

含氯改性芳纶Ⅲ制备及其性能研究

陈超峰^{1,2} 杨文良^{1,2} 彭 涛^{1,2}

(1.中蓝晨光化工有限公司,成都 610041;2.高技术有机纤维四川省重点实验室,成都 610041)

摘 要 通过本体结构改性方法制备出含氯改性芳纶Ⅲ纤维,并通过红外分析及元素分析确认含氯结构引入成功。力学性能、X射线衍射仪、热失重、差示扫描量热和动态热机械等手段的分析结果显示含氯结构的引入降低了干纱强度、结晶度、热分解温度和玻璃化转变温度,且玻璃化转变温度以上时,储能模量下降较明显,但浸胶丝强度和层间剪切强度得到明显提高,分别达到 5313MPa 和 59MPa,证实含氯结构的引入有利于提高纤维与基体树脂的粘合性能。

关键词 芳纶Ⅲ,杂环芳纶,结构改性,动态热机械,层间剪切强度

Study on the preparation and property of modified aramid Ⅲ containing chlorine group

Chen Chaofeng^{1,2} Yang Wenliang^{1,2} Peng Tao^{1,2}

(1.China Bluestar Chengrand Chemical Co.,Ltd.,Chengdu 610041;

2.High-tech Organic Fibers Key Laboratory of Sichuan Province,Chengdu 610041)

Abstract The modified aramid Ⅲ fiber containing chlorine groups was prepared by the modification of the bulk structure, and the introduction of chlorine groups was confirmed by infrared analysis (IR) and elemental analysis (XPS, EDS). The results of mechanical properties analysis, x-ray diffraction analysis (XRD), thermal gravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical analysis (DMA) showed that the introduction of chlorine groups into the molecular chain reduced the tenacity, crystallinity, thermal decomposition temperature and glass transition temperature of the prepared fiber. Meanwhile the storage modulus of modified fiber reduced obviously above the glass transition temperature. However, the strength of dipped yarn and interlaminar shear strength of modified fiber/epoxy resin were significantly improved to 5313MPa and 59MPa, respectively. It was confirmed that the introduction of chlorine groups into the molecule chain was beneficial to improve the adhesion between fiber and matrix resin.

Key words aramid Ⅲ, heterocyclic aramid, structure modification, DMA, interlaminar shear strength

芳纶Ⅲ是一种含有杂环结构的三元共聚型对位芳纶,具有比普通芳纶 1414 更好的综合性能,尤其是力学性能和耐热老化性能突出,在航空、航天、防弹等高端领域有关键应用^[1-3]。

芳纶Ⅲ最早由俄罗斯于上世纪 70 年代开发成功,代表产品有 Armos 和 Rusar 纤维,目前俄罗斯仍是芳纶Ⅲ技术和产业发展的引领者。近年来国内陆续开发成功国产芳纶Ⅲ纤维产品,并推向市场,代表产品有中蓝晨光化工有限公司的 STARAMID F-3 系列产品及内蒙古航天拓力的 F-12 系列产品,相关产品也已在航空、航天、防弹等领域实现批量稳定应用^[4-6]。

芳纶Ⅲ综合性能优良,但存在与树脂基体结合力不高的界面问题,限制了其在复合材料相关领域的应用推广。为此,研究工作者开展了等离子处理^[7-9]、超声处理^[10]、 γ 射线处理^[11-12]、偶联接枝处理^[13]及氟化处理^[14-15]等表面改性工作,相关研究结果虽能提高纤维/树脂层间性能,但存在过程复杂、处理效率不高、存在时效性等问题,较难实现工业化。本研究正是围绕这一问题进行新型四元含氯改性芳纶Ⅲ的制备及其结构与性能研究,通过本体结构改性,将利于和树脂结合的含氯基团引入现有芳纶Ⅲ结构中,以期改善现有芳纶Ⅲ与基体树脂的界面性能,为芳纶Ⅲ的性能提升及应用推广做探索性研究。

