

芳纶纤维/SMPU-SiO₂ 复合材料的界面性能研究*

徐龙彬¹ 傅雅琴^{1**} 倪庆清²

(¹ 浙江理工大学先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室 杭州 310018)

(² 信州大学纤维学部機能機械学科 日本長野県 386-8567)

摘 要 选用形状记忆聚氨酯(SMPU)和正硅酸乙酯(TEOS)为前驱体,固体酸对甲苯磺酸(PTSA)为催化剂,利用空气中的水分作为水解水源,通过溶胶-凝胶法原位制备了形状记忆聚氨酯与二氧化硅(SMPU-SiO₂)杂化材料,并将杂化材料应用于芳纶纤维增强的柔性复合材料中,以期改善芳纶纤维与基体的界面性能。同时,针对芳纶纤维表面惰性,与树脂基体界面结合性能不佳的特点,通过磷酸溶液改性芳纶纤维以提高芳纶纤维表面的活性。通过傅立叶红外光谱仪(FTIR)、光电子能谱仪(XPS)、万能试验机、低温热膨胀仪和偏光显微镜等对芳纶纤维的表面基团、单丝强度以及芳纶纤维与 SMPU 基复合材料的界面性能进行了表征。结果表明,通过磷酸改性后,芳纶纤维表面活性基团有所增加,单丝强度有了一定的提高;经浓度为 10 wt% 的磷酸溶液处理后的芳纶纤维与 SMPU 之间的界面剪切强度有所提高;在 SMPU 中杂化 SiO₂ 后,能有效降低 SMPU 在玻璃化温度附近的热膨胀系数,显著提高了芳纶纤维与基体的界面剪切强度。

关键词 形状记忆聚氨酯,杂化材料,芳纶纤维,复合材料,界面剪切强度

形状记忆聚氨酯(SMPU)因具有热致形状记忆特性而引起世界各国的极大兴趣,在许多领域得到广泛应用,例如医疗设备、阻尼抗震材料、传感器以及空间展开结构等^[1-4]。但是单一的 SMPU 材料尚有许多不足之处^[5]。因而 SMPU 形状记忆复合材料的研究具有十分重要的意义。SMPU 形状记忆复合材料是由 SMPU 树脂基体以及纤维增强体(如芳纶纤维、碳纤维)复合而成,其中 SMPU 为复合材料提供形状记忆功能等。Ni 课题组^[6,7]通过将碳纳米管、玻璃纤维填充到 SMPU 中,制备得到的复合材料能够有效的提高原始 SMPU 的力学性能。但是单一的改性还不能完全将 SMPU 的应用领域扩大,还需拓展其他方面的应用。由于 SMPU 在具有形状记忆特性的同时,还具有良好的回弹性和抗震性等性能,可与具有良好抗冲击性能的芳纶纤维复合,制备柔性复合材料,以融合二者的优点,拓宽应用领域。孟秋影^[8]将芳纶纤维与 SMPU 进行简单的复合应用于空气展开结构的复合材料。但由于芳纶纤维本身的皮芯结构导致纤维表面的化学惰性及芳纶纤维与 SMPU 的热膨胀系数的差异性,使制备的芳纶/SMPU 柔性复合材料的界面结合性能不够理想,

从而影响其使用性能和应用范围。特别是 SMPU 在其玻璃化转变温度区域,其热膨胀系数变化比较大,热膨胀系数之比可达数倍^[9],严重影响芳纶纤维与 SMPU 基体的界面结合性能。因此,如何改善界面性能,对提高芳纶纤维/SMPU 复合材料的性能具有重要意义。为此,在制备芳纶纤维增强树脂基复合材料时,往往需要对芳纶纤维进行表面处理^[10],而纤维和树脂基体同时改性,无疑更有利于界面的改善。因此,本研究中,通过磷酸改性芳纶纤维,提高具有皮芯结构的芳纶纤维的表面活性和单丝强度,以改善芳纶纤维与树脂基体的界面结合性能的同时,提出了通过纳米二氧化硅来改善 SMPU 的热膨胀系数,并利用固体酸为催化剂,以控制反应过程中 TEOS 的水解速度,提高二氧化硅粒子在基体中的分散性,以期改善芳纶纤维/SMPU-SiO₂ 复合材料的界面性能。

