

AS-1 处理石英纤维对含硅芳炔树脂复合材料界面的影响

董 超, 扈艳红, 杜 磊

(华东理工大学材料科学与工程学院, 特种功能高分子材料及相关技术教育部重点实验室, 上海 200237)

摘 要: 依据石英纤维(QF)与含硅芳炔树脂(PSA)的结构特点,设计合成了一种新的含炔基硅烷偶联剂 AS-1。将 QF 经丙酮抽提后用 AS-1 进行表面处理,与 PSA 复合制备了 QF-PSA 复合材料。通过原子力显微镜(AFM)、X-射线光电子能谱(XPS)、扫描电镜(SEM)等分析测试手段研究了偶联剂的界面改性效果和机理。分析表明:QF 经 AS-1 处理后,其表面粗糙度增大,丙酮抽提使纤维表面暴露的 Si—OH 基增多,与 AS-1 中的 Si—OH 水解形成 Si—O—Si 键;经表面处理后的石英纤维与含硅芳炔树脂复合后,AS-1 结构中的炔基与含硅芳炔树脂中的炔基在热压成型时固化交联,改善了复合材料的界面黏接。复合材料的层间剪切强度比未经处理的提高了 25.3%。

关键词: 界面改性; 石英纤维; 含硅芳炔; 含炔基硅烷偶联剂

中图分类号: TB332; TQ342 **文献标志码:** A **文章编号:** 1008-9357(2013)03-0280-09

Surficial Modification of Quartz Fiber by AS-1 and Its Influence on Reinforced Silicon-Arylacetylene-Containing Resin Composite Interface

DONG Chao, HU Yan-hong, DU Lei

(Key Laboratory for Special Polymer Materials and Related Technology, School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: A new coupling agent alkynyl-containing silicone (AS-1) was designed and prepared considering the chemical structures of the matrix and the reinforcement. The quartz fibers (QF) were extracted by acetone followed with treatment by the coupling agent AS-1, and then composited silicon-arylacetylene-containing resin (PSA) to prepare QF reinforced PSA matrix (QF-PSA) laminate. The interfacial modification effect and mechanism of QF-PSA composites with the treatment by QF were characterized and studied with atom force microscope (AFM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and scanning electron microscope (SEM). The results suggested that AS-1 increased the surface roughness of the fiber, extraction removed the sizing agent and more Si—OH groups exposed on the surface of the fiber, which formed Si—O—Si with AS-1 via hydrolysis. Alkynyl groups in the coupling agent AS-1 cured and crosslinked with PSA during moulding, which leading to the enhancement of the interfacial bonding strength. The interlaminar shear strength (ILSS) of treated QF-PSA composites improved almost by 25.3% compared with those of untreated samples.

Key words: interfacial modification; quartz fiber; silicon-arylacetylene-containing resin; alkynyl-containing silicone coupling agent

收稿日期:2013-02-28

基金项目:国家自然科学基金(51073054)

作者简介:董 超(1987-),男,上海人,硕士生,研究方向为复合材料表界面改性。E-mail:superdongchao@yahoo.cn

通信联系人:扈艳红,E-mail:huyhxy@ecust.edu.cn

含硅芳炔树脂(PSA)是一种主链由苯基、乙炔基和硅组成的耐烧蚀树脂,固化过程中其炔键会高度交联。特殊的组成和分子结构使其集有机物特性与无机物功能于一身,引起国内外学者的关注^[1-2]。近年来,已出现了一系列具有优异耐热性及阻燃性的新型 PSA,其耐烧蚀性能和介电性能优良,可适用于多种成型工艺^[3-4]。但与增强材料如石英纤维(QF)复合时,由于 PSA 极性官能团少,复合材料的界面结合较弱^[5-6]。

本文针对 QF-PSA 复合体系的特点,从界面化学原理出发,设计合成了一类分子结构中含有炔基的硅烷偶联剂 AS-1,使含硅烷的一端能够与石英纤维表面作用,而含炔基一端能够在 PSA 固化过程中参与树脂的固化,改善 QF-PSA 复合材料的界面性能。通过多种表征手段如 X-射线光电子能谱(XPS)、原子力显微镜(AFM)、扫描电子显微镜(SEM)等方法表征了偶联剂的作用机理,结果表明 AS-1 明显改善了 QF-PSA 复合材料的界面黏接强度。

1 实验部分

1.1 原料

PSA:实验室自制;QF 编织布:湖北菲利华石英玻璃纤维股份有限公司;四氢呋喃(THF):分析纯,国药集团化学试剂有限公司,经钠丝蒸馏回流除水处理;AS-1:实验室自制。

1.2 QF 表面处理

丙酮抽提 QF 表面上浆剂:将 QF 编织布置于索氏抽提器中,用丙酮回流抽提 8.0 h 后取出,于通风橱中干燥晾干备用,样品记为 QF-EX。

AS-1 处理液浸渍 QF:首先分别称取 $m(\text{AS-1})/m(\text{QF}) = 1\%, 2\%, 3\%, 4\%$ 和 5% 的 AS-1,溶于 $w = 95\%$ 的乙醇中,加入醋酸调节 pH 为 4.5~5.5,配制 AS-1 处理液;然后放入按一定尺寸裁剪的 QF 编织布,浸渍 5 min 后取出,室温下存放于通风橱中,溶剂挥发除去。同时制备未经 AS-1 处理的空白样(QF-UT)作为参比。