1 实验部分

1.1 原料

对苯二胺(PPDA)、对苯二甲酰氯(TPC)、5(6)-氨基-2-(4-氨基苯基)苯并咪唑(APBDA)、复合溶剂[含3.5%氯化锂(LiCl)的N,N'-二甲基乙酰胺(DMAc)溶液],中蓝晨光化工有限公司;2,5-二氯对苯二胺(2Cl-PPDA,纯度99%),上海至鑫化工有限公司;F-358纤维,中蓝晨光化工有限公司,是其商业化的STARAMID F-358纤维产品;E-51环氧树脂、聚酰胺树脂,天津燕海化学有限公司;固化剂4,4'-二氨基二苯甲烷(分析纯)、三乙烯四胺(分析纯),上海科帆化工科技有限公司。

1.2 测试与表征

红外测试采用红外光谱仪(FT-IR, Thermo Nicolet 560型),KBr压片模式;元素分析采用X射线光电子能谱仪(XPS, Thermo ESCALAB 250型,美国)配合X射线能谱仪(EDS, IXRF 550i型,美国);力学性能测试采用微机控制电子万能试验机(CMT6503型,美特斯公司);干纱强度测试方法采用中蓝晨光企业标准Q/20194000-7175—2014,测试夹持间距170mm,拉伸速度25.4mm/min,单向拉伸,预加张力 (0.2 ± 0.01) cN/dtex;加捻,捻度按式(1)计算,平行测试5根以上,求算术平均值。

$$TPM = \frac{1055 \pm 50}{\sqrt{T}} \quad (1)$$

式中,TPM为加捻捻度,T/m;T为实测线密度,tex。

采用万能材料试验机(Instron 5967型,美国Instron公司)对浸胶丝试样进行力学性能测试,按照GJB 348—87方法测试,环氧配方采用附录A3的配方,夹持间距254mm,拉伸速率10mm/min,每个纤维测试5根以上,最终测试结果取平均值;广角X衍射(XRD)采用X射线衍射仪(D/Max-2550PC型,日本Rigaku公司),光源为CuK α ($\lambda = 0.15406$ nm),测试电压为40kV,电流为300mA;采用热分析仪(TG, TGA Q500型,美国TA公司)测试试样的热性能,氮气流量100mL/min,升温速率10℃/min;采用差示扫描量热仪(DSC, DSC 200F3型,德国NETZSCH公司)分析试样,氮气流量500mL/min,升温速率10℃/min;动态力学性能(DMA)采用动态力学性能分析仪(DMA,美国TA Instrument)对试样进行测试,拉伸模式,频率5Hz,氮气氛围,升温速率5℃/min;采用万能材料试验机

(Instron 5967型,美国Instron公司)对试样进行NOL环层间剪切强度(ILSS)测试,制样及测试条件按照GB/T 1458—2008方法测试,每个纤维样品平行测试9次以上,最终测试结果取其平均值。

1.3 含氯改性芳纶Ⅲ(F-358Cl)的制备

F-358Cl的制备工艺流程见图1。

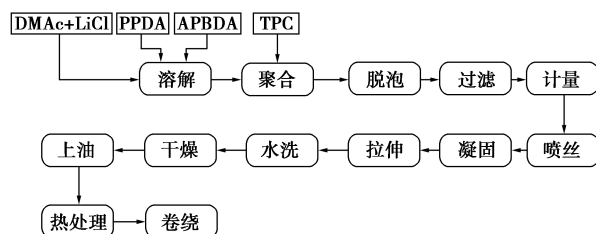


图1 F-358Cl的制备流程图

典型聚合工艺:在装有机机械搅拌、氮气保护的反应釜中加入复合溶剂(3.5% LiCl、96.5% DMAc, wt, 质量分数,下同),室温下分别加入配比量的PPDA、APBDA和2Cl-PPDA这3种胺类单体,搅拌升温至40℃溶解30min~1h。然后降温至5℃以下,分2~4次加入TPC,搅拌反应1~2h,得到动力黏度约 8×10^4 cP的黏稠聚合物溶液。其中APBDA:PPDA:2Cl-PPDA=5:4:1的样品编号为F-358Cl,用于后续分析表征及性能研究。

纺丝及热处理:上述聚合物溶液倒入小型脱泡釜中,常压自然脱泡10h以上,经过滤、计量泵后,采用320孔 $\times$ 0.09mm孔径规格的喷丝帽喷出,进入50% DMAc和50%水的凝固浴,再经110%~130%的塑化拉伸,90℃水洗、130℃干燥、上油、380℃在线热处理1min后得到最终纤维。

