

酚醛树脂/玻璃纤维复合材料界面接枝 ABS 研究

刘乃亮 齐暑华 理莎莎 鲁惠玲

(西北工业大学理学院,西安 710129)

摘要 采用溶液接枝聚合方法,在偶联剂处理后的玻璃纤维(GF)表面接枝(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)而形成一层有极性的柔性“可变形层”,以提高酚醛树脂/GF 复合材料的界面粘结性能。采用傅立叶变换红外光谱仪、能量色散光谱仪和扫描电子显微镜研究了接枝前后 GF 表面官能团、元素含量和表面微观形貌变化。研究了 ABS 接枝率对酚醛树脂/GF 复合材料力学性能的影响。结果表明,ABS 成功地接枝到 GF 表面;酚醛树脂/GF 复合材料的力学性能随着 ABS 接枝率的提高先升高后降低:当 ABS 的接枝率为 2.8%、3.0%、4.3%、4.7% 时,酚醛树脂/GF 的层间剪切强度、拉伸强度、弯曲强度、冲击强度分别达到最高,为 70 MPa、620 MPa、450 MPa、226 kJ/m²。

关键词 酚醛树脂 玻璃纤维 界面 表面接枝

纤维和树脂通过界面结合为一个整体,界面是增强体与基体连接的“桥梁”,同时也是应力的传递者,对复合材料的物理、力学、湿热及疲劳性能等都有至关重要的影响^[1-2]。为了改善玻璃纤维(GF)和树脂的界面粘结性,国内外学者对 GF 的表面进行了改性研究,如对 GF 表面进行偶联剂处理^[3-6]、包覆聚合物涂层^[7-9]、接枝聚合^[10-12]、等离子体处理^[13]、稀土元素处理^[14-15]等。

(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)具有较高的冲击强度和热变形温度。目前对于 GF 增强 ABS 树脂的研究主要是采用物理共混方法,将 GF 通过不同偶联剂处理^[16]或在共混物中添加增容剂^[17]以提高 GF 与 ABS 的粘结性能,但是只有增容剂用量达到 30% 以上时才有明显效果,因此,如何有效提高 GF 与 ABS 的粘结性成为研究的热点。应继儒等^[18]采用原位乳液共聚合接枝方法,在 GF 表面接枝(苯乙烯/丙烯腈)共聚物(SAN),改善了 SAN/GF 复合材料的界面粘结性。周晓东等^[19]采用含不饱和双键的偶联剂对 GF 进行表面处理,然后在 GF 表面涂覆过氧化物及橡胶溶液,使橡胶分子链在过氧化物引发下与偶联剂进行接枝反应,在 GF 表面接枝一层橡胶分子链。笔者采用溶液接枝聚合方法,在硅烷偶联剂处理的 GF 表面接枝 ABS,在 GF 表面形成一层柔性“可变形层”,以改善 GF 与酚醛树脂之间的界面性能,提高酚醛树脂/GF 复合材料的力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

GF: E 型无捻粗纱,陕西玻璃纤维总厂;

偶联剂: KH570, 曲阜晨光化工有限公司;

磷酸、NaOH、丁酮、过氧化苯甲酰(BPO): 分析纯,天津市大茂化学试剂厂;

ABS、酚醛树脂: 自制。

1.2 主要设备、仪器

索氏抽提器: M308929 型,北京中西远大科技有限公司;

纤维排布机: DCP-6001000 型,西安东川数控技术有限公司;

平板硫化机: TQLB-D400 型,上海第一橡胶机械厂;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: WQF-31 型,北京第二光学仪器厂;

微机控制电子万能试验机: CMT8502 型,深圳新三思材料检测有限公司;

摆锤冲击试验机: BC-50 型,深圳新三思材料检测有限公司;

场发射扫描电子显微镜(SEM): ZEISS SU-PRA55 型,德国 Carl Zeiss 公司;

