

# 硅烷偶联剂处理玻璃纤维表面的形态及活化机理

易长海<sup>1</sup> 周奇龙<sup>1</sup> 许家瑞<sup>2</sup> 曾汉民<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 荆州师范学院化学系 434104; <sup>2</sup> 中山大学材料科学研究所, 广州 510275)

**摘要** 利用 SEM, FT-IR 研究了玻璃纤维经硅烷偶联剂处理过后的表面性能、形态及表面活化机理, 结果表明: 处理过的玻璃纤维表面有活性官能团产生, 并且与玻璃纤维表面的结合属化学结合。

**关键词** 硅烷偶联剂; 玻璃纤维; 活化; 形态

**中图分类号** O69 **文献标识码** A **文章编号** 1003-8019(2001)02-0093-04

在纤维增强树脂基复合材料中, 纤维与基体界面的粘结程度是决定其界面强度的重要标志, 因此, 改善界面粘合性能是复合材料界面控制技术的关键因素之一。纤维与基体界面层的形成通常经历纤维与基体的接触和润湿过程。由于纤维对基体分子中和各种基团或对体系中各种组份的吸附能力不同, 在界面形成过程中, 润湿或不润湿取决于纤维与基体或其它组分的吸引力大小。要产生润湿现象, 纤维总是要吸附那些能降低其表面能的物质, 尤其是优先吸附那些能较大地降低其表面能的物质。对玻璃纤维表面进行偶联剂处理的目的一方面是改善纤维与树脂之间的润湿, 另一方面是提高界面的粘剂强度。关于这方面的研究报导, 国内外已有较多<sup>[1,2]</sup>, 但就其表面形态方面的研究报导不多, 本文重点用现代仪器研究几种典型偶联剂处理玻璃纤维表面的形态及活化机理。

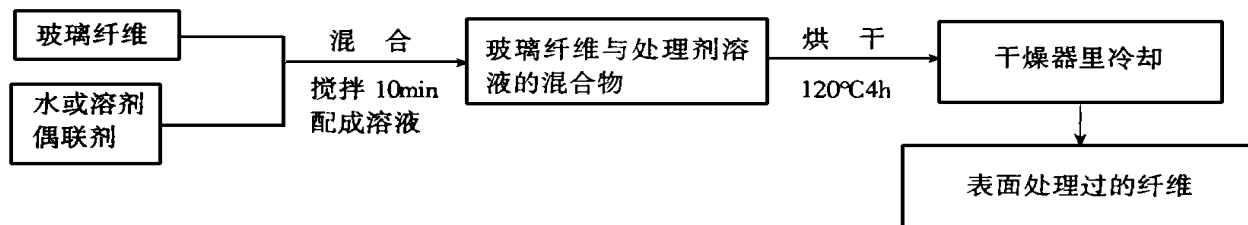
## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

KH550(r-氨丙基三甲氧基硅烷), KH570(r-甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷), 辽宁盖县化工厂产品; KH560(r-缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷), 美国奥斯卡有机硅有限公司产品; 玻璃纤维, 无碱, 纤维直径为 22 $\mu$ m, 经集束剂处理, 广东珠海玻璃纤维厂产品。

### 1.2 玻璃纤维表面处理

首先将玻璃纤维置于马福炉中高温灼烧, 去除纤维表面原有的浸润剂, 再进行表面偶联处理。玻璃纤维用一定浓度的偶联剂溶液浸泡约 10 分钟, 并不断振荡溶液, 然后将玻璃纤维在室温下放置 1~2 小时, 再在 120℃ 下加热约 4 小时, 冷却备用。其工艺过程的示意图如下:



收稿日期: 2000-07-10

基金项目: 本工作得到广东省自然科学基金, 聚合物复合材料及功能材料国家教委开放研究实验室资助。

作者简介: 易长海(1968—), 男, 博士, 副教授, 主要从事高分子材料的研究工作。

1.3 扫描电子显微镜观察(SEM)

用日立 S - 550 型扫描电子显微镜观察玻璃纤维经表面处理前后的表面形态.

