

# 磷酸表面改性 Kevlar 纤维及其复合材料性能的研究<sup>\*</sup>

刘俊宁

夏晓红

(山东医学高等专科学校化学教研室, 济南 250002) (中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031)

**摘要** 采用磷酸溶液对芳纶纤维(Kevlar)进行了表面改性,通过考察其表面化学结构、元素组成、表面形貌及表面粗糙度的变化研究了磷酸对 Kevlar 纤维表面改性的效果。结果发现,改性后的纤维表面引入了含氧基团,并产生了明显的刻蚀作用。利用溶液预浸渍工艺和高温模压成型技术制备了 Kevlar 增强双马来酰亚胺树脂(BMI)复合材料,通过研究其层间剪切强度和吸水率等性能,证实了 Kevlar 经磷酸表面改性后,其增强的复合材料的层间剪切强度更高、耐吸水性更好。

**关键词** 磷酸溶液 芳纶纤维 双马来酰亚胺树脂 复合材料

先进树脂基复合材料以其轻质、高比强、高比模、耐高温和极强的材料-性能可设计性而成为发展迅猛的高技术材料之一<sup>[1-2]</sup>。芳纶纤维(Kevlar)是一种高性能有机纤维,*N,N'*-4,4'-二苯甲烷双马来酰亚胺(BMI)树脂是一种性能优良的耐高温热固性树脂,因此 Kevlar 与 BMI 的有机结合可望获得性能更加优异的复合材料。但是由于 Kevlar 表面化学活性低,缺少极性官能团,而且纤维结晶度高、表面光滑,致使纤维与树脂基体的界面粘结性能差,不能获得性能优异的先进聚合物基复合材料<sup>[3-4]</sup>。笔者针对 Kevlar 增强聚合物基复合材料存在的瓶颈问题,展开了相关研究。

Kevlar 纤维常见的表面改性方法主要有物理改性和化学改性两种<sup>[5-6]</sup>。化学改性的目的是通过氧化/还原等化学反应在纤维表面引入活性基团,或者是刻蚀纤维表面,以增加纤维表面张力,改善纤维与基体的浸润性。常用的表面改性剂有氯磺酸、硅烷偶联剂等多种。由于 Kevlar 纤维的横向强度较低,表皮受到破坏时性能下降很快,因此在改性剂的选择上须考虑到纤维的损伤。酸性物质具有表面刻蚀和表面氧化的能力,磷酸作为一种中强酸,常被应用于金属、纤维的表面改性处理及耐化学药品性研究<sup>[7]</sup>。宋晓蕾等<sup>[8]</sup>用磷酸对 PPTA 纤维进行表面改性,研究表明磷酸处理方法对纤维的强度损伤不大,可以有效地改善纤维与树脂基体间的界面性能。王杨<sup>[9]</sup>用磷酸溶液对 Kevlar 纤维进行表面改性,结果表明经过磷酸溶液改性的纤维表面存在一定量的极性官能团,与缩水甘油酯类环氧树脂基体有良好的界面相容性。

笔者采用浓度为 20% 的磷酸溶液对 Kevlar 纤维进行表面改性,研究了改性前后纤维表面状态的

变化,同时分析了磷酸表面改性对 BMI/Kevlar 复合材料层间剪切强度(ILSS)和吸湿性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

BMI: 工业品,湖北峰光化工厂;

二烯丙基双酚 A(DBA): 工业品,山东莱玉化工有限公司;

Kevlar 纤维: 工业品,张家港保税区宇芳国际贸易有限公司;

磷酸: 分析纯,市售。

### 1.2 主要设备、仪器

万能材料试验机: Instron 3365 型,美国 Instron 公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nicolet 5700 型,美国热电尼高力仪器公司;

扫描电子显微镜(SEM): Hitachi S-4700 型,日本日立公司;