能量色散光谱(EDS)仪: INCA E350 型,德国 Carl Zeiss 公司。

1.3 试样制备

(1) GF 表面处理

用质量分数分别为 10% 的磷酸溶液、NaOH 溶液对 GF 进行酸洗、碱洗各 5 min,水洗至中性,取出烘干,除去水分和表面杂质。然后将 GF 浸入质量分数 0.2% 的 KH570 水溶液中 5~10 min,在 100℃ 下烘干 10 min。再将 GF 浸入含有 BPO 和 ABS 的丙酮溶液中 20~30 min,取出后在 110℃ 氮气保护

下反应 3 h, 最后将 GF 在索氏抽提器内用丁酮抽提 48 h, 真空干燥至恒重。

GF 表面接枝 ABS 的原理为: KH570 水解产生的硅羟基与 GF 表面的羟基反应, 从而将 KH570 分子链连接到 GF 表面, 然后 KH570 分子链上的 $C=C$ 与 ABS 分子中的活性基团或双键进行聚合, 将 ABS 分子接枝到 GF 表面。

(2) 酚醛树脂/GF 复合材料试样制备

将经过表面处理的 GF 浸入酚醛树脂溶液, 经缠绕成型制得酚醛树脂/GF 复合材料的预浸料。将预浸料剪裁后铺放在模具中, 在平板硫化机上固化成型, 经裁切、打磨后制得复合材料试样。

1.4 性能测试

冲击强度按 GB/T 1043.1-2008 测试;

层间剪切强度按 GB/T 3357-1982 测试;

拉伸强度按 GB/T 3354-1999 测试;

弯曲强度按 GB/T 3356-1999 测试;

纤维复丝拉伸强度按 GB/T 3362-2005 测试。

2 结果与讨论

2.1 GF 表面处理前后的 FTIR 分析

图 1 示出未处理 GF (标记为 1[#]GF)、KH570 处理后又表面接枝 ABS 的 GF (标记为 3[#]GF) 的 FTIR 谱图。从图 1 可以看出, 2[#]GF、3[#]GF 的 FTIR 谱图基本与 1[#]GF 的相似, 说明 GF 的主体结构没有被破坏。2[#]GF 在 1740 cm^{-1} 处出现了 $C=O$ 的伸缩振动峰, 说明 KH570 被引入到 GF 表面。3[#]GF 在 2232 cm^{-1} 处出现 $C\equiv N$ 的伸缩振动峰, 说明 ABS 成功接枝到 GF 表面。而且 2925 cm^{-1} 处的 $-CH_2-$ 反对称伸缩峰增强, 说明 GF 表面的 $-CH_2-$ 结构逐渐增多, 1740 cm^{-1} 处 $C=O$ 的伸缩振动峰减弱, 说明 KH570 与 ABS 发生了反应, ABS 成功接枝到 GF 表面。

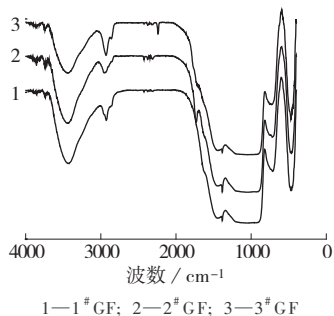
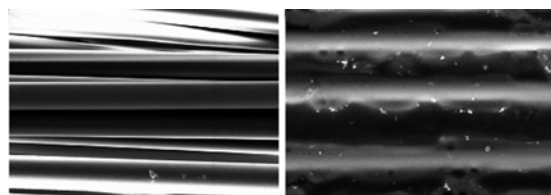


图 1 GF 表面处理前后的 FTIR 谱图

2.2 GF 表面处理前后的微观形貌及力学性能

图 2 示出 1[#]GF、3[#]GF 的 SEM 照片。由图 2 可



(a) (b)

a—1[#]GF; b—3[#]GF

图 2 GF 表面处理前后的 SEM 照片

以看出, 1[#]GF 表面光滑, 粗细均匀, 而 3[#]GF 粗细也很均匀, 但直径明显变小, 这说明 GF 在酸洗和碱洗的过程中, 表面层发生了刻蚀。表面被刻蚀以后, 纤维表面变得比较粗糙, 因而与树脂的接触面积增大, 有利于提高 GF 与树脂的相互作用力。从图 2 还可以看出, 3[#]GF 表面粘附有 ABS, 这说明 ABS 成功接枝到 KH570 处理的 GF 表面。