1.3 复合材料的制备

采用模压法制备 QF-PSA 复合材料:经过 1.2 节处理后的 QF 浸渍于 PSA-THF 溶液中,挥发溶剂,铺层,真空烘箱抽除 4 h 后,置于预热的平板硫化机上,按一定的成型工艺热压固化成型^[7],制得厚度为 (2.0 ± 0.1) mm 的复合材料。切割标准尺寸的样条(层间剪切样条:6 mm×20 mm)待用。

1.4 测试与表征

QF 表面化学元素分析采用美国 Thermo 公司 ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪测定,X 射线源为单色 AlK α 射线($h\nu = 1\,486.6$ eV,功率为 150 W,500 μm),能量分析器固定透过能为 25 eV,采集数据后以 $\text{C}_{1s} = 284.6$ eV 为基准进行结合能校正。采用 XPS Peak4.1 软件进行分峰拟合。

QF 表面形貌采用美国 Veeco 公司 NanoScope IIIa MultiMode 型原子力显微镜上观测,水平方向分辨率小于 0.02 nm。

复合材料形貌采用日本日立公司 S-4800 型场发射扫描电子显微镜观测,二次电子像分辨率为 1.0 nm (15 kV,WD=4 mm)。

复合材料在上海齐才液压机械有限公司生产的平板硫化机上热压成型,复合材料的剪切强度(ILSS)在上海德杰公司的 DXLL-5000 型电子拉力机上进行测定,测试标准为 JC/T773-1996。

2 结果与讨论

2.1 偶联剂 AS-1 用量对复合材料剪切强度影响

AS-1 添加量对 QF-PSA 复合材料界面影响的结果如图 1 所示。当 $m(\text{AS-1})/m(\text{QF}) \leq 2\%$ 时,ILSS 随着 AS-1 用量的增加而增大,当 $m(\text{AS-1})/m(\text{QF}) = 2\% \sim 3\%$ 时,ILSS 达到最大值 17.78 MPa,主要是因为 AS-1 在增强纤维表面形成均匀分布的单分子层^[8-9]。AS-1 用量继续增加,ILSS 又随之下降。经 AS-1 处理的 QF-PSA 复合材料剪切强度最大值比未处理的增加了 3.28 MPa,提高了 22.6%。

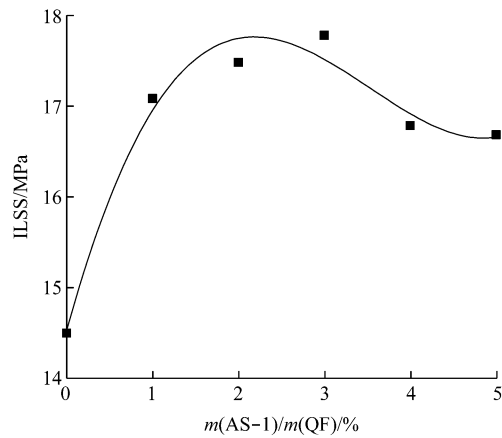


图 1 复合材料层间剪切强度与偶联剂用量的关系

Fig. 1 Effects of AS-1 concent on ILSS of QF-PSA composites

2.2 偶联剂 AS-1 处理温度对复合材料剪切强度影响

AS-1 处理温度对 QF-PSA 复合材料剪切强度的影响如表 1 所示。当处理温度在 110~180 ℃时,复合材料剪切强度的变化不大,与文献报道的结论一致,即水解后的硅烷偶联剂必须经较高温度的脱水后才会与纤维表面形成 Si—O—Si 醚键,因此硅烷偶联剂的使用温度一般为 110~180 ℃^[10-11]。但是温度超过 180 ℃时,复合材料剪切强度开始下降,主要是因为此时偶联剂开始分解,导致失效。

表 1 AS-1 在不同处理温度下的剪切强度

Table 1 ILSS of QF-PSA composite modified with AS-1 with different treatment temperatures

<i>T</i> /℃	ILSS/MPa	<i>T</i> /℃	ILSS/MPa
110	17.62	180	17.33
120	17.72	200	16.21
150	17.41		

$m(\text{AS-1})/m(\text{QF})=3\%$; $t=30\text{ min}$

2.3 偶联剂 AS-1 处理时间对复合材料剪切强度影响

硅烷偶联剂高温脱水形成硅醚键的过程不仅与温度有关,与作用时间也有关,因此在确定高温脱水的最佳温度条件后,考察了作用时间的影响。从表 2 中可以看出,硅羟基脱水速率是比较快的,在较短的时间如 15 min 即可完成,即使时间延长到 120 min,ILSS 仍基本不变,为 AS-1 实际应用带来了便利。

