Effects of Silane Coupling Agents Treated Glass Fiber on Composites Interphase

Xu Xiaofang Shen Shijie

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

Abstract Based on the interphase theories of chemical bond, reversible hydrolizable bond, Interdiffusion and interpenetrating network and plastic deformation layer etc., the effects of silane coupling agents treated GF on FRP interphase nanostructure and properties and FRP mechanical properties are summarized.

Key words Glass fiber, Silane coupling agents, Interphase, Structure, Properties

0 引言

FRP中,界面的组成、性能、结合方式以及结合强度对其力学性能和破坏行为有重大影响。表征界面分子结构及其与FRP机械和化学稳定性的关系,进而通过设计界面结构来调整界面性能以适应不同环境的需要是FRP的研究目的之一,也一直是材料科学与工程领域中一个十分活跃的分支^[1]。采用偶联剂对GF表面改性是改善界面结构进而提高FRP界面结合性能最常用的方法^[2]。基于硅烷偶联剂的化学结构和复合材料的力学性能^[3],界面作用已形成了化学键理论、IDIPN、可逆氢键理论、塑性变形层理论等。本文基于这些界面作用理论,讨论经硅烷偶联剂处理的FRP界面结构和组成。

1 化学键理论

基体和纤维之间没有形成化学键时,界面之间的作用力主要是伦敦分散力和极性力或酸碱结合^[4-5],界面结合较弱。化学键理论认为要实现两相的有效粘接,两相表面应具有能发生化学反应的从而以化学键结合形成界面的活性基团;不能直接进行化学反应的两相可通过偶联剂的媒介作用实现化学键结合。硅烷偶联剂是在化学键理论上发展的用来提高

基体与GF间界面结合的有效试剂。Plueddemann等^[4-5]研究了上百种硅烷偶联剂对GF增强环氧和聚酯复合材料强度的影响,认为硅烷的功能性基团与聚合物基体发生化学反应形成共价键,与玻璃表面形成化学键和次价键。Debnath等^[6]通过研究GF表面结构和FRP试样界面剪切强度,发现未经偶联剂处理、浓度5% glycidoxypropyltrimethoxysilane(GPS)处理以及橡胶涂层处理等三种试样的剪切强度相似并且最低,认为在以上试样的界面中至少有一个面(橡胶与GF,未经偶联剂处理和5%GPS处理的硅烷与基体之间)是没有共价键结合的,而GF经 γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane(γ -MPS)处理后界面结合强度提高,这是由于硅烷分子与GF和基体均发生了化学反应形成了化学键。

Schrader等^[7]用带有C¹⁴标记 γ -aminopropyltriethoxysilane(γ -APS)的处理GF,发现偶联剂在GF表面上形成了3个不同的结构层次,说明偶联剂在GF表面是多层吸附的复杂结构。DiBenedetto等^[8]发现在S-玻璃表面上形成的厚度为25~30nm的 γ -APS层结构为:表面到深度约为14nm间是坚硬、高分子量的硅氧烷聚合物;14~24nm是硅氧烷未完全聚合

收稿日期:2009-08-31;修回日期:2009-11-09

作者简介:许小芳,1985年出生,硕士研究生,研究方向为纤维增强树脂基复合材料。E-mail:xxf10@126.com

而形成的柔性低聚物层;24 nm 和 S-玻璃之间则是与表面上硅氧烷结构性能不同的高分子量硅氧烷,并与 S-玻璃表面部分化学键合。Vallittu 等^[9]也发现偶联剂能在玻璃表面以共价键和氢键形式形成多层膜结构,偶联剂的浓度、处理方法以及处理效果等都会对界面厚度有影响。

Debnath 等^[6]发现硅烷浓度为 1% 时,有利于其在玻璃表面形成 γ -MPS 单分子层,此时的玻璃表面与 PMMA 接枝的效率最大;5% γ -MPS 则在玻璃表面形成双层或多层结构,其中有些不是以共价键的形式黏附在玻璃表面的;10% γ -MPS 处理的试样界面强度下降,认为这是由于硅烷分子在玻璃表面形成了多层结构,而其中可用于和树脂发生交联反应的甲基丙烯酸酯基团数目减少。Park 等^[10]用浓度超过 0.2% 硅烷处理 GF 后时,试样界面力学性能减小,认为过多的硅烷物理吸着在纤维表面而形成弱界面层,这些硅烷层有润滑作用,降低了界面结合。Miller 等^[11]也发现硅烷处理 GF 过度会使界面形成易发生黏着破坏的厚硅烷层,明显降低处理效果。

