

等离子体处理的时效性对芳Ⅲ/双马复合材料耐湿热性能的影响

王静, 孟伶智, 任航, 冯佳月, 时晨, 任荣

(沈阳航空航天大学 航空航天工程学部)

辽宁省先进聚合物基复合材料制备技术重点实验室, 沈阳 110136)

摘要: **目的** 考察等离子体处理前后及其时效性对芳Ⅲ/双马复合材料弯曲强度、界面性能及耐湿热性能的影响。**方法** 用低温射频耦合等离子体处理芳纶纤维表面, 分别将未处理的、等离子体刚处理过的和等离子体处理后在空气中放置三天后的纤维通过溶液预浸渍工艺制备芳Ⅲ/双马复合材料预浸料, 再经过高温模压成形技术制备芳Ⅲ/双马复合材料单向板。采用万能材料试验机对水煮前后复合材料的弯曲强度和层间剪切强度进行测试, 利用扫描电子显微镜对复合材料层间剪切破坏形貌进行观察。**结果** 等离子体处理后, 复合材料的吸水率由未处理时的 0.51% 下降到 0.33%, 复合材料层间剪切强度由 49.4 MPa 提高到 62.9 MPa。等离子体处理时效后复合材料的吸水率增加到 0.69%, 复合材料的层间剪切强度下降到 56.0 MPa。**结论** 等离子体处理提高了复合材料界面性能, 但等离子体处理的时效后, 复合材料的界面性能及其耐湿热性能有所下降。等离子体处理及时效性对复合材料的弯曲强度和耐湿热性能变化不大。

关键词: 芳Ⅲ; 聚合物基复合材料; 等离子体时效性; 耐湿热性能

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2018.02.008

中图分类号: TJ04; TB324

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2018)02-0041-04

Effects of Plasma Aging Behaviour on Damp Heat Resistance of Aramid Fiber Ⅲ/BMI Composite

WANG Jing, MENG Ling-zhi, REN Hang, FENG Jia-yue, SHI Chen, REN Rong

(Liaoning Key Laboratory of Advanced Polymer Matrix Composites Manufacturing Technology, Faculty of Aerospace Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

ABSTRACT: Objective To observe effects of plasma treatment and aging behavior on bending strength, interlaminar shear strength and damp heat resistance of aramid fiber reinforced bismaleimide (BMI) composite. **Methods** The aramid fiber surface was modified by low temperature inductive coupled plasma. The aramid fiber Ⅲ reinforced bismaleimide composites before and after plasma treatment and aging were prepared through solution impregnating technique after being exposed in air for three days. The composite bending strength and interlaminar shear strength before and after water absorption were measured with a universal material testing machine. The composite shear rupture morphology was observed by Scanning Electron Microscope (SEM). **Results** After plasma processing, the water absorption rate decreased from 0.51% to 0.33%, the interlaminar shear strength (ILSS) value increased from 49.4 MPa to 62.9 MPa. However, the

收稿日期: 2017-09-16; 修订日期: 2017-09-28

基金项目: 国家自然科学基金 (51403129); 大学生创新创业训练项目 (S1610305, X1612006)

作者简介: 王静 (1981—), 女, 沈阳人, 博士, 主要研究方向为聚合物基复合材料表面与界面。

water absorption rate increased to 0.69% and the ILSS value decreased to 56.0 MPa after plasma aging. **Conclusion** Plasma treatment improves interfacial properties of composite. But the interfacial properties and damp heat resistance of composite decrease to some extent after aging behavior of plasma processing. Plasma treatment and aging behavior have little effect on bending strength of composite

KEY WORDS: aramid fiber III; polymer-matrix composite; plasma aging; humidity resistance

