

·专论·

连续纤维增强含二氮杂萘酮联苯结构聚芳醚砜酮 树脂基复合材料的界面*

陈平^{1**} 陆春² 王静¹ 张承双¹ 于祺²

(¹ 大连理工大学化工学院 先进聚合物基复合材料制备技术辽宁省重点实验室 大连 116012)

(² 沈阳航空航天大学材料学院 先进聚合物基复合材料制备技术辽宁省重点实验室 沈阳 110136)

摘要 利用射频感性耦合冷等离子体(ICP)处理技术改性连续纤维表面,分别采用X射线光电子能谱(XPS)、原子力显微镜(AFM)及动态接触角分析(DCA)系统研究了等离子体处理时间、放电电压、放电功率等工艺参数对连续碳纤维、芳纶纤维和对亚苯基苯并二噁唑(PBO)纤维的表面化学成分、表面形貌、表面粗糙度及表面自由能的影响。研究表明,等离子体处理能够在连续纤维表面引入O—C=O基等极性基团,使纤维表面极性基团的含量增加,等离子体对纤维表面具有明显的刻蚀作用,经等离子体处理后纤维的表面粗糙度增加,表面自由能增大,纤维的浸润性能得到明显改善。利用等离子体对纤维进行表面处理时应选择合适的等离子体处理工艺参数。在此基础上,采用层间剪切强度(ILSS)、吸水率和扫描电子显微镜(SEM)系统地分析了连续纤维增强可溶性聚芳醚(PPEsk)树脂基复合材料的界面粘结与破坏机理。结果表明,冷等离子体处理能够使连续纤维增强PPEsk树脂基复合材料的ILSS增大,吸水率降低,复合材料的界面粘结性能得到明显改善。在应力的作用下,复合材料的破坏模式由未处理的界面脱黏破坏转变为冷等离子体处理后树脂基体的破坏。

关键词 二氮杂萘酮聚芳醚树脂,碳纤维,芳纶纤维,聚对亚苯基苯并二噁唑(PBO)纤维,先进复合材料,表面与界面

随着科学技术的不断发展与进步,航天航空和国防军工等尖端技术领域对纤维增强树脂基复合材料的高性能化提出了更高的要求。高强度、高模量和耐高温等高性能纤维已成为迫切需要发展的新材料,主要品种有碳纤维、芳纶纤维及聚对亚苯基苯并二噁唑(PBO)纤维等^[1~3]。

含二氮杂萘酮联苯结构的聚芳醚砜酮(PPEsk)是一种新型高性能热塑性树脂,它具有既耐高温又可溶解的优异综合性能^[4,5]。PPEsk树脂比传统的环氧树脂具有更好的韧性、易于加工性和耐高温性能,其玻璃化转变温度在263~305℃之间(可调控),长期使用温度为260℃,是目前耐热等级最高的可溶性聚芳醚新品种,其溶解性能优良,适合于溶液浸渍法制备连续纤维增强树脂基复合材料^[6]。

高性能纤维增强PPEsk树脂基复合材料比传统的纤维增强环氧树脂基复合材料和双马树脂

基复合材料具有更优异的耐热性能、更高的比强度和比模量,同时还具有更好的吸波隐身功能,预期可作为火箭、导弹、无人机等的外层结构材料和内部承力机构材料,在航空航天和国防军工等领域具有很好的发展应用前景。但是,这些高性能纤维都存在一个致命的缺点,即,纤维表面光滑,与PPEsk树脂基体界面粘结性能差^[7~26]。界面是复合材料的“心脏”,是连接增强体与树脂基体的纽带与桥梁,对复合材料的性能起到至关重要的作用,界面粘结性能的好坏直接影响复合材料的力学性能、耐热性能甚至复合材料的使用寿命,因此良好的界面粘结是提高复合材料质量的关键。

高性能纤维的表面改性主要包括^[27~39]共聚改性、酸碱氧化改性、偶联剂改性、化学镀改性、辐照改性、电晕放电处理、超声波改性、酶催化改性以及等离子体改性等。其中冷等离子体改性处理不会使被处理的纤维材料热解或烧蚀,避免了高

* 2010-07-07 收稿,2010-08-31 修稿;国家自然科学基金(基金号 50743012)、国家高技术研究发展计划(863 计划,项目号 2003AA305130)、国防“十一五”基础科研项目(项目号 A3520060215)和辽宁省“十一五”重点科技攻关项目(项目号 2007403009)资助;

** 通讯联系人,E-mail:chenping_1964@126.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10207

温对纤维的损伤,且只对表面层改性而对纤维本体的性能不产生本质的影响;处理时间短,效率高,几秒至几分钟就可能达到所需效果等一系列优点,被认为是最有效最清洁的纤维表面改性处理方法.因而具有重要的应用研究价值.

本研究组利用射频感性耦合冷等离子体(ICP)处理技术改性连续纤维表面,分别采用X射线光电子能谱(XPS)、原子力显微镜(AFM)及动态接触角分析(DCA)系统研究了等离子体处理时间、放电电压、放电功率等工艺参数对连续纤维的表面化学成分、表面形貌、表面粗糙度及表面自由能的影响.在此基础上,采用层间剪切强度(ILSS)和扫描电子显微镜(SEM)系统地分析了连续纤维增强可溶性聚芳醚树脂基复合材料的界

面粘结与破坏机理.为下一步复合材料的界面优化设计奠定了基础.本文简要阐述这些研究成果.