表 2 AS-1 在不同处理时间下的剪切强度

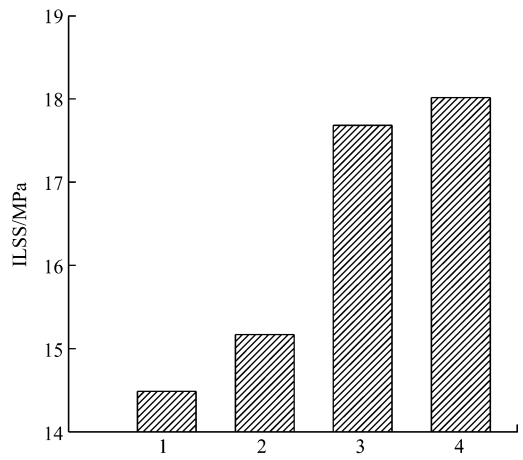
Table 2 ILSS of QF-PSA composite modified with AS-1 with different treatment time

<i>t</i> /min	ILSS /MPa	<i>t</i> /min	ILSS /MPa
15	17.35	60	17.37
30	17.24	120	17.25
45	17.28		

$m(\text{AS-1})/m(\text{QF})=3\%$; $T=120\text{ }^{\circ}\text{C}$

2.4 上浆剂对复合材料剪切强度影响

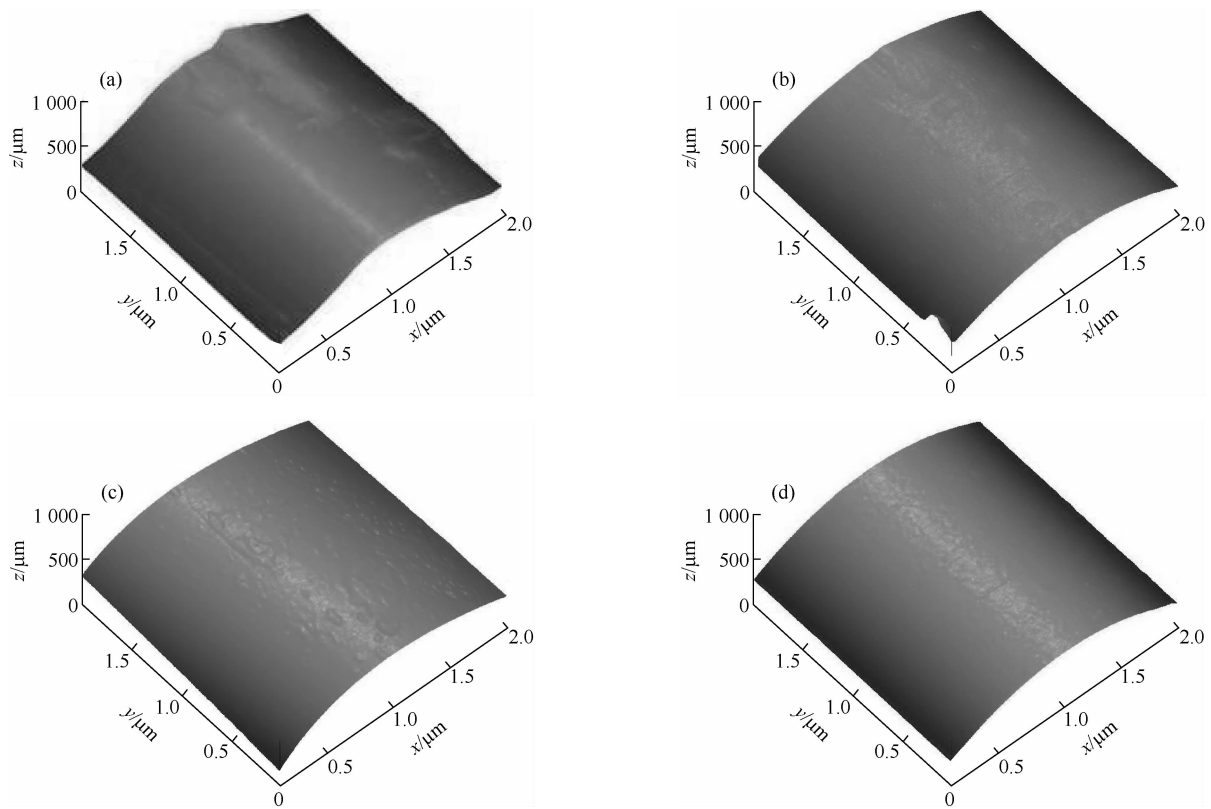
PSA 作为一类新型结构的树脂,表面极性较弱,不能与未经处理的表面涂敷有环氧类上浆剂的 QF^[12]相匹配,剪切强度仅有 14.5 MPa。采用丙酮抽提的方法去除 QF 表面上浆剂,可以一定程度地提高复合材料的 ILSS,与 AS-1 联用效果更佳,ILSS 可以提升 25.3%,如图 2 所示。



1—QF-UT；2—QF-EX；3—QF/AS-1；4—QF-EX/AS-1
图 2 4 种处理方式对 QF-PSA 复合材料剪切强度的影响
Fig. 2 ILSS of QF-PSA composite with four different treatment methods

