

常压等离子体处理对芳纶纤维与橡胶的复合性能的影响

彭程程 魏取福* 朱亚楠 朱泽贺

(江南大学生态纺织教育部重点实验室, 无锡 214122)

摘要 采用常压等离子体, 选择不同的处理功率对芳纶表面进行连续动态处理, 通过扫描电镜以及原子力显微镜对其表面进行表征, 动态接触角仪对其进行表面润湿性能测试。结果表明: 表面粗糙度越大, 表面润湿性能也越好, 与橡胶的结合能力越好。最佳处理条件是: 常压条件下, 功率为 75W, 时间为 60s。

关键词 芳纶纤维, 常压等离子体, 橡胶, 复合性能

The effect of ordinary pressure plasma treatment on the composite property between aramid fiber and rubber

Peng Chengcheng Wei Qufu Zhu Ya'nan Zhu Zehe

(Key Laboratory of Eco-Textile of Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract Used ordinary pressure plasma, chose different processing power continuous dynamic treatment on aramid fiber surface, used scanning electron microscope and atomic force microscope to show its surface characterization, dynamic contact angle apparatus can test its surface wettability. Results showed that the greater roughness of the fiber surface, the better wettability, and the better combination ability with the rubber. Optimum processing condition: ordinary pressure, power for 30W, time for 60s.

Key words aramid fiber, ordinary pressure plasma, rubber, composite property

芳纶纤维具有高比强度、高比模量和高韧性, 与碳纤维和玻璃纤维并称为高性能复合材料的三大增强纤维, 在复合材料领域得到了广泛的应用。但是由于芳纶纤维具有微纤化的结构, 并且表面呈惰性, 使芳纶纤维与树脂基体的界面性能较低, 严重影响了芳纶纤维优异力学性能的发挥, 因此国内外都致力于旨在提高其界面性能的芳纶纤维表面改性研究。芳纶纤维的表面处理方法主要有化学法处理和物理法处理两种, 其中冷等离子体处理受到了广泛的关注。芳纶纤维的等离子体处理方法主要可分为三类: ①使用惰性气体, 如 N_2 、 Ar 等, 对芳纶纤维表面进行清洗^[1-2]; ②使用活性气体, 如 O_2 、 H_2O 、 NH_3 等, 对芳纶纤维表面进行活化, 引进羟基、氨基等活性基团^[3]; ③先对芳纶纤维表面进行等离子体活化, 在表面引入自由基等活性基团, 在解除真空时通入可聚合气体, 或将纤维取出后立即浸入单体溶液, 进

行后接枝聚合 (post-grafting polymerization)^[4-6]。目前纤维改性中使用的等离子体通常为低温等离子体, 如辉光放电等离子体和电晕放电等离子体等, 前者须在较高的真空度下放电, 后者在常温下即可放电, 但处理效果不太均匀^[7], 都是在静态的条件下对纤维进行处理。常压等离子体可以防止在放电空间形成局部火花或弧光放电, 形成常压下稳定的丝状或所谓大气辉光气体放电^[8]。该放电过程产生大量的化学活性粒子, 如电子、臭氧和氧原子。同时系统明显的非热力学平衡特征, 使处理过程处于常压和室温或比室温稍高的操作条件。本实验主要采用常压等离子体, 在连续动态条件下对芳纶表面改性, 重点探讨了处理功率对改性效果的影响。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

作者简介: 彭程程(1987-), 女, 硕士研究生, 研究方向为复合材料。

联系人: 魏取福, 教授, 主要从事功能纺织品的研究。

芳纶纤维: 芳纶 1414, 1100dtex; 天然橡胶, 芜湖华烨工业用布有限公司提供。

JSM-5610LV 型扫描电镜, JEOL 日本电子株式会社; CSPM 4000 原子力显微镜, 广州本原科技有限公司; 德国 dataphysics 动态接触角仪。AG-I 型电子拉力机, 日本岛津公司。

1.2 芳纶纤维的等离子体处理

等离子处理装置采用的是介质阻挡放电常压等离子设备。将芳纶纤维置于电刷正下方, 距离电刷喷口的距离为 3mm, 均匀移动电刷, 使试样得到均匀处理。对纤维正反两面分别进行等时等功率的处理, 所需处理条件见表 1。处理完毕, 将试样密封保存, 待用。