力学性能测试结果表明, 表面接枝 ABS 后, GF 复丝的拉伸强度由 1371 MPa 提高到 1407 MPa , 提高了约 2.63%; 破坏载荷由 274.82 N 提高到 282.76 N , 提高了约 2.89%。这表明 GF 表面接枝 ABS 有助于提高 GF 的力学性能。

2.3 GF 表面处理前后元素的组成变化

采用 EDS 对 1[#]GF、3[#]GF 元素定量分析, 结果见图 3。

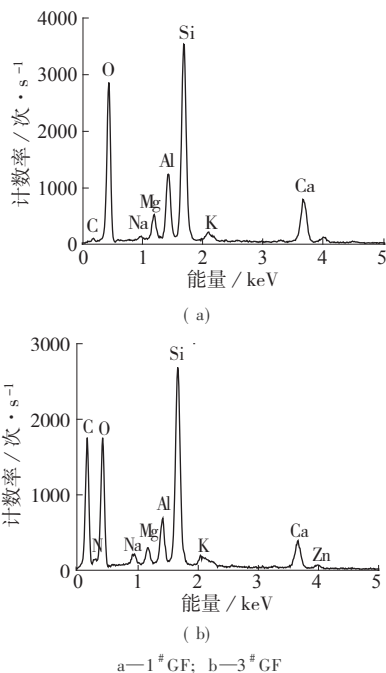


图 3 GF 表面处理前后的 EDS 谱图

由图 3 可知, 表面处理前后元素的含量和种类都发生了较大的变化。GF 表面处理前后主要元素的质量分数列于表 1。由表 1 可见, 经过表面接枝

表 1 GF 表面接枝 ABS 前后主要元素质量分数 %

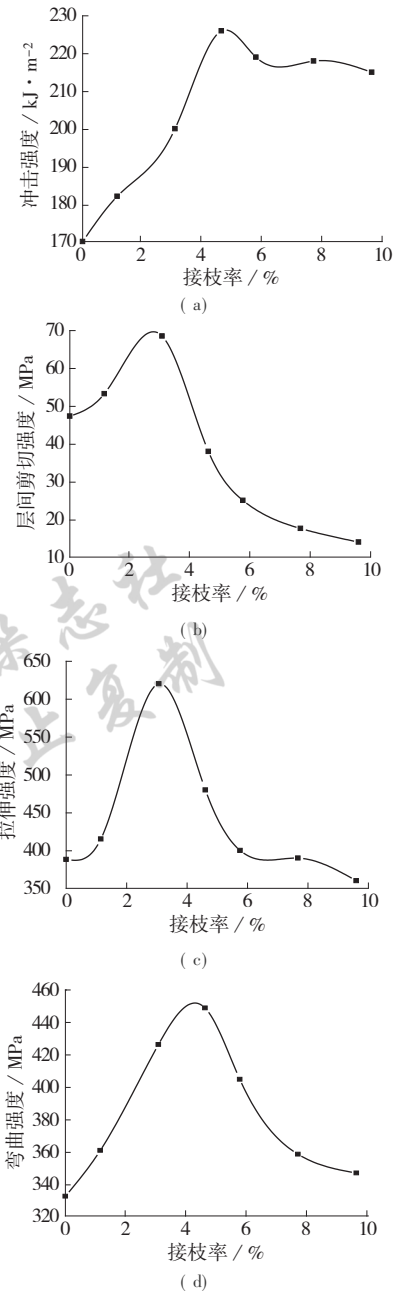
处理状态	C	N	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Zn
处理前	4.15	0	52.14	0.43	2.57	6.93	23.01	0.39	0.38	0
处理后	40.18	3.35	34.31	0.39	1.04	2.67	13.00	0.22	3.77	1.06

