

第3章 材料的界面理论

界面研究的意义：

聚合物基复合材料是由纤维和基体结合为一个整体，使复合材料具备了原组成材料所没有的性能，并且由于**界面的存在，纤维和基体所发挥的作用，是各自独立而又相互依存的。**

界面是复合材料组成的重要组成部分，它的结构与性能，以及粘合强度等因素，直接关系到复合材料的性能。所以，复合材料界面问题的研究有着十分重要的意义。

主要内容

3.1 界面的基本概念

3.2 界面的形成与作用机理

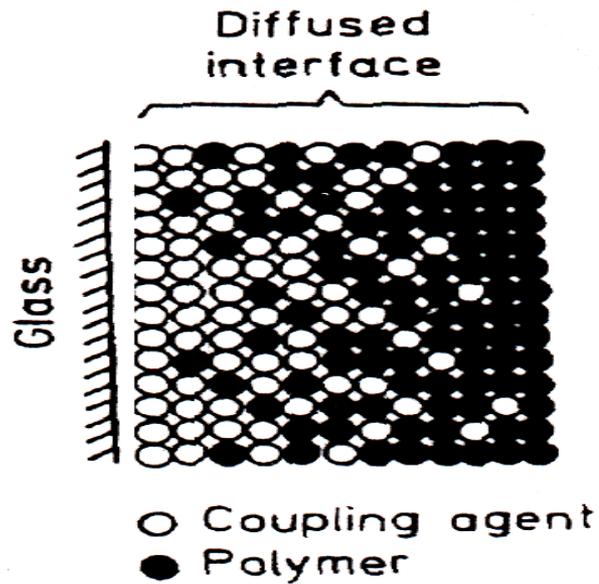
3.3 界面的破坏机理

3.4 纤维的表面处理

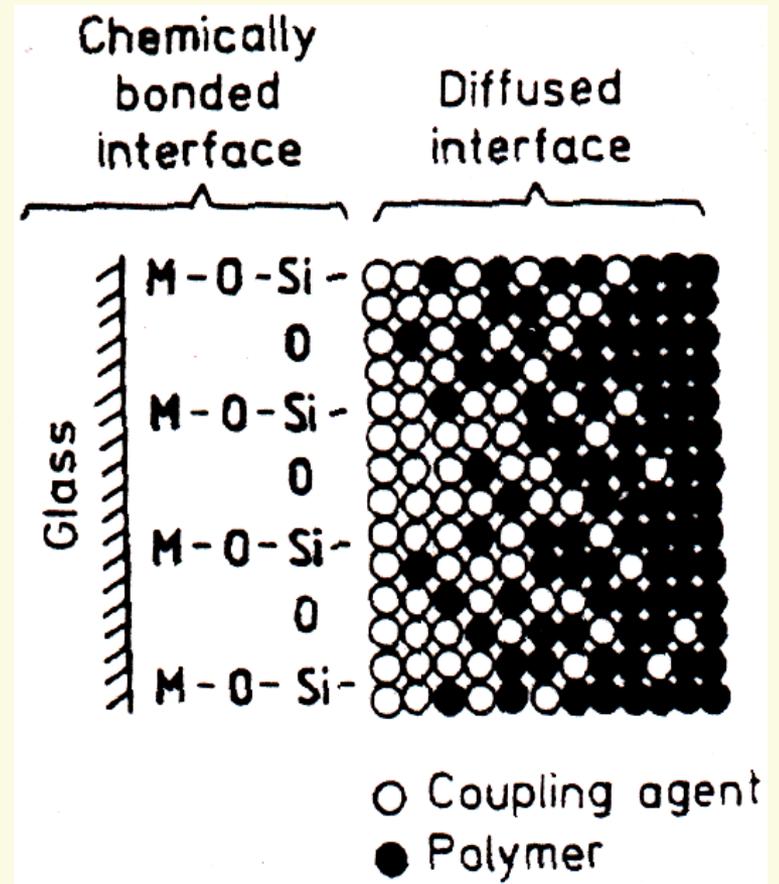
了解界面结构对材料整体性能的影响，必须先表征界面相的**化学、物理结构，厚度和形貌，粘接强度和残余应力**等，从而可以寻找它们与**复合材料性能**之间的关系。

3.1 界面的基本概念

什么是复合材料的界面?



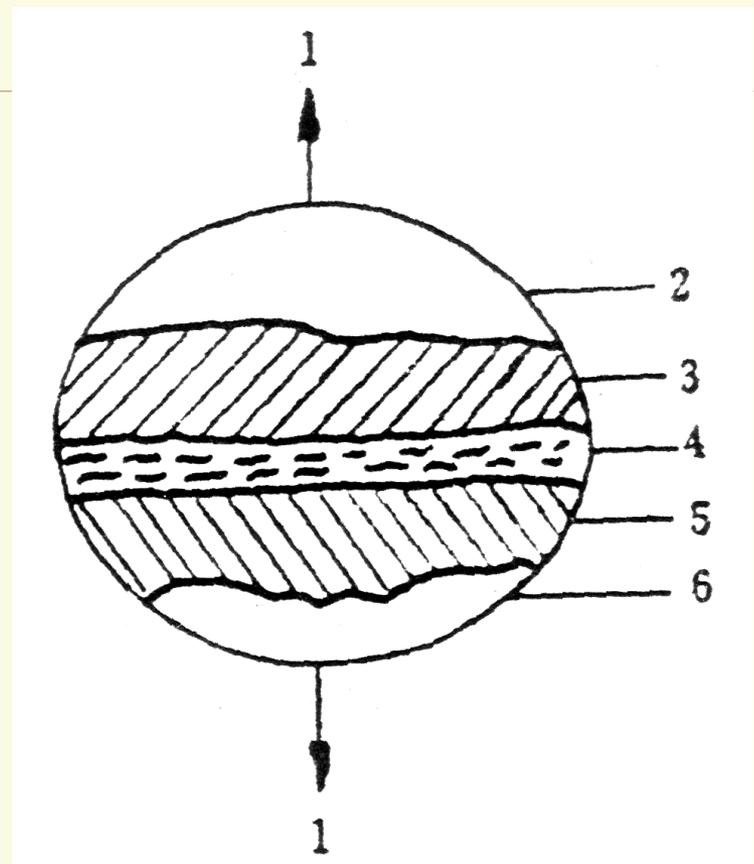
许多复合材料的纤维与基体的粘接性差，为了改善两者的粘结性，在两相的界面上加入一些改性剂，如偶联剂等，这样在纤维、基体之间的界面上，形成一种新的界面，该界面层的结构与性能已不同于原来的两相界面。



