复合材料学报 第24卷 第1期 2月 2007年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 24 No. 1 February 2007

文章编号: 1000-3851(2007)01-0034-06

Kevlar 缝线表面处理对炭纤维/双马来酰亚胺树脂缝合复合材料界面性能的影响

艾 涛[1,2], 王汝敏[*1], 邓 杰[2]
(1. 西北工业大学 应用化学系, 西安 710072; 2. 西安航天四院四十三所, 西安 710025)

摘 要: 为了改善Kevlar 缝线缝合复合材料的耐湿热性能, 采用化学接枝烯丙基的方法对Kevlar 缝合线进行表面改性处理。通过力学测试、扫描电子显微镜(SEM)、光电子能谱分析(XPS)对表面改性的纤维进行表征。实验结果表明, 化学处理的Kevlar 缝线表面变得粗糙, 缝线表面氧元素的含量提高23%, 在合适的处理条件下, 缝线的拉伸强度降低很小。同时通过测试干、湿态下炭纤维/双马来酰亚胺树脂缝合复合材料层压板的层间剪切强度, 研究了化学表面处理的Kevlar 缝线对缝合炭纤维/双马来酰亚胺树脂复合材料界面性能的影响。测试结果显示, 表面处理后Kevlar 缝线缝合的复合材料的吸湿率降低约52%, 湿态层间剪切强度保持率提高15%。

关键词: Kevlar 缝线; 表面化学接枝; 双马来酰亚胺树脂; 炭纤维复合材料
中图分类号: TB332 **文献标识码**: A

Effect of surface modification of Kevlar stitch threads on mechanical interfacial properties of carbon fiber/bismaleimide stitched composites

AI Tao[1,2], WANG Rumin[*1], DENG Jie[2]
(1. Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;
2. The 43rd Institute of The Fourth Academy of CASC, Xi'an 710025, China)

Abstract: To improve the properties of durability towards combined moisture and temperature attack of stitched composites with Kevlar thread, the surface of Kevlar stitch thread was modified using the metalation and grafting Allyl group. The modified thread was characterized with tensile measurement, SEM and XPS. The results show that the surface of the chemical treated Kevlar stitch thread is rougher than that of the untreated thread. The oxygen content increases by 23% and the tensile strength decreases little under the proper condition. The interfacial properties of the stitched carbon fibre reinforced bismaleimide (BMI) resin composites T300/QY9512 with Kevlar stitched threads were studied by interlaminar shear strength (ILSS). The result shows that the moisture uptake of carbon fibre/stitched BMI composites with chemical treated Kevlar threads decreases by 52% and the residue ratio of ILSS in the wet state improves by 15%.

Keywords: Kevlar stitch thread; chemical grafting treated; carbon fibre composites; bismaleimide resin

传统的纤维增强树脂复合材料层板的加工费用高、层间强度低、层间断裂韧性差以及抗冲击损伤容限低。采用缝合线(常用Kevlar 纱线)穿过层板厚度将预成型件缝合成为一个整体, 采用树脂膜熔渗透(RFI)或树脂转移模塑(RTM)成型工艺技术是提高复合材料层间性能最有效的方法之一[1], 其中缝合层合板的缝合线要求具有高强度、一定的可延伸性和耐磨损性, 而且其性能不受复合材料固化的影响。由于Kevlar 纱线具有较高的坚韧性、耐磨性和强度, 所以成为最常用的复合材料缝合线。但是Kevlar 纤维表面光洁, 表面结晶度较高且缺少活性化学基团, 因此造成它与树脂的粘附性及浸润性差。另外, 纤维表面的化学基团易与水分子形成氢键, 使其具有较强的吸湿性。因此, 在湿热条件下, Kevlar 缝线提供了一个水分快速进入缝合材料的通道。实验结果表明, 在靠近缝线区域的吸湿量是其它远离缝线区域吸湿量的4倍多[2], 缝合层板的吸湿速率大约是未缝合层板的2倍, 层板缝合后