现今一些研究主要针对获取与纤维和基体均能形成牢固化学键的单分子、活性表面层,此时,聚合“界面相”的尺寸减小到真正分子尺寸的“界面”,界面的这种“剪裁设计”提供了克服与传统偶联剂有关的界面相问题的方法。虽然急剧的界面变化会在物理性能差别很大的组分之间导致不必要的应力集中,但是活性分子的一端与增强物表面连接,另一端的功能基团与聚合物相发生反应和相互贯穿,因此活性分子单层和亚单层涂层提高了界面结合强度。

2 可逆水解理论

Plueddemann 提出了“可逆水解结合机理”,即硅烷偶联剂在 GF 表面形成的 Si—O—Si 的水解和聚合是一个动态平衡过程。理想状态来说,水解和聚合使得硅氧烷薄层以共价键或氢键形式结合在玻璃基层表面。水解反应以酸做催化剂,聚合反应则是碱为催化剂。

水解平衡是影响界面结构的一个重要因素,其总效果是使基体和增强物之间保持一定量的化学结合,使界面粘接保持完好,同时在键的破坏和形成过程中松弛了界面应力^[12]。但是,在湿润环境中,渗入界面的水分水解 Si—O—Si 和 Si—O—C,硅烷醇基团通过自聚合作用在交联的硅氧烷层内形成不同的低聚物种。如果在低聚物渗出交联网状结构之前重新干燥,这些低聚物将重新聚合形成网状结构,同时恢复复合材料大量起始性能,但是温度和湿度的循环变化将最终导致材料破坏。

在干燥环境中,选择合适的硅烷偶联剂是增强界面结合和提高 FRP 机械性能的有效方法;但在湿润环境中,硅烷偶联剂的作用很大程度上取决于偶联剂与 GF 以及聚合物之间化学键的性质。

Iglesias 等^[13]认为 FRP 水解破坏率取决于表面增强处理,玻璃—硅烷硅氧烷键—Si (glass)—O—Si (silane) 的水解率大于硅烷—硅烷硅氧烷键—Si (silane)—O—Si (silane) 的水解率,随着界面处后者的增多,FRP 破坏率增大。

Ranade^[14]和 Xie^[15]等分别将双酚 A 和聚碳酸酯低聚物以 SiCl_4 为媒介接枝在 GF 表面上,PEEK 和 EPOXY 两种商业用涂层及臭氧处理 GF 表面作为对照组。所有试样的断面形貌相似,接枝处理试样的界面断裂能 (interfacial fracture energies, IFE) 比两种商业用涂层处理和臭氧处理试样的 IFE 分别高 83% 和 20%;不同处理方法所得试样断裂面经沸水煮 24 h 后,两种接枝处理试样表面均未有明显变化,IFE 保留在原来的 53%,两种商业用涂层试样界面完全脱粘,臭氧处理试样的 IFE 为未蒸煮之前的 12%。研究证明接枝处理后,界面生成了 Si—O—C;另外,分子在玻璃表面的系留可能阻止了水分子渗入到界面。

Wang 等^[16]用 SiCl_4 改性的 γ -MPS (MPS/SiCl_4) 处理 E-GF 后发现界面处形成厚度约为 3 nm 的抗水性硅烷共聚物界面层, MPS/SiCl_4 处理的粒状 E-玻璃增强二甲基丙烯酸酯树脂复合材料在沸水中蒸煮 72 h 后仍保持很强的界面粘结,认为相比于传统硅烷表面处理,聚合物分子处理玻璃和硅表面能形成水解更稳定的化学键,其中 Si—O 和 Si—C 的键合强度是限制因素:根据 Pauling 电负性,Si—O 大概有 50% 的离子性,其表面化学很大程度上取决于界面与水的竞争平衡状态。玻璃表面的活性点很小,通常每个偶联剂中只有一个硅烷醇可以与表面反应,其余的聚合成硅氧烷薄膜或保持原态,表面上一个 Si—O 的水解会导致硅氧烷薄膜局部脱离玻璃表面,使得水分子渗入。而 Si—C 离子性的数量级为 15%。因此,分解连结在玻璃表面的一个有机功能基团 Si—C 相当于分解 3 个 Si—O。

