

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.03.022

Kevlar 纤维的表面改性研究

李斌¹, 张洪民², 杜华太¹, 马卫东¹, 孙志勇¹, 孙国华¹, 张颖异¹, 陈斌³, 刘凯³

(1. 山东非金属材料研究所, 济南 250031; 2. 山东橡胶工业协会, 济南 250031; 3. 空军驻山东地区军事代表室, 济南 250031)

摘要: 采用甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)和环氧树脂(EP)混合制得的表面改性剂对 Kevlar 纤维进行表面接枝处理, 利用扫描电子显微镜观察 Kevlar 纤维改性前后的表面形貌及改性 Kevlar 纤维与弹性体间剥离界面的破坏形貌, 用衰减全反射傅里叶变换红外光谱仪分析 Kevlar 纤维改性前后表面化学基团的变化, 研究了改性效果和机理。结果表明, TDI 和 EP 发生了化学反应, 改性剂可在 Kevlar 纤维表面引入活性基团, 从而显著改善了 Kevlar 纤维与聚合物基体之间的界面粘合状态。

关键词: Kevlar 纤维; 改性; 界面粘合; 甲苯-2,4-二异氰酸酯; 环氧树脂

中图分类号: TQ342.72 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)03-0090-04

The Surface Modification Study of Kevlar Fiber

Li Bin¹, Zhang Hongmin², Du Huatai¹, Ma Weidong¹, Sun Zhiyong¹, Sun Guohua¹, Zhang Yingyi¹, Chen Bin³, Liu Kai³

(1. Shandong Non-Metallic Materials Institute, Jinan 250031, China; 2. Shandong Rubber Industry Association, Jinan 250031, China; 3. The Air Force Military Representative Office of Jinan Region, Jinan 250031, China)

Abstract: Toluene-2,4-diisocyanate (TDI) and epoxy resin (EP) were mixed to prepare the surface modification agent and it was used for surface grafting treatment of Kevlar fiber. The surface morphology of Kevlar fiber with or without surface modification and fracture morphology of debonding interface between modified Kevlar fiber and elastomer were observed by SEM. The changes of surface chemical groups between modified and non-modified Kevlar fiber were analyzed by ATR-IR, and the modification effect and mechanism were studied. The results showed that there was a chemical reaction between TDI and EP and the surface modification agent could bring the activate groups into the surface of Kevlar fiber, which could strongly improve the interfacial adhesion property between Kevlar fiber and polymer matrix.

Keywords: Kevlar fiber; modification; interfacial adhesion; TDI; epoxy resin

对位芳纶纤维(Kevlar 纤维)的比强度、比模量高, 尺寸稳定性好, 耐高温^[1]、耐腐蚀性能优异, 兼有有机纤维的力学性能和有机纤维的加工性能, 是纤维增强复合材料的理想骨架材料, 已广泛应用于航空航天、国防军工、造船工业、汽车工业、防弹制品和体育器材等众多领域^[2]。但是, Kevlar 纤维表面不含有效的反应性官能团^[3], 同时分子链上的苯环具有空间位阻作用^[4], 导致其具有化学惰性, 与大多数基体之间的界面粘合性差, 因此要对其进行表面活化处理, 以充分发挥其优异的性能。

目前, Kevlar 纤维表面活化处理方法主要有物理改性和化学改性两种^[5]。其中, 有机异氰酸酯化合物因化学性质活泼常被用来对 Kevlar 纤维进行表面接枝改性。王斌等^[6]用浓度为 0.5%~3.0% 的甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)对 Kevlar 纤维进行表面接枝改性处理, 改性后复合材料的层间剪切强

度提高 14.0%; 尤玉强等^[7]对浸泡在浓度为 4% 的 TDI 溶液中的 Kevlar 纤维进行超声波处理, 处理后复合材料的层间剪切强度提高 42.0%, 从而说明改性后的 Kevlar 纤维与聚合物基体的粘合强度提高。

但是仅采用 TDI 处理 Kevlar 纤维会使其变硬而影响使用, 且 TDI 有毒, 使用过程中会部分挥发到大气中, 污染环境^[8]。笔者在 TDI 中加入环氧树脂(EP), 制得混合表面改性剂。其中, EP 起软化作用, 其与 TDI 之间的预先反应可抑制 TDI 的挥发。用该改性剂对 Kevlar 纤维进行表面改性, 采用扫描电子显微镜(SEM)观察了纤维改性前后的表面形貌及改性纤维与弹性体间剥离界面的破坏形貌, 采用衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-IR)仪分析了 Kevlar 纤维改性前后表面化学基团的变化, 并

