

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.06.011

表面处理对环氧树脂 / PBO 纤维界面剪切强度的影响

梁宁纳, 李光

(东华大学材料科学与工程学院, 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620)

摘要: 采用了磺化聚芳酰胺 (SPA) 和固化剂 593 分别对 PBO 纤维进行表面处理, 用钢针将配好的环氧树脂基体溶液似微球状滴在固定在试样架上的 PBO 纤维上, 考察了处理前后 PBO 纤维与环氧树脂界面剪切强度的变化。结果表明, 两种表面处理对 PBO 纤维与环氧树脂基体的界面剪切强度都有贡献, 其中固化剂处理能显著提高界面剪切强度, 改变了界面破坏模式, 使 PBO 纤维与环氧树脂基体的界面剪切强度最高可达 19.41 MPa, 比未处理时的界面剪切强度提高 95%。

关键词: PBO 纤维; 环氧树脂; 磺化聚芳酰胺; 固化剂 593; 界面剪切强度

中图分类号: TB 332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)06-0050-04

Effects of Surface Treatment on Interfacial Shear Strength of Epoxy / PBO Fiber

Liang Ningna, Li Guang

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials,

College of Material Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract : PBO fiber was treated by the sulfonated polyarylamides (SPA) and the curing agent 593 respectively. By using steel needle, the epoxy resin solution with shape like micro-spherical was dropped on PBO fiber fixed the sample holder. The interfacial shear strength between epoxy resin and PBO fiber surface treated was studied. The results suggest that the two surface treatments made contributions to the interfacial shear strength, where the curing agent treatment could significantly improve the interfacial shear strength and change the interface failure mode. When PBO fiber was treated with the curing agent 593, the interfacial shear strength between PBO fiber and epoxy matrix reached up to 19.41 MPa, increasing 95% than that of the untreated fiber.

Keywords : PBO fiber ; epoxy resin ; sulfonated polyarylamides ; curing agent 593 ; interfacial shear strength

聚对苯撑苯并二噁唑 (PBO) 纤维的优异的力学性能和热稳定性使其在先进复合材料增强方面的应用具有竞争力^[1-4]。但由于 PBO 纤维表面光滑, 且大分子链上无极性官能团, 致使其与树脂基体之间的界面粘结性能差, 界面剪切强度低, 极大限制了其作为高性能纤维在先进复合材料领域中的应用。因此, 对 PBO 纤维表面进行改性是非常重要的。目前, 国内外已有许多关于 PBO 纤维表面改性的报道, 如甲磺酸和电晕处理、偶联剂处理、等离子体处理、放射处理等^[5-8], 这些方法均可使 PBO 纤维与树脂基体的界面粘结性能得到一定程度提高。Liu Dong 等^[9]采用氩等离子体处理 PBO 纤维后, 其填充双马来酰亚胺复合材料的层间剪切强度达到 62.3 MPa, 比未处理时增加 39.7%。Chen Ping 等^[10]研究了氧等离子体对 PBO 纤维表面性能的影响, 氧等离子体处理在纤维表面引入极性基团, 提高表面粗糙度, 从而改善界面粘结性能。然而, 等离子体

处理 PBO 纤维有时效性, 而且处理费用较高, 过程较复杂。笔者采用磺化聚芳酰胺 (SPA) 和 593[#] 固化剂 (二亚乙基三胺与丁基缩水甘油醚的缩聚物, 主要成分为二亚乙基三胺) 分别处理 PBO 纤维, 考察处理工艺对 PBO 纤维与环氧树脂基体之间界面剪切强度的影响, 此方法较简便。SPA 和二亚乙基三胺的分子结构式见图 1。

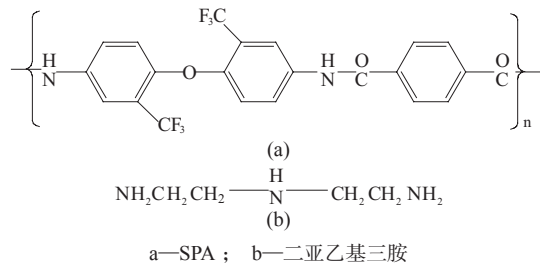


图 1 SPA 和二亚乙基三胺的分子结构式

联系人: 李光, 教授, 主要从事功能和高性能高分子材料与纤维的研究

收稿日期: 2015-04-06

1 实验部分

1.1 主要原材料

PBO 纤维: 拉伸强度为 5.8 GSPA, 日本东洋纺公司;

