

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.12.018

# PPTA 表面超临界 CO<sub>2</sub> 处理时间对 EP/PPTA 界面粘结性能的影响

周琴<sup>1</sup>, 陈昌琴<sup>2</sup>, 高雪梅<sup>2</sup>, 徐梓俊<sup>2</sup>, 罗筑<sup>3</sup>

(1. 贵州理工学院工程训练中心, 贵阳 550003; 2. 贵州理工学院材料与能源工程学院, 贵阳 550003; 3. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550025)

**摘要:** 以傅里叶变换红外光谱、热重分析、扫描电子显微镜 (SEM)、原子力显微镜、界面剪切强度 (IFSS) 测试和复合材料层间剪切强度 (ILSS) 测试等手段, 研究了超临界 CO<sub>2</sub> 处理时间对对位芳纶纤维 (PPTA) 表面结构和性能的影响, 以及 PPTA 超临界 CO<sub>2</sub> 处理时间对环氧树脂 (EP)/PPTA 界面粘结性能的影响。研究表明, 在相对较低的压强和温度 (10 MPa, 50℃) 条件下, 超临界处理 30 min 后, PPTA 表层分子链间的氢键减弱, PPTA 的热性能降低, PPTA 表面出现“原纤化”的结构使表面粗糙度增加。与未处理 PPTA 原丝相比, 经 30 min 超临界 CO<sub>2</sub> 处理 PPTA 的单丝拉伸强度为 22.6 cN/dtex, 下降了 5.0%。SEM 分析和 IFSS 测试结果表明, PPTA 表面的相对“疏松”结构和粗糙度的增加提升了 PPTA 与 EP 之间的界面粘结性能, 经 30 min 超临界 CO<sub>2</sub> 处理后, PPTA 单丝与 EP 间的 IFSS 提升了 9.7%, 处理 30, 45 min 后, 制备的 EP/PPTA 复合材料试样的 ILSS 为 65.2, 68.3 MPa, 与未处理 PPTA 原丝制备试样相比, 分别增加了 6.4% 和 11.4%。

**关键词:** 对位芳纶纤维; 超临界 CO<sub>2</sub>; 表面改性; 环氧树脂; 界面粘结性能

**中图分类号:** TQ342+.72 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)12-0096-07

## Effects of Supercritical CO<sub>2</sub> Treatment Time of PPTA Surface on Interfacial Adhesion Properties of EP/PPTA

Zhou Qin<sup>1</sup>, Chen Changqin<sup>2</sup>, Gao Xuemei<sup>2</sup>, Xu Zijun<sup>2</sup>, Luo Zhu<sup>3</sup>

(1. Engineering Training Center, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China; 2. School of Materials and Energy Engineering, Guizhou Institute of Technology, Guiyang 550003, China; 3. College of Material and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

**Abstract :** The effects of supercritical CO<sub>2</sub> treatment time on the surface structure and properties of para-aramid fiber (PPTA) were investigated by Fourier transform infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy, interfacial shear strength (IFSS) test and interlaminar shear strength (ILSS) test, as well as the effects of supercritical CO<sub>2</sub> treatment time of PPTA on interfacial adhesion properties of epoxy resin (EP)/PPTA. The results show that at relatively low pressure and temperature (10 MPa, 50℃), the hydrogen bonds between molecular chains on the surface of PPTA weaken after 30 min of supercritical treatment, the thermal properties decrease, and the “fibrillated” structure on the surface of PPTA increases the surface roughness. Compared with untreated PPTA, the tensile strength of PPTA monofilament treated with supercritical CO<sub>2</sub> for 30 min is 22.6 cN/dtex, which decreases by 5.0%. SEM analysis and IFSS test results show that the relatively “loose” structure of PPTA surface and the roughness improve the interface bonding performance between PPTA and EP. After 30 min supercritical CO<sub>2</sub> treatment, the interfacial shear strength between modified PPTA and EP increases by 9.7%. After 30 min and 45 min treatment, the interlaminar shear strength of the prepared EP/PPTA composite is 65.2 MPa and 68.3 MPa, which is 6.4% and 11.4% higher than that of the samples prepared without PPTA.

**Keywords :** para-aramid fiber ; supercritical CO<sub>2</sub> ; surface modification ; epoxy resin ; interfacial adhesion property

**基金项目:** 贵州省科技厅基金项目 (黔科合基础 [2019]1134 号), 贵州省教育厅科技拔尖人才支持计划项目 (黔教合 KY 字 [2018]059), 贵州理工学院创新创业项目 (x202014440057)

**通信作者:** 罗筑, 教授, 主要研究方向为聚合物共混改性

**收稿日期:** 2021-09-29

**引用格式:** 周琴, 陈昌琴, 高雪梅, 等. PPTA 表面超临界 CO<sub>2</sub> 处理时间对 EP/PPTA 界面粘结性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(12): 96-102.