1 实验部分

1.1 实验材料

SMPU (日本 Diary, MS-4510), 日本 Diaplex Co., Ltd 提供,溶剂 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), SMPU = 7:3 (质量比);原硅酸乙酯(TEOS),分析

* 2010-08-20 收稿;2010-10-14 修稿;长江学者和创新团队发展计划(项目号 IRT0654)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail:

fuyaqin@yahoo.com.cn

doi: 10.3724/SP.J.1105.2011.10244

纯,天津市博迪化工有限公司; DMF,分析纯,杭州高晶精细化工有限公司; 无水乙醇,分析纯,杭州高晶精细化工有限公司; 对甲基苯磺酸(PTSA),分析纯,天津市博迪化工有限公司; 芳纶纤维(Twaron 1610,纤维直径约 12 μm,Teijin); 磷酸,分析纯,杭州高晶精细化工有限公司. 丙酮,分析纯,浙江三鹰化学试剂有限公司.

1.2 SMPU-SiO₂ 纳米复合材料的制备

称取一定量的固体酸 PTSA,溶解在 DMF 溶剂中,再将 DMF 溶剂倒入已称量的 SMPU 中,搅拌均匀,得到溶液 A. 再称取一定量的 TEOS,在 TEOS 溶液中加入无水乙醇,混合均匀,得到溶液 B. 再将溶液 B 用酸式滴定管缓慢滴入溶液 A 中,磁力搅拌 2 h,得到澄清透明的溶胶. 将得到的溶胶转移到聚四氟乙烯盒子中,用带有微孔的锡纸密封,20℃ 放置数天,利用空气中的水分,发生水解反应,得到浅黄色透明的凝胶. 再在 40、60、80、130℃ 的条件下干燥数天,即可得到分散均匀的浅黄色透明块状 SMPU-SiO₂ 杂化材料. 图 1 和图 2 分别为二氧化硅质量分数为 6% 的 SMPU-SiO₂ 杂化材料的 SEM 和 TEM 图片. 从图 1 和图 2 中可以看到溶胶-凝胶法制备得到的二氧化硅在 SMPU 基体中均匀的分散,粒子尺寸在 25~50 nm 左右. 由图 1 还可以看出,一方面二氧化硅粒子与 SMPU 基体之间没有出现两相分离现象,粘结良好;另一方面基体对颗粒有明显的包覆作用,显示优异的界面结合性能. 这为芳纶纤维增强聚合物基复合材料提供了一种优良的基体材料.

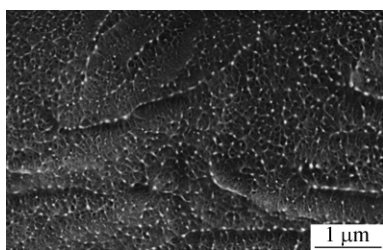


Fig. 1 SEM image of SMPU-SiO₂ hybrid

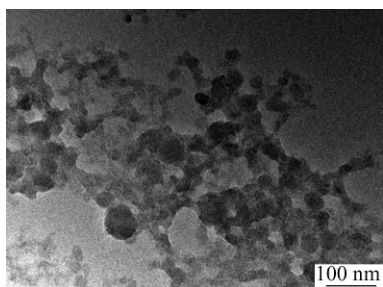


Fig. 2 TEM image of SMPU-SiO₂ hybrid

1.3 芳纶纤维表面处理

将芳纶纤维置于烧杯中,用丙酮超声清洗 2 h,去除纤维表面有机污染物,然后烘干. 称取清洗干燥后的芳纶纤维若干份,分别以质量分数为 5%、10%、15%、40% 和 85% 的磷酸溶液在 40℃ 的条件下处理 2 h,取出后用蒸馏水反复清洗,在 100℃ 的烘箱中烘干.

1.4 单纤维复合材料的制备

取芳纶单纤维,将其拉直平铺于贴有聚四氟乙烯膜的模具中,将用 DMF 稀释好的 SMPU 树脂或 SMPU-SiO₂ 溶胶缓慢注入模具中,固化后得到单纤维复合材料的样品.

