第 13 卷　第 4 期　　复　合　材　料　学　报　　Vol. 13　No. 4
1996 年　10 月　　ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA　　October 1996

芳纶纤维吸湿行为的研究*

笪有仙　淳海江　孙慕瑾
(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

摘　要　研究了芳纶纤维吸湿行为并计算其扩散系数, 同时研究了复合材料吸湿对其层间剪切强度(ILSS) 的影响。结果表明: 经等离子体处理后的芳纶纤维虽吸湿量增大, 但由其制成的复合材料的层间剪切强度不是降低而是增加, 而且浸水后复合材料的层间剪切强度下降百分率降低, 尤其在较高温度下吸湿后的复合材料层间剪切强度下降百分率降低更明显。这是因为经等离子体处理后, 界面引入化学键结合使界面粘接强度及抗水性能提高所致。

关键词　冷等离子体处理芳纤, 扩散系数, 吸湿

大多数复合材料都是在含有一定水分的环境中使用, 水的存在会对复合材料产生两方面的影响, 其一是水对基体树脂起增塑作用, 引起膨胀和 T_g 降低; 其二是水对树脂结构和界面结构起水解作用和解吸附作用[1]。因此, 水进入复合材料后, 一般会使复合材料性能下降, 因而了解其性能下降的情况, 以及对使用产生什么后果, 这样才有可能提出有效的措施, 使复合材料在使用过程中保持性能稳定, 提高使用价值, 扩大使用范围是十分重要的。与碳纤维、硼纤维、玻璃纤维及碳化硅等纤维相比, 芳纶纤维吸湿性较大, 故对芳纶纤维进行吸湿性的研究, 更具有特殊意义。为此在本文中研究了芳纶纤维的吸湿行为, 以及芳纶纤维吸湿后对复合材料性能的影响, 此外还研究了冷等离子体处理芳纶纤维对吸湿行为及其制成的复合材料性能影响。

1　实　　验

1.1　仪器药品和材料

1.1.1　仪　　器

等离子体处理器(自制)　　YSS-1 型双速手动压力机　国营风华机器厂产品

LJ-500 型拉力试验机　天津公私合营材料试验厂

1.1.2　原　　料

氧化镁　分析纯; 硝酸镁　分析纯; 氯化钠　分析纯; 重铬酸钾　分析纯;

氢氧化钠　分析纯; 咪唑　分析纯; 丙酮　工业品。

芳纶-1414 纤维　上海合成纤维研究所制品; 618 环氧树脂。

1.2　实验与结果

(1) 芳纤预处理　每次用分析天平称准 0.4g 左右芳纤放入 60℃烘箱, 烘至恒重(约需 24

* 本文于 1995 年 11 月 6 日收到修改稿, 1995 年 5 月 19 日收到初稿
国家自然科学基金资助项目

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://ww

小时), 然后放入干燥器内备用。

(2) 配制不同盐的饱和溶液, 其相对湿度如表 1 表示。

表 1　实验用的饱和溶液

饱和溶液名称	NaOH	$MgCl_2$	$Mg(NO_3)_2$	NaCl	$K_2Cr_2O_7$
相对湿度/%	7	33	52	75	98

(3) 测定芳纤等温吸湿曲线　采用等温吸湿的简易测定方法[3]来测量经等离子体处理和未处理的芳纤等温吸湿曲线, 即将上述饱和溶液, 分别装到五个干燥器中, 同时将预处理过的芳纤样品放进干燥器中, 然后将干燥器放进已恒温 25℃的烘箱中进行吸湿实验, 吸湿过程不同间隔时间称量样品吸湿量, 直至吸湿达到平衡为止, 得到芳纤吸湿量与时间关系。

(4) 芳纤/环氧树脂复合材料吸湿行为对其力学性能影响:

复合材料制备　将等离子体处理过的和未处理的芳纤作为增强剂, 环氧树脂作为基体(咪唑为固化剂), 按已制定的固化工艺制备复合材料试样。

复合材料力学性能测试[3]　由 GB 3357-82 方法测定经蒸馏水恒定浸泡 24 小时和未经浸泡的复合材料试样的层间剪切强度(ILSS), 结果如表 2 所示。

表 2　芳纤/环氧树脂复合材料吸湿对其层间剪切强度(ILSS)的影响

浸泡温度/℃	吸水时间/h	未处理芳纤		处理的芳纤	
		ILSS/MPa	下降/%*	ILSS/MPa	下降/%*
20	0	520.6		554.0	
30	24	415.0	20.3	433.3	21.8
50	24	354.3	31.9	416.0	24.9
70	24	285.6	45.1	366.7	33.8

