

水悬浮法制备 GF/PVC 复合材料的 界面形态和形成机理

易长海¹, 谭必恩², 许家瑞³, 曾汉民³

(1. 荆州师范学院化学系, 湖北 荆州 434100; 2. 北京航空材料研究院, 北京 100095; 3. 中山大学材料科学研究所, 广东 广州 510275)

摘要: 应用扫描电镜、红外光谱、电子探针等方法研究了水悬浮法制备 GF/PVC 复合材料的界面形态和形成机理, 研究表明: 由含有 I, II, III, V 号悬浮液制备的复合材料, 其纤维与机体的界面粘结和界面相互作用主要是纤维表面与这些高分子添加剂之间的物理作用, 由 IV 号悬浮液制备的复合材料, 其两相间的界面粘接很好, 界面相互作用以化学相互作用为主。纤维经 KH550 或 KH560 及 LCB 或 LCM 复合涂层处理, 材料纤维与基体间的界面相互作用主要归结为偶联剂的活性基团与聚合物涂层及 PVC 的化学作用。

关键词: PVC; 悬浮法; 复合材料; 界面; 作用机理

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1005-5053(2002)01-0041-05

纤维增强复材料的过程, 不是把纤维基体的简单混和, 而是经组份间充分接触润湿, 最后通过物理的或化学的变化过程形成复合材料, 纤维与基体的界面层的性能将会直接影响到材料的综合性能^[1], 在过去的研究^[2,3]中我们利用水悬浮法工艺成功地制备了 GF/PVC 复合材料, 在悬浮法制备 GF/PVC 复合材料中, 同时存在许多性质的界面, 如纤维与基本的界面, 粘结剂与树脂界面, 纤维与偶联剂的界面, 偶联剂与聚合物涂层的界面等, 这些界面的结构和性能都将直接影响到复合材料的性能。在本文中我们将采用一些微观结构的表征手段, 仅对纤维/基体的界面层的基本性质及形成机理进行研究。

1 实验部分

1.1 原材料

PVC, 牌号 XS-5, 广州化工厂生产, 平均粒径为 30~150 μm 。

玻璃纤维, 珠海市纤维企业有限公司, 直径: 15 μm 。

偶剂 KH-550, 辽宁盖县化工厂

聚合物乳液粘结剂 I、II、III、IV、V, 五种体系。其中 V 号是纯 PVC 胶乳体系, 其他均为共聚

物乳液体系。

LCM, LCB 均为带功能性基团的 PVC 共聚物, 广州化工厂生产。

1.2 实验仪器及方法

1.2.1 扫描电子显微观察

日立 S-520 型扫描电子显微镜观察试件破坏表面的形貌。

1.2.2 红外光谱分析

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

1.2.3 元素能谱分析(电子探针)

采用日本岛津 EPMA-810Q 型能谱仪测试, 加速电压为 20KV, 主要测试分析纤维表面第 11 号元素之后的元素含量, 测试前样品经四氢呋喃抽提 96 小时。

1.3 材料制备工艺

玻璃纤维束经表面处理, 再经含有 PVC 树脂的悬浮液预浸, 然后烘干脱水, 双辊热压成无纬带再切粒或裁布以便模压或注射成复合材料成品。其制备工艺流程图如图 1 所示^[3]。

