

文章编号: 1000-324X(2002)03-0531-08

# 稀土元素对玻璃纤维增强 PTFE 复合材料拉伸性能的影响

薛玉君, 程先华, 谢超英

(上海交通大学机械工程学院, 上海 200030)

**摘 要:** 三种表面改性剂, 即硅烷偶联剂 SG-Si900(SGS)、含 SG-Si900 的稀土溶液 (SGS/RES) 和稀土溶液 (RES) 用于玻璃纤维表面处理。研究了不同表面处理条件下玻璃纤维增强聚四氟乙烯 (GF/PTFE) 复合材料的拉伸性能, 并应用 SEM 对断口形貌进行了分析。试验结果表明: 由于稀土元素的作用, 稀土溶液 RES 比 SGS/RES 和 SGS 能够更好地提高玻璃纤维与 PTFE 之间的界面结合力; 经 RES 处理的 GF/PTFE 复合材料的界面结合力主要受稀土元素含量的影响, 当稀土元素含量为 0.2~0.4wt% 时, GF/PTFE 复合材料的拉伸性能大大提高, 并且在稀土元素含量为 0.3wt% 时其性能最佳。

**关 键 词:** 稀土元素; 玻璃纤维; GF/PTFE 复合材料; 拉伸性能

**中图分类号:** TQ 343 **文献标识码:** A

## 1 引言

玻璃纤维 (GF) 具有高拉伸强度和高弹性模量, 作为增强相已被广泛用于改善聚合物复合材料的性能<sup>[1~4]</sup>。纤维与聚合物基体之间的界面结合力是决定聚合物复合材料力学性能的重要因素, 并主要受纤维表面处理的影响<sup>[4]</sup>。目前, 通常用硅烷偶联剂处理玻璃纤维表面以改善复合材料中纤维与基体的结合力<sup>[5~9]</sup>, 但对于以聚四氟乙烯 (PTFE)、聚乙烯 (PE) 等热塑性塑料为基体的复合材料, 采用常规偶联剂方法效果并不十分明显, 这是由于缺少化学键合且界面处存在不相溶组分, 从而导致玻璃纤维与基体之间的界面结合力不够强<sup>[10]</sup>。Aglan 等<sup>[11~13]</sup>研究了玻璃纤维增强 PTFE 的力学性能, 但没有明确地说明玻璃纤维的表面处理方法。

添加少量稀土元素可以改善材料的性能<sup>[14~17]</sup>, 但用稀土作为表面改性剂处理玻璃纤维表面以提高复合材料界面结合力的研究报道尚不多见。本文用稀土元素配制稀土表面改性剂, 通过拉伸性能测试和 SEM 分析, 探讨了稀土处理玻璃纤维表面时的最佳用量及其对玻璃纤维增强 PTFE 复合材料拉伸性能的影响。

## 2 试验部分

### 2.1 材料

收稿日期: 2001-05-11, 收到修改稿日期: 2001-07-16

基金项目: 清华大学摩擦学国家重点实验室开放基金 (SKLT00-3)

作者简介: 薛玉君 (1971-), 男, 博士研究生。通讯联系人: 程先华。E-mail: chxj@public.2.sta.net.cn

玻璃纤维: 直径  $9\sim 11\mu\text{m}$ , 南京玻璃纤维研究设计院生产; 聚四氟乙烯树脂: 上海氯碱化工股份有限公司生产的 SM021-F 型; 硅烷偶联剂: SG-Si900, 南京曙光化工总厂生产; 稀土溶液, 自制.

## 2.2 玻璃纤维表面处理

先准备三种表面改性剂: 1.0wt% 的硅烷偶联剂 SG-Si900 溶液 (SGS)、含 1.0wt% SG-Si900 的稀土溶液 (SGS/RES) 和稀土溶液 (RES). 其中稀土元素在 SGS/RES 和 RES 溶液中的含量变化为  $0.1\sim 0.8\text{wt}\%$ . 然后, 将玻璃纤维浸入表面改性剂中 1h 后在  $120^\circ\text{C}$  烘干 4h.

## 2.3 试样制备

按照玻璃纤维含量的变化 ( $5\sim 30\text{wt}\%$ ) 制备玻璃纤维增强聚四氟乙烯 (GF/PTFE) 复合材料. 首先, 按照一定的比例将玻璃纤维与 PTFE 树脂在玻璃容器中混合并充分搅拌使其均匀分散, 然后放入不锈钢模具中, 在  $35\text{MPa}$  下保持 5min, 得到 2.0 mm 厚的半成品薄片. 最后, 将材料放在高温炉烧结并慢慢冷却至室温即得到 GF/PTFE 复合材料.