* 下降/%用该温度下测定的 ILSS 与 20℃时测量的 ILSS 对比计算得到

2　结果与讨论

2.1　吸湿曲线

如图 1(a)、(b) 和(c) 所示。从图 1(a) 可知芳纤吸湿量随时间而变化, 通常在刚开始的 4h 内芳纤吸湿量较大, 然后逐渐趋向平衡。这符合吸附规律, 即吸湿到一定时间后, 达动态平衡。

2.2　湿度对吸湿量的影响

由图 1(c) 看出, 随环境湿度增加而吸湿量增大, 即进入芳纤中水量增大, 这是由于外界温度增大, 造成内、外湿度差增大, 当体系达吸湿平衡时, 内部含水量必然增大。

2.3　处理与未处理芳纤吸湿性比较

由图 1(c) 可知处理过的芳纤, 在同样条件下比未处理的吸湿量大, 这是由于处理过的芳纤活性基团增加[6], 所以吸湿量增大。同时由图 1(b) 的吸湿分数与时间的关系, 可看出经冷等离子体处理的芳纤不但吸湿量大, 而且达到平衡也快, 这都是由于处理过的芳纤活性基团增加所致。

2.4　扩散系数[1,2]

由下式求出扩散系数 D

$$D = (M_t \times d / M_\infty \times 4)^2 \pi / t$$

式中: M_t 为 t 时的吸湿量(计算扩散系数时采用吸湿达一半时间的吸湿量进行计算); M_∞ 为达

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www

平衡时的吸湿量; t 为吸湿时间; d 为芳纤直径。求得的扩散系数 D 如表 3 所示 。

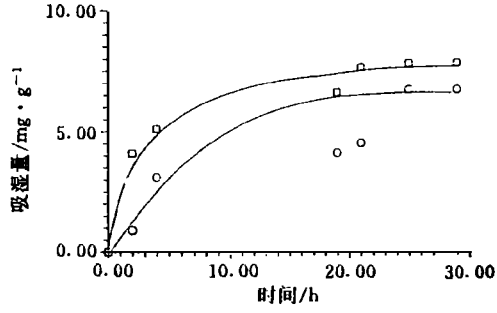
表 3 扩散系数与湿度关系

湿度/%	未处理芳纤的扩散系数/ $cm^2 \cdot sec^{-1}$	处理芳纤的扩散系数/ $cm^2 \cdot sec^{-1}$
7	7.93×10^{-12}	8.10×10^{-12}
33	8.10×10^{-12}	8.28×10^{-12}
52	8.28×10^{-12}	8.47×10^{-12}
75	8.47×10^{-12}	9.00×10^{-12}
98	8.84×10^{-12}	9.21×10^{-12}

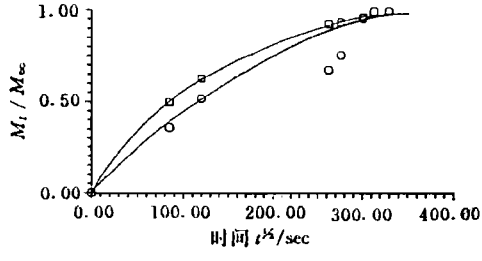
由表 3 可知, 处理过的芳纤扩散系数比未处理过的芳纤扩散系数大。这是由于经等离子体处理过的芳纤表面活性基团增加, 从而增加芳纤的亲水性, 故吸湿量增多, 扩散系数加大。此外湿度愈大扩散系数也随着增大, 说明芳纤扩散系数同样受环境湿度的影响, 这是因为湿度大时, 内、外湿度差大, 必然导致扩散系数增大。不论纤维经过等离子体处理过与否所得的扩散系数均为 10^{-12} cm^2/sec 数量级, 与 Fukuda[6] 报导的结果基本一致。

2.5 芳纤/环氧复合材料的吸湿与其 ILSS 的关系

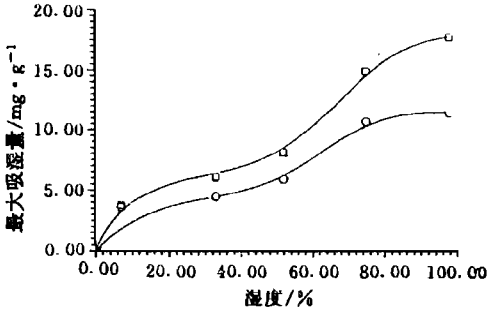
由表 2 看出, 芳纤/环氧复合材料不论表面是否经等离子体处理, 吸水后其 ILSS 都下降, 但表面未处理的芳纤/环氧复合材料的下降率大于表面处理的芳纤/环氧复合材料。同时可知经等离子处理过的芳纤/环氧复合材料吸水后的 ILSS 大于没有处理过的芳纤复合材料, 而且处理过的芳纤/环氧复合材料吸水对力学性能的影响比没处理的芳纤/环氧复合材料小。这都是由于芳纤表面经处理后, 表面活性基团增加, 它与基体浸润性和反应性增大[7], 使芳纤与树脂基体间引入化学键结合, 不但使复合材料的界面粘接很紧密和牢固, 大大减少界面的孔隙率, 而且提高抗水能力, 故使水不易浸入及产生各种不利的影响。