1.5 性能测试

用傅立叶红外光谱仪(FTIR, Nicolet5700 型)的衰减全反射光谱(ATR),定性分析经过磷酸溶液改性前后芳纶纤维表面基团的变化. 采用 Kratos Axis Ultra DLD 型 X-射线光电子能谱仪(XPS)定量分析改性前后芳纶纤维表面基团的变化. X-射线激发源为 MgKα (1256.6 eV). 用万能力学试验机(KES-G1, Japan)测试改性前后芳纶纤维的单丝强度. 利用 Perkin Elmer DMA7e 测试 SMPU 及 SMPU-SiO₂ 杂化材料的热膨胀系数,测试温度范围为 -70℃ 到 100℃,以 10 K/min 的恒定加热速度,加热两次,第一次加热消除热历史,第二次加热测出试验结果. 偏光显微镜(Leica DMLP 型)及自制拉伸装置(如图 3 所示),用来测试和观察单纤维复合材料中单纤维的断裂点和断裂长度,单纤维复合材料的界面剪切强度(IFSS)的计算公式如下:

$$\text{IFSS} = k \frac{\sigma_f d}{2l} \quad (1)$$

其中校正因子 $k = 0.889^{[11]}$; σ_f 为纤维单丝强度(MPa); d 为纤维直径; l 为纤维平均断裂长度.

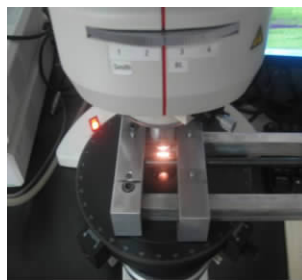


Fig. 3 Single fiber composite fragmentation test assembly

2 结果与讨论

2.1 磷酸处理对于芳纶纤维表面基团的影响

图4为经质量分数分别为0.5%, 10%, 15%, 40%, 85%的磷酸溶液处理后的芳纶纤维的红外光谱图,通过红外谱图对芳纶纤维表面官能团的变化进行定性分析.谱图中具有3个明显

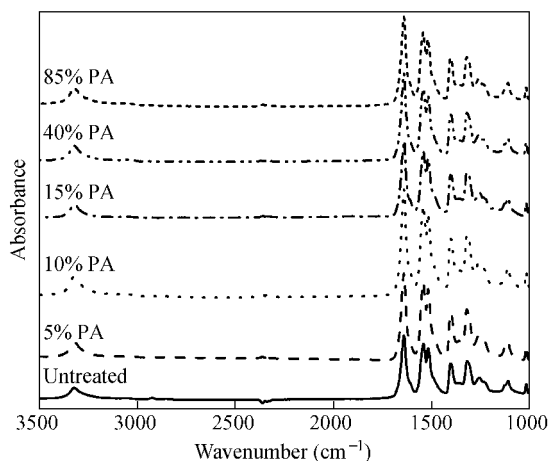
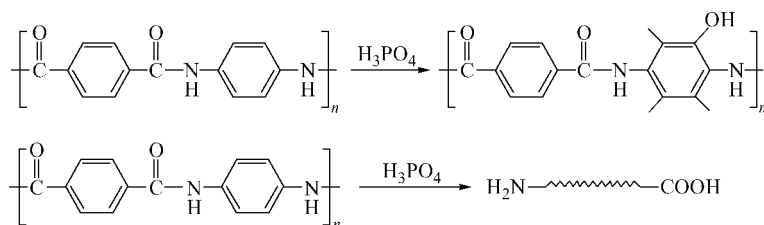


Fig. 4 FTIR spectra of aramid fiber treated with different phosphoric acid (PA) concentrations

的吸收峰:在波数 3320 cm^{-1} 附近是 N—H 伸缩振动吸收峰, 1640 cm^{-1} 处是酰胺 C=O 伸缩振动吸收峰, 1543 cm^{-1} 处是—NH 弯曲振动和 C—N 伸缩振动复合吸收峰^[12].从图 4 中可以发现,经过磷酸溶液处理后,芳纶纤维表面活性基团的峰有所增强.

