

文章编号:1674-2869(2014)07-0039-04

乙酸酐改性对芳纶/环氧复合材料的影响

季家友¹,夏 宁²,苏 奇³,祝 云¹,沈 凡¹,徐 慢¹

1. 武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074;
2. 武汉轻工大学食品科学与工程学院,湖北 武汉 430023;
3. 四川东材科技集团股份有限公司,四川 绵阳 621000

摘 要:为提高芳纶Ⅲ/环氧复合材料界面粘结强度,用乙酸酐分别在常温、50℃、75℃、100℃条件下对芳纶Ⅲ改性处理,分别用傅里叶变换红外光谱仪、扫描电子显微镜、X 射线光电子能谱仪对改性前后芳纶Ⅲ纤维表面性质及性能进行表征.用处理前后的纤维与 24A 聚胺酯树脂按质量比为树脂:纤维=1:1.5 的比例分别称取,将二甲苯溶解后的树脂溶液均匀地涂覆于处理过的纤维表面制成预浸料,然后用层压法将其制成复合材料.按照 GB/T 1449-2005 标准,分别测试其弯曲强度.结果表明:经改性处理过的纤维表面较未处理时含氧基团增加、表面变粗糙,制备的复合材料的弯曲强度较未处理时提高了 35.8%.乙酸酐对芳纶Ⅲ改性处理的方法操作简便、效果显著,是一种非常有效的化学改性方法.

关键词:芳纶;复合材料;表面改性;界面粘结

中图分类号:TB332 **文献标识码:**A **doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2014.07.008

0 引 言

芳纶Ⅲ是国产最好的纤维,其主要化学成分是聚对苯二甲酰对苯二胺,它具有高强度、高模量、密度低、耐化学腐蚀、热稳定性好、抗火性佳、耐磨性强等优点.在航空航天、国防军事、化工、以及电子通讯等领域有广泛应用^[1].

芳纶Ⅲ分子链间通过酰胺基的氢键结合成片状结构,呈现表面惰化不易与树脂结合,因此需对纤维进行表面改性处理,国内外研究学者对于芳纶Ⅲ的表面处理方面开展了大量研究工作^[2-6].从原理上看芳纶Ⅲ的处理方法可分为物理改性方法和化学改性方法两大类^[5].改性的原理可归结为纤维表面变粗糙增大纤维与树脂的接触面积和表面引入含氧基团两大类.乙酸酐分子链上含有大量的含氧基团且本身具有一定的腐蚀性,因此尝试选用乙酸酐对芳纶Ⅲ进行表面改性研究,本文主要研究了乙酸酐不同处理温度对纤维和树脂粘结性的影响,属于化学改性的范畴.

1 实验部分

1.1 实验原材料

实验所需原材料详见表 1.

表 1 实验所用原料与试剂

Table 1 Raw materials and reagents

试剂名称	规格	厂家
芳纶Ⅲ	30tex	广州彩艳股份有限公司
丙酮	AR	天津星月化工有限公司
24A 环氧树脂	工业级	厦门复晟复合材料有限公司
二甲苯	AR	天津市科密欧化学试剂有限公司
乙酸酐	AR	上海试剂一厂
蒸馏水	—	自制

1.2 试样制备

1.2.1 芳纶Ⅲ的表面处理 将一定量芳纶Ⅲ布置于丙酮溶液中煮沸 2 h,再置于常温下浸泡 24 h,以除去纤维表面的工业杂质,取出烘干后分为若干组分别置于常温、50、75、100℃乙酸酐中处理 2 h,取出后用丙酮洗涤、烘干备用.

1.2.2 芳纶Ⅲ增强树脂基复合材料的制备

按 $m(\text{树脂}):m(\text{纤维})=1:1.5$ 的比例称取 24A 聚胺酯树脂,并用二甲苯于 85℃下溶解 24A 聚胺酯树脂,二者质量比 $m(\text{二甲苯}):m(\text{树脂})=1:1.5$.再将该树脂溶液均匀地涂覆于处理过的纤维表面制成预浸料,待二甲苯挥发完全后,按一定尺寸裁剪预浸料,叠成一定厚度的平板样后用层压

收稿日期:2014-04-22

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(213005105);湖北省自然科学基金面上项目(2013CFB319);武汉市科技攻关计划(2013010501010138);湖北省科技厅省级科技项目(2013HB12);武汉工程大学青年科学基金(Q201301)

作者简介:季家友(1983-),男,山东日照人,讲师,博士.研究方向:节能新材料、环保新材料.