## 2.4 性能测试

按照 ASTM D638-89 标准将 GF/PTFE 复合材料切成哑铃型试样, 在 INSTRON 拉伸试验机 (型号 1186) 上进行拉伸性能测试. 横梁速度为  $5\text{ mm/min}$ . 试验数据取 5 个试样的平均值.

将试样在液氮中脆断, 并对断口进行喷金处理. 用扫描电子显微镜 (SEM) Hitachi S-520 分析 GF/PTFE 复合材料断口形貌.

# 3 结果和讨论

## 3.1 拉伸性能

针对玻璃纤维含量为 20wt% 的 GF/PTFE 复合材料, 考察稀土元素含量对复合材料拉伸性能的影响. 稀土元素在 RES 和 SGS/RES 中的含量变化为  $0.1\sim 0.8\text{wt}\%$ . 图 1 和图 2 分别

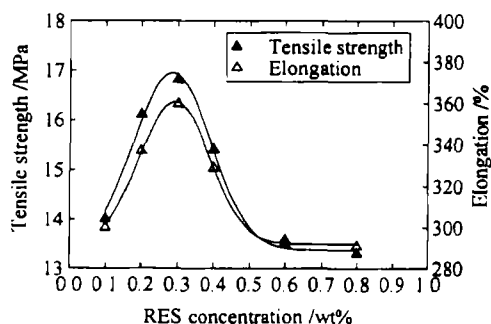


图 1 GF/PTFE 复合材料拉伸性能与 RES 浓度的关系

Fig. 1 Relationship between tensile properties of GF/PTFE composites and RES concentration

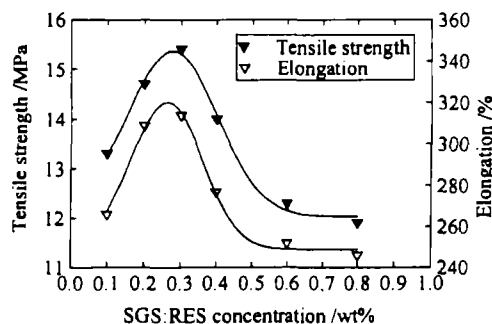


图 2 GF/PTFE 复合材料拉伸性能与 SGS/RES 浓度的关系

Fig. 2 Relationship between tensile properties of GF/PTFE composites and SGS/RES concentration

示出了 GF/PTFE 复合材料的拉伸强度和伸长率与 RES 浓度和 SGS/RES 浓度之间的关系. 从图 1 可以看出, GF/PTFE 复合材料的拉伸强度和伸长率随着 RES 浓度的增大而增大直

到 0.3wt%, 并在 RES 浓度为 0.3wt% 时达到最大值, 超过最大值 0.3wt% 后, 其拉伸性能逐渐减小. 根据化学键理论和扩散理论, 通过化学键合与物理吸附稀土元素被吸附到玻璃纤维表面并在靠近纤维表面产生畸变区. 这些吸附在玻璃纤维表面上的稀土元素改善了复合材料中玻璃纤维与 PTFE 的界面结合力, 但是, 过多的稀土元素会阻碍靠近纤维表面畸变区的产生, 从而导致 GF/PTFE 复合材料拉伸性能的降低. 从图 2 可以看出, 在 SGS/RES 浓度为 0.3wt% 时, 玻璃纤维填充 PTFE 复合材料拉伸性能也达到最大值, 并且其大致趋势与经 RES 处理 GF/PTFE 复合材料的拉伸性能相似, 这表明偶联剂的介入并不能影响稀土元素在靠近纤维表面产生畸变区. 从图 1 和图 2 中的结果可以得出, 稀土元素含量为 0.3wt% 时, 经 RES 和 SGS/RES 处理的 GF/PTFE 复合材料的拉伸性能最好.