618[#] 环氧树脂 (环氧值: 0.48 ~ 0.54) 和 593[#] 固化剂 (胺值: 620 ~ 660 mg KOH/g): 杭州五会港粘胶剂有限公司;

SPA: 自制;

N, N-二甲基乙酰胺: 化学纯, 永华化学科技有限公司。

1.2 主要设备与仪器

单丝纤维强伸度仪: XQ-1A 型, 上海新纤维仪器有限公司;

真空干燥箱: DZG-6050SA 型, 上海森信实验仪器有限公司;

偏光显微镜: POL-280 型, 德国徕卡公司;

接触角分析仪: SCA20 型, 北京东方德菲仪器有限公司;

衰减全反射—傅立叶变换红外光谱 (ATR-FTIR) 仪: Spectrum BX II 型, 美国 Perkin Elmer 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): 日立 S-3000N 型, 日本日立公司。

1.3 PBO 纤维表面处理

由于商品 PBO 纤维表面具有保护层, 在涂偶联剂之前, 必须对 PBO 纤维进行预处理。预处理工艺如下: 首先 PBO 纤维用去离子水萃取 24 h, 在丙酮溶液中浸泡 12 h 除去 PBO 纤维表面的杂质。然后将 PBO 纤维放在 110℃ 的真空烘箱内干燥 24 h。

将 SPA 物质溶解在 N, N-二甲基乙酰胺溶剂中配成浓度为 1.5%, 2.0%, 2.5% 的溶液, 而固化剂 593 溶解在丙酮中, 浓度也控制在 1.5% ~ 2.5%。将处理后的 PBO 纤维分别浸渍在上述不同浓度的溶液中, 浸渍时间为 5 min。取出纤维, 在 40℃ 真空烘箱内干燥 24 h。也可以再次浸渍 (1 ~ 3 次) 以实现更多处理剂涂覆在 PBO 纤维表面。

1.4 环氧树脂/PBO 纤维微球复合材料的制备

在纤维束中挑选一根单丝固定在试样架上, 618[#] 环氧树脂、593[#] 固化剂、丙酮按照 10 : 3 : 2 的比例调配成胶液, 搅匀, 经真空脱泡, 用钢针将树脂基体似微球状轻轻滴在固定在试样架上的 PBO 纤维上。然后样品在真空箱中 40℃ 固化 4 h, 调高温度至 80℃ 固化 6 h。

1.5 性能测试

(1) 界面剪切强度。

用单丝纤维强伸度仪测试环氧树脂/PBO 纤维微球复合材料的界面剪切强度。微脱粘实验示意图见图 2。当 PBO 纤维与树脂基体小球发生剥离时的负荷即为微脱粘力。纤维与树脂基体之间的界面剪切强度按如下公式计算:

$$\tau_{IFSS} = F_m / \pi dl \quad (1)$$

式中: F_m 为微脱粘力, N; d 为纤维直径, μm ; l 为纤维埋入树脂基体小球中的长度, m。各样品的有效数据不小于 20 次。测试速率为 1 mm/min。

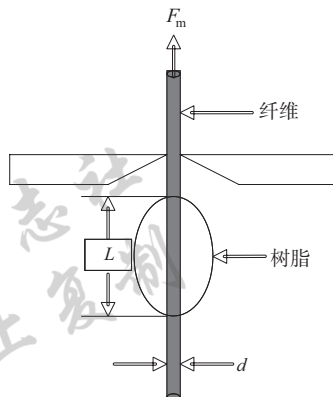


图2 微脱粘实验简图

(2) 其它性能。

在 ATR-FTIR 仪上对 PBO 纤维进行红外光谱测试, 以表征纤维表面聚芳酰胺与二亚乙基三胺的存在。采用偏光显微镜测量纤维的直径以及纤维埋入树脂基体小球中的长度。采用 SEM 观察纤维表面与树脂界面的形貌。

