

DOI: 10.19333/j.mfkj.2017060210404

## F-12 芳纶聚氨酯改性研究

郭晓卿<sup>1</sup> 李美真<sup>1</sup> 冯艳丽<sup>2</sup> 侯 鹏<sup>1</sup>

(1. 内蒙古工业大学, 内蒙古 呼和浩特 010051; 2. 内蒙古航天新材料有限公司, 内蒙古 呼和浩特 010051)

**摘 要:** 由于 F-12 芳纶活性基团较少, 与树脂的黏结性差, 因此需要对 F-12 芳纶进行改性处理。实验通过聚氨酯 + 偶联剂改性 F-12 芳纶来达到增加与 RFL 树脂的黏合性的目的。通过测试改性剂的成膜情况, 确定聚氨酯的用量, 通过测试浸 RFL 树脂后的抽拔强度和断裂强度确定偶联剂用量。最佳工艺为: 聚氨酯用量 40%, 偶联剂 A1100 用量 1.6%, 偶联剂 A174 用量 0.8%。在此基础上测得聚氨酯 + A1100 的抽拔强度为 46.85 N, 断裂强度为 72.672 N; 聚氨酯 + A174 的抽拔强度为 49.74 N, 断裂强度为 73.54 N。红外波谱测试结果表明: 聚氨酯 + A174 处理后芳纶纤维增加的极性基团多于聚氨酯 + A1100, 说明聚氨酯 + A174 处理效果优于聚氨酯 + A1100, 这一结果与抽拔强度结果相符。

**关键词:** F-12 芳纶; 偶联剂; 聚氨酯; 改性

**中图分类号:** TS 102.52 **文献标志码:** A

## Study on modification of F-12 aramid by polyurethane

GUO Xiaoqing<sup>1</sup>, LI Meizhen<sup>1</sup>, FENG Yanli<sup>2</sup>, HOU Peng<sup>1</sup>

(1. Inner Mongolia University of Technology, Hohhot, Inner Mongolia, 010051, China;

2. Inner Mongolia Aerospace New Material Co., Ltd., Hohhot, Inner Mongolia 010051, China)

**Abstract:** The F-12 aramid is less reactive and has poor adhesion to the resin, so it is necessary to modify the aramid F-12. Experiments were carried out by modifying the aramid F-12 with polyurethane addition coupling agent to increase the adhesion with RFL resin. The amount of polyurethane was determined by testing the film formation of the modifier. The amount of coupling agent was determined by testing the strength and breaking strength of the impregnated RFL resin. The results showed that the optimum dosage of polyurethane was 40%, the best dosage of coupling agent A1100 was 1.6%, and the optimum dosage of coupling agent A174 was 0.8%. On the basis of the optimum dosage, the pumping strength of polyurethane + A1100 was 46.85 N and the breaking strength was 72.672 N. Polyurethane + A174 pumping strength of 49.74 N, breaking strength of 73.54 N. The results of infrared spectroscopy showed that the addition of polyurethane + A174 was better than that of polyurethane + A1100, which indicated that the effect of polyurethane + A174 was better than that of polyurethane + A1100. The results were in agreement with the strong results of pumping.

**Keywords:** aramid F-12; coupling agent; polyurethane; modification

### 1 实验机制

F-12 芳纶纤维<sup>[1]</sup>是目前性能上最好的高性能

收稿日期: 2017-06-20

基金项目: 内蒙古自治区研究生科研创新项目(S20161012810);  
呼和浩特市科技计划项目(2015150103000142)

第一作者简介: 郭晓卿, 硕士生, 主要研究方向为纺织复合材料性能研究。通信作者: 李美真, E-mail: lnz2909@126.com。

纤维之一, 单线强度为相同细度钢丝的 5 倍, 是最理想的输送带骨架材料<sup>[2]</sup>, 但由于 F-12 芳纶纤维含有的酰胺键存在于苯环之间, 所以会产生“空间位阻效应”<sup>[3]</sup>, 使得芳纶表面活性基团较少, 与输送带的黏合层(间苯二酚-甲醛-丁吡胶乳, 简称 RFL 树脂)的黏结性差<sup>[4]</sup>, 因此需对 F-12 芳纶纤维改性, 以增加 F-12 芳纶与黏合层的结合能力, F-12 芳纶结构图如图 1 所示。

硅烷偶联剂<sup>[5]</sup>是一类在分子中同时含有 2 种不

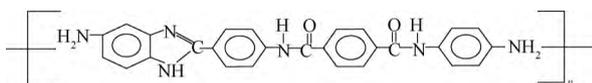


图1 F-12 芳纶结构图

同化学性质基团的有机硅化合物,一端能与纤维表面反应,另一端与基体树脂反应,从而有效改善纤维的界面性能。硅烷偶联剂溶于水水解后,将会产生硅羟基基团,生成低聚硅氧烷,它能与 F-12 芳纶纤维中的—CO—基团发生反应<sup>[6]</sup>,偶联剂与 F-12 芳纶纤维表面作用机制见图 2。同时硅烷偶联剂与聚氨酯中的氨基甲酸酯基团(—NHCOO—)反应,硅烷偶联剂与聚氨酯反应式化学式见图 3。