芳III纤维是由中蓝集团晨光化工研究院自主研发的一种高性能特种纤维(结构类似俄罗斯 Armos 纤维),它具有高强度、低密度、抗腐蚀、抗降解、耐高温、高透波率等一系列优异性能,主要应用于航空航天及国防工业领域,如航空高压容器、飞行器结构材料、防弹装甲材料、固体火箭发动机壳体等^[1-3]。芳III纤维是支撑当代航天航空、军事工业等尖端产业的核心基础材料和直接影响国家安全利益的战略物资,具有广阔的市场前景和迫切的现实需求。芳III纤维表面光滑、缺乏活性基团,导致芳纶纤维与树脂基体的界面结合强度低。因此,为了提高芳纶 III 纤维复合材料的性能,保证承力结构件整体性能的稳定性,芳III纤维表面改性势在必行。等离子体处理手段具有高效、无污染以及操作简单等特点,在保证纤维本体结构基本不受影响的同时,可以大幅度提高纤维与树脂间的界面粘结强度,是一种有效的纤维表面改性方法之一^[4-10]。等离子体处理纤维表面也存在一些不足,随着在空气中储存一定时间后,经过处理的纤维表面会发生退化效应,即纤维表面等离子体处理的时效性^[11-14]。等离子体处理的时效性将对纤维增强复合材料界面起到一定的消极作用。因此,对等离子体处理时效性的研究对复合材料的制备具有重要意义。

文中利用氧气等离子体处理芳III纤维表面,考察等离子体处理前后及其时效性对芳III/双马复合材料的弯曲强度、界面性能及耐湿热性能的影响。利用万能材料试验机对水煮前后复合材料的弯曲强度和层间剪切强度进行测试。通过扫描电子显微镜对等离子体处理前后及其时效后复合材料层间剪切破坏形貌进行观察。

1 试验

1.1 原料

试验所用材料:芳III纤维(F-368),由中蓝集团晨光研究院提供,直径为 15 μm ,线密度为 200 tex;双马来酰亚胺(bismaleimide, BMI)树脂,型号为 QY8911-II,由北京航空制造工程研究所提供。

1.2 芳III表面等离子体改性

为去除芳纶纤维表面的上浆剂和污染物,首先用丙酮浸泡 24 h,然后在真空烘箱中充分干燥,备用。

利用射频耦合等离子体(Inductively Coupled Plasma, ICP)处理芳III纤维表面。工作气氛为氧气;工作气压为 30 Pa;放电功率为 200 W;放电时间为 15 min。将等离子体处理后的纤维样品放在铝制盒中。时效时间为 3 天,室温 23 $^{\circ}\text{C}$,相对湿度为 40%。

1.3 复合材料制备

首先,配置质量分数为 40%的双马/丙酮溶液,再将等离子体处理前后和时效后的芳III通过预浸渍工艺制备出芳III/双马预浸带薄片。最后,通过高温模压成型技术制备单向复合材料板^[15]。

1.4 性能测试

吸水率测试:将 30 mm×50 mm×2 mm 大小的单向纤维复合板浸入到(98±2) $^{\circ}\text{C}$ 的沸水中,保持水温不变,在间隔一定时间内将单向复合板取出并擦干其表面的水分,称量单向复合板的质量,根据式(1)计算得到复合材料的吸湿率,并通过计算复合材料的吸湿率(m)与时间(t)的关系获得复合材料的吸湿曲线。

$$m(\text{吸湿率}) = \frac{M_t - M_0}{M_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: M_0 为单向复合板的初始质量; M_t 为 t 时刻单向复合板的质量。

复合材料弯曲性能测试:根据 GB/T 1449—2005 将单向复合材料板切割成标准试样,利用万能材料试验机(岛津 AG-2000A)测试复合材料的弯曲强度。试样尺寸为 40 mm×15 mm×2 mm,跨度比为 16:1,压头半径为 10mm,压机速度为 2 mm/min。

复合材料层间剪切强度测试:根据 GB 3357—82,将单向复合材料板切割成标准试样,利用万能材料试验机(岛津 AG-2000A)测试复合材料的层间剪切强度。试样尺寸为 25 mm×6 mm×2 mm,跨度比为 5:1,压头半径为 2 mm,压机速度为 2 mm/min。