法制成复合材料. 成型工艺参数为: 温度 140 ℃、成型时间 2.5 h、压力 2 MPa, 脱模后切成标准试样以备测试.

1.3 性能测试

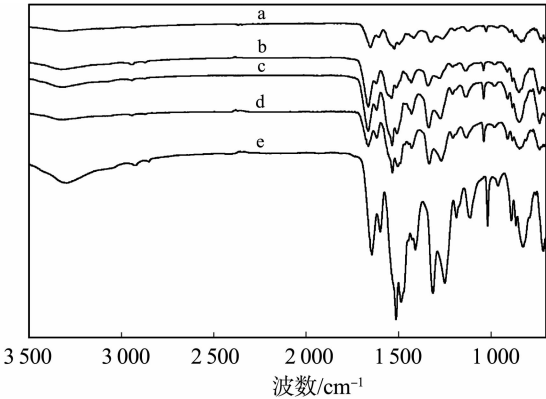
对改性前后的芳纶纤维样品用红外光谱仪 (Magna-IR670 型, 美国 Nicolet 公司) 测试; 用扫描电子显微镜 (S-3400N, 日本 HITACHI 公司) 观察处理前后芳纶 III 表面的微观形貌; 用 X 射线光电子能谱仪 (ESCALAB M K II, 英国 VG 公司) 测试改性前后的样品纤维表面元素变化; 按照 GB/T 1449-2005, 试样尺寸为长 100 mm, 宽 15 mm, 厚 2.5~3 mm, 分别测试处理前后试样的弯曲强度.

2 结果与讨论

2.1 不同处理条件对芳纶 III 表面组成的影响

图 1 为不同处理条件下芳纶 III 的红外光谱图. 从图 1 中可见, 所有测试试样在 3 290 cm^{-1} 处出现了明显的酰胺基上的 N—H 键的伸缩振动, 在 1 637 cm^{-1} 附近处出现的振动吸收峰是芳纶中的一 CO—键的伸缩振动, 1 255 cm^{-1} 附近的吸收峰对应的是一 CONH—基团中—NH—键和—CN—键的耦合振动, 均为芳纶 III 的特征吸收谱带. 对经处理前后的纤维样品的红外谱图进行比较, 发现纤维经过改性处理后并未出现新的吸收峰, 对应位置也未发生明显移动, 只是各特征峰的相对强度发生了改变, —CO—键的伸缩振动吸收峰的强度相对增强, 而酰胺基上 N—H 键的伸缩振动吸收峰的强

度相对变弱. 推测乙酸酐在芳纶 III 表面引入一些含氧官能团, 使纤维表面含氧基团所占的比例相对增加, 从而优化了纤维的表面性质.



注: a 为未处理; b 为常温; c 为 50 ℃; d 为 75 ℃; e 为 100 ℃

图 1 不同处理条件下芳纶 III 的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR of aramid fiber III under different treatment condition

2.2 不同处理条件对芳纶 III 表面微观形貌的影响

图 2 为不同处理条件下芳纶 III 表面微观形貌. 如图 2 所示, 未处理的芳纶 III 表面光滑, 而乙酸酐处理的芳纶 III 随着处理温度的递增, 粗糙度先增加后减少, 在乙酸酐 75 ℃ 处理条件下, 粗糙度达到最高. 芳纶 III 变粗糙是乙酸酐腐蚀的结果, 处理温度越高, 腐蚀作用越剧烈, 当超过一定的临界温度后, 反应过程过于激烈致使纤维表面的褶皱和沟壑也被腐蚀掉, 表面反而又趋于光滑. 纤维表面的粗糙度可增加纤维与树脂的接触面积, 有利于提升复合材料界面粘结强度.

