

芳纶纤维的改性应用

袁悦, 董建华, 赵新迪, 刘洁, 孙昌梅

(鲁东大学 化学与材料科学学院, 山东 烟台 264039)

摘要: 芳纶(PPTA)纤维是一种重要的高性能纤维。本文从芳纶结构特点出发,综述了近年来芳纶纤维的化学改性和物理改性的方法,对芳纶表面活性化及表面接枝等化学改性的原理、特点及应用进行了阐述。其中化学改性方法主要包括芳纶的表面刻蚀、硝化还原反应、氯化反应、芳纶金属化、异氰酸酯接枝反应、生物酶催化接枝等;物理改性方法主要包括表面涂层技术、等离子体技术、超声浸渍改性、高能射线、深冷处理、热处理、超临界CO₂改性、络合改性等。并对芳纶纤维在当今社会中的应用和前景进行了展望。

关键词: 芳纶; 表面改性; 化学改性; 物理改性; 应用

中图分类号: TQ342.7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-8020(2021)01-0062-11

聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)纤维,又称对位芳族聚酰胺纤维,自从1972年以来,由于其高强度、高模量以及卓越的物理性能、化学性能和热稳定性而被广泛用于军事和航空航天工业^[1]。众所周知,优异的界面结合强度是芳纶纤维增强复合材料综合力学性能的必要条件之一。但是,由于芳族聚酰胺聚合物分子结构中缺乏极性官能团,而且这种纤维的表面拥有很高的结晶度、化学惰性以及光滑度,因此芳族聚酰胺纤维与树脂基体之间的界面粘结强度相当差,极大地限制了它的进一步应用^[2]。所以,有必要采用改性芳纶的方法来增强纤维与树脂体系之间的界面结合能力,从而使制得的芳纶复合材料能够拥有更好地力学和机械性能。

目前,人们已经掌握了多种用来改性芳族聚酰胺纤维的方法。本文综述了近些年对芳纶的化学改性与物理改性方法。化学改性是从PPTA的化学结构出发,利用一些化学试剂来处理芳纶,使其表面发生刻蚀反应,破坏芳纶表层的结晶物质,使芳纶纤维表面粗化;或者利用酰胺基上发生的异氰酸酯接枝反应和金属化反应来提高纤维的亲水性、界面粘结性等;或者采用生物酶催化处理对芳纶纤维进行改性。物理改性则主要利用表面涂

层技术、等离子体技术、超声浸渍处理和 γ -射线、深冷处理、热处理、超临界CO₂改性、络合改性来对芳纶进行处理。

1 芳纶化学改性

1.1 表面刻蚀

表面刻蚀技术是将芳纶纤维放入到化学试剂中,使芳纶与其发生水解反应,水解纤维表面分子链的酰氨键,从而破坏纤维表面的结晶状态,使其表面层的型态、结构、光滑度和极性产生变化,粗化芳纶纤维的表面,提高用芳纶纤维合成的复合材料的黏结强度。

Tarantili等^[3]用甲基丙烯酰氯处理芳族聚酰胺纤维。研究表明由于纤维的刻蚀作用,其拉伸性能下降,并且由处理过的芳族聚酰胺制成的复合材料的拉伸强度有所降低。尽管有上述结果,被刻蚀后的芳纶由于表面粗糙度的增加,使芳纶和基体的界面结合能力有所提高了;而且还去除了弱的边界层,从而提供更好的纤维-基质接触并有助于更牢固的界面;芳纶的表面自由能也有所增加,从而使环氧树脂与芳纶纤维之间的润

收稿日期: 2020-09-11; 修回日期: 2020-10-20

基金项目: 国家自然科学基金(51302127, 51373074); 山东省大学生省级创新训练项目(S201910451102)

第一作者简介: 袁悦(2000—),女,辽宁丹东人,大学本科,研究方向为高分子材料。E-mail: 1483966992@qq.com

通信作者简介: 孙昌梅(1975—),女,山东烟台人,教授,硕士研究生导师,博士,研究方向为功能高分子材料。E-mail: sunchangmei0535@

湿性有所提升。

Yue 等^[4]将芳纶加入到乙酸酐中使芳纶表面发生刻蚀作用,这种方法使得芳纶的界面剪切强度明显增加。同时,经过乙酸酐表面刻蚀过的芳纶纤维与树脂获得了更好的润湿和粘合效果。他们还发现用酸酐进行表面处理过的芳纶会改善与在较高温度下固化的环氧树脂的结合。

李雅泊等^[5]将芳纶纤维加入到邻苯二甲酸酐中来对芳纶纤维刻蚀,这种方法使芳纶纤维表面出现了螺旋状的纹路,这种表面的改变增加了芳纶纤维与聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂基体的接触面积,更加有利于纤维与树脂基体间发生“钩锚”效应^[6],进而改善树脂与纤维的界面黏结强度。

1.2 表面化学接枝

表面化学接枝就是利用一些化学物质与聚合物分子链结构基团发生反应,产生活性中心,从而引发单体的聚合。从分子结构上看,PPTA 具有以下特点:1) 分子链为平面刚性的伸直链。分子结构中含有刚性的苯环和极性很强的酰胺结构,分子间大量的氢键使分子链的排布十分紧密,以至其不能溶解于常规的有机溶剂,而只能溶于浓硫酸等为数不多的强酸溶剂;2) PPTA 纤维的表面浸润性不好,与树脂、塑料等聚合物间的粘结性能较差,使得 PPTA 纤维在复合材料中的应用有了局限性。因此,对芳纶纤维的表面化学改性主

要分为两类:一类是在苯环上发生的硝化还原反应和氯磺化反应;另一类是基于酰胺基上的金属化反应、异氰酸酯接枝反应。

1.2.1 基于苯环的接枝

1.2.1.1 硝化还原反应

硝化还原反应就是将芳纶加入到可与其发生硝化反应的物质中,在芳纶纤维化学结构的苯环上引入硝基官能团,接着利用还原反应将硝基变成氨基,这样就可以在芳纶纤维表面接枝极性基团,使纤维与树脂基质之间能够有更好的润湿性与粘结性。

Ramazan 等^[7]利用不一样的硝化物质和还原剂来对芳纶纤维进行了接枝改性。他们以硝酸/硫酸为硝化试剂,以醋酸酐/醋酸为溶剂,在 10~20 °C 条件下反应 2~8 h;然后在亚磷酸二氢钾和磷酸氢二钠催化的条件下,用硼氢化钠来还原引入的硝基,以四氢呋喃/水为溶剂(体积比 1:1),在室温下反应 3 h 后,对纤维进行洗涤和干燥。处理过后的芳纶纤维的表面没有被破坏,而且韧性得到了很好的改善,制得的复合材料的层间剪切强度(ILSS)相比于未处理过的复合材料提高了 33%。