2.5 AS-1 处理 QF 对表面形貌的影响

图 3 为 QF 在 3 种不同表面处理后的表面形貌的变化。可以看到,商品 QF 表面有些小突起,这是由于浸润剂在其表面涂覆不均匀所产生的^[13]。AS-1 处理后纤维表面粗糙度减少,主要是 AS-1 在较高温度下与 QF 表面作用,填补了原有上浆剂涂敷不均匀的沟壑,所以能够看到纤维表面有细小的附着物。但是单纯丙酮抽提后,表面粗糙度进一步减少,主要是丙酮抽提后,去除了表面的大部分上浆剂,露出比较光滑的 QF 本身。



a—QF-UT；b—QF-EX；c—QF/AS-1；d—QF-EX/AS-1
图 3 QF 表面的 AFM 图

Fig. 3 AFM micrographs of quartz fiber surfaces

表 3 为 QF 表面粗糙度参数。QF 经表面处理后,算术平均粗糙度(R_a)、均方根粗糙度(S_q)及粗糙度因子(r)较涂有上浆剂的 QF 有一定程度的减少,与表面形貌的直观观察结果是一致的。丙酮抽提后,再使用 AS-1 进行表面处理,可以看到 QF 粗糙度进一步减小。因此可推断 AS-1 主要是通过化学键作用改性 QF。

表 3 石英纤维的表面粗糙度
Table 3 Surface roughness of quartz fiber

Sample	R_a/nm	S_q/nm	r
QF-UT	44.43	53.40	1.073
QF-EX	36.87	42.93	1.057
QF/AS-1	40.12	48.23	1.066
QF-EX/AS-1	26.57	33.80	1.042

2.6 化学作用分析

表 4 为 QF 表面处理前后表面元素的分布状况。与未作处理的 QF 表面元素状态相比,丙酮抽提处理之后 QF 的表面 C_{1s} 含量明显下降, N_{1s} 略有增加, O/C 及 Si/C 的比例明显增加,说明部分上浆剂被抽提除去;偶联剂处理后,由于 AS-1 中 Si 、 O 元素的存在, Si 、 O 含量显著提高;而 QF 表面的 N 元素主要来源于上浆剂中的胺类固化剂等,也间接表明丙酮抽提并不能完全去除 QF 表面的上浆剂。

表 4 QF 表面元素分布
Table 4 Distribution of various elements on the quartz fibers surface

Sample	Composition/%			
	C_{1s}	N_{1s}	O_{1s}	Si_{2p}
QF-UT	63.22	5.32	25.20	6.25
QF-EX	38.57	9.02	37.41	14.76
QF/AS-1	61.43	5.35	24.49	7.79
QF-EX/AS-1	44.72	6.00	34.85	13.35

对 C_{1s} 进行分峰处理,结果如表 5 和图 4 所示。284.6 eV 处碳峰为内标,表明纤维表面存在 $C-C$ 和 $C-H$,285.4~285.8 eV 处的峰主要为 $C-N$ 键,286.0~286.4 eV 主要为羟基($C-OH$)、醚键($C-O-C$),287.0 eV 附近主要为羰基($C=O$),27.8~288.7 eV 出现的主要是羧基($COOH$ 或 $COOR$),而 289.2 eV 为 QF 表面物理吸附的少量水^[14-15]。表中数据对比表明,QF 表面主要是一些含氧的基团,主要来源于上浆剂和 QF 制备过程中的氧化; N 元素的出现主要是表面上浆剂中的氨基类处理剂带入的,并且只有当丙酮抽提纤维后,上浆剂中的环氧基团大部分被去除^[16],才有信号峰出现,表明氨基类化合物在石英纤维表面的吸附更强,也是丙酮抽提后复合材料的 ILSS 会提高的原因。丙酮处理后醚键和羟基的含量下降,也是由于 QF 表面上浆剂被除去,环氧基团减少,QF 表面的 $Si-OH$ 相对含量明显增加。加入 AS-1 后,羧基含量减少,而羰基含量提高,表明硅烷水解,化学吸附在纤维表面,形成 $Si-O-C$ 键。

表 5 QF 表面的 C_{1s} 化学组成分析
Table 5 Curve fitting results for C_{1s} spectra of quartz fibers

Component peak	QF-UT		QF-EX		QF/AS-1		QF-EX/AS-1	
	BE/eV	RC/%	BE/eV	RC/%	BE/eV	RC/%	BE/eV	RC/%
$C-C(H)$	284.62	60.76	284.40	41.75	284.65	56.28	284.41	48.73
$C-N$	/		285.43	23.17			285.77	30.36
$C-O-C/C-OH$	286.30	30.00	286.45	21.20	286.00	40.50	286.45	10.60
$C=O$	287.10	7.11			287.00	1.89	287.80	10.31
$COOR$	/		288.14	13.89	288.72	1.33	287.80	10.31
Physisorbed H_2O	289.2	2.13						