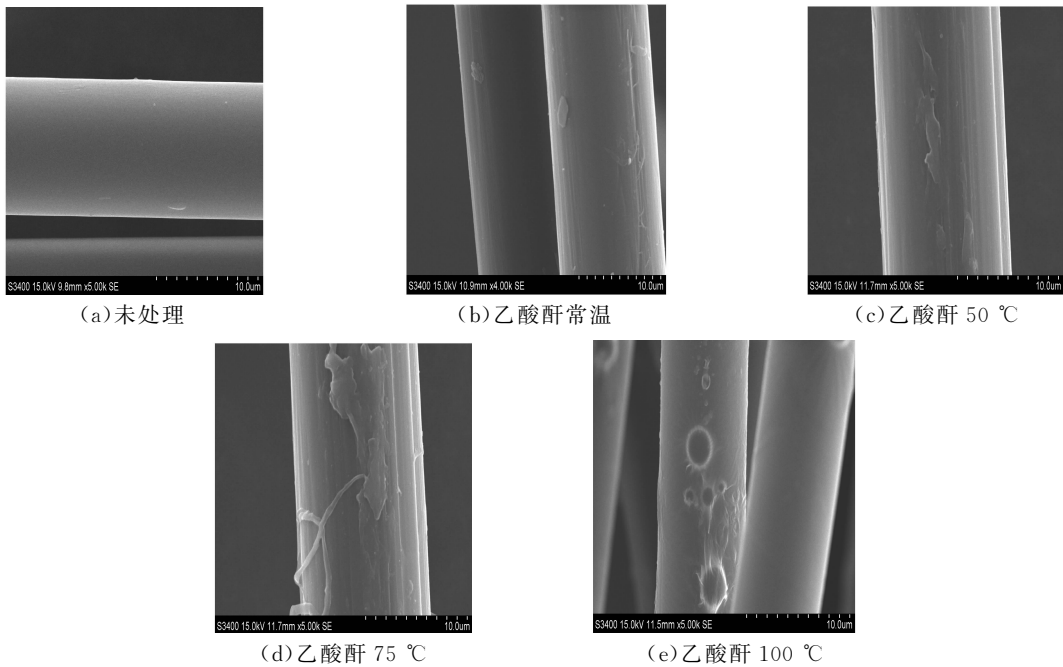


图 2 不同处理条件下芳纶 III 微观表面形貌

Fig. 2 SEM of Kevlar under different treatment condition

2.3 处理前后芳纶Ⅲ表面基团的变化

采用 X 射线光电子能谱仪(XPS)研究乙酸酐不同处理温度对芳纶Ⅲ表面组成的影响. 图 3 为芳纶纤维经乙酸酐不同处理温度处理后的 XPS 全扫描谱图. 通过 XPS-PEAK4.1 软件对芳纶纤维经等乙酸酐处理前后的全扫描图谱中 Cls、Ols、Nls 谱峰的分峰处理并对峰面积进行计算,得出芳纶表面元素的相对含量,计算结果见表 2. 由表中

可见,纤维表面的 N 元素随等离子体处理时间的延长变化不显著,而 O 元素随着乙酸酐处理条件的变化其相对含量呈现先增加后降低的趋势,在乙酸酐 75℃处理条件下,纤维表面 O/C 比(表面 O、C 元素峰面积之比)最大由未处理的 0.17 增加到 0.30,表面的含氧基团最多. 推测此 75℃为乙酸酐改性处理芳纶Ⅲ的最佳温度.

