

PBO 纤维表面处理对 EP/PBO 复合材料性能的影响

王 飞 黄 英 齐暑华 苏 武 吴道伟

(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710129)

摘要 通过自制的专用处理剂处理聚对苯撑苯并双恶唑(PBO)纤维表面,制备了环氧树脂(EP)/PBO 纤维复合材料。通过傅立叶变换红外光谱仪和 X 射线光电子能谱仪对 PBO 纤维表面状态进行分析,采用扫描电子显微镜对经过剪切性能测试的 NOL 环试样破坏面形貌进行分析。结果表明,经过专用处理剂 C 处理后的 PBO 纤维表面浸润性得到提高,C、O、N 三种元素的含量有较大变化,NOL 环试样的剪切强度由文献中报道的 15~18 MPa 提高到 27.83 MPa,提高了约 59%。

关键词 环氧树脂 PBO 纤维 表面处理 表面浸润性 剪切强度

聚对苯撑苯并双恶唑(PBO)纤维是由 PBO 经过液晶纺丝技术制得的高性能纤维。它的拉伸强度和弹性模量约为芳纶纤维的两倍,并且其作为直链型高分子,被认为具有极限弹性模量。刚直性分子链还赋予 PBO 纤维优异的耐热性,其耐热温度比芳纶纤维的高 100℃,是目前综合性能最优异的一种有机纤维。因此,PBO 纤维被用于航空航天用及民用先进复合材料的增强材料^[1-3]。但是由于 PBO 分子规则有序的取向结构使得纤维表面非常光滑,分子链之间缺少横向连接,且分子链上的极性杂原子绝大部分包裹在纤维内部,纤维表面极性也很小。纤维表面光滑且活性低,不易与树脂浸润,致使纤维与树脂基体之间的界面粘结差,界面剪切强度低^[4]。差的界面粘结不能较好地进进行力的传递从而影响了复合材料的综合性能,进而制约了 PBO 纤维在先进复合材料领域中的应用。

目前,在 PBO 纤维表面改性研究中,大多采用等离子体处理^[5]、偶联剂处理^[6]、酸处理^[7-10]、辐射处理^[11-12]和电晕处理^[13]等方法。经等离子体处理后,虽然 PBO 纤维与树脂的界面剪切强度有所提高,但是 PBO 纤维的强度略有下降;电晕处理方法对树脂基体与 PBO 纤维之间界面性能的改善不明显;偶联剂法在一定程度上改善了两界面相的结合力,但是应用于高温下的 PBO 纤维对偶联剂的耐热性能提出了更高的要求。因此,如何有效地增强 PBO 纤维与树脂间的界面粘结性而满足其使用性能的要求,成为聚合物/PBO 纤维复合材料界面处理的主要研究方向之一。

笔者在 PBO 纤维表面涂覆一层自制的专用处理剂 C 来改善纤维与环氧树脂(EP)基体之间的界面性能,使复合材料的剪切强度得到提高。

1 实验部分

1.1 主要原材料

EP: E-51,浙江嘉兴福安化工有限公司;
PBO 纤维: Zylon-HM,日本东洋纺织公司;
丙酮:天津市富宇精细化工有限公司;
苯酚:天津市登丰化学品有限公司;
氰酸酯树脂、固化剂、专用处理剂:自制。

1.2 主要设备、仪器

真空烘箱: DZF-6020 型,上海申贤恒温设备厂;

电子万能试验机: Instron4505 型,英国英斯特朗公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: EQUINOX-55 型,德国布鲁克公司;

扫描电子显微镜(SEM): S-570 型,日本日立公司;

X 射线光电子能谱(XPS)仪: AXIS ULTPA 型,英国 Kratos Analytical 公司。

1.3 试样制备

将 PBO 纤维用无水乙醇浸泡 24 h 后,用蒸馏水充分清洗,以除去纤维表面的涂覆物,置于真空烘箱中 80℃ 下干燥备用。用苯酚(处理剂 A)、氰酸酯树脂(处理剂 B)、专用处理剂 C 处理 PBO 纤维,并将浓度控制到一定范围。将质量比为 100:30 的 EP 和固化剂溶解于丙酮中,调节胶液粘度到一定范围。将 PBO 纤维依次经过表面处理剂溶液和胶液之后,缠绕在 NOL 环模具上,随同模具在空气中放置 24 h,然后使用真空烘箱固化,采用 90℃/120℃/150℃ 的阶梯固化方式固化,固化完成后断电随炉冷却,按