2 结果与讨论

2.1 ATR-FTIR 分析

图 3 为经过 SPA 处理 PBO 纤维与 PBO 纤维的表面 ATR-FTIR 谱图。

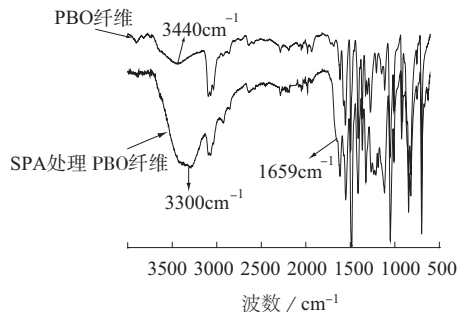


图3 SPA 处理 PBO 纤维的 ATR-FTIR 谱图

比较两条曲线, 发现经 SPA 处理后 1659 cm^{-1} 处出现新的吸收峰, 这归于 SPA 上的 C=O 吸收峰, 同时由于端基 —NH_2 和 —OH 振动在 3500 ~

2600 cm^{-1} 的峰位移也发生了变化,可能由于端基与 SPA 之间的相互作用。图 4 为经过 593[#] 固化剂处理的 PBO 纤维的 ATR-FTIR 图。

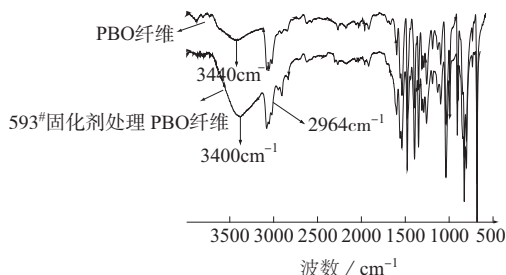
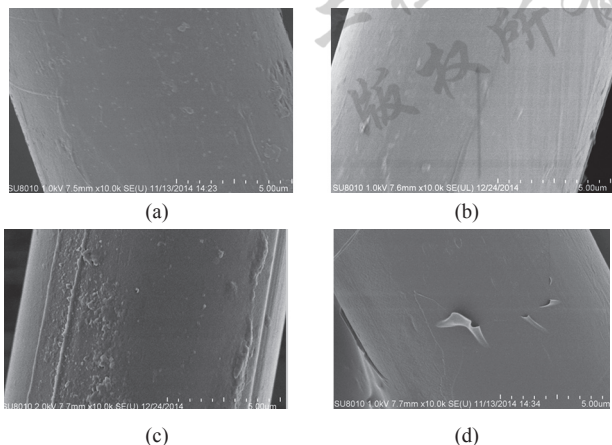


图 4 固化剂处理 PBO 纤维的 ATR-FTIR 图

从图 4 中发现,在 2964 cm^{-1} 处出现属于固化剂的吸收峰,并且端基吸收峰位移也有变化。

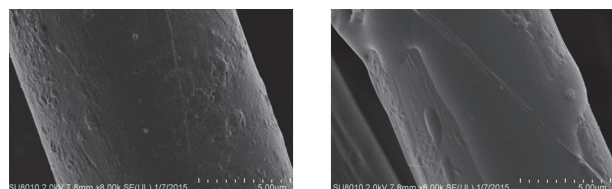
2.2 PBO 纤维的表面形貌

对涂有偶联剂的 PBO 纤维表面形貌进行 SEM 观察,当控制浸渍偶联剂 SPA 溶液 2 次时, PBO 纤维表面偶联剂的含量随浸渍溶液浓度增加而增多,但当浓度过高,如 2.5% 时,形成的 SPA 层与 PBO 纤维结合力不强,易从纤维上脱落,见图 5。所以 SPA 溶液的浓度以 2.0% 为宜。当以固化剂为偶联剂,并且浓度控制 2.0% 时, PBO 纤维表面固化剂含量随浸渍次数增加而增多,见图 6。