纤维浸胶丝制备按照GJB348—87的方法,制备工艺见文献[16]。纤维/环氧树脂NOL环制备按照GB/T1458—2008的方法,制备工艺见文献[16]。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

F-358和F-358Cl的FT-IR谱图见图2。

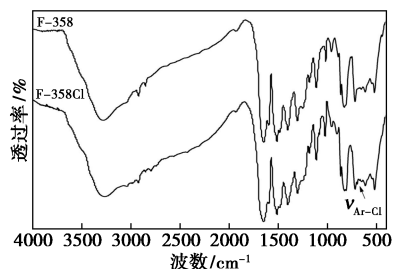


图2 F-358和F-358Cl的FT-IR谱图

由图可见, F-358 和 F-358Cl 均有明显的酰胺基团和咪唑结构特征峰。酰胺基团特征位于 $3100 \sim 3500\text{cm}^{-1}$ 、 $1645 \sim 1655\text{cm}^{-1}$ 、 $1513 \sim 1540\text{cm}^{-1}$ 和 $1302 \sim 1305\text{cm}^{-1}$, 咪唑基团特征峰位于 1250cm^{-1} 和 1183cm^{-1} 。此外, F-358Cl 还在 700cm^{-1} 处有芳氯的特征峰 $\nu_{\text{Ar-Cl}}$, 此峰在 F-358 中没有出现, 初步表明含氯改性杂环芳纶 III 制备成功。

2.2 XPS/EDS 分析

为进一步证明含氯基团引入成功, 采用 XPS 和 EDS 对纤维表面进行元素分析, 结果见表 1。

表 1 XPS/EDS 分析结果

纤维	测试类型	元素含量/%				
		C	O	N	Cl	Si
F-358	XPS	77.96	11.85	8.29	—	1.90
	EDS	70.68	12.00	17.32	—	—
F-358Cl	XPS	61.56	21.11	3.72	1.02	12.59
	EDS	70.67	12.36	16.05	0.91	—

从表 1 可见, 不论是 XPS 还是 EDS 的结果都显示 F-358Cl 含有氯, 而 F-358 不含氯, 结合 FT-IR 结果可以确定含氯结构引入成功。F-358 的 XPS 结果显示纤维表面含有少量的硅元素, 而 EDS 的结果则没有, 这是纺丝油剂造成的, 说明 F-358 纺丝油剂中含有一定的含硅物质, 在高温热处理后, 残留在纤维表面。F-358Cl 的 XPS 结果表明其含有高达 12.59% 的硅元素, 而 EDS 结果则同样没有, 这是因为 F-358Cl 制备过程中采用了硅含量更高的甲基硅油类纺丝油剂造成的。

2.3 力学性能分析

表 2 列出了 F-358Cl 和 F-358 的干纱强度和浸胶丝力学性能。从表 2 可知, F-358Cl 的干纱强度为 27cN/dtex , 较 F-358 的 29.5cN/dtex 左右低约 18.5%, 这是由于含氯结构的引入, 降低了分子间作用力, 尽管如此, F-358Cl 的干纱强度仍然明显高于全对位芳纶 1414 ($18 \sim 23\text{cN/dtex}$)。F-358Cl 浸胶丝强度高达 5313MPa , 明显高于 F-358 的 5000MPa , 同时 F-358Cl 的拉伸弹性模量数据为 155GPa , 和 F-358 (约 160GPa) 相差不大, 干纱强度

表 2 几种芳纶纤维的浸胶丝力学性能对比

纤维	线密度/ tex	干纱断裂 强度/ ($\text{cN} \cdot \text{dtex}^{-1}$)	浸胶丝 拉伸强度/ MPa	浸胶丝 拉伸弹性 模量/GPa	浸胶丝 断裂伸 长率/%
F-358	95	29.5	5000	160	3.1
F-358Cl	77	27.0	5313	155	3.6