2 结果与讨论

2.1 纤维基体界面粘结情况的考察

考察复合材料的纤维与基体界面粘结情况的方法较多, 有宏观和微观的、直接或间接的表征方法, 采用扫描电子显微镜来考察界面的粘结情况

收稿日期: 2001-07-11; 修订日期: 2001-08-03

基金项目: 国家自然科学基金(59625307)。

作者简介: 易长海(1969-), 男, 博士, 副教授。

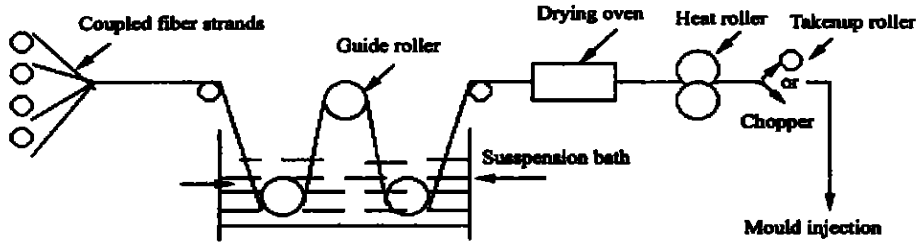


图 1 水悬浮法制备 GF/PVC 复合材料的工艺流程

Fig. 1 Process of the GF/PVC composite by aqueous suspension

最为直观,可观察到复合材料界面区域的微细结构形态,如纤维表面形貌,界面粘结状态,复合材料破坏断面状貌,破坏模式判断等等,用扫描电镜观察材料断口形貌时,界面粘结好的,纤维上粘附有树脂,而粘结不好的界面,其断面上拔出纤维的表面不粘附或很少粘附有树脂。

根据水悬浮法制备工艺的特点,本研究选用

了 5 种不同悬浮液体系来制备 GF/PVC 复合材料,材料中纤维的含量均在 25% (w/w),纤维经不同的偶联剂处理。

本实验所制样品为单向连续玻璃纤维增强的复合材料,主要是考察沿纤维方向 90° 拉伸破坏的试样断口形貌,图 2 是由各悬浮体系制备的 GF/PVC 复合材料的 90° 拉伸的断口形貌。

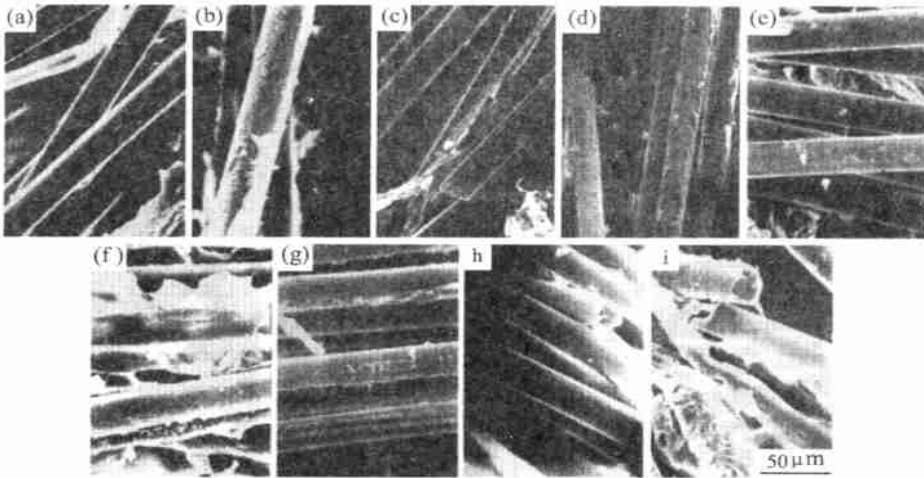


图 2 悬浮体系制备的 GF/PVC 复合材料 90° 拉伸断口形貌

Fig. 2 SEM micrographs of 90° tensile fracture surface of composite material prepared by different suspension formulation (a) GF/KH550/ I; (b) GF/KH550/ II; (c) GF/KH/ III; (d) GF/ KH550/ IV; (e) GF/ KH550/ V; (f) GF/KH550/LCM/ IV; (g) GF/KH550/LCB/IV; (h) GF/KH560/LCM/ IV; (I) GF/ KH560/ LCB/ IV

从图 2 中的 a~ i 可以看出,由 I、II、III 号是浮体系制备的 GF/PVC 复合材料的断口处纤维表面几乎观察不到残留的树脂,纤维基体的界面粘结较差,拉伸断裂破坏是以界面破坏为主,由 V 号悬浮体系制备的 GF/PVC 复合材料的断口处纤维上附着的树脂也极少,界面粘结也差。由 IV