我们所说的界面，并非是一个没有厚度的理想几何面。实验已证明，两相交接的区域是一个具有相当厚度的界面层，即中间相。

PMC界面区域(interface zone of PMC)示意图

- 1-外力场;
- 2-树脂基体;
- 3-基体表面区;
- 4-相互渗透区;
- 5-增强剂表面区;
- 6-增强剂



复合材料界面结构与性能特点:

i) 非单分子层, 其组成、结构形态、形貌十分复杂、形式多样, 界面区至少包括: 基体表面层、增强体表面层、基体/增强体界面层三个部分。

ii) 具有一定厚度的界面相 (层), 其组成、结构、性能随厚度方向变化而变化。

iii) 界面的比表面积或界面相的体积分数很大 (尤其是纳米复合材料) 界面效应显著: 复合材料复合效应产生的根源。

iv) 界面缺陷形式多样 (包括残余应力) 对复合材料性能影响十分敏感。

界面效应：

- ① 物理效应，引起各组分之间互相浸润、扩散、相容性、界面自由能结构网络互穿的变化；
- ② 化学效应：导致界面上的化学反应，形成新的界面层结构；
- ③ 力学效应：引起界面上的应力分布。

3.2 界面的形成与作用机理

3.2.1 界面的形成

复合材料体系对界面要求各不相同，它们的成型加工方法与工艺差别很大，各有特点，使复合材料界面形成过程十分复杂，理论上可分为**两个阶段**。

（接触—吸附与浸润—交互扩散—化学结合或物理结合）——**固化**。

化学结合可看作是一种特殊的浸润过程

第一阶段：

增强体与基体在一组份为液态（或粘流态）时的接触与浸润过程。（界面形成与发展的关键阶段）

在复合材料的制备过程中，要求组分间能牢固地结合，并有足够的强度。要实现这一点，必须要使材料在界面上形成能量最低结合，通常都存在一个液体对固体的相互浸润。

所谓浸润，即是把不同的液滴放到不同的固体表面上，有时液滴会**立即铺展开来**，遮盖固体的表面，这一现象称为“**浸润**”。

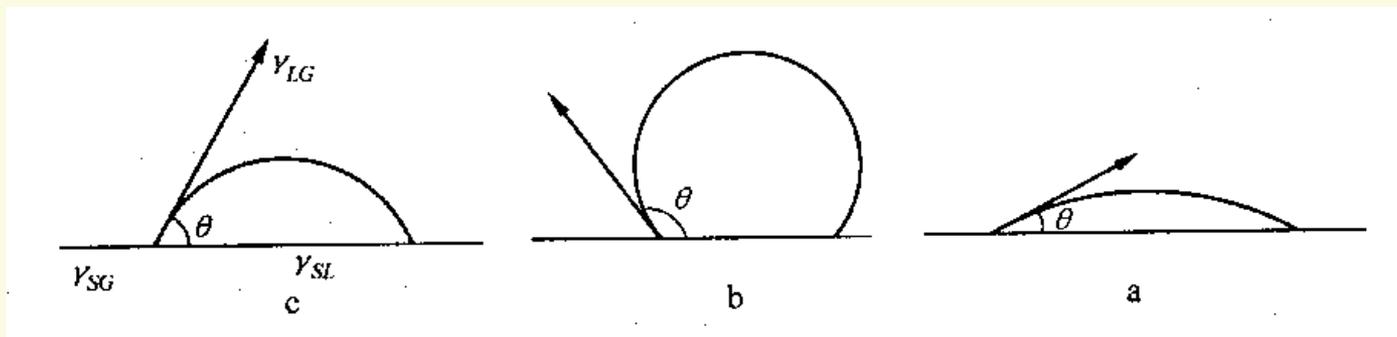
有时液滴仍**团聚成球状**，这一现象称为“**不浸润**”或“**浸润不好**”。

液体对固体的浸润能力，可以用浸润角 θ 来表示

当 $\theta \leq 90^\circ$ 时，称为浸润；

当 $\theta \geq 90^\circ$ 时，称为不浸润；

当 $\theta = 0^\circ$ 及 180° 时，则分别为完全浸润和完全不浸润。



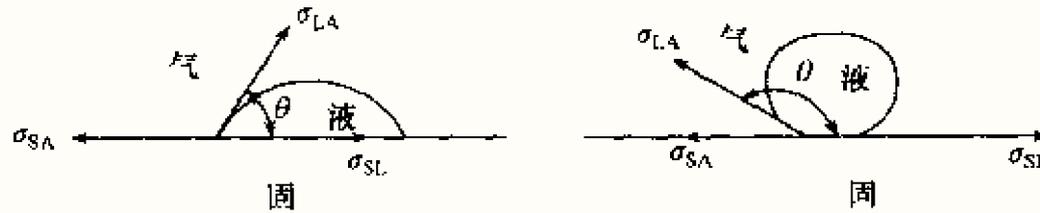


图 4-2 液体在固体表面浸润情况

1805年Young提出平衡接触角 θ 与固气、固液和液气界面自由能有下述关系：
$$\sigma_{SA} = \gamma_{SL} + \sigma_{LA} \cos\theta \quad (3-1)$$

讨论：① 若 $\sigma_{SA} < \gamma_{SL}$ ，则 $\cos\theta < 0$ ， $\theta > 90^\circ$ ，液体不能浸润固体。当 $\theta = 180^\circ$ 时，表面完全不浸润，液体呈球状；