收稿日期: 2006-04-12; 收修改稿日期: 2006-07-10
通讯作者: 王汝敏, 男, 教授, 主要从事聚合物基复合材料研究 E-mail: rmwang@nwpu.edu.cn

的吸湿量大约提高30%; 湿热环境下吸湿可使缝合层板性能下降[3], 且使缝合连接在剪切载荷下过早破坏[4]。

通过对 Kevlar 纤维进行表面处理来提高缝合复合材料抗湿热性能可能是解决问题的途径。有关 Kevlar 纤维表面处理的方法很多, 主要有表面涂层法[5,6]、表面化学改性法[7-13]和等离子体表面改性法[14-16]等。

其中表面化学处理法可使表面产生活性基团(或称活性点), 同时可根据树脂基体的特性, 选用合适的有机化合物与纤维表面进行接枝反应, 从而在 Kevlar 纤维大分子侧链上引入能与树脂基体发生反应的官能团, 使纤维表面与树脂基体间建立了化学键的连接, 达到界面设计的优点, 从而有效地提高界面的粘结性。事实证明, 界面化学键的形成对抗应力的破坏、防止裂纹扩展、抗水和介质腐蚀的能力有显著提高[17]。

目前国内外尚未见到有关 Kevlar 缝线表面处理对缝合复合材料性能影响的报道, 本文中对 Kevlar 缝线进行了化学表面改性, 并研究了 Kevlar 缝线表面处理对缝合复合材料界面性能的影响。

1　实　验

1.1　实验原材料

Kevlar 纤维为美国杜邦公司的 Kevlar-29, 纤度400 Denier, 纤维直径12 μm; QY9512 双马来酰亚胺(BMI)树脂, 北京航空制造工程研究所; T300 帘子布, 南京玻璃纤维研究院; 二甲基亚砜(DMSO), 分析纯, 西安化学试剂厂; NaH, 含有80% NaH 的石蜡粉末, 美国阿尔法公司。

1.2　纤维表面改性处理

本实验中纤维表面改性处理是通过纤维表面活化和烷基卤化物接枝2 个反应完成的[18]。为了能使 Kevlar 缝线和缝合复合材料的基体双马来酰亚胺树脂(BMI)间形成化学键, 试验中烷基卤化物采用含有不饱和双键的烯丙基氯丙烷, Kevlar 纤维表面引入的活性烯丙基基团可与 BMI 树脂的不饱和基团在固化过程中发生化学反应, 从而在 Kevlar 纤维和 BMI 树脂间形成化学键的连接[18]。具体处理过程如下: 在氮气保护下, 先将150 mL 的无水 DMSO 和3 g NaH 粉末, 30 ℃下在反应器中反应一定时间, 再升温至70 ℃反应一定的时间, 然后冷却至30 ℃, 接着将清洗干净的、干燥的 Kevlar-29 纤维放入反应器中处理一定的时间, 最后与烯丙基氯丙烷发生接枝反应。处理后的纤维清洗后, 80 ℃下在真空干燥箱中干燥24 h, 然后放入真空干燥器中。

1.3　纤维吸湿实验

将 Kevlar-29 纤维平行填入直径37 mm、长40 mm的聚乙烯塑料管中。纤维束两端剪齐, 保持纤维总质量(M_0)为0.3 g。聚乙烯塑料管的一端悬挂于电子天平的测量臂上, 而另一端的纤维略长出管端, 使纤维恰与水面接触, 在毛细管的作用下, 水沿纤维间隙上升, 由电子天平称纤维的质量(M_1), 则其增加的质量(ΔM)即为表征纤维浸润性的吸湿量: $\Delta M = M_1 - M_0$。