号悬浮体系制备的复合材料的断口处的纤维表面残留有较多的树脂,表明有较好的界面粘结。

图 f~ i 是用 IV 号是浮体系制备的复合材料的 90° 拉伸断口形貌,所用的玻璃纤维经复合涂层处理即分别用 KH-550 或 KH-560 偶联剂处理后,再涂覆一层 LCB 或 LCM 聚合物,从图中可以

看到选用 LCB 作聚合物涂层时, GF 用 KH-550 或 KH-560 处理, 所得复合材料的断口处纤维表面均附有较多的树脂, 纤维/基体界面粘结较好, 用 LCM 作聚合物表面涂层时, 用 KH-560 处理玻纤, 所制复合材料断口处纤维表面光滑, 几乎没有附着的树脂, 界面粘结差, 但当用 KH-550 处理纤维时, 材料断口处纤维表面附有一些树脂, 界面粘结较好。

2.2 纤维基体界面的形成机理

悬浮法制备的 GF/PVC 复合材料的纤维与基体的界面的形成机理相当复杂, 这与悬浮法工艺本身的特点有关, 最有其特色的是当所用的悬浮液不同时, 由于组成, 界面形成前两相的状态, 形成过程等亦不尽相同, 有些体系纤维与基体间可能发生化学反应, 有些则可能没有化学反应, 只有物理相互作用, 所以各自的界面作用机理将各不相同, 为此我们用红外光谱及电子探针来测试来分别研究前面所述各体系中纤维与基体的界面作用机理。

2.2.1 红外光谱分析

由悬浮法制备工艺的特点可知, 悬浮液浸渍过程中, 最先接触和浸润玻璃纤维的是悬浮液中的高分子粘结剂浮液, 在干燥过程中, 这些粘结剂可能会在纤维上成膜包覆纤维, PVC 粒子就通过

这些粘结剂粘附在纤维上, 在体系的熔融加工过程中, 这些粘结剂将会与 PVC 树脂共熔融并混合, 所以, 悬浮法制备 GF/PVC 复合材料的纤维/基体间的界面作用可能既有 PVC 与玻璃纤维表面(或表面处理涂层)的相互作用, 也有高分子粘结剂与玻璃纤维表面的相互作用, 为了考察它们的相互作用的机理, 本实验同样选用沉淀微细 SiO_2 作为模拟载体, 用红外光谱仪表征其相关的特殊基团的变化^[3]。

本实验中经偶联剂处理过程的 SiO_2 (GF) 与 PVC 及 I、II、III、IV 号高分子粘结剂经模拟工艺加工条件后, 再经适当的溶剂抽提 24 小时。残存的 SiO_2 的粉未经干燥后, KBr 压片, 再进行红外光谱表征, 结果见图 3。由结果发现, 对于经 KH-550 处理过的 SiO_2 /PVC 体系, 加工前后的谱图有所不同, 在 3400cm^{-1} 处的吸收峰减弱、变宽, 甚至向低吸收谱带处偏移, 这主要是归结为伯胺参与反应变为仲胺键, 是因为在 PVC 的熔融加工过程中, PVC 降解产生的活泼烯丙基氯与 KH-550 的 NH_2 反应为 NH 键, 其它几组体系在加工前后, 各吸收谱带均无明显变化, 说明没有发生化学反应。

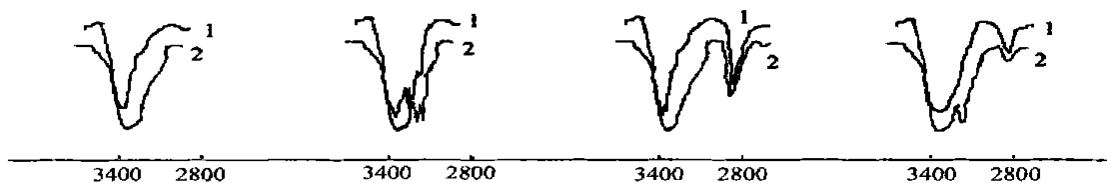


图 3 不同体系复合材料的红外光谱

Fig. 3 FTIR spectrum of vary kind of system(wavenumber/ cm^{-1}) 1- Before process, 2- After process

