

Kevlar 织物 NH_3 等离子体表面改性研究

周正刚, 李敏, 蒋诗才

(北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要: 采用 NH_3 等离子体对 Kevlar-49 S500 织物进行了表面改性, 处理工艺条件为 74.9 Pa/113 W /14.3 分钟。研究表明改性后的 Kevlar-49 S500 织物增强的 3234 环氧树脂复合材料层间剪切强度提高了 26%, T 型剥离强度提高了 22.9%; 改性后的纤维表面粗糙度明显增大, 与水的接触角降低; T-剥离试样断口的微观分析发现 Kevlar 纤维 /3234 环氧界面的破坏方式为纤维本体破坏。

关键词: 等离子体; 表面改性; Kevlar 复合材料; 层间剪切强度

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2009)03-0083-05

Kevlar-49 是美国杜邦公司生产的一种有机纤维, 具有耐高温、耐腐蚀、高强度、高模量、重量轻等特点, 然而其表面光滑、且呈极强的化学惰性, 与树脂基体的界面粘接很差, 严重制约了它们在高性能复合材料中的应用^[1]。因此对纤维进行表面改性, 增强纤维与不同种类树脂基体的界面性能, 成为 Kevlar 纤维增强树脂基复合材料的关键技术。与传统的化学和物理改性方法相比较, 低温等离子处理的方法具有以下几方面的优点: (1) 由于不用溶剂, 操作简单, 时间短, 效率高, 节省能源, 无公害; (2) 由于其能量只有几个到几十个电子伏特, 对材料表面的作用仅涉及几到几百纳米, 只会改善材料表面性能, 赋予纤维新的特性而不改变纤维基体的优良性能^[2,3]; (3) 对本体损伤较小, 对表面极端惰性的高聚物有明显的改性效果。因而成为材料表面改性的一种极为有效的方法。随着连续化等离子体处理设备的出现, 该项技术具有广阔的发展前景^[4,5]。

等离子体在材料表面产生溅射、刻蚀、腐蚀、解吸、和蒸发等过程, 有的粒子注入材料基体表层, 引起级联碰撞、散射、激发、震荡、重排、异构、缺陷、损伤、晶化及非晶化等。等离子体与高分子材料表面作用机理随气体性质不同而有差别。如不同的气氛产生的等离子体, 其电离度可能有差异, 活性粒子的能量也可能不同, 如 Ar 和 He 等非反应性气体等离子体对材料表面可能以刻蚀、溅射等物理作用为主,

而空气中的氧气和氮气、以及液氮产生的等离子体除刻蚀、溅射外, 可能还在纤维表面引入羟基、羧基、氨基等极性基团。这些极性基团一可以提高纤维与树脂的浸润性, 二可参与环氧树脂的固化反应, 在界面形成共价键, 使得界面粘接强度进一步提高。

本文研究了 NH_3 等离子体处理对 Kevlar-49 S500 织物表面性质的影响, 通过试验测定改性前后织物与 3234 环氧树脂复合的界面剪切强度(层间剪切强度和 T 型剥离强度), 纤维表面微观形貌、接触角的变化, 以及织物与环氧树脂界面的微观分析, 探讨了 NH_3 等离子体改性对 Kevlar-49 S500 织物 /环氧树脂界面强度的影响。

1 实验材料和方法

1.1 原材料和实验设备

主要原料为 Kevlar-49 S500 织物和 3234 中温固化环氧树脂。

主要试验设备为 GPT-3 型等离子体处理仪, Instron 材料试验机, 扫描电子显微镜 S-3000N, 原子力显微镜 Nanoscope IIIa 和接触角测量仪 DCAT21

1.2 冷等离子体处理织物

在进行等离子体处理前, 先将 Kevlar-49 S500 织物放入电热鼓风干燥箱中于 105°C 干燥 4h, 将待处理织物放入等离子体处理仪的处理腔中, 随后抽真空使处理腔中的真空度小于 10 Pa, 然后通入工作气体再抽真空, 如此反复 3 次纯化处理腔中的气体。控制一定的处理时间、功率和压力, 对织物进行等离子体表面改性处理。

收稿日期: 2008-12-20; 修订日期: 2009-04-24

作者简介: 周正刚 (1976-), 男, 工程师, (E-mail) zhouzhenggang@163.com.