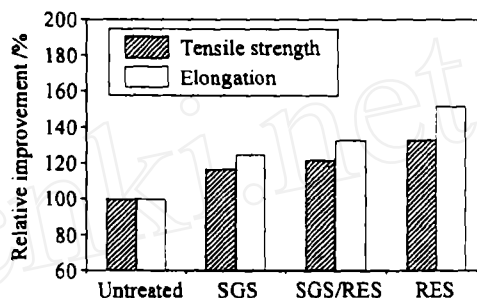


图 3 表面改性剂对 GF/PTFE 复合材料拉伸性能的作用

Fig. 3 Effect of surface modifiers on tensile properties of GF/PTFE composites

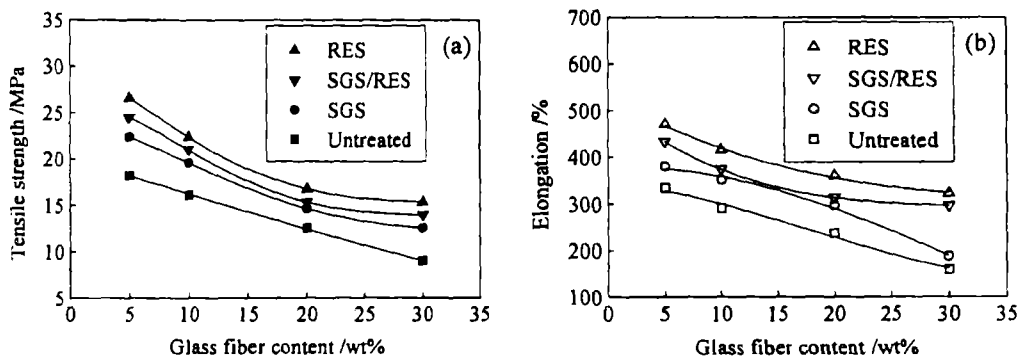


图 4 不同表面改性剂处理 GF/PTFE 复合材料的拉伸性能随玻璃纤维含量的变化

Fig. 4 Variations of tensile properties of GF/PTFE composites with glass fiber content vs surface modifiers

(a) Tensile strength; (b) Elongation

根据初步确定的最佳稀土元素含量, 即 RES 和 SGS/RES 的浓度均为 0.3wt%, 比较三种表面改性剂对 GF/PTFE 复合材料拉伸强度和伸长率的作用 (如图 3 所示), 并进一步考察其对不同玻璃纤维含量的 GF/PTFE 复合材料拉伸性能的影响 (如图 4 所示). 从图 3 可以看出, 经 SGS、SGS/RES 和 RES 处理的 GF/PTFE 复合材料的拉伸性能优于未经处理 GF/PTFE 复合材料的. 在这些表面改性剂中, RES 对提高 GF/PTFE 复合材料的界面结合力最有效; 而 SGS/RES 比 SGS 有效. 从图 4 可以看出, 对于不同的玻璃纤维含量 RES 对提高 GF/PTFE 复合材料的界面结合力仍然是最有效的. 但是对于同一种表面改性剂, GF/PTFE 复合材料拉伸强度和伸长率随着玻璃纤维含量的增大而减小.

### 3.2 断口形貌分析

图 5 为不同表面改性剂处理的 GF/PTFE 复合材料拉伸断口的 SEM 照片. RES 溶液和

SGS/RES 溶液的浓度均为 0.3wt%. 从图 5(a) 可以看出, 由于玻璃纤维未经处理, GF/PTFE 复合材料在玻璃纤维与 PTFE 的界面处出现光滑分层剥离, 表明 PTFE 树脂与玻璃纤维的亲水性欠佳不能与其相互作用, 从而致使玻璃纤维与 PTFE 之间的界面结合力不好; 从图