(a) SiO_2 /KH550/PVC; (b) SiO_2 /KH550/LCB; (c) SiO_2 /KH550/LCM; (d) SiO_2 /KH560/LCB

考察用 KH550 或 KH560 处理过的 SiO_2 与 LCB 或 LCM 共混体系模拟材料加工条件作用前后的红外光谱图(见图 3), 发现加工前后 KH550 与 LCB 或 LCM 的共混体系在 3400cm^{-1} 的吸收谱带处也有些变化, 该处的吸收峰减弱, 变宽甚至向低吸收谱带处偏移, 关于其作用机理可能也与 KH550/PVC 体系的相似, 但还有待进一步研究, KH560 与 LCB 共混体系在加工前后, 在 913cm^{-1} 处的环氧基吸收峰减弱, 在 1020cm^{-1} 处有新的醚

键峰出现。这可能是因为在高温下 LCB 上的 OH 催化 KH560 上的环氧基开环生成以醚键为主的结构即醚化反应, 而 KH560 与 LCM 共混体系在加工前后, 其红外光谱图几乎没什么变化, 说明二者在材料加工时不发生化学反应。

2.2.2 纤维/基体间相互作用电子探针研究

应用电子探针可以测定纤维表面氯原子的含量, 从而了解到界面微区域原子的组成变化, 进而研究其界面的相互作用机理, 在前面红外光谱研

究的基础上,我们选取了 9 组悬浮液体系制备的复合材料来进行其纤维表面的电子探针测试,以便更进一步了解纤维与基体界面的形成及作用机

理,测试样品均从复合材料直接截取,然后用四氢吡喃提 96h,以去除未反应的聚氯乙烯,表 1 是各体系纤维表面的电子探针的测试结果。

表 1 各体系纤维表面电子探针测试结果

Table 1 The content (wt%) of vary kind of element on the surface of glass fiber measured by electron probe

No	Al	Si	Cl	Ca	Ti	Fe	Bal
(GF/KH-550+ I) system	9.95	27.04	0	16.40	0.10	0.15	46.32
GF/KH-550+ II) system	9.90	27.17	0	16.34	0.19	0	46.41
(GF/KH-550+ III) system	9.85	27.07	0	16.54	0.20	0	46.34
(GF/KH-550+ IV) system	10.01	27.07	0.32	16.34	0	0	46.54
(GF/KH-550+ V) system	10.08	27.05	0	16.00	0.31	0.14	46.42
(GF/KH-550/LCM+ IV) system	9.64	27.57	0.32	16.02	0.02	0.02	46.40
(KH-550/LCB+ IV) system	9.45	28.17	0.44	15.32	0	0	46.62
(GF/KH-560/LCM+ IV) system	10.00	27.45	15.35	0	0	46.55	
(GF/KH-560/LCB+ IV) system	9.70	27.60	0.37	15.37	0.20	0.11	46.45

从结果可以看出: 4[#]、6[#]、7[#] 和 9[#] 样品的纤维表面均能检测到氯原子,其它则检测不到氯原子的存在,说明其它体系的 PVC 及 LCM 均未与玻璃纤维表面涂层上的活泼基因发生化学反应而形成化学键,其纤维表面的树脂容易被溶剂洗脱。

