

芳纶纤维表面改性及其纬平针织复合材料力学性能的研究

李翠玉^{1,2} 张蕊¹ 石亚蒙¹ 王高攀¹

(1.天津工业大学纺织学院,天津 300387;

2.天津工业大学先进纺织复合材料教育部重点实验室,天津 300387)

摘 要 为增强芳纶纤维与树脂基体的界面粘结力,采用 LiCl 乙醇溶液与 KH560 乙醇溶液对芳纶纤维进行改性,对改性前后的芳纶纤维表面的微观形貌、接触角、单纱强力、H 试样抽拔及复合材料的拉伸性能进行测试分析。结果表明,改性后纤维表面粗糙度增加,与未改性试样相比,接触角减小 38.16%,抽出力增大 43.55%,其复合材料拉伸强力增加 54.26%,有效地提升了力纤维与树脂间的界面粘结力。

关键词 芳纶纤维,表面改性,力学性能

Study on mechanical property of modified aramid fiber and its plain knitted composite

Li Cuiyu^{1,2} Zhang Rui¹ Shi Yameng¹ Wang Gaopan¹

(1.School of Textile, Tianjin University, Tianjin 300387; 2.Key Laboratory of Advanced Textile Composites, Ministry of Education, Tianjin University, Tianjin 300387)

Abstract In order to enhance the interfacial bonding force between the aramid fiber and the resin matrix, the LiCl ethanol solution and KH560 ethanol solution were used to modify the aramid fiber, and the surface microstructure, contact angle, single yarn strength, H sample drawing and tensile properties of the composite were tested and analyzed. The results shown that the surface roughness of the modified fiber increased and compared with the unmodified sample, the contact angle reduced by 38.16%, the pulling force increased by 43.55%, the tensile strength of the composite increased by 54.26%, and the interfacial bonding force between the fiber and the resin was effective.

Key words aramid fiber, surface modification, mechanical property

芳纶纤维以其高比强度、高比模量、低密度、稳定性好,以及抗冲击性、耐腐蚀等性能优良被广泛应用于航空航天、交通运输、军事国防、建筑及体育用品等各个领域^[1-4]。但由于芳纶纤维表面分子链排列取向度高、晶格致密、结晶度高、活性基团少,使得纤维表面呈现出较大的化学惰性,并且纤维表面光滑与基体无物理啮合点,浸润性差,这严重地影响了芳纶纤维在复合材料中的应用^[5-7]。

目前,芳纶的改性方法有等离子体改性^[8]、超声浸渍^[9]、化学刻蚀^[10]等,王君等^[11]用 LiCl 乙醇溶液处理芳纶,处理后芳纶表面的含氮官能团含量增加,表面刻蚀出沟槽,粗糙度增大,因而改善了芳纶与环

氧树脂基体的界面粘结性能,使芳纶环氧树脂复合材料的层间剪切强度由处理前的 21.75MPa 提升到 37.98MPa。孙鹏等^[12]采用硅烷偶联剂对玻璃纤维(GF)进行处理,制备了 PA6/GF 复合材料。结果表明,硅烷偶联剂可以附着在玻璃纤维表面,随玻璃纤维处理液浓度的升高,PA6/GF 复合材料的弹性模量和断裂强度先增加后降低,硅烷处理液浓度为 1.5%时,出现最大值。

本研究提出一种芳纶纤维表面改性的新方法,即采用 LiCl 乙醇溶液与硅烷偶联剂的乙醇溶液依次对芳纶纤维进行改性处理,然后探究改性处理后芳纶纤维及其复合材料的性能变化。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51403154,11602168)

作者简介:李翠玉(1974-),女,副教授,主要从事纺织材料及纺织复合材料的结构、性能及其数值仿真的研究工作。

1 实验部分

1.1 原料及仪器

芳纶纤维 1414(400den), 杜邦公司; 环氧树脂 (M03-A 型, GCC-135 无色环氧树脂), 昆山绿循电子材料有限公司; 蓝色固化剂 (GCC-137), 昆山绿循电子材料有限公司; 丙酮(分析纯), 天津江天化工技术有限公司; 无水氯化锂 (LiCl, 分析纯), 天津科密欧试剂有限公司; 无水乙醇(分析纯), 天津市富宇精细化工有限公司; γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷 (KH560, 分析纯), 鼎海塑胶化工有限公司。