1.4　缝合复合材料制备与性能测试

将10 层单向铺层的 T300 帘子布用 Kevlar 缝线缝合成预制件, 缝纫机为西安标准工业股份有限公司生产的 Gc20606 标准牌工业缝纫机。缝合方式为平行于0°铺层、通厚的改进锁式缝合, 面线和底线均为400 Denier 的 Kevlar 缝线, 行距5 mm, 针距5 mm。然后将预制件放入模具中(模具底部预铺一定量的 QY9512 树脂膜), 采用 RFI 工艺, 控制复合材料的树脂含量为40%(质量分数), 以室温→125 ℃/保温10 min、加压0.5 MPa →185 ℃/保温2 h →200 ℃/保温4 h 的工艺成型。

待模具冷却脱模后, 将复合材料制成20 mm×6 mm×2 mm 的试件, 保证宽度内有两条缝线。缝合复合材料试样层间剪切强度测试参照 GB 3357-82。

将缝合复合材料试样水煮72 h 后, 用电子分析天平测量复合材料的吸湿性能。吸湿率 $m = (W_i - W_0)/W_0$, m 为试件吸湿率, W_i 为试件吸湿后的重量, W_0 为试件干态的重量。

纤维拉伸强度试验采用 GB 3916 在单纤维电子强力测试机上进行, 拉伸速率10 mm/min。

采用 ESCA PHI5400 型 X 射线光电子能谱仪(Perkin-Elmer)对接枝处理前后的 Kevlar 表面进行光电子能谱分析, 试验条件为 Mg Kα 源, 功率250 W, 真空度保持在3.98×10^{-5} Pa 左右。

利用日本 JELO 公司的 JSM-6460LV 扫描电子显微镜对处理前后 Kevlar 纤维和复合材料断口

进行观察。

2　实验结果与讨论

2.1　表面处理对 Kevlar 缝线拉伸强度的影响

理想的纤维表面处理方法要求处理纤维的拉伸强度不降低或降低很少。本研究中 Kevlar 缝线在一定摩尔浓度的二甲基亚砜和氢化钠的活化处理溶液中，分别反应5～30 min，然后测试其单丝的拉伸断裂强度，不同表面处理时间的 Kevlar 单丝拉伸强度测试结果见图1。

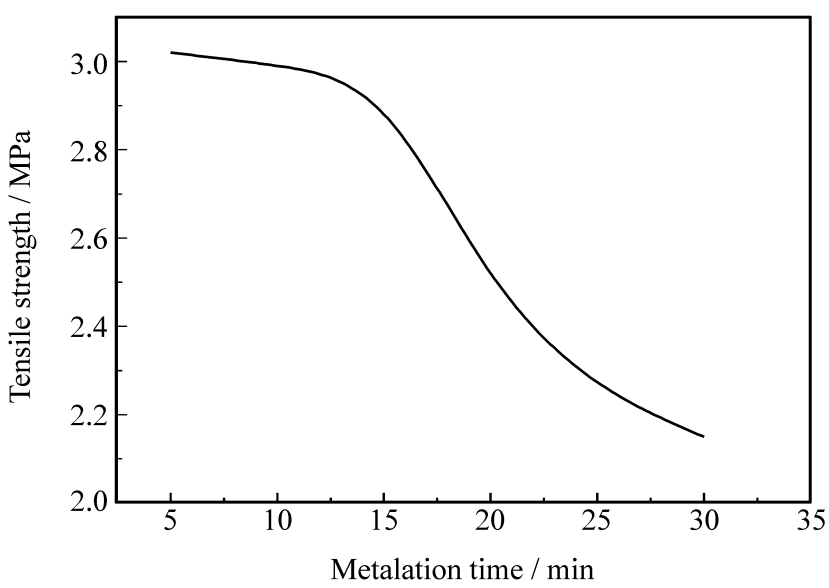


图1　活化处理时间对 Kevlar 纤维拉伸强度的影响

Fig.1　Effect of metalation time on the tensile strength of Kevlar fibre

从图1 可知，随着活化处理时间的延长，纤维的拉伸断裂强度总体上呈现一种下降的趋势，但在10 min 以内，纤维的拉伸断裂强度下降较小。当继续增加反应时间后，纤维的拉伸强度急剧下降，这可能是处理体系对纤维有刻蚀作用，破坏了 Kevlar 纤维的“皮-芯”结构中的表皮层，从而引起纤维强度下降；因此，可确定最佳的活化处理时间为10 min，在这一活化时间内既能使 Kevlar 缝线的处理达到一定的深度，又基本不影响 Kevlar 缝线的拉伸强度。

