http://pmse.scu.edu.cn

芳纶纤维与树脂基体改性对复合材料剪切性能的影响

梁起睿[1,2,4]，叶金蕊[3,4]，颜丙越[1]，刘 凯[3,4]，何剑飞[1]，姬晓龙[3,4]，侯 晓[3]

（1.先进输电技术国家重点实验室，北京 102209；2. 沈阳建筑大学 材料科学与工程学院，辽宁 沈阳 110168；
3. 北京理工大学 宇航学院，北京 100081；4. 北京理工大学唐山研究院，河北 唐山 063000）

摘要：芳纶纤维表面惰性会影响其与树脂间的浸润性能和界面结合强度，因此限制了芳纶纤维复合材料在航空、航天、输电等领域的应用。为了对比纤维表面改性和树脂基体改性技术对芳纶纤维复合材料层间剪切性能的影响，文中结合光学和力学测试方法对不同改性技术及处理过程对芳纶纤维表面刻蚀的影响机制开展了深入研究。结果表明，乙酸酐化学刻蚀会对芳纶纤维表面基团产生影响且增加表面粗糙度。热氧化刻蚀处理后表面粗糙度显著增加，具有明显“沟壑”状。然而，当乙酸酐化学刻蚀处理时间高于6 h、热氧化刻蚀处理时间高于4 min时，纤维内部结构就会受到损伤，导致复合材料层间剪切性能降低。超声浸渍改性处理后，纤维表面粗糙度有一定增加，纤维表面附着的气体将会排出，超过20 min后改性效果趋于稳定。使用偶联剂改性树脂基体可以增加纤维表面的键合作用，当添加量超过3%时，树脂分子间的过度交联导致复合材料层间剪切性能下降。研究结果为提高芳纶复合材料浸润性能和界面强度提供了理论依据，对航空航天、电力系统中芳纶复合材料设计及制造研究具有参考价值。

关键词：芳纶纤维表面改性；界面强度；树脂基体改性；微观形貌；浸润性能

中图分类号：TB332 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）02-0091-10

芳纶纤维又称芳酰胺纤维(Aramid fiber)，是一种由芳香族聚酰胺树脂纺成的树脂基复合材料用增强材料，具有高强度、高模量、耐高温、低密度等优异性能[1,2]。随着复合材料技术的快速发展，由芳纶纤维和环氧树脂基体堆叠而成的芳纶纤维复合材料(Aramid fiber-reinforced polymer, AFRP)被广泛应用于航空航天、船舶、医疗器械等领域[3,4]。而芳纶纤维复合材料中的纤维/树脂界面作为连接基体与芳纶纤维的桥梁，能将作用于复合材料的载荷由基体传递给纤维，是影响复合材料力学性能的重要因素[5]。然而，芳纶纤维具有表面粗糙度低和化学惰性等缺点，使纤维与树脂基体之间不易建立物理锚合及化学键合等作用[6,7]。因此，开展芳纶纤维表面改性技术和树脂基体改性技术对复合材料界面强度及纤维/树脂浸润性能的影响研究具有重要意义。

近几十年来，国内外研究学者针对芳纶纤维复合材料的纤维表面改性做了大量的研究。Yue等使用乙酸酐溶液处理芳纶纤维后，通过原子力显微镜观察到纤维表面存在凹凸不平、深浅不一的深槽，其表面粗糙度有一定增加，导致复合材料的界面强度明显增加[8]。季家友用乙酸酐对芳纶纤维进行改性，并测量其弯曲强度，结果表明，经改性处理过的纤维表面较未处理时含氧基团增加、表面变粗糙，制备的复合材料的弯曲强度较未处理时提高了35.8%[9]。周琴等研究发现芳纶纤维在空气条件下热氧化，150~200 ℃温度范围内表现为纤维表层上浆剂挥发，超过250 ℃后会出现分子链的氧化并重新排列，使芳纶纤维与环氧树脂微滴间的界面剪切强度提

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0020
收稿日期：2023-04-18
基金项目：先进输电技术国家重点实验室开放基金项目 (GEIRI-SKL-2021-004）
通讯联系人：叶金蕊，主要从事复合材料力学研究，E-mail: yejinrui@bit.edu.cn;
刘凯，主要从事复合材料力学研究，E-mail: liukai0704@bit.edu.cn

高[10]。Liu等对比分析了不同超声处理条件对芳纶纤维与环氧树脂的润湿性、环氧树脂黏度、表面张力及芳纶纤维表面特性的影响[11]。刘丽等发现超声处理方法可以通过增加纤维表面极性官能团来改善芳纶纤维和环氧树脂之间的浸润性，超声对芳纶纤维表面产生的刻蚀作用也可以增大纤维比表面积，进而提升复合材料层间剪切强度[12]。Zhang等通过在芳纶纸表面涂覆含有N, N二甲基乙酰胺(DMAc)-$CaCl_2$和高分子量聚间苯异酞酰胺聚合物的间位芳纶溶液，有效地改善了芳纶纤维之间的界面键合，从而提高了间位芳纶复合材料的力学性能和绝缘性能[13]。结果表明，与对照组相比，合成的芳纶纤维的拉伸强度、模量、内黏结强度和撕裂指数分别提高了83%，58%，173%和89%；芳纶纤维复合材料的击穿强度比对照组高出190%，达到26.46 kV/mm。Lv等设计了胺官能团碳纳米管与纤维表面的—COOH基团发生缩合反应，实现了高密度碳纳米管在芳纶纤维表面的化学接枝[14]。力学性能测试表明，接枝聚丙烯酸-二乙烯苯共聚物和碳纳米管后，芳纶纤维的力学性能几乎没有受到损伤，界面剪切强度分别提高了53.1%和69.1%。Han等在超临界二氧化碳($scCO_2$)中使用丙烯酸(AA)对芳纶纤维进行了表面改性，$scCO_2$作为改性反应介质中常规有机溶剂的替代品，其自由基与AA接枝聚合使芳纶纤维表面粗糙，形成致密的聚合物涂层，且表面改性后纤维-基质的界面剪切强度提高了53.4%[15]。Chen提出了一种基于氨基末端超支化聚酰胺(HBP)的芳纶纤维表面改性方法，结果表明，HBP涂层提高了纤维表面粗糙度，实现了氨基的表面功能化[16]。由此可见，上述文献更多是从力学性能的角度开展不同工艺方法的优化，而缺乏不同改性方法处理下芳纶纤维表面形貌和纤维/树脂界面损伤的机制研究。

