

纤维表面处理对 PBO/环氧界面性能的影响

岳震南 黄英 王岩 季文 牛芳芳

(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710129)

文 摘 为提高 PBO 纤维/环氧树脂的剪切强度,采用聚合物涂层法对 PBO 纤维进行表面改性。通过 NOL 环复合材料层间剪切强度测试,研究不同浓度的表面涂层处理液、不同浸渍工艺对复合材料层间剪切强度的影响。结果表明:PBO 纤维表面经不同涂层处理液处理后,层间剪切强度均高于未经表面处理的;当 PBO 纤维经过以涂层 A 为一浴浸渍液、涂层 B 为二浴浸渍液的两次浸渍工艺处理后,层间剪切强度最高,比未经表面处理的提高了 61%。

关键词 PBO 纤维,PBO 纤维/环氧树脂复合材料,表面处理,层间剪切强度

Effect of Fiber Surface Treatment on Interface Performance of PBO/Epoxy Resins Composite

Yue Zhenan Huang Ying Wang Yan Ji Wen Niu Fangfang

(Department of Applied Chemistry, School of Sciences, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710029)

Abstract This article studies the surface modification of PBO fiber by using the polymer coating method. The impact of surface coating treatment liquor with different concentration and different impregnation process on interlaminar shear strength of the composite materials is investigated through NOL ring interlaminar shear strength test. The results show that the treatment of surface through coating method can increase composite interlaminar shear strength. When the PBO fiber surface after the treatment of twice impregnation process, the efficiency is most obvious. The interlaminar shear strength up to 61% higher than that of the fiber without surface treatment.

Key words PBO fiber, PBO fiber/epoxy resins composite, Surface modification, Interlaminar shear strength

0 引言

PBO 纤维是一种具有优良力学性能、耐热性能和阻燃性能的有机纤维,其强度、模量均比 Kevlar 纤维高 1 倍以上^[1],PBO 增强树脂基复合材料的开发对于航天、航空和国防等高新技术领域材料及产品更新换代有重要意义^[2],但由于 PBO 纤维表面过于光滑且活性低,几乎与所有树脂基体都不能良好地浸润,致使纤维与树脂间界面粘接性能差,复合材料界面剪切强度低,不能较好地进行力的传递^[3],严重制约了其在复合材料中的应用,故需要对 PBO 纤维表面进行改性,使纤维表面粗糙,增加纤维表面极性官能团的数量,提高纤维表面自由能,从而提高 PBO 纤维与树脂基体的界面粘接强度。

对 PBO 纤维表面处理的方法有多种,目前普遍使用的方法有:化学法、共聚改性、等离子处理、电晕处理和辐射处理法等。G. M. Wu^[4]用化学法对 PBO

纤维进行表面改性,使 PBO 纤维/环氧树脂复合材料的界面剪切强度从 34.7 MPa 增加到 40.2 MPa。金俊弘等人^[5]通过共聚法合成了分子链中含有离子基团的 SPBO 纤维,微脱粘测试表明,SPBO 纤维与环氧树脂的界面剪切强度较 PBO/环氧树脂增加了 23%。C. H. Zhang 等人^[6]对 PBO 纤维进行氧等离子体改性,发现 PBO 纤维与水的接触角从原丝的 76.6°下降到 27.3°。乔永梅^[7]采用电晕法对 PBO 纤维表面进行了改性研究,发现 PBO 纤维电晕处理后吸水量明显增加,同时,PBO 纤维与环氧树脂的界面剪切强度由 7.7 MPa 增加到 9.2 MPa。张春华等^[8]采用 γ -射线辐照技术对 PBO 纤维表面进行接枝改性,辐照接枝后极性元素氯出现在辐照改性的纤维表面上,改善 PBO 纤维的表面化学惰性。

这些方法在一定程度上改善了界面间的结合力,提高了复合材料的使用价值,但这些常规的处理方

收稿日期:2010-06-25;修回日期:2010-07-19

作者简介:岳震南,1983 年出生,硕士研究生,主要从事功能材料的研究。E-mail:yuezhennan423@126.com

法工艺比较繁琐、处理速度慢或为间歇式处理方法,不利于工程上连续生产的需要。本文以工程应用为目标,以连续处理为着眼点,采用涂层法处理 PBO 纤维,探讨了表面涂层处理对 PBO 复合材料性能的影响。

1 实验

1.1 原料

PBO 纤维(Zylon-HM, TOYOBO 日本东洋纺织公司生产);环氧树脂 E-51(浙江嘉兴福安化工有限公司);TDE-85 环氧树脂(天津合成材料工业研究所);丙酮(天津市富宇精细化工有限公司);固化剂 A、B 及表面处理剂(自制)。