Zhou Qin, Chen Changqin, Gao Xuemei, et al. Effects of supercritical CO<sub>2</sub> treatment time of PPTA surface on interfacial adhesion properties of EP/PPTA[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(12): 96-102.

对位芳纶纤维 (PPTA) 因具有优异的综合性能而被广泛应用于国防、航空航天、体育制品以及轮胎等行业<sup>[1-3]</sup>。但是制备工艺和分子链间氢键作用直接决定了 PPTA 表面光滑、高结晶度的表观结构,使其与树脂基体的界面粘合力差,限制了 PPTA 在复合材料中的应用<sup>[4-5]</sup>。

目前对 PPTA 的改性主要是化学改性和物理改性。物理改性常用的方法是表面涂层法,该方法是在 PPTA 表面涂覆一层处理剂,用以涂覆的物质一般为低聚物(小分子)或者是无机粒子<sup>[6-8]</sup>;化学改性<sup>[9-11]</sup>是利用一定的化学试剂与 PPTA 表层分子链产生化学反应,在 PPTA 表面引入活性基团。但是 PPTA 表面结晶度高,极性基团数量有限,为了达到化学接枝或者物理包覆的改性效果,在接枝前或涂覆改性过程中需要以一定的工艺辅助以使 PPTA 表面活化。常用的辅助工艺有超声处理<sup>[12]</sup>、氧化处理<sup>[13-14]</sup>和超临界辅助处理<sup>[15]</sup>等。

邱杨等<sup>[16]</sup>在制备环氧树脂 (EP)/PPTA 复合材料过程中,为有效提高 EP 对 PPTA 的浸润性,引入超临界 CO<sub>2</sub> 作为辅助介质。研究发现,超临界 CO<sub>2</sub> 处理后在 PPTA 表面引入了少量—COO—。刘新东等<sup>[17]</sup>以超临界 CO<sub>2</sub> 作为反应介质,以甲苯作为溶剂,将 2,4-二异氰酸酯 (TDI) 引入到 PPTA 表面并进行渗透接枝,接枝后 PPTA 增强 EP 的界面剪切强度达到 13.53 MPa,比普通的浸渍处理提升了 18.37%。但是超临界 CO<sub>2</sub> 处理过程中 PPTA 表面皮层的损伤不可忽视<sup>[15-17]</sup>。笔者在超临界处理过程中采用相对较低的压强和温度 (10 MPa, 50℃),以减少超临界 CO<sub>2</sub> 对 PPTA 表面的损伤,重点研究超临界时间对 PPTA 表面形态与结构的影响,并考察改性 PPTA 的表面特性对 EP/PPTA 界面粘结性能的影响,以确定最佳的超临界 CO<sub>2</sub> 处理工艺参数,为超临界 CO<sub>2</sub> 辅助 PPTA 的接枝处理改性研究提供理论指导。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

PPTA: 1500D, 韩国 ALKEX 公司;

丙酮: 分析纯, 重庆市川东化工有限公司;

EP: E44, 上海树脂厂有限公司;

2-乙基-4-甲基咪唑: 含量 ≥ 95%, 日本四国化成工业株式会社。

### 1.2 主要仪器与设备

超临界 CO<sub>2</sub> 反应釜: SLM100 型, 北京森朗实

验室仪器有限公司;

电热恒温鼓风干燥箱: Q/IMVPI12006 型, 上海琅玕实验设备有限公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: AES0400911 型, 美国尼高力仪器公司;

同步热分析仪: Q50 型, 美国 TA 公司;

原子力显微镜 (AFM): Dimension Icon 型, 德国 Bruker 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): Sirion200 型, 美国 FEI 公司;

纤维强力仪: XQ-1 型, 上海新纤仪器有限公司;

万能试验机: WDW-10C 型, 上海华龙测试仪器有限公司;

倒置式金相显微镜: Axio Observer Z1m 型, 德国蔡司公司。

### 1.3 PPTA 的超临界 CO<sub>2</sub> 处理

为了消除 PPTA 表面上浆剂的影响,在超临界 CO<sub>2</sub> 处理前,将 PPTA 在丙酮中洗涤 20 min,真空干燥至质量稳定。然后将一定量的 PPTA 适当分散,放入电热恒温鼓风干燥箱中,将干燥箱快速加热至 250℃,然后恒温处理 1 h。到达设定时间后取出、密封、备用。

取适量 PPTA,放入超临界 CO<sub>2</sub> 反应釜中,设定超临界压强 10 MPa、温度 50℃,以 5℃/min 的升温速率升温至设定温度,达到设定时间 (15, 30, 45, 60 min) 后以 5℃/min 的降温速率降至室温,取出、密封、待用。

