

短切芳纶纤维增强复合材料的研究进展

李 伟^{1,3} 曹应民² 张电子² 李鹏洲² 张庆武¹ 魏 毅³ 曹新宇³ 马永梅³

[1. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083; 2. 平顶山神马工程塑料有限责任公司, 平顶山 467013

3. 中国科学院化学研究所, 北京分子科学国家实验室新材料实验室, 北京 100190]

摘要 综述了短切芳纶纤维增强环氧树脂、热塑性聚氨酯、尼龙、聚乙烯、聚苯硫醚、间规聚苯乙烯等复合材料的研究进展。芳纶纤维的加入影响了基体树脂的力学性能。纤维表面经过改性后,复合材料的力学性能得到了改善。

关键词 芳纶纤维 聚对苯二甲酰对苯二胺 表面改性 复合材料

芳纶纤维是一种分子构型沿轴向伸展、分子排列整齐、高结晶度、高取向度的材料,具有相对密度小、耐疲劳、耐剪切等一系列优良性能。它具有的很高伸直平行度和取向度的分子结构决定了芳纶纤维具有高强度和高模量,并具有良好的热稳定性^[1-2]。

芳香族聚酰胺分为邻位、间位、对位。邻位类无商业化价值,间位、对位的芳香族聚酰胺已商品化生产。间位类通常指芳纶 1313,其以耐热性、难燃性和耐药品性优异为特征;对位类通常指芳纶 1414,其以高强度、高弹性模量和耐热性为特征。

我国于 20 世纪 80 年代初研制的两种纤维产品分别是芳纶 1414[聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)]纤维和芳纶 14[聚对苯甲酰胺]纤维,统称为芳纶纤维,其中以 PPTA 应用最为广泛。杜邦和恩卡公司分别把 PPTA 注册为 Kevlar 和 Twaron 商品名^[3-4]。

纤维复合材料可以克服单一材料使用出现的缺陷,综合纤维和基体各自的优点,扩大材料使用的范围。芳纶纤维具有高比模量、高比强度、耐疲劳性能,但价格颇高,芳纶纤维复合材料主要在航空、航天、船舶及体育器械等行业使用。随着复合材料基础理论和应用技术的发展,芳纶纤维复合材料应用范围逐渐扩大。芳纶纤维复合材料的力学性能与界面结合强度、纤维的填充含量^[5]、纤维长径比^[6-7]、基体属性等有关,其中界面问题比较复杂,研究较多。

从芳纶纤维的结构可知,芳纶纤维具有刚性分子结构,分子对称性高,表面晶格致密,具有较高的结晶度。未经表面处理的芳纶纤维表面光滑,表面又缺乏有化学活性的官能团,反应活性低,导致其与树脂基体的粘结性能差^[8-9],从而直接影响到复合材料的力学性能。在芳纶长纤维增强复合材料的研究方面,芳纶纤维多采用编织的方法和树脂共混,尤其是在增强环氧树脂(EP)方面研究较多^[10-17]。笔者现主要简述短切芳纶纤维增强复合材料的研究进展。

1 短切芳纶纤维增强 EP 复合材料

芳纶纤维可以增加 EP 的断裂韧性。Wang Lei 等^[18]制备了 EP/短切芳纶纤维复合材料。采用三点弯曲的测试方法,探讨了纤维含量对复合材料临界应力强度因子 K_{Ic} 的影

响。结果表明,EP 的 K_{Ic} 为 $0.65 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$,并随着芳纶纤维含量的增大而逐渐增大。当芳纶纤维质量分数为 4% 时,其复合材料的 K_{Ic} 增大到 $1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。这是由于随着纤维含量增加,EP 断裂会遇到更多纤维,其阻碍了复合材料的断裂传播,从而增加了复合材料的断裂韧性。芳纶纤维在增强热固性树脂方面大多采用长纤维编织增强的方法,短切纤维增强方面的研究较少。相比而言,短切芳纶纤维在增强热塑性树脂方面研究较多。

2 短切芳纶短纤维增强热塑性聚氨酯复合材料

纤维增强热塑性聚氨酯(PUR)复合材料广泛应用于汽车行业。蒋向^[19]等研究了 PUR/短切芳纶纤维复合材料的成型工艺,考察了纤维含量对其拉伸性能的影响。结果表明,当芳纶纤维质量分数低于 5% 时,复合材料的拉伸强度低于纯 PUR 的拉伸强度。纤维质量分数大于 5% 时,随着纤维的含量增大,复合材料的拉伸强度逐渐增大。当芳纶纤维质量分数达到 20% 时,复合材料的拉伸强度可达到 35 MPa,比 PUR 的强度提高了 51%。