② 若 $\sigma_{LA} > \sigma_{SA} - \gamma_{SL}$ 时，则 $1 > \cos\theta > 0$ ， $\theta < 90^\circ$ ，液体能浸润固体；

③ 若 $\sigma_{LA} = \sigma_{SA} - \gamma_{SL}$ 时，则 $\cos\theta = 1$ ， $\theta = 0^\circ$ ，这时液体完全浸润固体；

④ 若 $\sigma_{LA} < \sigma_{SA} - \gamma_{SL}$ 时，则液体在固体表面完全浸润（ $\theta = 0^\circ$ ）时仍未达到平衡而铺展开来。

从式 (3 - 1) 可知，改变研究体系的表面张力 σ ，就能改变接触角 θ ，即改变系统的润湿情况。

固体表面的润湿性能与其结构有关，改变固体的表面状态，即改变其表面张力，就可以达到改变润湿情况的目的，如对增强纤维进行表面处理，就可改变纤维与基体材料间的润湿情况

第二阶段：

液态（或粘流态）组分的固化过程，即**凝固或化学反应**。

固化阶段受第一阶段影响，同时它也决定着所形成的界面层的结构。

以热固性树脂的固化过程为例，固化剂所在位置是固化反应的**中心**，固化反应从中心以辐射状向四周扩展，最后形成**中心密度大、边缘密度小的非均匀固化结构**，密度大的部分称做**胶束或胶粒**，密度小的称做**胶絮**。

在依靠树脂本身官能团反应的固化过程中也出现类似的现象。

后处理过程：固-固界面自身完善与平衡的过程

界面的作用：

使纤维和基体形成一个整体，通过它传递应力。如果纤维表面没有应力，而且全部表面都形成了界面，则界面区传递应力是均匀的。

实践证明，**应力是通过基体与纤维间的粘合键传递的**。若基体与纤维间的湿润性不好，胶接面不完全，那么应力的传递面积仅为纤维面积的一部分，所以为使复合材料内部能均匀传递应力，显示出优良的性能，要求复合材料的制备过程中形成一个完整的界面区。

3.2.2 界面的作用机理

在组成复合材料的两相中，一般总有一相以溶液或熔融流动状态与另一固相相接触，然后进行固化反应使两相结合在一起，在这个过程中，两相间的作用和机理一直是人们关心的问题，但至今尚不完全清楚。

从已有的研究成果总结为以下几种理论，包括：

- ① 化学键理论
- ② 浸润理论
- ③ 减弱界面局部应力作用理论
- ④ 摩擦理论

每一理论只能部分解释某些现象或某些结果。都有一定局限性。实际的界面现象复杂的多，需多方面、多角度加以分析。迄今，未能建立一个统一的界面响应理论模型。

(1) 化学键理论(在复合材料组分之间发生化学作用, 在界面上形成共价键结合.)

1949年提出化学键理论。

该理论的主要观点是：偶联剂分子应至少含有两种官能团，第一种官能团在理论上可与增强材料起化学反应，第二种官能团在理论上应能参与树脂的固化反应，与树脂分子链形成化学键结合，于是，偶联剂分子像“**桥**”一样，将增强材料与基体通过共价键牢固地连接在一起了。

例如，使用甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷、乙基三氯硅烷和乙烯基烷氧基硅烷及二烯丙基烷氧基硅烷于不饱和聚酯/玻璃纤维体系中。结果表明含不饱和基硅烷的制品强度比饱和基的高出几乎2倍，显著地改善了树脂/玻璃纤维两相间的界面黏结。

- ◆ **该理论对许多未使用偶联剂或虽然使用了偶联剂但理论上不能形成化学键的复合体系，它是无能为力的。**

(2) 浸润理论

浸润吸附理论认为，高聚物的黏结作用可以分为两个阶段：

第一阶段：高聚物大分子借助于宏观布朗运动从溶液或熔融体中，移动到被粘物表面；再通过微布朗运动，大分子链节逐渐向被粘体表面的极性基体靠近。没有溶剂时，大分子链节只能局部靠近表面，而在压力作用下或加热使黏度降低时，便可与表面靠得很近。

第二阶段：发生吸附作用。当被粘体与黏结剂分子间距 $<0.5\text{nm}$ 时，范德华力开始发生作用，从而形成偶极 - 偶极键、偶极 - 诱导偶极键、氢键等。

此理论认为**黏结力决定于次价键力**，其根据是：

- ① 同一种黏结剂可黏接各种不同材料；
- ② 一般黏结剂与被粘体的惰性很大，它们之间发生化学作用可能性很小。

Bancroft指出，被粘体对粘结剂吸附越强烈，粘结强度越高。

浸润性的观点认为：欲使基体能在纤维上铺展，基体的表面张力**必须要小于**增强材料或经过偶联剂处理后的临界表面张力。

双酚A环氧树脂的表面张力为 42.5×10^{-5} N/m，聚酯树脂为 35×10^{-5} N/m，，所以要求玻璃纤维的临界表面张力对环氧树脂至少是 42.5×10^{-5} N/m以上，对聚酯树脂应在 35×10^{-5} N/m以上；否则在界面上将会引起空隙。

吸附理论的局限性:

- ① 实验表明, 剥离高聚物薄膜时所需能量达 $10^4 \sim 10^8 \text{ erg} (\times 10^{-7} \text{ J}) / \text{cm}^2$, 这大大超过了克服分子间力所需的能量, 这表明界面上不仅仅有分子间力的作用;
- ② 实验表明, 黏接功取决于黏接层剥离的速率, 但分子间力的强弱不应取决于两粘结表面的分离速率, 所以粘接不是仅由分子间力决定的;
- ③ 该理论是粘接剂与被粘接体的极性基团的相互作用为基础的, 因此它不能解释为什么非极性聚合物间也会有粘接力。