1.2 设备与仪器

真空干燥箱(DZF-6020,上海申贤恒温设备厂);电子万能试验机(Instron 4505 英国英斯特朗公司);傅里叶变换红外光谱仪(EQUINOX-55,德国布鲁克公司);扫描电子显微镜(S-570,日本日立公司)。

1.3 涂层及基体胶液制备

涂层 A 制备:将 TDE-85 在恒温水浴内加热至 90℃,然后在搅拌状态下加入计量过的固化剂 A,预反应 5~10 min,最后按照浓度配比加入溶剂丙酮。涂层 B 制备:将表面处理剂溶于丙酮中,基体胶液按环氧树脂与固化剂 B 质量比为 100:30 溶解于丙酮中,调节胶液黏度到一定值。

1.4 PBO 纤维复合材料的制备

按照 GB2578—1989《纤维缠绕增强塑料环试样制作方法》制备 NOL 环试样,将单股 PBO 纤维依次浸过涂层处理液、基体胶液和预烘干炉(除去部分挥发份),在 NOL 环模具上缠绕成型,在室温下放置 24 h,然后放入真空干燥箱中,按照 80℃/2h+120℃/4h+180℃/8h 的条件进行固化,随炉自然冷却至室温,脱模。

1.5 测试方法

按照 GB/T3357-82《单向纤维增强塑料层间剪切强度试验方法》,在电子万能试验机上进行剪切强度测试;按照 GB/T3362-2005《碳纤维复丝拉伸性能试验方法》测试复丝拉伸性能。

1.6 漫反射红外光谱分析

采用傅里叶变换红外光谱仪对涂层处理液处理前后 PBO 纤维进行分析,研究纤维表面官能团的变化。

1.7 SEM 表面形貌分析

用 SEM 观察纤维表面形貌。将表面处理前后的 PBO 纤维/环氧树脂复合材料破坏断口经喷金处理后在放大 800 倍的条件下观察复合材料的形貌。

2 结果与讨论

2.1 涂层处理液质量分数对 PBO/环氧剪切强度的影响

涂层 A、涂层 B 的质量分数对 NOL 环试样剪切强度的影响结果如表 1 所示。从表 1 可知:PBO 纤维经表面涂层处理后复合材料的层间剪切强度均有所提高。未经涂层处理的 PBO 纤维/环氧树脂复合材料层间剪切强度为 18.3 MPa,当经过质量分数为 6% 的涂层 A 处理后,层间剪切强度达到了 21.6 MPa,提高了 18%;当经过质量分数为 22% 的涂层 B 处理后,层间剪切强度达到 25 MPa,提高了约 36%。

表 1 涂层 A、B 质量分数对 PBO/环氧剪切强度的影响

Tab.1 Effect of coating A and B with different concentration on shear strength of PBO fiber/epoxy composite

A 质量分数/%	破坏载荷/N	剪切强度/MPa	B 质量分数/%	破坏载荷/N	剪切强度/MPa
0	440	18.3	0	440	18.3
1	445	18.6	17	500	20.9
2	450	18.8	18	522	21.8
3	462	19.2	19	516	21.5
4	475	19.8	20	528	22.0
5	469	19.6	21	587	24.4
6	519	21.6	22	599	25.0
7	486	20.2	23	559	23.3
8	476	19.8	24	547	22.8
9	459	19.1	25	532	22.2
10	449	18.7	26	523	21.8

复合材料层间剪切强度提高是基于以下原因:(1)涂层在 PBO 纤维表面形成了涂覆物,该涂覆物对“皮—芯”结构的 PBO 纤维有一定束缚作用,使纤维内部原纤在剪应力作用下不易发生相对滑移^[9];(2)纤维表面涂层处理实际上是在纤维与基体间增加了一层过渡层,该过渡层犹如一座“桥梁”,可以改善纤维表面的浸润性,对纤维表面的缺陷和损伤产生一定的愈合作用;同时涂层材料引入特定的官能团还可以进一步改善纤维与基体的界面化学和物理作用,从而改善纤维与基体之间的粘结性能^[10];(3)涂层可以阻止裂纹的扩展,因而有利于剪切强度的提高^[11]。

2.2 浸渍工艺对 PBO/环氧剪切与拉伸强度的影响

在浸渍的基体胶液成分一定的条件下,比较以涂层 A 为一浴浸渍液、涂层 B 为二浴浸渍液的两次浸渍工艺和分别采用涂层 A、涂层 B 为浸渍液的一次浸渍工艺对 PBO 纤维界面粘合性能的影响,结果如表 2 所示。