1.2.1.2 氯磺化反应

氯磺化反应与硝化还原反应类似,是在芳纶表面引入氯磺酰基团($-\text{SO}_2\text{Cl}$)。然后与含有反应活性基团的物质反应,在纤维表面接枝极性基团,反应如图 1 所示。

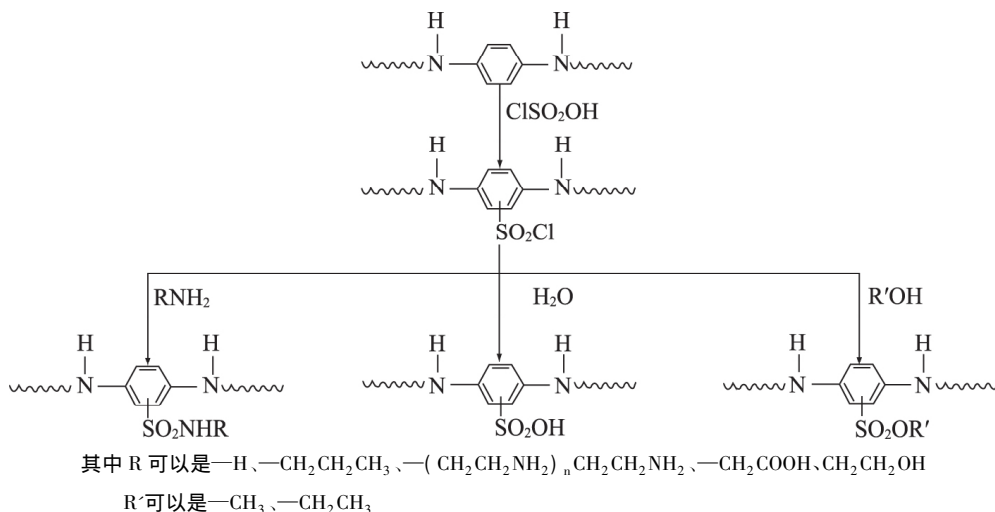


图 1 氯磺化反应与随后发生的反应示意图^[8]

Fig.1 Schematic diagram of chlorosulfonation and subsequent reactions^[8]

Lin 等^[9]将芳纶纤维浸入到氯磺酸中对其进行氯磺化处理,改性后的纤维用水清洗后,发现它的 ILSS 可以达到 20.31 MPa。他们还发现通过插入—SO₂Cl 基团可实现 T-剥离强度的提高,但是较高浓度的氯磺酸和更长的反应时间不会进一步提高 T-剥离强度。氯磺酸处理可显著改善 ILSS,但较高浓度的氯磺酸和较长的反应时间可降低 ILSS。最终它们发现用 0.2% 的氯磺酸处理 150 s 是最佳的氯磺化条件。

Lin 等^[10]依次用 1,2-二氯乙烷、甲醇和水清洗 Kevlar49 纤维,然后真空干燥。将干燥的纤维浸入含有氯磺酸的二氯甲烷溶液中,对纤维进行氯磺化处理。接着在室温(25 ℃)搅拌下,将氯磺

化过程中形成的—SO₂Cl 基通过水解转化为一SO₃H,并通过浸入适当的试剂(例如甘氨酸、乙二醇和 2-丁醇)的溶液中转化为其他基团。通过扫描电子显微镜(SEM)观察到,纤维表面形貌的变化非常明显。纤维形态的改变和接枝到纤维表面上的基团改善了对 2,2-双[4-(4-马来酰亚胺基苯氧基)苯基]丙烷(BMPP)树脂的粘附性,同时纤维的 ILSS 增加了 1.07~1.62 倍。

1.2.2 基于酰胺基的接枝

1.2.2.1 异氰酸酯接枝反应

用异氰酸酯替代酰胺基上的氢原子,引活性基团的纤维水解使异氰酸酯基团变为胺基,反应如图 2 所示。

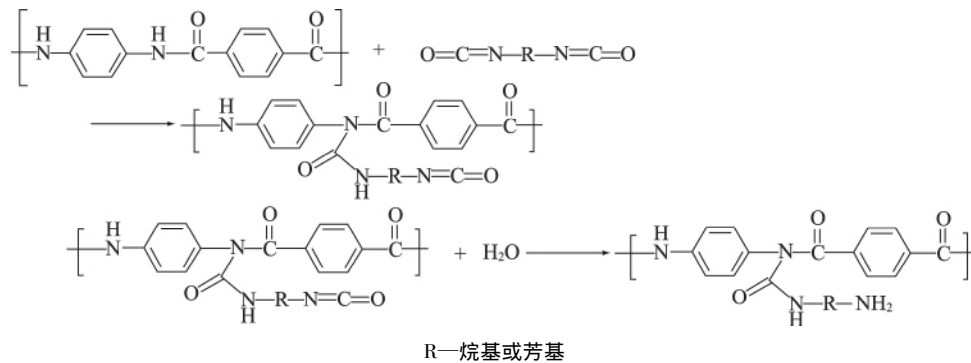


图 2 异氰酸酯接枝反应流程图^[11]

Fig.2 Flow chart of isocyanate grafting reaction^[11]

Penn 等^[12]将芳纶纤维浸没在己烷二异氰酸酯试剂中,将异氰酸酯基团接枝到芳纶的侧基上。结果发现接枝后的芳纶纤维与树脂之间的界面粘附能力得到了明显的提高,同时复合材料的拉伸能力也得到了提升。王斌等^[13]用甲苯二异氰酸酯对 F-12 芳纶表面进行了化学接枝。接枝之后的 F-12 芳纶纤维的拉伸能力没有改变,表明接枝对纤维本身并没有什么损伤。通过电子扫描电镜可以发现改性后纤维与树脂之间的界面结合能力得到了显著提高。

1.2.2.2 金属化反应

Lin 等^[14]使用二甲亚砜(DMSO)与 NaH 反应,产生氢和甲基亚磺酰基碳酸钠,后者通过用钠离子取代酰胺中的氢来金属化凯夫拉尔纤维。然后加入聚对苯二甲酰对苯二胺,最后将环氧基引入纤维表面。然后修饰凯夫拉尔的表面。在 T-型强度剥离试验中,凯夫拉尔的强度提高了三倍。他们将金属化后的 Kevlar 纤维通过亲核取代进一步与溴乙酸和表氯醇反应来验证了表面金属化