1.4 红外光谱分析(FT - IR)

所用仪器为美国 Nicolet MS - X 型 FT - IR 光谱仪 ,样品为粉末 KBr 压片.

2 结果与讨论

2.1 玻璃纤维表面处理前后的性能

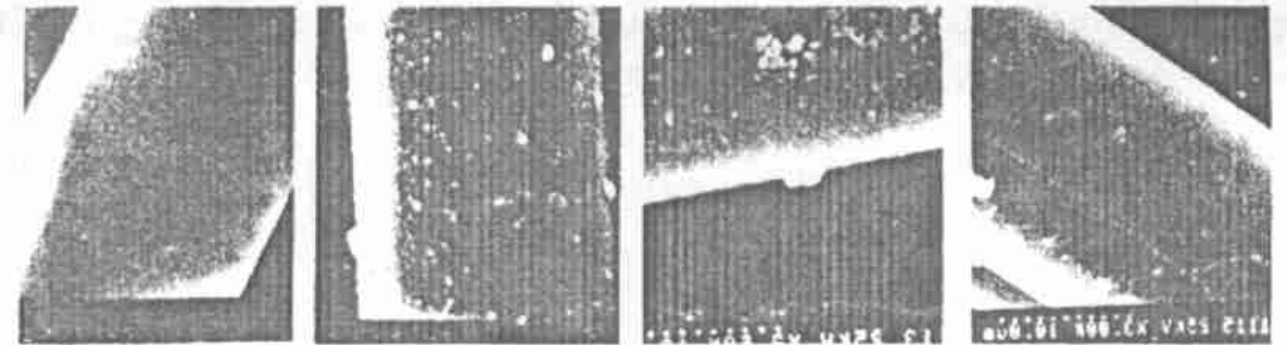
硅烷偶联剂的使用改变了玻璃纤维的表面自由能,而纤维的表面自由能又是影响其浸润、吸附和粘结等性能的重要参数.胡福增<sup>[3]</sup>等人研究的结果认为:以硅烷偶联剂处理玻璃纤维,原来极性较强的玻纤表面的羟基转变为极性较低的醚键,导致表面能的降低(如表 1).然而,Zisman<sup>[4]</sup>浸润理论认为:玻璃纤维表面能的提高更有利于基体的润湿,因此,用 Zisman 理论并不能很好地解释经硅烷偶联剂处理后玻纤表面极性的变化.但是,用化学键理论则可很好地解释,即:偶联剂处理后即使表面润湿得不到改善,但由于纤维表面的活性基团与之有较好的化学偶合,界面粘结强度仍可得以提高.

表 1 经有机硅烷偶联剂处理的玻璃纤维表面自由能

偶联剂处理	$\gamma_s^d$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_s^p$ (mJ/m <sup>2</sup> )	$\gamma_s$ (mJ/m <sup>2</sup> )
未处理玻纤	48.0	20.7	68.7
KH - 550 处理玻纤	41.0	17.4	58.8
KH - 560 处理玻纤	40.0	15.0	55.0
KH - 570 处理玻纤	34.9	17.8	52.7

2.2 玻璃纤维表面处理前后的形态

纤维与基体界面层的形成通常经历纤维与基体的接触和润湿过程.由于纤维对基体分子中各种基团或对体系中各种组份的吸附能力不同,在界面形态过程中,润湿或不润湿取决于纤维与基体或其它组分的吸引力大小.要产生润湿现象,纤维总是要吸附那些降低其表面能的物质,尤其是优先吸附那些能较大地降低其表面能的物质.对玻璃纤维表面进行偶联剂处理的目的一方面是改善纤维与树脂之间的润湿,另一方面是提高界面的粘结强度.纤维与基体界面的粘结程度是决定其界面强度的重要标志,因此,改善界面粘合性能是复合材料界面控制技术的关键因素之一.图 1 是一组玻璃纤维表面形态的 SEM 照片,经硅烷偶联剂处理过的样品均用二甲苯抽提.可以看到,未经偶联剂处理(图 1 - a)的玻纤表面光滑,看不到有附着物;而分别用硅烷偶联剂处理过的玻纤的表面均比较粗糙,有许多附着物.如图 1b - d,由于硅烷偶联剂可为二甲苯所溶解,经溶剂抽提后仍保留在玻纤表面的附着物应是与纤维表面发生化学反应而包覆于纤维表面的偶联剂.