联系人: 马卫东, 研究员, 主要研究方向为橡胶阻尼材料及应用
收稿日期: 2011-12-30

由于 TDI 和 EP 都溶于丙酮,故用丙酮反复洗

漆表面改性剂固体粉末可除去未参与反应的组分。表面改性剂固体粉末和 EP 的 ATR-IR 谱图如图 4 所示。

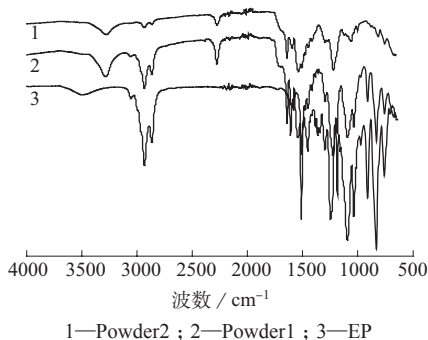


图 4 表面改性剂固体粉末和 EP 的 ATR-IR 谱图

从图 4 可以看出,与 EP 的 ATR-IR 谱图相比,固体粉末 Powder1, Powder2 在 3280 cm^{-1} 附近有一 CO—NH— 的 N—H 的伸缩振动吸收峰,在 1640 cm^{-1} 附近有一 CO—NH— 的伸缩振动吸收峰(酰胺 I 吸收带),在 1540 cm^{-1} 附近为 C—N 的伸缩和 N—H 的弯曲偶合振动(酰胺 II 吸收带),说明两种粉末中均含有一 CO—NH— ,而反应物 TDI 和 EP 分子中均不含有该基团,可以推断此时有化学反应发生^[9-10]。

另外,固体粉末 Powder1, Powder2 在 2280 cm^{-1} 附近均出现了一 N=C=O 的伸缩振动吸收峰^[11],表明固体粉末含一 N=C=O 。

理论上 —N=C=O 和环氧基会发生反应,但 TDI 两个 —N=C=O 反应活性不同^[12],甲基对位的一 N=C=O 参加反应的位阻小,故会作为吸电子基团使对位的一 N=C=O 活性增加,从而造成对位的一 N=C=O 参与反应时,邻位的一 N=C=O 因位阻大和活性低而剩余。

EP 和固体粉末 Powder1 在 908 cm^{-1} 附近都有环氧基的特征峰^[11],而固体粉末 Powder2 却没有。这表明在固化反应初期,EP 分子中的一个环氧基优先参与反应,而另一个环氧基因为空间位阻效应未参与反应,但随着反应的进行,当第一个环氧基反应完全后,第二个环氧基也会全部参与反应。

由此可以推知,TDI 与 EP 可能发生如图 5 所示的反应。

2.4 Kevlar 纤维改性前后的 ATR-IR 分析

由上述分析可知,表面改性剂含一 CO—NH— 和苯环,这与 Kevlar 纤维本身所含基团相似,所以改性前后纤维的 ATR-IR 谱图上各峰的位置变化不大,但是强度会发生变化。

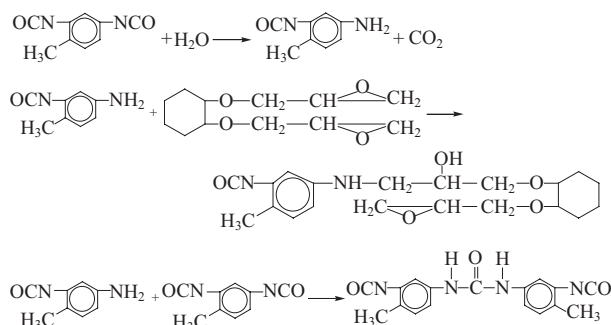


图 5 TDI 与 EP 之间可能发生的反应

Kevlar 纤维改性前后的 ATR-IR 谱图如图 6 所示,其中改性后 Kevlar 纤维经丙酮反复清洗过。从图 6 可以看出,改性前后 ATR-IR 谱图中各峰位置未发生明显变化,但是 1540 cm^{-1} 处的峰变强,同时 $2930, 2860\text{ cm}^{-1}$ 附近的甲基亚甲基的 C—H 伸缩振动吸收峰变弱,相对来说,改性后其它各峰则变强。说明改性后 Kevlar 纤维表面化学基团发生了改变。