利用扫描电镜(日立公司 SU3500 型)对等离子体处理前后和时效后的复合材料层间剪切破坏形貌观察。放大倍数为 500 倍。

2 结果及分析

2.1 对吸水率的影响

复合材料经过一定时间水煮后,其吸水量的多少

可间接地反映出复合材料界面粘结的好坏。未处理的、等离子体刚处理过的和等离子体处理后在空气中放置三天后的纤维复合材料吸水率的变化如图 1 所示。可以看出, 未经等离子体处理的复合材料 24 h 吸水率为 0.51%, 等离子体刚处理过的复合材料 24 h 吸水率为 0.33%。与未处理的复合材料相比, 经过等离子体处理后的复合材料吸水率明显下降, 由此说明经过等离子体处理后复合材料的界面性能有所提高, 从而阻碍了水分沿着纤维和树脂的界面进入到复合材料的内部。等离子体处理时效后的复合材料 24 h 吸水率为 0.69%, 较等离子体刚处理的复合材料吸水率增加了一倍多, 较未经等离子体处理的复合材料吸水率也明显增加。由此可见, 等离子体处理的时效性对复合材料的界面性能有显著影响。

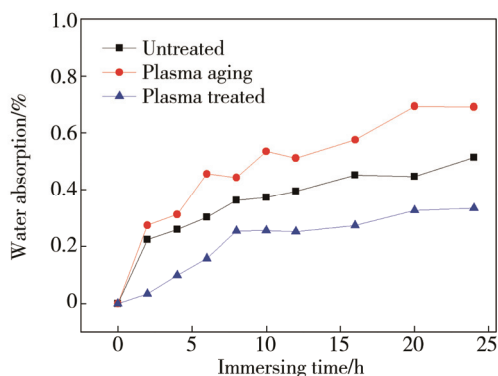


图 1 等离子体处理及其时效性对芳 III/双马复合材料吸水率的影响

2.2 对弯曲强度的影响

为考察等离子体处理及其时效性对复合材料弯曲性能和耐湿热性能的影响, 分别对吸湿前后的复合材料弯曲性能进行了测试, 如图 2 所示。从图 2 可见, 未经等离子体处理的复合材料水煮前后的弯曲强度分别为 808 MPa 和 587 MPa; 经等离子体处理后的复合材料水煮前后的弯曲强度分别为 810 MPa 和 604 MPa; 等离子体处理时效后的复合材料水煮前后弯曲强度分别为 806 MPa 和 596 MPa。弯曲强度的保持率

