复合材料学报 第23卷 第3期 6月 2006年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 23 No. 3 June 2006

文章编号: 1000-3851(2006)03-0031-06

偶联剂处理对玻璃纤维/尼龙复合材料力学性能的影响

张士华[1], 陈 光[*1], 崔 崇[1], 米 成[2], 顾金萍[1], 于静静[1]
(1. 南京理工大学 材料科学与工程系, 南京 210094; 2. 安徽铜陵恒发电力实业总公司, 铜陵 244000)

摘 要: 采用 KH-550 和 KH-570 两种不同的偶联剂处理玻璃纤维, 得到的玻璃纤维增强铸型(MC)尼龙复合材料(GFRMCN)的力学性能差别很大。经过 KH-570 处理 GFRMCN 力学性能降低, 而经过 KH-550 处理能有效提高其力学性能; KH-550 质量分数与处理的玻璃纤维质量分数之间符合定量关系式, 含量为 0.2 %时, GFRMCN 的弯曲强度提高了 35 %, 弯曲模量提高了 72 %, 拉伸强度提高了 46 %, 弹性模量提高了 88 %, 冲击强度提高了 41 %。KH-550 偶联剂在玻璃纤维与尼龙基体之间形成良好界面结合, 达到增强效果; 而未经处理的玻璃纤维断裂时从基体中拔出, 玻纤与尼龙界面相当于缺陷, 使 MC 尼龙性能下降。

关键词: 硅烷偶联剂; 玻璃纤维; 表面处理; 铸型尼龙
中图分类号: TQ327.1; TB332 **文献标识码**: A

Effect of silicon coupling agent treatment of glass fiber on mechanical properties of GFRMCN

ZHANG Shihua[1], CHEN Guang[*1], CUI Cong[1], MI Cheng[2], GU Jinping[1], YU Jingjing[1]
(1. Department of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210094, China;
2. Electric Power Industry Parent Company, Tongling 244000, China)

Abstract: Different silicon coupling agents (SCA) cause a large difference in mechanical properties of the glass fiber reinforced MC nylon (GFRMCN). The KH-570 SCA makes them decrease while the KH-550 makes them improve. There is a rational formula between the mass fractions of KH-550 and glass fiber. When the mass fraction of KH-550 is 0.2 %, the bend strength, bend modulus, tensile strength, tensile stress and impact strength of GFRMCN are increased by 35 %, 72 %, 46 %, 88 % and 41 %, compared with those of MC nylon. Glass fibers after surface treatment with KH-550 SCA increase the properties of GFRMCN because of a good interface between GF and nylon. However, most glass fibers are drawn out from nylon basement if they are not treated with SCA. The interfaces of GF/nylon become fatal weakness and reduce the properties of GFRMCN.

Keywords: silicon coupling agent; glass-fiber; surface treatment; monomer casting nylon

铸型尼龙又称单体浇铸尼龙, 简称 MC 尼龙, 是优良的工程塑料之一。除具有尼龙的共性外, 还具有聚合温度低、工艺简单、结晶度高、分子量大且分布均匀、密度小、力学性能好、减震耐磨、自润滑、耐腐蚀、使用温度范围宽等优点。但普通 MC 尼龙存在低温韧性较差、尺寸稳定性差等缺点。为此, 国内外在 MC 尼龙增强、增韧、减摩、抗静电方面的研究比较活跃[1~3], 包括采用玻璃纤维增强。

复合材料的性能在很大程度上取决于增强体和基体之间界面结合状态[4,5]。用偶联剂进行表面处理就是通过化学或物理的作用将两种性质差异很大的不易结合的材料牢固地结合起来[6]。用偶联剂处理玻璃纤维表面既可保护纤维不受磨损, 也可为玻璃纤维与聚合物基体间的粘结提供良好的界面[7], 从而达到提高复合材料性能的目的。迄今为止, 玻璃纤维增强 MC 尼龙复合材料的研究已较多[8~10], 但就玻璃纤维表面处理对 MC 尼龙复合材料力学性能影响的研究尚不够系统。本文旨在考察偶联剂处理玻璃纤维表面对 MC 尼龙复合材料力学性能影响规律的基础上, 探讨玻纤偶联剂处理对玻璃纤维增强 MC 尼龙复合材料(GFRMCN)力学性能的