降低的同时浸胶丝强度提高, 说明含氯基团的引入提高了纤维和环氧树脂的结合力。

含氯改性芳纶 III F-358Cl 的力-位移曲线见图 3。由图可见, 5 次拉伸曲线重合度较高, 说明纤维稳定性好。

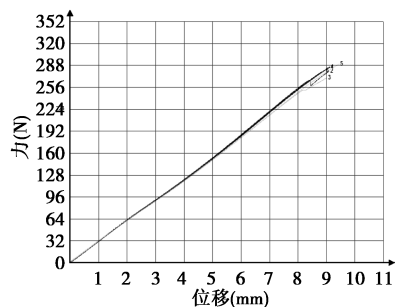


图 3 F-358Cl 的力-位移曲线图

2.4 XRD 分析

F-358 和 F-358Cl 的 XRD 谱图见图 4。

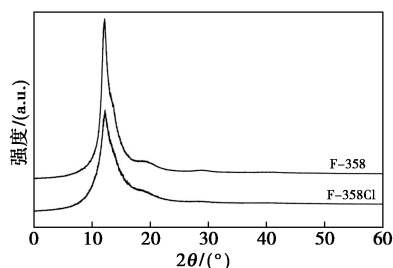


图 4 F-358 和 F-358Cl 的 XRD 谱图

由图可见, F-358Cl 和 F-358 的峰型相似, 都包含 3 个峰, 分别为 2θ 在 12° 的主峰和 14° 及 19° 附近的两个肩峰, 且主峰都较尖锐, 说明二者都有一定程度的结晶。从主峰峰强可以看出 F-358Cl 引入含氯单元后降低了分子结构规整性, 其结晶度低于 F-358。

2.5 TG 分析

F-358 和 F-358Cl 的 TG 曲线见图 5。

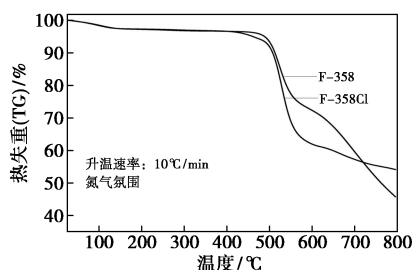


图 5 F-358 和 F-358Cl 的 TG 曲线图

由图可知, 除 130°C 左右的失重外, F-358 和 F-358Cl 在 450°C 之前没有明显失重, 即没有热分解, 130°C 左右的失重是纤维所含水分蒸发所致, 失重量在 3% 左右, 和纤维含水率数据一致。另外二者热

失重曲线差异较大,说明含氯结构的引入改变了热失重过程,根据相关文献分析,应该是 PPTA 链段和含氯 PPTA 链段先降解,然后杂环链段再发生降解、重排等。

另外,F-358Cl 的初始分解温度、失重 5% 时的温度和失重 10% 时的温度分别为 490℃、462℃ 和 508℃,较 F-358 的 498℃、489℃ 和 513℃ 都有所降低,说明含氯结构的引入降低了热分解温度,但仍然显示了较高的耐热分解性能。F-358Cl 在氮气氛围中至 800℃ 时的残炭率为 54.1%,高于 F-358 的 45.7%,也说明含氯结构的引入改变了热失重过程。

2.6 DSC 分析

F-358 和 F-358Cl 的 DSC 曲线见图 6。

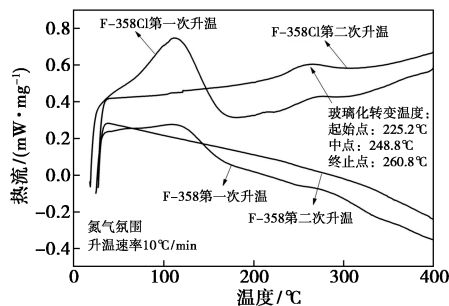


图6 F-358 和 F-358Cl 的 DSC 曲线图

测试时 F-358Cl 和 F-358 纤维都进行两次升温,以消除热历史的影响。由图可见,F-358Cl 和 F-358 的第一次升温曲线在 100℃ 左右有明显的吸热峰,是纤维水分挥发所致。F-358Cl 和 F-358 的第一次升温曲线中分别在 250℃ 和 270℃ 左右有明显的吸热峰,应该是在该温度下发生玻璃化转变。在第二次升温过程中,F-358 没有再出现明显的玻璃化转变,而 F-358Cl 仍有明显的和第一次升温过程中相似的玻璃化转变出现,玻璃化转变温度(T_g)约为 248℃。这可能是由于 F-358 分子链刚性较大导致在降温过程中分子链段没有快速恢复至原位就被冻结,出现玻璃化转变的不可逆现象,而 F-358Cl 因在分子链上引入含氯基团,降低了分子刚性,在降温过程中分子链段可以快速恢复原位,实现玻璃化的可逆转变。