扫描电子显微镜 (SEM, TM3000 型), 日本日立公司; 万能强力试验机 (INSRTRON 399 型), 美国斯特朗集团; 纤维接触角测试仪 (SCA20 型), 德国 dataphysics 公司; 电脑横机 (LXC-252SCS 型针织横机), 江苏金龙科技股份有限公司。

1.2 试样制备

1.2.1 改性芳纶纤维试样的制备

将芳纶纤维用丙酮浸泡清洗 4h, 去除表面污物, 然后用去离子水反复洗净, 置于烘箱中在 60℃ 下烘干, 得到用丙酮清洗的芳纶纤维, 密封保存备用; 将丙酮清洗的芳纶纤维置于浓度为 6.5% (wt, 质量分数, 下同) 的 LiCl 乙醇溶液中浸泡 3h, 取出用去离子水反复清洗, 在 60℃ 下烘干, 得到 LiCl 乙醇溶液改性的芳纶纤维, 密封保存备用; 将上述改性好的芳纶分别放入浓度为 0%、5% 的 KH560 乙醇溶液中, 用保鲜膜封好, 超声分散 2h 得到改性后的芳纶纤维, 每隔 30min 拧一下超声清洗器旋钮并震荡烧杯, 处理完毕后取出用去离子水反复清洗烘干, 即得到改性芳纶纤维; 将上述丙酮清洗烘干后的芳纶记为试样 1, 0% KH560 乙醇溶液处理后的芳纶纤维记为试样 2, 5% KH560 乙醇溶液处理后的芳纶纤维记为试样 3。

1.2.2 纤维抽拔试样的制备

将芳纶纤维穿过底部带孔约为 1mm 的装置, 装置的高度为 2mm, 将 GCC-135 环氧树脂与 GCC-137 蓝色固化剂按照 100:30 的质量比例均匀混合, 注入带孔装置中, 按照复合材料的固化工艺进行固化, 制备芳纶纤维的抽拔试样。

1.2.3 复合材料试样的制备

通过电脑横机编织纬平针织物, 按照芳纶纤

维的改性方法改性织物作为增强体, GCC-135 环氧树脂与 GCC-137 固化剂按质量比 100:30 配置溶液作为基体, 通过 VARTM 工艺制备纬平针织复合材料。

2 结果与讨论

2.1 改性前后芳纶纤维的形貌观察

图 1 为改性前后芳纶纤维的 SEM 图。由图可见, 试样 1[图 1(a)]未经过处理的芳纶纤维表面光滑。试样 2[图 1(b)]的纤维表面已经被刻蚀出沟槽, 表皮层开始脱落, 但仍然保持棒状形态, 表明纤维的芯层结构并未受到破坏, 芳纶纤维的强力基本不会受到影响。纤维表面的沟槽增大了纤维的比表面积, 增加了纤维与树脂基体的粘结强力。由图 1(c)可以看出, 试样 3 芳纶纤维表面的粗糙程度进一步增加, 一方面是由于超声的空化效应, 起到了刻蚀纤维表面的作用, 增加了纤维的微孔大小及其数量; 另一方面是因为 KH560 包覆在了纤维的表面, 有利于纤维与树脂的良好结合。