处理后,由于引入新的元素,GF 表面 O、Na、Mg、Al、Si、K、Ca 等元素的含量降低,而 C 元素的含量急剧升高,且接枝后 GF 表面引入了 N 和 Zn 两种元素。这说明 ABS 中丙烯腈组分的极性官能团—CN 被引入 GF 表面,有助于提高 GF 与树脂的界面粘结强度。而 ABS 合成过程中丁二烯的硫化促进剂 Zn 也随着 ABS 的接枝而被引入,Zn 的引入一方面有助于 ABS 分子链与 GF 表面的偶联剂进行接枝反应,使 ABS 分子链通过化学键与 GF 结合在一起形成“皮-芯结构”^[20];另一方面由于 Zn 的电子亲和力和大、吸附力强,有利于 ABS 中未反应的丁二烯不饱和和双键发生断裂而成为活性点,提高了界面层的表面活性,有利于与基体发生作用^[21],提高 GF 和树脂基体之间的界面粘结强度。

2.4 表面接枝改性对复合材料力学性能的影响

复合材料受力时主要有材料变形、形成新表面两种吸收能量的形式。受力时首先发生材料变形;如果能量足够大,可能产生裂纹并且扩展;在裂纹扩展过程中,裂纹的尖端又存在着材料变形。脆性材料只产生少量变形,伴随的能量吸收也少。韧性材料在断裂过程中产生较大的塑性变形,吸收的能量也多。因此,在复合材料界面层引入韧性较好的 ABS 对复合材料力学性能的提高是有益的。

GF 表面接枝 ABS 后在纤维表面形成一层柔性“可变形层”,它可以松弛界面应力,减少应力集中,均匀传递应力,阻止界面上微裂纹的产生和扩展,有利于提高界面强度^[22]。这种界面微观上的变化能够通过宏观上的力学性能变化表现出来。因此,可以通过研究复合材料的力学性能来确定 ABS 的最佳接枝率。图 4 示出 ABS 接枝率对酚醛树脂/GF 复合材料的力学性能的影响。由图 4 可见,酚醛树脂/GF 复合材料的冲击强度随 ABS 接枝率的增加先迅速提高,后缓慢下降,当 ABS 接枝率为 4.7% 时,冲击强度最高可达 226 kJ/m²,之后下降到 215 kJ/m² 基本保持稳定;层间剪切强度随接枝率增加先提高后急剧下降,甚至低于未处理 GF 增强酚醛树脂复合材料的强度,在接枝率为 2.8% 时,层间剪切强度达到最高,为 70 MPa;拉伸强度随 ABS 接枝率的增加呈现出基本对称的尖峰状,其最佳 ABS 接枝



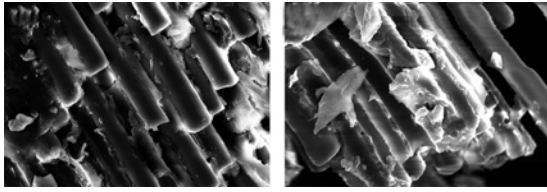
a—冲击强度; b—层间剪切强度; c—拉伸强度; d—弯曲强度

图 4 ABS 接枝率对酚醛树脂/GF 复合材料力学性能的影响

率为 3.0%, 拉伸强度最高达 620 MPa; 弯曲强度随接枝率增加先提高后降低, 其最佳 ABS 接枝率为 4.3%, 最大弯曲强度可达 450 MPa。

2.5 酚醛树脂/GF 复合材料的微观形貌

图 5 是 1[#]GF 增强酚醛树脂复合材料和 ABS 接枝率为 4.0% 的 GF 增强酚醛树脂复合材料拉伸断口的 SEM 照片。由图 5 可知, 1[#]GF 增强酚醛树脂复合材料断面处, 因界面强度较低, 断口发生大面积纤维脱粘, 纤维表面粘附的树脂非常少, 基体能相对



(a) (b)

a—1[#]GF; b—ABS 接枝率为 4.0% 的 GF

图5 酚醛树脂/GF 复合材料拉伸断口的 SEM 照片

于 GF 发生滑移和变形, GF 最后断裂路径曲折, 处于不同平面, 并且伴有纤维拔出现象; 但经 ABS 接枝处理 GF 所得到的复合材料, GF 表面粘附有很多树脂, 界面对应力的传递连贯, GF 受力分布较均匀, 发生纤维断裂和树脂内聚破坏的混合破坏模式, 纤维断口平齐, 基本处于同一平面。