2.2　表面处理对 Kevlar 缝线表面特性的影响

用扫描电镜观察在最佳反应条件下处理的 Kevlar 缝线纤维表面形貌的变化，扫描结果如图2所示。

从图2 可看出，表面处理前，纤维表面较为光滑；经表面化学接枝处理后，表面明显变得粗糙，且有许多丘状突起物。这说明化学处理对纤维的表面有刻蚀作用。表面处理前后的 Kevlar 缝线纤维的 XPS 分析结果见表1。

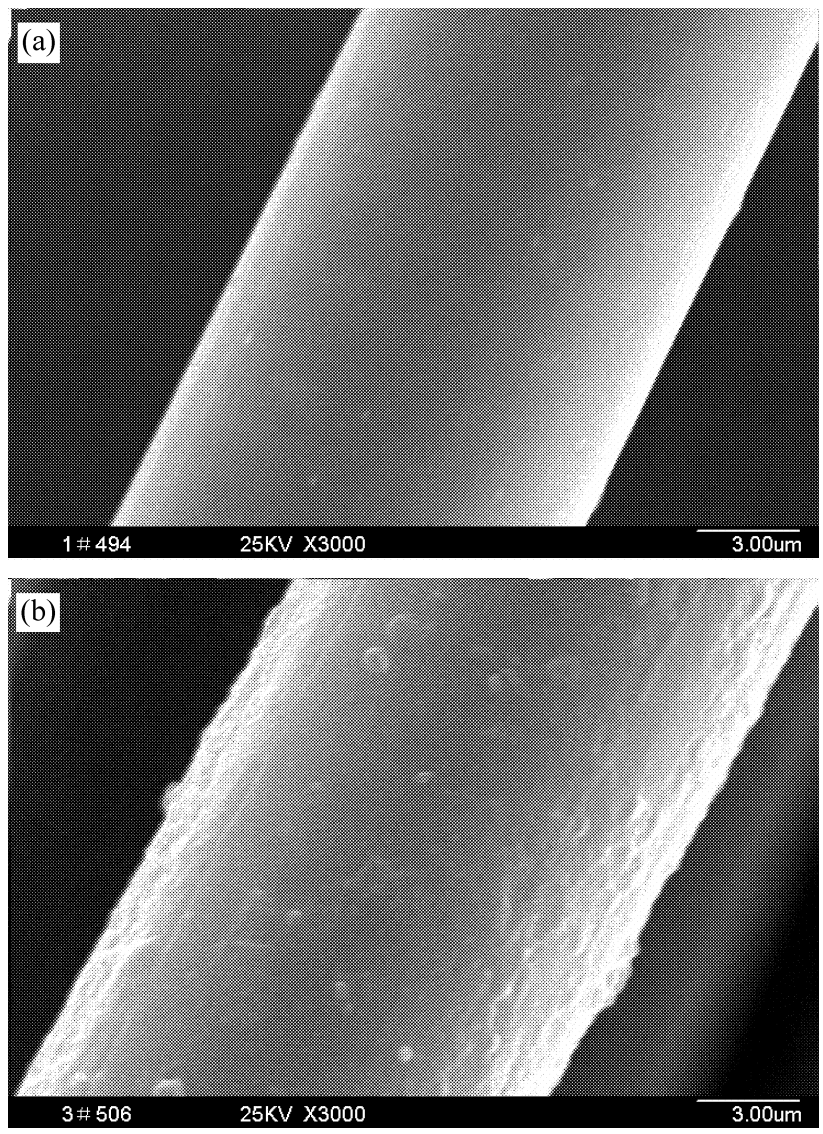


图2　Kevlar 纤维表面处理前后的 SEM 照片

Fig.2　SEM micrographs of Kevlar fibres (a) untreated and (b) treated by metalation for 10 min and graft with allyl group