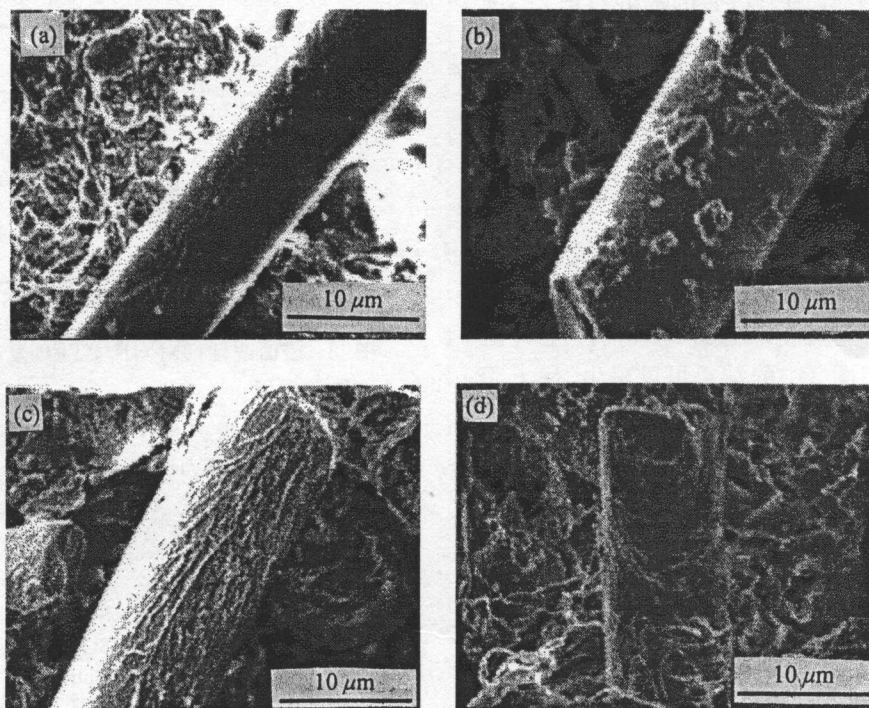


图 5 不同表面改性剂处理的 GF/PTFE 复合材料断口的 SEM 照片

Fig. 5 SEM micrographs of the fracture surface of GF/PTFE composites vs surface modifiers

(a) Untreated; (b) SGS treated; (c) SGS/RES treated; (d) RES treated

5(b) 可以看出, 与未经处理的玻璃纤维表面相比, 经硅烷偶联剂 SGS 处理的玻璃纤维表面零散地粘结着少量的 PTFE, 这表明玻璃纤维经 SGS 处理后与 PTFE 之间的界面结合力有所改善; 而经 SGS/RES 处理的玻璃纤维表面与经 SGS 处理的相比, 界面处粘结的 PTFE 形成一层薄的“网衣”, 这表明玻璃纤维经 SGS/RES 处理后与 PTFE 之间的界面结合力得到进一步改善 (见图 5(c)); 图 5(d) 示出了经 RES 表面处理的玻璃纤维填充 PTFE 复合材料的拉伸断口形貌, 可以看出经 RES 处理的玻璃纤维表面包缚着的 PTFE “网衣” 增厚, 这表明玻璃纤维经 RES 处理后与 PTFE 之间的界面结合力大大提高. 这些结果与 GF/PTFE 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率数据一致, 表明稀土元素的作用极大地改善了玻璃纤维与 PTFE 之间的亲和性, 并且证实 RES 能够最有效地改善玻璃纤维与 PTFE 之间的界面结合力.

图 6 为经不同浓度 RES 处理的 GF/PTFE 复合材料拉伸断口的 SEM 照片. 从图 6 可以看出, 随着 RES 浓度的变化, 粘结在玻璃纤维表面上的 PTFE 树脂的量不同. 随着 RES 浓度的增加 (见图 6(a~d)), 盘绕在玻璃纤维表面上的 PTFE 树脂增多, 并且在 RES 浓度为 0.2~0.4wt% 时形成 PTFE “网衣”, 且浓度为 0.3wt% 时的“网衣”最厚. 但当 RES 的浓度超过 0.3wt% 时, 玻璃纤维表面粘着的 PTFE 树脂的数量随着 RES 浓度的增加而减少 (见图 6(d~f)), 说明 RES 浓度过大, 导致玻璃纤维与 PTFE 之间的界面结合力变差. 因此可以得

出, 玻璃纤维与 PTFE 之间的界面结合力取决于 RES 的浓度, 并且在 RES 浓度为 0.3wt% 达到最大值. 这些结果与 GF/PTFE 复合材料的拉伸强度和伸长率数据一致.