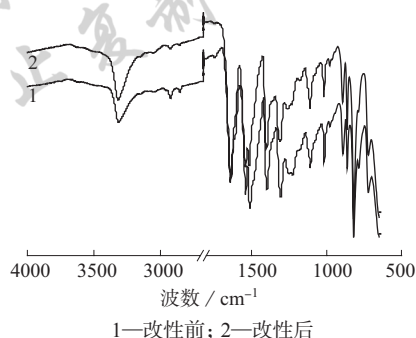


图 6 Kevlar 纤维改性前后的 ATR-IR 谱图

接枝改性理论^[7,13]认为活性很大的 TDI 取代了纤维表面 —CO—NH— 上的 H,而引入了一 NCO ,一 NCO 再与空气中的 H_2O 反应引入一 NH_2 ,从而能与环氧基反应,达到接枝改性的目的,反应机理可能如图 7 所示。

3 结论

(1) 利用 TDI 与 EP 混合制得的表面改性剂对 Kevlar 纤维有良好的浸润性,并与纤维表面发生了化学反应。改性纤维与弹性体剥离后,在界面处纤维发生劈裂破坏,表面粘附一定量的弹性体和表面改性剂,说明改性 Kevlar 纤维与弹性体之间存在较强的作用力,证明该改性方法可行有效。

(2) TDI 与 EP 发生了化学反应,反应产物中含有一 CO—NH— 和一 NCO 。EP 分子中第一个环氧基会优先反应,随着反应的进行,第二个环氧基也全部参与反应。

(3) TDI 取代了 Kevlar 纤维表面 —CO—NH—

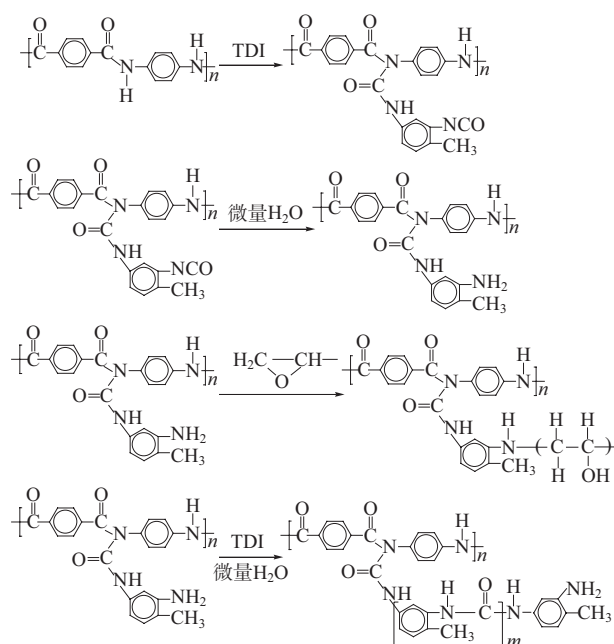


图7 Kevlar 纤维表面改性反应机理

上的 H 从而引入了一NCO, —NCO 能与空气中的 H_2O 反应引入—NH₂, 从而与环氧基反应, 达到接枝改性的目的, 改善了 Kevlar 纤维与聚合物基体的界面粘合状态。

参考文献

- [1] Zhang Jianmin, Mousavi Z, Soykeabkaew N, et al. All-aramid composites by partial fiber dissolution [J]. Applied Materials & Interfaces, 2010, 2 (3): 919–926.

