

芳纶纤维表面改性及在 EPDM 中的分散性

韩忠强 吴战鹏 武德珍

(北京化工大学, 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029)

文 摘 分别采用超声波法和物理机械法对芳纶纤维进行表面改性,研究了两种处理方法对其表面形貌、分散性以及 EPDM 复合材料性能的影响。结果表明:超声法和机械法使芳纶纤维表面形成差别较大的形貌特征;其中芳纶经机械处理后呈现良好的分散性,其复合材料的拉伸强度和烧蚀深度分别为 11.3 MPa 和 1.2 mm (10 phr),优于超声波法处理的结果。

关键词 芳纶,分散性,EPDM,表面改性

Surface Modification and Dispersion of Kevlar Fibers Within EPDM Composites

Han Zhongqiang Wu Zhanpeng Wu Dezhen

(Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract Kevlar fibers were modified by mechanical method and ultrasonic treated with different time, respectively. The effects of the two methods on the surface morphology of fibers, the dispersion of fibers within EPDM, and the mechanical and anti-ablative properties of EPDM composites were investigated. Results showed that the roughness was remarkably increased for the fibers treated by the two methods basing on different mechanism. The mechanical and anti-ablative properties of EPDM composites (11.3 MPa and 1.2 mm, respectively) are superior to that of EPDM composites filled with ultrasonic-treated Kevlar fibers, which is because of the homogeneous dispersion of fibers within EPDM phase.

Key words Kevlar, Dispersion, EPDM, Surface modification

0 引言

短纤维填充的三元乙丙橡胶 (EPDM) 复合材料有机结合了短纤维的耐高温性和 EPDM 橡胶的低密度、高延伸性,是燃烧室结构件常用的热防护复合材料^[1]。芳纶纤维是这类复合材料中常用的有机耐高温纤维^[2]。然而,在实际加工过程中,芳纶纤维常存在难分散、易缠结,与基体界面强度弱等缺陷,易造成 EPDM 复合材料力学性能波动大、可设计操作性差。因此,提高短纤维在橡胶中的分散性对改善复合材料的性能具有重要意义;这也要求在制备 EPDM 复合材料之前,必须对芳纶纤维表面预处理,以保证材料性能稳定和优异。

当前,针对芳纶纤维的表面改性技术较多,主要集中于表面涂层、高能辐射、化学改性等^[3]。这些方

法显著提高了芳纶纤维与树脂基体的界面强度和力学性能,但应用于弹性体橡胶中时仍存在一些问题。从公开的一些短纤维预处理技术可知^[4-5],预浸渍或/和预分散处理法是弹性体复合材料中纤维表面改性常用的技术手段。然而,这些方法涉及大量有机溶剂,有时配方复杂、胶种针对性强。因此,本文以不使用大量有机溶剂的超声和机械处理技术对芳纶纤维表面改性,利用光学显微镜表征纤维在橡胶基体中的分散性,并对材料的力学性能、烧蚀性能、界面特性进行了研究。

1 实验

1.1 主要原材料

芳纶 (Kevlar 1414): 江门市六方特种纤维开发有限公司; EPDM (J4045): 中国石油吉林石化公司;

收稿日期:2013-08-16

作者简介:韩忠强,1980 年出生,博士研究生,主要从事聚合物基复合材料研究。E-mail:zhongqiang1127@163.com

通讯作者:吴战鹏,E-mail:wuzp@mail.buct.edu.cn

气相白炭黑:沈阳化工厂;液体聚合物:自制;其他硫化剂、活性剂、填料等均为市售。

1.2 实验设备及表征仪器

BH-138 型纤维处理机:自制;超声波清洗机(KQ5200E 型):昆山市超声仪器有限公司;试验室用开炼机:江都市新真威试验机械有限公司;平板硫化机:江都市新真威试验机械有限公司;电子拉力试验机(Sans):美特斯工业系统(中国)有限公司;数码光学显微镜(Motic DM-BA200-C):Motic(厦门)仪器有限公司;扫描电镜(S-4700):日本日立。