针对芳纶纤维复合材料中树脂基体改性问题，国内外学者也做了大量实验和研究。Wei等在制备苯酚甲醛(PF)树脂中加入有机硅烷偶联剂KH550，结果表明，将KH550接枝到PF树脂上，有效地阻断了极性酚羟基，降低了吸水率，提高了固化后的PF树脂的体积阻力[17]。Wang等用硅烷偶联剂KH550对双酚A环氧树脂E51进行改性，利用旋转黏度计和旋转流变体研究了有机硅环氧改性聚氨酯(MEPU)的表观黏度和剪切应变黏度，并讨论了有机硅的用量对MEPU的黏度、力学性能和热稳定性的影响[18]。杨燕宁等采用硅烷偶联剂KH-550对芳纶复合材料进行改性处理，通过单因素法分析了不同处理浓度、处理温度和处理时间对芳纶纤维断裂强力和界面剪切强度的影响，并获得了芳纶复合材料最佳改性方案[19]。姚海松等采用侧链氨基硅油和小分子偶联剂KH-560为原料合成了一系列氨基硅油高分子偶联剂并用作双酚A型环氧树脂体系的改性剂，研究了改性剂含量等对改性环氧固化物的冲击强度、拉伸强度、断裂伸长率、玻璃化转变温度和断裂面形态等的影响[20]。综上所述，以上研究均只对树脂基体本身进行了解释，而对于纤维/树脂界面问题并没有深入探索，近年研究主要针对芳纶复合材料的纤维改性及基体改性方法优化和工艺参数影响分析，但不同改性方法处理下芳纶纤维表面形貌和纤维/树脂界面损伤机制仍需进一步讨论。

本文以芳纶纤维为研究对象，研究了3种纤维表面改性技术(乙酸酐化学刻蚀、热氧化刻蚀、超声浸渍改性技术)以及1种树脂基体改性技术(偶联剂改性技术)对芳纶纤维表面刻蚀的作用机理以及对纤维/树脂浸润性能的改善效果。通过开展层间剪切、扫描电镜和傅里叶变换红外光谱研究，从宏观和微观的角度讨论了纤维表面改性技术和树脂基体改性技术对芳纶纤维表面刻蚀和纤维/树脂浸润效果的影响机制。结合纤维表面形貌及复合材料剪切性能测试结果，揭示了不同改性方法及其处理过程对芳纶纤维表面微观形貌的影响规律，获得了较优的芳纶纤维表面改性技术和树脂基体改性技术参数，为提升芳纶纤维增强树脂基复合材料的服役可靠性提供了理论依据。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

K1414芳纶纤维(1000D)：烟台泰和公司；双酚A环氧树脂E51(工业级，环氧值0.51)、聚酰胺固化剂(分析纯)：上海麦克林生化科技有限公司；硅烷偶联剂KH-550：分析纯，国药集团化学试剂有限公司；乙酸酐(分析纯)、无水乙醇(分析纯)、丙酮(化学纯)：西陇科学有限公司；蒸馏水：自制。

1.2　芳纶纤维表面改性方法

1.2.1　乙酸酐化学刻蚀技术:为了分析乙酸酐处理时间对芳纶纤维表面形貌的影响,取适量乙酸酐溶液置于耐腐蚀烧杯中;随后将芳纶纤维布置于乙酸酐溶液中,于室温条件下分别浸泡0 h,4 h,8 h,12 h和16 h。取出芳纶纤维布后,使用蒸馏水反复清洗3次以上,在80 ℃置于鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司,型号DZF-6216A)中烘干10 h后密封保存备用。

1.2.2　热氧化刻蚀技术:在进行芳纶纤维热氧化刻蚀处理前需要对芳纶纤维进行热失重分析,使用热重分析仪(耐驰科学仪器商贸(上海)有限公司,型号STA2500A-0299-N)测得热失重曲线,通过热失重曲线分析确定热氧化刻蚀的处理温度。芳纶纤维的热失重曲线如Fig.1所示,测试温度范围为0~800 ℃,在空气和氮气气氛中的升温速率均为10 ℃/min。从图中可以看出,芳纶纤维的热失重曲线随着温度的升高呈现出下降趋势,这是由于芳纶纤维表面发生的氧化、分解等反应导致纤维质量下降。此外,在空气气氛中的芳纶纤维表现出更明显的失重行为,当温度低于500 ℃时,热失重曲线趋于平缓,质量损失缓慢减少。但超过500 ℃后芳纶纤维表现出明显的质量损失现象,此时芳纶纤维分子链开始发生断裂分解,进而产生剧烈的降解、炭化等现象[10,21]。因此,选定500 ℃为芳纶纤维的热氧化刻蚀处理温度。

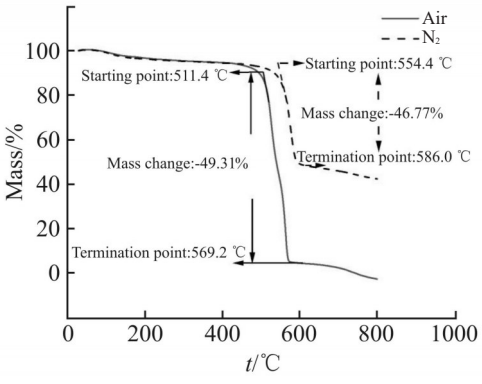


Fig. 1　Thermogravimetric curve of aramid fiber in air and nitrogen atmosphere

将芳纶纤维布裁剪成5 cm×5 cm尺寸大小并置于适量丙酮溶液中,浸渍洗涤5 h后使用蒸馏水反复清洗3次,在80 ℃于鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司,型号DZF-6216A)中烘干备用。为了分析不同热氧化处理时间对纤维表面形貌的影响,将5种试样置于马弗炉(天津中环电炉股份有限公司,型号SX-G36123)中,在500 ℃分别恒温热处理0 min,2 min,4 min,6 min和8 min,热氧化处理结束后冷却至室温备用。