X 射线光电子能谱(XPS)仪: Axis ultra dld 型,英国 Kratos analytical 公司。

### 1.3 试样制备

#### (1) Kevlar 纤维的表面改性

Kevlar 纤维经丙酮、去离子水各清洗 12 h 以除去表面附着物,于 110℃ 下烘干后置于干燥箱中备用,未处理的 Kevlar 纤维标记为 KF。配置浓度为 20% 的磷酸溶液,将清洗后的 KF 加入到磷酸溶液中,于 40℃ 处理 2 h 后取出,用蒸馏水反复清洗至中性,在 100℃ 下烘干 5 h,密封保存备用。得到的改性纤维标记为 mKF-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>。

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金项目(50873073)

收稿日期: 2011-06-09

(2) BMI/Kevlar 复合材料的制备

按物质的量比1:1混合 BMI 和 DBA,在 130℃下预聚 25~30 min,倒出冷却即得到 BDM 和 DBA 的预聚体,将适量预聚体溶解在丙酮中配成胶液。将配好的胶液倒在洁净的平底盘内,取改性后的 Kevlar 纤维织布在胶液中浸渍 3~5 min 后取出,在 150℃左右通风干燥 5~10 min 后得到半固化片。将半固化片裁成所需大小的形状,取 8 张叠合在一起,在热压机中进行模压成型,成型工艺为 150℃/2 h+180℃/2 h+200℃/2 h,压制成型后自然冷却至室温,取出样板后在烘箱中进行后处理,后处理工艺为 230℃/4 h。

1.4 性能测试

(1) FTIR 分析

将 Kevlar 纤维整理成束,切成长度小于 20 μm 的粉末,采用 KBr 压片法制样。然后对试样进行 FTIR 分析,测试温度为室温。

(2) XPS 分析

采用 XPS 仪分析处理前后 Kevlar 纤维表面化学状态的变化。采用 MgKα(hν=1486.6)作为激发源,X 射线枪功率为 250 W,通能 23.50 eV,光斑直径为 40 nm,测试时分析室真空度为 1.33×10<sup>-7</sup> Pa,以 C1s 的电子结合能 284.6 eV 为内标对 Kevlar 纤维分别进行了全谱扫描和 C1s 单谱扫描。

(3) SEM 分析

用双面胶将 Kevlar 纤维粘在洁净的铜片上,真空喷金后,采用低真空 SEM 对改性前后的纤维表面形貌进行比较分析并拍照,电压为 15 kV。

(4) ILSS 测试

将改性前后 Kevlar 纤维制得的复合材料裁成 25 mm×6 mm×2 mm 的试样,在万能材料试验机上采用短梁法测定各试样的 ILSS。测试跨度比为 5:1,加载速度为 2 mm/min,有效试样不少于 5 个。ILSS 按照式(1)计算得到:

Γ = 3P<sub>b</sub>/4bh (1)

式中:Γ——复合材料试样的 ILSS,MPa;

P<sub>b</sub>——试样破坏时的最大载荷值,N;

b——试样的宽度,mm;

h——试样的厚度,mm。

(5) 吸水率测试

把尺寸为(40±1) mm×(40±1) mm×(2±0.2) mm 的复合材料试样放入 50℃的烘箱内干燥 24 h,取出后移至干燥器冷却至室温。从干燥器中

取出后立即称重并记录,准确至 1 mg。然后将试样浸入到(98±2)℃的蒸馏水中,间隔一段时间将试样从水中取出,用滤纸迅速除去表面水分后称重。由式(2)计算材料的吸湿率(m<sub>p</sub>),并通过计算 m<sub>p</sub> 与时间 t 的关系获得复合材料的吸湿曲线。

m<sub>p</sub> = [(M<sub>t</sub> - M<sub>0</sub>)/M<sub>0</sub>] ×100% (2)

式中:M<sub>t</sub>——t 时刻复合材料试样的质量;