SPA 溶液浓度: a—0%; b—1.5%; c—2.0%; d—2.5%

图 5 不同浓度 SPA 溶液处理 PBO 纤维的表面形貌



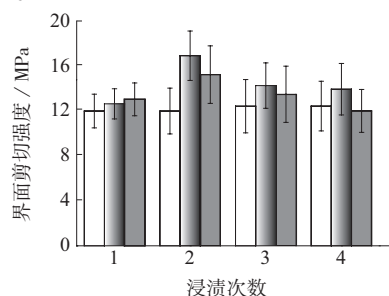
浸渍次数: a—一次; b—二次

图 6 2.0% 固化剂溶液处理 PBO 纤维的表面形貌

与 SPA 溶液浸渍 PBO 纤维相比,固化剂层与纤维表面结合力似乎更强。

2.3 偶联剂处理的 PBO 纤维与环氧树脂的界面剪切强度

分别在浓度为 1.5%, 2.0%, 2.5% 的 SPA 溶液浸渍不同次数的 PBO 纤维与环氧树脂的界面剪切强度见图 7。



SPA 溶液浓度: □—1.5%; ■—2.0%; ■—2.5%

图 7 SPA 处理的 PBO 纤维与环氧树脂的界面剪切强度

从图 7 中数据可看出,当溶液浓度为 1.5% 时,随着浸渍次数的增加,界面剪切强度有增加趋势,但非常缓慢,这是因为溶液浓度较低,包覆在纤维表面的 SPA 很少,对纤维表面的改性不明显,致使纤维与树脂界面剪切强度几乎无变化;当溶液浓度大于 1.5% 时,随着浸渍溶液次数增加,纤维与树脂界面剪切强度出现先增加后减小的趋势,但都在浓度 2.0% 时达最佳值。这是因为当包覆在纤维表面的 SPA 达到饱和程度时,再次将纤维浸泡在溶液中时,SPA 会从纤维表面脱落,反而导致界面剪切强度下降。当 SPA 浓度为 2.0%,浸渍次数为二次时, PBO 纤维与环氧树脂界面剪切强度达最高值,为 16.91 MPa,比未经处理的 PBO 纤维界面剪切强度提高 70%。

前已述及,固化剂能与 PBO 纤维表面似乎能形成更好的结合,这种结合力的差异在界面剪切强度上也能反映出来。图 8 是经 2.0% 的 SPA 和固化剂浸渍两次后的 PBO 纤维与环氧树脂的界面剪切强度比较。

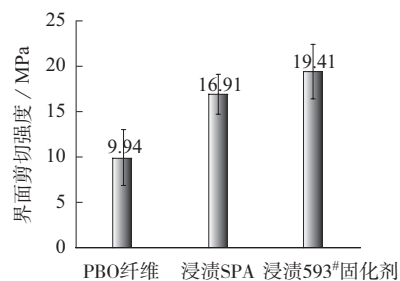


图 8 不同处理方式的 PBO 纤维与环氧树脂的界面剪切强度

由图 8 可知,与原丝 PBO 纤维相比,经 SPA 处理的纤维与树脂界面剪切强度增加了 70%,而经过

固化剂处理的纤维与树脂界面剪切强度增加 95%, 为 19.41 MPa, 这可能是因为固化剂的结构单元中胺基含量较多, 使得纤维表面活性更强。总的来说, 虽然 SPA 和固化剂处理 PBO 纤维都能改善 PBO 纤维与环氧树脂界面性能, 但经过固化剂浸渍后的纤维与树脂间表现出更优异的界面剪切强度。

2.4 微脱粘实验后 PBO 纤维与树脂界面形貌

为了进一步考察偶联剂对 PBO 纤维与环氧树脂界面的影响, 微脱粘实验后通过 SEM 观察纤维上树脂剥离后的表面形貌。图 9 为 PBO 纤维与树脂的界面形貌。图 10 为经 SPA 处理 PBO 纤维微脱粘后的表面形貌。图 11 为经 593[#] 固化剂处理 PBO 纤维微脱粘后的表面形貌。