a) 未经偶联剂处理      b) KH - 550 处理      c) KH - 560 处理      d) KH - 570 处理

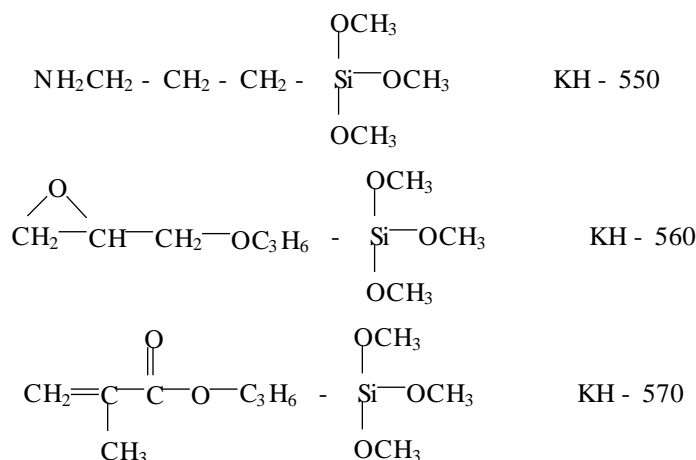
图 1 玻璃纤维表面形态的 SEM 照片

2.3 玻璃纤维表面活化机理

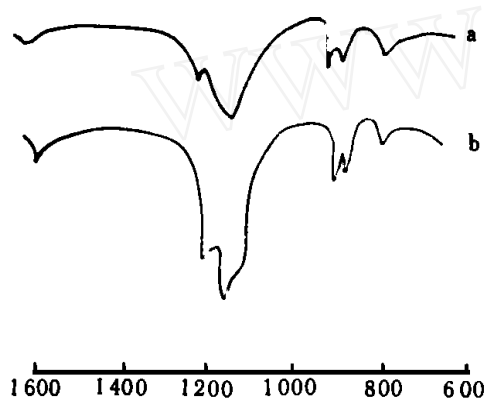
为了进一步验证在本工作的实验条件下偶联剂与玻纤表面的相互作用及其本质,为以后开展纤维表面

聚合物复合涂层处理提供科学依据,我们设计了下面的实验来研究纤维进行表面处理时的表面活化机理.

本实验所用的偶联剂分别是 KH - 570, KH - 560 和 KH - 550, 它们各自的分子结构式为:

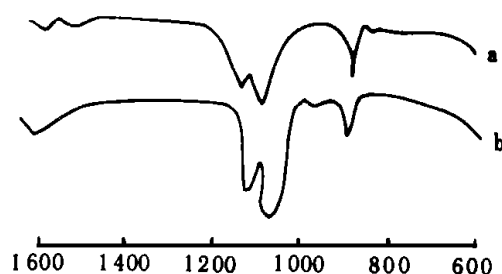


玻璃纤维的主要成分为  $\text{SiO}_2$ , 为了增加界面层在试样中所占的比例, 使界面层变化信息得以增强, 我们采用比表面积较大的沉淀法制备的超细(表面积  $> 200$ ) 作为玻璃纤维的模拟载体, 分别用 KH - 550, KH - 560 和 KH - 570 进行表面处理.