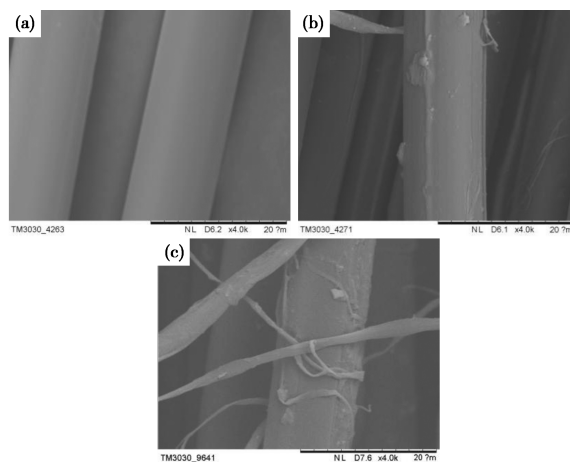


图 1 改性前后芳纶纤维的 SEM 图

[(a) 试样 1; (b) 试样 2; (c) 试样 3]

2.2 芳纶纤维的接触角测试

采用环氧树脂、丙酮溶液在不同改性条件下的芳纶纤维的接触角如图 2 所示, 由图可见, 试样 1 未处理的芳纶纤维接触角为 76°; 经过处理后, 表面接触角有了大幅度的降低, 试样 2 接触角为 54°, 试样 3 的纤维接触角为 47°。这表明经改性处理后, 芳纶纤维表面粗糙度增加, 表面活性基团增加, 纤维表面的润湿性提高。纱线表面接触角的降低有利于增加纤维与树脂的粘结作用, 从而提升复合材料的力学性能。

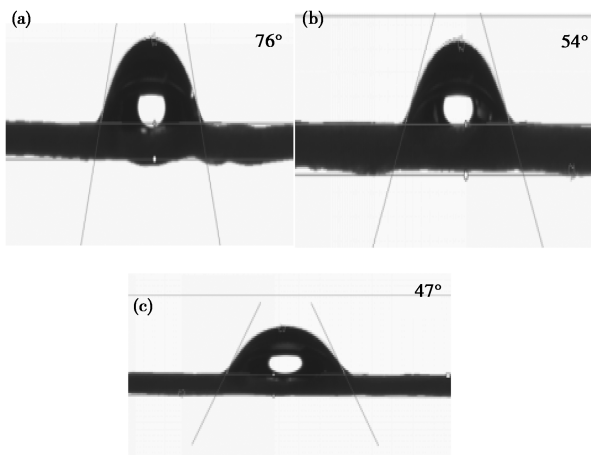


图 2 改性前后芳纶纤维的接触角测试
[(a) 试样 1; (b) 试样 2; (c) 试样 3]

2.3 力学性能测试

2.3.1 单纱的拉伸实验

对试样 1、2、3 分别进行拉伸测试,结果如图 3 所示。由图可见,LiCl 乙醇溶液-0% KH560 处理后芳纶纤维(试样 2)的拉伸断裂强力较未处理的试样 1 仅下降了 14.8%,LiCl 乙醇溶液-5% KH560 处理后的芳纶纤维(试样 3)的拉伸断裂强力较未改性的试样 1 下降了 18.8%。说明改性对纤维强力影响不大。这是由于芳纶纤维属于皮芯结构,芯层强力占纤维强力的主要部分,而改性处理破坏的为纤维的表皮层。因此,这种处理方法既能保证芳纶纤维表面粗糙度增加,表面活基团增加,使表面能得到提高,又不会对纤维的强力产生较大影响。

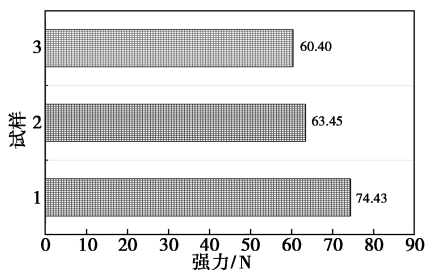


图 3 芳纶单纱的拉伸断裂强力

2.3.2 H 试样抽出力测试

对试样 1、2 和 3 分别进行抽出力测试,结果如图 4 所示。由图可知,2 号试样相对于 1 号试样的抽出力增加 16.1%;3 号试样相对于 2 号试样增加了 23.60%,相较于 1 号增加了 43.55%。说明芳纶纤维经改性处理后与环氧树脂的粘结力增强,其中 LiCl 乙醇溶液-5% KH560 乙醇溶液改性的芳纶纤维与环氧树脂的粘合能力最好。