(3) 减弱界面局部应力作用理论

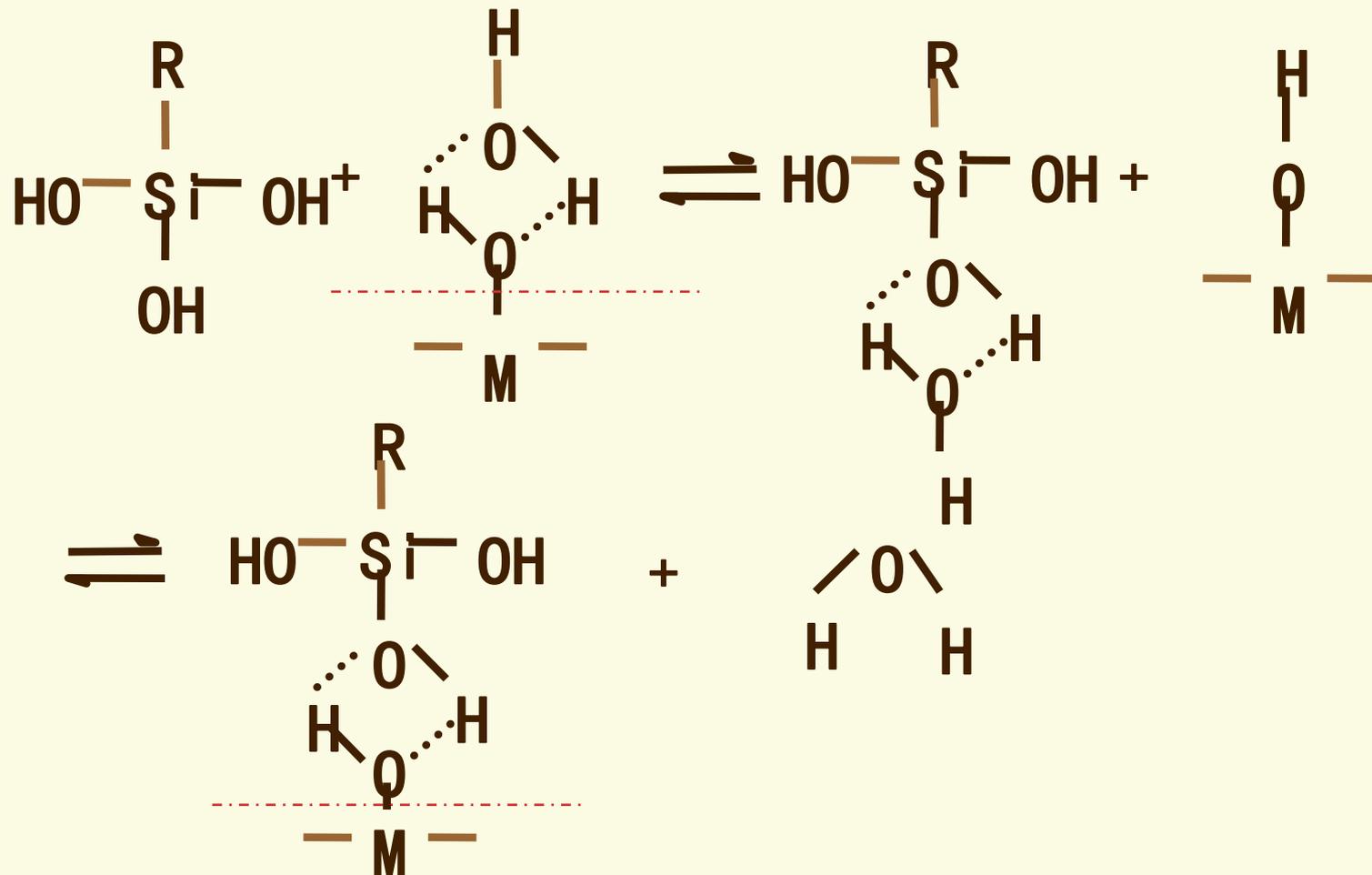
聚合物复合材料固化时，聚合物将产生收缩现象，而且基体与纤维的热膨胀系数相差较大，因此在固化过程中，纤维与基体界面上就会产生**附加应力**，这种附加应力会使界面破坏，导致复合材料的性能下降。