- [2] 肖长发. 高性能纤维发展概况 [J]. 纺织导报, 2005 (9): 50–54.
- [3] De Lange P J, Akker P G, Willemsen S, et al. The effect of oily finish components on the adhesion between aramid fibers and rubber [J]. Adhesion Science and Technology, 2009, 23: 139–149.
- [4] 向红兵, 胡祖明, 陈蕾. 芳香族聚酰胺纤维改性技术进展 [J]. 高分子通报, 2008 (9): 47–54.
- [5] 张淑慧, 梁国正, 惠相文, 等. 提高 F-12 / 环氧复合材料界面性能的方法研究 [J]. 材料导报, 2006, 20 (10): 111–115.
- [6] 王斌, 丘哲明, 杨建奎. F-12 芳纶纤维表面处理对复合材料剪切性能的影响 [J]. 固体火箭技术, 1995, 18 (1): 64–68.
- [7] 尤玉强, 胡祖明, 陈蕾, 等. Technora 纤维的表面改性研究 [J]. 高科技纤维与应用, 2009, 34 (1): 30–33.
- [8] 曲荫章, 于发家, 姜华, 等. 几种胶带用聚酯和芳纶绳浸胶技术的研究 [J]. 橡胶工业, 2004, 51 (3): 154–158.
- [9] 周玉玺, 曾金芳, 王斌. 芳纶Ⅲ与 Kevlar-49 纤维组成 / 结构与力学性能的对比如 [J]. 宇航材料工艺, 2007 (3): 71–73.
- [10] 蔡仁钦, 彭涛, 王凤德, 等. Kevlar49 纤维与芳纶Ⅲ的结构与性能研究 [J]. 合成纤维工业, 2010, 33 (6): 28–31.
- [11] 李芝华, 任冬燕, 丑纪能, 等. 聚氨酯改性环氧树脂的制备及红外光谱分析 [J]. 热固性树脂, 2006, 21 (1): 8–11.
- [12] 李绍熊, 刘益军. 聚氨酯树脂及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 17–19.
- [13] Day R J, Hewson K D, Lovell P A. Surface modification and its effect on the interfacial properties of model aramid-fibre / epoxy composites [J]. Composites Science and Technology, 2002, 62: 153–166.

上海御能推出针对大型注塑机的节能解决方案

上海御能动力科技有限公司将于 4 月在上海举办的第二十六届中国国际塑料橡胶工业展览会 (CHINAPLAS 2012) 上推出多种针对大型注塑机的多泵伺服液压多泵联动解决方案及全电动注塑机系统解决方案。

御能动力将展示四类伺服液压系统解决方案, 即单泵控制系统、多泵合流控制系统、多泵复合控制系统, 多泵多模式控制系统。其中, 多泵复合控制系统和多泵多模式控制系统旨在满足海外高端客户对大型注塑机的需求。

此外, 御能动力还将在本届展会上推出两款全新的伺服驱动器系列产品: 应用于高端领域的 H600 系列高精度伺服驱动器和 DB100 系列通用伺服系统。H600 系列高精度伺服驱动器主要应用于全电动注塑机、数控机床、工业机器人、印刷包装等行业。而 DB100 系列伺服驱动器 (200W–5.5kW) 适用于各种需要快速响应和精准控制的转速控制与定位控制的应用系统, 例如机械手、包装机械、自动化生产线、机床设备等领域。

(工程塑料网)

克劳斯玛菲展示新型挤出系统解决方案

克劳斯玛菲贝尔斯托夫将在米兰展示其快速转换系统以及交联环氧丙烷套管系统。

(1) 快速转换系统: C5 控制器和内冷管体系结合

据慕尼黑地区销售总经理称, 过去数年公司一直向竞争激烈的意大利市场提供专门的解决方案, 该项服务在该地区已享有盛誉, 尤其是历经验证而得以成功应用的快速转换系统。通过将其与高效的内冷管体系结合提高了成本效益。生产工艺也更有竞争性。由于这项工艺一方面降低了材料、仓储和劳动力成本, 内冷管体系的冷却区段缩减 40% 也大大节约了投资成本。

快速转换体系也适用于一体化的控制体系。快速转换功能 (由单独的控制器控制) 目前已与主要的 C5 体系的控制器结合, 顾客能从多方面收益, 如标准化的运营理念, 标准硬件, 扩展的灵活性和更新的便捷性。当前安装 C4 控制器的体系的升级也更为便捷。所展示的解决方案价值已得以验证。

(2) 处理高质量材料的挤出系统

通过绝妙的系统设计来处理高质量材料的完整的系统理念受到意大利客户的欢迎。克劳斯玛菲贝尔斯托夫系统技术非常适合加工复合材料并能确保良好的加工环境。交联作用发生在红外线炉中, 节省了很多其它步骤。因此节省了反应器的空间和操作时间, 也降低了费用。(工程塑料网)