1.3 Kevlar 环氧树脂复合材料的制备

将经等离子体处理后的 Kevlar-49 S500 织物立即取出, 覆上 3234 树脂胶膜, 制成含胶量 50% 的中温固化环氧树脂 3234 预浸料, 然后铺贴成预浸料坯, 进热压罐固化制成复合材料。用于层间剪切试样的层板用 9 层 Kevlar-49 S500/3234 预浸料, 用于 T 型剥离强度测试的层板用两层 Kevlar-49 S500/3234 预浸料叠层固化而成。热压工艺为: 室温抽真空至 -0.095MPa 以上, 升温至 $90^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, 恒温 20~30 min, 加压 $0.3\text{MPa} \pm 0.01\text{MPa}$ 继续升温至 $125^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, 恒温 2h 停止加热, 自然冷却至 60°C 以下, 出罐。

1.4 层间剪切性能的测试

按标准 Z9 1296-1999 测试 Kevlar-49 S500/3234 环氧复合材料的层间剪切强度。试样尺寸为 $20\text{mm} \times 10\text{mm} \times 2\text{mm}$ 。

1.5 T 型剥离强度测试

参照标准 HB5248-1993 测试了 Kevlar-49 S500/3234 环氧复合材料的 T 型剥离强度。试样尺寸为 $150\text{mm} \times 25\text{mm}$ 。

1.6 微观结构测试

采用原子力显微镜 (AFM) 分析了经等离子体

处理前后的 Kevlar-49 纤维表面, 获得了纤维表面粗糙度等参数; 采用扫描电子显微镜 (SEM) 观测了经等离子体处理前后的 Kevlar-49 纤维表面, 以及剥离破坏后纤维及基体的形貌。

1.7 接触角测试

测试了经等离子体处理前后的 Kevlar-49 纤维与去离子水的接触角, 并计算了 Kevlar-49 纤维的表面能及其组成。

3 试验结果与分析

3.1 界面粘接强度

开展了 NH_3 等离子体处理 Kevlar-49 S500 织物表面的工艺优化研究, 获得了最佳 NH_3 等离子体处理工艺条件 $74.9\text{Pa}/113\text{W}/14.3\text{min}$ 。采用该处理条件及 J. R. Brown^[6,7] 的处理条件 ($33\text{Pa}/100\text{W}/5\text{min}$) 对 Kevlar-49 S500 织物进行了等离子体改性, 测试了等离子体处理前后的 Kevlar-49 S500 织物增强的 3234 环氧树脂的界面粘接强度, 结果表明层间剪切强度和剥离强度都有提高, 但是提高的幅度有限, 层间剪切强度提高了 26.6%, T 型剥离强度最高为 0.52kN/m , 提高了 22.9% (表 1)。

表 1 不同处理条件下的 Kevlar-49 S500/3234 环氧复合材料的力学性能
Table 1 The mechanical properties of Kevlar-49 S500/3234 composite with the fiber untreated and treated by NH_3 plasma

	Pressure /Pa	Power /W	Time /min	T-peel strength /($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	Interlaminar shear strength /MPa
1*	33	100	5	0.45	40.6
2	74.9	113	14.3	0.52	43.8
3	Untreated			0.423	34.6

* 按照 J. R. Brown, Z. Mathys 处理 Kevlar 纤维的条件处理。

Note Conditions of the surface modification of Kevlar fabric according to J. R. Brown and Z. Mathys

3.2 微观形貌分析

对等离子体处理前后的 Kevlar 纤维表面的微观形貌进行了扫描电子显微镜 (SEM) (图 1) 和原子力显微镜 (AFM) (图 2) 分析。如图 1 所示, 未经等离子体处理的 Kevlar 纤维表面 (图 1a) 比较光滑, 沿纤维轴向有少量的沟槽或凸棱; 经等离子体处理后 (NH_3 等离子体处理条件为 $74.9\text{Pa}/113\text{W}/14.3\text{min}$), 表面 (图 1b) 出现麻点, 刻蚀坑, 变得不再光滑。经等离子体处理前, Kevlar 纤维表面的原子力显微镜照片 (图 2) 显示, 其表面比较平整, 存在密

集的微小凸起; 经等离子体处理后 (图 3), 其表面出现了较深的沟槽, 粗糙度明显增大, 平均粗糙度 (mean roughness) 由处理前的 4.3nm 增大到 12.5nm 。

3.2 接触角分析

对等离子体处理前后 Kevlar 纤维进行了接触角测试。测试结果 (表 2) 表明, 经 $74.9\text{Pa}/113\text{W}/14.3\text{min}$ NH_3 等离子体处理后, Kevlar 纤维与去离子水的接触角由等离子体处理前的 56° 降低到了 33° 。Kevlar 纤维的表面自由能由处理前的 $18.5 \times$