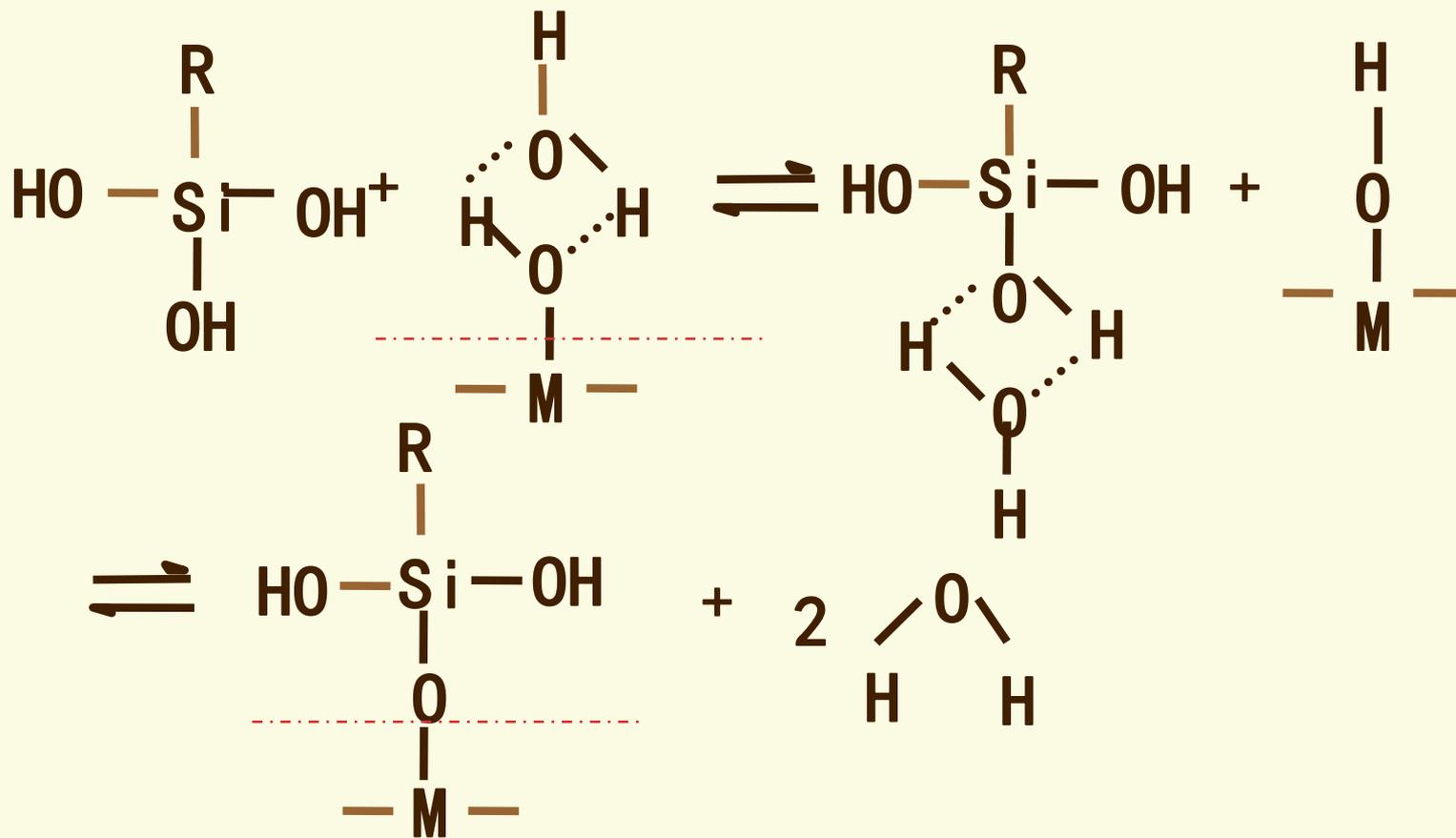
在外载荷作用产生的应力，在复合材料中的分布也是不均匀的。因为从观察复合材料的微观结构可知，纤维与树脂的界面不是平滑的，结果在界面上某些部位集中了比平均应力高的应力。这种**应力集中**将首先使纤维与基体间的化学键断裂，使复合材料内部形成微裂纹，这样也会使复合材料的性能下降。

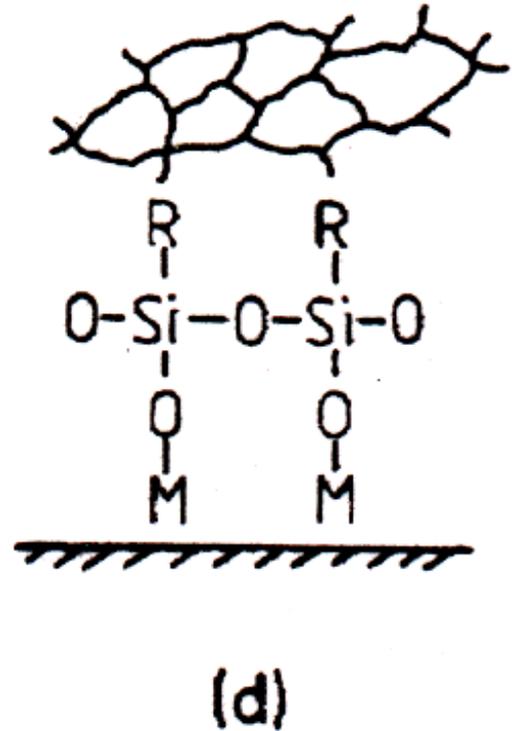
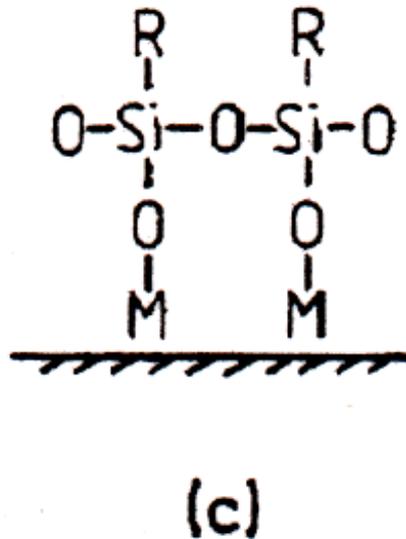
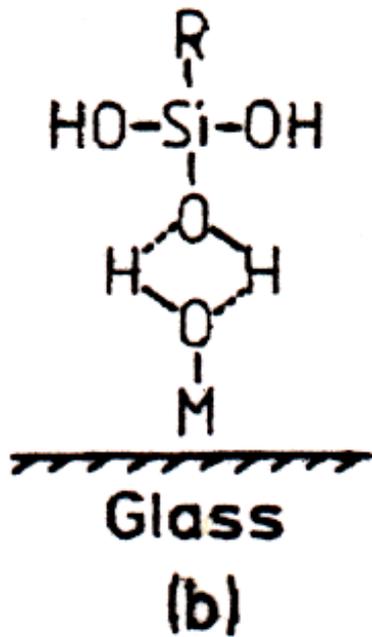
减弱界面局部应力作用理论认为：处于基体与增强材料界面间的处理剂，提供了一种具有“自愈能力”的化学键，这种化学键在外载荷作用下，处于不断形成与断裂的动态平衡状态。

低分子物（一种是水）的原来侵蚀，将使界面的化学键断裂，在应力作用下，处理剂能沿增强材料的表面滑移，滑移到新的位置后，已经断裂的键又能重新结成新的键，使基体与增强材料之间仍保持一定的粘结强度。这个变化过程的同时使应力松弛，从而减弱了界面上某些点的应力集中，这种界面上化学键断裂与再生的动平衡，不仅阻止了水等低分子物的破坏作用，而且由于这些低分子物的存在，起到了松弛界面局部应力的作用。