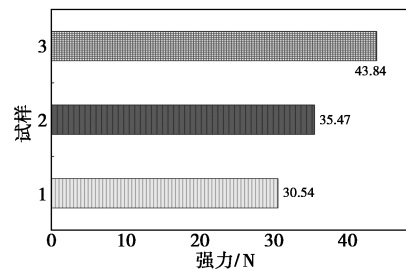


图 4 改性前后芳纶单纱的抽出力

图 5 是改性前后芳纶纤维在环氧树脂中抽拔后的 SEM 图,由图 5(a)可知,未经过改性的芳纶纤维(试样 1)抽拔后纤维表面残留少量的树脂颗粒。这是由于未改性的芳纶纤维表面光滑,缺少与树脂结合的啮合点,所以与树脂结合能力弱,对应于较小的抽出力。由图 5(b)可知,试样 2 纤维抽出后,纤维表面以及纤维缝隙之间附着有少量的树脂残余。这是由于经 LiCl 乙醇溶液处理后,芳纶纤维表面粗糙度相对于未改性前有所增大,在一定程度上增加了纤维与树脂基体间的啮合点,并且纤维处理后含氮基团增加。所以当纤维被抽出时,一部分纤维首先在此界面剥离开,使得纤维表面粘附物相比图 5(a)有些许增加,对应的抽出力也有所增大。由图 5(c)可知,试样 3 有大量的树脂粘附在纤维表面和纤维缝隙之间,说明此方法处理的纤维和树脂的粘合能力有了很大的提高,对应的抽出力明显增大。可见,LiCl 乙醇溶液-5% KH560 处理后显著增加了芳纶纤维与树脂基体的界面结合强度,从而使树脂基体更加牢固地粘附在纤维表面。

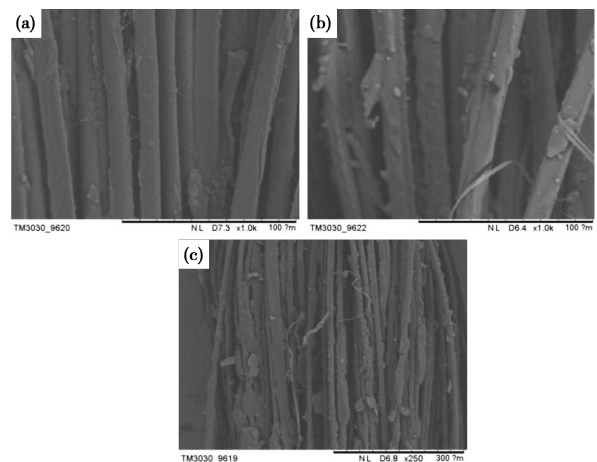


图 5 改性前后芳纶纤维在环氧树脂中抽拔后的 SEM 图
[(a) 试样 1; (b) 试样 2; (c) 试样 3]

图 6 为试样 1、2 和 3 芳纶纤维抽拔后对应的树脂表面 SEM 图,由图可见,LiCl 乙醇溶液-5%

KH560 乙醇溶液处理后的芳纶纤维抽拔后的树脂表面的粗糙程度增加,并且表面出现网状分布和团聚现象,这说明纤维与树脂之间的作用力增强。

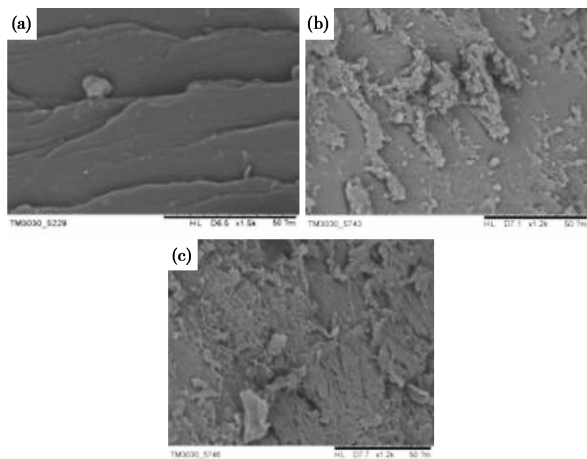


图 6 芳纶纤维抽拔后树脂的表面 SEM 图

[(a)试样 1 对应的树脂表面;(b)试样 2 对应的树脂表面;