1.2.3　超声浸渍改性技术:使用E51环氧树脂和双氧水(3%)制备超声浸渍处理液,使用电子天平(英国ADAM公司,型号PWC214)进行称重,质量比为1:2;利用恒温磁力搅拌器(上海司乐仪器有限公司,型号T09-1S)进行制备,制备完成后,将芳纶纤维布和适量处理液置于烧杯中。将烧杯置于超声波清洗机(宁波新芝生物科技股份有限公司,型号SB-5200DT)中,设置超声频率为20 kHz,在室温条件下通过超声振动来完成超声浸渍改性。为了对比不同超声处理时间对芳纶纤维表面形貌的影响,对5种试样分别进行超声处理10 min,20 min,30 min,40 min和50 min;超声处理结束后使用蒸馏水清洗芳纶纤维3次,在80 ℃置于鼓风干燥箱中烘干10 h后备用。

1.3　树脂基体改性方法

采用偶联剂进行树脂基体改性,为了分析偶联剂添加量对改性效果的影响,将不同含量的KH550型号硅烷偶联剂与环氧树脂E-51在室温条件(25 ℃)混合均匀。KH550的用量分别为环氧树脂质量的0%,1%,2%,3%和4%,使用恒温磁力搅拌器(上海司乐仪器有限公司,型号T09-1S)充分搅拌均匀后得到不同硅烷偶联剂添加含量的改性树脂溶液。

1.4　复合材料试样制备过程

分别使用1.2.1和1.2.2节中的改性芳纶纤维布和改性树脂采用真空浸渍成型工艺进行复合材料制备。首先在试验平台上放置1块大小合适的玻璃平板,用无水乙醇清理平板污物,晾干后均匀涂一层脱模剂,为使制品较容易脱模,需在玻璃平板上涂抹3遍脱模剂。随后按照合适尺寸将芳纶纤维布、脱模布和导流布进行裁剪,依次进行铺层和模具密封。确认好密封环境后,将环氧树脂E51、聚酰胺固化剂按照100:46的比例混合均匀,放入真空干燥箱中抽真空15 min去除气泡。打开真空泵进行真空灌注,随后将灌注好的模具放入鼓风干燥箱中,以2 ℃/min速率升温至100 ℃,130 ℃和160 ℃,在温度梯度下

分别固化1 h，2 h和2 h；待自然冷却至室温后卸模，并将试样裁剪为25 mm×6 mm×2 mm标准尺寸。

1.5 测试与表征

1.5.1 *层间剪切强度测试*：采用电子万能试验机（力试（上海）科学仪器有限公司，型号LE3104-H300）对复合材料进行层间剪切强度测试，按照ASTM-D2344标准采用短梁剪切方法测试复合材料性能。测试温度与相对湿度条件分别为20 ℃和50%，试样尺寸25 mm×6 mm×2 mm，跨度厚度比为5:1，十字压头加载速度为2 mm/min，每组测5个试样取平均值。计算复合材料剪切强度值的公式如式(1)

$$\tau = \frac{3P_b}{4b \cdot h} \tag{1}$$

式中：τ——复合材料的剪切强度值，MPa；P_b——试样破坏时承受的最大载荷，N；b——试样宽度，mm；h——试样厚度，mm。

1.5.2 *扫描电镜分析*：采用扫描电子显微（SEM，德国蔡司公司，型号ZEISS Gemini 300）分别对乙酸酐刻蚀处理后的芳纶纤维、热氧化刻蚀后的芳纶纤维和超声浸渍处理后的芳纶纤维表面形貌进行观察，并将其与未改性的芳纶纤维以及不同处理时间的芳纶纤维表面形貌对比，其加速电压为25 kV。

1.5.3 *傅里叶变换红外光谱分析*：采用傅里叶变换红外光谱仪（赛默飞世尔科技（中国）有限公司，型号Thermo Scientific Nicolet iS20）扫描乙酸酐刻蚀处理前后和热氧化刻蚀处理前后的芳纶纤维表面，通过对比特征峰变化分析表面化学结构的变化。波长范围为500~4000 cm^{-1}。

2 结果与讨论

2.1 乙酸酐化学刻蚀分析

2.1.1 *红外光谱分析*：Fig.2为芳纶纤维在不同乙酸酐处理时间的红外光谱图。从Fig.2中可以看出，所有测试试样在3307 cm^{-1}波长处出现明显的伸缩振动(酰胺基上的N—H键)，而在1637cm^{-1}波长附近出现振动吸收峰并产生了振动伸缩(—CO—键)，在1220 cm^{-1}附近产生的吸收峰发生的是振动耦合（CONH—基团中的—NH—键和—CN—键），均为芳纶纤维的特征吸收谱带[9]。此外，芳纶纤维经过乙酸酐刻蚀后，图谱中并无新的吸收峰出现，所对应特征峰的位置也没有明显改变，只是其相对强度发生了变化。—CO—键的伸缩振动吸收峰强度相对增强，而酰胺基上N—H键的伸缩振动吸收峰强度相对减弱，表明乙酸酐在芳纶纤维表面引入了某些含氧官能团。芳纶纤维表面含氧基团所占的比例相对增加，从而优化了纤维的表面性质，减弱了本身的表面惰性，最终提高了纤维与树脂的结合能力。

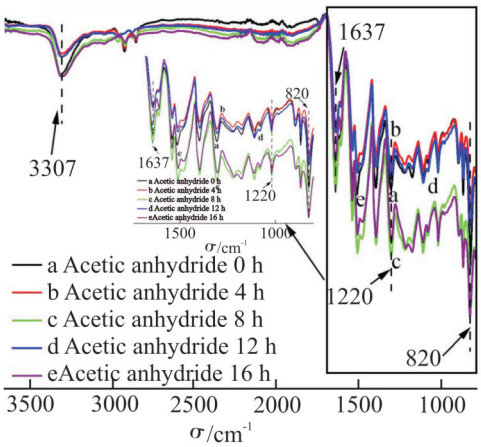


Fig. 2 Infrared spectra of aramid fiber under different acetic anhydride chemical etching conditions