1.3 性能测试

拉伸强度和断裂伸长率按照 GB/T528—2009 测试,拉伸速率为 500 mm/min;芳纶纤维和材料拉伸断面的微观形貌采用扫描电镜(SEM)表征;纤维在 EPDM 中的分散性采用数码光学显微镜表征。

2 结果与讨论

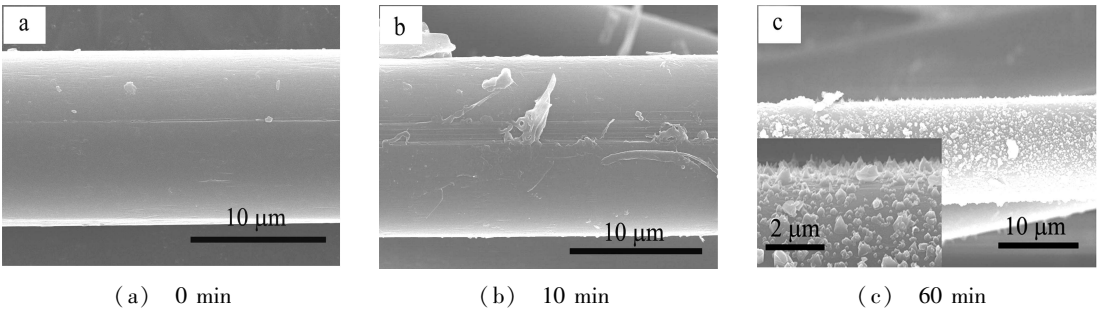


图 1 超声波处理时间对芳纶纤维形貌的影响

Fig. 1 Effect of ultrasonic treated-time on the morphology of Kevlar fibers

图 2 为超声波处理的芳纶纤维在 EPDM 中的分散性。可知,超声波处理的芳纶纤维仍很难分散于 EPDM 橡胶基体中,存在相互“缠结聚集体”(如图中深颜色区域)。另外,在加工过程中,发现预处理的芳纶纤维在橡胶基体中较快形成橡胶皮膜“包裹物”,即使延长混炼时间也很难将其分散。这可能是由于超声波处理提高了纤维的表面活性,使纤维/纤维间的相互作用力增强,因而易被橡胶皮膜包裹形成聚集体。

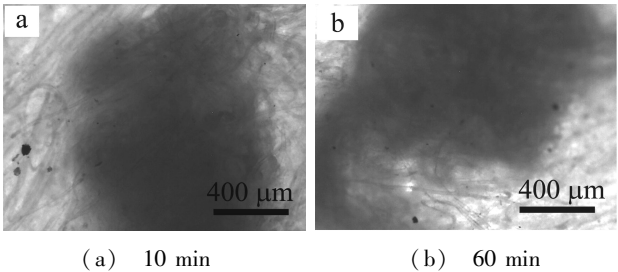


图 2 超声波处理的芳纶纤维在 EPDM 中的分散性

Fig. 2 Dispersion of treated-Kevlar fibers within EPDM phase

2.2 芳纶机械处理及在 EPDM 中的分散性

芳纶纤维的机械处理过程如图 3 所示,基本原理是将纤维置于两相向运行的辊筒间,利用两辊速比不同产生的摩擦力对纤维表面进行处理。图 4 为机械

2.1 芳纶超声波处理及在 EPDM 中的分散性

在固定超声波频率、介质和温度条件下,超声波处理时间对芳纶纤维表面形貌的影响如图 1 所示,未经处理的芳纶纤维表面光滑;经超声波处理 10 ~ 60 min,芳纶纤维表面由部分轻微粗糙演变为纤维整体粗糙,并从图 1(c)中内嵌的图片可知,粗糙的纤维表面为大量、均匀的“凸起物”,这表明超声波处理改善了芳纶纤维的表面特性。分析原因,可能是超声波透过介质在纤维周围形成大量的“空化泡”(试验中可见到气泡),这些“空化泡”破裂瞬间产生极高的能量,激发了纤维的表面活性,形成聚合反应点^[6],与介质发生化学反应,形成“凸起物”使纤维表面粗糙。然而,当超声波处理时间为 180 min 时,芳纶纤维出现一定程度的卷曲,当处理时间延长至 600 min 时,芳纶纤维已失去了其纤维特性,这表明合适的超声波处理时间对纤维是十分重要的。