(c)试样 3 对应的树脂表面]

2.3.3 复合材料拉伸性能测试

图 7 为试样 1、2、3 分别制备的复合材料的拉伸强度,由图可见,LiCl 乙醇溶液-5% KH560 乙醇溶液处理后的复合材料拉伸强力最大,较 LiCl 乙醇溶液-0% KH560 的强力提高 22.68%,较未改性的强力提升 54.26%。

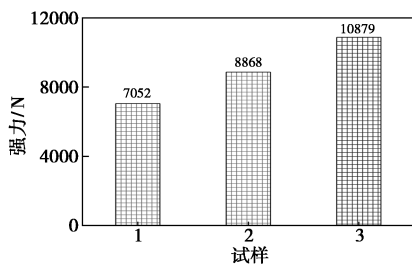


图 7 改性前后复合材料的拉伸强力

3 结论

将芳纶纤维依次被 LiCl 乙醇溶液与 KH560 乙醇溶液进行处理后,纤维表面粗糙程度增加、接触角降低、表面能增加,有效地提升了纤维与树脂之间的界面粘结力。与未改性试样相比,纤维的强力仅下降 18.8%,抽出力增加 43.55%,复合材料的拉伸强

度提升 54.26%,表明此种改性方法较单一的改性方式对复合材料性能的提升更有效。

参考文献

- [1] Chae H G, Kumar S. Rigid-rod polymeric fibers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 100(1): 791-802.
- [2] Chen W, Qian X M, He X Q, et al. Surface modification of kevlar by grafting carbon nanotubes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 123(4): 1983-1990.
- [3] Gonzalez-Canche N G, Flores-Johnson E A, Carrillo J G. Mechanical characterization of fiber metal laminate based on aramid fiber reinforced polypropylene [J]. Composite Structures, 2017, 172: 259-266.
- [4] Shebanov S M, Novikov I K, Pavlikov A V, et al. Mechanism for increased elasticity modulus of rusar aramid fiber after electromagnetic treatment[J]. Fibre Chemistry, 2017, 48(5): 398-401.
- [5] Pittayavinai P, Thanawan S, Amornsakchai T, et al. Comparative study of natural rubber and acrylonitrile rubber reinforced with aligned short aramid fiber[J]. Polymer Testing, 2017, 64.
- [6] Palola S, Sarlin E, Azari S K, et al. Microwave induced hierarchical nanostructures on aramid fibers and their influence on adhesion properties in rubber matrix[J]. Applied Surface Science, 2017, 410.
- [7] Deng T, Zhang G, Dai F, et al. Mild surface modification of para-aramid fiber by dilute sulfuric acid under microwave irradiation[J]. Textile Research Journal, 2016, 87(7).
- [8] Morent R, Geyter N D, Desmet T, et al. Plasma surface modification of biodegradable polymers: a review [J]. Plasma Processes & Polymers, 2011, 8(3): 171-190.
- [9] 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(9): 2594-2599.
- [10] Zhang Y, Huang Y, Li L, et al. Surface modification of aramid fibers with γ -ray radiation for improving interfacial bonding strength with epoxy resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 106(4): 2251-2262.
- [11] 王君, 李诚, 郑强, 等. LiCl 处理对芳纶纤维表面结构与性能的影响[J]. 复合材料学报, 2016, 33(4): 704-713.
- [12] 孙鹏, 金涛, 田帅, 等. 硅烷偶联剂改性玻璃纤维增强 PA6 研究[J]. 化工新型材料, 2016(1): 205-207.

收稿日期: 2018-07-14

欢迎登陆《化工新材料》投稿系统, www.hgxx.org