GB 2578 - 1989 制备 EP/PBO 复合材料的 NOL 环试样。

1.4 性能测试

树脂含量按 GB/T 3855 - 2005 测试;
复丝的拉伸强度按 GB/T 3362 - 2005 测试;
复合材料的剪切强度按 GB/T 3357 - 1982 测试。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

由于处理剂 A 具有较强的腐蚀性, 故采用其水溶液对 PBO 纤维表面进行腐蚀处理, 期望通过改变纤维表面的粗糙程度, 以达到改善纤维表面和基体树脂润湿性的效果。处理剂 B 和处理剂 C 则是通过改变纤维表面的极性来实现其与 EP 润湿性的改善。两者都采用丙酮溶解, 将 BPO 纤维浸于其中, 对其表面进行处理。表 1 示出 PBO 纤维表面处理前后质量的变化, 其中, 每组试样测试 20 个数据, 取其平均值, 下同。

表 1 PBO 纤维表面处理前后质量的变化

处理剂	处理前质量 /g	处理后质量 /g	质量变化率 /%
A	0.029 5	0.029 0	-1.70
B	0.028 9	0.030 5	5.54
C	0.028 9	0.029 7	2.70

由表 1 可以看出, 3 种预处理剂对 PBO 纤维的质量都有影响, 用处理剂 A 处理后 PBO 纤维的质量减少, 这是由于处理剂 A 腐蚀了纤维表面, 导致其质量减少, 从而达到了粗化纤维表面的效果; 而用处理剂 B 和处理剂 C 处理后, 纤维的质量都有所增加, 这说明它们只是在纤维表面涂覆了一层。处理剂 C 处理后纤维质量相对增加的少, 由此可知处理剂 C 的涂覆层相对较薄。

将所得 3 种处理后的 PBO 纤维采用 EP 胶液浸胶、固化, 其浸胶前后质量变化如表 2 所示。

表 2 PBO 纤维浸胶前后质量的变化

处理剂	浸胶前质量 /g	浸胶后质量 /g	最终胶含量 /%
A	0.029 5	0.049 2	40.04
B	0.030 5	0.047 3	32.79
C	0.029 7	0.047 5	37.47

由表 2 可以看出, 3 种表面处理剂对浸胶后最终胶含量的影响均比较明显。其中, 处理剂 A 对最终胶含量的影响最为显着, 最终胶含量为 40.04%, 而经处理剂 B 处理后其最终胶含量仅为 32.79%。由于最终胶含量对复合材料力学性能的影响较大, 所以 PBO 纤维表面处理工艺是控制复合材料性能

的一种途径。浸胶固化后复丝的拉伸强度如表 3 所示。

表 3 浸胶固化后复丝的拉伸强度 GPa

未处理	处理剂 A		处理剂 B		处理剂 C	
	最大值	最小值	最大值	最小值	最大值	最小值
4.21	3.63	3.39	4.90	3.83	4.32	4.10

由表 3 可以看出, 在经过处理剂 A 处理后, 复丝的拉伸强度明显下降, 这可能是因为经处理剂 A 表面腐蚀处理后, 纤维本身的力学性能下降; 而经处理剂 B 和处理剂 C 处理后的拉伸强度与未处理的复丝较为接近, 其中处理剂 C 处理的试样拉伸强度相对比较稳定。

以浸胶缠绕固化后所得的 NOL 环试样的剪切强度作为指标, 考察不同处理剂对 EP/PBO 纤维复合材料性能的影响, 结果如表 4 所示。

表 4 NOL 环试样的剪切强度 MPa

数 值	未处理 ^[14]	处理剂 A	处理剂 B	处理剂 C
最大值	18	18.50	25.43	29.32
最小值	15	11.42	20.89	26.28
平均值		14.41	23.16	27.83