收稿日期: 2005-07-25; **收修改稿日期**: 2005-10-21
基金项目: 国家"863"计划重大专项资助课题(2002AA2Z4141)
通讯作者: 陈 光, 教授, 博导, 主要从事金属与先进复合材料方面的研究 E-mail: gchen@mail.njust.edu.cn

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

影响和机理。

1　实验方法

1.1　主要原料和设备

实验用己内酰胺，中国石化股份公司巴陵分公司生产；氢氧化钠，上海化学试剂有限公司生产；聚异氰酸酯胶，大连市金州区粘胶剂厂生产；无碱玻璃纤维，100 目，南京玻璃纤维研究设计院生产；硅烷偶联剂 KH-550、KH-570，南京市东凯精细化工厂生产。

旋片式真空泵，中国临海市精工真空设备厂生产，型号为 2XZ-4；电热恒温鼓风干燥箱，上海恒三仪器有限公司生产，型号为 101-1；电子万能试验机，长春试验机研究所生产，型号为 CSS-441000；扫描电子显微镜，日本 FEI 公司生产，型号为 Quanta 200。

1.2　实验过程

将己内酰胺单体融化后加热抽真空脱水，保持温度为 130～140 ℃左右，一段时间后加入定量的 NaOH 和预热的玻璃纤维，搅拌后继续加热抽真空，温度为 130～140 ℃，沸腾结束后停止抽真空加热，加入定量的助催化剂聚异氰酸酯胶，浇铸聚合，固化后随炉冷却，脱模，即制得玻璃纤维增强 MC 尼龙复合材料。

在制备复合材料的过程中，玻璃纤维需预先进行表面处理。将一定量偶联剂溶于无水乙醇中形成溶液，再加入 30 %质量分数的玻璃纤维，混合均匀，30 min 后于 120 ℃烘干，经研磨，100 目过筛，以备用。

制备的试样拉伸强度按 GB 1447 - 83 测试；弯曲强度按 GB 1449 - 83 测试。

2　结果与讨论

2.1　不同偶联剂对 GFRMCN 力学性能的影响

表 1 列出了用纯尼龙、未处理玻纤以及 KH-550 和 KH-570 处理玻纤复合的 GFRMCN 力学性能。所用的玻璃纤维含量均为复合材料质量分数的 30 %，处理玻纤时偶联剂质量分数均为玻纤质量分数的 0.2 %，并采用无水乙醇浸润处理。

从表 1 可以看出，不同偶联剂处理玻璃纤维，对 GFRMCN 力学性能的影响很大。玻璃纤维未经偶联剂处理，得到的 GFRMCN 试样弯曲强度、拉伸强度和冲击强度均比纯尼龙试样有所降低。用 KH-550 处理的玻璃纤维改性的 MC 尼龙试样，弯曲强度较纯 MC 尼龙提高了 35 %，弯曲模量提高了 72 %，拉伸强度提高了 46 %，弹性模量提高了 88 %，冲击强度提高了 41 %，硬度提高了 9 %，各项性能均比纯 MC 尼龙有很大的提高；然而，经 KH-570 处理的玻璃纤维改性的 MC 尼龙试样，其拉伸强度、弯曲强度和冲击强度均比纯尼龙试样有不同程度的降低。

两种偶联剂处理导致 GFRMCN 力学性能的差异可用偶联剂对复合材料中增强体与基体的作用机理来阐明[11]。

本文中所用的偶联剂 KH-550 全称为γ-氨丙基三乙氧基硅烷，结构式为 $H_2N(CH_2)Si(OC_2H_5)_3$；KH-570 全称为γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷，结构式为

$$H_2C{=}\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}O(CH_2)_3Si(OCH_3)$$

KH-550 和 KH-570 均属于有机硅烷偶联剂，其分子式一般可用 R_nSiX_{4-n} ($n < 4$ 自然数) 通式表示。两者的 X 基团 ($-OC_2H_5$ 和 $-OCH_3$) 均为硅氧基，它们可通过水解作用与玻璃纤维发生缩合反应；但是两者的 R 基团不同，KH-570 的有机官能团 R 为甲基丙烯酰氧基 $-O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{C}{=}CH_2$，它无法与尼龙形成有效的化学键，因此不能在玻璃纤