处理的芳纶纤维表面扫描电镜和光学显微镜照片。可看出,机械处理使纤维表皮仅发生轻微损伤,并形成“沟槽”结构,这在一定程度上有利于纤维与基体形成界面“镶嵌”和“咬合”结构;另外,纤维仍保持完整的形貌结构、质感柔软,比表面积为 1.004 m²/g,远高于未处理的芳纶纤维(0.324 m²/g)。

将该纤维与白炭黑、液体聚合物一起加入到双辊开炼机中,并与 EPDM 和填料进行混合。由图 5 可知,芳纶纤维较好分散于 EPDM 中,并且无明显“缠结”现象。这可能是由于液体聚合物的包覆和纤维粗糙的表面特性增大了纤维与基体间的相互浸润速率,同时白炭黑颗粒状填料的“隔离”作用也降低了纤维间相互聚集的能力,因而具有较好的分散性。

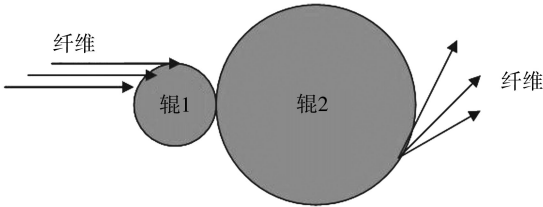
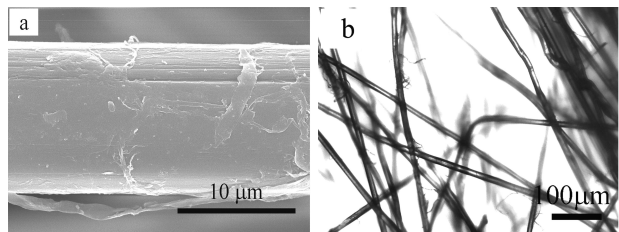


图 3 芳纶纤维机械处理示意图

Fig. 3 Mechanical treatment of Kevlar fibers



(a) 扫描电镜 (b) 光学显微镜照片
图4 机械处理的芳纶纤维扫描电镜和光学显微镜照片

Fig.4 SEM and optical images of Kevlar fibers treated with mechanical method

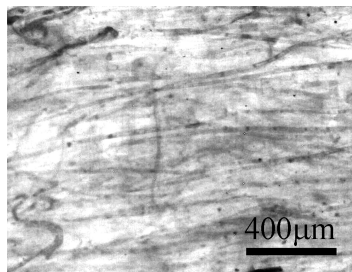


图5 机械处理的芳纶纤维在 EPDM 中的分散性

Fig.5 Dispersion of the mechanically treated-Kevlar fibers within EPDM

2.3 芳纶/EPDM 复合材料的力学和烧蚀性能

不同方法处理的芳纶纤维/EPDM 复合材料的力学性能和烧蚀深度如表 1 所示。

表 1 EPDM 复合材料的力学和烧蚀性能¹⁾

Tab.1 Mechanical and ablative properties of EPDM composites

芳纶纤维	纤维用量 /phr	屈服应力 /MPa	拉伸强度 /MPa	断裂伸长 率/%	烧蚀深度 /mm
1 [#]	10	7.1	9.7	683	2.2
2 [#]	20	8.4	8.5	120	2.4
3 [#]	10	6.9	6.5	340	2.4
4 [#]	10	7.3	6.8	389	2.3
5 [#]	10	7.0	11.3	730	1.2
6 [#]	20	9.0	9.0	227	1.6