表 1 芳纶纤维的等离子体处理条件

原料	试样序号	处理条件(氧气)
	1	未处理
芳纶	2	50W 60s
纤维	3	75W 60s
	4	100W 60s

1.3 H 抽出试样制备

剪取 6 根(根据需要)条状橡胶, 放入平板槽中, 将浸胶后的芳纶纤维每两根系统绕在一起, 另一端悬挂重为 1kg 左右的铁块(主要是施加张力)。再用整块橡胶平铺于上方, 压上平板铁块。在 136 °C, 5Pa 的压力条件下处理 50min, 使其与芳纶纤维充分结合。

然后用台湾优肯科技股份有限公司生产的 U-CAN 型硫化仪测定正硫化时间(t_{90}), 按 GB/T2942-1991 用上海橡胶机械厂生产的 25 t 平板硫化机进行硫化, 停放 16 h 后进行修剪、测试。

1.4 H 抽出实验

H 抽出力在日本岛津公司生产的 AG-I 型电子拉力机上进行 H 抽出力的测试, 上下夹持器的速率为 (100 ± 5) mm/min。10 个试样为一组, 取误差范围内的平均值为测试结果。

2 结果与讨论

2.1 SEM 扫描

从图 1 可以看出, 未处理的芳纶纤维表面是光滑圆整的, 而经过等离子体处理后的纤维表面产生刻蚀作用, 出现了隆起、碎片, 微小凹坑和裂纹, 变得很粗糙, 从而增加了纤维的比表面积, 提高了纤维对

橡胶的物理结合力, 并且由于化学官能团的改变提高了纤维表面和橡胶的化学键结合。随着等离子体处理功率的增加, 如图(b)和(c), 芳纶表面出现更为明显的刻蚀, 尤其当处理条件为 75W, 60s 时, 表面变得最为粗糙, 如图(c); 但随着处理功率继续增加, 纤维表面又渐趋平滑, 如图(d)。因此处理时间或处理功率过大时, 等离子体的刻蚀作用会将先前产生的沟槽或引入的极性基团剥离掉, 使纤维表面显露出其本体的结构而显得比较光滑^[9]。

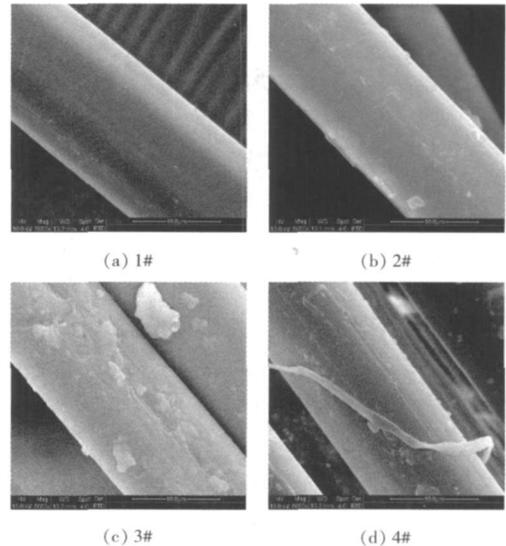


图 1 不同处理条件下的芳纶纤维的 SEM 图片

2.2 AFM 扫描

为了更加清楚的观察到纤维表面在微观尺度上的变化, 采用 AFM 的测试手段对芳纶纤维表面进行扫描, 扫描范围为 $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ 。其扫描结果如图 2 所示。从图中可以发现, 经过等离子体处理之后, 纤维表面形貌变得十分的复杂, 出现了大量的凸起和凹槽。这些凸起和凹槽能够增加纤维的比表面积, 继而增加了复合材料体系中纤维与树脂基体之间的接触点, 有利于提高复合材料界面相间的机械锚合作用^[10]。从图(c)可以看到刻蚀作用最明显, 因此验证了上面扫描电镜的结果, 当处理条件为 75W, 60s 时, 表面变得最为粗糙。

用 AFM 测试手段还可以测试纤维的表面平均粗糙度值(见表 2), 经等离子体处理之后, 纤维表面形貌发生了明显的改变, 这说明等离子体对芳纶纤维表面产生了一定的刻蚀效应, 与此同时, 纤维表面粗糙度也得到了明显提高。当等离子处理功率为 75W 时, 纤维表面的刻蚀效果最为明显, 纤维表面出