### 1.4 EP/PPTA 微滴拉伸试样制备

以微滴拉伸实验表征改性 PPTA 与 EP 基体的界面粘结性能。EP/PPTA 微滴拉伸试样的制备过程如下: 首先将质量分数 95% 的 EP 和 5% 的 2-乙基-4-甲基咪唑固化剂混合均匀,制备 EP 固化体系。然后将改性 PPTA 固定在模具上,用针尖将 EP 微滴滴到 PPTA 表面,再移入鼓风干燥箱进行热处理以使 EP 固化,固化条件为 100℃, 1 h, 即得 EP/PPTA 微滴拉伸试样。

### 1.5 EP/PPTA 复合材料试样的制备

首先将质量分数 95% 的 EP 和 5% 的 2-乙基-4-甲基咪唑固化剂混合均匀,制备 EP 固化体系。然后将改性 PPTA 长丝截成 10 cm 的小段,分次平铺在标准样条模具中,边放边加入 EP,使 PPTA 完全浸润,然后将模具放在平板硫化机中,于

100℃模压1 h,待冷却到室温取出,即得EP/PPTA复合材料试样,最终试样中PPTA的质量分数为 $(10 \pm 0.4)\%$ 。

### 1.6 性能测试与表征

**FTIR 测试:** 将超临界CO<sub>2</sub>处理不同时间的PPTA样品用剪刀剪碎,以适量的KBr混合压片。用FTIR仪对PPTA样品表面基团进行表征,光谱分辨率为4 cm<sup>-1</sup>,扫描32次,扫描波数测量范围为400~4 000 cm<sup>-1</sup>。

**热重(TG)测试:** 首先将空白坩埚以10℃/min速率由80℃升温至800℃,记录基线,然后称量一定超临界CO<sub>2</sub>处理不同时间的PPTA样品,以升温速率10℃/min由80~800℃对PPTA样品进行测试,氮气保护。

**AFM 测试:** 采用AFM在轻敲模式对超临界CO<sub>2</sub>处理不同时间的PPTA样品表面进行扫描,得到表面形貌图,然后利用软件计算得到PPTA样品的粗糙度。

**SEM 测试:** (1) 将超临界CO<sub>2</sub>处理不同时间的PPTA样品粘附在导电胶上,喷金处理后对PPTA样品表面形貌进行扫描;(2) 将带缺口的PPTA/EP复合材料样品在液氮中放置4 h,掰断,对断口进行喷金处理,用SEM观察断口处PPTA与EP的粘结状况进行表征。

**单丝拉伸强度测试:** 按照GB/T 14337-2008,在纤维强力仪上对超临界CO<sub>2</sub>处理不同时间的PPTA单丝样品进行拉伸强度测试,试样夹持长度为20 mm,拉伸速率为5 mm/min。

**界面剪切强度(IFSS)测试:** 将超临界CO<sub>2</sub>处理不同时间的EP/PPTA微滴拉伸试样在恒温25℃下放置24 h后取出,然后在纤维强力仪上进行单丝PPTA与EP界面剪切测试。试样安装后,调整底部固定装置以固定微滴。上夹具装置夹紧PPTA单丝上端,然后以10 mm/min速率从微滴试样中拉出单根PPTA。PPTA的直径( $D$ )和嵌入长度( $L$ )通过倒置金相显微镜进行测量,实验过程中记录引起脱粘的最大载荷。每组测试取10个有效测试数据,假设整个界面上的界面剪切强度近似为常数,则EP/PPTA的平均界面剪切强度可由式(1)计算得出:

$$\Gamma = \frac{F_d}{\pi DL} \quad (1)$$

式中: $\Gamma$ ——平均界面剪切强度,MPa;

$F_d$ ——界面破坏最大荷载,N;

$D$ ——纤维直径,m;

$L$ ——嵌入长度,m。

**层间剪切强度(ILSS)测试:** 按照ASTM D2344-2000,在万能试验机上对EP/PPTA复合材料ILSS进行了测试,测试速度为1 mm/min,每组测试5个样品,取平均值。ILSS由式(2)计算:

$$ILSS = 0.75 \times \frac{P_m}{bh} \quad (2)$$

式中: $P_m$ ——层间破坏最大载荷,N;

$b$ ——试样宽度,mm;

$h$ ——试样厚度,mm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FTIR 分析

超临界CO<sub>2</sub>处理不同时间的PPTA的FTIR谱图如图1所示。

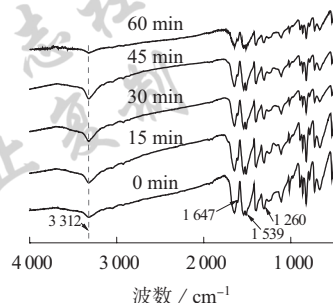


图1 超临界CO<sub>2</sub>处理不同时间的PPTA的FTIR谱图

从图1可看出,超临界CO<sub>2</sub>处理不同时间的PPTA分子链酰胺键的吸收峰出现在1647 cm<sup>-1</sup>处(C=O),1260 cm<sup>-1</sup>处(N—H)和1539 cm<sup>-1</sup>处(C—N)<sup>[18]</sup>,PPTA表层的特征基团并未发生明显变化,表明超临界CO<sub>2</sub>处理后PPTA表层分子的主要化学结构没有明显变化。但是在3312 cm<sup>-1</sup>处源于缔合态氢键的吸收峰随着超临界CO<sub>2</sub>处理时间的增加逐渐减弱,表明在相对较低的处理温度和压强下(50℃,10 MPa),超临界CO<sub>2</sub>处理不会造成分子链的断链,但是PPTA表层的氢键在超临界CO<sub>2</sub>作用下会出现重构。这与文献[19]的报道相一致。