由表 4 可以看出, PBO 纤维经过处理剂 C 处理后, 相应试样的剪切强度最高, 达到 27.83 MPa, 相对于文献[14]的数据提高了约 59%, 且比较稳定。这是由于表面处理剂 C 本身柔性好, 又含有能与树脂反应的基团, 故固化后能成为树脂固化物的柔性链段。同时, 考虑以剪切强度为主要指标时, 交联点的增加更有利于剪切强度的提高, 而处理剂 C 在体系中处于伸展型, 有利于提高材料的剪切强度。因此笔者最终选用处理剂 C 为 PBO 纤维的表面处理剂。

2.2 FTIR 分析

对用处理剂 C 处理前后的 PBO 纤维分别进行 FTIR 分析, 结果如图 1 所示。

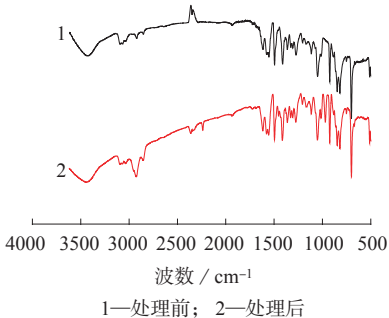


图 1 处理剂 C 处理前后 PBO 纤维表面的 FTIR 谱图

从图 1 可以看出, 用处理剂 C 处理后, 在 2 400 cm⁻¹ 处吸收峰的相对强弱发生了明显变化, 这是由

于处理剂 C 涂覆在 PBO 纤维表面后,处理剂 C 产生的吸收峰对其有影响。这说明表面处理剂 C 已经成功地涂覆在 PBO 纤维表面,进而实现改善 PBO 纤维表面浸润性的目的。

2.3 XPS 分析

图 2 是用处理剂 C 处理前后 PBO 纤维表面的 XPS 谱图。对比图 2 可以看出,由于表面处理剂 C 的作用,C_{1s}和 O_{1s}两个主峰的强度发生了明显变化。

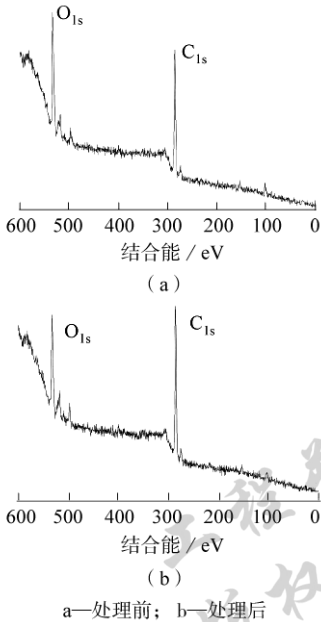


图 2 PBO 纤维表面处理前后的 XPS 谱图

表 5 示出经 XPS 测试后得到处理前后 PBO 纤维表面化学元素的成分组成。由表 5 可以明显看出,纤维经过表面处理剂 C 处理后其化学元素含量及含量比都明显发生了变化,这主要是因为表面处理剂中 O 元素的含量比较高,可见处理剂 C 已经涂覆在 PBO 纤维表面上,达到了改善 PBO 纤维表面浸润性的目的。

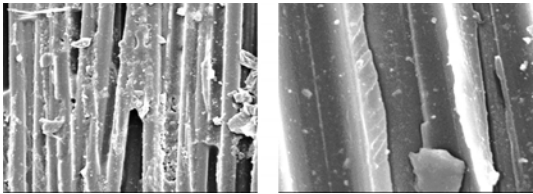
表 5 PBO 纤维表面处理前后的化学元素组成

项 目	元素含量 / %			元素含量比	
	C _{1s}	O _{1s}	N _{1s}	O/C	N/C
处理前	70.83	21.32	3.93	0.3010	0.0555
处理后	69.03	24.91	2.41	0.3609	0.0349

2.4 SEM 分析

采用 SEM 对 NOL 环试样经过剪切性能测试后的破坏面的形貌进行分析,如图 3 所示。从图 3a 可见,未处理时纤维表面树脂较少,而且树脂与纤维分离现象较严重,树脂基体不均匀,有较严重的结块出现;从图 3b 可见,树脂基体与 PBO 纤维已经较好地结合成一个整体,故采用处理剂 C 对 PBO 纤维进行