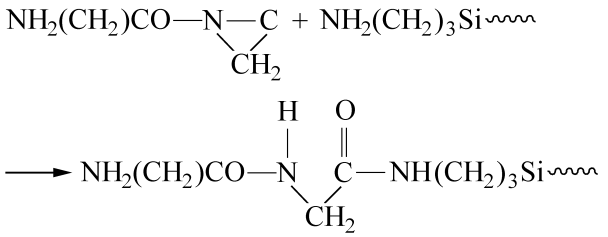
表 1　不同偶联剂处理的复合材料力学性能

Table 1　The effects of different SCA treating glass-fiber on mechanical properties of GFRMCN

SCA	Bend strength/ MPa	Bend modulus/ GPa	Tensile strength/ MPa	Tensile modulus/ GPa	Impact strength/ (kJ·m^{-2})	Rigidity HRM
MC nylon	120	3.426	73	2.564	51	75
Without SCA	86	4.868	53	4.520	33	79
KH-550	163	5.893	107	4.845	72	82
KH-570	78	2.665	61	3.464	34	77

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

维和尼龙基体间形成有效的界面结合；而 KH-550 的有机官能团 R 为氨基 —NH_2，MC 尼龙在聚合过程中由于助催化剂的活化，形成具有大量酰亚胺结构的高分子长链，这个氨基 —NH_2 可以进攻酰亚胺结构中的羰基，并与之连接起来，其反应如下[12]：



这样 KH-550 通过化学键将尼龙基体与玻纤结合起来，完成两种化学性质不同材料间的偶合，从而提高了界面强度。综上所述，在玻璃纤维增强 MC 尼龙复合材料中，采用偶联剂 KH-550 处理的增强效果比用 KH-570 处理更好。

2.2 KH-550 用量对 GFRMCN 力学性能的影响

图 1 为偶联剂用量对 GFRMCN 力学性能的影响的实验结果，同时将纯尼龙的力学性能用横线表示出，直观反映玻纤起到增强尼龙基体作用时的 KH-550 用量范围。

从图 1 中可以看出，虽然采用相同的 KH-550 偶联剂处理玻璃纤维，但是偶联剂用量的不同对 GFRMCN 的增强效果也有所不同。当偶联剂用量为 0 %，即玻璃纤维表面不经过偶联剂处理，得到的 GFRMCN 与纯 MC 尼龙相比，强度指标明显有所降低；随着偶联剂用量逐渐增加，GFRMCN 力学性能随之迅速改善，但是此时玻璃纤维在基体中仍没有起到增强效果，GFRMCN 力学性能仍然低于纯尼龙材料；只有当偶联剂用量超过一定数值(约 0.1 %)以后，玻璃纤维才会对尼龙基体起到明显的增强效果；当偶联剂质量分数约为玻璃纤维的 0.2 %时，GFRMCN 复合材料力学性能达到最优，与纯 MC 尼龙相比，弯曲强度达到 163 MPa，提高了 35 %，弯曲模量达到 5.893 GPa，提高了 72 %；拉伸强度达到 107 MPa，提高了 46 %，弹性模量达