### 2.2 TG 分析

超临界CO<sub>2</sub>处理不同时间的PPTA的TG曲线如图2所示,相应的TG曲线数据见表1。

从图2和表1可看出,各试样在低温区(50~250℃)出现明显的失重行为,并且超临界CO<sub>2</sub>处理时间越长,在50~250℃范围内会更早地出现失重现象。未处理PPTA原丝的 $T_{10\%}$ 为108.2℃,对应于PPTA表面上浆剂的挥发。随着处理时间的延长,

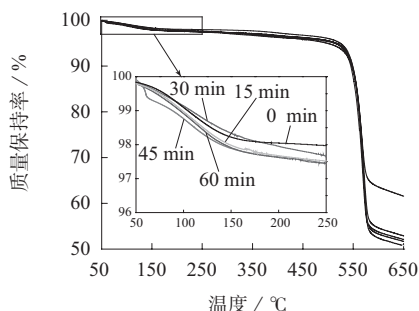


图2 超临界 CO<sub>2</sub> 处理不同时间的 PPTA 的 TG 曲线

表1 超临界 CO<sub>2</sub> 处理不同时间的 PPTA 的 TG 数据

| 超临界 CO <sub>2</sub><br>处理时间 / min | $T_{1\%}$ /<br>°C | $T_{5\%}$ /<br>°C | 起始分解<br>温度 / °C | 650 °C<br>残炭率 / % |
|-----------------------------------|-------------------|-------------------|-----------------|-------------------|
| 0                                 | 108.2             | 523.9             | 561.2           | 61.5              |
| 15                                | 104.5             | 516.5             | 558.8           | 57.1              |
| 30                                | 98.8              | 515.5             | 554.3           | 52.9              |
| 45                                | 96.4              | 513.1             | 547.8           | 51.6              |
| 60                                | 88.5              | 497.8             | 546.2           | 50.7              |

注:  $T_{1\%}$ ,  $T_{5\%}$  分别表示失重 1% 和 5% 的温度。

表面吸附的小分子等挥发造成失重,处理 30 min 后  $T_{1\%}$  的温度为 98.8 °C,降低了 8.7%,同时  $T_{5\%}$  的温度表现出相同的规律。表明超临界 CO<sub>2</sub> 处理 30 min 及以上对 PPTA 表面分子链的氢键影响明显。结合 FTIR 分析可知,超临界 CO<sub>2</sub> 处理 30 min 及以上时 PPTA 表面氢键重构,进一步造成 PPTA 的耐热性能下降。与未处理 PPTA 原丝相比,处理 15,30 min 后 PPTA 的起始分解温度分别为 558.8,554.3 °C,分别下降了 0.4% 和 1.2%,下降程度并不明显;处理 45,60 min 后 PPTA 的起始分解温度分别为 547.8,546.2 °C,分别下降了 2.3% 和 2.6%。在处理过程中,在超临界 CO<sub>2</sub> 的吸附和渗透作用下进入 PPTA 皮层,超临界 CO<sub>2</sub> 与 PPTA 表层分子链 C=O 的相互作用使 CO<sub>2</sub> 更容易扩散进入 PPTA 内部,最终 650 °C 时未经超临界 CO<sub>2</sub> 处理的 PPTA 的残炭率为 61.5%,而经不同时间超临界 CO<sub>2</sub> 处理后的各 PPTA 试样的残炭率有所降低,为 50.7%~57.1%。

### 2.3 AFM 分析

超临界 CO<sub>2</sub> 处理不同时间的 PPTA 试样表面的均方根粗糙度 ( $R_q$ ) 和平均粗糙度 ( $R_a$ ) 见表 2。

表2 超临界 CO<sub>2</sub> 处理不同时间的 PPTA 表面的  $R_q$  和  $R_a$  nm

| 项目    | 超临界 CO <sub>2</sub> 处理时间 / min |       |       |       |       |
|-------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|
|       | 0                              | 15    | 30    | 45    | 60    |
| $R_q$ | 6.77                           | 11.35 | 44.35 | 66.74 | 98.23 |
| $R_a$ | 4.97                           | 19.22 | 39.47 | 62.49 | 90.74 |

从表 2 可以看出,超临界 CO<sub>2</sub> 处理前,PPTA 表面相对光滑,粗糙度相对较低。在超临界 CO<sub>2</sub> 处理过程中,随着 CO<sub>2</sub> 的渗透和扩散而使 PPTA 表