1 空气冷等离子体处理对碳纤维表面及增强聚芳醚复合材料界面的影响

图1是从碳纤维(CF)的XPS全扫描图谱中分离出来的C1s解析图谱^[12].根据谱图的峰面积计算纤维表面的各极性官能团含量^[12]见表1.其中C—C(H)、C—N、C—O、—COO—(或—COOH)基团的结合能分别为284.5、285.7、286.5、289.3 eV^[1,12].可见,未处理的CF表面极性基团与非极性基团含量之比为0.41,极性基团

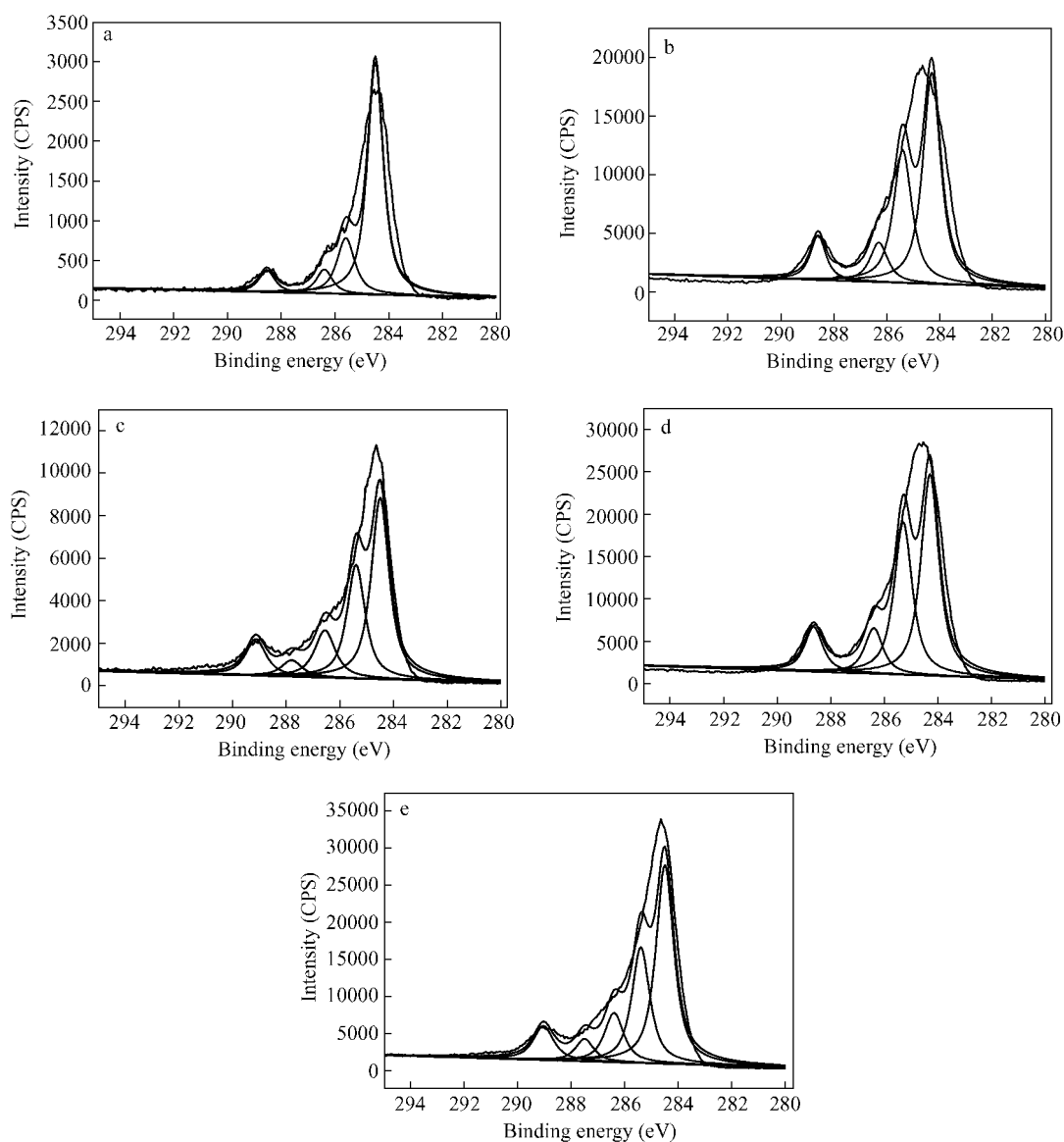


Fig. 1 Surface chemical composition of the carbon fibers with different plasma treating times^[12]

a) CF-0 min (untreated); b) CF-5 min; c) CF-10 min; d) CF-15 min; e) CF-20 min

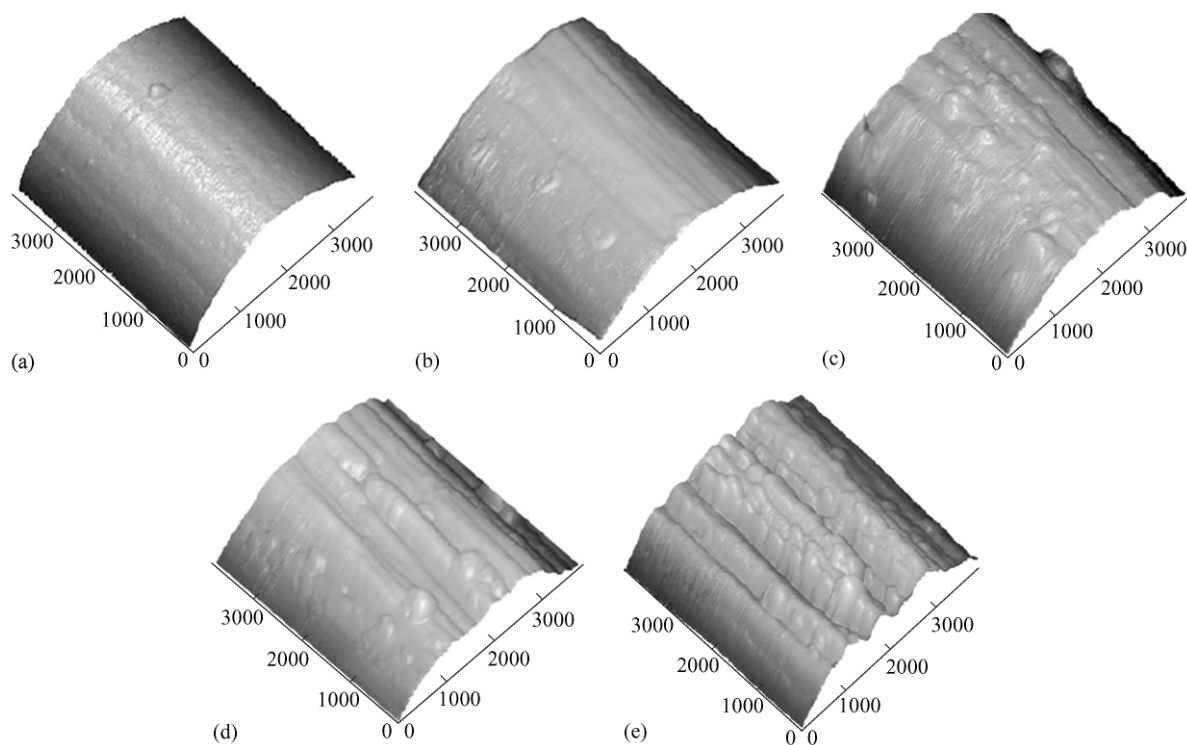
Table 1 Analysis of chemical structure (C1s) of carbon fibers with different treating times [12]