BE: Binding energy; RC: Relative content

Si_{2p} 进行分峰处理的结果如图 5 所示。根据黄英等的研究^[17],图 5(a)中,102.31 eV 处的 1 号峰主要是由于 QF 表面吸附了空气中的水分,纤维表面的 Si 元素与吸附的水形成了 $Si-O$ 键,103.17 eV 处的 2 号峰

主要是纤维本身 SiO_2 晶体中的 $\text{Si}-\text{O}$ 键。图 5(b)中明显看出经丙酮抽提处理后,表面的 1 号峰已经很不明显,而 2 号峰增强显著。图 5(c)可以看到 101.59 eV 处出现的 3 号峰,这表明 QF 在经过 AS-1 处理后,表面的 Si 元素和偶联剂中的 Si 元素生成了新的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键。图 5(d)中在 104.26 eV 附近出现的 4 号峰,是 QF 中的 $\text{Si}-\text{O}$ 键生成了新的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键^[18]。

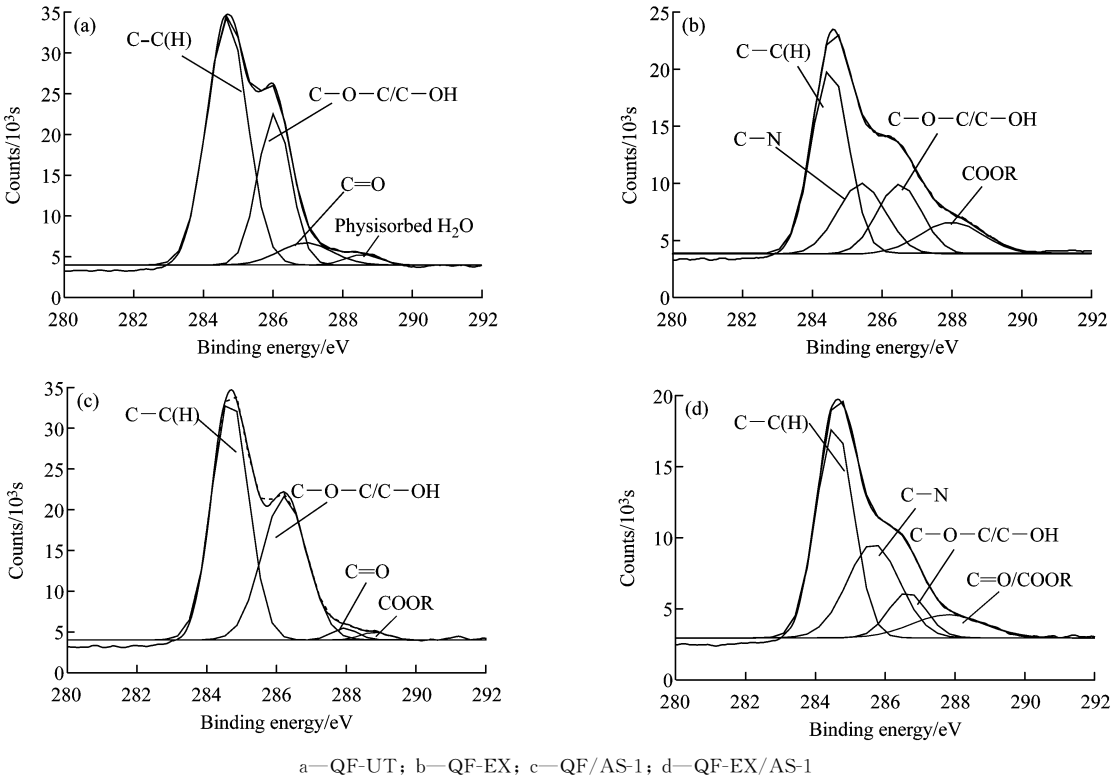


图 4 C_{1s} 解析图谱
Fig. 4 Curve fitting of C_{1s} spectra

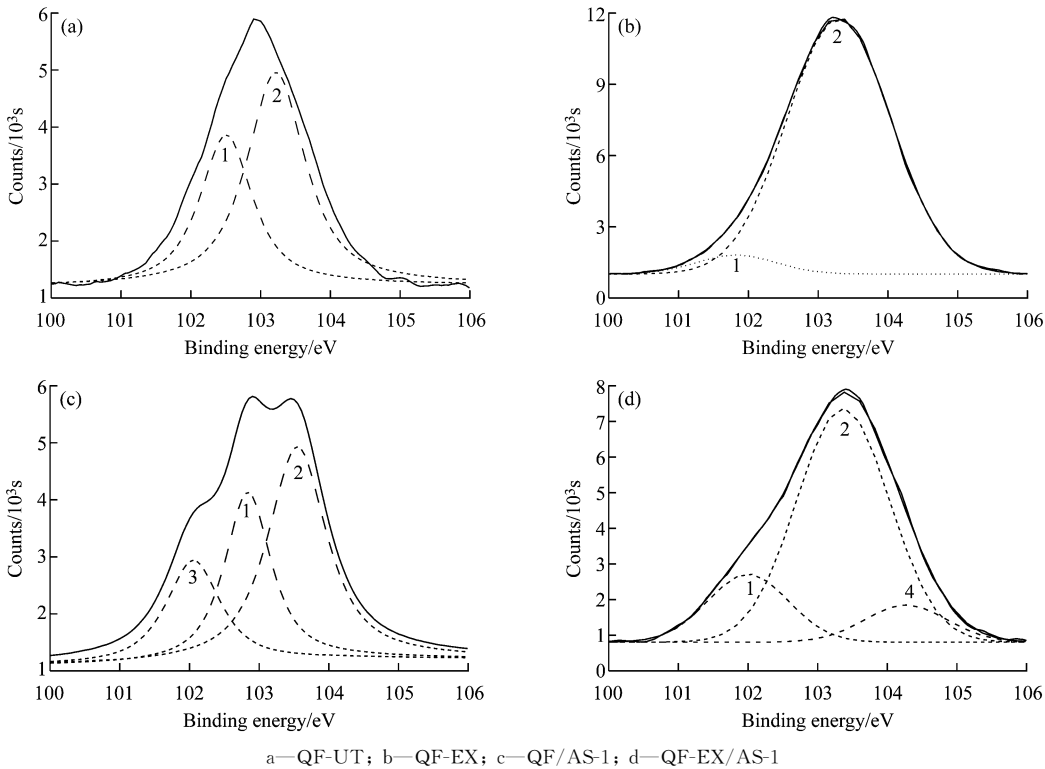
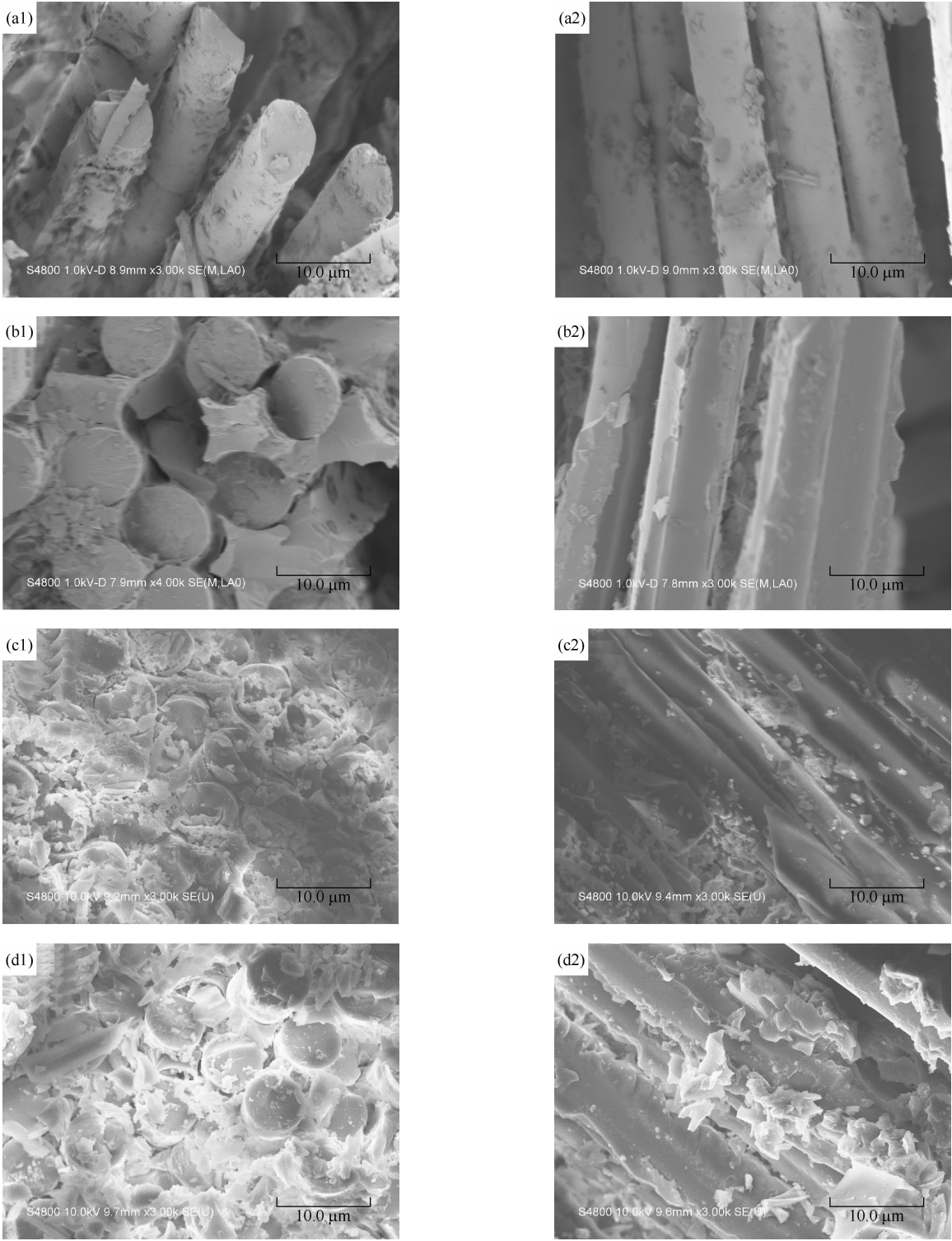