2.1.2 *表面微观形貌*：Fig.3为乙酸酐试剂处理0 h，4 h，8 h，12 h和16 h后芳纶纤维表面的微观形貌图。从Fig.3(a)~Fig.3(c)中可以看出，乙酸酐试剂对芳纶纤维表面具有明显的化学刻蚀效果，能够实现纤维表面的粗糙化，可增大纤维与树脂的接触面积，进而提高与树脂的界面结合强度。但随着处理时间的延长，纤维表面出现的“沟壑”增多；当处理时间超过12 h后，乙酸酐试剂过度腐蚀芳纶纤维，导致其内部结构被破坏，降低与树脂的界面结合强度，如Fig.3(d)和Fig.3(e)所示。

2.1.3 *力学性能*：Fig.4为不同处理时间下芳纶纤维复合材料层间剪切强度的曲线图。针对乙酸酐化学刻蚀对复合材料层间剪切强度的影响机理进行了探究。从Fig.4中可以看出，乙酸酐化学刻蚀处理能够有效提升芳纶纤维复合材料的层间剪切强度，且随着处理时间的延长呈现出先增大后减小的趋势。结合乙酸酐化学刻蚀处理后微观表面形貌和红外光谱图结果来看，这是由于乙酸酐试剂对芳纶纤维具有腐蚀效果，且提高了含氧基团所占的比例，处理时间较短时芳纶纤维表面发生腐蚀，纤维表面粗糙度增加，如Fig.3(b)和Fig.3(c)中芳纶纤维表面形貌所示。

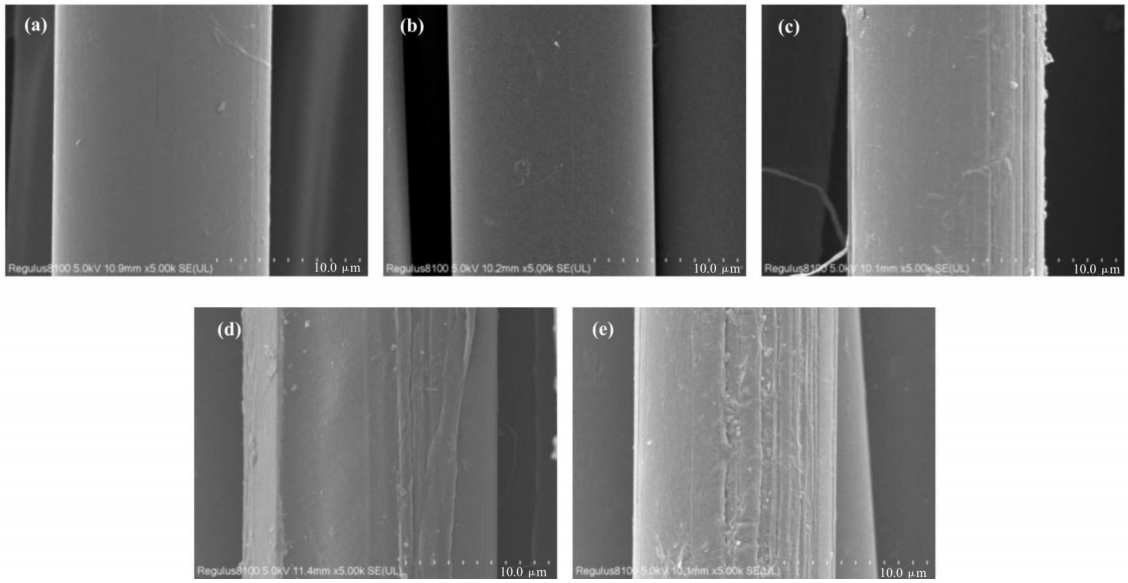


Fig. 3 Surface morphology of aramid fiber after acetic anhydride chemical etching
(a): 0 h; (b): 4 h; (c): 8 h; (d): 12 h; (e): 16 h

当处理时间为12 h时,芳纶纤维表面具有较深的“沟壑”,如Fig.3(d)所示;当处理时间为16 h时,由于乙酸酐试剂腐蚀纤维的程度加深,导致纤维内部产生损伤,降低了纤维本身性能,从而造成复合材料层间剪切性能降低,如Fig.3(e)所示。从Fig.3和Fig.4可以看出,乙酸酐试剂处理芳纶纤维的最佳时间为12 h,此时的纤维表面性能、树脂与纤维的表面浸润性能、复合材料的层间剪切性能最优。

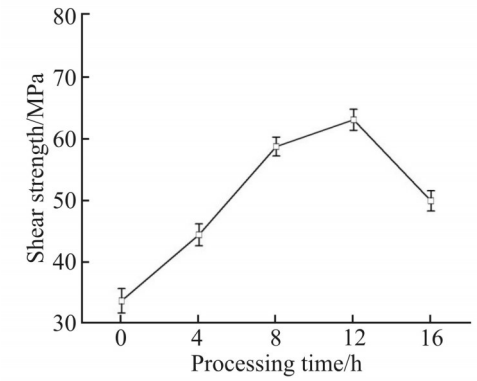


Fig. 4 Curves of interlaminar shear strength of composites with different treatment time

2.2 热氧化刻蚀分析

2.2.1 红外光谱分析:Fig.5为芳纶纤维在空气条件下的热氧化刻蚀处理前后(500 ℃)的红外光谱图。从Fig.5可以看出,芳纶纤维在3300 cm^{-1}处产生吸收峰(N—H键,来源于结合态氢键)、在1637 cm^{-1}处发生伸缩振动(酰胺I带上的—CO—键)、在1537 cm^{-1}处发生了振动收缩(C—N键)和振动弯曲耦合(N—H键)、在1300 cm^{-1}产生了弯曲振动(N—H键),这些收缩、弯曲和耦合振动均来自纤维表面的酰胺键。另外,从Fig.5还可以看出芳纶纤维主链化学键并没有明显的变化,只是在1637 cm^{-1},1537 cm^{-1}和1300 cm^{-1}处发生了明显差异,经过高温处理后,在1637 cm^{-1}附近(—CO—伸缩振动)出现弱的吸收峰并且热