这种理论的依据是：经水解后的处理剂（硅醇）在接近覆盖水膜的亲水增强材料表面时，由于它也具有生成强力氢键的能力，所以具有足以同水争夺与增强材料表面作用的机会，结果同增强材料的表面的羟基键合，这一过程存在着两个可逆反应。







偶联剂的功能：（a）有机硅烷水解形成硅醇；（b）硅醇的羟基与玻璃表面之间的氢键合；（c）结在玻璃表面的聚硅氧烷；（d）与聚合物反应的官能R基团

硅烷处理剂的—R集团与基体作用后，会生成两种稳定的膜：刚性膜和柔性膜，他们成了基体的一部分。

①刚性膜如图4-3：

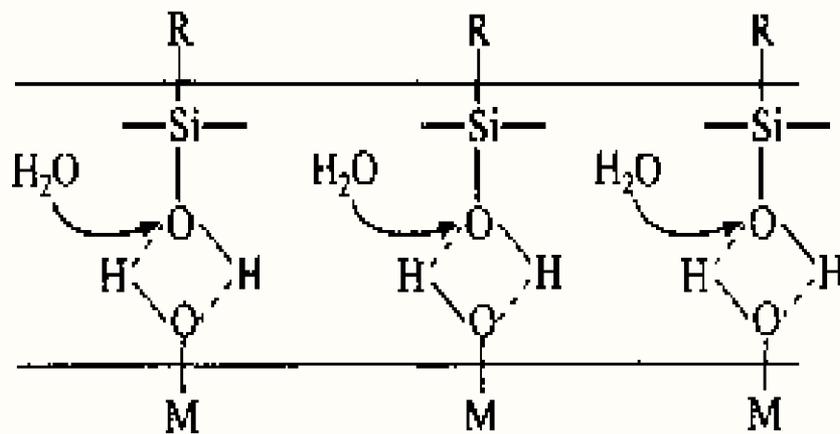


图 4 - 3 聚合物刚性硬膜与增强材料粘接

只要界面是刚性或可移动的，在水的存在下，处理剂与增强材料表面生成的键水解后，生成的游离硅醇保留在界面上，最终能恢复原来的键，或与相邻的增强材料表面上的基团(活性点)形成一个新键，所以处理剂与增强材料表面向化学键的形成与破坏，是处于可逆的动平衡状态。只要处理剂与基体间形成的刚性硬膜保持完整性，那么在应力的作用下，处理剂与增强材料间的化学键破坏后，在相邻的部位又会重新形成。这种动态平衡的总的效果，使基体与增强材料间的结合保持完整。而且起到了减弱应力的作用，这一效果是在较大的范围内才能看到的。

上述理论还可通过复合材料受酸、碱及水的作用后性能的对比得到证实。

酸或碱都是硅氧键(-Si-O-)水解的有效催化剂，若基体通过处理剂与增强材料间形成的键(硅氧键-Si-O-)，是不能可逆变化的耐久的共价键，则复合材料的力学性能在酸或碱的作用下的降低，应比在水中下降的快。但实验证明，用硅烷处理剂处理后的增强材料制成的复合材料，在pH分别为2、4、6、8及10的酸或碱液中煮沸24h后，其弯曲强度并没有比经水作用后的有异常的降低，可见处理剂与增强材料表面间形成的键，是能够可逆变化的共价键。

3.3 界面的破坏机理

3.3.1 影响界面的粘合强度的因素

1) 纤维表面晶体大小及比表面积

碳纤维表面晶体增大，碳纤维石墨化程度上升，模量增高，导致表面更光滑、更惰性，它与树脂黏附性和反应性变的更差，所以**界面粘合强度下降**。

纤维的比表面积大、粘合的物理界面大、粘合强度高。

但以上两点并不绝对!

因为不同的纤维以及不同的表面处理其孔径分布和表面反应基体及其浓度是各异的。同时，不同的基体体系相对分子质量大小、黏度大小，它与表面反应基团的反应能力也不一样，所以应具体问题具体分析。

2) 浸润性

界面的粘合强度随**浸润性增加而增加**。

如果完全浸润，树脂在界面上物理吸附所产生的粘合强度是很大的，但实际上由于纤维表面上吸附有气体及其他污物，不能完全浸润，故吸附的气体及污物没有被排挤走，留在界面成为空隙，使材料的空隙率上升，层剪强度下降。