Fibers treatment power/250 W	Functional group (%)				
					
	284 eV	285.8 eV	286 eV	287 eV	389 eV
CF-0 min	71.1	17.0	5.4	0	6.5
CF-5 min	49.2	32.0	9.2	0.6	9.0
CF-10 min	44.4	27.8	13.2	4.5	10.0
CF-15 min	45.1	34.1	10.2	0.6	10.0
CF-20 min	46.4	27.1	12.3	5.3	9.0

的含量较低、惰性较大,而经过等离子体处理 5 min 后,极性/非极性基团含量之比为 1.03,纤维表面的极性基团的含量迅速增加,而延长等离子体处理时间,纤维表面极性基团的含量变化不大,极性/非极性基团含量之比基本稳定在 1.22 左右.由此可见,空气等离子体处理能迅速的增加纤维表面极性基团的含量,在等离子体处理 5 min 内,纤维表面的极性基团的含量已达到较高的水平.

图 2 为不同等离子体处理时间的纤维表面形貌的原子力显微镜照片 [12]. 其处理时间与表面粗

糙度的关系如表 2 所示. 经过等离子体处理后碳纤维表面浸润性能的变化关系如图 3 所示 [12]. 不同等离子体处理时间下,CF/PPE SK 复合材料层间剪切强度如图 4 所示. 可见,经等离子体处理后纤维表面极性基团含量、表面粗糙度及表面自由能均急剧增加,这有利于提高纤维的浸润性能(见图 2、表 2 和图 3);增加纤维与树脂基体间的化学键合与机械嵌合作用,降低复合材料的界面缺陷,使得复合材料的界面粘接性能得到提高(见图 4).

**Fig. 2** Topography of the CF surface [12]

a) Untreated; b) 5 min; c) 10 min; d) 15 min; e) 20 min

Table 2 Surface roughness of carbon fiber under different plasma-treated times

CF	CF-0	CF-5	CF-10	CF-15	CF-20
R_q (nm)	23	32	41	58	75

从图 5 可见,未处理的 CF/PPE SK 复合材料与等离子体处理 CF/PPE SK 复合材料的破坏断面形貌有着明显的区别,由未处理的 CF/PPE SK 复

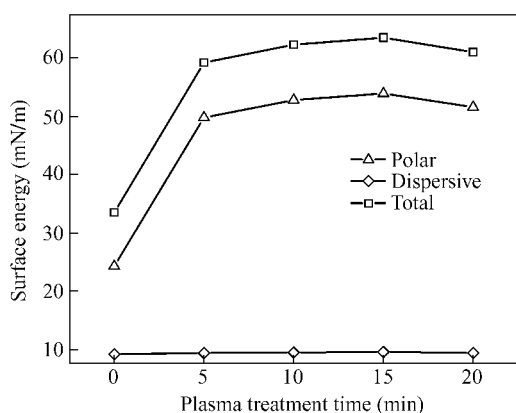


Fig. 3 Surface free energies of plasma treated CF [21]

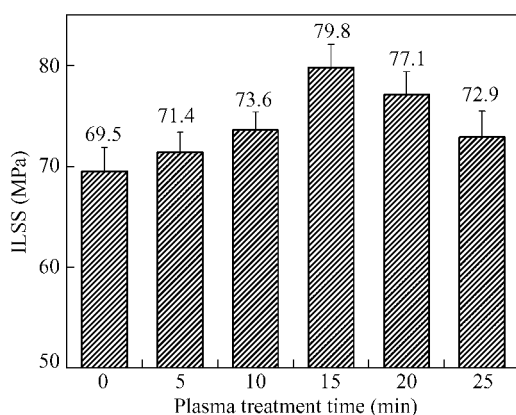


Fig. 4 ILSS of CF/PPEsk composite [21]

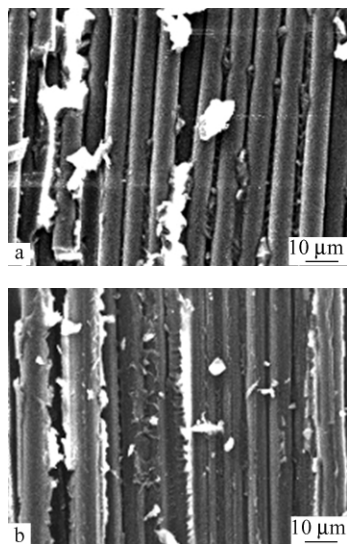


Fig. 5 Morphology of interlaminar shear ruptures of the composites [21]

a) Untreated CF/PPEsk composite; b) Plasma treated CF/PPEsk composite

合材料破坏断面(图 5a)可见,纤维与树脂基体发

生剥离,纤维表面所黏附的树脂较少,破坏多发生在复合材料的界面上,复合材料的破坏形式以界面的脱黏破坏为主.这说明未经等离子体处理的碳纤维表面与树脂基体的界面粘接性能比较差,在载荷的作用下,纤维很容易与树脂基体发生脱黏破坏,因而复合材料的层间剪切强度较低;而由等离子体处理 CF/PPEsk 复合材料的断面(图 5b)可见,纤维被树脂基体紧紧包裹,纤维表面黏附着大量的树脂,复合材料的破坏比较少的是发生在界面上,而是发生在树脂基体的内部,这表面复合材料的破坏形式以树脂基体的破坏为主.由此可见,经过等离子体处理后 CF 与 PPEsk 分子间产生了较强的相互作用,使得复合材料的界面粘接性能得到了较大幅度的提高 [2~14].