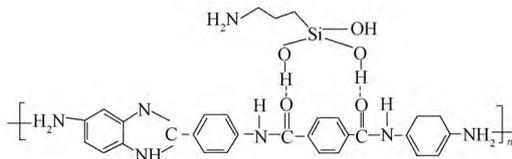


图2 硅烷偶联剂与 F-12 芳纶纤维反应机制

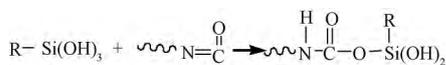


图3 硅烷偶联剂与聚氨酯反应式

## 2 实验部分

### 2.1 材料与仪器

实验原料: F-12 芳纶(46 tex)、聚氨酯(广州市爱川化工有限公司)、偶联剂 A1100(佛山市道宁化工有限公司)、偶联剂 A174(佛山市道宁化工有限公司)、四氢呋喃(天津市北联精细化学品开发有限公司)、蒸馏水、烧碱、间苯二酚、甲醛、氨水(天津市盛奥化学试剂有限公司)、丁吡胶乳(庆云鑫合胶业化工厂)。

实验仪器: 小轧车、电热鼓风干燥机、扫描电子显微镜、傅里叶红外光谱仪、万能强力机。

### 2.2 实验流程

预处理→聚氨酯+偶联剂处理→扫描电镜检测→红外波谱图→间苯二酚-甲醛(RFL)处理→抽拔强力和断裂强力测试→确定最佳改性工艺条件。

#### 2.2.1 聚氨酯+偶联剂溶液的配制

称取定量的聚氨酯溶入定量的水中,然后加入偶联剂,搅拌均匀,放置待用。

#### 2.2.2 RFL 树脂的制备

①称取定量软水、烧碱、间苯二酚和甲醛,依次加入反应罐中,控制温度在 22~28℃ 等待 5~6 h,待用。

②称取定量水、氨水和丁吡树脂于混合罐

中反应。

将上述 2 种溶液混合,制备 RFL 溶液。

### 2.3 测试指标

用 WDW-30 万能强力机对 F-12 芳纶长丝进行断裂强力测试,根据 GB/T 7689.5—2013《增强材料机织物试验方法 第 5 部分:玻璃纤维拉伸断裂强力和断裂伸长的测定》进行测试,10 个试样取平均值。

用 WDW-30 万能强力机测试处理后织物的抽拔强力<sup>[7]</sup>。单束纤维从多个编织黏结点中抽拔如图 4 所示,测试时,加持距离为 20 cm,选取 5 个不同位置测试,取平均值。

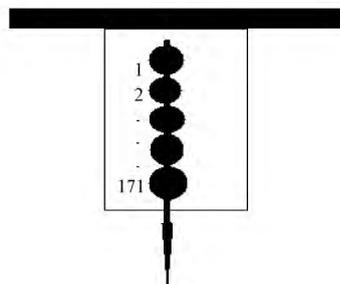


图4 单束纤维从多个编织黏结点中抽拔

采用日立公司 HITAVI-S-4800 扫描电镜对芳纶纤维进行扫描,测试条件为恒温 20℃。

采用日本岛津公司 IRAffinity-1 傅里叶变换红外光谱分析原纤维和改性液处理后的纤维基团类型进行测试,分辨率 $\leq 0.02 \text{ cm}^{-1}$ ,扫描次数为 40,扫描范围为 4 000~750  $\text{cm}^{-1}$ 。

## 3 结果与分析

### 3.1 聚氨酯用量的优化

改变聚氨酯用量为 35%、40%、45%、50%、55%,偶联剂 A1100 用量为 2%,浴比 1:50 进行改性。将改性后的纤维进行 SEM 测试,不同用量聚氨酯改性后的 F-12 芳纶的 SEM 照片见图 5。

由图 5 可见: F-12 芳纶原纤表面光滑干净。35% 聚氨酯处理芳纶纤维表面有个别位置出现了膜状物,但是并没有形成均匀明显的薄膜。40% 聚氨酯处理的芳纶纤维表面覆上了一层薄膜,薄膜包裹于整根纤维,薄膜的厚度适中,且整根纤维表面较光滑干净,纤维间没有出现黏结点,并且膜的状态通透,说明聚氨酯在 F-12 芳纶纤维上包裹均匀。45% 聚氨酯处理的纤维表面纤维上残留少量的点状物的堆积,但 F-12 芳纶纤维整体表面比较均匀。50% 聚氨酯处理的纤维表面存在着片状膜的堆积,堆积较严重。55% 聚氨酯处理的纤维间出现大量黏连,膜堆积严重,说明聚氨酯的浓度太大。综上所述,当聚氨酯用量为 40% 时,改性纤维表面的成膜情况比较