表1　Kevlar 缝线纤维表面处理前后 XPS 表面化学分析结果

Table 1　XPS results of Kevlar stitch fibres before and after surface treating

	Atomic fraction/ %			Atomic ratio of O/C
	C	O	N	
Untreated	80.96	13.51	5.53	0.17
Treated	80.13	16.62	3.25	0.21

由表1 可知，经过表面处理的 Kevlar 缝线，与未处理的 Kevlar 缝线相比，其纤维表面组成发生了较明显的变化。其中，氧元素含量升高了23%，而氮元素含量降低41%。这可能与接枝化合物取代 Kevlar 纤维表面酰胺键上的氢元素有关。Kevlar 经表面接枝处理后，纤维表面的 O/C 提高，使表面的活性点增多，而氧元素含量提高，将有利于与基体树脂的浸润。

为了表征表面处理后 Kevlar 缝线的表面浸润性，进行 Kevlar 缝线动态水浸润吸湿实验，缝线吸湿实验结果见表2。

表2　Kevlar 缝线吸湿量

Table 2　Water absorption weights of Kevlar stitch threads

	The amount of the water absorbed at saturation/g
Before treating	0.192
After treating	0.299

从表2 中数据可看出，Kevlar 缝线经表面接枝处理后，在缝线对水的吸附达到平衡时，吸附水的最大质量由处理前的0.192 g 增加到0.299 g，表明经表面接枝处理后缝线对水的浸润性有较大提高。这是由于表面处理后，纤维表面变得粗糙，与水分子的毛细管作用加强。同时纤维表面处理后，表面的氧元素含量增加，表面活性提高，与水的结合较容易。

2.3　表面处理对缝合复合材料界面性能的影响

缝合前后、缝合线处理前后 T300/QY9512 复合材料的层间剪切强度测试结果见表3。

表3　T300/QY9512 的层间剪切强度

Table 3　ILSS of carbon fibres/BMI composites under different conditions

	ILSS/MPa
Unstitched	23.9
Stitched with untreated Kevlar threads	31.1
Stitched with treated Kevlar threads	37.3

由表3 可知，T300/QY9512 复合材料用未经表面处理的 Kevlar 缝线缝合后，层间剪切强度可提高30%，若用经过表面处理的 Kevlar 缝线缝合，其层间剪切强度可提高36%。由此可知，经过表面处理的 Kevlar 缝线缝合的T300/QY9512 复合材料的界面粘结性能得到改善。这一良好效果的产生，一方面是由于表面处理后的 Kevlar 缝线表面粗糙，与树脂的浸渍性能增强，同时粗糙的纤维表面也有利于增强纤维和树脂的锚固作用；另一方面，Kevlar 缝线表面接枝上不饱和双键官能团后，缝线就可与基体树脂发生反应，最后在缝线与基体树脂间形成化学键，从而增强了缝线和树脂的界面结合强度。

Kevlar 缝线缝合的 T300/QY9512 复合材料层间剪切破坏后，Kevlar 缝线缝合区的断裂形貌 SEM 照片见图3(a)～图3(d)。

由图3(a)可看到，未经表面处理的 Kevlar 缝线缝合的复合材料缝合区，其断口处 Kevlar 缝线呈现整体拨出，拨出后形成较为完整的沟渠，表现出界面破坏现象，从放大的图3(b)可观察到缝线表面粘附的树脂较少。图3(c)为表面处理后的 Kevlar 缝线缝合区的 SEM 照片，其断口处 Kevlar 缝线呈现劈裂状，表现出基体破坏和缝线本体破坏的混合现象，从图3(d)可看到，经表面处理的缝线表面较为均匀地粘附了一层树脂。