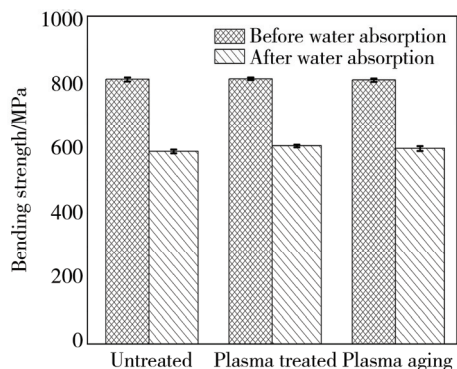


图 2 等离子体处理及其时效性对芳 III/双马复合材料弯曲强度的影响

分别为 72.6%, 74.6% 和 73.9%。由此可见, 等离子体处理及其时效性对复合材料弯曲强度的耐湿热性能影响不大。

2.3 对界面性能的影响

为进一步验证等离子体处理及其时效性对复合材料界面性能和耐湿热性能的影响。分别对吸湿前后的复合材料层间剪切强度进行了测试, 如图 3 所示。可以看出, 未经等离子体处理的复合材料水煮前后层间剪切强度分别为 49.4 MPa 和 46.1 MPa, 层间剪切强度的保持率为 93.4%; 等离子体处理的复合材料水煮前后层间剪切强度分别为 62.9 MPa 和 60.8 MPa, 层间剪切强度的保持率为 96.5%; 时效后的复合材料水煮前后层间剪切强度分别为 56.0 MPa 和 50.2 MPa, 层间剪切强度的保持率为 89.6%。另外, 与等离子体刚处理的复合材料界面性能相比, 等离子体时效后的复合材料的层间剪切强度由 62.9 MPa 下降到 56.0 MPa, 下降了 10.9%; 经 24 h 水煮后, 复合材料的层间剪切强度由 60.8 MPa 下降到 50.2 MPa, 下降了 17.4%。由此可见, 等离子体时效性对复合材料界面性能及其耐湿热性能有显著影响。这可能是由于等离子体处理后的纤维在空气中放置一定时间后, 纤维表面结构发生改变, 在与双马树脂复合的过程中化学键接作用削弱, 进而导致复合材料界面粘结强度下降。

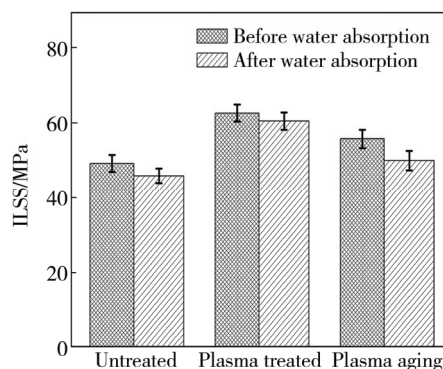


图 3 等离子体处理及其时效性对芳 III/双马复合材料层间剪切强度的影响

2.4 对界面破坏形貌的影响

等离子体处理及其时效性对复合材料层间剪切破坏形貌的影响如图 4 所示。与未处理的复合材料界面破坏形貌 (见图 4a) 相比较, 经等离子体处理后 (见图 4b), 纤维与树脂紧密地粘附在一起, 纤维表面粘有大量的树脂, 复合材料的层间剪切破坏基本发生在纤维本体或者树脂基体的破坏处。从图 4c 可见, 纤维表面粘附的树脂很少, 复合材料的层间剪切破坏大多发生在纤维与树脂的界面处。由此说明, 等离子体时效性对复合材料的界面粘结情况有很大影

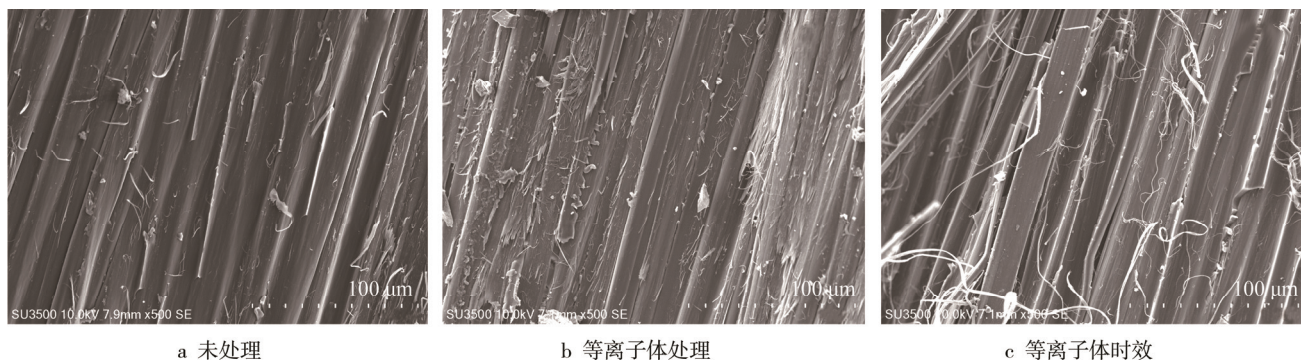


图4 等离子体处理及其时效性对芳 III/双马复合材料界面破坏形貌的影响

响。经等离子体处理之后,为避免时效性带来的负面影响,应尽快与树脂基体复合制备出复合材料,或者将等离子体处理后的纤维在适当的环境(湿度和温度下)封存起来以备。

3 结论

1) 等离子体处理能够提高复合材料的界面粘结强度。层间剪切强度由未处理时的 49.4 MPa 提高到 62.9 MPa。

2) 等离子体处理时效后,复合材料界面性能及其耐湿热性能均有所下降。复合材料的弯曲强度及其耐湿热性能变化不大。

3) 等离子体处理时效后,复合材料的界面破坏模式由等离子体刚处理时的基体或纤维本体破坏转变为界面破坏。

参考文献:

- [1] ZHANG S H, HE G Q, LIANG G Z, et al. Comparison of F-12 Aramid Fiber with Domestic Aramid Fiber III on Surface Feature[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(7): 2104-2109.
- [2] 王斌, 崔红, 周玉玺, 等. 新型国产芳纶Ⅲ纤维的性能实验研究[J]. 固体火箭技术, 2006, 29(5): 377-380.
- [3] 彭涛, 蔡仁钦, 王凤德, 等. 热氧老化对芳纶Ⅲ纤维结构与性能的影响[J]. 固体火箭技术, 2011, 34(2): 247-250.
- [4] XIAO G Y, LU Y P, XU W H et al. Microstructure and Cytocompatibility of Plasma Sprayed Gradient Hydroxyapatite Coatings[J]. Surface Engineering, 2015, 31(11): 860-866.
- [5] YANG S J, YIN H. Two Atmospheric-pressure Plasma Sources for Polymer Surface Modification[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2007, 27(1): 23-33.
- [6] WANG J, CHEN P, LI H, et al. Surface Characteristic of Poly(p-phenylene Terephthalamide) Fibers with Oxygen Plasma Treatment[J]. Surface and Interface Analysis, 2008, 40(9): 1299-1303.
- [7] WANG J, CHEN P, LI H, et al. Surface Modification of Aramid Fibers with Oxygen Plasma Treatment for Improving Interfacial Adhesion with Poly(Phthalazinone Ether Sulfone Ketone) Resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 121(5): 2804-2811.
- [8] MOHAMAD W, AHMED E S, PETER J H, et al. Surface Nanostructuring of Kevlar Fibers by Atmospheric Pressure Plasma-induced Graft Polymerization for Multifunctional Protective Clothing[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2012, 50(16): 1165-1170.
- [9] SONG B, MENG L H, HUANG D, et al. Influence of Treatment Time on Plasma Induced Vapor Phase Grafting Modification of PBO Fiber Surface[J]. Applied Surface Science, 2012, 258(14): 5505-5512.
- [10] CHEN P, WANG J, WANG B C, et al. Improvement of Interfacial Adhesion for Plasma-treated Aramid Fiber-reinforced Poly(Phthalazinone Ether Sulfone Ketone) Composite and Fiber Surface Aging Effects[J]. Surface and Interface Analysis, 2009, 41(1): 38-43.
- [11] 任煜, 邱夷平. 低温等离子体对高聚物材料表面改性处理时效性的研究进展[J]. 材料导报, 2007, 21(1): 56-59.
- [12] MORENT R, GEYTER N D, LEYS C, et al. Study of the Ageing Behaviour of Polymer Films Treated with a Dielectric Barrier Discharge in Air, Helium and Argon at Medium Pressure[J]. Surface & Coating Technology, 2007, 201(18): 7847-7854.
- [13] 王静, 贾彩霞, 熊需海, 等. 等离子体时效性对芳纶表面及复合材料界面性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(11): 69-72.
- [14] PYKONEN M, SUNDGYISTC H, KAUKONIEMI O V, et al. Aging effect in Atmospheric Plasma Activation of Paper Substrates[J]. Surface & Coating Technology, 2008, 202(16): 3777-3786.
- [15] LIU D, CHEN P, MU J J, et al. Improvement and Mechanism of Interfacial Adhesion in PBO Fiber/Bismaleimide Composite by Oxygen Plasma Treatment[J]. Applied Surface Science, 2011, 257(15): 6935-6940.