2 氧气冷等离子体处理对 Armos 芳纶纤维表面及增强聚芳醚复合材料界面的影响

Armos 芳纶纤维为聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)和聚对芳香族聚酰胺苯并咪唑(SVM)以一定的比例混合抽丝得到的同时具有非晶态和晶态的一种混合“过渡结构”三元芳杂环酰胺无规嵌段共聚物,其与传统 PPTA 型(Kevlar)芳纶纤维的不同之处在于引入了对称性较差、分子链刚性较小的苯并咪唑二胺,且分子链中含有高极性基团酰胺基和叔氮原子 [5, 17, 23].

不同氧气等离子体处理功率和时间下的 Armos 芳纶纤维表面官能团的变化规律分别如表 3 和表 4 所示 [5, 17]. 从表 3 与表 4 可见,氧气等离子体处理可以在纤维表面形成活性的含氧官能团,这些官能团能够结合形成共价键.纤维表面形貌在等离子体处理之后有了明显的改变(如图 6 所示 [7]),处理之后的纤维表面比未处理的纤维表面粗糙得多.从而有利于增加纤维表面的浸润性(如表 5 所示 [7]).随着等离子体处理时间的延长,纤维表面的沟槽明显变少变浅,纤维表面的浸润性下降;这说明等离子体处理存在一个最佳条件.

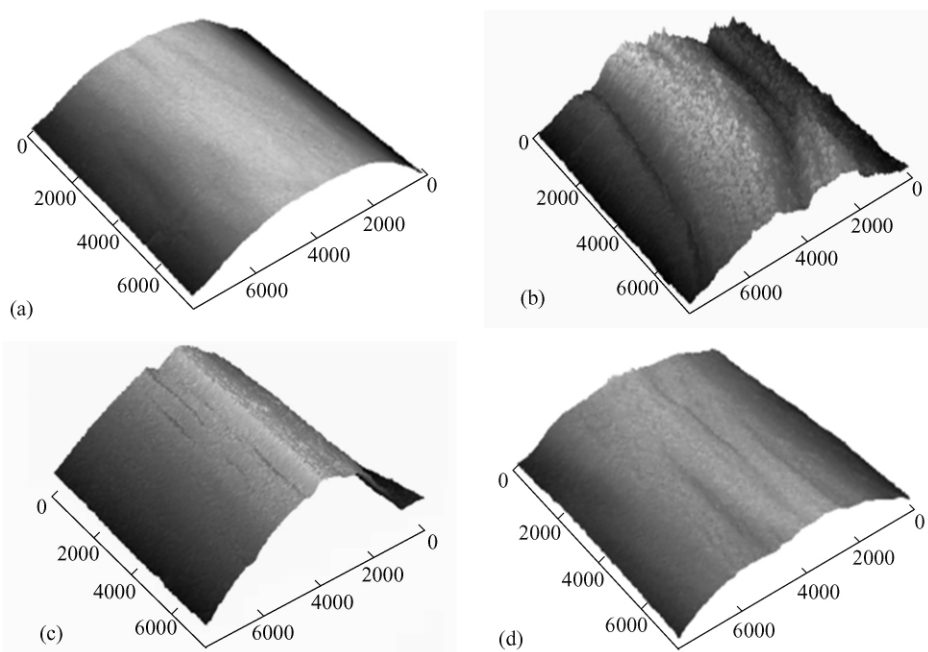
经过等离子处理后纤维表面极性基团和纤维表面粗糙度的增加 [5],这些因素有利于增加纤维与树脂基体间的化学键接和机械嵌合作用,降低复合材料的界面缺陷,使得复合材料的界面黏结性能得到提高.我们主要考察等离子体处理功率

Table 3 Content of functional groups of Armos fiber under different plasma-treated powers

Sample	Content of functional group (%)				
	—C—C—	—C—N—	—C—O—	—C=O	—COO—
	284.5 eV	285.5 eV	286.5 eV	287.7 eV	289.2 eV
Untreated	71.9	12.3	6.7	6.0	3.1
Plasma treated at 120 W	71.9	11.5	5.0	5.8	5.8
Plasma treated at 160 W	62.5	16.2	6.9	8.8	5.6
Plasma treated at 200 W	61.9	13.4	6.6	10.9	7.2
Plasma treated at 240 W	65.4	8.5	11.1	8.5	6.5

Table 4 Content of functional groups of Armos fiber under different plasma-treated times

Sample	Content of functional group (%)				
	—C—C—	—C—N—	—C—O—	—C=O	—COO—
	284.5 eV	285.5 eV	286.5 eV	287.7 eV	289.2 eV
Untreated	71.9	12.3	6.7	6.0	3.1
Plasma treated at 200 W					
Plasma treated for 5 min	69.9	11.2	5.5	6.6	6.8
Plasma treated for 10 min	61.9	13.4	6.6	10.9	7.2
Plasma treated for 15 min	56.9	18.8	8.7	9.2	6.4

Fig. 6 Surface morphology of Armos fiber under different plasma-treated times^[7]

a) Untreated; b) Plasma-treated for 5 min; c) Plasma-treated for 10 min; d) Plasma-treated for 15 min

Table 5 Contact angles with water and surface free energy under different plasma-treated times

Sample	Contact angles (θ) $\pm$ s. d. ($^{\circ}$)		Surface free energy (mJ/m^2)		
	θ_a (W)	θ_a (DIM)	γ^p	γ^d	γ_s
Untreated	73.7 (2.3)	40.3 (1.8)	6.8	39.4	46.3
Plasma treated for 5 min	17.6 (1.7)	58.6 (0.9)	41.5	29.4	70.9
Plasma treated for 10 min	20.9 (0.8)	44.4 (2.3)	35.3	37.3	72.6
Plasma treated for 15 min	39.3 (1.2)	62.1 (2.1)	32.1	27.4	59.5

和时间两个因素对 Armos 纤维增强 PPESK 树脂基复合材料界面性能的影响,其结果如图 7 和图 8 所示^[5]。

经过等离子体处理前后 Armos 纤维增强 PPESK 树脂基复合材料的破坏断面形貌如图 9 所示^[5]。从图 9(a)可见,未经过等离子体处理的

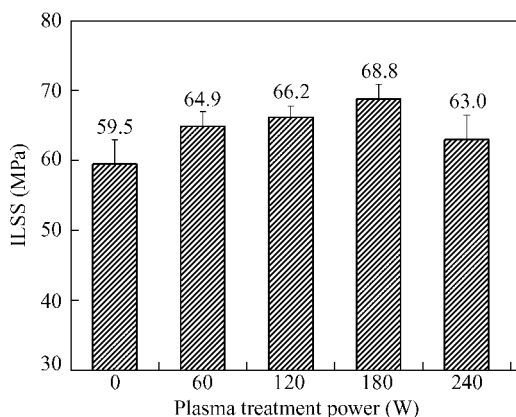


Fig. 7 ILSS of Armos fiber/PPESK composite^[5]. Reprinted from Surface and Coatings Technology, Copyright (2008), with permission from Elsevier.