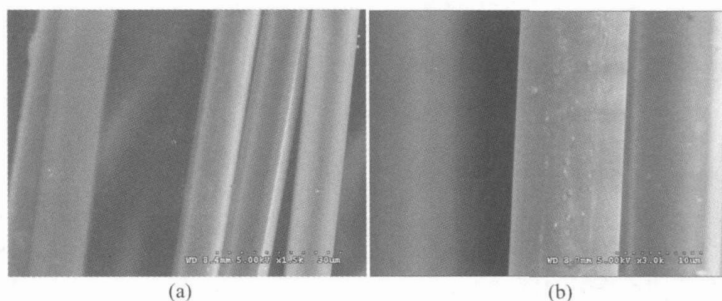


图 1 经等离子处理前后 Kevlar-49 纤维表面的 SEM 照片, (a) 处理前, (b) 经 NH_3 等离子体处理后

Fig. 1 SEM micrographs of Kevlar-49 fiber surface (a) untreated and (b) NH_3 plasma treated

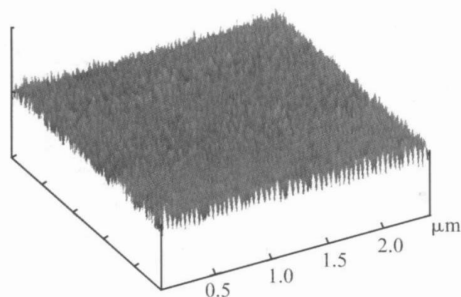


图 2 经等离子处理前 Kevlar-49 纤维表面的 AFM 照片

Fig. 2 AFM micrographs of untreated Kevlar-49 fiber surface

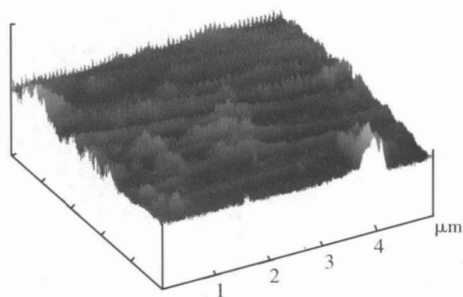


图 3 经等离子处理后 Kevlar-49 纤维表面的 AFM 照片

Fig. 3 AFM micrographs of Kevlar-49 fiber surface treated by NH_3 plasma

表 2 Kevlar-49 纤维等离子体处理前后接触角测试结果

Table 2 The results of contact angle measurement of Kevlar-49 fiber with and without NH_3 plasma treatment

	Contact angle with water $\theta / (^\circ)$	Surface energy $\gamma / (\text{J} \cdot \text{m}^{-2})$	Polar portion of surface energy $\gamma_p / (\text{J} \cdot \text{m}^{-2})$
Untreated Kevlar-49	56	18.5×10^{-3}	13.1×10^{-3}
NH_3 plasma treated Kevlar-49	33	21.1×10^{-3}	15.2×10^{-3}

$10^{-3} \text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ 提高到了处理后的 $21.1 \times 10^{-3} \text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ 。表面自由能的极性分量由等离子体处理前的 $13.1 \times 10^{-3} \text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ 提高到了 $15.2 \times 10^{-3} \text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ 。与去离子水的接触角降低, 表面自由能及其极性分量增大, 显然这是由于纤维表面引入了极性基团, 以及表面粗糙度增大的缘故。尤其是含氧官能团和含氮官能团如羟基、羧基、氨基的引入将极大的降低 Kevlar 纤维与去离子水的接触角, 增大其表面自由能, 改善纤维的浸润性, 这都有利于提高纤维与树脂基体的界面粘接强度。与前文经 NH_3 等离子体处理后复合材料的层间剪切强度和 T-型剥离强度提高了的结果相吻合。

S3.3 界面破坏模式

通过 T-型剥离试样断口的肉眼观察, 发现断口

有很多小纤丝。改性的与未改性的都有。而各种处理条件下层间剪切强度和 T-型剥离强度改善的都有限, 为此对 Kevlar-49 S500 织物 / 3234 环氧树脂 T-型剥离试样的断口进行了 SEM 分析。发现经等离子体处理的纤维和未改性的纤维表面都有如“甘蔗皮”被撕裂的现象 (图 4a 和图 5a)。未经等离子体处理的 Kevlar-49 S500 织物增强的 3234 环氧树脂, 其剥离试样 SEM 照片 (图 4a) 显示纤维有少量内聚破坏, 一些微纤被从纤维本体上“剥”下来, 树脂凹槽中粘附有少量被撕裂下来的纤维皮 (图 4b)。大部分部位为光滑的没有破坏的纤维 (图 4c), 树脂凹槽光滑没有粘附纤维微纤的现象 (图 4d)。从 T-型剥离试样断口 SEM 照片中未发现纤维与树脂的界面中存在气泡、空隙等缺陷, 说明纤维与树脂的浸