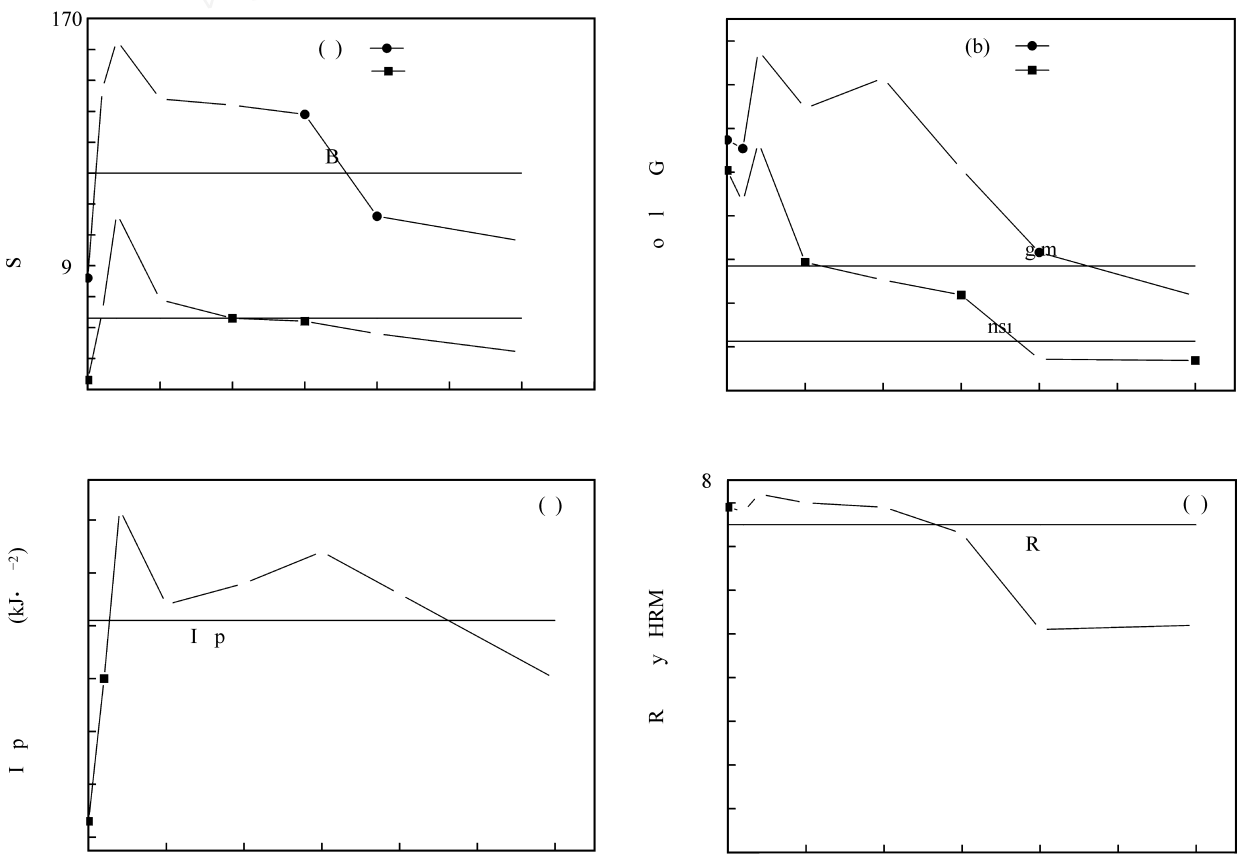


图 1 不同用量的 KH-550 处理玻纤对 GEMCN 力学性能的影响

Fig. 1 The effects of contents of SCA KH-550 treating glass-fiber on mechanical properties of GFRMCN

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

到 4.845 GPa，提高了 88 %；无缺口冲击强度达到 72 kJ/m^2，提高 41 %；硬度达到 82，提高 9 %；此后，随着偶联剂用量的继续增加，GFRMCN 力学性能在不同程度上有所下降，最终甚至低于纯尼龙。

由此可见，经不同用量偶联剂处理的玻璃纤维在 MC 尼龙中并非都能表现出增强 GFRMCN 的效果，只有在偶联剂用量适中时，才能对 MC 尼龙复合材料有增强作用。

有机硅烷偶联剂的用量一般为处理基材(增强材料玻璃纤维)质量的 0.1 %～3.0 %。硅烷偶联剂(SCA)在玻纤表面形成理想的单分子覆盖情况时所需的量(W)可用下式计算[13]：

$$W = \frac{W_1 S_1}{S_2} \tag{1}$$

式中：W 为有机硅烷偶联剂(SCA)的用量(g)；W_1 为玻璃纤维用量(g)；S_1 为玻璃纤维的比表面积(m^2/g)；S_2 为 SCA 的最小包覆面积(m^2/g)。