3 互扩散和互渗透网络理论

该理论认为偶联剂和基体的界面结合是由两相分子链之间互相扩散、渗透、缠结所致。图 1 是硅氧烷以互穿和化学反应等形式结合到聚合物的示意图^[17],聚合物/硅氧烷/玻璃之间界面结构见图 2^[18]。氢键单分子层将数量级为 1.5–500 nm 的聚合物/硅氧烷网状结构连接到玻璃表面。早在 1966 年就有假设认为硅烷偶联剂和聚合物之间的相互扩散对形成令人满意的界面键合是必需的,尤其对于非反应性的热塑性基体来说。在界面作用机理中,虽然化学键理论是最重要的机械/理化现象,但是硅烷偶联剂和复合材料之间的化学键合并不能使复合材料强度达到最大^[19],硅烷和聚合物之间的相互扩散和化学反应的研究支持了如下结论:IDIPN 的形成提高了界面结合性能^[20–21]。

早期的研究发现界面强度由硅氧烷薄膜厚度和

交联密度决定:薄膜厚度大于最佳厚度,弱界面层使界面强度降低;增大的交联密度阻止了相互扩散,有时也会降低键合强度。

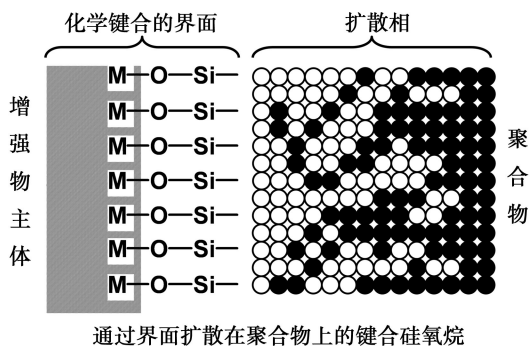


图1 通过界面扩散在聚合物上键合硅氧烷

Fig.1 Bonding siloxane to polymer through diffusion

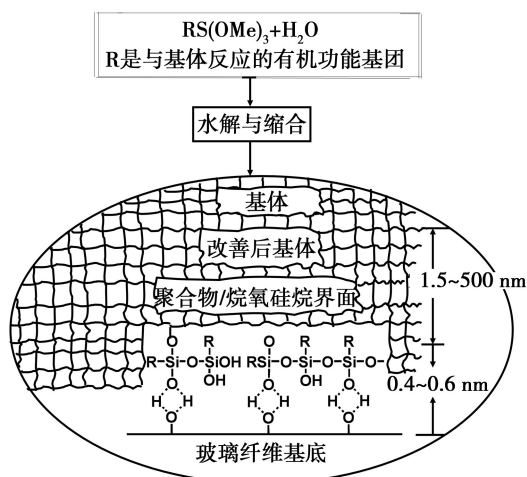


图2 聚合物/硅氧烷/玻璃界面相示意图

Fig.2 Concept of polymer/siloxane/glass interphase

DiBenedetto 等^[22] 分别将 Vinyltrichlorosilane

(VCTS)、Octenyltrichlorosilane (OETCS) 和 γ -Methacryloxypropyltrichlorosilane (MPTCS) 聚合涂覆在锗晶体上,研究硅氧烷薄膜和不饱和聚酯之间的扩散和化学反应;采用单根 E-GF 埋覆在聚酯中测量纤维/基体界面剪切力的传递,即界面剪切强度 (ISS)。(1) 树脂和 MPTCS 相互扩散反应形成牢固的 IDIPN。涂层不能从锗晶体上分离;在 CHCl_3 中浸泡 15 h 后,锗晶体破裂。微观复合体系 ISS 在 22°C 时为 35 MPa, 60°C 时为 26 MPa;(2) VCTS 聚合成高度互联、相对不透水的硅氧烷。聚酯没有扩散到硅氧烷层,但却在聚酯/VCTS 界面发生了反应。在 CHCl_3 中浸泡 8 h 后,涂层从锗晶体表面分离。在 22°C 时 ISS 为 38 MPa, 60°C 时为 17 MPa;(3) 聚酯扩散到聚合的 OETCS 薄膜内部并在 OETCS/聚酯界面发生反应。短时间后,由于不能支撑聚酯固化引起的内部应力,硅氧烷薄层破裂并与锗晶体分离。在 22°C 时 ISS 为 17 MPa, 60°C 时为 16 MPa。实验结果与以前关于不同硅烷的反应以及 IDIPN 对界面机械性能影响的理论相符。