M. Akbarian 等^[20]在研究 PUR/短切芳纶纤维复合材料时发现,芳纶纤维在复合材料中的含量越大,在共混过程中芳纶纤维长度损失相对就越多。芳纶纤维含量增加,复合材料的拉伸弹性模量稳定增加。但是,拉伸强度出现先减小后增大再趋于稳定的现象。芳纶纤维含量较低时,复合材料内部缺口效应相对增长过快,材料强度降低。只有芳纶纤维含量较高时,增强效果明显大于内部缺口效应的增长,才体现出芳纶纤维的增强作用。

3 短切芳纶短纤维增强尼龙复合材料

芳纶纤维和尼龙(PA)虽都属于聚酰胺类,但芳纶纤维的高度结晶导致纤维表面光滑,它们之间的界面结合强度较差。

Z. Yu 等^[21]制备了质量分数分别为 1%、3%、5%、7%、10% 的未改性短切芳纶纤维增强 PA6、PA66、PA11 复合材料。复合材料的拉伸强度随芳纶纤维含量的增加而略微增大,但当芳纶纤维的质量分数在 10% 以内时,复合材料的强

度主要依赖于树脂基体的强度,芳纶纤维没有起到明显的增强效果。若在芳纶纤维表面接枝一层 PA 再和 PA 基体复合,则可以提高复合材料的力学性能。

郑玉婴等^[22]采用阴离子接枝法在 Kevlar 纤维表面接枝 PA6 低聚物,将接枝后的 Kevlar 纤维与基体 PA6 共混,制得质量分数为 10% Kevlar 纤维的 PA6/Kevlar 纤维复合材料。复合材料的拉伸强度从 40.22 MPa 提高到 48.54 MPa,提高了 20.69%。这是由于熔融共混过程中, Kevlar 纤维表面接枝的 PA6 包覆层与基体有很好的浸润,增强了界面结合强度。

4 短切芳纶纤维增强聚乙烯复合材料

由于聚乙烯(PE)是非极性的高分子聚合物,根据相似相容原理,纤维表面接枝非极性的分子链有助于提高纤维和基体的界面结合强度。

M. Takayanagi 等^[23]采用金属化 Kevlar-29 纤维方法,在 Kevlar-29 纤维表面接枝十八烷基非极性小分子链。制备的 PE/改性 Kevlar 纤维复合材料的应力-应变性能明显提高。用扫描电子显微镜(SEM)观察到在 Kevlar 纤维表面接枝的小分子链厚度达 1 μm ,并且经过处理的 Kevlar 纤维表面比未处理表面变得粗糙。

M. Rajabian 等^[24]为了使 PE 更好地包覆在 Kevlar 纤维的表面,采用的界面增强思路和郑玉婴等^[22]大体一致,都是在 Kevlar 纤维的表面接枝和基体相同的聚合物,增强了 Kevlar 纤维表面和基体的相容性,应力能有效通过基体传递到 Kevlar 纤维上,从而发挥 Kevlar 纤维的增强作用。由于接枝基体的不同,方法也有所不同。先水解 Kevlar 纤维增加表面的活性基团数目,在 Kevlar 纤维的表面接枝催化剂 TiCl_3 ;然后乙烯在 Kevlar 纤维表面接枝的催化剂和 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 助催化剂的作用下,发生聚合反应。通过力学性能测试可以看出,在 Kevlar 纤维含量相同的情况下,高密度聚乙烯(HDPE)改性后的 Kevlar 纤维增强复合材料的拉伸强度和冲击强度都有所提高。

5 短切芳纶纤维增强聚苯硫醚复合材料

张爱波等^[25]在研究国产芳纶纤维 1414 增强聚苯硫醚(PPS)复合材料的过程中,为了改善芳纶纤维 1414 与 PPS 间的界面,通过化学处理方法在芳纶纤维表面引入环氧基团。具有极性环氧基团的芳纶纤维可以和 PPS 的极性基团发挥更好的相似相容作用。通过改性,芳纶纤维与基体间的界面增强,更有利于芳纶纤维传递应力,复合材料的拉伸强度提高。但是,界面过于增强则降低了芳纶纤维拔出界面破坏吸收冲击的能量,造成复合材料的冲击强度下降。

欧阳能等^[26]针对张爱波等已做的工作,采用中科院开发的 MP1.0 软件对芳纶纤维引入环氧基团前后增强 PPS 复合材料界面体系分别实施分子力学计算。结果表明,引入环氧基团后,复合材料中芳纶纤维和基体的界面体系的范德华作用能和静电作用的非键联作用显著增加,并且界面的总能量显著减小。界面体系两组分的分子间吸引力和结构稳定