润性良好。而经等离子体处理后 Kevlar-49 S500 织物增强 3234 环氧树脂复合材料, 从其剥离试样 SEM 照片 (图 5 a) 可以看出纤维被破坏严重, 很多微纤被“剥”下来, 树脂凹槽中粘附有大量被“剥离”下来

的纤维碎片。说明 Kevlar-49 S500/3234 环氧界面的破坏方式是纤维本体破坏。经等离子体处理的纤维破坏程度明显较未处理的纤维明显增大。

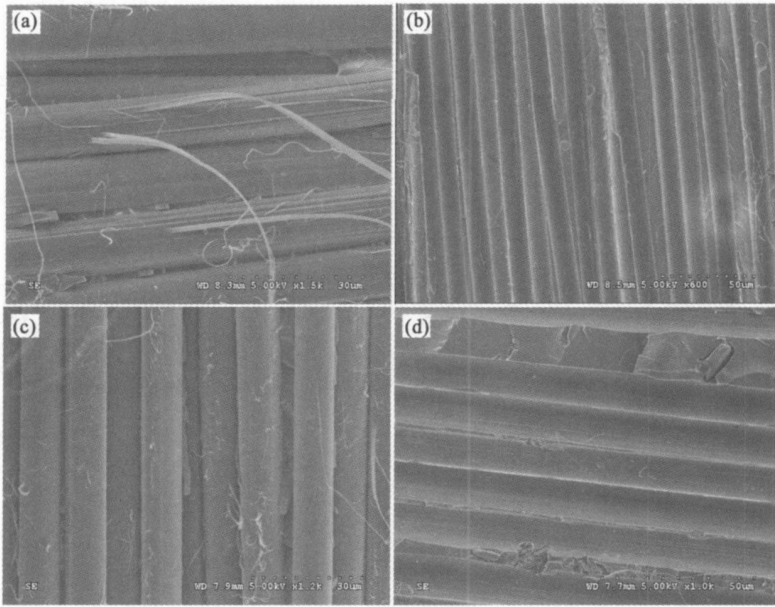


图 4 未处理的 Kevlar-49 S500 织物/3234 环氧 T-型剥离试样断口 SEM 照片
(a) 少量纤维被“剥皮” (b) 树脂凹槽中粘附有少量纤维皮
(c) 完好的纤维 (d) 光滑的树脂凹槽

Fig. 4 SEM micrographs of T-peel fracture surface of Kevlar-49 S500/3234 epoxy composite made from untreated fibers (a) showing a few fibers skinned; (b) showing resin groove with a few fiber skins; (c) showing undamaged fiber surface; (d) showing smooth resin grooves

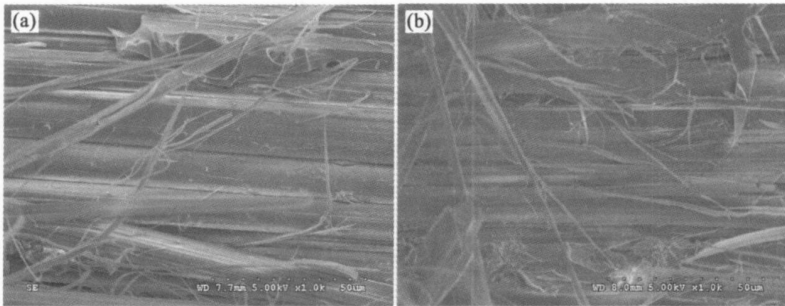


图 5 等离子体处理的 Kevlar-49 S500 织物/3234 环氧 T-型剥离试样断口 SEM 照片
(a) 大量纤维被“剥皮”; (b) 树脂凹槽中粘附有大量纤维皮

Fig. 5 SEM micrographs of T-peel fracture surface of Kevlar-49 S500/3234 epoxy composite made from NH₃ plasma treated fibers (a) showing lots of fibers skinned; (b) showing resin grooves with lots of fiber skins