芳纶纤维经质量分数分别为 0、10%、40%、85% 的磷酸溶液处理后,其 XPS 测试得到的 C1s 峰的分峰结果见图 5 及表 1。C1s 峰通过分峰拟合被分解成 4 个峰,其中主峰(284.6 eV)是 C—C 峰,286、288、289 eV 处分别是 C—N/C—O、—C=O、—COOH 峰。通过图 5,可以计算各个峰的峰面积来定量分析芳纶纤维表面官能团的变化,其结果见表 1。从表 1 中,可以看到经过磷酸溶液处理后的芳纶纤维表面 C—C 含量降低。显示磷酸溶液处理能够增加芳纶纤维表面的活性官能团,并且在处理浓度为 10 wt% 时,显示出—个较佳值,这是由于芳纶纤维结构中的酰胺键有很强的供电子能力,使得苯环的邻间位反应活性增强,在酸的作用下,发生亲电取代^[13],生成羟基,少量发生水解,其反应式如下^[10]:



随着磷酸浓度的增加,水解作用明显,纤维表面的刻蚀作用加强,部分分子脱落,从而使表面的

活性基团又有所减少.

Table 1 Surface functional groups of aramid fibers treated with various PA concentration

PA(wt%)	C—C(%)	C—N/C—O(%)	CONH(%)	COOH(%)
0	76. 6	17. 3	2. 7	3. 4
10	72. 5	21. 8	2. 5	3. 2
40	73. 3	17. 9	5. 5	3. 3
85	73. 0	17. 0	6. 9	3. 1

2.2 磷酸处理对芳纶单纤维强度的影响

图 6 为磷酸溶液处理浓度与芳纶纤维的单纤维强度关系图。从图 6 中可以看到,未处理芳纶纤维的平均单丝强度为 2.72 GPa,经过浓度为 10 wt% 的磷酸溶液处理后,芳纶纤维的平均单丝强度达到 2.99 GPa,较未处理提高了大约 10%。随着磷酸溶液浓度的提高,单丝强度没有明显变化,

基本上保持不变. 这可能是由于经过磷酸溶液处理后, 芳纶纤维表面缺陷减少, 导致芳纶纤维不易发生应力集中现象^[10], 但浓度过大时, 由于酰胺键在磷酸的作用下, 发生部分水解, 即对芳纶纤维表面的刻蚀作用有所加强, 从而使单丝强度出现随着磷酸溶液浓度的增加而先增加, 后有一定下降的现象.

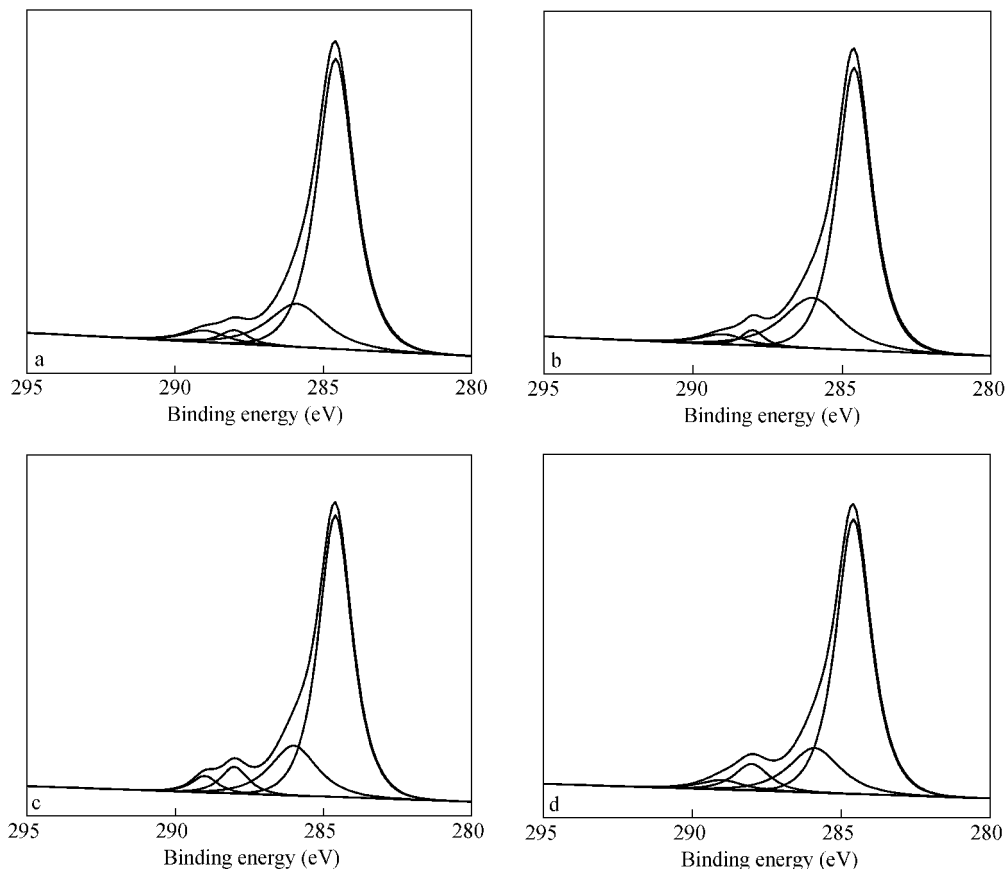


Fig. 5 The C1s spectra of aramid fibers: (a) as-received, and treated with (b) 10 wt%, (c) 40 wt%, (d) 85 wt% PA concentration