有机硅烷偶联剂最小包覆面积是指从溶液中沉淀出 1 g 有机硅烷偶联剂所覆盖玻璃纤维的表面积，不同的有机硅烷偶联剂的最小包覆面积不同。而且，偶联剂在处理基体表面上的涂覆并非只是单分子层，而是约有 10 个单分子层厚度连续而均匀的薄膜，且增强材料单丝间的空隙往往比表面上含有更多的偶联剂。本实验中采用 KH-550 硅烷偶联剂处理 100 目无碱 E 玻纤，查得 KH-550 的最小包覆面积大约为 354 m^2/g，无碱 E 玻璃纤维的比表面积约为 0.1354 m^2/g[10]，由公式(1)得出 KH-550 质量约为增强材料(玻璃纤维)质量的 0.02 %，则 10 个单分子层包覆玻纤所需 KH-550 用量恰好是玻纤质量的 0.2 %左右。因此可以认为偶联剂 KH-550 质量与处理的玻璃纤维质量之间符合关系式：

$$W = \frac{W_1 \times 10 S_1}{S_2} \tag{2}$$

2.3　玻璃纤维/尼龙复合材料断口形貌观察与分析

未处理的玻璃纤维作为增强材料时，不但没有使性能得到提高，反而降低了 MC 尼龙复合材料的性能；而用处理得当的玻璃纤维来增强，复合材料力学性能得到了大幅度的提高，说明玻璃纤维的表面处理对复合材料性能起着至关重要的作用。

通过观察拉伸断口 SEM 照片进一步分析表面处理对玻纤与基体之间的界面结合的影响及其与复合材料性能的关系(图 2、图 3)。

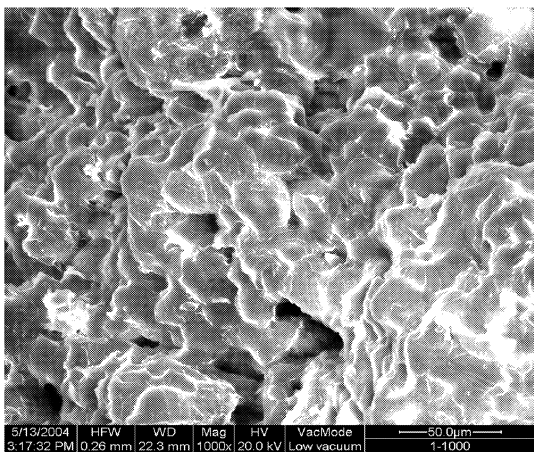


图 2　纯 MC 尼龙拉伸断面形貌

Fig. 2　The microstructure of MC nylon specimen tensile surface

图 2 是纯 MC 尼龙拉伸断口的 SEM 照片，表现为典型的均质材料韧性断裂。图 3(a)、3(b)是未经处理的玻璃纤维增强 MC 尼龙复合材料拉伸断口的扫描电镜照片。可以看到，玻璃纤维表面十分光滑，未与尼龙基体产生任何结合，而是简单堆砌在尼龙基体中，断裂时尼龙基体沿界面剥离，而玻璃纤维断裂的位置并不在基体主裂纹平面上，而是出现在基体中，所以断面有大量露头的拔出纤维以及玻璃纤维拔出后留下的孔洞。可见，未经表面处理的玻璃纤维不仅不能与尼龙基体形成良好的界面结合，反而在玻璃纤维与基体的界面处留有空隙，使基体的承载能力整体降低。当试样受到外应力作用时，由于基体与纤维在模量上的差距，顺着纤维轴向的拉应力使基体与纤维的纵向变形不同，在纤维两端的界面上产生相对较大的剪应力，从而使玻璃纤维一端或两端脱粘，继而出现滑动，最终玻璃纤维被直接从尼龙基体中拔出，而其增强作用完全没有得到发挥；另外，玻纤与尼龙界面成为复合材料中最薄弱环节，加入的玻纤在尼龙基体上形成大量的界面，这些界面也就相当于材料中的缺陷，从而使复合材料的整体强度降低，甚至低于纯尼龙。

图 3(c)、3(d)是用量 0.2 % KH-550 偶联剂处理玻纤增强 MC 尼龙复合材料的拉伸断面形貌。从图中可以看到，通过 KH-550 偶联剂处理后，玻璃纤维与尼龙基体之间界面结合良好，不再是复合材料的薄弱环节，拉伸断口没有玻璃纤维拔出现象，玻璃纤维与尼龙基体的断裂面同层，基体将所承受的载荷通过界面传递给玻璃纤维，发挥出玻璃纤维的增强作用。一般认为，在玻纤复合材料中，