上述 Kevlar 缝线缝合区的层间剪切强度断裂形貌进一步证实了 Kevlar 缝线经表面处理后，与树脂的界面结合性能得到较大改善。

2.4　表面处理对缝合复合材料吸湿性能的影响

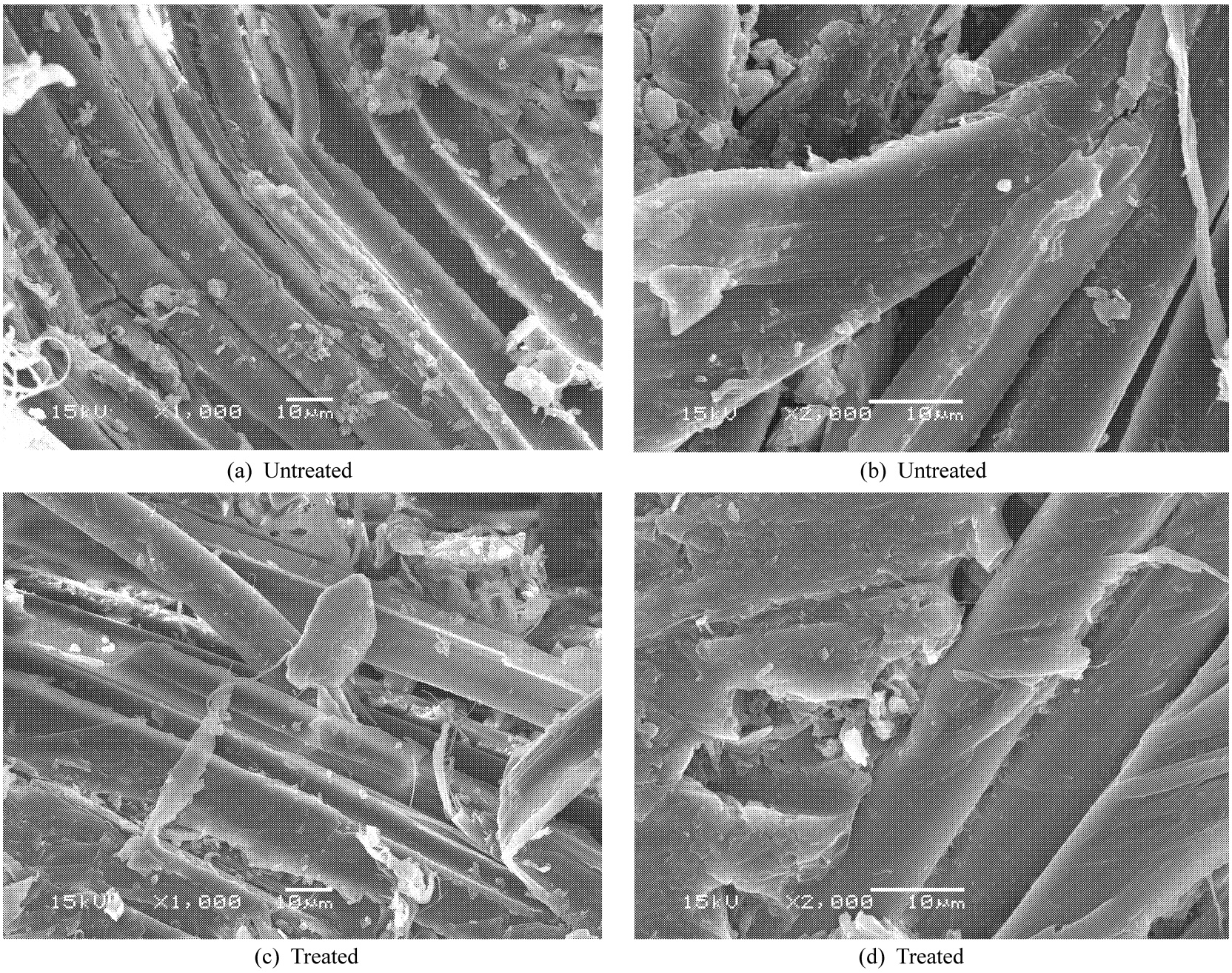
吸湿前后的缝合复合材料试样吸湿率和层间剪切强度的测试结果见表4。

由表4 数据分析，在湿态状况下经处理 Kevlar 缝线与未处理 Kevlar 缝线相比，处理 Kevlar 缝线缝合的 T300/QY9512 复合材料不仅吸湿率降低52%，而且其湿态层间剪切强度保持率提高15%；处理 Kevlar 缝线缝合的 T300/QY9512 复合材料与不缝合的 T300/QY9512 复合材料相比，其吸湿

表4　T300/QY9512 复合材料的吸湿率和层间剪切强度

Table 4　The ratio of water absorption and ILSS of carbon fibre/BMI composites under different conditions

Types of laminates	The ratio of water absorption	Test condition	ILSS/MPa	Percentage of retained strength/%
Unstitched	0.0170	Dry	23.9	86
		Wet	20.6	
Stitched with untreated Kevlar threads	0.0206	Dry	31.1	80
		Wet	24.8	
Stitched with treated Kevlar threads	0.0098	Dry	37.3	95
		Wet	35.4	



(a) Untreated　(b) Untreated

(c) Treated　(d) Treated

图3　处理前后Kevlar 缝线缝合区的SEM照片

Fig.3　SEM images of stitched region with untreated and treated Kevlar threads