Iglesias 等^[13] 用 γ -Aminopropyltriethoxysilane (APTES), γ -Aminopropylmethyldiethoxysilane (APDES) 和 γ -Aminopropyl dimethylethoxysilane (APMES) 分别处理 E-GF 表面,测得三种偶联剂处理的 GF/TRIEPOX 复合材料的界面应力传递能力顺序为: APDES \geq CONTROL (对照组) $>$ APTES = APMES。APMES 在 GF 表面形成单层结构,基体的环氧环虽易于进入 APMES 内并与硅烷胺基发生加成反应,但是 APMES 与基体不能形成 IDIPN 结构;而 APDES 在 GF 表面主要形成线性低聚物,基体中的环氧聚合物链可以很容易的扩散到由 APDES 线性低聚物形成的硅烷偶联层中,大量胺基团与环氧基团接近发生化学反应并形成 IDIPN 结构;在 APTES 试样界面中,APTES 则在 GF 表面形成硅氧烷交联结构,化学键被限制在偶联剂层的外部区域,与环氧聚合物不能形成有效的 IDIPN。认为 APMES 和 APTES 均具有较小拉伸强度的原因是不能形成 IDIPN 结构,该研究体系中 FRP 的机械性能很大程度上取决于偶联剂区域的分子结构, IDIPN 结合机理对界面结合从而对界面强度的贡献最大。

4 塑性变形层理论

基体与纤维的热胀系数相差较大以及界面微观结构的不光滑都会导致界面上出现应力集中;另外,如果界面结合过于牢固,材料在发生破坏时会因破坏区域很小而发生脆性断裂,这些都会降低复合材料的性能。因此,在研究和设计界面时,在表面形成塑性变形层是十分必要的,这一塑性层能均匀传递应力,减小界面应力集中,当界面处发生开裂时,裂纹能转为区域化而不产生进一步界面脱粘,这种理论称为“塑性变形层理论”^[23]。

增韧效果较好的方法是热塑性弹性体涂层和大分子偶联剂涂层。热塑性弹性体涂层 GF 后可使 FRP 在破坏时发生界面脱粘,使得材料的破坏区域增大,破坏过程延长,从而在破坏过程中吸收了较多的能量,使得复合材料的韧性提高。大分子偶联剂涂层是将偶联剂与高分子共聚结合,其中偶联剂部分可与 GF 形成化学键,高分子部分与基体相连。在材料破坏时,一方面因为界面结合较强可使得破坏引发能较高,另一方面高分子链可发生较大的形变,使得总吸收能较多,大分子偶联剂涂层可综合偶联剂和热塑性弹性体的优点提高复合材料的韧性。Park 等^[24] 分别研究了质量分数为 0.5% 的聚丁二烯 (PB) 和 γ -MPS 改性 PB 涂层 GF 对乙烯基酯树脂/GF 复合材料性能的影响,发现两者处理后的试样较未处理试样的总冲击能从 8.59 J 分别提高到 10.03 和 11.60 J。

Gao 等^[25] 研究 γ -APS/聚氨酯-涂层 (γ -APS / PU)GF 增强改性聚丙烯 (γ -APS/PU-PPm) 和 γ -APS/聚丙烯-涂层 GF 增强 PPm 复合材料 (γ -APS/

PP-PPm)等界面微观结构和力学性能,发现由于涂层和基体材料不同,塑性层界面厚度在<100 nm和≈300 nm之间变化。由于PU聚合物的变形性,柔韧的PU链能够在纤维表面形成几近完美的聚结和微观多相结构;同时,PU涂层能填平GF表面的微孔,使表面匀称平整,所以 γ -APS/PU-PPm界面是一个没有微孔的均质区域,因而界面区域易于发生局部塑性变形。在 γ -APS/PP-PPm体系中,如果界面含有过多PP涂层,由低分子量PP球状结晶形成的直径~200 nm的微粒在界面分布均匀,但由于微粒之间缺少连结而结合较弱,导致破坏主要发生在厚界面内。认为界面厚度变化影响界面破坏机理,在厚界面内裂纹主要沿着球晶边缘扩展,而在最优界面厚度内发生的破坏主要是层间滑移和变形,对裂纹扩展有更大的抵抗能力,因此这种半晶质涂层的界面厚度最好不要大于球晶直径。

5 结论

经过合理设计的界面相能够显著提高复合材料的强度、韧性以及环境稳定性,广泛认为FRP的力学性能很大程度上取决于纤维和基体之间的界面相。但是,在微观等级精确测量界面相特性的物理测试方法的局限性是影响界面相结构和性能的研究取得更大进展的技术障碍,目前为止还没有出现完全无争议的界面性能实验方法,没有关于厚度<1 μ m的界面相性能的文献。因此,运用更精确的物理方法表征界面分子结构及其与FRP机械和化学稳定性的关系,进而通过设计界面结构来调整界面性能以适应不同需要将继续是FRP研究中的热点^[25]。