纤维表面光滑,树脂含量较少,复合材料的破坏主要发生在纤维和树脂结合的界面上;在图 9(b)中,有大量树脂紧紧黏结在纤维表面,复合材料的破坏模式主要表现为树脂基体的破坏。可见,氧气等离子体处理是一种能够显著提高 Armos 纤维增强 PPESK 树脂基复合材料界面性能的改性手段。

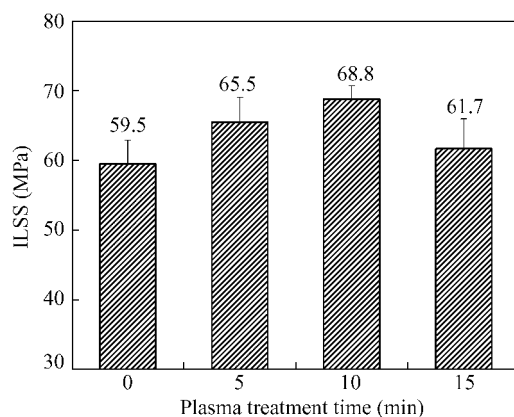


Fig. 8 ILSS of Armos fiber/PPESK composite^[5]. Reprinted from Surface and Coatings Technology, Copyright (2008), with permission from Elsevier.

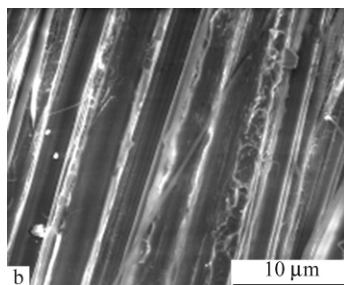
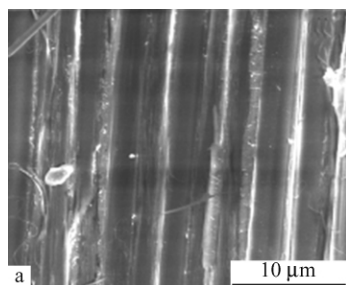


Fig. 9 Morphologies of fractured composite (a) untreated and (b) plasma-treated for 5 min^[5]. Reprinted from Surface and Coatings Technology, Copyright (2008), with permission from Elsevier.

3 氧气冷等离子体处理对 PBO 纤维表面及增强聚芳醚复合材料界面的影响

PBO 纤维因其具有比碳纤维更低的密度、比芳纶纤维更高的比强度、比模量和耐热性而被认为是 21 世纪的超级纤维。PBO 纤维具有优异的力学性能和耐高温性能,是迄今为止耐热性最好的有机纤维。PBO 纤维最显著的特征是大分子链沿纤维轴向呈现几乎完全取向排列,具有极高的结晶度和取向度。由于 PBO 纤维结晶度高,表面光滑且缺少活性基团,这种表面化学结构决定了它与树脂基体间的界面黏结性能较差。因此对 PBO 纤维进行表面改性处理,在其表面引入可反应的活性官能团,改善纤维的浸润性,提高其与树脂基

体的界面粘接性能成为 PBO 纤维复合材料的研究重点^[8,19]。

氧气等离子体处理前后 PBO 纤维表面官能团含量如表 6 所示^[8]。从表 6 可见,未处理的 PBO 纤维,其表面—C—C—、—C—N—、—C—O—、—C=O 和 —C=N—基团的含量分别为 58.8%、11.8%、16.5%、3.5% 和 9.4%。经氧气等离子体处理 5 min 后,纤维表面—C—C—基团的含量下降到 59.2%,—C—N—和—C=O 基团的含量增加到 14.2% 和 6.5%,—C—O—和—C=N—基团的含量则减少到 11.2% 和 3.6%,新引入的 O—C=O 基团的含量为 5.3%。当氧气等离子体处理时间延长至 20 min 和 25 min 时,PBO 纤维表面—C—C—基团的含量又开始上升,—C—N—、—C—O—、—C=O 和 —C=N—等基团的含量则有所下降。这表明利用氧气等离子体对 PBO

纤维进行表面处理时,等离子体处理时间不宜过长. 经氧气等离子体处理的纤维表面原子力显微镜形貌(见图 10^[8])也证实了这一点.

Table 6 Effects of oxygen plasma treatment time on functional groups of PBO fiber surfaces

Samples Plasma treated at 200 W	The concentration of correlative functional groups (%)					
	—C—C—	—C—N—	—C—O—	—C=O	—C=N—	O—C=O
Untreated	58.8	11.8	16.5	3.5	9.4	0
PT-5 min	59.2	14.2	11.2	6.5	3.6	5.3
PT-10 min	57.1	16.6	9.7	7.4	4.0	5.1
PT-15 min	37.0	24.8	16.7	6.7	7.8	7.0
PT-20 min	51.0	21.9	9.7	6.6	4.1	6.6
PT-25 min	59.5	13.7	7.1	6.0	6.5	7.1