表 2 浸渍工艺对 PBO/环氧剪切强度的影响

Tab.2 Effect of impregnation process on shear strength of PBO/epoxy resins composite

浸渍工艺	剪切强度/MPa	拉伸强度/GPa
未处理	18.3	4.21
涂层 A(浓度 6%)	21.6	4.14
涂层 B(浓度 22%)	25.0	4.19
涂层 A(浓度 6%)与 B(浓度 22%)	29.5	4.25

从表 2 可以看出,与采用一次浸渍工艺处理的 PBO 纤维相比,采用二次浸渍工艺处理的 PBO 纤维粘合性能更好,层间剪切强度达到了 29.5 MPa,提高了 61%。经 3 种方案处理后,PBO 纤维复丝的拉伸强度基本相同,说明涂层法在提高纤维与树脂界面粘结强度的同时并没有损伤 PBO 纤维本身的力学性能。

2.3 红外光谱分析

图 1 给出了 PBO 纤维表面的红外光谱图,对比图 1 曲线①和②可以发现,经两次浸渍处理后纤维表面图谱在 3 200-2 700、2 260-2 240、1 450-1 410、970-960 cm^{-1} 与未处理纤维相比均明显不同,这是由于涂层液组成中特定官能团对其吸收峰的影响,表明涂层液已经成功涂覆在 PBO 纤维表面。

图 1 曲线②中出现的新吸收峰分别对应为

$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ 中 $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动峰、 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 中 $\text{C}\equiv\text{N}$

的伸缩振动峰、 $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ 中 $\text{O}-\text{H}$ 的弯曲振动峰和

$\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ 中 $\text{C}-\text{H}$ 的弯曲振动峰,说明 PBO 纤维经涂层液处理后将极性官能团羧基、腈基引入 PBO 纤维表面,增加了纤维表面化学活性,改善了纤维与树脂基体间的粘接性能,从而使复合材料的界面剪切强度得以提高。

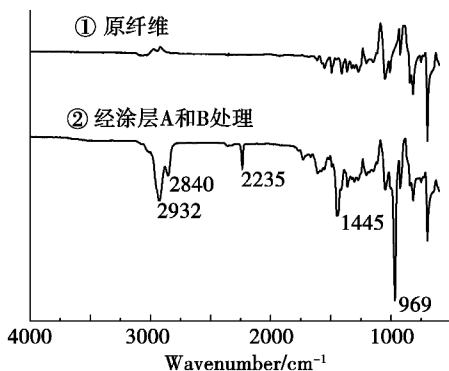
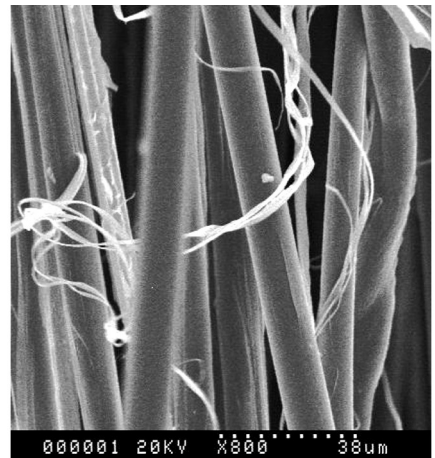


图 1 PBO 纤维表面的红外光谱图

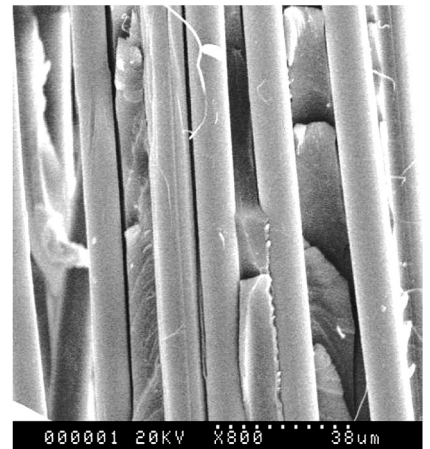
Fig.1 IR spectrum of PBO fibers surface

2.4 PBO/环氧剪切破坏断口微观形貌

图 2 给出了 PBO 纤维/环氧树脂复合材料所制备的 NOL 环层间剪切破坏断口的 SEM 图。从图 2 (a) 中可以看到,复合材料破坏面上纤维表面黏附的树脂较少,一些微纤被从纤维本体上“剥”下来,而且有一些裸露纤维,说明 PBO 原纤维与树脂基体的粘结性较差。从图 2(b) 可知,复合材料破坏时纤维表面上有大量树脂基体粘附,纤维比较完整,没有明显的纤维劈裂现象,说明经两次浸渍处理后抑制了 PBO 纤维的微纤化现象,使纤维与基体的界面粘结性能得到提高。因此 PBO 纤维经表面涂层处理后,所制备的复合材料层间剪切强度得到提高,有利于 PBO 纤维的高强特性的充分发挥。