3) 界面反应性

界面粘合强度**随界面反应性的增加而增大。**

比如用硅烷偶联剂改性玻璃纤维表面，复合材料性能得到改善。

因此，制备复合材料时，要尽可能多地向界面引入反应基团，增加界面化学键合比例，这样有利于提高复合材料性能。

4) 残余应力对界面粘合强度的影响

在复合材料未受外力时，界面上仍存在应力或应力分布，这就是“残余应力”。

残余应力来源：

- ① 增强相与基体相热膨胀系数不匹配
- ② 成型过程中，由高温-室温化学和物理变化引起的各组元体积收缩的不同。

3.3.2 界面破坏机理

复合材料的破坏机理要从纤维、基体及界面在载荷作用和介质作用下的变化来进行研究，其中，了解界面破坏的机理是很重要的，因为纤维和基体是通过界面构成一个复合整体的。

破坏机理：

- ① 裂纹扩展引起界面的破坏**
- ② 介质引起界面的破坏**

(1) 裂纹扩展引起界面的破坏

破坏的来源

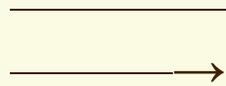
基体内、增强体内和界面上均存在微裂纹、气孔、内应力

在力场或外界环境（如介质、水） **微裂纹和缺陷按本身的规律发展，并消散能量**

—————
→

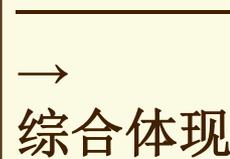
破坏形式

5种基本破坏形式



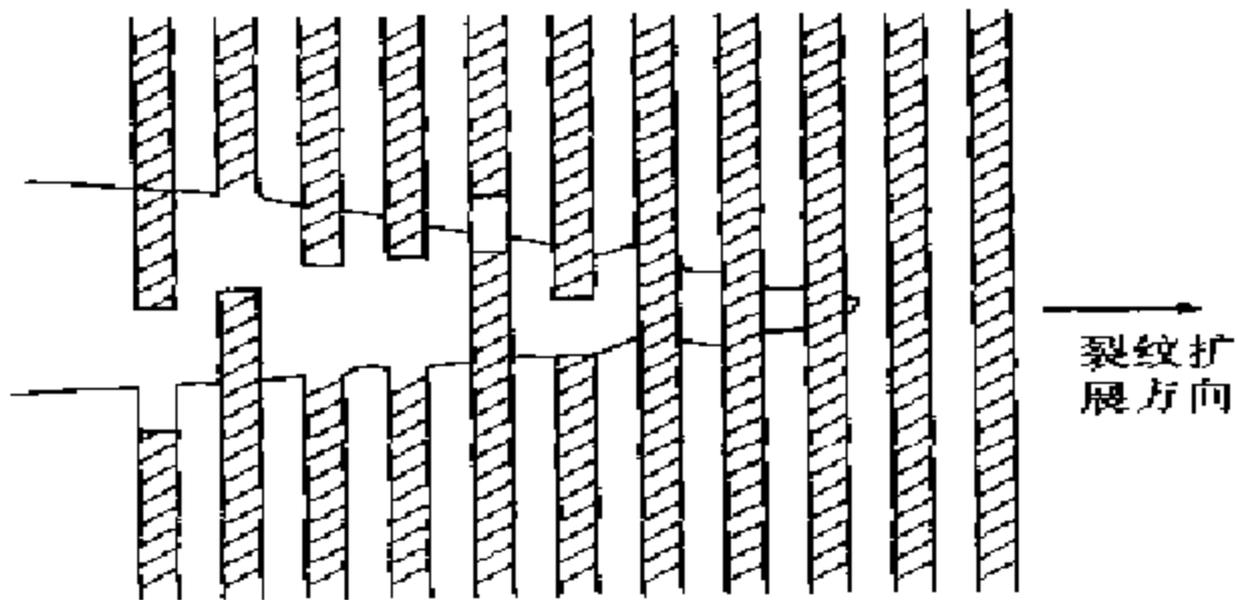
- i) 基体断裂
- ii) 纤维断裂
- iii) 纤维脱粘
- iv) 纤维拔出(摩擦功)
- v) 裂纹扩展与偏转