率降低42 %，湿态层间剪切强度保持率提高9 %。这是由于 Kevlar 缝线经表面处理后，表面接枝的含有不饱和双键基团，可与BMI 树脂中的不饱和键发生双烯加成反应，最终在Kevlar 缝线与树脂间形成化学键的连接。与仅靠物理吸附的未处理Kevlar 缝线/BMI 树脂界面层相比，化学键结合的处理Kevlar 缝线/BMI 树脂界面层对抗湿热侵蚀的能力大大加强。可见，处理Kevlar 缝线与BMI 树脂基体间形成的界面化学键，显著提高了缝合复合材料的耐湿热性能。

从上述分析可知，Kevlar 缝线经表面处理后，其缝合的T300/QY9512 复合材料的吸湿大大降低，耐湿热性能有较大改善。这对于解决热环境下缝合层板吸湿后性能下降，缝合连接在剪切载荷下过早破坏的问题，具有重要的工程意义。

3　结　论

(1) 在活化处理时间为10 min 内，Kevlar 缝线的拉伸强度损失很小。

(2) Kevlar 缝线经表面处理后，具有较为粗糙的表面，表面氧元素含量提高23 %，表面活性提高，吸湿量增加。

(3) Kevlar 缝线经表面处理后，在其表面接枝的烯丙基活性基团可与BMI 基体树脂发生化学反应，形成共价键结合的缝线/树脂界面，缝线与树脂的界面结合性能得到较大改善。

(4) 表面化学接枝处理Kevlar 缝线，其缝合的复合材料吸湿率降低52 %，湿态层间剪切强度保持率提高15 %，可较大程度改善Kevlar 缝线缝合T300/QY9512 复合材料的耐湿热性能。

参考文献:

[1] 朱华东，矫桂琼，杨宝宁. 缝合复合材料Ⅱ型层间断裂特征研究[J]. 复合材料学报，2001，18(2)：85-89.
Zhu Huadong, Jiao Guiqiong, Yang Baoning. Investigation into the effect of stitching in CFRP on mode Ⅱ delamination toughness [J].

Acta Materiae Compositae Sinica, 2001, 18(2): 85-89.

[2] Whiteside J B, Delasi R J, Schulte R L. Measurement of preferential moisture ingress in composite wing/spar joints [J]. Comp Sci and Tech, 1985, 24(2): 123-134.