注:1)1[#]和2[#]纤维未经处理;3[#]超声波处理 10 min;4[#]超声波处理 60 min;5[#]和6[#]机械处理。

可看出,超声波处理损伤了材料的力学和耐烧蚀性能,这与纤维严重聚集和难分散有关;而相同用量下,机械处理的芳纶纤维/EPDM 复合材料拉伸强度和断裂伸长率均高于未处理时的。例如,添加 10 份芳纶纤维时,机械处理后纤维/EPDM 材料的拉伸强度和断裂伸长率分别为 11.3 MPa 和 730%,优于采用超声波处理的纤维/EPDM 复合材料。这主要是由于机械处理改善了纤维在 EPDM 基体中的分散特性和界面特征。如图 6 所示,粗糙的纤维表面包覆一层液体聚合物,通过与橡胶基体间的化学交联,具有较好的界面强度。良好的纤维分散性和界面特性使外界应力能够有效传递给纤维,使其成为应力承担者。随着芳纶纤维含量的增大,其复合材料的屈服应力逐渐增大,表现为宇航材料工艺 <http://www.yhelgy.com> 2013 年 第 5 期

纤维的增强效应。纤维含量的增大,限制了橡胶基体的弹性变形,当纤维拔出后,产生大量的微裂纹和孔洞,导致基体更早发生断裂,因而断裂伸长率逐渐降低。同样,纤维/基体较好的界面特性和分散性也显著降低了材料的烧蚀深度,例如,添加 10 份处理的芳纶纤维,材料表面烧蚀深度 1.2 mm,比纤维未处理或超声波处理时的降低约 1 倍。这主要是由于提高纤维/基体间的界面特性,使纤维在高温烧蚀过程中更能有效发挥对炭化层的“固结”作用。

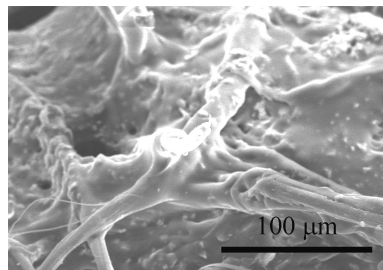


图6 机械处理的芳纶纤维与基体的界面

Fig.6 Interfacial property of treated-Kevlar fibers/matrix

3 结论

(1) 芳纶纤维经超声波法和机械法分别处理后,均形成粗糙的表面结构,其中,前者为原位聚合形成大量“凸起物”,而后者为机械摩擦造成的“沟壑”状粗糙。机械处理法比超声波法更能改善芳纶纤维在 EPDM 橡胶中的分散性,且纤维和基体具有良好的界面粘合性。

(2) 通过复合材料的力学和烧蚀性能研究,结果表明机械处理法具有比超声波法处理和未处理的纤维/EPDM 复合材料更高的拉伸强度(11.3 MPa)、断裂伸长率(730%)以及良好的耐烧蚀性能(烧蚀深度 1.2 mm)。

参考文献

- [1] Han zhongqiang, Qi shengli, Liu wei, et al. Surface modified polyimide fiber-filled ethylene-propylene-diene monomer insulations for a solid rocket motor: processing, morphology, and properties [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2013, 52(3): 1284-1290
- [2] 宋月贤,郑元锁,袁安国,等. 芳纶短纤维增强橡胶耐烧蚀柔性绝热层材料的研究进展[J]. 橡胶工业,2011,48(11):697-699
- [3] 郭庆忠,刘铁民,郑元锁. 芳纶表面活化技术的研究进展[J]. 高科技纤维与应用,2011,36(3):45-51
- [4] 张立群,周彦豪,陈伦纪. 短纤维的预处理方法[P]. 中国专利,CN 93117126.1,1993-09-08
- [5] Crossman J A. Polymer-fiber mixture process [P]. USP 4 543 377,1985-09-24
- [6] 赵强,蒲俊文. 超声波处理对植物纤维的影响研究进展[J]. 中华纸业,2008,(15):62-67

(编辑 李洪泉)