性的提高,从分子水平验证了改性后芳纶纤维和 PPS 界面的粘结性提高。

6 短切芳纶纤维增强其它树脂复合材料

M. Mukherjee 等^[27]在研究芳纶纤维增强间规聚苯乙烯(s-PS)中,采用 0.55 mm 短切 Kevlar 纤维和 s-PS 共混制备了纤维质量分数为 0.58% 的复合材料。由于未改性的芳纶纤维和 s-PS 界面结合强度差,内部缺口效应增多,复合材料的力学性能反而降低。因此,利用含 5% 的 F_2 、5% 空气和 90% He 的混合气体氧化芳纶纤维表面,可使改性 Kevlar 纤维增强 s-PS 复合材料的力学性能得到提高,拉伸强度从纯 s-PS 的 48.08 MPa 提高到 52.23 MPa,拉伸弹性模量从 3473 MPa 提高到 3559 MPa,断裂伸长率从 1.40% 提高到 1.51%,冲击强度从 6.60 $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 提高到 7.45 $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。25℃时,改性后的纤维复合材料储能模量从 9192 MPa 增加到 9989 MPa,材料的刚性明显增加。归其原因,是由于氧化 Kevlar 纤维表面具有更多的活性基团,增强了 Kevlar 纤维和界面的结合强度。

在芳纶纤维增强聚丙烯(PP)复合材料的研究中,J. Maity 等^[28]将 Twaron 纤维在 5% F_2 和 95% He 混合气体中、一定压力下进行氧化处理。利用 F_2 极具腐蚀性的特点,对 Twaron 纤维表面进行氟化。将氟化后的 Twaron 纤维和 PP 共混,制得 Twaron 纤维质量分数为 2.5% 的 PP/Twaron 纤维复合材料,其拉伸强度从 24.74 MPa 提高到 30.76 MPa,增加了 24.3%,断裂伸长率也从 4.64% 提高到 5.84%。通过 SEM 观察和红外光谱分析,发现纤维表面变得粗糙不平且存在 C—F 键,氟化作用大大改善了纤维和基体的结合强度。采用腐蚀性气体对纤维进行表面改性的方法较接枝方法简便,将是科学工作者研究的重点。

7 结语

笔者从短切芳纶纤维增强常用树脂复合材料出发,综述了芳纶纤维增强复合材料在力学性能方面的研究状况。由于芳纶纤维具有“皮-芯”结构^[29-30],10~15 μm 直径的芳纶纤维皮层的厚度大约为 0.1~0.6 μm ^[31],合适的化学处理方法和反应条件对芳纶纤维本体的力学性能影响不大。针对不同的树脂基体,芳纶纤维表面的改性使复合材料的力学性能得到进一步的提高。

从短切芳纶纤维增强复合材料的研究工作中发现,由于芳纶纤维的韧性好,模量高,将长芳纶纤维剪切成短芳纶纤维对剪切工具要求较高。另一方面,由于芳纶纤维质轻,芳纶纤维和树脂的共混方式受到一定的限制,大部分研究采用间歇式共混,制备周期长。从界面增强方法看,目前的表面处理条件控制不好容易损伤芳纶纤维本体,并且操作繁琐复杂。这些因素都会造成芳纶纤维复合材料生产效率低,不利于工业化生产。因此,寻求一种操作简单而行之有效的芳纶纤维表面改性方法以及解决芳纶纤维和基体共混、快速工业化等问题,将是我国今后芳纶纤维增强复合材料研究领域的焦点。