面局部出现破坏。这种渗透和扩散使 PPTA 表面粗糙度增加, $R_q$ ,  $R_a$  值明显增大。与未处理 PPTA 原丝相比,处理 15 min 后 PPTA 的  $R_q$ ,  $R_a$  分别为 11.35,19.22 nm,分别增加了 67.6%,286.7%;处理 30 min 后 PPTA 的  $R_q$ ,  $R_a$  分别为 44.35,39.47 nm,分别增加了 555.1%,694.1%。处理时间越长,超临界 CO<sub>2</sub> 的渗透和扩散而使 PPTA 表面局部出现的破坏就越明显,处理 60 min 后 PPTA 表面皮层被破坏,表面开始出现裂纹,相应的  $R_q$ ,  $R_a$  分别增加到 92.23,90.74 nm。

### 2.4 单丝拉伸强度分析

超临界 CO<sub>2</sub> 处理不同时间的 PPTA 单丝拉伸强度如图 3 所示。

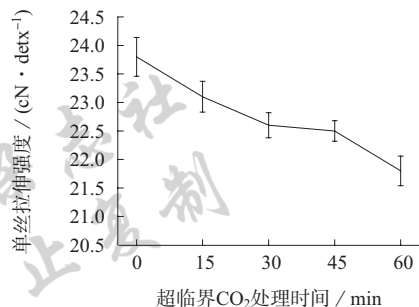


图3 超临界 CO<sub>2</sub> 处理不同时间的 PPTA 单丝拉伸强度

从图 3 可以看出,未处理 PPTA 原丝的单丝拉伸强度为 23.8 cN/dtex,经 30 min 处理后,PPTA 的单丝拉伸强度为 22.6 cN/dtex,下降 5.0%,但是处理 30 min 以上时,PPTA 的单丝拉伸强度下降比较明显,处理 45,60 min 的 PPTA 的单丝拉伸强度分别为 22.5,21.8 cN/dtex,分别下降 5.5%,8.4%。表明在 50 °C,10 MPa 条件下,经 15,30 min 超临界 CO<sub>2</sub> 处理并不会明显降低 PPTA 的单丝拉伸强度。

### 2.5 界面剪切强度分析

PPTA 超临界 CO<sub>2</sub> 处理不同时间制备的 EP/PPTA 微滴拉伸试样的界面剪切强度见表 3。

表3 PPTA 超临界 CO<sub>2</sub> 处理不同时间制备的

| EP/PPTA 微滴拉伸试样的界面剪切强度          |              |
|--------------------------------|--------------|
| 超临界 CO <sub>2</sub> 处理时间 / min | 界面剪切强度 / MPa |
| 0                              | 16.13 ± 0.7  |
| 15                             | 16.50 ± 0.4  |
| 30                             | 17.70 ± 0.3  |
| 45                             | 18.10 ± 0.6  |
| 60                             | 17.10 ± 0.4  |

由表 3 可知,未处理 PPTA 原丝制备的 EP/PPTA 微滴拉伸试样的界面剪切强度为 16.13 MPa,PPTA 超临界 CO<sub>2</sub> 处理 15 min 制备的 EP/PPTA 微滴拉伸试样的界面剪切强度增加到 16.50 MPa,

相比未处理 PPTA 原丝制备试样增加了 2.3%。而 PPTA 处理 30,45 min 后,制备试样的界面剪切强度分别增加到 17.7,18.10 MPa,分别增加了 9.7%,12.2%,增加更为明显。结合 FTIR, AFM 以及单丝拉伸强度可知,超临界 CO<sub>2</sub> 处理后, PPTA 表面氢键重构和粗糙度的增加促进了改性 PPTA 与 EP 间的界面粘结性能,进而提升了界面剪切强度。但是随着超临界 CO<sub>2</sub> 处理时间的延长,虽然表面粗糙度增加,但 PPTA 的单丝拉伸强度下降,因而使得 EP/PPTA 微滴拉伸试样的界面剪切强度减小。