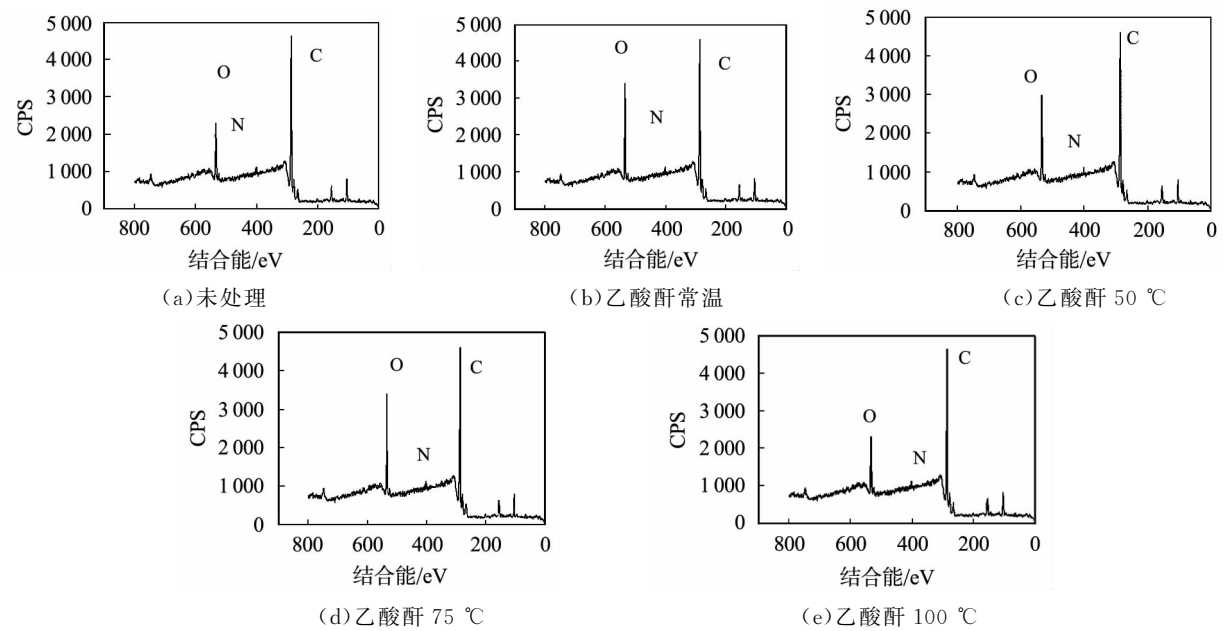


图 3 芳纶Ⅲ经乙酸酐处理不同时间后的 XPS 全扫描图

Fig. 3 XPS of aramid fiber III after oxygen plasma-treated for different time

表 2 不同处理条件对芳纶Ⅲ纤维表面元素组成的影响
Table 2 Effects of different tretatment on chemical composition of aramid fiber III

试样/ 处理方式	元素相对含量			元素含量比	
	C	O	N	O/C	N/C
未处理	81	14	5	0.17	0.06
乙酸酐常温	78.3	15.9	5.8	0.20	0.07
乙酸酐 50℃	76.1	18.4	5.5	0.24	0.07
乙酸酐 75℃	72.5	21.8	5.7	0.30	0.08
乙酸酐 100℃	75.5	19.1	5.4	0.25	0.07

2.4 不同处理条件对芳纶Ⅲ增强复合材料的力学性能的影响

如图 4 分别表示芳纶Ⅲ未处理,以及经乙酸酐分别在常温、50℃、75℃、100℃处理后的复合材料的弯曲强度. 由图可见复合材料力学性能均有所改善,材料的弯曲强度较改性处理前均有提升. 同等处理条件下处理温度在 75℃时弯曲强度由未处理的 330 MPa 提高到 453 MPa,较未处理时提高 36%. 改性效果显著. 一方面是由于乙酸酐的表面刻蚀作用,增大了其界面的机械锁合;另一

方面乙酸酐的氧化作用在纤维表面引入了一些含氧极性基团增强了树脂和纤维之间的化学粘结作用,从而促使改性后的芳纶Ⅲ增强树脂基复合材料的力学性能得到显著提高. 这也与 SEM 和红外光谱测试结果相符.

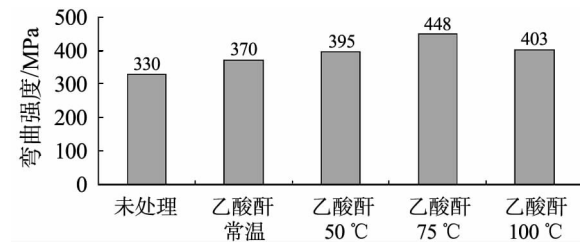


图 4 不同处理条件下复合材料的弯曲强度

Fig. 4 Flexural strength of composite under different tretatment condition

3 结 语

- a. 乙酸酐对芳纶Ⅲ改性处理的方法操作简便、效果显著,是一种非常有效的化学改性方法.
- b. 对经乙酸酐处理前后的芳纶纤维表面形貌、表面组成等进行分析比对,发现处理后纤维表面较未处理时变粗糙,含氧基团增多,乙酸酐改性

芳纶效果明显. 当处理温度为 75 ℃时改性效果最佳,此时芳纶环氧复合材料弯曲强度为 448 MPa,较未处理时的 330 MPa 提高了 35.8%.