对层间剪切强度的影响。溴乙酸接枝的纤维表面非常粗糙,而环氧氯丙烷接枝的纤维表面有沟槽。溴乙酸和表氯醇处理后的 ILSS 分别为 28.45 MPa(增加 12%)和 27.43 MPa(增加 8%)。因此,通过金属化对 ILSS 的改善是显著的。

Ai 等^[15]采用了金属化和接枝烷氧基硅烷的方法来修饰 Kevlar-29 纤维的表面。研究表明,通过接枝烷氧基硅烷对纤维进行处理,可以对 Kevlar-29 纤维进行表面修饰。通过傅立叶变换红外吸收光谱仪(FTIR)、X 射线光电子能谱技术(XPS)、原子力显微镜(AFM)、BET 比表面积测试法(BET)和 SEM 表征了纤维表面性能的相应变化。FTIR 分析表明,硅烷偶联剂对接枝的化学反应是成功的。XPS 结果表明,O/N 比增加,同时氧基团可以增加 12%。AFM 图像显示,处理过的 Kevlar 纤维表面比原始纤维要粗糙得多,并且可以看到许多沟槽在纤维表面。通过 BET 测得纤维的小孢子直径从 4.568 nm 减小到 0.196 nm,这导致比表面积增加了大约 10 倍。借助 SEM 分

析的 ILSS 破坏特性清楚地表明, 纤维断裂表面与所获得的界面测试数据之间具有很强的相关性。通过接枝将极性表面基团引入到凯夫拉尔纤维上, 可显著改善凯夫拉尔/环氧树脂复合材料的 ILSS。

余帆等^[16]用 NaOH 处理芳纶纤维, 通过 SEM 和 AFM 观测到处理过后的芳纶纤维的表面变得非常粗糙, 然后利用化学沉积法在芳纶纤维的表面镀了一层金属银离子, 使芳纶银金属化。表面镀银的芳纶纤维较未金属化的芳纶纤维具有更好地热稳定性能, 同时还具有良好的导电性能, 电阻可以达到 $0.52 \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

1.3 生物酶催化接枝

生物酶催化接枝改性是指利用生物酶作为催化剂, 在芳纶纤维表面产生自由基, 然后引发烯烃单体在芳纶纤维表面聚合, 从而达到改变芳纶纤维表面粗糙程度提高其与聚合物基体间的粘合性^[17]。

苏州大学 Liu 等^[18]利用辣根过氧化物酶、 H_2O_2 为催化剂, 对芳纶纤维接枝丙烯酸缩水甘油醚进行催化。实验结果表明通过把烯丙基缩水甘油醚接枝到芳纶纤维的苯环上, 可以使芳香族聚酰胺纤维 (AF) 的表面粗糙程度和热稳定性显著增强, 同时 H_2O 及 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 的接触角减小。除此之外芳纶纤维表面极性基团数量增加, 从而增加了芳纶纤维与乙丙橡胶的黏合度。

崔丽丽等^[19]采用生物酶催化接枝的方法处理芳纶纤维表面, 并且探讨了在该方法下处理芳纶纤维的最佳条件。结果表明, 经过生物酶催化接枝处理后的芳纶纤维表面接枝上了聚甲基丙烯酸缩水甘油酯, 芳纶纤维与环氧树脂界面剪切强度提高了 34%。除此之外经过生物酶催化接枝改性处理后的芳纶纤维的表面粗糙程度显著增加, 并且力学性能没有受到显著影响。芳纶纤维中的 C 元素的质量分数明显提高, O 元素的质量分数明显下降。

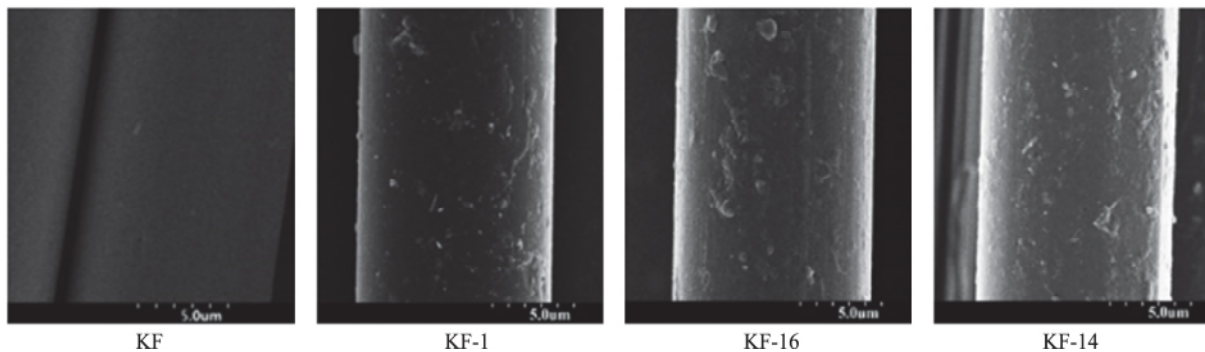


图 3 不同条件处理前后 PPTA 的 SEM 图

Fig.3 SEM images of PPTA before and after treatment under different conditions

刘洋等^[20]利用辣根过氧化物酶催化芳纶纤维表面与烯丙基缩水甘油醚的接枝反应。结果表明, 生物酶可以有效的催化芳纶纤维表面的接枝反应。酶的浓度对单体的接枝率有一定的影响。随着酶的浓度的升高接枝到纤维表面的单体的数量也会升高。相比于其他的改性方法而言生物酶催化改性有其它方法没有的优势, 经过生物酶催化接枝后芳纶纤维的晶体结构没有发生变化。并且酶浓度的提高可以使芳纶纤维表面极性官能团数量, 芳纶纤维表面的粗糙程度和由于经过生物酶催化改性后芳纶纤维对去离子水和乙二醇的接触角降低, 因此纤维表面的自由能得到提高, 随着生物催化酶浓度的提高芳纶纤维与树脂之间的界

面结合强度大大增强。生物酶催化改性的方法并不会破坏芳纶纤维原有的良好的热学和力学性能。

2 芳纶物理改性

2.1 表面涂层技术

表面涂层法是通过选取一种与纤维相容性好、表面带有极性基团或活性基团的有机物并将其涂覆在芳纶纤维表面的方法^[21]。

Wang 等^[22]将聚间苯二甲酰间苯二胺 (PMDA) 纤维放入碱性的多巴胺溶液中, 这种方

法可以在 PMIA 表面上沉积聚多巴胺(PDA)层。银离子可以化学键合到 PDA 中的邻苯二酚和吡啶基团上。通过使用葡萄糖作为还原剂将银离子变为银纳米颗粒在 PMIA 表面上形成明显的银层。制备出来的镀银 PMIA 纤维具有出色的电阻率、优异的稳定性和耐久性。