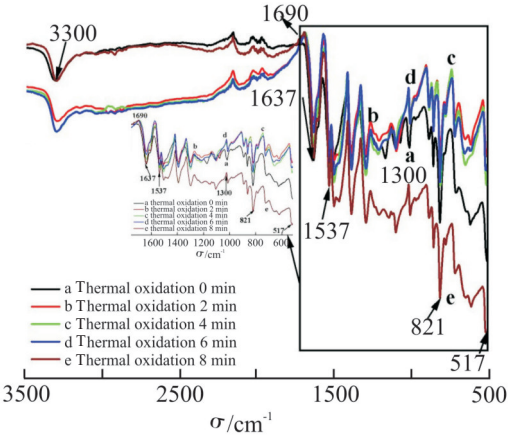


Fig. 5 Infrared spectra of aramid fiber under different thermal oxidation etching conditions

氧化8 min时变化特别明显,说明经过高温处理,—CO—键的结构可能发生了变化。1537 cm^{-1}和1300 cm^{-1}附近分别为C—N键伸缩振动和N—H键弯曲振动耦合,该位置的振动取决于苯环的位置和

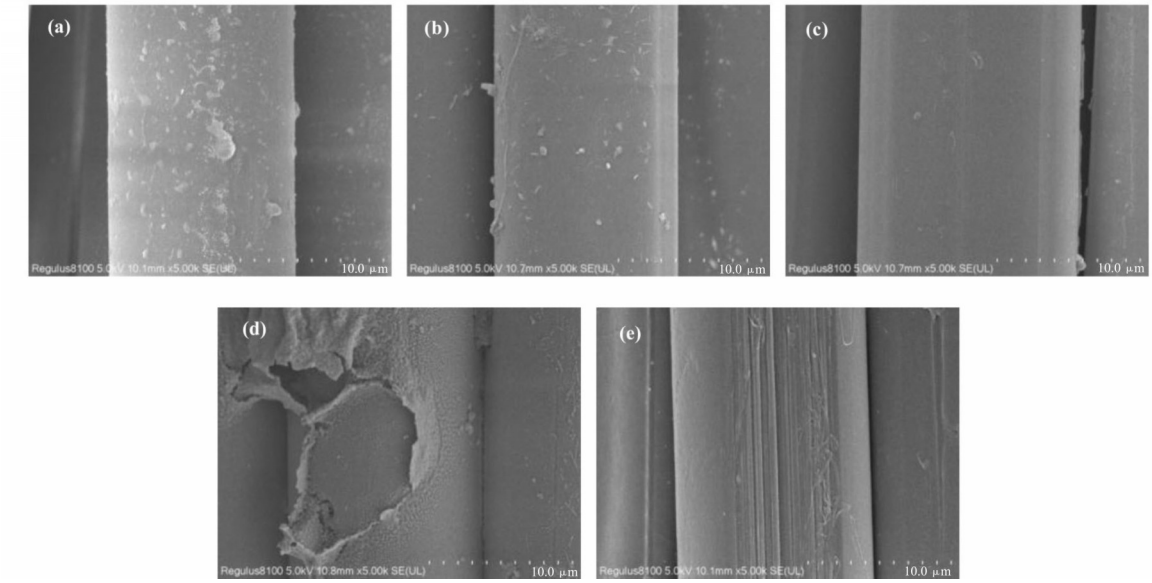


Fig. 6 Surface morphology of aramid fiber after thermal oxidation etching
(a): 0 min; (b): 2 min; (c): 4 min; (d): 6 min; (e): 8 min

极性，由于高温处理导致分子链间氢键加强进而振动加强。

2.2.2 *表面微观形貌*：Fig.6为热氧化刻蚀处理0 min，2 min，4 min，6 min，8 min后的芳纶纤维表面形貌图。从Fig.6(a)和Fig.6(b)中可以看出，热氧化刻蚀处理2 min时的芳纶纤维表面出现鳞片状痕迹；且随着热氧化处理时间延长鳞片状痕迹增多，表面粗糙度进一步增加(热氧化刻蚀处理4 min)。热氧化处理6 min时，纤维表面出现大量刻蚀痕迹，出现沟槽及坑洼，如Fig.6(c)所示；热氧化处理8 min时，芳纶纤维表面发生了表皮脱落，纤维芯层开始受到热氧化的腐蚀，破坏了纤维本身原有结构，如Fig.6(d)所示。结果表明热氧化处理能够使纤维表面粗糙化，可提高树脂与纤维表面的接触面积，从而提升芳纶纤维复合材料的层间剪切强度，最佳的热氧化刻蚀处理时间为4 min。

2.2.3 *力学性能*：Fig.7为不同热氧化刻蚀时间下的复合材料层间剪切强度曲线。对热氧化刻蚀对复合材料层间强度的影响机理进行分析。从Fig.7中可以看出，热氧化刻蚀后，复合材料层间剪切强度呈先增大后降低的趋势，未进行热氧化处理的复合材料层间剪切强度较低，而热氧化处理2 min后复合材料的层间剪切强度提高了43%。这是由于热氧化刻蚀处理后的“沟壑”使树脂与纤维表面的接触面积增加，进而提升了芳纶纤维复合材料的层间剪切强度，如Fig.6(b)所示。当热氧化处理4 min后，复合材料的层间剪切强度进一步提高，这是由于纤维表面存在大量鳞片状痕迹，表面粗糙度进一步增加，如Fig.6(c)所示。但随着热氧化时间进一步延长至6 min和8 min，复合材料的层间剪切强度呈现出下降趋势；这是由于长时间的热氧化刻蚀处理使得纤维内部结构受损，如Fig.6(d)和Fig.6(e)所示。

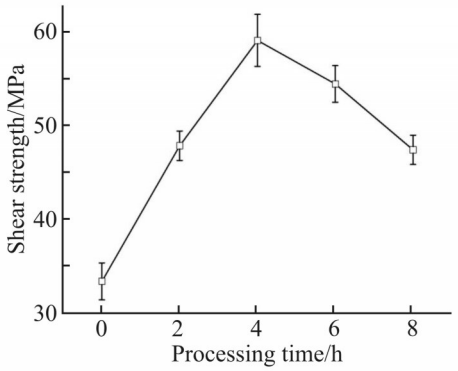


Fig. 7 Interlaminar shear strength curve of composites at different thermal oxidation etching time