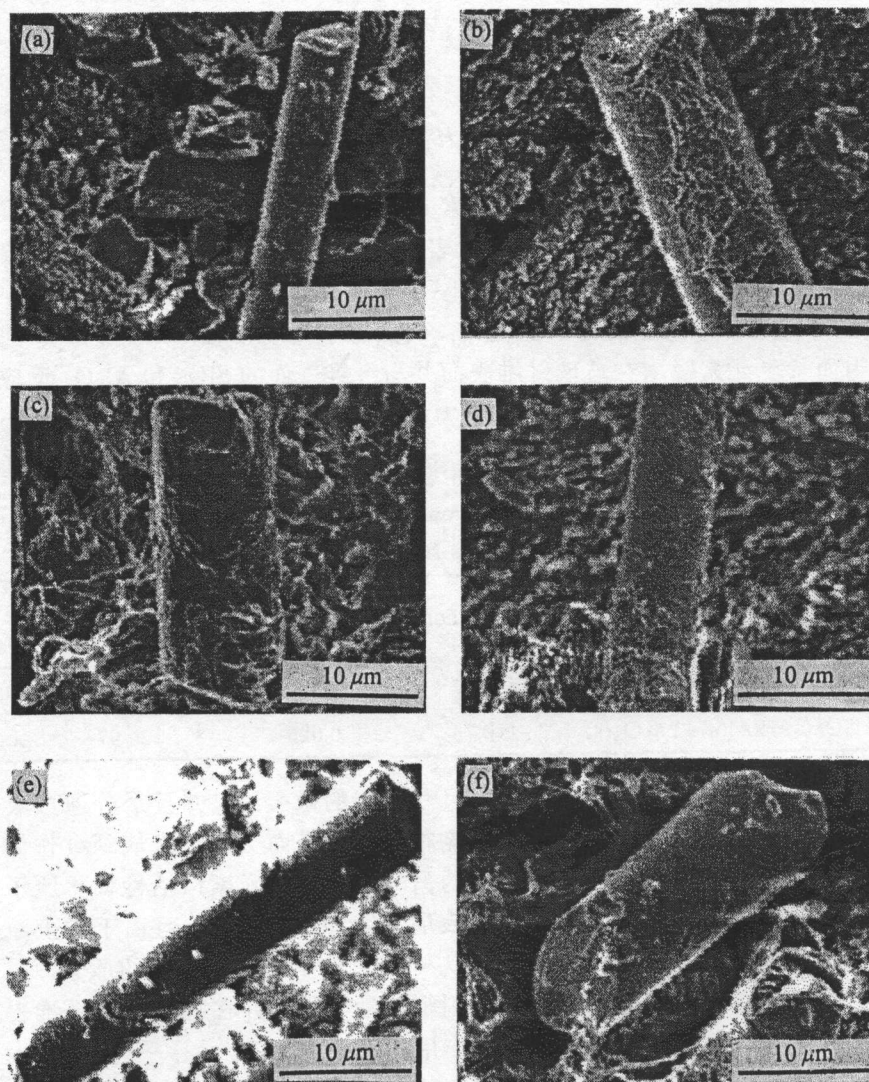


图 6 不同浓度 RES 处理的 GF/PTFE 复合材料拉伸断面的 SEM 照片

Fig. 6 SEM micrographs of the fracture surface of GF/PTFE composites vs RES concentration

(a) 0.1wt%; (b) 0.2wt%; (c) 0.3wt%; (d) 0.4wt%; (e) 0.6wt%; (f) 0.8wt%

### 3.3 分析和讨论

不管稀土元素或硅烷在玻璃纤维表面的结构和分布变化如何, 都将会引起界面性能以及复合材料力学性能的改变. 化学或物理吸附在玻璃纤维表面上的硅烷将导致其与玻璃纤维形成硅氧键, 与聚合物基体通过扩散形成相互贯通的网状结构 (IPN)<sup>[4~6]</sup>. 但是, 界面结合力极大地受化学键的影响而不是聚合物复合材料中的 IPN<sup>[5]</sup>, 因此复合材料中两相间的化学键合对其性能具有重要作用.

由于稀土特殊的 4f 层结构以及电负性较小, 稀土本身有突出的化学活性. 作为表面活性元素的稀土元素, 在表面处理时首先吸附在玻璃纤维表面, 使系统能量降低. 吸附后,



一部分稀土元素由于其电负性值低, 它将夺取玻璃纤维表面羟基中的氧. 玻璃纤维的主要成分是  $\text{SiO}_2$  与金属氧化物, 而在纤维表面  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量相对较多<sup>[18]</sup>. 稀土元素能否与  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  发生化学反应, 可以应用最小自由能原理判断化学反应进行的可能性. 反应中自由能变化  $\Delta G_T^0$  的计算公式为:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0$$

根据文献 [19] 给出的热力学数据, 以稀土元素 La 为例, 计算用稀土处理玻璃纤维表面有可能发生的化学反应中的  $\Delta G_T^0$ , 结果见表 1. 从表 1 可以看出, 在  $120^\circ\text{C}$  玻璃纤维表面处理过程中, La 能够与玻璃纤维表面的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  发生化学反应, 并且 La 与  $\text{SiO}_2$  反应的自由能变化小于其与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  反应的自由能变化, 从热力学角度来看, La 与  $\text{SiO}_2$  的化学反应更易进行. 因而稀土元素吸附在玻璃纤维表面并与纤维表面的  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  反应能够改善纤维与基体之间的浸润性以至提高界面结合力.