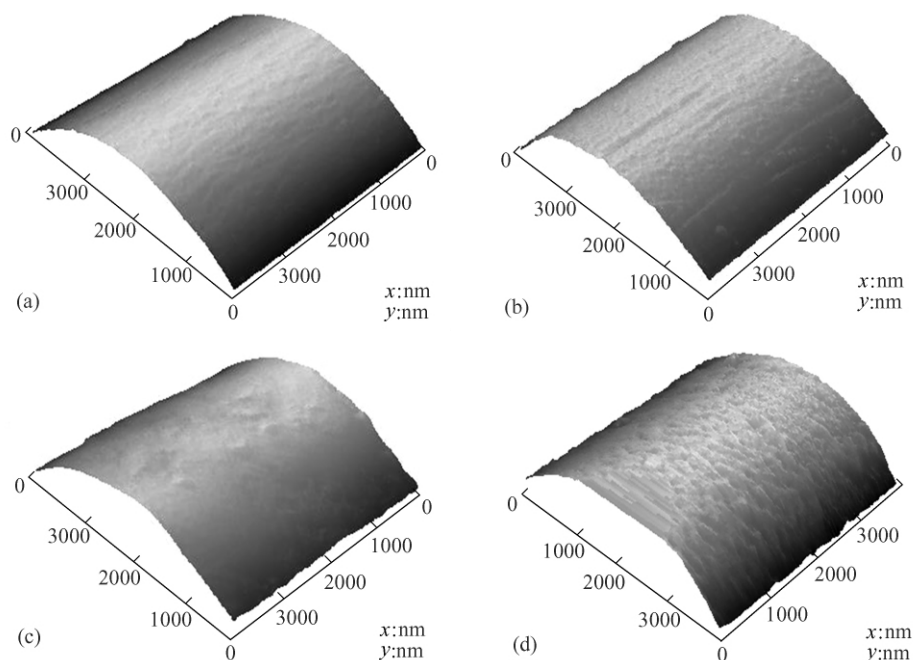


Fig. 10 AFM images of PBO fibers after oxygen plasma treatment for different time^[8].

Reprinted from Applied Surface Science, Copyright (2008), with permission from Elsevier.

a) Untreated; b) 10 min; c) 15 min; d) 20 min

纤维的浸润过程是纤维表面与溶液分子发生相互作用的过程,这个过程中的相互作用力主要是分子间的氢键和范德华力等.一方面,纤维表面的极性基团(如—OH、—C—O—、O—C=O等)与溶液分子发生相互作用使得溶液分子吸附到纤

维表面,这种相互作用越强则纤维越容易被浸润.另一方面,纤维的表面形貌对其浸润过程也有显著影响,纤维表面形貌越复杂,表面粗糙度越大,纤维与溶液之间的接触面积也就越大,纤维也越易被浸润(如图 10 和表 7 所示^[2]).

Table 7 Effects of oxygen plasma treatment time on contact angles and surface free energy of PBO fibers (Standard deviations are in parentheses)^[2]

Samples Plasma treated at 200 W	Contact angles (°)		Surface free energy (mN·m ⁻¹)		
	Water	Diiodomethane	γ^p	γ^d	γ_{Total}
Untreated	76.6 (2.5)	39.0 (1.7)	5.5	40.1	45.6
PT-5 min	33.9 (1.6)	48.6 (0.9)	30.7	35.1	65.8
PT-10 min	31.5 (1.2)	49.2 (1.8)	32.1	34.7	66.8
PT-15 min	27.3 (2.3)	52.8 (2.6)	35.4	32.7	68.1
PT-20 min	24.9 (2.7)	53.4 (1.1)	36.7	32.4	69.1
PT-25 min	35.4 (0.6)	56.9 (2.6)	32.6	30.4	63.0

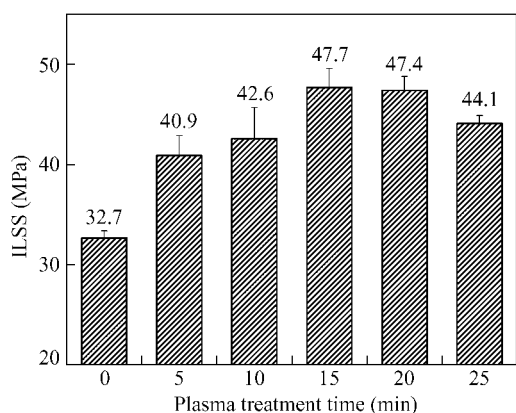


Fig. 11 ILSS of PBO/PPEsk composite [21]

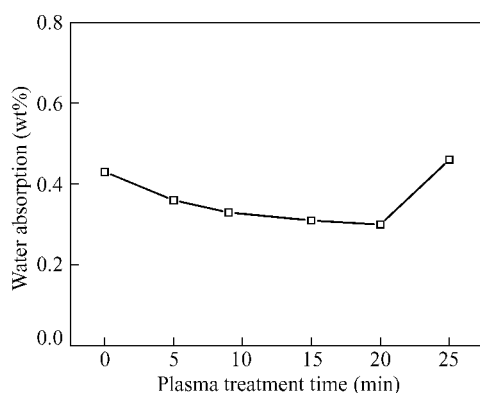


Fig. 12 Water absorption of PBO/PPEsk composite [21]

我们采用层间剪切强度 (ILSS) 和吸水率 (water absorption) 测试表征了经氧气等离子体处理前后对 PBO 纤维增强 PPEsk 树脂基复合材料界面黏结性能的影响 [21,22] (如图 11 和图 12 所示)。可见,未处理的 PBO 纤维增强 PPEsk 树脂

基复合材料,其 ILSS 为 32.7 MPa,经氧气等离子体处理 5、10、15 min 后,复合材料的 ILSS 分别增大到 40.9、42.6 和 47.7 MPa。可见,经氧气等离子体处理后复合材料的 ILSS 有了显著提高,当处理时间为 15 min 时,PBO 纤维增强 PPEsk 树脂基复合材料的 ILSS 增幅达到 46%。未处理 PBO 纤维增强 PPEsk 树脂基复合材料的吸水率为 0.44%;经氧气等离子体处理 5 min 和 10 min 后,复合材料的吸水率分别降低到 0.37% 和 0.34%。当等离子体处理时间延长到 15 min 和 20 min 时,PBO/PPEsk 复合材料的吸水率基本保持在 0.31%。可见,经氧气等离子体处理后复合材料的吸水率明显下降。

氧气等离子体处理时间对 PBO/PPEsk 复合材料界面破坏模式的影响如图 13 所示 [22]。从图 13 可见,未处理的 PBO 纤维表面粘结的树脂较少,纤维表面较为光洁,PBO/PPEsk 复合材料在载荷的作用下发生破坏时,载荷很难通过树脂基体有效地传递给增强纤维,PBO 纤维与 PPEsk 树脂基体在复合材料界面上发生脱黏破坏,界面剥离现象明显 (图 13a)。经氧气等离子体处理 10 min 及 20 min 后,在 PBO 纤维表面均黏附着大量树脂,且树脂基体在复合材料中的分布较为均匀,PBO 纤维与 PPEsk 树脂基体紧密地结合在一起,界面黏结质量较好,复合材料在载荷的作用下发生破坏时主要表现为树脂基体的撕裂 (图 13b、13c)。破坏发生时树脂基体能够将载荷有效地传递给增强纤维,使增强纤维承受绝大部分应力,当应力增大到一定程度时,树脂基体和增强纤维相继发生断裂破坏,此时复合材料将发生整体破坏。