## 2.6 层间剪切强度分析

PPTA 超临界 CO<sub>2</sub> 处理不同时间制备的 EP/PPTA 复合材料试样的层间剪切强度如图 4 所示。

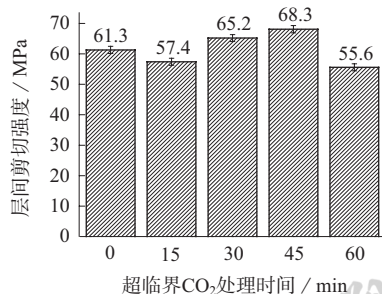


图4 PPTA 超临界 CO<sub>2</sub> 处理不同时间制备的 EP/PPTA 复合材料试样的层间剪切强度

由图 4 可以看出,未处理 PPTA 原丝制备的 EP/PPTA 复合材料试样的层间剪切强度为 61.3 MPa, PPTA 超临界 CO<sub>2</sub> 处理 15 min 后,制备的 EP/PPTA 复合材料试样的层间剪切强度为 57.4 MPa,与未处理 PPTA 原丝制备试样相比下降 6.4%。而超临界 CO<sub>2</sub> 处理 30,45 min 后,制备的 PPTA/EP 复合材料试样的层间剪切强度分别为 65.2,68.3 MPa,与未处理 PPTA 原丝制备试样相比,分别增加了 6.4% 和 11.4%。这是因为超临界 CO<sub>2</sub> 处理后, PPTA 表面相对“疏松”的表面结构和粗糙度的增加促进了改性 PPTA 与 EP 间的界面粘结。但是随着超临界 CO<sub>2</sub> 处理时间的延长, PPTA 表面原纤化明显,表面皮层被破坏,改性 PPTA 的单丝拉伸强度下降,致使 EP/PPTA 复合材料试样的层间剪切强度下降明显。PPTA 超临界 CO<sub>2</sub> 处理 60 min 后,制备的 EP/PPTA 复合材料层间剪切强度为 55.6 MPa,与未处理 PPTA 原丝制备试样相比,下降了 9.3%,下降明显。

## 2.7 SEM 分析

超临界 CO<sub>2</sub> 处理不同时间的 PPTA 的 SEM 照片如图 5 所示。

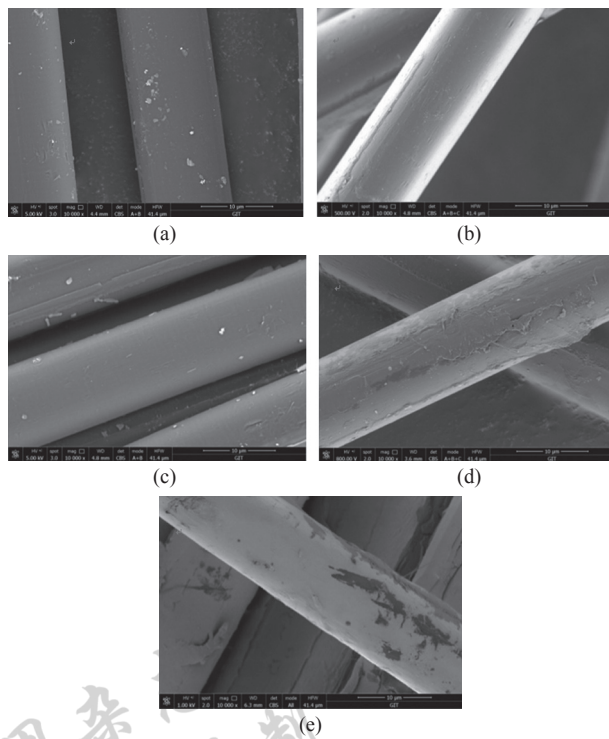
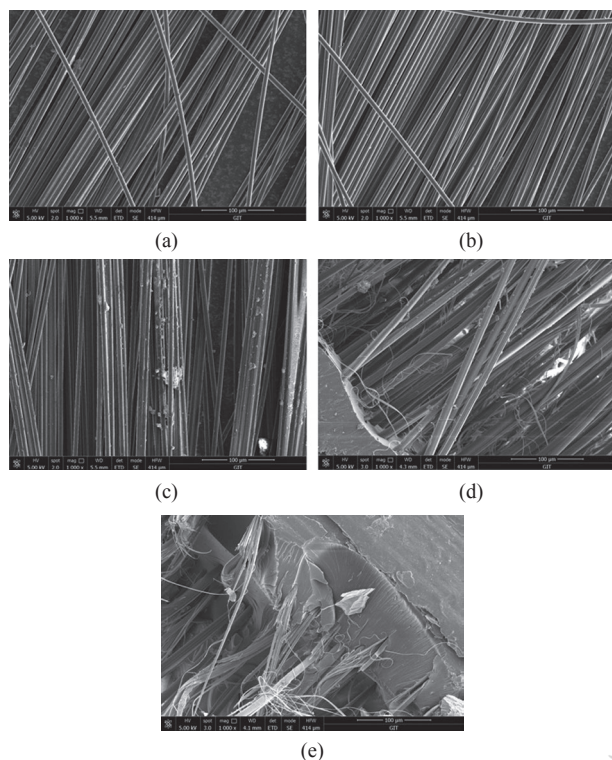


图5 超临界 CO<sub>2</sub> 处理不同时间的 PPTA 的 SEM 照片

从图 5 可以看出,经短时间的超临界 CO<sub>2</sub> 处理 (15,30 min) 后, PPTA 表面几乎没有变化。说明在 50℃,10 MPa 条件下,超临界 CO<sub>2</sub> 处理不会明显损伤 PPTA。而处理 45 min 后, PPTA 表面出现了“原纤化”的褶皱凸起,这种“原纤化”的褶皱增加了 PPTA 表面的粗糙度。同时随着处理时间的延长, PPTA 表层的破坏程度就越严重,处理 60 min 后, PPTA 表面皮层已经完全被破坏。

