

提高芳纶及其与 X4502基体 体系界面的耐湿热性研究*

雷渭媛 季铁正 许亚洪** 田军安**

(西北工业大学化学工程系, 西安710072)

摘要 以多环氧基化合物(Ag-80)和烯丙基化合物(3-氯丙烯)分别处理芳纶(Kevlar 49)表面,可显著提高芳纶及其与X4502基体体系界面粘结的耐湿热性。

关键词 芳纶, 单丝拔脱实验, 芳纶复合材料界面, 表面化学改性, 耐湿热性

芳纶复合材料的界面粘结较弱,特别是芳纶具有高的吸水性,使界面粘结对水很敏感,导致芳纶复合材料综合力学性能的下降。

提高芳纶及其复合材料界面耐湿热性的有效方法是对芳纶进行表面处理^[1-3]。本研究用表面化学改性法,在芳纶表面大分子侧链接上含环氧基或烯丙基的侧链。表面化学改性芳纶化学结构的确认及其表面特性已撰文发表^[4,5]。本文研究和探讨表面化学改性对芳纶及其复合材料界面粘结的耐湿热性的影响。

1 材料和实验

1.1 材料

芳纶纤维: 用Kevlar 49(杜邦公司)纤维自制经环氧化合物(Ag-80)或3-氯丙烯等表面化学处理的纤维。未处理纤维为仅清洗掉浸润剂的纤维。

X4502基体树脂: 自制环氧树脂增粘烯丙基化合物增韧双马酰亚胺树脂。

1.2 样品制备

单丝拉伸试件及单丝拔脱试件的制备方法参见文献^[4,6,7]。

湿热处理: 85 ± 5 热水中浸泡一定时间。

试样的编码如表1所示。

1.3 力学性能测量

芳纶单丝拉伸断裂应力测定(L = 2cm, 每组不少于15个)及芳纶单丝拔脱实验测定(每组不少于30个)在Instron-2211电子拉力实验机上进行。实验速度2mm/min。

1.4 破坏形态观察

用AMRAY-1000B型SEM电镜观察芳纶拉伸断口及芳纶单丝拔实验后从基体中被拔

* 本文于1995年6月12日收到第2次修改稿,1993年10月12日收到初稿。航空科学基金和国家自然科学基金资助课题

** 许亚洪, 92级硕士生, 田军安, 90级本科生。参加实验工作的还有徐恒元、文栋华、魏胜利等

出部分的破坏形态。

表1 芳纶拉伸试件及芳纶单丝拔脱试件编码表

试 件	芳纶单丝拉伸试件		芳纶单丝拔脱试件	
	室温干态	85 ± 5 热水中浸泡36h	室温干态	85 ± 5 热水中浸泡106h
未处理	NOF- D	NOF- W	NOX- D	NOX- W
Ag- 80处理	EF- D	EF- W	EX- D	EX- W
3- 氯丙烯处理	ChF- D	ChF- W	ChX- D	ChX- W

2 结果和讨论

2.1 芳纶表面的化学改性与耐湿热性

2.1.1 表面化学改性对芳纶吸湿性的影响

表面化学改性前后芳纶的吸水率如图1所示。

按扩散动力学分析,图1的吸湿曲线均偏离 Fick 定律,为非 Fick 扩散行为。扩散入未处理芳纶中的水分子,一部分挤进了芳纶晶胞中(一个晶胞含有1~2个水分子), b 轴是氢键方向,在 bc 平面内水分子参与了氢键的缔合作用,同时改变了晶格长度和链的堆砌,即晶胞结构由型转变为型,同时水分子也参与了 a 轴方向分子层间的氢键缔合作用,使 a 轴长度增大。另一部分经非晶态层的扩散通道以自由水分子分布于分子末端自由体积或微纤间的空穴缺陷等处^[8]。

当芳纶表面大分子侧链接上多环氧基或烯丙基的侧链后,改变了表层芳纶的化学结构和聚态结构^[4,5]。化学结构的改变降低了表层芳纶分子的亲水性,而聚态结构变化使结晶度降低,表层晶格中吸附的氢键缔合水减少,同时分子链刚性减少、增加了非晶态层的扩散通道,减弱了阻塞效应^[9],导致表面化学改性芳纶较未处理芳纶吸水率略有增大。同时,水分子扩散是一种热活化过程,扩散系数随温度升高而增大,其关系式为

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT) \quad (1)$$

式中 D_0 ——常数; E_D ——扩散活化能; R ——气体常数; T ——温度(K)

表明芳纶在85 ± 5 热水中的吸水率显著高于室温的吸水率。

2.1.2 表面化学改性对单丝拉伸断裂应力统计特性与耐湿热性的影响

按照最弱环模型理论^[10],认为纤维拉伸断裂应力的统计特性遵从 Weibull 分布。Weibull 分布函数表示为

$$F(\sigma) = 1 - e^{-\sigma^m/\sigma_0^m} \quad m > 0 \quad \sigma > 0 \quad (2)$$