纤维表面能检测到氯原子的样品,其悬浮液体系中都含有 IV 号悬浮组分,IV 号粘结剂是一种良好的 PVC 加工助剂,能降低 PVC 的熔体粘度,提高 PVC 的熔体流动性,并且与 PVC 有较好的相容性,从而使纤维对树脂熔体有较好的润湿效果,在热压加工时,当 PVC 发生轻微热降解时产生了烯丙基氯,这些烯丙基氯很活泼,易与偶联剂处理过的纤维表面层中的-NH₂ 基反应产生化学键,使得部分 PVC 树脂牢牢地粘附在玻璃纤维表面,而对不含加工助剂的试样(如 5[#]),由于 PVC 的熔体流动性较差,树脂熔体与纤维表面的浸润性差,从而影响了 PVC 与玻璃纤维表面层中的活性氨基的化学反应程度,界面粘结缺乏化学键合,故在纤维表面未能检测到氯原子的存在,对界面层含有 LCB 或 LCM 组成的试样 6[#] 和 7[#] 样品,由于 PVC 和 LCB 或 LCM 有良好的相容性,几乎能完全混容,所以纤维与基体界面层的 LCB 或 LCM 和 PVC 热分解产生的烯丙基氯将更易于与玻璃纤维表面层的-NH₂ 基因反应,从而使得树脂牢固地粘附于玻璃纤维表面。

该研究结果与前面红外光谱,形态观察所得的结果相一致。

3 结论

(1) 用 I、II、III 号悬浮液制备材料时,由于这些粘结剂在熔融加工时粘度低,比 PVC 容易迁移到玻璃纤维的表面,纤维与基体间界面相互作用主要为纤维表面层与这些高分子粘结之间的物理作用。

(2) 对含 V 号(PVC)胶乳的悬浮体系,由于 PVC 熔体粘度较高,体系流动性差,使得 PVC 与玻纤表面不能良好地接触和浸润,界面粘结也缺少化学键合,界面作用主要为物理作用。

(3) 用含 IV 的悬浮液制备 GF/PVC 复合材料时,由于 IV 是 PVC 良好的加工助剂,使得 PVC 树脂在加工时有较好的熔体流动性,能与纤维较好地接触,易于与纤维表面层中的-NH₂ 反应生成化学键,使得两相间的界面粘结和界面相互作用以化学作用为主。

(4) 当用 LCB 或 LCM 作为复合涂层来改性偶联处理过的玻璃纤维表面时,选用 IV 号悬浮液体系,在制备的材料中可获得较好的化学相互作用的界面层。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] YI Chang-hai, XU Jia-rui, ZENG Han-min. Preparation of glass fiber reinforced poly vinyl chloride composites by aqueous suspension Impregnation[J], ACTA SCIENTIARUM NATURALIUM UNIMERSITATIS SVNYATSENI 1998. (1): 1.
- [3] 易长海. 悬浮法制备玻璃纤维/聚氯乙烯复合材料及其界面层设计[D]. 广州: 中山大学, 1997. 6.

Interphase and its formational mechanism of GF/ PVC composite prepared by aqueous suspension impregnation

YI Chang-hai¹, TAN Bien², XU Jia-rui³, ZENG Han-min³

(1. Jinzhou Teachers university, Jingzhou 4341001, China; 2. Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China; 3. Material Institute of Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Interphase and its formational mechanism of GF/ PVC composite prepared by aqueous suspension impregnation was studied by FT-IR, microscopy, electron probe and so on. The result showed that the interfacial adhesion and interaction of the composites prepared by the suspension containing I, II, III or V latex were due mainly to the physical interaction between the binder and fibers. On the other hand, the interfacial binding and interaction of the composite prepared by the suspension containing IV latex were evidenced to involve dominantly chemical interaction and bonding between the fibers and matrix. For the composites prepared by the systems of which the fibers were coated with KH-550 or KH-560/LCM or LCB complex surface coating, the interfacial binding and interaction were due mainly to the chemical interaction of the functional groups of the coupling agent with the LCM or LCB coating and PVC matrix.

Key words: PVC; suspension; composite; interphase; reactive mechanism