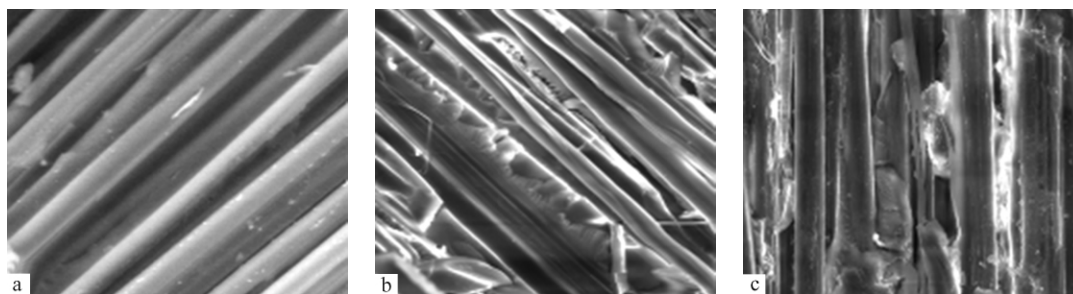


Fig. 13 SEM of PBO/PPEsk composite after oxygen plasma treatment for different time [21]

a) Untreated; b) Treated for 10 min; c) Treated for 20 min

4 结论

本研究组利用冷等离子体技术,对连续 T700

碳纤维、Armos 芳纶纤维和 PBO 纤维表面进行刻蚀或接枝处理研究工作。研究结果表明,经冷等离子体处理后使其在纤维表面接枝上极性的羟基、

羧基等极性官能团. 改性后的纤维与树脂基体浸润性能提高; 可以通过溶液浸渍法制备预浸料, 然后通过热压成型工艺或缠绕成型工艺制备纤维增强复合材料^[6]. 该界面改性技术能够使纤维与 PPESK 等树脂基体复合材料的界面性能大幅度提高, 从而使其具有更加优良的力学性能, 可满足 260℃ 及以上的高温环境的使用要求, 更好地满足

了先进复合材料越来越苛刻的性能要求. 其中, 通过该界面改性技术方法使 CF/PPESK 复合材料的层间剪切强度达到 80.5 MPa, 使 Armos 芳纶纤维/PPESK 模压复合材料的层间剪切强度高达 65 MPa 以上, PBO/PPESK 模压复合材料的层间剪切强度高达 47.7 MPa.

REFERENCES

- 1 Zhou Yunan(周运安), Jiang Feng(姜锋), Li Xin(李鑫), Wang Rongmin(王荣民). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (7): 932 ~ 936
- 2 Cui Tianfang(崔天放), Chen Ping(陈平), Lu Chun(陆春), Qi Wen(齐文). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (2): 173 ~ 178
- 3 Yu Yongzhong(余永重), Zhuang Qixin(庄启昕), Liu Xilong(刘熙龙), Xie Zhong(谢众), Wu Pingping(吴平平), Han Zhewen(韩哲文). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2009, (12): 1252 ~ 1258
- 4 Jian Xigao(蹇锡高), Chen Ping(陈平), Liao Gongxiong(廖功雄), Zhu Xiuling(朱秀玲), Zhang Shouhai(张守海), Wang Jinyan(王锦艳). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (4): 469 ~ 475
- 5 Sun W N, Chen C X, Li J D, Lin Y Z. Chinese J Polym Sci, 2009, 27(2): 165 ~ 172
- 6 Ping Chen(陈平), Ming Sun(孙明), Chun Lu(陆春). China patent(中国发明专利), CN200410050246. 6. 2004-08-10
- 7 Chen Ping(陈平), Lu Chun(陆春), Ding Zhenfeng(丁振峰). China patent(中国发明专利), ZL200510047183. 3. 2008-12-17
- 8 Chen Ping(陈平), Wang Jing(王静), Zhang Chengshuang(张成双). China patent(中国发明专利), ZL200610134662. 3. 2009-05-20
- 9 Chen Ping(陈平), Zhang Chengshuang(张成双), Wang Jing(王静). China patent(中国发明专利), CN200710081665. X. 2007-06-25
- 10 Li Wei(李伟), Chen Ping(陈平), Lu Chun(陆春). China patent(中国发明专利), CN200810013111. 0. 2008-09-05
- 11 Chen P, Lu C, Yu Q, Gao Y, Li J F, Li X L. J Appl Polym Sci, 2006, 102: 2544 ~ 2551
- 12 Lu C, Chen P, Yu Q, Ding Z F. J Appl Polym Sci, 2007, 106: 1733 ~ 1741
- 13 Lu C, Chen P, Yu B J. Adv Compos Lett, 2007, 16: 33 ~ 37
- 14 Lu C, Chen P, Yu Q, Gao J L, Yu B J. Appl Compos Mater, 2008, 15: 157 ~ 169
- 15 Wang J, Chen P, Li H, Zhang C S, Sun B L, Zhang X Y. Surf Coat Technol, 2008, 202: 4986 ~ 4991
- 16 Wang J, Chen P, Li H, Zhang C S, Sun B L. Surf Interface Anal, 2008, 40: 1299 ~ 1303
- 17 Wang Jing(王静). Preparation Technology, Interfacial Characteristic and Properties of Aramid Fiber Reinforced Soluble Poly(aryl ether) Composites(芳纶纤维增强可溶性聚芳醚复合材料的制备技术、界面表征及性能研究). Doctoral Dissertation of Dalian University of Technology(大连理工大学博士学位论文), 2009
- 18 Zhang C S, Chen P, Sun B L, Li W, Wang B C, Wang J. Appl Surf Sci, 2008, 254: 5776 ~ 5780
- 19 Chen P, Zhang C S, Zhang X Y, Wang B C, Li W. Appl Surf Sci, 2008, 255: 3153 ~ 3158
- 20 Chen P, Wang J, Li H. Surf Interface Anal, 2009, 41: 38 ~ 43
- 21 Zhang C S, Chen P, Liu D. Surf Interface Anal, 2009, 41: 187 ~ 192
- 22 Zhang C S, Chen P, Sun B L. J Appl Polym Sci, 2009, 113: 71 ~ 77
- 23 Wang J, Chen P, Lu C, Chen H, Li H, Sun B L. Surf Coat Technol, 2009, 203: 3722 ~ 3727
- 24 Jia C X, Chen P, Li B, Wang Q, Lu C C, Yu Q. Surf Coat Technol, 2010, 204: 3668 ~ 3675
- 25 Chen Ping(陈平), Lu Chun(陆春), Yu Qi(于祺). Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报), 2005, 19(2): 159 ~ 164
- 26 Chen Ping(陈平), Lu Chun(陆春), Yu Qi(于祺). Materials Science and Technology(材料科学与工艺), 2007, 15(5): 163 ~ 167
- 27 Fu Qian(傅倩), Wang Fengde(王凤德), Liu Xiaoyun(刘小云). Aerospace Materials & Technology(宇航材料工艺), 2008, 1: 15 ~ 18
- 28 Ma Chunjie(马春杰), Ning Rongchang(宁荣昌), Li Lin(李琳). Acta Materiae Compositae Sinica(复合材料学报), 2005, 22: 16 ~ 20
- 29 Liu D D, Hu J, Zhao Y M, Zhou X S, Ning P, Wang Y. J Appl Polym Sci, 2006, 102: 1428 ~ 1435
- 30 Zhang Yingdong(张英东), Wang Yi(王宜), Hu Jian(胡健). China Synthetic Fiber Industry(合成纤维工业), 2004, 27: 37 ~ 39
- 31 Huang Youhe(黄友河), Zhang Huaiyu(詹怀宇), Zhou Xuesong(周雪松). Transactions of China Pulp and Paper(中国造纸学报), 2005, 20: 23 ~ 26
- 32 Li Jinhuan(李金焕), Huang Yudong(黄玉东), Shi Ruixin(史瑞信). Acta Materiae Compositae Sinica(复合材料学报), 2004, 21(5): 62 ~ 67
- 33 Liu Xindong(刘新东), Qu Zheming(丘哲明), Wang Bin(王斌). Journal of Solid Rocket Technology(固体火箭技术), 2002, 25: 70 ~ 73