M<sub>0</sub>——复合材料试样的初始质量。

2 结果与讨论

2.1 Kevlar 纤维的表面化学结构分析

图 1 为磷酸改性前后 Kevlar 纤维的 FTIR 谱图,从图 1 可以看出,改性前后纤维均有三个明显的峰,即在 3 300 cm<sup>-1</sup>附近出现了明显的振动吸收峰,对应于—OH 键,在 1 640 cm<sup>-1</sup>附近出现的振动吸收峰对应于酰胺基上的—CO—键,在 1 540 cm<sup>-1</sup>附近出现的振动吸收峰对应于酰胺基上的—NH—键<sup>[10]</sup>。对比处理前后的纤维的 FTIR 谱图可以发现,经磷酸处理之后峰的强度明显增加,这是由于纤维表面引入了酸性基团,从而改变了纤维的表面结构,使得惰性的纤维表面得以活化。

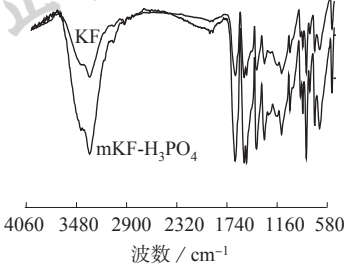


图 1 磷酸改性前后 Kevlar 纤维的 FTIR 谱图

2.2 Kevlar 纤维表面元素组成及官能团分析

为了进一步分析 Kevlar 纤维表面氧含量增加的机理,对 Kevlar 纤维进行了 XPS 分析,并通过计算机拟合以确定基团的种类,然后根据拟合峰的面积定量计算表面基团的含量。表 1 为磷酸改性前后 Kevlar 纤维表面元素组成和官能团含量。

表 1 磷酸改性前后 Kevlar 纤维表面元素组成和官能团含量

| 试 样                                | 元素组成 /at. % |      |     |      | 官能团含量 /% |      |      |
|------------------------------------|-------------|------|-----|------|----------|------|------|
|                                    | C1s         | O1s  | N1s | O/C  | C—C      | C—N  | C—OH |
| KF                                 | 81.3        | 11.4 | 7.3 | 0.14 | 71.6     | 24.5 | 4.9  |
| mKF-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 74.5        | 16.8 | 8.7 | 0.23 | 67.3     | 24.2 | 8.5  |

从表 1 可以看出,纤维表面的氧含量和 O/C 明显增大,羟基含量有所提高,由此说明纤维表面氧含量的提高主要来源于活性羟基基团的增加<sup>[11]</sup>。根据有机化学和聚合物表面反应原理,Kevlar 纤维表面羟基的产生应遵循这样的反应机理:酰胺键有很



了抗水渗透能力,故使水分不易浸入及产生各种不利的影响<sup>[16]</sup>。这证明了磷酸改性能改善纤维与树脂的界面粘结性能。

### 3 结论

(1) 采用浓度为 20% 磷酸溶液对 Kevlar 纤维进行表面改性可使其表面含氧基团和活性羟基基团含量增加,纤维表面能提高,纤维与基体间的界面结合得到加强。

(2) 磷酸改性增强了纤维与树脂间的界面作用,明显提高了 BMI/Kevlar 复合材料的 ILSS。

(3) 磷酸改性后的 Kevlar 纤维与基体间的界面结合得到有效改善,阻止了水分子的浸入,使得 BMI/Kevlar 复合材料的吸水率有所降低。

### 参考文献

- [1] 曹晓明,武建军,温鸣.先进结构材料[M].北京:化学工业出版社,2005.
- [2] 鲁云,朱世杰,马鸣图,等.先进复合材料[M].北京:机械工业出版社,2004.
- [3] Kaplan S L, Hansen W P. Gas plasma treatment of Kevlar and spectra fabrics for advanced composites [C] // International SAMPE technical conference composites for real world proceedings of the 1997 29th international SAMPE technical conference. Orlando:[ S. l. ], 1997: 142 - 145.
- [4] Lee S P, Chian K S, Yue C Y, et al. Effects of bromination and hydrolysis treatments on the morphology and the tensile properties of Kevlar-29 fibres[J]. Journal of Materials Science Letters, 1994, 13 (5): 305 - 309.
- [5] Penn L S, Tesoro G C, Zhou H X. Some effects of surface-controlled

reactions of Kevlar 29 on the interface in epoxy composites[J]. Polymer Composites, 1988, 9(3): 184 - 191.