Zhang 等^[23]将芳纶纤维用 CaCl_2 溶液处理的基础上通过表面涂层被 KH550 改性。经络合剂处理的新表面可以充当进一步修饰的次级反应的活性平台。他们通过扫描电子光谱和 X 射线光

电子能谱测试处理过的芳族聚酰胺纤维的表面形态和组成。结果表明,用 CaCl_2 处理后,硅烷偶联剂 KH550 成功地接枝到了芳纶纤维的表面。与未处理的芳族聚酰胺纤维相比,通过用 KH550 进一步接枝 CaCl_2 处理的表面,ILSS 得到了极大的增强,芳纶纤维(AFRP)的拉伸强度提高了 48.7%。在当前情况下,这项研究非常重要,因为它验证了纤维络合改性和有用的改性方法进行二次改性的可能性,并为芳纶纤维的改性提供了新的方向。

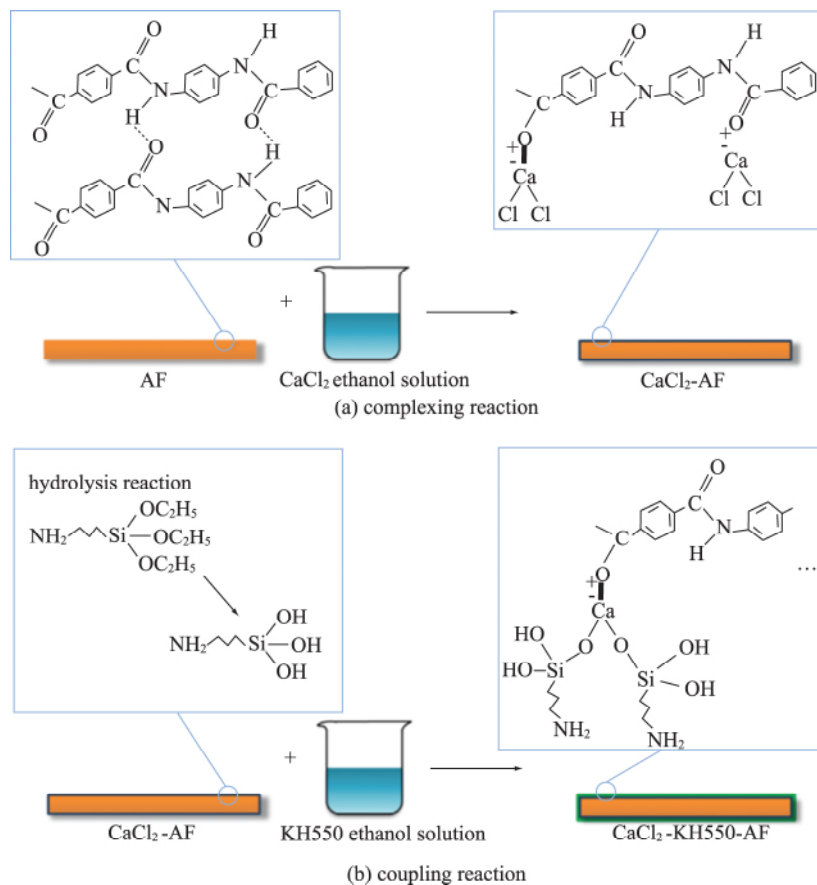


图 4 芳纶- CaCl_2 -KH550 纤维制备方法的说明

Fig.4 Illustration of the methods of preparing aramid- CaCl_2 -KH550 fibers

2.2 等离子体技术

当电离过程频繁发生时,物质的温度由低变高,阴离子和阳离子的浓度达到一定的数值时,将会形成电子、离子体系,这种体系就是等离子体。等离子体技术的优势是在处理纤维的时候只会涉及到纤维表面极薄的一层,因此等离子体在改善纤维表面物理性能时不会改变纤维内部的性能。同时,等离子体技术还具有节能、无污染、反应快

等优点。等离子体技术按照热力学平衡可以分为高温等离子体、热等离子体、低温等离子体。在处理纤维时通常采用低温等离子体,因为低温等离子体的温度比较低,同时电子的能量高,这样电子就拥有充足的动力使反应物分子得到引发、解离和电离;同时反应体系又可以保持一个比较低的温度,放映体系消耗的能量减少,可以节约资本的投入。

Sun 等^[24]通过低温氧等离子体处理和多巴

胺功能化制备镀银对位芳纶纤维。由于 PPTA 的直接化学镀银非常困难, 因为其表面化学能极低。为了促进银纳米颗粒的沉积并提高耐洗性在镀 PPTA 纤维之前进行了氧等离子体处理和多巴胺改性。结果表明, 在有和没有进行等离子体处理的情况下, 银纳米颗粒均能成功地涂覆在 PPTA

纤维的表面上, 但是在等离子体处理的辅助下, 镀银的 PPTA 纤维的涂覆连续性和电导率大大提高。经过各种洗涤循环后, 银纳米颗粒的电阻和连续性表明, 等离子体处理后, 涂银的 PPTA 纤维的耐洗牢固度得到改善。