表面处理,可以改善 PBO 纤维与 EP 基体之间的结合力。



(a) (b)
a—未处理; b—处理剂 C 处理

图 3 剪切破坏后的断面 SEM 照片

3 结论

通过对比 3 种表面处理剂对 EP/PBO 纤维复合材料力学性能的影响,最终选定处理剂 C,该处理剂提高了 PBO 纤维表面与树脂基体之间的结合力,复合材料的剪切强度从文献[14] 的 15 ~18 MPa 提高到 27.83 MPa,提高了约 59%。SEM 分析表明,PBO 纤维已经与树脂基体较好地结合成一个整体,其界面粘结性能明显改善,由原来界面破坏转变为复合材料基体的部分破坏。

参考文献

[1] Rossell K, Herlach F, Boon W, et al. Zylon-reinforced high magnetic field coils for the K U Leuven pulsed field laboratory[J]. Physica B, 2001, 294 - 295: 657 - 660.

[2] Mattheij P, Glesche K, Feltin D. 3D reinforced stitched carbon /epoxy laminate made by tailored fibre placement[J]. Composites: Part A, 2000, 31A (6) : 571 - 581.

[3] Larsson F, Svensson L. Carbon, polyethylene and PBO hybrid fibre composites for structural lightweight armour[J]. Composites: Part A, 2002, 33A (2) : 221 - 231.

[4] Park 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, 64: 431 - 445.

[5] 刘丹丹,王宜,胡健,等. PBO 纤维表面等离子体改性及界面能[J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2006, 34(6) : 10 - 14.

[6] 刘新东,丘哲明,王斌,等. PBO 纤维表面分析与表面偶联剂处理[J]. 固体火箭技术, 2002, 25(2) : 70 - 73.

[7] Tooru Kitagawa, Hirokiase, Kazuyuki Yabuki. Morphological study on poly-p-phenylenebenzobisoxazole(PBO) fiber[J]. J Polymer Sci Part B: Polym Phy, 1998, 36(1) : 39 - 48.

[8] Wu G M, Hung C H, You J H, et al. Surface modification of reinforcement fibers for composites by acid treatments[J]. Journal of Polymer Research, 2004, 1: 31 - 36.

[9] Nowak Robert M, Walles William E. Process to improve adhesion of PBO and PBT fiber in a matrix resin: EP, 0500046[P]. 1992-08-26.

[10] 吴国梅. 21 世纪超高性能之 PBO 高分子纤维材料[J]. 高科

- 技纤维与应用,2002,27(3):15-18.
- [11] 刘丹丹,周雪松,赵耀明.多聚磷酸/乙酸体系对 PBO 纤维表面改性的研究[J].化学应用与研究,2006,18(10):1171-1174.
- [12] 张春华,栾世林,王世威,等.辐射改性 PBO 纤维环氧树脂界面性能[J].纤维复合材料,2003(4):3-5.

- [13] 张春华,黄玉东,周晏云,等.用于辐照改性的 PBO 纤维复合材料的树脂体系配方设计及其性能研究[J].玻璃钢/复合材料,2005(3):16-20.
- [14] Lei S Y, Young R J. Deformation of PBO/epoxy plain weave fabric laminates followed using raman spectroscopy[J]. Composites: Part A, 2001, 32(3):499-509.

EFFECT OF SURFACE MODIFICATION OF PBO FIBER ON PROPERTY OF EP/PBO FIBER COMPOSITE

Wang Fei, Huang Ying, Qi Shuhua, Su Wu, Wu Daowei

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

ABSTRACT Self-made treatment agent was used to deal with PBO fiber surface and PBO fibers reinforced epoxy composites were prepared. The morphology of PBO fibers was confirmed by scanning electron microscopy(SEM). The surface properties and surface composition of the fibers were determined by X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) and FTIR. The results showed that the hydrophilicity of PBO fibers was improved after being treated by treatment agent C, the contents of C, O, N elements were increased and the shear strength increased from 15 ~18 MPa reported to 28.3MPa, which was increased approx 59%.