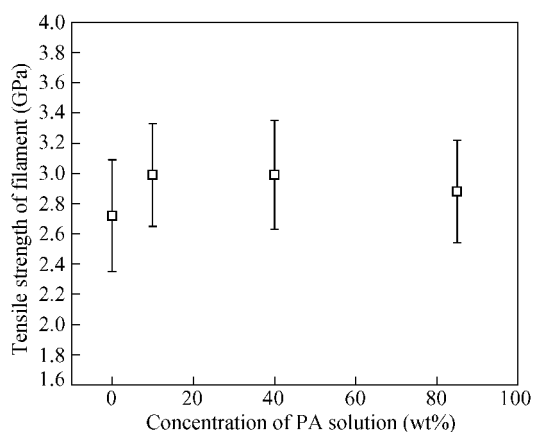


Fig. 6 Single fiber tensile strength of aramid fibers treated with various PA concentrations

2.3 SMPU-SiO₂ 杂化材料线性膨胀系数

图7是二氧化硅质量分数分别为0, 3%, 4.5%, 6%, 7.5%的SMPU-SiO₂纳米复合材料的热膨胀系数的变化曲线. 由图7可见, 在材料玻璃化转变温度区域, 纯SMPU的膨胀系数变化较大, 膨胀系数之比达到了4. 加入二氧化硅后, 在 T_g 附近, SMPU-SiO₂纳米复合材料的膨胀系数明显

减小, 没有突增现象发生, 材料的耐热性增加. 这是因为纳米二氧化硅粒子与SMPU基体之间具有优异的界面结合性能. 在 T_g 附近, SMPU基质受热膨胀时, 二氧化硅粒子对链段运动具有抑制作用, 从而降低了SMPU基质的热膨胀性. 这预示着纳米二氧化硅粒子能够有效降低SMPU在玻璃化转变温度附近的热膨胀系数, 降低芳纶纤维(线性膨胀系数为 $-2 \times 10^{-6} \text{ m}/(\text{m}^\circ\text{C})$)与SMPU基质材料之间的膨胀系数差异, 进而能够改善芳纶纤维与SMPU之间的界面结合性能.

2.4 芳纶纤维/SMPU-SiO₂ 复合材料界面性能

图8为在单纤维复合材料拉伸过程中的偏光显微镜图片, 芳纶纤维中黑色阴影部分为纤维的断裂点. 图8(a)显示, 在拉伸过程中, 芳纶纤维与SMPU基体之间的粘连作用不明显, 纤维的断裂长度较大, 显示出了较差的界面结合性能, 而图8(b)中, 芳纶纤维与SMPU基体之间的粘连作用比较明显, 说明了磷酸溶液改性后芳纶纤维的表面活性增强, 使其与SMPU基体之间的界面结合能力增强. 图8(c)中, 芳纶纤维的断裂长度较(a)和(b)明显减小, 表现出优异的界面结合性能.

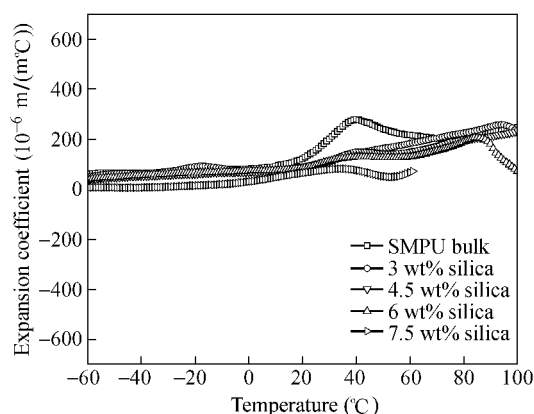


Fig. 7 The variation of coefficient of linear expansion of SMPU-SiO₂ nanocomposites