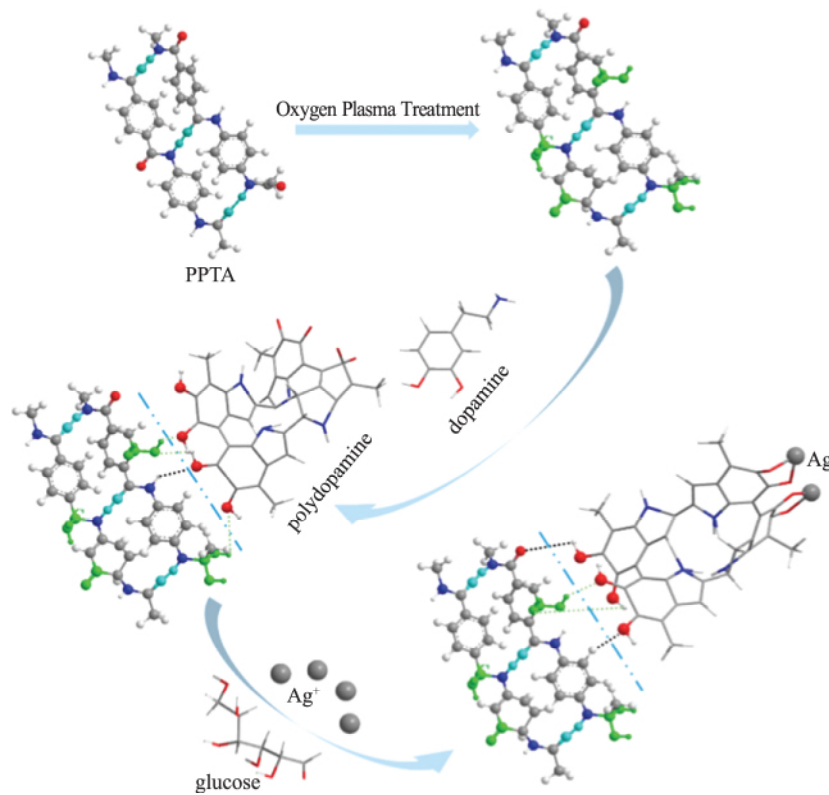


图 5 芳纶纤维表面镀银流程图

Fig.5 Schematic illustration of the process to obtain silver-plated PPTA fiber

武昊岩等^[25]通过低温等离子体技术对芳纶 1414 表面进行了改性, 实验结果显示, 低温等离子处理过的芳纶 1414 的断裂强度与初始状态相比下降了 6.3%, 静摩擦因数上升了 15.7%, 表面接触角缩小了 36.8%。经过处理过后的芳纶纤维表面的粗糙程度得到了很大提高, 表面也产生了比较明显的凹槽, 纤维的相对表面积变大, 从而让纤维与树脂结合时的机械咬合能力和接触面积有所提高, 最终改善了芳纶 1414 构成复合材料的粘结强度。

2.3 超声浸渍处理

过去的几十年中, 超声浸渍处理被普遍用于工业生产中。它可以增强各种化学和物理过程, 这主要是由于在液体介质中的超声空化作用, 即

微观气泡的生长和爆炸性破裂。这些气泡的突然爆炸性破裂会产生“热点”, 即局部高温和高压冲击波, 以及能够破坏化学键巨大的剪切力。纤维利用超声浸渍的空化作用能够在表面进行更好地刻蚀, 从而提高纤维的比表面积。

Liu 等^[26]通过超声浸渍来改性缠绕过程的芳族聚酰胺纤维/环氧树脂复合材料以增强其粘合力。他们发现制备的材料在经过超声处理后, ILSS 获得了极大的提高与未处理前相比增加了 35%。ILSS 的增强归因于超声空化, 它改进了芳纶纤维与树脂之间的润湿性。超声处理后的纤维表面的官能团发生了明显的变化, 羧基和醚状态下的氧含量增加, 从而增加了芳族聚酰胺纤维的分子极性和表面自由能。

严志云等^[27]研究了超声浸渍后的芳纶帘线

表面形态的变化及超声波对天然橡胶/丁苯橡胶(NR/SBR)材料黏结性能的影响。研究表明,经过超声浸渍过后的芳纶帘线的耐热温度可以达到 500 °C;超声空化作用能够对蒸馏水中的芳纶帘丝进行刻蚀和洗涤;他们用超声波技术对处于强酸或强碱条件下的芳纶进行处理,发现超声作用可以提高芳纶水解速度,使芳纶表面能够获得更多的活性基团,进一步提高了 NR/SBR 胶料与芳纶帘线的黏合性。

刘丽等^[28]通过超声浸渍技术对环氧树脂体系进行改性,发现在超声作用下树脂体系内由于空化泡的存在而发生了空化效应,产生了大量的空化能量,减小了环氧树脂体系的界面张力和黏度,改善了树脂对纤维的浸润性,减小了环氧树脂与芳纶纤维的浸润角,完成了利用超声浸渍处理技术来提高树脂对纤维的浸润性的目的。

2.4 γ -射线改性

γ -射线辐射具有高能量和高穿透性的特点,

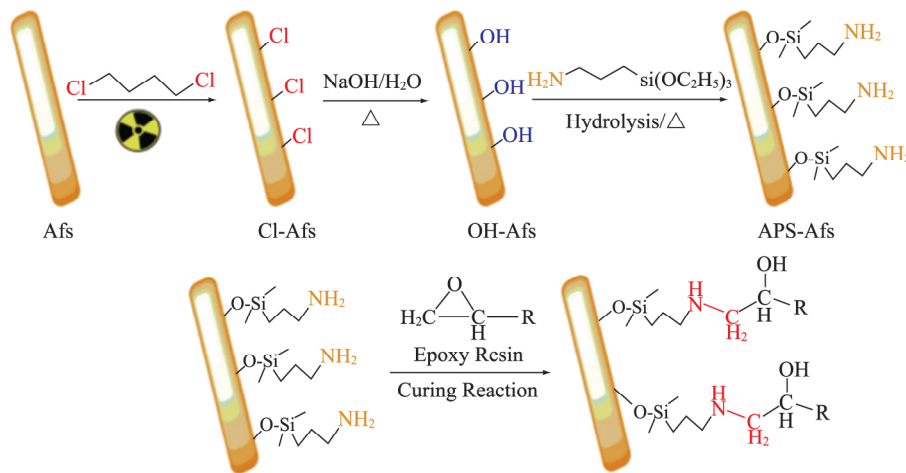


图 6 芳纶纤维 APS 接枝流程图

Fig.6 Flow chart of APS grafting of aramid fiber

Xing 等^[30]利用 γ -射线对处于环氧氯丙烷中的芳纶纤维 12(DAF12)进行了辐射处理。处理过的 DAF12 与环氧基质的相间性能得到了改善。他们通过实验发现经过 γ -射线照射后的纤维与环氧树脂形成的复合材料的 ILSS 较原先显著提高了 45.17%。通过 SEM 和 AFM 发现高能辐射过的芳纶纤维拥有更加优异的润湿性。

Zhang 等^[31]利用 ⁶⁰Co 对处于氮气和空气氛围中的芳纶纤维进行了 γ -射线的辐射。纤维表面处理后,芳纶/环氧树脂复合材料的层间剪切强度

已被广泛应用于聚合物改性。 γ -射线辐射不仅可以激发分子,还可以诱导聚合物内部交联和降解,从而可以在适当的辐射剂量范围内增强机械性能。

Jia 等^[29]通过 γ -射线辐射和化学处理制备 3-氨基三乙氧基硅烷(APS)接枝的芳纶纤维,以改进纤维与环氧基质之间的界面结合能力。通过扫描电子显微镜,X 射线光电谱和傅立叶变换红外光谱研究了芳纶纤维的功能化过程。APS 接枝使得芳纶纤维的表面明显变得更加粗糙,辐射过程中官能团的元素含量和组成发生显著变化。动态接触分析结果显示,APS 处理后,纤维的润湿性和表面自由能大大提高。单丝拉拔测试表明,用芳纶纤维制备的复合材料的 ILSS 从表面改性前的 36.33 MPa 增强到 54.87 MPa,提高了 51.03%。除此之外,由于辐射的强度适当和以及 APS 的成功接枝,功能化过程不会破坏纤维的拉伸强度。