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

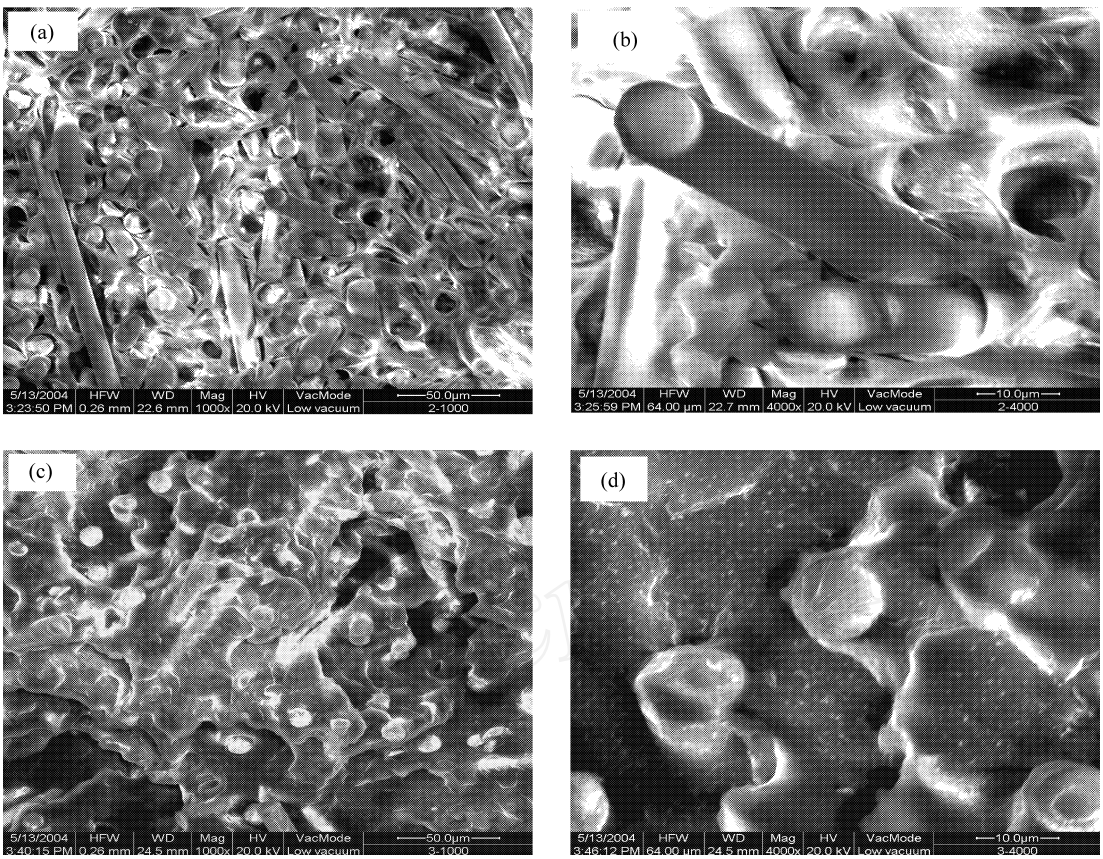


图 3 GFRMCN 拉伸断面形貌

Fig. 3 The SEM photos of GFRMCN

玻璃纤维是主要的承力组分[14], 当受到载荷时, 断裂通过界面作用, 将基体所承受的载荷传递给纤维, 由于玻纤轴向传递, 应力被迅速扩散, 阻止裂纹的增长, 在载荷累积达到纤维强度以上时, 引起纤维的断裂, 复合材料亦被破坏, 即发挥了纤维的增强作用; 同时这种传递作用在一定程度上起到了力的分散作用, 即能量的分散作用, 从而增强了材料承受外力作用的能力, 在宏观上显示出材料的弯曲强度、拉伸强度等力学性能大幅度提高。

3 结 论

(1) 表面处理对玻璃纤维增强 MC 尼龙复合材料起着至关重要的作用。不同偶联剂表面处理对 GFRMCN 力学性能的影响很大。KH-550 对于玻纤增强 MC 尼龙复合材料具有良好的增强效果, 而 KH-570 并没有起到增强效果。