(a) 未进行表面处理



(b) 经涂层 A 与 B 处理后

图 2 PBO/环氧层间剪切破坏后断口的 SEM 照片

Fig.2 SEM photographs of original fiber and treated fiber after shear breaking test

2.5 涂层改性优势分析

对于 PBO 纤维,一般表面改性方法只改变了 PBO 纤维表面极性,只能增强纤维表面与树脂的粘

结,然而由于 PBO 纤维为液晶纺丝纤维,液晶分子链间仅以氢键链接,横向强度很低,极易发生劈裂和微纤化^[12],复合材料受层间剪切破坏时,首先发生 PBO 纤维的内聚破坏,因而一般表面改性方法对 PBO 纤维复合材料层间剪切强度的提高有限。纤维表面涂层改性是在纤维表面先涂覆聚合物,然后再与树脂基体复合。该涂覆物不仅能够增加纤维表面极性还能够对纤维本体起到保护作用,使纤维内部在剪应力作用下不易发生相对滑移,从而减少复合材料纤维本体内聚破坏,最大程度地提高复合材料的层间剪切强度。

3 结论

(1)NOL 环实验结果表明,用涂层法对 PBO 纤维进行表面处理,其剪切强度均提高,当 PBO 纤维经过以涂层 A 为一浴浸渍液、涂层 B 为二浴浸渍液的两次浸渍工艺处理后,层间剪切强度最高,比未经表面处理的提高了 61%。

(2)SEM 分析显示,纤维表面处理使 PBO 纤维/环氧树脂界面粘结得到明显改善。

(3)与其他 PBO 表面改性方法相比,表面涂层处理法,工艺过程简单,是实现连续化工业生产理想且实用的表面改性技术。

参考文献

[1] Park J M, Kim D S, Kim S R. Improvement of interfacial adhesion and nondestructive damage evaluation for plasma treated PBO and Kevlar fiber/epoxy composites using micromechanical techniques and surface wettability [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 264(2): 431-445

[2] Larsson F, Svensson L. Carbon, polyethylene and PBO hybrid fibre composites for structural lightweight armour[J]. Com-

posites Part A, 2002, 33A(2): 221-231

[3] Mader E, Melcher S, Liu J W, et al. Adhesion of PBO fiber in epoxy composites[J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(19): 8047-8052

[4] Wu G M, Shyng Y T. Surface modification and interfacial Adhesion of rigid rod PBO fibre by methanesulfonic acid treatment[J]. Composites Part A, 2004, 35(11): 1291-1300

[5] Luo K Q, Jin J H, Yang S L, et al. Improvement of surface wetting properties of poly (p-phenylene benzoxazole) by incorporation of ionic groups[J]. Materials Science and Engineering B, 2006, 132(1/2): 59-63

[6] Zhang C S, Chen P, Sun B L, et al. Surface analysis of oxygen plasma treated poly(p-phenylene benzobisoxazole) fibers [J]. Applied Surface Science, 2008, 254(18): 5776-5780

[7] 乔永梅, 陈立新, 等. PBO 纤维表面改性方法的研究 [J]. 玻璃钢/复合材料, 2006(6): 20-24

[8] 张春华, 黄玉东, 等. γ -射线辐照 PBO 纤维表面改性机理研究 [J]. 材料科学与工艺, 2007, 15(3): 305-308

[9] 张淑慧, 张伟, 曾金芳. F-12 纤维表面处理对复合材料壳体纤维强度转化率的影响 [J]. 高科技纤维与应用, 2004, 29(3): 12-18

[10] 曾金芳, 丘哲明, 乔生儒. 纤维表面处理对 F-12 复合材料剪切性能的影响 [J]. 玻璃钢/复合材料, 2000(5): 20-21

[11] 曾庆冰. 溶胶-凝胶法 TiO₂ 涂层碳纤维增强铝基复合材料的研制 [J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(4): 171-175

[12] Chae H G, Kumar S. Rigid-rod polymeric fibers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100(1): 791-802

(编辑 吴坚)