图 5 Si_{2p} 解析图谱
Fig. 5 Curves fitting of Si_{2p} spectra

2.7 复合材料的界面状态

复合材料断面和剖面形貌如图 6 所示。未经过处理的 QF 表面比较光滑,黏附的树脂比较少。丙酮抽提后,纤维与树脂间的空隙变小,排布比较紧密。丙酮抽提处理再经 AS-1 处理后,纤维与树脂紧密黏接在一起,基本没有空隙,纤维与树脂黏结性最好。显而易见,QF 经过抽提处理后,与树脂的黏结状态有较大幅度的改善,但仍有部分空隙存在,复合材料的剪切强度提高不大。丙酮抽提处理并使用 AS-1 处理后,QF 与



a—QF-UT; b—QF-EX; c—QF/AS-1; d—QF-EX/AS-1

图 6 QF-PSA 复合材料横截面(左)和剖面(右)SEM 图

Fig. 6 SEM images of QF-PSA composite cross (left) and profile section (right)

树脂的黏结状态最好,所以复合材料的剪切强度最大。

综上所述,丙酮抽提 QF 除去纤维表面部分的上浆剂,使更多的 Si—O 键、氨基类化合物暴露在纤维表面;再加入 AS-1 后,在弱酸性条件下与纤维上的 Si—O 键脱水缩合生成 Si—O—Si,构成稳定的 Si—O—Si 键,均匀地覆盖在纤维表面。AS-1 结构中的炔基与含硅芳炔树脂本身的炔基在热压成型时互相交联固化形成网状结构。有效地改善了 PSA 与 QF 之间的界面黏接。AS-1 的作用机理推断见图 7。

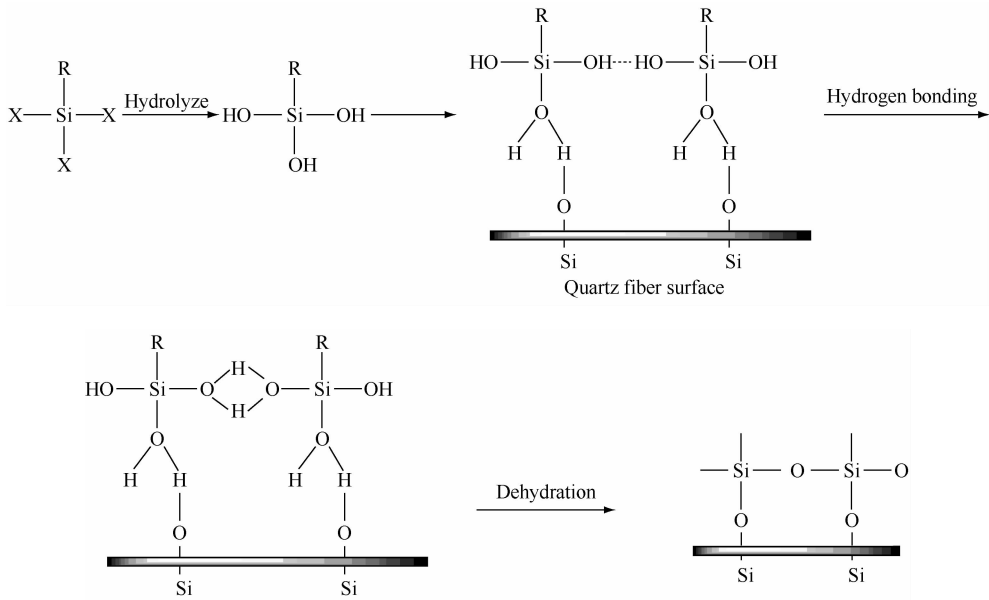


图 7 AS-1 偶联剂处理 QF 表面机理

Fig. 7 Diagram of surficial modified QF fiber by AS-1 coupling agent

3 结 论

(1) AS-1 处理石英纤维的最佳条件:丙酮抽提处理石英纤维布 8 h 以上,再使用 $m(\text{AS-1})/m(\text{QF}) = 2\% \sim 3\%$ 的 AS-1 处理 QF 布,处理的醇水溶液的 pH 为 4.5~5.5,110~180 ℃处理 15~130 min。最佳工艺处理石英纤维增强含硅芳炔树脂复合材料的剪切强度较未处理前提升了 25.3%。

(2) 丙酮抽提去除 QF 表面上浆剂,明显增加了纤维表面的 Si—O 键数量,有利于 AS-1 加入后,偶联剂中的 Si—OH 与纤维的 Si—OH 水解缩合形成 Si—O—Si 键。AS-1 结构中的炔基与含硅芳炔树脂本身的炔基在热压成型时交联固化形成网状结构。

参考文献:

[1] Itoh M, Inoue K. New highly heat-resistant polymers containing silicon; Poly(silyleneethynylene-phenyleneethynylene)s [J]. *Macromolecules*, 1997, 30(4): 694-701.