2.7 DMA 分析

F-358 和 F-358Cl 的 DMA 测试结果见图 7,玻璃化转变温度见表 3。

由图可见,F-358 和 F-358Cl 的初始储能模量大致相当,但随着温度升高至 T_g 以上时,F-358Cl 的储能模量下降幅度较 F-358 明显。据文献报道^[17]的杂环芳纶Ⅲ在玻璃化温度以上时的储能模

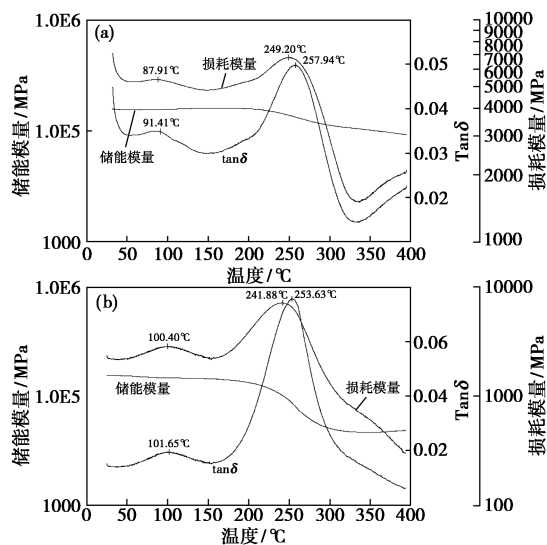


图7 F-358(a)和 F-358Cl(b)的 DMA 曲线图

表3 DMA 和 DSC 测得的 T_g

纤维	DSC 测得的 T_g /℃	DMA 测得的 T_g /℃
F-358Cl	248.8	253.63
F-358	—	257.94

量下降较 Kevlar49 明显,说明在玻璃化温度以上时杂环链段的运动被激活,含氯结构的引入,降低了分子间作用力和堆砌密度,导致玻璃化温度以上时杂环链段的运动更剧烈,因此 F-358Cl 在玻璃化温度以上储能模量降低更明显。

两条 $\tan\delta$ 曲线中都有两个明显的松弛峰,一个峰大约在 90~100℃,另一个峰在 250~260℃。高温处的松弛峰对应的温度为分子链的 α 转变温度,低温峰主要源于水分挥发和可能的 β 转变。

由表 3 可知,F-358Cl 的 T_g 为 253.63℃ 低于 F-358(257.94℃),虽然含氯结构的引入,导致 F-358Cl 的 T_g 有所降低,但 F-358Cl 仍然保持了超过 250℃ 的较高 T_g ,能够满足高温使用。

2.8 层间剪切强度分析

纤维/树脂复合材料层间剪切强度能更直接、更准确地反映纤维和树脂的结合性能,F-358 和 F-358Cl 的 NOL 环层间剪切强度见表 4。

表4 F-358 和 F-358Cl 的 NOL 环层间剪切强度

纤维	F-358	F-358Cl
ILSS/MPa	50	59

从表 4 可见,F-358Cl 的 ILSS 达到 59MPa,相对于 F-358(50MPa)提升了 18% 左右,效果明显。说明含氯结构的引入确实提升了纤维与基体树脂的

界面结合力。

3 结语

通过本体结构改性的方法制备出含氯改性芳纶Ⅲ,并通过 FT-IR 及 XPS/EDS 分析确认含氯结构引入成功。性能研究结果显示含氯结构的引入一定程度上降低了干纱强度、结晶度、热分解温度和玻璃化转变温度,但明显提高了浸胶丝强度和层间剪切强度,证实含氯结构的引入有利于提高纤维与基体树脂的粘合性能。