2.3 超声浸渍改性分析

2.3.1 *微观表面形貌*：Fig.8为超声浸渍处理前与超声浸渍处理10 min，20 min，30 min，40 min和50 min的芳纶纤维表面形貌图。从Fig.8(a)与Fig.8(b)对比可知，超声浸渍处理10 min后纤维表面并未出现明

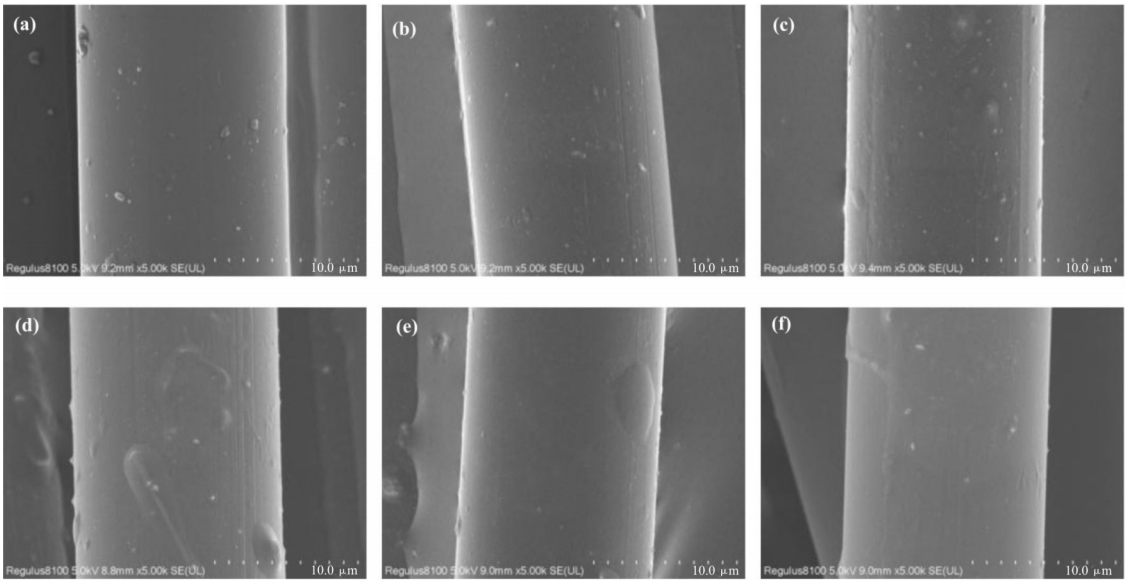


Fig. 8 Surface morphology of aramid fiber
(a): before ultrasonic treatment; (b): ultrasonic treatment for 10 min; (c): ultrasonic treatment for 20 min; (d): ultrasonic treatment for 30 min; (e): ultrasonic treatment for 40 min; (f): ultrasonic treatment for 50 min

显的沟壑,纤维表面粗糙度变化不明显,所制备复合材料的层间剪切强度无明显提升。当超声浸渍处理20 min时,纤维表面粗糙度增加,表面环氧树脂附着面明显增大,如Fig.8(c)所示。但随着超声浸渍处理时间延长至30~50 min时,纤维表面粗糙度并没有明显的改变,纤维表面附着的树脂也无明显增多。这是由于超声波对芳纶纤维表面的刻蚀作用有限,而环氧树脂在微波作用下逐渐渗入芳纶纤维间;但随着时间延长,纤维表面与树脂间气体消除殆尽,导致表面树脂附着不再发生明显改变,如Fig.8(d)~Fig.8(f)所示。

2.3.2 力学性能:将芳纶纤维浸渍在树脂溶液中超声处理10 min,20 min,30 min,40 min和50 min,超声浸渍完成后制备芳纶纤维复合材料试样。Fig.9所示为不同超声处理时间制备的复合材料层间剪切强度曲线,对超声浸渍处理对复合材料层间剪切强度的影响机制进行了分析。从图中可以看出,超声处理能够有效提升芳纶纤维增强复合材料的层间剪切强度,但是随着超声处理时间的延长,改善效果不再明显。这是由于超声浸渍处理能够将纤维表面附着的气体排出,并通过降低树脂表面张力实现纤维/树脂的全面浸渍,进而消除了表面气泡缺陷,提高复合材料的层间剪切强度。但纤维与树脂基体的附着力较小,纤维与树脂基体的表面浸润性不会随着处理时间延长而发生改变,在纤维间附着的气体完全排出后,随着超声处理时间延长,层间剪切强度不再发生明显变化。

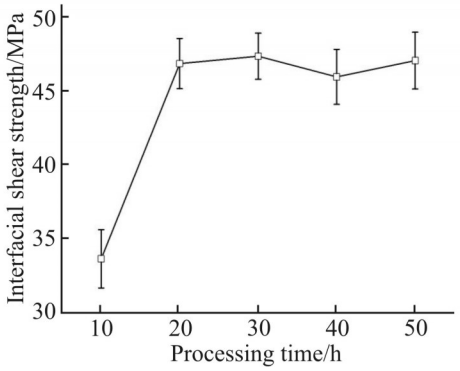


Fig. 9 Interlaminar shear strength curve of composites prepared with different ultrasonic treatment time

2.4 树脂基体改性分析

针对树脂基体改性后对复合材料层间剪切强度的机理进行具体分析。Fig.10为不同偶联剂添加量改性树脂与芳纶纤维布制备的复合材料层间剪切强度曲线。从图中可以看出,树脂中添加偶联剂后复合材料的层间剪切强度明显升高,这是因为偶联剂中的双官能团结构连接了树脂与纤维表面,提高了纤维/树脂的浸润性能,导致复合材料剪切强度提高。然而,随着偶联剂添加含量的增加复合材料层

间剪切强度呈现先升高后下降的趋势，在偶联剂质量分数为3%时出现最大值，较未添加偶联剂的试样升高了25%，但超过3%时反而引起层间剪切强度下降。这是由于偶联剂添加含量过大时，与芳纶纤维产生了过度交联反应，使得纤维内部网链受力不均匀，影响到了环氧树脂本身的固化反应，从而导致复合材料层间剪切强度下降[14,22]。