值分别增加了约 17.7 和 15.8%。 γ -射线使得纤维表面变粗糙,同时也增强了纤维和基质的润湿性,并提高了自由能。

2.5 深冷处理

深冷处理一般是以液氮为处理剂,又被称为超低温处理或亚冷处理。我们可以采用深冷处理方法对芳纶纤维进行处理,以期使芳纶纤维获得更优良的性能。在对芳纶纤维进行深冷处理的过程中最关键的就是对其程序升温工艺中降温步骤

的控制。

Zhang 等^[32]将聚四氟乙烯/凯夫拉芳纶纤维一部分进行液氮低温处理,另一部分未经液氮处理。将处理和没有处理过的聚四氟乙烯/凯夫拉芳纶纤维都与酚醛树脂进行复合。研究表明聚四氟乙烯/凯夫拉芳纶纤维经过处理之后,纤维表面的粗糙程度大幅度增加,由于粗糙程度的显著增加大幅度的提高了该种材料的磨损性能。

刘冰等^[33]确定了深冷处理芳纶纤维的工艺参数,降温速率为 $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时保温 1 h, $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 1 h, 最终保温温度为 $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保温时间为 12 h 自然回温, 为深冷处理芳纶的最佳工艺参数。随后研究了深冷处理对芳纶内部结构和机械性能的影响。采用单纤维拉伸测试表征芳纶纤维的力学性能, 采用 TNF04B 电脑多功能纱线耐磨仪评价芳纶纤维的耐磨性, 采用 X 射线衍射(XRD) 技术分析结晶度和结晶尺寸变化情况, 示差扫描最热(DSC) 技术和动态热机械分析(DMA) 来分析热力学性能的变化。分析结果显示, 芳纶的拉伸强度由 3.09 GPa 提高到 3.34 GPa; 耐磨性能也提高了 21.05%。并且可以发现, 深冷处理后处理芳纶纤维的结晶度和结晶尺寸有一定的降低之外, 深冷处理对芳纶纤维的力学性能几乎没有任何的影响, 相反芳纶纤维的力学性能得到了一定程度的提高。经过深冷处理后, 芳纶纤维的界面性能也有所改善。虽然改性之后芳纶纤维表面变得更加的粗糙, 但是表面并没有刻蚀上很深的沟槽, 说明深冷处理改性可以使芳纶纤维变得更加粗糙但是并不破坏其本身的基体结构。

2.6 热处理

对于金属材料的处理曾广泛采用热处理法, 后来热处理法也逐渐被用于非金属材料的处理如合成树脂、陶瓷等。热处理方法是为了使材料获得所期的优越组织和性能的一种处理工艺。热处理通常是对材料进行一定的程序升温达到以期温度或目标温度然后对材料进行处理。

严冬东等^[34]采用了不同处理方式对芳纶纤维进行热处理。采用的热处理方式包括张力热处理等。同时研究了在不同处理条件下芳纶纤维力学性能的变化情况。结果表明: 芳纶纤维的纤维断裂强度稍微下降, 拉伸模量与热处理温度基本成正比。在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时拉伸模量出现极大值。经过

热处理后 PPTA 的热力学稳定性明显增强并且取向也有所提高。PPTA 的化学结构不发生明显变化。

李兰英等^[35]对对位芳纶热处理工艺进行了研究。主要研究了对通用型芳纶纤维取向和性能产生影响的几种因素, 目的是为了获得最佳性能的芳纶纤维。主要研究了不同初始含水质量分数对芳纶纤维热处理后力学性能的影响和热处理时间对纤维热处理后力学性能的影响, 热处理温度对芳纶纤维热处理后力学性能的影响。在分析讨论了主要因素对芳纶纤维热处理后的性能的影响后, 得出了最佳的热处理工艺条件。经过该条件的热处理后, 成功制备了在力学性能、取向度、晶体完美指数和晶粒直径基本与杜邦 Kevlar-49 一致的高模型对位芳纶纤维。

孔海娟等^[36]研究了热处理过程对聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA) 结构与性能的影响。结果表明, 热拉伸处理过程中它能够升高处理温度使芳纶纤维间的分子间作用力增强, 主要是由于分子之间氢键作用力增强。但是由于随着温度的逐渐升高分子的自由氢键数反而降低, 所以芳纶纤维的拉伸强度和芳纶纤维的相对分子质量会有所下降。与此同时升高热处理过程的处理温度也会使芳纶纤维的分子链发生断裂, $-\text{NH}_2$ 基团的数量增加。

2.7 超临界 CO_2 改性

超临界 CO_2 的流体粘度低, 密度高, 和水相比, 分子成对称结构极性小, 可以作为很好的有机反应的溶剂或介质, 有优越的性能。由于超临界二氧化碳具有惰性, 所以其自身非常稳定, 不会产生其它副反应, 超临界二氧化碳的溶解能力是可以发生变化的, 一般溶解能力会随着温度和压力的变化而不断变化。因此我们可以通过改变温度和压强使超临界二氧化碳达到我们所需要的溶解能力。

刘新东等^[37]利用超临界二氧化碳流体作为反应介质, 利用其超强的扩散性及溶解渗透性, 将甲苯-2,4-二异氰酸甲酯(TDI) 带到芳纶纤维表面进行渗透并发生接枝, 利用了许多分析方法分析了经过超临界二氧化碳为反应介质处理后, 芳纶纤维表面形貌的变化和芳纶纤维表面基团数量的变化。此外制成了一种芳纶纤维的复合材料,