芳纶单丝拉伸断裂应力 σ 为 Weibull 分布函数的随机变量, m 为形状参数, σ_0 为尺度参数。令尺度参数

$$\sigma_0 = \eta^m \quad (3)$$

则变为

$$F(\sigma) = 1 - e^{-\left(\frac{\sigma}{\eta}\right)^m} \quad \sigma > 0 \quad \eta > 0 \quad (4)$$

η 称为特征参数。

随机变量的均值为

$$\mu = E(\sigma) = \eta \Gamma\left(\frac{1}{m} + 1\right) \quad (5)$$

随机变量的方差为

$$\sigma^2 = D(\sigma) = \eta^2 \left[\Gamma\left(\frac{2}{m} + 1\right) - \Gamma^2\left(\frac{1}{m} + 1\right) \right] \quad (6)$$

式中 Γ 表示伽码函数

(a) 未处理芳纶在 100% 相对湿度下的吸湿曲线(室温) (b) 85 ± 5 热水中表面化学改性芳纶

图1 表面化学改性前后芳纶的吸水率

(— — EF- W、— — ChF- W)及未处理芳纶(— — NOF- W)的吸水率

测定表面化学改性前后芳纶单丝拉伸试件的单丝拉伸断裂应力,用图估计法^[11]估计的 Weibull 分布参数和统计量如表 2 所示。芳纶单丝拉伸断裂应力的概率密度分布曲线如图 2 所示。

表 2 Weibull 分布参数和统计量估算结果

试样	NOF- D	NOF- W	ChF- D	ChF- W	EF- D	EF- W
m	4.4	3.9	5.0	6.8	6.8	6.8
σ_0	131.3	53.17	295.6	3950	3356	3356
η (GPa)	3.03	2.77	3.12	3.38	3.30	3.30
μ (GPa)	2.77	2.51	2.86	3.12	3.09	3.09
σ^2	0.508	0.520	0.425	0.293	0.277	0.277

由表 2 均值 μ 的分析结果,表面改性芳纶单丝拉伸断裂统计均值(μ),特别是湿热处理后的 μ 值明显地高于未处理芳纶的 μ 值。

由表 2 方差 σ^2 的分析结果,表面化学改性芳纶的方差 σ^2 值明显变小,特别是湿热处理芳纶的方差更小,表明纤维单丝拉伸断裂应力的离散性减小。

由图 2 可见,表面化学改性芳纶单丝拉伸断裂应力的概率密度分布曲线相对于未处理芳纶

发生了明显地变化,特别是经湿热处理芳纶概率密度分布曲线移向单丝拉伸断裂应力值升高的一侧(参见图2(C)和(E))。

上述表明,表面化学改性显著提高了芳纶的耐湿热性。分析认为,由于表面化学改性芳纶接上了多官能度的基团,在芳纶表层待纤间可形成不同程度的横向交联键,补强了表层芳纶横向性能的贡献。

- (A) NOF- D 和 NOF- W; (B) EF- D 和 NOF- D;
 (C) EF- W 和 NOF- W; (D) ChF- D 和 NOF- D;
 (E) ChF- W 和 NOF- W

图3 在 85 ± 5 热水中, X4502 基体吸水率

图2 表面化学改性前后芳纶单丝拉伸断裂应力的概率密度分布曲线(——室温干态, 85 ± 5 热水中浸泡 36h)

2.2 芳纶表面的化学改性与其复合材料界面的吸湿性

假设单向芳纶复合材料的吸湿作用由基体的吸水及界面和纤维的共同吸水二部分组成,可推导得界面与纤维共同的吸水率方程

$$W_s = W_c - \frac{(1 - V_f) \rho_m}{(1 - V_f) \rho_m + V_f \rho_f} W_m \quad (7)$$

式中 W_s 、 W_c 和 W_m 分别为界面和纤维共同吸水率、单向芳纶复合材料和 X4502 基体的吸水率, ρ_m (1.26 g/cm^3) 和 ρ_f (1.45 g/cm^3) 分别为基体和纤维的密度, V_f (50%) 为芳纶的体积含量。将已知参数代入(7)式可得

$$W_s = W_c - 0.47 W_m \quad (8)$$

测定并计算基体、单向芳纶复合材料以及界面和纤维共同的吸水率如图3、图4、图5所示。

由图3可见, X4502 基体 106h 的吸水率达 2.85%。在单向芳纶复合材料中,由图4及图5可知,以 Ag-80 处理表面的芳纶单向复合材料的吸水率及其界面和纤维共同的吸水率为最小。可以认为,具有不同表面化学结构和聚态结构的芳纶与基体形成不同的界面层结构,对芳纶单向复合材料及其界面的吸湿性有着重要的影响。