表 1 稀土处理玻璃纤维表面过程中有可能发生的化学反应热力学数据

Table 1 Thermodynamic data of chemical reactions possibly occurred during rare earths treating glass fiber surface

No.	Chemical equation	$\Delta H_{393}^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S_{393}^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta G_{393}^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Proceeding condition
1	$4\text{La}(\text{s}) + 3\text{SiO}_2(\text{s}) = 3\text{Si}(\text{s}) + 2\text{La}_2\text{O}_3(\text{s})$	-858.07	-0.035	-844.34	Spontaneously
2	$2\text{La}(\text{s}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) = 2\text{Al}(\text{s}) + \text{La}_2\text{O}_3(\text{s})$	-110.75	0.026	-120.97	Spontaneously

此外, 玻璃纤维表面存在着数量不等、尺寸不同的微裂纹, 并且水分通过吸附作用吸附并渗透到微裂纹中, 这些情况对其强度影响很大<sup>[20]</sup>, 进而会破坏玻璃纤维作为复合材料增强相时的增强效果. 吸附在玻璃纤维表面的另一部分稀土元素以活性稀土原子的形式出现, 它们有可能通过玻璃纤维表面缺陷进入表层并留存于缺陷处, 且由于稀土原子电负性极低, 与 H、O 有极强的化学亲和力, 它作为一个负电中心吸引周围的原子, 成为活性中心, 一些稀土原子在活性中心处进行物理吸附形成活化体, 并在靠近玻璃纤维表面产生畸变区, 这样起到了洁净活化玻璃纤维表面的作用.

拉伸试验结果和断口形貌观察表明, 稀土元素处理玻璃纤维表面时, 存在一最佳值, 即当稀土元素含量为 0.3wt% 时 GF/PTFE 复合材料的拉伸性能最佳. 分析认为, 这可能与稀土活性中心发挥作用的程度有关. 当表面改性剂中稀土含量低时, 稀土原子活性中心在玻璃纤维表面的覆盖率也较小, 在靠近玻璃纤维表面产生畸变区的可能性不大, 故表面处理作用不明显 (图 6(a、b)); 当表面改性剂中稀土含量过高时, 导致大量稀土原子堆积在玻璃纤维表面, 使稀土原子活性中心作用下降 (图 6(d~f)). 因此, 只有当表面改性剂中稀土含量适宜时, 其所形成的活性中心作用才能充分发挥, 表面处理效果最好 (图 6(c)).

稀土原子的 4f 电子对原子核封闭不严, 显示较大的有效核电荷. 由此可认为, 稀土原子对其周围原子的电子有较强的吸引力<sup>[21]</sup>. 因此, 玻璃纤维表面的稀土原子可能吸引 PTFE 中的 F 原子, 使被 F 原子遮蔽的 C 原子裸露出来, 进而形成 RE-F 键或 RE-C 键. 由于稀土离子是典型的硬阳离子, 与氧、氟等有较强的络合能力, 并且其同配位原子之间的结合键多以离子键为主<sup>[22]</sup>, 因此可以认为, 在稀土元素与 PTFE 界面, 稀土元素所形成的 RE-F

键或 RE-C 键具有较强的离子键性。同时, 存在于界面处的稀土化合物, 起到了钉扎作用, 这也进一步改善了玻璃纤维与 PTFE 基体之间的亲和性。因此, 稀土元素处理玻璃纤维表面能够提高玻璃纤维与 PTFE 基体之间的界面结合力, 使稀土元素处理的 GF/PTFE 复合材料具有最佳性能。

以上分析表明, 稀土元素改善界面结合力的机制优于硅烷偶联剂的。对于硅烷的介入, 如 SGS/RES 表面改性剂, 少量吸附在玻璃纤维表面上的硅烷在一定程度上干扰了稀土原子活性中心发挥作用和畸变区形成, 但同时由于靠近纤维表面的畸变区与 PTFE 之间的物理化学作用, 畸变区也阻碍了硅烷在 GF/PTFE 复合材料中形成 IPN, 因此, SGS/RES 比 SGS 能够有效地提高 GF/PTFE 复合材料的界面结合力, 而 RES 是最有效的。