978-7-310-09781-9

并且测试改性了芳纶布与环氧基团的力学性能和界面性能。结果表明:芳纶纤维在经过超临界二氧化碳为介质改性之后芳纶纤维表面变得比原来

粗糙,复合材料界面处的剪切力和极性基团的数量明显增加。从而使改性之后的芳纶纤维更加适合作为复合材料,纤维的力学性能增强。

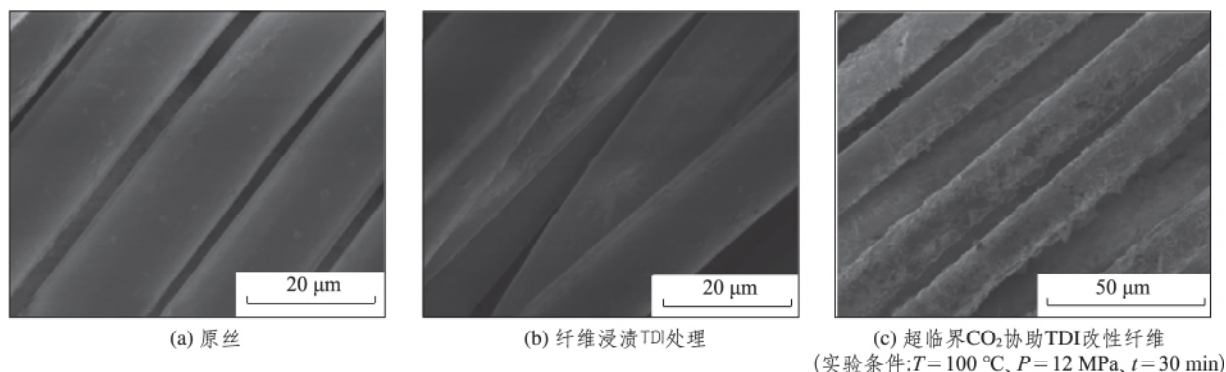


图 7 原丝及改性及改性纤维的 SEM 照片

Fig.7 SEM photographs of the original filament and its modified and modified fibers

邱杨等^[38]利用超临界二氧化碳及环氧树脂对芳纶纤维进行改性。在改性之后进行了样品表面化学结构的测试、样品物理结构的测定、样品力学界面性能的测定,并对测得的结果加以分析讨论。结果表明,芳纶纤维经过超临界二氧化碳处理改性之后,其纤维表面的粗糙程度显著增加。超临界二氧化碳还可以在纤维表面引入含—COO—结构的极性基团。芳纶纤维表面的损伤程度减少。其次该处理方法对芳纶纤维的性能基本不产生任何影响。超临界二氧化碳处理过后芳纶纤维的取向和力学性能都有一定的提升。

2.8 络合改性

络合改性是通过把无机金属盐引入到芳纶纤维中,利用无机金属盐的进入使芳纶纤维表面粗糙度增加的一种改性芳纶纤维的方法。通过有目的的引入无机金属盐可以使芳纶纤维与聚合物之间的粘结性进一步提高。

洪波等^[39]利用 CaCl_2 水溶液络合/环氧树脂(EP)体系,对芳纶进行了表面处理。制备的芳纶/天然硫化胶复合物的性能明显提升。与只用氯化钙进行处理的芳纶纤维相比,复合改性后的芳纶/天然硫化胶复合物的硫化转矩、表现交联密度、拉伸强度、撕裂强度、300%定伸明显增加。与未加固化剂的相比,添加固化剂之后,硫化时间、表现交联密度、力学性能均有一定的提升。

赵瑞等^[40]研究了通过络合改性法处理芳纶纤维的最佳工艺,采用了控制变量法分别对氯化

钙、氯化锌、氯化锂的水溶液和乙醇溶液对芳纶纤维进行浸渍,之后通过分析手段观察在何种条件下对芳纶纤维改性的效果最优。最终芳纶表面络合还行的最佳处理工艺为:7% LiCl/无水乙醇溶液,处理温度 78.5 °C,处理时间 5 h。在此处理条件下,芳纶纤维表面被刻蚀的程度明显,有利于芳纶纤维的接枝,并且芳纶纤维的自身受损度极少。

4 结语

综合国内国外对芳纶纤维的研究成果来看,芳纶纤维仍然人们研究的热点。但芳纶纤维的改性依然是一个充满困难和挑战的课题。目前针对芳纶纤维的改性有很多种方法主要分为物理改性法和化学改性法。化学改性的效果虽好,但这种方法处理纤维的数量却很少,仅限于实验室阶段,很难连续得到产品因此要在工业化上得到应用还是非常艰难。如果想达到工业生产还需采用物理改性的方法。近年来为了减少对环境产生的伤害,化学产业链多采用较为绿色环保的产品制备方法。因此对于芳纶纤维的改性方法在未来可能会更倾向于使用对环境伤害小的溶剂比如采用超临界 CO_2 改性的方法或者采用生物酶催化改性的方法。就当前研究成果来看芳纶纤维改性的方法已经十分多样,在未来芳纶纤维的改性可能不仅仅只使用其中一种改性方法,而是逐步的尝试多种改性方法同时使用或者先后使用多种改性方法从而进一步提高芳纶纤维的性能。

参考文献:

- [1] SUN Z H, ZHOU Y F, LI W Y, et al. Preparation of silver-plated para-aramid fiber by employing low-temperature oxygen plasma treatment and dopamine functionalization [J]. *Coatings* 2019, 9(10): 599-603.
- [2] JIA Z, DUAN C M. Preparation and characterization of surface modified ppta fibers by ultrasonic-assisted hydrogen peroxide solutions [J]. *Fibers and Polymers*, 2019, 20(11): 2310-2316.
- [3] TARANTILI P A, ANDREPOULOS A G. Mechanical properties of epoxies reinforced with chloride-treated aramid fibers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 65(2): 267-276.
- [4] YUE C Y, PADMANABHAN K. Interfacial studies on surface modified Kevlar fibre/epoxy matrix composites [J]. *Composites Part B: Engineering*, 1999, 30(2): 205-217.
- [5] 李雅泊, 曹宁宁, 郑玉婴, 等. 表面改性芳纶纤维/R-PET 复合材料的制备及性能 [J]. *材料工程*, 2018, 46(6): 113-119.
- [6] YUAN F P, OU R X, XIE Y J, et al. Reinforcing effects of modified Kevlar® fiber on the mechanical properties of wood-flour/polypropylene composites. *Journal of Forestry Research* [J]. 2013, 24(1): 149-153.
- [7] BENRASHID R, TESORO G C. Effect of surface-limited reactions on the properties of kevlar fiber [J]. *Textile Research Journal*, 1990, 60(6): 334-344.
- [8] 刘丽, 张翔, 黄玉东, 等. 芳纶表面及界面改性技术的研究现状及发展趋势 [J]. *高科技纤维与应用*, 2002, 27(4): 12-17.
- [9] LIN T K, WU S J, LAI J G, et al. The effect of chemical treatment on reinforcement-matrix interaction in Kevlar fiber bismaleimide composites [J]. *Composites Science and Technology* 2000, 60(9): 1873-1878.
- [10] LIN T K, KUO B H, SHYU S S, et al. Improvement of the adhesion of Kevlar fiber to bismaleimide resin by surface chemical modification [J]. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1999, 13(5): 545-560.
- [11] 刘克杰, 杨文良, 彭涛, 等. 芳纶表面改性技术进展 (二) 化学改性方法 [J]. *合成纤维*, 2011, 40(7): 26-37.
- [12] PENN L S, JUTIS B. The effect of pendent groups at the fiber surface on interfacial adhesion [J]. *The Journal of Adhesion*, 1989, 30(1/2/3/4): 67-81.
- [13] 王斌, 丘哲明. 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.
- [14] LIN J S. Effect of surface modification by bromination and metalation on Kevlar fibre-epoxy adhesion [J]. *European Polymer Journal*. 2002, 38(1): 78-86.
- [15] AI T, WANG R M, ZHOU W Y. Effect of grafting alkoxysilane on the surface properties of K. evlar fiber [J]. *Polymer Composites* 2007, 28(3): 412-416.
- [16] 余帆, 滕翠青, 秦明林, 等. 芳纶纤维表面银金属化的性能 [J]. *材料研究学报*, 2017(8): 585-590.
- [17] 凌新龙, 郭立富, 林海涛. 芳纶纤维的改性研究新进展 [J]. *天津工业学报*, 2016, 8(4): 11-23
- [18] LIU Y, LIANG G Z, GU A J, et al. Enzyme-mediated grafting of age to Kevlar fiber using horseradish peroxidase [J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 430: 233-241.
- [19] 崔丽丽, 胡祖明, 于俊荣, 等. 生物酶催化接枝处理 PPTA 纤维表面研究 [J]. *高科技纤维与应用*, 2015, 40(5): 39-47.
- [20] 刘洋, 梁国正. 生物酶催化接枝芳纶纤维和复合材料的界面性能 [J]. *材料研究学报*, 2015, 28(10): 794-800.
- [21] 刘倩, 惠岚峰. 芳纶纤维的改性处理综述 [J]. *中华纸业*, 2019(22): 6-10.
- [22] WANG W C, LI R Y, TIAN M, et al. Surface silverized meta-aramid fibers prepared by bio-inspired poly(dopamine) functionalization [J]. *ACS Applied Materials Interfaces* 2013, 5(6): 2062-2069.
- [23] ZHANG S, SHI Z Y, CUI P, et al. Surface modification of aramid fibers with CaCl₂ treatment and secondary functionalization of silane coupling agents [J]. *Journal of Applied Polymer Science* 2020, 5(8): 1062-1072.
- [24] SUN Z H, ZHOU Y F, LI W Y, et al. Preparation of silver-plated para-aramid fiber by employing low-temperature oxygen plasma treatment and dopamine functionalization [J]. *Coatings* 2019, 9(10): 17-24.
- [25] 武昊岩, 谢光银. 低温等离子体改性芳纶 1414 的研究 [J]. *合成纤维*, 2020, 49(3): 18-22.
- [26] LIU Y, LIANG G Z, GU A J. Enzyme-mediated grafting of age to Kevlar fiber using horseradish peroxidase [J]. *Advanced Materials Research* 2012, 430: 233-241.
- [27] 严志云, 刘安华, 贾德民. 超声波处理对芳纶帘线表面形态及与胶料粘合性能的影响 [J]. *橡胶工业*, 2004, 51(6): 325-329.
- [28] 刘丽, 张志谦, 黄玉东, 等. 超声作用对芳纶-环氧浸润行为的影响 [J]. *材料科学与工艺*, 2002, 10(1): 69-72.
- [29] JIA C Y, ZHANG R Z, YUAN C C, et al. Surface modification of aramid fibers by amino functionalized silane grafting to improve interfacial property of aramid fibers

- reinforced composite [J]. *Polymer Composites* 2020 41 (5): 2046–2053.
- [30] XING L X ,LIU L ,HUANG Y D ,et al.Enhanced interfacial properties of domestic aramid fiber-12 via high energy gamma ray irradiation [J]. *Composites Part B: Engineering* 2015 69: 50–57.
- [31] ZHANG Y H ,HUANG Y D ,LIU L ,et al.Surface modification of aramid fibers with gamma-ray radiation for improving interfacial bonding strength with epoxy resin [J]. *Journal of Applied Polymer Science* ,2007 ,106 (4): 2251–2262.
- [32] ZHANG Z Z ,ZHANG H J ,GUO F ,et al.Enhanced wear resistance of hybrid PTFE/Kevlar fabric/phenolic composite by cryogenic treatment [J]. *Journal of Materials Science* 2009 44(22): 6199–6205.
- [33] 刘冰.深冷处理对芳纶纤维性能的影响[D].上海: 东华大学 2014.
- [34] 严冬东.对位芳纶纤维热处理及纤维的结构与性能研究[D].上海: 东华大学 2014.
- [35] 李兰英,何鑫业,林志娇,等.制备高模型对位芳纶热处理工艺研究[J]. *高科技纤维与应用* ,2014 ,39 (2): 51–56.
- [36] 孔海娟,柴进,孙卉,等.芳纶热拉伸处理过程对氢键影响的研究[J]. *合成纤维* 2019 48(4): 30–33.
- [37] 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): 258–262.
- [38] 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]. *材料科学与工程学院* ,2018 , 36(1): 57–60.
- [39] 洪波,杨诗润,罗筑,等.芳纶纤维的络合/涂覆固化复合改性及其天然硫化胶性能的研究[J]. *化工新型材料* 2014 42(3): 147–150.
- [40] 赵瑞,刘艳君,翟媛媛,等.芳纶纤维的表面络合改性[J]. *印染* 2019 21(45): 18–22.

Modification and Application of Aramid Fiber

YUAN Yue , DONG Jianhua , ZHAO Xindi , LIU Jie , SUN Changmei

(School of Chemistry and Materials Science ,Ludong University ,Yantai 264039 ,China)

Abstract: Aramid (PPTA) is a kind of fiber with high performance. This article reviews the chemical and physical modification methods of aramid fiber. Starting from the structural characteristics of aramid ,the principles ,characteristics and applications of chemical modification such as surface activation and surface grafting of aramid are discussed. The principles of chemical modification methods such as surface etching ,nitration reduction reaction ,chlorosulfonation reaction ,aramid metallization ,isocyanate grafting reaction ,enzyme catalytic grafted on the principle of chemical modification ,surface coating technology ,plasma technology ,ultrasonic impregnation are elaborated. Modification ,high energy ray ,cryogenic treatment ,heat treatment ,and other physical modification technologies are also included. The application and prospect of aramid fiber in this society are prospected in the final.

Keywords: PPTA; surface modification; chemical modification; physical modification; application

(责任编辑 刘军深)