2.3 芳纶表面的化学改性对其复合材料界面粘结耐湿热性的影响

本研究用细观力学实验方法—单丝拔脱法,测定芳纶微复合材料界面剪切强度,以平均界面剪切应力表征。测定的临界埋入长度和平均界面剪切强度如表3所示。

由表3可见,表面化学改性芳纶微复合材料的平均界面剪切强度值均高于未处理芳纶的

表 3 临界埋入长度(l_c)和平均界面剪切强度(τ_{av})值

试 件	l_c (mm)		τ_{av} (MPa)	
	室温干态	85 ± 5 热水中浸泡106h	室温干态	85 ± 5 热水中浸泡106h
NOF	1.03	1.36	8.07	5.54
ChF	0.79	0.76	10.9	12.3
EF	0.56	0.52	16.6	17.8

图4 在85 ± 5 热水中单向芳纶复合材料吸水率

(1——Ag80处理; 2——未处理; 3——烯丙基处理)

图5 在85 ± 5 热水中计算得界面和纤维共同的吸水率

(1——Ag80处理; 2——未处理; 3——烯丙基处理)

值。特别是经湿热处理后的平均界面剪切强度甚至高于室温干态的值。这表明芳纶的表面化学改性大幅度地提高了其复合材料界面粘结的耐湿热性。

2.4 破坏形貌及耐湿热性微观机理初探

表面化学改性前后芳纶的单丝拉伸破坏断口和单丝拔脱实验后被拔出部分的破坏形貌如图6和图7所示。

图6中表面化学改性芳纶单丝拉伸破坏断口的微纤化劈裂程度小于未处理芳纶。这是前述芳纶单丝拉伸断裂应力实验结果分析的间接证明。

图7与图6的破坏形貌相似,表面化学改性芳纶被拔出部分破坏断口的微纤化劈裂程度也小于未处理芳纶。

据文献报导^[12],未处理芳纶 Kevlar49 横向拉伸性能产生裂纹的临界负荷值为 519 N/m(纤维直径归一化)。当复合材料中的芳纶受到横向拉伸作用时(如界面的经向拉伸应力、基体界面的环向应力等),试样微纤化劈裂程度降低的实验结果表明产生裂纹的临界负荷值显著提高,间接证明了表面改性芳纶表层微纤间(分子间及分子内)存在一定程度的横向接枝和交联键的贡献。众所周知,纤维横向完整性的提高有利于界面的完整性及载荷的有效传递,使其复合材料界面粘结耐湿热性获大幅度提高。

表面化学改性对芳纶复合材料界面断裂韧性的影响另撰文发表。

(A₂) ~ (C₂) 同图6相应的(A) ~ (C), 85 ± 5 °C 热水中浸泡106h 后的试件
图7 芳纶微复合材料单丝拔脱后被拔出部分的破坏形貌的 SEM 照片

3 结 论

表面化学改性可显著提高芳纶及其复合材料界面粘结的耐湿热性。对于 X4502 基体体系, 多环氧基化合物(Ag80)对芳纶表面化学改性的效果较佳。

参 考 文 献

- 1 Wertheimer M R. *J Appl Polym Sci*, 1981, 26: 2087
- 2 胡宝荣等. 化学与粘合, 1990, 3: 32
- 3 高柳素夫. 日本九州产业大学研究报告集, 昭和60, 第22号
- 4 雷渭媛等. 复合材料学报, 1991, 8(4): 27
- 5 雷渭媛, 汪渊, 许亚洪. 宇航材料工艺, 待发表
- 6 雷渭媛, 许亚洪等. 南京大学学报(自然科学版), 1995, 31(3) 复合材料界面科学与工程专辑
- 7 雷渭媛, 梁国正, 季铁正, 许亚洪. 西北工业大学学报, 1995, 13(4)
- 8 Choy C L. *High Modulus Polymers and Composites*. Hong Kong: The Chinese University Press, 1985
- 9 拉贝克 J F. 高分子科学实验方法——物理原理与应用. 北京: 科学出版社, 1987. 424
- 10 周履, 范赋群. 复合材料力学. 北京: 高等教育出版社, 1991. 281
- 11 茆诗松等. 可靠性设计. 上海: 华东师范大学出版社, 1984. 136
- 12 McGarry F J *et al.* *Polymer*, 1991, 32(10): 1811

RESEARCH OF INCREASING MOISTURE-THERMO-RESISTANT PROPERTIES OF THE ARAMID FIBER AND THE INTERFACE OF THE ARAMID FIBER/ X 4502 RESIN SYSTEM

Lei Weiyuan Ji Tiezheng Xu Yahong Tian Junan

(Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract Experimental results show that the surface chemical modification, with chemical reaction by the polyfunctional epoxide (Ag80) or 3-chloropropene into the skin layer of the aramid fiber (Kevlar 49) increases noticeably the moisture-thermo-resistant properties of the aramid fiber and of the interfacial adhesion between aramid fiber and X4502 resin.

Key words aramid fiber, single fiber pull-out test, interface of aramid composite, surface chemical modification, moisture-thermo-resistant properties