[2] Buvat P, Jousse F, Delnaud L, *et al.* Synthesis and properties of new processable type polyarylacetylenes[C]//Society for the Advancement of Material and Process Engineering. International SAMPE Symposium and Exhibition. Long Beach, USA: Taylor & Francis, 2001: 134-144.

[3] 严浩,齐会民,黄发荣. 新颖含硅芳基多炔树脂的合成与性能[J]. *石油化工*, 2004, 33(9): 880-884.

[4] Wang Fan, Zhang Jian, Huang Jianxiang, *et al.* Synthesis and characterization of poly(dimethylsilyleneethynylene-phenyleneethynylene) terminated with phenylacetylene [J]. *Polymer Bulletin*, 2006, 56 (1): 19-26.

[5] 王娜,周权,倪礼忠. 改性硅炔树脂及其复合材料的耐热性能[J]. *功能高分子学报*, 2012, 25(2): 167-170.

[6] 徐彬,周权,倪礼忠. 硅炔杂化树脂改性有机硅树脂及其复合材料的性能[J]. *功能高分子学报*, 2012, 25(2): 148-151.

[7] 黄琛,周燕,邓鹏,等. 新型含硅芳炔树脂复合材料制备工艺[J]. *宇航材料工艺*, 2010, 40 (2): 33-38.

[8] 王磊,黄玉东,刘丽,等. 溶胶-凝胶 Al_2O_3 涂层石英纤维增强甲基硅树脂基复合材料的制备[J]. *固体火箭技术*, 2008, 31(1): 87-91.

[9] 陈宏刚, 项素云, 吕秉玲. 偶联剂及其应用[J]. 塑料科技, 1996(1): 15-20.

[10] Sayzlkhan H, Erdemoglu S, Şener ş, *et al.* Surface modification of pyrophyllite with amino silane coupling agent for the removal of 4-nitrophenol from aqueous solutions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 275(2): 530-538.

[11] 龚克, 张海黔. 硅烷偶联处理工艺对 CFRP 的增强效果研究[J]. 润滑与密封, 2007, 32(4): 142-144.

[12] 陈帮, 张长瑞, 王思青, 等. 石英纤维的表面处理[J]. 硅酸盐通报, 2006, 25(6): 187-190.

[13] 李青. 浸润剂技术与玻璃纤维及玻璃钢制品之间的关系[J]. 玻璃纤维, 2003(3): 21-24.

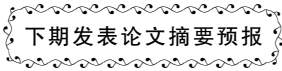
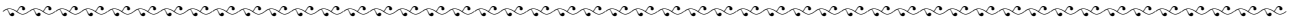
[14] 许观藩, 肖军, 郑国栋, 等. 聚三甲硅基丙炔膜表面改性的 XPS 研究[J]. 功能高分子学报, 1992, 5(3): 221-225.

[15] Vautard, Ozcan S, Meyer H. Properties of thermo-chemically surface treated carbon fibers and of their epoxy and vinyl ester composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2012, 43(7): 1120-1133.

[16] 周燕, 邓诗峰, 黄发荣. 磷酸盐基复合材料中石英纤维的表面处理[J]. 玻璃钢/复合材料, 2009(2): 37-41.

[17] 黄英, 时刻, 廖梓珺. 硅烷偶联剂在导电玻璃纤维制备中的应用[J]. 西北工业大学学报, 2006, 24 (5): 624-628.

[18] Li Haiyan, Wang Rongguo, Hu Honglin, *et al.* Surface modification of self-healing poly(urea-formaldehyde) microcapsules using silane-coupling agent [J]. Applied Surface Science, 2008, 255 (5): 1894-1900.



非易失性 D-A 型高分子信息存储功能材料的研究进展

张 斌, 陈 彧, 汪 诚, 庄小东, 汪露馨, 樊 菲

(华东理工大学化学与分子工程学院, 教育部结构可控先进功能材料及其制备重点实验室, 上海 200237)

摘要:随着电子工业的迅猛发展,诸如个人电脑、手机、数码相机和媒体播放器等信息技术设备已成为日常生活中不可缺少的一部分。无论从技术角度还是从经济角度来考虑,对新型信息存储材料和器件的研发已成为电子行业急需解决的问题。由于聚合物的电子性质可以通过分子设计和合成等手段调控或剪裁,2005 年国际半导体技术发展蓝图(ITRS)将聚合物存储器视为新型存储器件。与硅存储器相比,基于高分子存储材料制作的存储器具有材料结构多样、成本低、易加工、柔韧性好、可大面积制作(可通过旋涂或喷墨打印,在塑料、玻璃、CMOS 混合集成电路上面进行加工)、响应快、功耗低、高密度存储等优点,在信息存储以及高速计算领域有着非常广泛的应用前景。综述了高分子阻变存储器的基本概念和工作机制及近年来具有推-拉电子结构特征的高分子信息存储材料的设计、合成和器件性能研究进展,以及存在的亟待解决的问题和未来的发展方向。