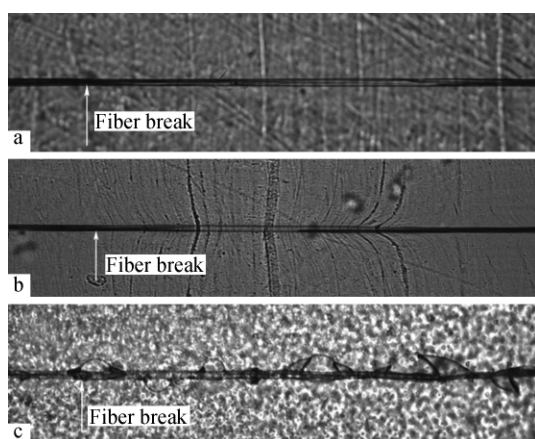


Fig. 8 PLM micrographs of the fracture of aramid fiber in SMPU matrix: (a) as-received/SMPU, (b) 10 wt% PA/SMPU and (c) 10 wt% PA/SMPU-6 wt% SiO₂

图9为未经磷酸溶液处理及经过10 wt%磷酸溶液处理的芳纶纤维单丝分别与纯SMPU及二氧化硅质量分数为6 wt%的SMPU-SiO₂杂化材料复合后单丝复合材料经过式(1)计算得到的界面剪切强度的直方图。

由图9可见,未处理芳纶纤维/SMPU复合材料(试样1),10 wt%磷酸溶液处理芳纶纤维/SMPU复合材料(试样2)及10 wt%磷酸溶液处理芳纶纤维/SMPU-SiO₂复合材料(试样3)的界面剪切强度分别为31、42、381 MPa。结果表明,经10 wt%磷酸溶液处理后,能够提高芳纶纤维/SMPU

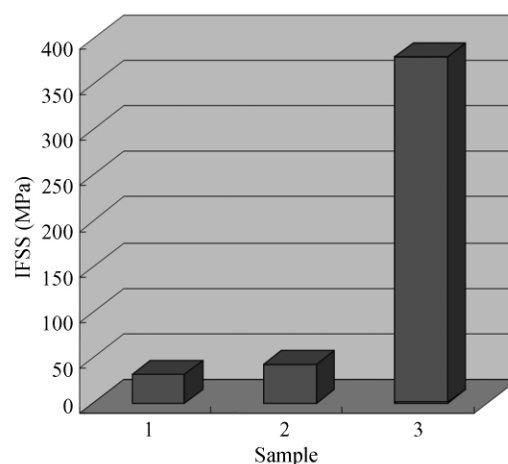


Fig. 9 Interfacial shear strength (IFSS) of composites: (1) as-received/SMPU, (2) 10 wt% PA/SMPU, (3) 10 wt% PA/SMPU-6 wt% SiO₂

复合材料的界面剪切强度,改善其界面结合性能; SMPU-SiO₂杂化材料应用于芳纶纤维增强柔性复合材料中,能够有效改善芳纶纤维与SMPU界面性能。芳纶纤维/SMPU-SiO₂复合材料(试样3)界面剪切强度的突增,一方面可能是由于在制备芳纶/SMPU-SiO₂复合材料时,由于TEOS的加入,使SMPU-SiO₂溶胶的黏度较小,增加了其对芳纶纤维的润湿作用,且芳纶纤维可以与杂化材料之间形成一种联锁结构^[14],另一方面是由于杂化材料在玻璃化转变温度附近的热膨胀系数变化明显减小,有效地提高了芳纶纤维与基体之间的界面结合力。

3 结论

磷酸溶液改性芳纶纤维能够提高芳纶纤维表面活性及单丝强度,并在磷酸溶液浓度为10 wt%时,显示出良好的改性效果,对芳纶纤维/SMPU复合材料的界面切强度有较大的提高作用。在SMPU中杂化SiO₂后,能够有效降低SMPU在玻璃化转变温度附近的热膨胀系数,降低芳纶纤维与基体材料之间的膨胀系数差异,大幅度提高芳纶纤维与基体的界面结合强度,使芳纶纤维/SMPU-SiO₂复合材料具有优异的界面性能。