(a) 芳纶纤维在 52%湿度下吸湿量与时间的关系



(b) 在 52%湿度时芳纶纤维的吸湿份数与 $t^{1/2}$ 关系



(c) 芳纶纤维的最大吸湿量与湿度的关系

□ —— 表示经冷等离子体处理的芳纶纤维

○ —— 表示未经冷等离子体处理的芳纶纤维

图 1 芳纶纤维的代表性吸湿曲线

参 考 文 献

1 孙慕瑾 . 玻璃钢, 1983(3): 1
2 Shen Chihung, Springer G S. J Comp Mater, 1976, 10: 3
3 沈钟 . 化学世界, 1957, 334
4 孙慕谨, 胡宝荣, 吴怡盛, 等 . 复合材料学报, 1986, 3(4): 1
5 Fukuda M, *et al*. Texile Res J, 1993, 63(4): 185
6 笪有仙, 等 . 玻璃钢/复合材料, 1994(6): 1

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://ww

STUDIES ON THE BEHAVIOR OF MOISTURE SORPTION OF AROMATIC POLYAMIDE FIBERS

Da Youxian　Chun Haijiang　Sun Mujin
(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Abstract　Behavior of moisture sorption of aromatic polyamide fibers (AF) was studied, the diffusion coefficient was calculated and, in the meantime, the effect of moisture sorption of composite on ILSS was studied. It is found that the moisture sorption of AF was increased after plasma treatment, and the ILSS of composite was not lowered but raised. After the fibers were soaked in water, the drop percent in ILSS of composite was decreased; especially for moisture, the drop percent in ILSS of composite was evidently decreased. This is because the chemical bond of interface was introduced after plasma treatment, and its interface cohesive strength and water-resisting property were increased.

Key words　aromatic polyamide fibers of cold plasma treatment, diffusion coefficients, moisture sorption

(上接第 7 页)

进入 1994 年终于脱离低迷期: 在美国, 首先掀起 CFRP 高尔夫球杆热潮, 还有压缩天然气(CNG) 汽车用燃料罐、飞轮用, 以北欧为中心风力发电用叶片等, 欧美主要在清洁能源方面对 CF 的需求急增, 其结果, 1994 年 CF 的世界需要量为 7230 吨(东丽预测), 比 1993 年实际用量 6670 吨约增长 8.3%。在日本, 1995 年 1 月发生的阪神大震灾引出 CFRP 需要量的急增, 用于钢筋混凝土结构件的修补和增强方面, 一改以往以文体用品为中心的需要结构, 出现了 CF 在一般产业方面增加需求的倾向。

此外, 一度不振的美欧民用飞机生产有扩大的倾向; 美国在住宅用木材方面使用了补强方式(在柱子或梁的两面裱铺 CFRP 片材, 减小截面而提高强度, 这种木材裱铺的 CF 年需要量有人预测约为 1500 吨), 随着这些新应用实用化阶段的到来, 1995 年 CF 的世界需要量对前一年的增长率将创新记录, 为 9.2% (东邦人丝预测) ～16% (东丽预测, 见表 1 和表 2), 可以预计, 1996 年以后这种好势头还会继续下去。

表 1　PAN 系 CF 的世界需要量(ton/年, 东丽、东邦人造丝两公司各自的预测值)

国别	公　司	1994 年	1995 年	1996 年	1997 年	1998 年	1999 年	2000 年
美国	东　丽	2830	3100	3530	3880	4270	4720	5220
	东邦人丝	3145	3285	3510	3795	4295	4790	4995
欧洲	东　丽	1195	1630	1870	2070	2300	2530	2780
	东邦人丝	1400	1700	1836	1983	2142	2313	2498
日本	东　丽	1635	1800	2280	2500	2990	2880	2980
	东邦人丝	1600	1840	2020	2160	2320	2500	2720
亚洲	东　丽	1570	1860	2050	2190	2280	2370	2450
	东邦人丝	1650	1690	1790	1740	1760	1870	1975
合计	东　丽	7230	8390	9730	10640	11840	12500	13430
	东邦人丝	7795	8515	9156	9678	10517	11473	12188

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://ww
(下转第 38 页)