(2) 偶联剂用量不同对 GFRMCN 力学性能产生很大影响。KH-550 质量分数与被处理的玻璃纤维质量分数之间符合定量关系式。用 0.2 %质量分数 KH-550 偶联剂处理后, 玻璃纤维与尼龙基体结合良好, 能有效发挥增强作用, 与纯 MC 尼龙相比, 弯曲强度提高 35 %, 弯曲模量提高 72 %; 拉伸强度提高 46 %, 弹性模量提高 88 %; 无缺口冲击强度提高 41 %。

参考文献:

[1] 任紫菊, 宁荣昌. 碳纤维增强 MC 尼龙的研究 [J]. 复合材料学报, 2000, 17(2): 16 - 19.
Ren Ziju, Ning Rongchang. Investigation of MC nylon reinforced with carbon fiber [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2000, 17(2): 16 - 19.

[2] 孙向东, 孙旭东, 张慧波. MC 尼龙改性研究的新进展 [J]. 工程塑料应用, 2003, 31(2): 59 - 63.
Sun Xiangdong, Sun Xudong, Zhang Huibo. New advance in the modification research of MC nylon [J]. *Engineering Plastics Application*, 2003, 31(2): 59 - 63.

[3] 罗 毅, 肖勤莎. 改性尼龙 6 工程塑料的现状和发展趋势 [J]. 中国塑料, 1998, 5(12): 9 - 15.
Luo Yi, Xiao Qinsha. Production situation and development trend of nylon6 engineering plastic [J]. *China Plastic*, 1998, 5(12): 9 - 15.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

[4] 汤佩钊. 复合材料及其应用技术 [M]. 重庆: 重庆大学出版社, 1998: 147 - 150.

[5] 彭治汉, 施祖培. 塑料工业手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 389 - 396.

[6] 刘相果, 彭晓东, 刘　江, 等. 偶联剂对短玻纤增强 PA66 微观结构及性能影响研究 [J]. 工程塑料应用, 2003, 31(7): 1 - 4.
Liu Xiangguo, Peng Xiaodong, Liu Jiang, *et al*. Study on the influence of the coupling agent on the microstructure and mechanical properties of short glass fiber reinforced nylon66 [J]. *Engineering Plastics Application*, 2003, 31(7): 1 - 4.

[7] Kazuya N, Michihirot T, Atsushi T, *et al*. Aggregation structure and mo1ecular motion of interface in short glass-fiber reinforced nylon66 composites [J]. *Polymer*, 2002, 43(14): 4055 - 4062.

[8] 赵若飞, 周晓东, 戴干策. 玻璃纤维增强聚丙烯界面处理研究进展 [J]. 玻璃钢/复合材料, 2000(3): 49 - 53.
Zhao Ruofei, Zhao Xiaodong, Dai Gance. Research development of interface treatment in glass fiber reinforced polypropylene [J]. *Fiber Reinforced Plastics/ Composites*, 2000(3): 49 - 53.

[9] Lin Ye. Sliding friction and wear of a continuous glass fiber/nylon composite against steel [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1994, 13: 1684 - 1690.

[10] Ferreira J A M, Costa J D M, Richardson M O W. Effect of notch and test conditions on the fatigue of a glass-fiber-reinforced polypropylene composite [J]. *Composites Science and Technology*, 1997, 57(9): 1243 - 1248.

[11] 周祖福. 复合材料学 [M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1997: 253 - 264.

[12] 崔国平, 盖雨聆, 李国禄, 等. 玻璃纤维增强 MC 尼龙复合材料的力学性能 [J]. 北京机械工业学院学报, 1999, 14(1): 11 - 15.
Cui Guoping, Gai Yuling, Li Guolu, *et al*. Mechanical properties of glass fiber reinforced MC nylon [J]. *Beijing Institute of Machine-Building Industry Press*, 1999, 14(1): 11 - 15.

[13] 郑　德, 李　杰. 塑料助剂与配方设计技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 169 - 175.

[14] 高志秋, 陶　炜, 金文兰. 长玻纤增强尼龙 6 复合材料研究 [J]. 工程塑料应用, 2001, 29(7): 2 - 5.
Gao Zhiqiu, Tao Wei, Jin Wenlan. Study on the long glass fiber reinforced nylon6 composite [J]. *Engineering Plastics Application*, 2001, 29(7): 2 - 5.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net