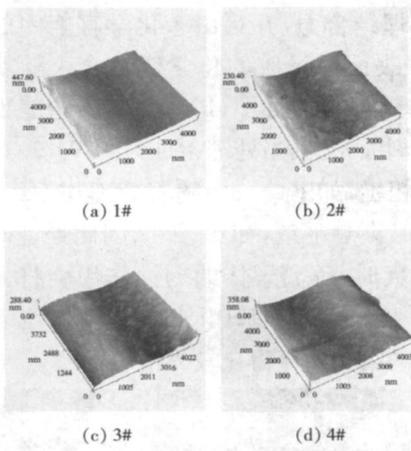


图 2 不同处理条件下的芳纶纤维的 AFM 图片

现了大量的沟槽和凸起,表面平均粗糙度值随之增加,比原样增加了一倍。纤维表面粗糙度的增加将使复合材料体系中纤维与橡胶基体之间的接触点增加,从而有助于提高纤维与橡胶之间的结合性能。

表 2 不同功率处理条件下的表面粗糙度值

试样	处理条件	表面粗糙度/ nm
1	原样	26.4
2	50W	38.7
3	75W	52.8
4	100W	40.8

2.3 纤维表面的浸润性能

动态接触角的测试结果见表 3 所示,从表中的数据可以看出,浸润性能得到了改善。其中等离子体处理功率为 75W 时,纤维表面的浸润性能最好,等离子体处理在纤维表面的处理效果最好,同时也可以证明表面越粗糙,润湿性能越好。纤维表面的润湿性能的提高将有助于纤维与橡胶的粘附性能的提高。

表 3 不同功率处理条件下的接触角值

试样	处理条件	接触角/(°)
1	原样	66.54
2	50W	61.11
3	75W	46.98
4	100W	57.65

2.4 H 抽出试验结果

由表 4 可以看出,在常压条件下,2 号样和 4 号样的最大强力平均值相差不大,但相对于原样都有一定程度的增加,而对于 3 号样来说,最大强力平均值几乎比原样大出一倍。同时也验证了表面粗糙度和浸润性能的测试结果,因此最佳处理条件为常压状态下,75W,60s。

表 4 芳纶纤维与橡胶的粘附性能

试样序号	处理条件	最大强力
		平均值/ cN
1	未处理	57.2
2	50W 60s	96
3	75W 60s	107.2
4	100W 60s	95.6

3 结论

(1) 经过常压等离子体处理后,芳纶纤维表面粗糙度和润湿性能均有一定程度的增加,表面越粗糙,亲水性能就越好,从而使得纤维与橡胶的粘附性能有所增加。

(2) 当处理条件为常压,75W,60s 时,处理效果最好。表面粗糙度最大,亲水性最好,并且 H 抽出力最大。因此最佳处理条件为常压条件下,75W,60s。

参考文献

- [1] Wertheimer M R, Scheiber H P. Surface property modification of aromatic polyamides by microwave plasma[J]. J of Applied Polymer Science, 1981, 26: 2087-2096.
- [2] Liston E M. Plasma treatment for improve bonding: A review [J]. J of Adhesion, 1989, 30: 199-218.
- [3] Kbpber K, Schwartz P. Modification of the fiber-matrix interface of p aramid fibers using gas plasma [J]. J of Adhesion Science Technology, 1991, 5: 165-176.
- [4] Inagaki N, Tasaka S, Kawai H. Surface modification of kevlar fiber by a combination of plasma treatment and coupling agent treatment for silicone rubber composite [J]. J Adhesion Science and Technology, 1992, 6: 279-291.
- [5] Wang Q, Kaliaguine S, AitKadi A. Catalytic grafting: A new technique for polymer fiber composites. III. polyethylene plasma treated kevlar fibers composites: analysis of the fiber surface [J]. J Applied Polymer Science, 1993, 48: 121-136.
- [6] Poncin E F, Chevet B, Brosse J. Study of aramid surface reactivity: modification with a cold plasma or an electron beam followed by a postgrafting reaction [J]. J Applied Polymer Science, 1994, 52: 1047-1061.
- [7] 金都潮,戴谨谨,陆望.等.丙纶薄膜等离子体表面改性处理的研究[J].印染,2000,26(4):11-13.
- [8] 赵华侨.等离子体化学与工艺[M].合肥:中国科技大学出版社,1993,254-285.
- [9] Tarantili P A, Andreopoulos A G. Mechanical properties of epoxies reinforced with chloride treated aramid fibers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 65: 267-275.
- [10] Cioffi M O H, Voorwald H J C, Hein L R, et al. Effect of cold plasma treatment on mechanical properties of PET/PMMA composites [J]. Composites Part A, 2005, 36(5): 615-623.

收稿日期:2010 12 12