PPTA 超临界 CO<sub>2</sub> 处理不同时间制备的 EP/PPTA 复合材料试样断口处 PPTA 与 EP 粘结状况的 SEM 照片如图 6 所示。

由图 6 可看出,未处理 PPTA 原丝制备的 EP/PPTA 复合材料试样断口处的 PPTA 以“拔出”形式存在并且表面光滑 (图 6a)。PPTA 超临界 CO<sub>2</sub> 处理 15 min 后, EP/PPTA 复合材料试样断口处的 PPTA 与未处理 PPTA 原丝制备试样一样几乎全部“拔出” (图 6b)。经 30,45 min 处理的 PPTA 表面粗糙度增大,有利于与 EP 的界面粘结, PPTA 处理 30 min 时,制备的复合材料试样断口处的 PPTA 表面粘附有少量的 EP (图 6c),而 PPTA 处理 45 min 制备试样断口处出现大量断裂和撕裂的 PPTA (图 6d),说明经超临界 CO<sub>2</sub> 改性后 PPTA 与 EP 间的界面粘结强度增强,同时超临界 CO<sub>2</sub> 处理过程中



a—0 min ; b—15 min ; c—30 min ; d—45 min ; e—60 min

图6 PPTA 超临界 CO<sub>2</sub> 处理不同时间制备的 EP/PPTA 复合材料试样断面处 PPTA 与 EP 粘结情况的 SEM 照片

PPTA 表面氢键重构, PPTA 表面皮层相对“疏松”, 拉伸过程中部分 PPTA 被撕裂, 这与复合材料层间剪切强度的提升相对应。超临界 CO<sub>2</sub> 处理时间过长, PPTA 表面出现损伤, 同时 PPTA 的单丝拉伸强度下降, PPTA 超临界 CO<sub>2</sub> 处理 60 min 后, 试样断面处 PPTA 均被撕裂, 复合材料试样的层间剪切强度随之下降。

### 3 结论

(1) 在 50℃, 10 MPa 条件下, 超临界 CO<sub>2</sub> 处理不会造成 PPTA 分子链断链, 但是表层的氢键在超临界 CO<sub>2</sub> 作用下会出现重构。

(2) 超临界 CO<sub>2</sub> 与 PPTA 表层分子链 C=O 的相互作用使 CO<sub>2</sub> 更容易扩散进入 PPTA 内部。在 50℃, 10 MPa 条件下, 超临界 CO<sub>2</sub> 处理 15, 30 min, PPTA 表面形貌和热性能变化不明显。随着处理时间的延长, PPTA 受到损伤, 超临界 CO<sub>2</sub> 处理 45, 60 min 后, PPTA 的起始分解温度为 547.8, 546.2℃, 分别下降了 2.3% 和 2.6%。

(3) 在 50℃, 10 MPa 条件下, 当 PPTA 超临界 CO<sub>2</sub> 处理 30 min 时, PPTA 的单丝拉伸强度为 22.6 cN/dtex, 下降 5.0%; EP/PPTA 微滴拉伸试样的界面剪切强度达到 17.7 MPa, 增加 9.7%; EP/

PPTA 复合材料试样的层间剪切强度为 65.2 MPa, 增加 6.4%。当 PPTA 超临界 CO<sub>2</sub> 处理 45 min 时, PPTA 的单丝拉伸强度分别为 22.5 cN/dtex, 下降 5.5%; EP/PPTA 微滴拉伸试样的界面剪切强度增加到 18.10 MPa, 增加 12.2%; EP/PPTA 复合材料的层间剪切强度为 68.3 MPa, 增加了 11.4%。