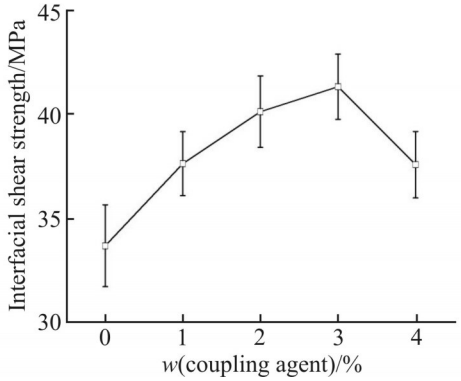


Fig. 10 Interlaminar shear strength curve of composite prepared by modified resin with different amounts of coupling agent

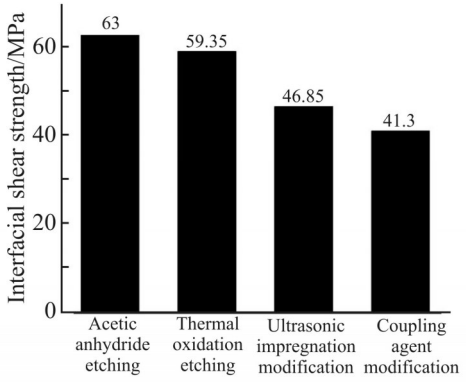


Fig. 11 Interlaminar shear strength of composites treated by different modification methods

2.5 纤维表面改性与树脂基体改性效果对比

Fig.11为不同改性方法处理后复合材料的最佳层间剪切强度，从图中可以看出，前3种使用纤维表面改性方法处理后的复合材料具有较高的层间剪切强度，其中乙酸酐化学刻蚀效果最好可达63 MPa，热氧化改性效果次之，为53.35 MPa，超声浸渍改性效果较低，仅有46.52 MPa。而使用树脂改性处理后的复合材料层间剪切强度最低，仅有41.3 MPa。SEM和力学测试结果表明，对于芳纶纤维复合材料层间剪切强度来说，芳纶纤维表面改性方法带来的改善效果要远大于树脂基体改性的效果。纤维表面经刻蚀后产生的不规则“沟壑”与树脂基体产生的浸润相互嵌合，显著改变了纤维与树脂的界面结合强度，并优于偶联剂与树脂分子链反应产生的基团取代作用。此外，从纤维表面微观图片还可以了解到，与热氧化改性和超声浸渍改性相比，乙酸酐改性对纤维表面处理的效果最明显，表面较多的“沟壑”使复合材料具有更好的层间剪切强度。

3 结论

本文从宏观力学性能和微观形貌上对比了3种纤维表面改性技术和1种基体改性技术对芳纶纤维表面刻蚀的作用机理及对纤维/树脂浸润性能的改善效果。针对不同技术对芳纶纤维和环氧树脂的处理过程深入探讨了不同改性方法及其处理过程对纤维表面形貌、纤维/树脂界面微观形貌及复合材料剪切性能的影响机制。本文对芳纶纤维与树脂基体改性进行一定的总结与探究，为提高芳纶复合材料浸润性能和界面强度提供了理论依据，对航空航天、电力系统中芳纶复合材料材料设计及制造研究具有参考价值。主要结论如下。

(1) 从纤维微观形貌上可以看出，乙酸酐化学刻蚀改性技术和热氧化刻蚀改性技术对纤维具有较明显的改性效果，纤维表面具有明显的“沟壑”；但乙酸酐化学刻蚀处理超过12 h和热氧化刻蚀处理超过4 min会导致纤维表面腐蚀过深，可能损伤纤维内部结构，进而导致复合材料剪切性能降低。

(2) 添加偶联剂和超声浸渍处理可以提高树脂与纤维间的浸润性能，但超声浸渍处理时间超过20 min后改性效果趋于稳定，当偶联剂添加量超过3%时反而影响其与纤维和树脂的交联作用，进而导致复合材料剪切性能降低。

参考文献：

[1] 乌云其其格, 张超, 金鹏, 等. 一种OOA成型中温固化环氧树脂芳纶纤维预浸料研究[J]. 纤维复合材料, 2022, 39(3): 61-66.
Wuyunqiqige, Zhang C, Jin P, *et al*. Study on an OOA forming medium temperature curing aramid fiber/epoxy prepreg[J]. Fiber Composites, 2022, 39(3): 61-66.

[2] 张雄斌, 贺辛亥, 程稼稷. 芳纶纤维表面改性及其增强树脂基复合材料制备的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(8): 149-153.
Zhang X B, He X H, Cheng J J. Research progress on surface

modification of aramid fibers and preparation of their reinforced resin matrix composites[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(8): 149-153.

[3] Perepelkin K E, Machalaba N N, Kvaratskheliya V A. Properties of armos para- aramid fibers in conditions of use. comparision with other para-aramids[J]. Fibre Chemistry, 2001, 33: 105-114.

[4] Perepelkin K E, Andreeva I V, Pakshver E A, *et al*. Thermal characteristic of para-aramid fibers[J]. Fibre Chemistry, 2003, 35: 265-269.

[5] Kalantar J, Drzal L T. The bonding mechanism of aramid fibers to epoxy matrices. part 1 a review of the literature[J]. Journal of Materials Science, 1990, 25: 4186-4193.

[6] Day R J, Hewson K D, Lovell P A. Surface modification and its effect on the interfacial properties of model aramid- fibre/epoxy composites[J]. Composites Science and Technology, 2002, 62: 153-166.

[7] 翟振强, 李英哲, 黄伟, 等. 芳纶纳米纤维强化浸渍处理芳纶纤维及其橡胶复合材料的界面黏合性能[J]. 复合材料学报, 2022, 39(9): 4327-4336.
Zhai Z Q, Li Y Z, Huang W, *et al*. Aramid nanofiber reinforce dipping of fibers and its effect on the inter- facial adhesive properties of aramid fiber to rubber[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(9): 4327-4336.