3 结论

(1) 采用溶液聚合接枝方法, 在经过 KH570 处理的 GF 表面成功接枝上 ABS。

(2) GF 表面接枝 ABS 所引入的不饱和键和极性基团有助于提高界面层活性, 增加纤维与树脂的界面粘结强度。

(3) 酚醛树脂/GF 复合材料的力学性能随着 ABS 接枝率的增加先升高后降低: 接枝率为 4.7% 时, 冲击强度可达 226 kJ/m²; 接枝率为 2.8% 时, 层间剪切强度达到 70 MPa; 接枝率为 3.0% 时, 拉伸强度达到 620 MPa; 接枝率为 4.3% 时, 弯曲强度达到 450 MPa。

参考文献

- [1] 王汝敏, 郑水蓉, 郑亚萍. 聚合物基复合材料[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 139.
- [2] 朱文苑, 曾金芳, 王斌. 有机涂层在纤维增强聚合物基复合材料中的应用[J]. 热固性树脂, 2008, 23(4): 55-60.
- [3] Naviroj S, Culler S R, Koenig J L, et al. Structure and adsorption characteristics of silane coupling agents on silica and E-glass fiber; dependence on pH[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1984, 97(2): 308-317.
- [4] Pape P G, Plueddemann E P. Methods for improving the performance of silane coupling agents[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 1991, 5(10): 831-842.
- [5] Bikiaris D, Matzinos P, Larena A, et al. Use of silane agents and poly(propylene-g-maleic anhydride) copolymer as adhesion prom-

oters in glass fiber/polypropylene composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 81(3): 701-709.

- [6] 陈育如. 铝锆偶联剂的应用[J]. 塑料工业, 2001, 29(6): 44-46.
- [7] 王国庆, 程祥荣. 玻璃纤维增强复合树脂结合界面的研究[J]. 口腔颌面修复学, 2002, 3(3): 143-145.
- [8] 汪明笑, 陈晔, 顾伯勤. 表面处理对玻纤/碳纤维增强橡胶基密封复合材料性能的影响[J]. 南京工业大学学报, 2007, 29(4): 25-29.
- [9] 顾庆根, 吴靖, 冯金海, 等. 玻璃纤维增强聚氯乙烯界面结构优化及性能研究[J]. 华东理工大学学报, 1995, 21(5): 590-593.
- [10] Salehi-Mobarakeh H, Brisson J, Ait-Kadi A. Ionic interphase of glass fiber/polyamide6, 6 composites[J]. Polymer Composites, 1998, 19(3): 264-274.
- [11] 薛志云, 胡福增, 郑安呐, 等. 玻璃纤维表面的乙烯基单体接枝聚合[J]. 功能高分子学报, 1996, 9(2): 177-182.
- [12] 杨卫疆, 郑安呐, 戴千策. 过氧化物偶联剂在玻璃纤维表面上接枝高分子链的研究[J]. 华东理工大学学报, 1996, 22(4): 429-432.
- [13] 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[J]. 中国塑料, 2000, 14(6): 45-49.
- [14] Xue Yujun, Cheng Xianhua. Tensile properties of glass fiber reinforced PTFE using a rare-earth surface modifier[J]. Journal of Materials Science Letters, 2001, 20(18): 1729-1731.
- [15] 程先华, 薛玉君, 谢超英. 稀土处理玻璃纤维填充 PTFE 复合材料的滑动磨损性能[J]. 复合材料学报, 2003, 20(3): 108-112.
- [16] Ozkoc G, Bayram G, Bayramli E. Effects of polyamide 6 incorporation to the short glass fiber reinforced ABS composites: an interfacial approach[J]. Polymer, 2004, 45(26): 8957-8966.
- [17] 傅荣政, 王芳, 石正金. 玻纤增强本体法 ABS、乳液法 ABS 复合材料的制备及其性能[J]. 工程塑料应用, 2008, 36(10): 26-28.
- [18] 应继儒, 汪玲, 彭少贤, 等. 原位乳液聚合改性玻璃纤维增强 SAN[J]. 复合材料学报, 2009, 26(3): 40-45.
- [19] 周晓东, 陈德东, 林群芳, 等. 橡胶分子链在玻璃纤维表面的接枝[J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(1): 137-140.
- [20] 周晓东, 林群芳, 郭文军, 等. 界面柔性层对玻璃纤维毡增强聚丙烯复合材料力学性能的影响[J]. 高分子材料与工程, 2001, 17(2): 137-141.
- [21] Chapmlln A, Kautschuk G K. 锌在丁苯橡胶硫化过程中的作用[J]. 李志辉, 译. 橡胶参考资料, 2006, 36(3): 19-23.
- [22] 胡福增, 陈国荣, 杜永娟. 材料表界面[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2001: 205-209.