[3] 李　野, 郭稳学, 郑锡涛, 等. 复合材料缝合结构的力学性能及湿热效应[J]. 结构强度研究, 2002, 15(2): 9-13.
Li Ye, Guo Wenxue, Zheng Xitao, et al. Mechanical properties and hygrothermal effects of stitched composites [J]. Structure and Strength Research, 2002, 15(2): 9-13.

[4] 王春敏, 董　娟, 董孚允, 等. 缝合复合材料的力学性能[J]. 纤维复合材料, 2002, 19(1): 18-20.
Wang Chunmin, Dong Juan, Dong Fuyun, et al. Mechanical properties of stitched composites [J]. Fibre Composites, 2002, 19(1): 18-20.

[5] Varelidis P C, Papakostopoulos D G, Pandazis C I. Polyamide coated Kevlar fabric in epoxy resin [J]. Composites Part A, 2000, 31(6): 549-558.

[6] Benrashid R, Tesoro G C. Effect of surface limited reactions on the properties of Kevlar fibres [J]. Textile Res, 1990, 60(6): 334-344.

[7] 贺　泓, 朱鹤孙, 孙慕瑾. 芳纶纤维的表面改性[J]. 复合材料学报, 1990, 7(3): 17-25.
He Hong, Zhu Hesun, Sun Mujin. Surface property modification of aromatic polyamides [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1990, 7(3): 17-25.

[8] Takayanagi M, Lei Weiyuan, Koga K. A new chemical method of surface-treatment of Kevlar fiber for composites with epoxy resin [J]. Polymer Journal, 1986, 19(5): 467.

[9] Lin Jeng-Shyong. Effect of surface modification by bromination and metalation on Kevlar fibre-epoxy adhesion [J]. European Polymer, 2002, 38(1): 79-86.

[10] ark Soo-Jin, Seo Min-Kang, Ma Tae-Jun. Effect of chemical treatment of Kevlar fibers on mechanical interfacial properties of composites [J]. Colloid and Interface Science, 2002, 252(2): 249-255.

[11] in T K, Wu S J, Lai J G, et al. The effect of chemical treatment on reinforcement / matrix interaction in Kevlar-fiber/bismaleimide composites [J]. Composites Science and Technology, 2000, 60(9): 1873-1878.

[12] ue C Y, Padmanabhan K. Interfacial studies on surface modified Kevlar fibre/epoxy matrix composites [J]. Composites Part B, 1999, 30(2): 205-217.

[13] in T K, Kuo B H, Shyu S S, et al. Improvement of the adhesion of Kevlar fibre to bismaleimide resin by surface chemical modification [J]. Adhes Sci Technol, 1990, 13(5): 545-560.

[14] u S R, Sheu G S, Shyu S S. Kevlar fibre-epoxy adhesion and its effect on composite mechanical and fracture properties by plasma and chemical treatment [J]. Appl Poym Sci, 1996, 62(4): 1347-1360.

[15] u G M, Hung C H, Lu J C. Effect of plasma treatment on high performance fibres for composites [J]. SAMPE, 1999, 44(3): 1090-1097.

[16] ark Joung-Man, Kim Dae-Sik, Kim Sung-Ryong. Improvement of interfacial adhesion and nondestructive damage evaluation for plasma-treated PBO and Kevlar fibers/epoxy composites using micromechanical techniques and surface wettability[J]. Colloid and Interface Science, 2003, 264(2): 432-445.

[17] 吴人洁, 孙慕瑾, 笪有仙, 等. 高聚物的表面与界面[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 274-303.

[18] 雷渭媛, 刘国俊. 芳纶复合材料的界面粘结[J]. 复合材料学报, 1991, 8(4): 27-36.
Lei Weiyuan, Liu Guojun. The interfacial adhesion of aramid composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 1991, 8(4): 27-36.