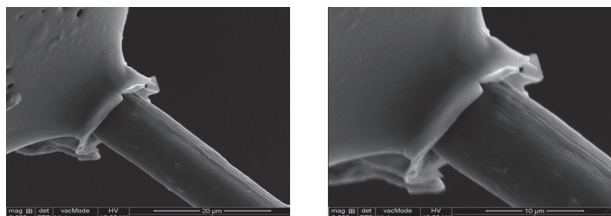


图 9 PBO 纤维与树脂的界面形貌

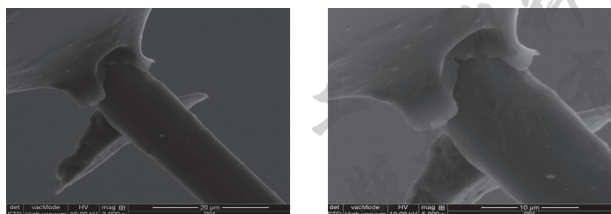


图 10 经 SPA 处理 PBO 纤维微脱粘后的表面形貌

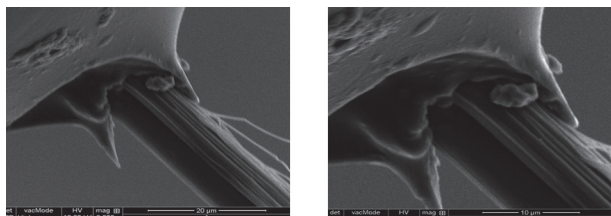


图 11 经 593[#] 固化剂处理 PBO 纤维微脱粘后的表面形貌

从图 9 中可看出, 原丝 PBO 纤维与树脂基体分离明显, 纤维表面几乎无树脂颗粒残留, 复合材料破坏属于典型的界面破坏。而由图 10 可知, 涂有 SPA 的 PBO 纤维表面粘附有一些大的树脂颗粒。这表明, SPA 涂覆处理使得纤维与树脂基体粘结性能有一定改善。从图 11 可以看出, 经由固化剂处理后的 PBO 纤维与树脂的界面在树脂剥离后呈现的形貌与前两者完全不同, 纤维表面不但粘附有树脂, 随微球剥离过程中发生了明显拉伸变形, 成微纤状附在 PBO 纤维表面。这表明经固化剂处理后, PBO 纤维与树脂基体粘结性能更强, 界面破坏为复合材料基

体的部分破坏。与前面界面剪切强度的结果完全一致。

3 结论

用 SPA 和 593[#] 固化剂分别处理 PBO 纤维均可改善 PBO 纤维与环氧树脂的界面剪切性能, 其中用 593[#] 固化剂处理的效果更为显著, 界面剪切性能提高 95%。界面破坏模式也由纯粹的界面破坏变成基体与界面的共同破坏。此种方法简单易行, 以 2.0% 的溶液浸渍 PBO 纤维 2 次即可完成。

参考文献

- [1] Wolfe James F, Arnold F E. Rigid-rod polymers.1. Synthesis and thermal properties of SPArA-aromatic polymers with 2, 6-benzobisoxazole units in the main chain[J]. Macromolecules, 1981, 14(4):909-915.
- [2] Song Bo, Fu Qian, Ying Linghui, et al. Study on photoaging of poly(p - phenylene benzobisoxazole) fiber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124(2):1 050-1 058.
- [3] Hu Xiaodong, Jenkins Shawn E, Min Byung G, et al. Rigid-rod polymers: Synthesis, processing, simulation, structure, and properties[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2003, 288(11):823-843.
- [4] Tadao K, Yoshikazu T, Toshiaki H, et al. Heat resistance properties of poly(p-phenylene-2, 6-benzobisoxazole) fiber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 65(5):1 031-1 036.
- [5] SPArk 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]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 264(2):431-445.
- [6] Liu Dandan, Hu Jian, Zhao Yaoming, et al. Surface modification of PBO fibers by argon plasma and argon plasma combined with coupling agents[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(2):1 428-1 435.
- [7] Wang Jieliang, Liang Guozheng, Zhao Wen, et al. Enzymatic surface modification of PBO fibres[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(8):4 800-4 804.
- [8] Wu G M. Oxygen plasma treatment of high performance fibers for composites[J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 85(1):81-87.
- [9] Liu Dong, Chen Ping, Chen Mingxin, et al. Effects of argon plasma treatment on the interfacial adhesion of PBO fiber / bismaleimide composite and aging behaviors[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(23):10 239-10 245.
- [10] Chen Ping, Zhang Chengshuang, Zhang Xiangyi, et al. Effects of oxygen plasma treatment power on surface properties of poly(p-phenylene benzobisoxazole) fibers[J]. Applied Surface Science, 2008, 255(5):3 153-3 158.