参考文献

- [1] 侯晓,张伟,王凤德,等.芳纶Ⅲ纤维及其复合材料制品研究进展[J].中国材料进展,2010,29(12):59-62.
- [2] 陈超峰,兰江,徐长刚,等.芳纶的老化性能[J].合成纤维,2013,42(12):1-6.
- [3] 王怀颖,彭涛,王煦怡.芳纶Ⅲ材料在防弹装备领域的应用[J].警察技术,2017(1):64-71.
- [4] 陈超峰,兰江,彭涛,等.俄罗斯芳纶发展概况及其制备、性能与应用[J].高科技纤维与应用,2014,39(1):26-30,44.
- [5] Tikhonov I V, Tokarev A V, Shorin S V, et al. Chemistry and technology of chemical fibers russian aramid fibres: past-present-future[J]. Fiber Chemistry, 2013, 45(1): 1-8.
- [6] 冯艳丽,赵海泉,胡淑芳,等.国产化高性能 F-12 纤维研究进展[C].湖南:第十六届全国复合材料学术会议论文集,2010.
- [7] Wang J, Chen P, Li H, et al. The analysis of armos fibers reinforced poly(phthalazinone ether sulfone ketone) composite surfaces after oxygen plasma treatment[J]. Surface & Coatings Technology, 2008, 202: 4986-4991.
- [8] Wang J, Chen P, Li H, et al. Surface characteristic of poly(p-

phenyleneterephthalamide) fibers with oxygen plasma treatment[J]. Surf Interface Anal, 2008, 40: 1299-1303.

- [9] Wang J, Chen P, Lu C, et al. Influence of aging behavior of armos fiber after oxygen plasma treatment on its composite interfacial properties[J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 203: 3722-3727.
- [10] Liu L, Huang Y D, Zhang Z Q, et al. Ultrasonic treatment of aramid fiber surface and its effect on the interface of aramid/epoxy composites[J]. Applied Surface Science, 2008, 254: 2594-2599.
- [11] Zhang Y H, Huang Y D, Liu L, et al. Effects of g-ray radiation grafting on aramid fibers and its composites[J]. Applied Surface Science, 2008, 254: 3153-3161.
- [12] Zhang Y H, Huang Y D, Liu L, et al. Surface modification of aramid fibers with g-ray radiation for improving interfacial bonding strength with epoxy resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106: 2251-2262.
- [13] 刘冬冬,扈艳红,张芳芳,等.叠氮苯并咪唑偶联剂增强芳纶Ⅲ/聚三嗪树脂复合材料界面[J].复合材料学报,2017,34(2):336-343.
- [14] Peng T, Cai R Q, Chen C F, et al. Surface modification of para-aramid fiber by direct fluorination and its effect on the interface of aramid/epoxy composites[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 2012, 53: 538-550.
- [15] 张阳,方毅,刘向阳,等.氟化改性国产芳纶Ⅲ纤维(F-3A)复合材料的界面性能[J].高分子材料科学与工程,2016,32(1):68-73.
- [16] 杨文良,龚维友,杨杰,等.典型高性能芳纶及其复合材料性能研究[J].高科技纤维与应用,2014,39(2):57-59,74.
- [17] 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.

收稿日期:2018-04-16

剑桥:人工合成基因组取代大肠杆菌基因组研究获得新进展

近日《自然》报道,剑桥大学研究者用实验室合成基因组取代了大肠杆菌基因组,文章描述了更换基因组并删除多余遗传密码的过程。

遗传密码是一组规则,将 DNA 或 RNA 序列以三个核苷酸为一组的密码子转译为蛋白质的氨基酸序列,以用于蛋白质合成。几乎所有的生物都使用同样的遗传密码,称为标准遗传密码;即使是非细胞结构的病毒,它们也是使用标准遗传密码。但是也有少数生物使用一些稍微不同的遗传密码。64 种密码子由于简并性只编码 20 种氨基酸,这意味着在天然生物基因组中必然存在一些不需要的代码。先前的研究表明,有些代码用作备份(冗余),有些代码用于其他目的,还有许多代码尚未被理解。在这项新研究中,研

究人员有两个目标:第一是在实验室合成大肠杆菌的所有基因组(400 万个核苷酸);第二是探究去除了一些 DNA 冗余样本的变化。

研究者通过在计算机上删除多个冗余 DNA 重新编码大肠杆菌来实现这两个目标。他们重新设计所需的基因组,将 DNA 分裂并送至 DNA 合成仪,再将较小的碎片拼接成较长序列放入活的大肠杆菌中。他们将这个大肠杆菌称为 Syn61,因为所有密码子只用到了 64 个代码中的 61 个。研究显示,特殊细菌标本生长需要更长的时间,此外它的表现与未经编辑的标本一样。研究者表示,未来有可能用其他序列取代此次去除的冗余部分来创造具有特殊功能的细菌,例如制造自然界中没有的新型生物聚合物。(新型)