参考文献

- [1] 宋涛, 等. 精细石油化工进展, 2009, 10(3): 51-55.
- [2] 杨拯, 等. 材料导报月刊, 2006(3): 10-13.
- [3] 李同起, 等. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(5): 5-9.
- [4] 路向辉, 等. 塑料工业, 2007, 35(增刊): 84-86.
- [5] Bruce F, et al. Polymer Engineering and Science, 1975, 15(6): 428-436.
- [6] 张亚芳, 等. 广州大学学报: 自然科学版, 2008, 7(4): 32-34.
- [7] 康国政, 等. 西南交通大学学报, 2000, 35(2): 188-191.
- [8] Lee-sullivan P, et al. Journal of Materials Science Letters, 1994, 13: 305-309.
- [9] Fan G N, et al. Polymer Bulletin, 2006, 56: 507-515.
- [10] Lin J S. European Polymer Journal, 2002, 38: 79-86.
- [11] Park S J, et al. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 252: 249-255.
- [12] Wu S R, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 62: 1347-1360.
- [13] Lin T K, et al. Composites Science and Technology, 2000, 60: 1873-1878.
- [14] Zhang Y H, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 106: 2251-2262.
- [15] Liu Lei, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99: 3172-3177.
- [16] Wu J, et al. Journal of Materials Science, 2005, 40: 1043-1045.
- [17] Wu J, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(5): 4165-4170.
- [18] Wang Lei, et al. Polymer Composites, 2005, 26: 333-342.
- [19] 蒋向, 等. 玻璃钢/复合材料, 2007(2): 48-50.
- [20] Akbarian M, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2008, 19: 1894-1900.
- [21] Yu Z, et al. Polymer Engineering and Science, 1991, 31(16): 1222-1227.
- [22] 郑玉婴, 等. 应用化学, 2006, 23(12): 1373-1376.
- [23] Takayanagi M, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1982, 27: 3903-3917.
- [24] Rajabian M, et al. Polymer Composites, 2006, 27(2): 129-137.
- [25] 张爱波, 等. 塑料工业, 1999, 27(4): 32-35.
- [26] 欧阳能, 等. 玻璃钢/复合材料, 2008(6): 3-4, 16.
- [27] Mukherjee M, et al. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2008, 47: 623-629.
- [28] Maity J, et al. Polymer Composites, 2007, 28(4): 462-469.
- [29] Warner S B. Macromolecules, 1983, 16: 1546-1548.
- [30] Tarantili P A, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 65(2): 267-276.
- [31] Yue C Y, et al. Composites: Part B, 1999, 30: 205-217.

STUDY ON COMPOSITES REINFORCED WITH SHORT ARAMID FIBER

Li Wei^{1,3}, Cao Yingmin², Zhang Dianzi², Li Pengzhou², Zhang Qingwu¹, Wei Yi³, Cao Xinyu³, Ma Yongmei³

(1. School of Chemical and Environmental Engineering, CUMTB, Beijing 100083, China; 2. Pingdingshan Shenma Engineering Plastics Co. Ltd., Pingdingshan 467013, China; 3. Beijing National Laboratory for Molecular Science, Laboratory of new Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

ABSTRACT The research developments of polymer composites such as epoxy resin, thermoplastic urethanes, nylon, polyethylene, polyethylene sulphide, syndiotactic polystyrene etc. reinforced with short aramid fibers were reviewed. The addition of aramid fiber affected the mechanical properties of matrix resins. The surface-modification of aramid fibers could improve the mechanical properties of the composites.

KEYWORDS aramid fiber, PPTA, surface-modification, composites

杜邦开发锂电池用聚酰亚胺隔膜

近日, 杜邦公司宣布已开发出用于锂离子电池的新型聚酰亚胺分离隔膜, 该产品应用于混合动力汽车和电动汽车可提高电池动力并延长寿命。

分离隔膜应用于电池的两个电极之间, 起分隔作用, 用以防止电极接触, 但可使锂离子在其间传递, 以使电池充电和放电。

新型分离隔膜采用耐高温的聚酰亚胺和纳米纤维来提高现有电池的效率, 可使电力提高 15%~30%。杜邦公司已在美国威明顿和韩国首尔开始量产这种分离隔膜, 在弗吉尼亚的工厂将在 2010 年第一季度开始生产。(中化网)

巴斯夫将推出多款新型增塑剂

德国巴斯夫即将推出 HexamolDINCH、Palatino110-P 等新型增塑剂。HexamolDINCH 非邻苯二甲酸酯增塑剂将

经济效益和安全无毒性相结合, 符合欧盟最新的 2005/84/EC 指令。Palatino110-P 增塑剂可作为现有标准增塑剂的替代品, 并已在欧美市场成功推出。(工程塑料网)

美研究人员设计出可改变形状的聚合物

美国宾西法尼亚州立大学的研究人员已开发出一种“智能”聚合物生产技术, 利用该技术可改变聚合物形状, 甚至当暴露于特定的化学触发剂时能够自动解聚。

研究团队选用了属于特定封端类别的聚邻苯二聚合物衍生物作为“触发剂”。当暴露于特定的化学物质时, 这类触发剂会从主聚合物中裂解出来, 形成快速解聚的半缩醛端聚合物链。

研究学者 Scott T Phillips 介绍说, 他们将对触发剂做进一步改良, 以便开发出能与酶及小分子发生反应的塑料。

(工程塑料网)