5种形式

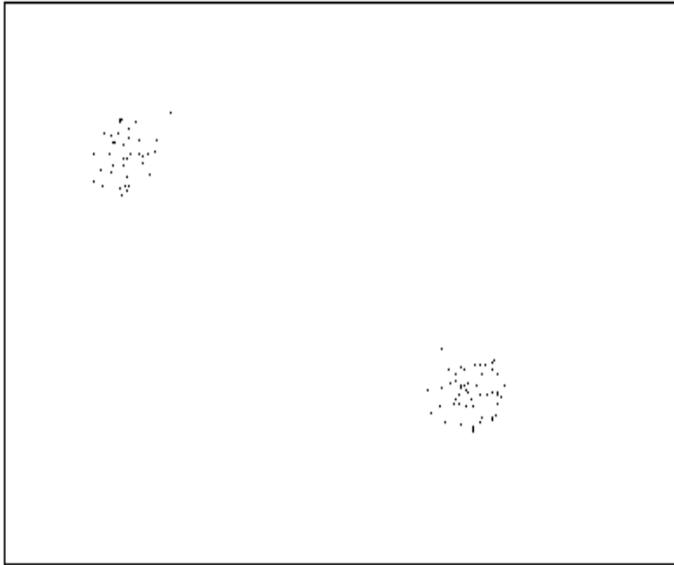


复合材料的破坏与失效

复合材料的破坏机制则是上述5种基本破坏形式的组合与综合体现的结果



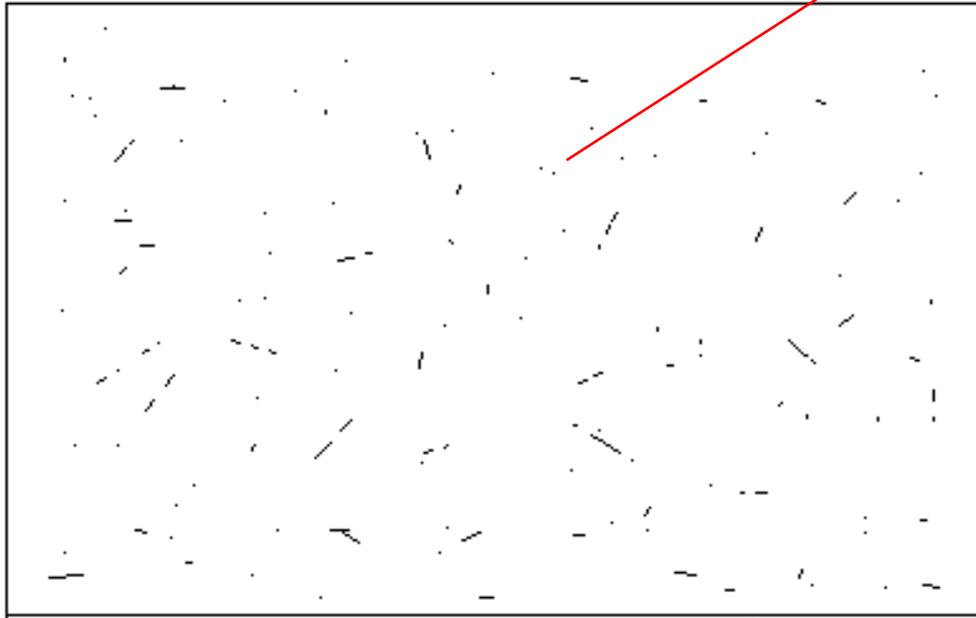
纤维复合材料中的裂纹尖模型



界面脱粘

纤维断裂

界面脱粘



(2) 介质引起界面的破坏

1) 水的浸入

大量的实验事实证明水是通过扩散过程而进入界面，进入的途径有三条：

一是从树脂的宏观微裂缝处进入，这种宏观微裂缝是树脂固化过程中所产生的化学应力和热应力引起的；

二是树脂内存在的杂质，尤其是水溶性无机物杂质，遇到水时，因渗透压的作用形成高压区，这些高压区将产生微裂纹，水继续沿微裂缝浸入；

三是通过工艺过程中在复合材料内部形成的气泡，这些气泡在应力作用下破坏，形成互相串通的通道，水很容易沿通道达到很深的部位。

2) 水对玻璃纤维表面的化学腐蚀作用

当水进入复合材料达到玻璃纤维表面时，使玻璃纤维表面的碱金属溶于其中，水溶液变成碱性，加速了表面的腐蚀破坏，最后导致玻璃纤维的二氧化硅骨架的解体，纤维强度下降，复合材料性能减退。这种腐蚀破坏，尤其在玻璃纤维表面有结构缺陷处更为严重。

玻璃纤维复合材料表面上吸附的水，浸入界面后，发生水与玻璃纤维及树脂间的化学变化，引起界面粘接破坏，致使复合材料破坏。

表 4-2 玻璃纤维复合材料在不同湿度空气中性能的变化

相对湿度/%	拉伸强度/MPa	拉伸弹性模量/GPa	拉伸比例极限/MPa
干燥原始数据	322	17.3	176
55	269	15.6	143
97	223	11.3	112

3) 水对树脂的降解作用

水对树脂的作用通常有两种效应：

一为物理效应，即水分子可以破坏高聚物内部的氢键及其他次价键，使高聚物发生增塑作用，导致热机械性能下降，这种效应是可逆的，一旦将水驱走，性能可以复原；

二为化学效应，即水分子与高聚物中某种键（如酯键、醚键等）起化学作用，使之断裂，导致高聚物降解，粘结接头失去强度。水对树脂产生降解反应，是一个不可逆的反应过程，但不同的树脂，水对其降解的能力不同。

由于树脂的水解引起大分子链的断裂（降解），致使树脂层破坏，进而造成界面粘结破坏。水解造成的树脂破坏，是一小块一小块的不均匀破坏，由于接触水的机会不同，所以树脂的水解，在接近复合材料表面层的部位，破坏较多，而在复合材料中心部位，破坏较少。

4) 水溶胀树脂导致界面脱粘破坏

水进入粘接界面后，使树脂发生溶胀，当树脂溶胀后，粘结界面上就产生一个剪应力，一旦这种剪应力大于界面粘接力时，则界面发生脱粘破坏。

5) 水进入孔隙产生渗透压导致界面脱粘破坏

当水进入粘接接头，水就在微空隙中聚集形成微水袋。微水袋内的水与树脂接触，某些杂质溶于其中，使袋内外形成浓度差，导致袋内产生渗透压。

在一定温度下，随着时间的推延，袋内水溶液浓度不断增加，渗透压大于界面黏结力，粘结界面就发生脱粘导致破坏。

6) 水促使破坏裂纹的扩展

水对复合材料的作用，除了对界面起破坏作用外，还会促使破坏裂纹的扩展。

$$\delta_E \geq \delta_\sigma + \delta_\psi$$

δ_E 应力引起弹性应变所消耗的能量

δ_σ 形成新表面所需的能量

δ_ψ 塑性变形所需的能量

水的作用降低了纤维的内聚能

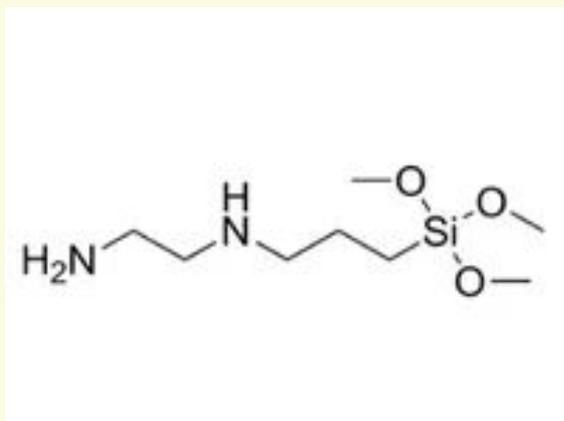
水会脆化玻璃纤维的作用



以上所述有关界面破坏机理的观点，并不完善，当前复合材料破坏机理的问题，颇受国内外研究者的重视。

补充知识:

硅烷偶联剂是一类分子中同时含有两种不同化学性质的有机硅化合物，硅烷偶联剂的分子结构式一般为 $Y-R-Si(OR)_3$ (式中Y—有机官能基, $SiOR$ —硅烷氧基)。



通过使用硅烷偶联剂，可在无机物质和有机物质的界面之间架起“分子桥”，把两种性质悬殊的材料连接在一起，形成有机基体-硅烷偶联剂-无机基体的结合层，提高复合材料的性能和增加粘接强度。广泛用于汽车工业、密封胶粘合剂、复合材料、塑料加工、涂料、金属表面处理和建筑防水等领域。

国外硅烷偶联剂主要生产企业：**美国陶氏化学**（道康宁）、欧洲**瓦克化学**工业公司（张家港生产基地是瓦克集团规模最大的生产基地之一）、**赢创**、**信越**化学工业株式会社（信越有机硅）、**迈图高新**（传承了原美国通用电气公司（GE）高新材料部门业务）等国际有机硅巨头。

国内有机硅主要生产厂家：

浙江新安化工集团股份新安股份（600596）；江西晨光新材料股份有限公司；江苏国泰（002091）；唐山三孚硅业股份有限公司；江西宏柏新材料股份有限公司；湖北江瀚新材料股份有限公司；湖北新蓝天新材料股份有限公司；宁波润禾材料（300727）；仪征天扬化工有限公司；山东硅科新材料有限公司；南京曙光化工集团；湖北武大有机硅新材料股份有限公司；南京飞腾新材料科技有限公司；南京和润偶联剂有限公司等