KEYWORDS epoxy, PBO fiber, surface modification, surface hydrophilicity, shear strength

针对中国玻璃纤维的倾销申诉引发

欧洲复合材料行业担忧

欧洲的复合材料与塑料加工行业正在向欧洲委员会提出警告,对中国某些玻璃纤维连续原丝产品出口进行的一项反倾销审查可能迫使他们把生产迁出欧洲。

总部位于比利时布鲁塞尔的欧洲复合材料工业协会(EuCIA)和欧洲塑料加工协会(EuPC)打算向欧委会面呈他们对此的担忧。

EuCIA 在一份公报中说道,由此对“中国进口玻璃纤维征收的任何进口税将很有可能带动欧洲同一行业在短期内的价格增长。”该组织警告说:“在价格增长和其他一些因素的压迫下,各企业可能会考虑把生产迁出欧洲(比如前往中国)。”EuCIA 称,“可能征收的不合理的进口税将对整个产业链造成影响,其中也包括影响欧洲的消费者及其购买力。”该组织进而补充道:“以往的反倾销案例已表明了,由此带来的后果是无法预期的,在某些情况下甚至是非理性的。”该组织告诫说,对此类进口品征收的关税可能偏高,在过去类似的反倾销案例中,税率已高达 20%。

EuCIA 解释说:“欧洲企业使用中国进口的玻璃纤维现已构成全球商业发展的一部分,正是如此才使得生产过程中的成本得以保持平衡。如果发生任何可预见的变化,那么将对欧洲行业内的成本竞争带来不利影响。”(欧洲塑料新闻)

拜耳开发新型聚氨酯粘弹性地毯

拜耳材料科技近日采用聚氨酯(PUR)泡沫和一种特殊的纺织面料研发出了一种粘弹性地毯,人走在这种地毯上犹如行走在森林中广袤的青苔上一般。拜耳材料科技软质 PUR 泡沫方面的专家 Manfred Naujoks 解释道:这种新型地毯所使用到的泡沫设计独特,它被踩踏时不会完全被压扁,只是在一定程度上会发生形变;在使用时由于地毯只会部分

形变,不会使脚底发生大面积柔软下陷,地毯可以给脚底提供足够的支撑和柔和的抓力,因而对使用者来说,不管是行走、打坐、或是直接仰躺在地毯上,都是一种前所未有的全新的享受。”

这种新的地毯共有 4 层,最上面一层是柔软的可伸缩针织覆层,然后是粘弹性 PUR 层,再然后是用可循环材料制成的回弹 PUR 泡沫层,最后与地面接触的是一层薄的增强纤维用以稳定整个地毯机构,并在地毯遭受高强度的压力时提高其抗撕裂性能。结构中的两层 PUR 层具有不同的硬度,粘弹性 PUR 层触感十分柔和,可以完全使足部陷进这层结构中,而回弹 PUR 泡沫层则相对较硬,可以阻止足部在这层的继续下陷。

这种地毯不仅舒适度极高,还可以缓解低关节及双腿的紧张度,适用于运动、办公、理疗、超市、居家等多种场所,并可应用于儿童房及老人房,以防止他们不慎摔倒时造成伤害。

拜耳已经与位于德国西南部卡尔斯鲁厄的 Kymo 公司达成一致,以尽快使其新产品以独特的设计理念和新颖的设计推向市场。

(PUWORLD)

南京红宝丽新建聚醚 2 月投产

南京红宝丽公司新建的年产 5 万 t 硬泡聚醚装置预计将于 2 月上旬投产,目前设备装置正在调试当中。

南京红宝丽是国内大型的硬泡聚醚生产企业,新项目投产后,其硬泡聚醚总产能将达到年产 9 万 t 左右。

近年来,聚氨酯应用领域中占比近 60% 的冰箱(柜)市场以年均 15% 的增长率为聚氨酯需求提供重要支撑,冷链物流、热水器等新领域的不断拓展值得期待,尤其是目前建筑节能的深入实施,将给聚醚需求增长带来立竿见影的效果,年新增需求约 20 万 t,市场容量翻倍。

(PUWORLD)