致 谢

感谢武汉工程大学低碳节能新材料研究平台和武汉理工大学特种功能材料技术教育部重点实验室为本研究提供的场地及设备.

参考文献:

[1] 张水,李国忠,陈娟,等. 化学改性芳纶纤维增强水泥基复合材料的性能[J]. 复合材料学报,2011,28(3): 109-114.
ZHANG Shui,LI Guo-zhong,CHEN Juan,et al. Performance of chemical modified Kevlar fiber reinforced cement-based composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica,2013,28(3):109-114. (in Chinese)

[2] 胡雪玉,余迎春. 芳纶表面氧化改性研究[J]. 产业用纺织品,2010,241:40-43.
HU Xue-yu,YU Ying-chun. Study on surface oxidize modification of aramid fiber[J]. Technical Textiles, 2013,241:40-43. (in Chinese)

[3] 凌新龙,周艳,黄纪伟,等. 芳纶纤维表面改性研究进展[J]. 天津工业大学学报,2011,30(3):11-18.

LING Xin-long,ZHOU Yan,HUANG Ji-wei,et al. Progress in surface modification of aramid fibers[J]. Journal of Tianjin Polytechnic University,2011,30 (3):11-18. (in Chinese)

[4] 季家友. 芳纶Ⅲ表面改性及其与环氧复合体系的结构与性能研究[D]. 武汉:武汉理工大学,2012.
JI Jia-you. Effects of modification on aramid fibers and properties and structures of aramid/epoxy resin composites performance[D]. Wuhan:Wuhan University of Technology,2012. (in Chinese)

[5] 王凤德,陈超峰,彭涛,等. 苯并咪唑杂环改性芳纶的结构与性能[J]. 固体火箭技术,2012,35(4):536-540.
WANG Feng-de,CHEN Chao-feng,PENG Tao,et al. Structure and properties of modified aramid fibers by benzoquinolizine heterocycle[J]. Journal of Solid Rocket Technology,2012,35(4):536-540. (in Chinese)

[6] 李同起,王成扬. 影响芳纶纤维及其复合材料性能的因素和改善方法[J]. 高分子材料科学与工程,2003,19(5):5-9.
LI Tong-qi,WANG Cheng-yang. Effect factors and improving methods of the properties of aramid fiber and its composite[J]. Polyrner Materials Science&Engineering, 2003,19(5):5-9. (in Chinese)

Effect of acetic anhydride modification on interface of aramid fiber/epoxy composites

JI Jia-you¹,XIA Ning²,SU Qi³,ZHU Yun¹,SHEN Fan¹,XU Man¹

- 1. Materials Science and Engineering,Wuhan Institute of Technology,Wuhan 430074,China;
- 2. School of Food Science and Engineering,Wuhan Polytechnic University,Wuhan 430023,China;
- 3. Sichuan EM Technology CO.,LTD.,Mianyang 621000,China

Abstract: To improve the interface adhesion of the aramid fiber Ⅲ/epoxy resin composites, acetic anhydride was used to modify aramid fiber Ⅲ at room temperature,50 ℃,75 ℃,100 ℃. The surface properties of untreated and treated aramid fiber Ⅲ were characterized by scanning electron microscope,fourier transform-infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. The untreated and treated fiber and 24A polyurethane resin with the ratio of 1 : 1.5 were separately weighed. The solution of 24A polyurethane resin in dimethyltoluene was casted uniformly onto the surface of the modified fibers,then the composites were prepared by laminating. According to the GB/T 1449-2005,the bending strength of all composites was tested. The results show that oxygen-containing groups on the modified fiber surface increase and the surface is rougher; furthermore,the bending strength of the composite with treated fiber and resin is increased by 35.8%. Acetic anhydride treatment is an effective method for the modifying aramid fiber Ⅲ.

Key words: aramid fiber;composites;surface modification;interface adhesion

本文编辑:龚晓宁