参考文献

[1] 尹洪峰,任耘,等. 复合材料及其应用[M]. 西安:陕西科学技术出版社,2003

[2] 笪有仙,孙慕瑾,等. 增强材料的表面处理(三)[J]. 玻璃钢/复合材料,2000(3):42

[3] Ishida H, Koenig J L. Fourier transform infrared spectroscopic study of the silane coupling agent/porous silica interface[J]. J. Colloid Interface Sci., 1978,64(3):555-565

[4] Plueddemann E P, Clark H A, Nelson L E, et al. New silane coupling agents for reinforced plastics[J]. Mod. Plast., 1962,39(12):135

[5] Pape P G, Plueddemann E P. //Mittal K. L. ed. Silanes and Other Coupling Agents[M]. The Netherlands: VSP, 1992: 105-116

[6] Subir Debnatha, Stephanie L, at al. Silane treatment effects on glass/resin interfacial shear strengths[J]. Dental Mater., 2003,19:441-448

[7] Shrader M E, Lerner I, Oria D. Radioisotope study of coupling agents in reinforced plastics[J]. Mod Plast., 1967,45:195-200

[8] DiBenedetto A T, Scola D A. Characterization of s-glass/polysulfone adhesive failure using ion scattering spectroscopy and secondary ion mass spectroscopy[J]. J. Colloid Interface

Sci., 1978,64(3):480

[9] Vallittu P K. Curing of a silane coupling agent and its effect on the transverse strength of autopolymerizing[J]. J. Oral Rehabilitation, 1997, 24:124-130

[10] Soo Jin Park1, Joong Seong Jin. Effect of silane coupling agent on interphase and performance of glass fibers/unsaturated polyester composites[J]. J. Colloid Interface Sci., 2001, 242:174-179

[11] Miller B, Muri P, Rebenfield L. A microbond method for determination of the shear strength of a fiber/resin interface[J]. Compos. Sci. Techn., 1987,28:17-32

[12] 杨俊,蔡力锋,林志勇. 增强树脂用玻璃纤维的表面处理方法及其对界面的影响[J]. 塑料,2004,33(1):5-8

[13] Iglesias J G, J. Gonz'alez-Benito, at al. Effect of glass fiber surface treatments on mechanical strength[J]. J. Colloid Interface Sci., 2002,250:251-160

[14] Ranade S V, Xie X Q, DiBenedetto A T. Effect of interphase structure on the debonding of polycarbonate from S-2 glass fibers[J]. J. Adhesion, 1997,64(1):7-30

[15] Xie X Q, Ranade S V, DiBenedetto A T. A solid state NMR study of polycarbonate oligomer grafted onto the surface of amorphous silica[J]. Polymer, 1999,40(23):6297-6306

[16] Wang W, DiBenedetto A T. A modified silane treatment for superior hydrolytic stability of glass reinforced composites[J]. J. Adhesion, 1998,68(3):183-201

[17] Plueddemann E P. //K. L. Mittal (Ed.), Silanes and Other Coupling Agents[M]. The Netherlands, VSP, 1992:3-19

[18] DiBenedetto A T. Tailoring of interfaces in glass fiber reinforced polymer composites: a review[J]. Mater. Sci. Eng., 2003,19:441-448

[19] Jang Kyo Kim, Man Lung Sham, Jingshen Wu. Nanoscale characterisation of interphase in silane treated glass fibre composites[J]. Composites: part A, 2001,32:607-618

[20] Ishida H, Koenig J L. An investigation of the coupling agent/matrix interface of fiberglass reinforced plastics by fourier transform infrared spectroscopy[J]. J. Polym. Sci., Polymer Phys. Ed., 1979,17(4):615-626.

[21] Hoh K, Ishida H, Koenig J L. //Ishida H, Koenig J L Eds. Composite Interfaces[M]. NY: N. Holland Press, 1986: 251-263

[22] DiBenedetto A T, Connelly S M, Lee W C, et al. The properties of organosiloxane/polyester interfaces at an e-glass fiber surface[J]. J. Adhesion, 1995,52:41-64

[23] 顾书英,任杰. 聚合物基复合材料[M]. 北京:化学工业出版社,2007

[24] Rohchoon Park, Jyongsik Jang. A study of the impact properties of composites consisting of surface-modified glass fibers in vinyl ester resin[J]. Compos. Sci Techn., 1998,58(6):979-985

[25] Shanglin Gao, Edith Mader. Characterisation of interphase nanoscale property variations in glass fibre reinforced polypropylene and epoxy resin composites[J]. Composites, 2002, Part A:559-576

(编辑 吴坚)