- 34 Li Ruihua(李瑞华),Huang Yudong(黄玉东),Long Jun(龙军). Acta Materiae Compositae Sinica(复合材料学报),2003,20:102~107
- 35 Kobashi K,Chen Z Y,Lomeda J. Chem Mater,2007,19(2):291~300
- 36 Wu G M. Mater Chem Phys,2004,85:81~87
- 37 Luo S J,Vanooij W J. J Adhes Sci Technol,2002,16(13):1715~1735
- 38 Zhang Chunhua(张春华),Luan Shilin(栾世林),Wang Shiwei(王世威). Fiber Composites(纤维复合材料),2003,(4):3~5
- 39 Liu Yang(刘杨),Lü Xinying(吕新颖),Tao Yan(陶岩),Zhang Yanhua(张彦华),Di Mingwei(邸明伟). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2010,(6):782~787

INTERFACIAL STUDIES OF CONTINUOUS FIBERS REINFORCED POLY(AROMATIC ETHERS) CONTAINING PHTHALAZINONE MOIETIES

CHEN Ping¹, LU Chun², WANG Jing¹, ZHANG Chengshuang¹, YU Qi²

(¹ Liaoning Key Laboratory of Advanced Polymer Matrix Composites Manufacturing Technology & School of Chemical Engineering,
Dalian University of Technology, Dalian 116012)

(² Liaoning Key Laboratory of Advanced Polymer Matrix Composites Manufacturing Technology & School of Material,
Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136)

Abstract The surface modification of continuous fiber was conducted by the inductive coupling radio frequency cold plasma (ICP) technique. The influence of the plasma parameters, such as treatment time, discharge pressure, power, etc. on the surface chemical composition, surface morphology, surface roughness and surface free energy of continuous fiber was systematically studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), atomic force microscopy (AFM) and dynamic contact angle analysis (DCAA), respectively. Results showed that the plasma treatment introduced some polar groups such as O—C=O onto the continuous fiber surface, increasing the percentage of surface polar groups; the plasma etched the fiber surface obviously, enhancing the surface roughness and surface free energy and improving the wettability of the fiber distinctly. Plasma treatment conditions should be appropriate during surface modification of fibers by cold plasma. After CF was treated for 5 min, CF surface polar group was increased to a relatively higher level. However, the effect of plasma etching on CF surface is relatively slower. After CF was treated for 5 min, CF surface roughness was changed a little. However, after CF was treated for more than 15 min CF surface roughness was increased significantly. Based on the study above, the interfacial adhesion and fracture mechanism of continuous fiber reinforced soluble polyaromatic ether resin composites was also systematically analysed by interlaminar shear strength (ILSS), water absorption and scanning electron microscopy (SEM) measurements. It was found that CF reinforced poly(phthalazinone ether sulfone ketone) (PPESK) composite interfacial adhesion mechanism analysis indicates that both chemical bonding and mechanical interlocking interaction has a positive effect on composite interfacial adhesion, however, mechanical interaction has a dominant effect on composite interfacial adhesion than chemical bonding interaction. Armos aramid fiber composite interlaminar shear strength increased from 59.5 MPa for untreated sample to 68.8 MPa for plasma treated for 10 min under discharge power at 200 W, with an increase of 15.6%. The water absorption decrease of composite also indirectly showed that oxygen plasma treatment improved composite interfacial adhesion. The primary failure mode of Armos aramid or PBO/PPESK composites shifted from interface failure to matrix fracture after oxygen plasma treatment. The interfacial adhesion of Armos aramid or PBO/PPESK composites was improved by oxygen plasma treatment due to the chemical linkage and mechanical bonding between Armos aramid or PBO fibers and PPESK matrices, and the chemical linkage effect exhibits more contribution than the mechanical bonding.

Keywords Poly(aryl ether) resins containing phthalazine moiety, Carbon fiber, Aramid fibers, Poly(*p*-phenylene benzobisoxazole) fiber, Advanced composite, Surfaces and interfaces