通过 T-剥离试样断口照片基本可以确定改性的效果不是特别显著的原因, 可能是 Kevlar 纤维为液晶纺丝纤维 (其结构如图 6^[8]所示), 液晶分子链间仅以氢键链接, 横向强度很低。J. R. BROWN, Z. Mathys 指出: 对于芳纶/环氧树脂复合材料, 有足

够的证据表明 NH₃ 等离子处理后的纤维增强的复合材料层间剪切强度的提高是纤维表面的氨基与树脂中的环氧基团的共价键的直接结果。然而, 这种改进受芳纶纤维的结构限制, 芳纶纤维的内聚破坏最终决定纤维/基体界面的粘接。^[7] 因此在改善

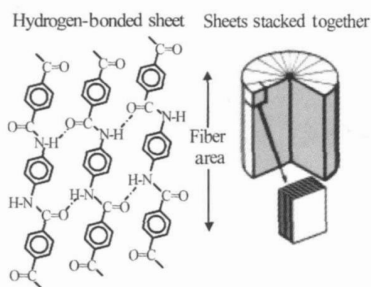


图 6 Kevlar 纤维棒状分子结构示意图

Fig 6 Rod-like fiber structure by the radial stacking of Hydrogen-bonded sheets of Kevlar fiber^[8]

Kevlar-49 纤维与不同种类树脂基体界面性能的研究时不仅要考虑纤维表面的改性,更应着力于研究提高 Kevlar-49 纤维液晶分子链间的作用力,提高纤维横向强度。

4 结论

(1) NH_3 冷等离子体处理 Kevlar-49 织物 74.9Pa/113W/14.3min 试验验证该处理条件得到的织物增强的 3234 环氧复合材料层间剪切强度为 43.8MPa 提高了 26.6%。T 型剥离强度提高了 22.9%。

(2) 对等离子体处理前后纤维的表面微观形貌、接触角及表面能的分析,发现等离子体处理后,纤维的表面粗糙度增大,与去离子水的接触角较低,表面能及其极性分量降低,所观察到的现象均说明等离子体处理后 Kevlar-49 纤维的浸润性得到改善,有利于界面粘接强度的提高。与层间剪切强度和 T 型剥离强度的测试结果相吻合。

(3) 通过 T-剥离试样断口的微观分析,发现

Kevlar-49 纤维 /3234 环氧界面的破坏方式是纤维本体破坏,基本接近极限,表面改性对界面粘接强度的改善是有限的。

(4) 提出了改善 Kevlar-49 纤维与不同种类树脂基体界面性能研究的方向。

参考文献:

- [1] 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 vol 18, no 1: 64-68
- [2] 赵晓,金宏彬,丁辛,等. 低温等离子体处理对芳纶/环氧界面性能的影响 [J]. 玻璃钢/复合材料, 2003 年第 6 期: 13-15 12
- [3] 程杰,王雪燕,李尊朝,等. 低温等离子体对纤维表面的改性 [J]. 纺织高校基础科学学报, 1996, 9 (4): 308-313
- [4] 李瑞华,黄玉东,龙军,等. PBO 纤维表面空气冷等离子体改性 [J]. 复合材料学报, 2003, 20(3): 102-107
- [5] PARK JM, KIM D S, KIM S R. Improvement of interfacial adhesion and nondestructive damage evaluation for plasma-treated PBO and Kevlar fibers/epoxy composites using micro mechanical techniques and surface wettability [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 264: 431-445
- [6] BROWN JR, MATHYS Z. Plasma surface modification of advanced organic fibres. Journal of materials science, 1997, 32: 2599-2604
- [7] BROWN JR, MATHYS Z. Plasma surface modification of advanced organic fibres. Journal of materials science, 1991, 26: 4172-4178
- [8] Technical guide Kevlar aramid fiber 1-2 [OL]. http://www2.dupont.com/Kevlar/en_US/assets/download/KEVLAR_Technical_Guide.pdf

Study on NH_3 Plasma Surface Modification of Kevlar Fabric

ZHOU Zheng-gang LIM in JIANG Shi-cai

(Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract The Kevlar-49 fabric was modified with NH_3 plasma under the conditions of 74.9Pa/113W/14.3min. The results show that the interfacial shear strength of the Kevlar-49/3234 epoxy composites is improved by 26.6% than that of untreated, and the T-peel strength by 22.9%. The mean surface roughness is significantly enlarged and the contact angle with water is lowered. SEM micrographs of T-peel fracture surface of Kevlar-49 S500/3234 epoxy composite made from NH_3 plasma treated fibers showed that the fracture mode was fiber skinned.

Key words plasma surface modification; Kevlar fiber composite; interlaminar shear strength