a) 热处理前 b) 热处理后

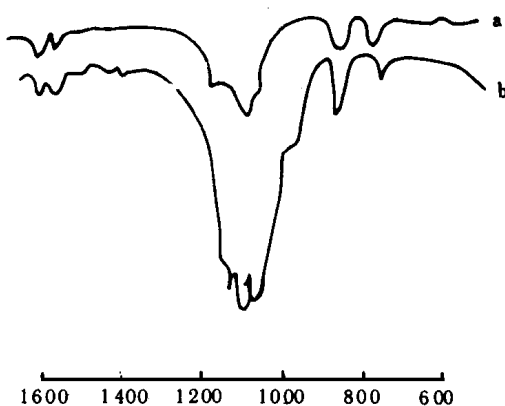
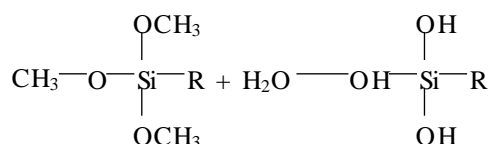
图 2  $\text{SiO}_2$  与 KH - 550 作用的红外光谱图



a) 热处理前 b) 热处理后

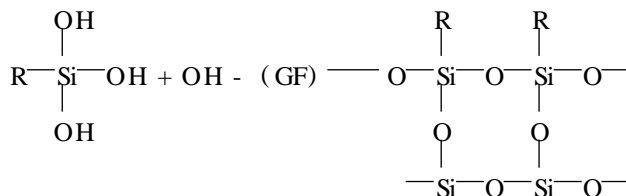
图 3  $\text{SiO}_2$  与 KH - 560 作用的红外光谱图

图 2 ~ 4 是分别以 KH - 550, KH - 560 及 KH - 570 处理过的经热处理前后的红外光谱图. 从图中可以看出, 经热处理后, 三个体系在  $1050 \sim 1090 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰均变宽, 吸收也增强, 表明在此范围内有新的吸收峰产生, 这些新产生的吸收峰均归属为  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$  吸收, 因而都应该是硅氧烷与之发生相互作用后产生的, 说明玻璃纤维经偶联剂处理后, 确实在其界面处发生化学键合作用. 综合文献中相关的报导<sup>[4,5]</sup>, 这些表面反应的机理可归纳为: 首先是有机硅氧烷水解, 生成硅醇, 然后再与玻纤表面的羟基反应, 生成稳定的  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$  键结构. 反应过程可表达为:



a) 热处理前 b) 热处理后

图 4  $\text{SiO}_2$  与 KH - 570 作用的红外光谱图



反应式中  $\text{R}-\text{SiX}_3$  为硅烷偶联剂的通式,其中 R 是可与聚合物基体产生相互作用的基团,X 为甲氧基、乙氧基和氯等能够发生水解的基团或原子,GF 代表玻璃纤维。

### 3 结论

玻璃纤维经硅烷偶联剂处理后,虽然表面能有所降低,但玻纤表面产生与玻纤有化学键合的活性官能团,这些官能团可与基体树脂有很好的物理或化学结合,能提高材料中纤维与基体的界面粘结强度。

### 参 考 文 献

- [1]李恒德,肖纪美.材料表面与界面[M].北京:清华大学出版社,1990.
- [2]US. Pat ,4. 536. 360
- [3]胡福增.硅烷偶联剂对玻璃纤维表面性能影响的研究[J].复合材料学报,1989,1:7
- [4]宋焕成,赵时熙.聚合物及其复合材料[M].北京:国防工业出版社,1986. 200~273.
- [5]聂昌颢.硅烷偶联剂的应用[J].热固性树脂,1992,4:43.

## MORPHOLOGY AND ACTIVE MECHANISM OF THE SURFACE OF GF TREATED BY SILICON COUPLING AGENT

Yi Changhai<sup>1</sup>      Zhou Qilong<sup>1</sup>      Xu Jiarui<sup>2</sup>      Zeng Hanmin<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Department of Chemistry, Jingzhou Teachers College 434104;

<sup>2</sup>Material Institute of Zhongshan University, Guangzhou 510275)

**Abstract** In this paper, the surficial property and morphology and active mechanism of GF treated by silicon coupling agent were studied by SEM, FT-IR. The result shows that there are active functional groups on the surface of treated GF, and the combination between GF and coupling agent is chemical combination.

**Key words** silicon coupling agent; GF; active; morphology