- [6] Wu Y L, Tesoro G C. Chemical modification of Kevlar fiber surfaces and of model diamides[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1986, 31(4): 1041 - 1059.
- [7] 黄故. 芳纶纤维在特殊条件下的强力分析[J]. 纺织学报, 2006, 27(1): 23 - 26.
- [8] 宋晓雷, 刘立起, 于俊荣, 等. 聚对苯二甲酰对苯二胺纤维的表面改性[J]. 高科技纤维与应用, 2008, 33(1): 19 - 23.
- [9] 王扬, 李鹏, 于运花, 等. 磷酸处理芳纶纤维的缠绕环氧树脂基体[J]. 复合材料学报, 2007, 24(5): 33 - 37.
- [10] Park S J, Seo M K, Ma T J, et al. Effect of chemical treatment of Kevlar fibers on mechanical interfacial properties of composites [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 252(1): 249 - 255.
- [11] 贾志刚, 王玉林, 万怡灶. 磷酸处理对三维编织芳纶纤维/双马来酰亚胺力学性能的影响[J]. 玻璃钢/复合材料, 2004, 5(6): 20 - 21, 47.
- [12] Lin T K, Wu S J, Lai J G, et al. The effect of chemical treatment on reinforcement/matrix interaction in Kevlar fiber / bismaleimide composites[J]. Composites Science and Technology, 2000, 60(9): 1873 - 1878.
- [13] 高鸿宾. 有机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1993.
- [14] 王杨, 李鹏, 于运花, 等. 芳纶纤维的磷酸表面处理及其树脂基复合材料界面性能[J]. 复合材料学报, 2007, 24(3): 7 - 12.
- [15] 王成忠, 李鹏, 于运花, 等. UHMWPE 纤维表面处理及其复合材料性能[J]. 复合材料学报, 2006, 23(2): 30 - 34.
- [16] 竺有仙, 淳海江, 孙慕瑾. 芳纶纤维吸湿行为的研究[J]. 复合材料学报, 1996, 13(4): 14 - 17.

## STUDY ON THE SURFACE MODIFICATION OF KEVLAR FIBER BY PHOSPHORIC ACID AND THE PROPERTIES OF ITS COMPOSITE

Liu Junning

Xia Xiaohong

(Department of Chemistry, Shandong Medical College, Jinan 250002, China) (CNGC Institute 53, Jinan 250031, China)

**ABSTRACT** Phosphorous acid solutions was used to modify the surface of Kevlar fiber. The changes in the chemical structure, element composition, surface morphology and surface roughness of the fiber surface were characterized to investigate the effects of surface modification of Kevlar fibers by phosphorous acid. Results showed that phosphorous acid could introduce oxygen-containing functional groups onto the surface of the fiber, and the surface of the fiber was etched obviously. Bismaleimide(BMI) composite reinforced by Kevlar fiber was prepared through solution impregnating process and high temperature molding technique. Through studying inter-laminar shear strength(ILSS) and the water absorptivity, it was proved that when the surface of Kevlar fiber was modified by phosphorous acid, BMI/treated Kevlar fiber composite had higher ILSS and better water absorbing resistance.

**KEYWORDS** phosphorous acid, Kevlar fiber, bismaleimide resin, composite

### 含氟新材料生产线项目落户祁县

近日,祁县人民政府与山西新材料科技股份有限公司举行了签约仪式,标志着含氟新材料生产线项目正式落户祁县经济开发区。在“十二五”规划中,氟化工被单独列为一个

专项发展,是未来的黄金产业,也是国家重点支持和发展产业。该项目总投资 1.22 亿元,主要产品有特种氟橡胶、光学用含氟树脂等,项目分两期实施,投产后,预计年销售收入可达 4 亿元。(工程塑料网)