STUDY OF ABS GRAFT MODIFICATION ON PF/GF COMPOSITE INTERFACE

Liu Nailiang, Qi Shuhua, Li Shasha, Lu Huiling

(School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

ABSTRACT (Acrylonitrile/butadiene/styrene) copolymer(ABS) resin was grafted on glass fiber(GF) surface that treated by KH570 coupling agent by solution graft polymerization method, which formed a polarized soft "flexible layer" to raise the interface

bonding performance of GF reinforced phenol formaldehyde resin(PF/GF) composite. The functional groups, element contents and micro-morphology on GF surface were studied by FTIR, EDS and SEM respectively. The effect of ABS grafting rate on the mechanical properties of PF/GF composite was studied. The results showed that ABS was successfully grafted onto GF surface. The mechanical properties of PF/GF composite increased at first and then decreased with the increasing of ABS grafting rate. When the grafting rate was 2.5% - 5%, PF/GF had excellent mechanical properties, impact strength, interlaminar shear strength, tensile strength and bending strength were 226 kJ / m², 70 MPa, 620 MPa and 450 MPa respectively.

KEYWORDS phenol formaldehyde resin, glass fiber, interface, surface grafting

欢迎订阅 2011 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24 - 42, 24 - 138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国工程塑料工业协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等 26 项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘(CA) 千种表。2011 年定价 15 元/期, 全年 180 元。1986 年以来的期刊价目见表 1。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊, 荣获 6 项省部级优秀期刊奖, 被美国化学文摘(CA) 收录。2011 年定价 15 元/期, 全年 90 元。创刊号以来的期刊价目见表 2。欢迎读者来函(附名片) 免费索取样刊。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 我社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年) 至 2010 年底共 38 卷 254 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年) 至 2010 年底共 19 卷 77 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 500 元; 《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 200 元。

邮局汇款:

收款单位: 山东省济南市 108 信箱杂志社
邮编: 250031 传真: (0531) 85947355 85878057
电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

银行汇款:

户 名: 中国兵器工业集团第五三研究所
开户银行: 济南市工商银行经十一路支行
帐 号: 1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>

表 1 《工程塑料应用》单册期刊、合订本价格表

年 份	期 数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合 订 本 / 元
1986 ~1989	16	0. 825	13. 2	19
1990 ~1992	12	1. 4	16. 8	23
1993、1994	10	2. 4	24	30
1995	6	2. 8	16. 8	23
1996	6	3	18	24
1997	6	3. 5	21	27
1998	12	3. 5	42	48
1999	12	4	48	54
2000	12	5	60	66
2001	12	5. 5	66	78(两本)
2002	12	6	72	84(两本)
2003	12	6. 5	78	90(两本)
2004	12	7	84	96(两本)
2005	12	7. 5	90	102(两本)
2006	13	8	104	116(两本)
2007	12	9	108	120(两本)
2008	12	10	120	132(两本)
2009	12	12	144	156(两本)
2010	12	13	156	168(两本)
2011	12	15	180	180(单册)
合 计	225		1100(优惠)	1200(优惠)

表 2 《化学分析计量》单册期刊、合订本价格表

年 份	期数	每册单价 / 元	全年定价 / 元	合 订 本 / 元
创刊号 ~1998	9	3	27	33
1999 ~2001	14	4	56	62
2002	6	5	30	72
2003	6	6	36	
2004	6	7	42	93
2005	6	7. 5	45	
2006	6	8	48	108
2007	6	9	54	
2008	6	10	60	66
2009	6	12	72	78
2010	6	13	78	84
2011	6	15	90	90(单册)
合 计	83		550(优惠)	600(优惠)