#### 4 结论

1. 由于稀土元素的作用, RES 比 SGS/RES 和 SGS 能够更有效地提高玻璃纤维与 PTFE 之间的界面结合力。

2. 经 RES 处理的 GF/PTFE 复合材料界面结合力主要受稀土元素在 RES 溶液中含量的影响, 当稀土元素含量为 0.2~0.4wt% 时, GF/PTFE 复合材料的拉伸性能大大提高, 并且在稀土元素含量为 0.3wt% 时其性能最佳。

#### 参考文献

- [1] Shonaike G O, Chua S C. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 1998, **17**: 626-650.
- [2] Miwa M, Horiba N. *Journal of Materials Science*, 1994, **29**: 973-977.
- [3] Lee N J, Jang J. *Composites Science and Technology*, 1997, **57**: 1559-1569.
- [4] Hirai Y, Hamada H, Kim J K. *Composites Science and Technology*, 1998, **58**: 91-104.
- [5] Jang J, Lee J Y, Jeong J K. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, **59**: 2069-2077.
- [6] Jang J, Kim H S. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, **60**: 2297-2306.
- [7] St John N A, Brown J R. *Composites: Part A*, 1998, **29A**: 939-946.
- [8] Hamada H, Fujihara K, Harada A. *Composites: Part A*, 2000, **31A**: 979-990.
- [9] Saidpour S H, Richardson M O W. *Composites: Part A*, 1997, **28A**: 971-975.
- [10] Pak S H, Caze C. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, **65**: 143-153.
- [11] Aglan H, Gan Y, El-Hadik M, et al. *Journal of Materials Science*, 1999, **34**: 83-97.
- [12] Zhang Z, Aglan H, Faughnan P, et al. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 1998, **17**: 752-771.
- [13] Wang X Q, Han J C, Du S Y, et al. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 1998, **17**: 1496-1506.
- [14] 穆柏春, 李明, 由向群, 等. 中国稀土学报, 2000, **18** (1): 38-40.
- [15] Jin H M, Zhang L N, Li M S, et al. *Journal of Rare Earths*, 2001, **19** (1): 34-39.
- [16] Li H J, Liu C M, Li G S, et al. *Journal of Rare Earths*, 2001, **19** (1): 49-52.
- [17] 张金柱, 李代钟. 中国稀土学报, 2000, **18** (3): 275-277.
- [18] 王承遇, 陶英. 玻璃表面和表面处理. 北京: 中国建材工业出版社, 1993. 54-63.
- [19] 梁英教, 车荫昌. 无机物热力学数据手册. 沈阳: 东北大学出版社, 1993. 16-485.
- [20] 王荣国, 武卫莉, 谷万里. 复合材料概论. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1999. 35-49.

[21] 钟华仁. 钢的稀土化学热处理. 北京: 国防工业出版社, 1998. 183-208.

[22] 刘光华. 稀土固体材料学. 北京: 机械工业出版社, 1997. 69-79.

## Effect of Rare Earth Elements on Tensile Properties of Glass Fiber Reinforced PTFE Composites

XUE Yu-Jun, CHENG Xian-Hua, XIE Chao-Ying

(School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China)

**Abstract:** Three types of surface modifiers, i.e. silane coupling agent SG-Si900 (SGS), a solution of rare earth elements containing SG-Si900 (SGS/RES), and a solution of rare earth elements (RES) were used for the surface treatment of glass fiber. The tensile properties of glass fiber reinforced polytetrafluoroethylene (GF/PTFE) composites under the different surface treatment conditions were investigated, and the fracture surfaces were analyzed by employing SEM. The experimental results show that RES is superior to SGS/RES and SGS in promoting interfacial adhesion between the glass fiber and PTFE due to the effects of rare earth elements. Meanwhile, the interfacial adhesion of the GF/PTFE composites treated with RES is mainly affected by the content of rare earth elements. The tensile properties of the GF/PTFE composites can be improved considerably when the content of rare earth elements is 0.2~0.4wt%, and the optimum performance of the GF/PTFE composites obtained is at 0.3wt% RE content.

**Key words** rare earth elements; glass fiber; GF/PTFE composites; tensile properties