REFERENCES

- 1 Yuan Zheng(袁征), Ji Bin(姬斌), Wu Linbo(吴林波). Acta Polymerica Sinica(高分子学报) 2009, (2): 153 ~ 158
- 2 Hu Jinlian(胡金莲), Fan Haojun(范浩军). Journal of Textile Research(纺织学报) 2005, 26(6): 122 ~ 129
- 3 Chen Shaojun(陈少军), Liang Baoxia(梁宝峡), Liu Pengsheng(刘朋生). Polyurethane Industry(聚氨酯工业) 2004, 19(3): 1 ~ 5

- 4 Liu Y P ,Gall K ,Dunn M L ,Greenberg A R ,Diani J. Int J Plast 2006 22(2) : 279 ~ 313
- 5 Han Chunshao(韩春韶) ,Fu Yaqin(傅雅琴) ,Ni Qingqing(倪庆清) . Acta Polymerica Sinica(高分子学报) 2010 (2) : 167 ~ 172
- 6 Ni Q Q ,Zhang C S ,Fu Y Q ,Dai G Z ,Kimura T. Compos Struct 2007 81(2) : 176 ~ 184
- 7 Ohki T ,Ni Q Q ,Ohsako N ,Iwamoto M. Composites ,Part A ,Applied Science and Manufacturing 2004 35(9) : 1065 ~ 1073
- 8 Meng Qiying(孟秋影) . Study on Preparation and Properties of Shape Memory Polyurethane and Its Composites(形状记忆聚氨酯及其复合材料的制备与性能研究) . Doctoral Dissertation of Harbin Institute of Technology(哈尔滨工业大学博士学位论文) 2007
- 9 Gunes I S ,Jimenez G A ,Jana S C. Carbon 2009 47(4) : 981 ~ 997
- 10 Li G ,Zhang C ,Wang Y ,Li P ,Yu Y H ,Jia X L ,Liu H Y ,Yang X P ,Xue Z M ,Ryu S K. Compos Sci Technol 2008 68(15-16) : 3208 ~ 3214
- 11 Herrera-Franco P J ,Drzal L T. Composites 1992 23(1) : 2 ~ 27
- 12 Mosquera M E G ,Jamond M ,Martínez-Alonso A ,Tascón J M D. Chem Mater 1994 6(11) : 1918 ~ 1924
- 13 Lin T K ,Wu S J ,Lai J G ,Shyu S S. Compos Sci Technol 2000 60(9) : 1873 ~ 1878
- 14 Zhang H W ,Loukus J ,Loukus A. Mater Lett 2009 63(2) : 310 ~ 312

INTERFACIAL PROPERTIES OF ARAMID/SMPU-SiO₂ COMPOSITES

XU Longbin¹ , FU Yaqin¹ , NI Qingqing²

(¹ Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology Ministry of Education ,
Zhejiang Sci-Tech University , Hangzhou 310018)

(² Department of Functional Machinery & Mechanics , Shinshu University , Ueda 386-8567 , Japan)

Abstract Shape memory polyurethane-silica (SMPU-SiO₂) hybrids were prepared *in situ via* sol-gel process with SMPU and tetraethoxysilane (TEOS) as precursor ,solid acid *p*-toluenesulfonic acid (PTSA) as catalyst and the water in air as the source of hydrolysis reaction ,then the hybrids prepared were applied to aramid fiber reinforced flexible composites to improve the interfacial compatibility between aramid fiber and SMPU matrix. Meanwhile ,the interfacial bonding property between aramid fiber and resin matrix is inferior due to surface inert property of aramid fiber ,thus ,aramid fiber was modified by phosphoric acid solution to increase the surface activity. Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer ,X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) , universal tensile instrument ,low-temperature thermal dilatometer and polarized light micrograph (PLM) were used to characterize the surface groups ,single fiber strength of aramid fiber and the interfacial property of aramid fiber/SMPU matrix composites. The results show that the surface active groups and the single fiber strength are increased by the treatment of phosphoric acid. And the interfacial shear strength (IFSS) between aramid fiber functionalized with 10 wt% phosphoric acid and SMPU is enhanced. Meanwhile ,the addition of SiO₂ can effectively lower the coefficient of thermal expansion of SMPU around its glass transition temperature (*T_g*) and increase the IFSS between aramid fiber and matrix remarkably.

Keywords Shape memory polyurethane , Hybrid , Aramid fiber , Composites , Interfacial shear strength