### 参考文献

- [1] Liu Fangfang, Guo Haiquan, Zhao Yong, et al. Enhanced resistance to the atomic oxygen exposure of POSS / polyimide composite fibers with surface enrichment through wet spinning[J]. European Polymer Journal, 2018, 105:115–125.
- [2] Wang Lei, Shi Yongxiang, Chen Sixian, et al. Highly efficient mussel-like inspired modification of aramid fibers by UV-accelerated catechol / polyamine deposition followed chemical grafting for high-performance polymer composites[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 314:583–593.
- [3] Kong Haijuan, Chai Jin, Ding Haiquan, et al. Surface modification of aramid pulp via coating zinc oxide to improve its dispersion in epoxy assisted by supercritical carbon dioxide[J]. Composites Communications, 2020, 18:1–4.
- [4] 雷卫华, 陈可平. 短切芳纶纤维 / 聚硅氧烷-甲基丙烯酸锌复合材料的结构与性能 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(5):1 398–1 406. Lei Weihua, Chen Keping. Structure and properties of short-cutted aramid fiber / polysiloxane-zinc dimethylate composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(5):1 398–1 406.
- [5] Chen Lei, Hu Zhen, Wu Zijian, et al. POSS-bound ZnO nanowires as interphase for enhancing interfacial strength and hydrothermal aging resistance of PBO fiber / epoxy resin composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2017, 96:1–8.
- [6] Cheng Zheng, Han Yutong, Luo Longbo, et al. Grafting degradable coordination polymer on aramid fiber surface to improve its interfacial properties[J]. Materials Letters, 2018, 233:102–106.
- [7] 金仲, 夏忠林, 罗筑, 等. 接枝改性对芳纶纤维增强天然橡胶复合材料性能的影响 [J]. 高分子材料科学与工程, 2015(8):56–61. Jin Zhong, Xia Zhonglin, Luo Zhu, et al. Grafting modification of aramid fiber on aramid fiber reinforced natural rubber composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2015(8):56–61.
- [8] Zhong Jincheng, Luo Zhu, Hao Zhi, et al. Enhancing fatigue properties of styrene butadiene rubber composites by improving interface adhesion between coated aramid fibers and matrix[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 172:485–495.
- [9] Wang Ben, Duan Yugang, Zhang Jingjing, et al. Titanium dioxide nanoparticles-coated aramid fiber showing enhanced interfacial strength and UV resistance properties[J]. Materials & Design, 2016, 103:330–338.
- [10] 陆赵倩, 苏治平, 张美云, 等. 磷酸改性对对位芳纶纤维力学性能的影响和破坏机理 [J]. 材料研究学报, 2017, 31(8):597–602.

- Lu Zhaoqing, Su Zhiping, Zhang Meiyun, et al. Mechanical behavior and failure mechanism of phosphoric acid modified para-aramid fiber[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2017, 31(8):597-602.
- [11] Jing Xiandong, Han Yitong, Zheng Laijiu, et al. Surface wettability of supercritical CO<sub>2</sub>-ionic liquid processed aromatic polyamides[J]. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 2018, 27:289-296.
- [12] 张美云, 苏治平, 陆赵倩, 等. 超声处理对对位芳纶纤维分散性能及成纸性能的影响[J]. 陕西科技大学学报:自然科学版, 2016, 34(5):12-16, 27.
- Zhang Meiyun, Su Zhiping, Lu Zhaoqing, et al. Effect of ultrasonic treatment on the dispersion capability and sheet forming performance of para-aramid fiber[J]. Journal of Shaanxi University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2016, 34(5):12-16, 27.
- [13] 周琴, 李杨, 林昆杰, 等. 热处理温度对对位芳纶纤维表面聚集态结构和性能影响[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(2):117-122.
- Zhou Qin, Li Yang, Lin Kunjie, et al. Effects of heat treatment temperature on surface aggregation structure and properties of para-aramid fibers[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(2):117-122.
- [14] 周琴, 马义岚, 李杨, 等. 热氧化处理时间对芳纶纤维表面聚集态结构和性能的影响[J]. 塑料工业, 2021, 49(5):143-148.
- Zhou Qin, Ma Yilan, Li Yang, et al. Effect of thermal oxidation treatment time on surface aggregation structure and properties of aramid fiber[J]. China Plastics Industry, 2021, 49(5):143-148.
- [15] Zhang Cong, Jiang Yaoxing, Sun Jianping, et al. Investigation of the influence of supercritical carbon dioxide treatment on meta-aramid fiber[J]. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 2020, 37:85-96.
- [16] 邱杨, 李斌太, 黑艳伟, 等. 超临界二氧化碳对芳纶纤维的表面改性[J]. 材料科学与工程学报, 2018(1):56-60, 168.
- Qiu Yang, Li Bintai, Hei Yanwei, et al. Surface modification of aramid fiber by supercritical carbon dioxide[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2018(1):56-60, 168.
- [17] 刘新东, 孔海娟, 杨鹏, 等. 超临界二氧化碳协助改性芳纶纤维的表面性能[J]. 材料科学与工程学报, 2015, 33(2):257-262.
- Liu Xindong, Kong Haijuan, Yang Peng, et al. Surface properties of aramid fiber modified in supercritical carbon dioxide fluid[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2015, 33(2):257-262.
- [18] Cheng Zheng, Zhang Lingjie, Jiang Chan, et al. Aramid fiber with excellent interfacial properties suitable for resin composite in a wide polarity range[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 347:483-492.
- [19] Kong Xiangjun, Huang Tingting, Cui Hongsheng, et al. Multi-component system of trichromatic disperse dye solubility in supercritical carbon dioxide[J]. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 2019, 33:1-11.
- [20] Baldino L, Cardea S, Reverchon E. A supercritical CO<sub>2</sub> assisted electrohydrodynamic process used to produce microparticles and microfibers of a model polymer[J]. Journal of CO<sub>2</sub> Utilization, 2019, 33:532-540.