[8] Yue C Y, Padmanabhan K. Interfacial studies on surface modified Kevlar fiber epoxy matrix composites[J]. Composites Part B, 1999, 30: 205-217.

[9] 季家友, 夏宁, 苏奇, 等. 乙酸酐改性对芳纶/环氧复合材料的影响[J]. 武汉工程大学学报,2014, 36(7): 39-42.
Jiu J Y, Xia N，Su Q, *et al*. Effect of acetic anhydride modification on interface of aramid fiber/epoxy composites[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology,2014, 36(7): 39-42.

[10] 周琴, 李杨, 钟代飞, 等. 芳纶纤维的热氧化处理及对环氧树脂界面黏结的影响[J]. 塑料科技, 2021, 49(5): 1-6.
Zhou Q, Li Y, Zhong D F, *et al*. The effect of thermal oxidation treatment of aramid fiber on interfacial adhesion of epoxy fiber [J]. Plastics Science and Technology, 2021, 49(5): 1-6.

[11] Liu L, Huang Y D, Zhang Z Q, *et al*. Effect of ultrasound on wettability between aramid fibers and epoxy resin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99: 3172-3177.

[12] 刘丽, 张翔, 黄玉东, 等. 超声作用对芳纶纤维表面性质的影响[J]. 复合材料学报, 2003, 20(2): 35-40.
Liu L, Zhang X, Huang Y D, *et al*. Effect of ultrasonic treatment on surface characteristics of aramid[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2003, 20(2): 35-40.

[13] Zhang H, Du X Y, Liu J W, *et al*. A novel and effective approach to enhance the interfacial interactions of meta- aramid fibers[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2023, 120: 244-253.

[14] Lv J W, Cheng Z, Wu H, *et al*. In- situ polymerization and covalent modification on aramid fiber surface via direct fluorination for interfacial enhancement[J]. Composites Part B: Engineering, 2020, 182: 107608.

[15] Han Y T, Tada K, Osawa K, *et al.* Surface modification of aramid fiber with acrylic acid assisted by supercritical carbon dioxide[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2023, 192: 105787.

[16] Chen J Y, Zhao L H, Zhou K. Improvement in the mechanical performance of multi jet fusion- printed aramid fiber/polyamide 12 composites by fiber surface modification[J]. Additive Manufacturing, 2022, 51: 102576.

[17] Wei Q, Wang W H. Properties of phenol formaldehyde resin modified with silane coupling agent(KH550) [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2018, 84: 166-172.

[18] Wang J J, Fan K X, Du J H, *et al*. Effect of organosilicon modified epoxy resin on slurry viscosity and mechanical properties of polyurethane grouting materials[J]. Construction and Building Materials, 2023, 387: 131585.

[19] 杨燕宁, 孟家光, 程燕婷, 等. 硅烷偶联剂对芳纶的优化改性[J]. 高科技纤维与应用, 2017, 42(5): 16-19.
Yang Y N, Meng J G, Cheng Y T, *et al*. Study on modified aramid with silane coupling agent[J]. Hi- Tech Fiber and Application, 2017, 42(5): 16-19.

[20] 姚海松, 刘伟区, 侯孟华, 等. 高分子硅烷偶联剂改性环氧树脂性能研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(2): 133-136.
Yao H S, Liu W Q, Hou M H, *et al*. Investigation on epoxy resins modified by polymer coupling agent[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2006, 22(2): 133-136.

[21] 周琴,马义岚,李杨, 等.热氧化处理时间对芳纶纤维表面聚集态结构和性能的影响[J]. 塑料工业, 2021, 49(5): 143-148.
Zhou Q, Ma Y L, Li Y, *et al*. Effect of thermal oxidation treatment time on surface aggregation structure and properties of aramid fiber[J]. China Plastics Industry, 2021, 49(5): 143-148.

[22] 刘龙, 梁森, 王得盼, 等. 硅烷偶联剂及氧化石墨烯二次改性对芳纶纤维界面性能的影响[J]. 材料工程, 2022, 50(1): 145-153.
Liu L, Liang S, Wang D P, *et al*. Effects of secondary modification of silane coupling agent and graphene oxide on interfacial properties of aramid fiber[J]. Journal of Materials Engineering, 2022, 50(1): 145-153.

Effect of Modification of Aramid Fiber and Resin Matrix on Shear Properties of Composites

Qirui Liang[1,2,4], Jinrui Ye[3,4], Bingyue Yan[1], Kai Liu[3,4], Jianfei He[1], Xiaolong Ji[3,4], Xiao Hou[3]

(*1. State Grid Smart Grid Research Institute Co. LTD, Beijing 102209, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China; 3. School of Aerospace Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 4. Tangshan Research Institute, Beijing Institute of Technology, Tangshan 063000, China*)

ABSTRACT: The surface inertness of aramid fiber will affect the wetting property and interface bonding strength between aramid fiber and resin, so the application of aramid fiber composite in aviation, aerospace, power transmission and other fields is limited. In order to compare the effects of fiber surface modification and resin matrix modification on the interlayer shear properties of aramid fiber composites, the effects of different modification techniques and treatment processes on the surface etching of aramid fiber were studied by combining optical and mechanical testing methods. The results show that acetic anhydride chemical etching can affect the surface groups of aramid fiber and increase the surface roughness. After thermal oxidation etching treatment, the surface roughness increases significantly, with obvious "gully" shape. However, when the chemical etching time of acetic anhydride is more than 6 h, and the thermal oxidation etching time is more than 4 min, the internal structure of the fiber is damaged, and the interlayer shear performance of the composite is reduced. After ultrasonic impregnation treatment, the surface roughness of the fiber increases to a certain extent, the gas attached to the fiber surface would be discharged, and the modification effect tends to be stable after more than 20 min. The use of coupling agent to modify the resin matrix can increase the bonding on the fiber surface. When the addition amount exceeds 3%, the excessive cross-linking between the resin molecules leads to the decrease of the interlayer shear performance of the composite. This paper provided a theoretical basis for improving the infiltration performance and interface strength of aramid composites, and has reference value for the design and manufacture of aramid composites in aerospace and power systems.

Keywords: surface modification of aramid fiber; interface strength; resin matrix modification; microtopography; performance of infiltration