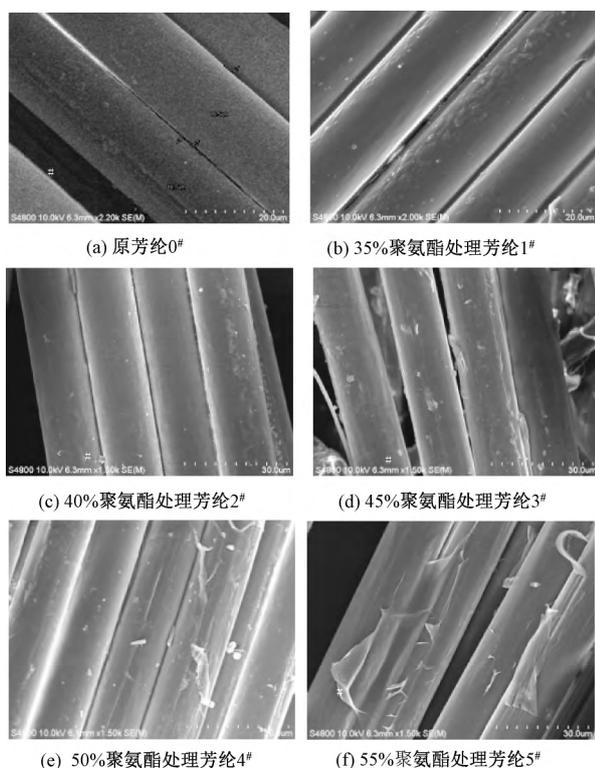


图 5 不同用量聚氨酯改性后的 F-12 芳纶的 SEM 照片

良好,既节省主要试剂的用量,又使得改性剂均匀分布于纤维上。首先改性剂均匀附着于纤维表面,使得纤维与树脂黏合应力分布均匀,提高黏合效果,其次如果膜的厚度过大,刚性大,影响 F-12 芳纶的柔性和强度,降低复合材料性能。

### 3.2 偶联剂 A1100 用量的优化

聚氨酯用量为 40%,改变偶联剂 A1100 用量,对经过聚氨酯 + A1100 处理后的芳纶织物浸 RFL 树脂,测试抽拔强力和断裂强力。偶联剂 A1100 用量对应的抽拔强力和断裂强力见表 1。

表 1 偶联剂 A1100 用量对抽拔强力和断裂强力的影响

A1100 用量 / %	抽拔强力 / N	断裂强力 / N
原样	39.94	71.86
0.8	41.78	72.15
1.2	43.39	72.67
1.6	44.85	73.86
2.0	44.81	73.91

从表 1 可以看出,经过改性液处理后,芳纶浸 RFL 树脂的抽拔强力明显高于原芳纶直接浸 RFL 树脂的抽拔强力,说明聚氨酯 + A1100 改善了芳纶与 RFL 的黏合性。随着偶联剂用量的增加,抽拔强力随之增加,当偶联剂 A1100 用量多于 1.6% 时,对织物的抽拔强力影响非常小,这主要是因为随着偶联剂增加,聚氨酯与 F-12 芳纶结合量越多,使得改性 F-12 芳纶纤维与 RFL 胶结合的越牢固,从而导

致抽拔强力增加,但当偶联剂用量超过最佳用量,偶联剂将 F-12 芳纶纤维和聚氨酯的极性位点已经完全结合,此时,聚氨酯在 F-12 芳纶表面的结合量已达到最大量,未反应完全的偶联剂对于 F-12 芳纶纤维和聚氨酯的结合已经不起作用。偶联剂过量会降低纺织织物的柔韧性,影响芳纶织物的强力。

经过聚氨酯改性液活化处理后的束丝的断裂强力高于原芳纶,这主要是因为 F-12 芳纶具有浸润性,使得聚氨酯和偶联剂进入芳纶纤维之间,增加纤维之间的抱合力,使得强力增加。当偶联剂过量时,使得长丝刚性增大,断裂强力略有降低。综上所述,偶联剂 A1100 的最佳用量为 1.6%。

### 3.3 偶联剂 A174 用量的优化

聚氨酯用量为 40%,改变偶联剂 A174 用量,对经过聚氨酯 + A174 处理后的芳纶织物浸 RFL 树脂,测试抽拔强力和断裂强力。偶联剂 A174 对应的抽拔强力和断裂强力见表 2。

表 2 偶联剂 A174 用量对抽拔强力和断裂强力的影响

A174 用量 / %	抽拔强力 / N	断裂强力 / N
原样	39.94	71.86
0.4	47.78	72.13
0.6	48.08	72.97
0.8	49.74	73.54
1.2	49.51	73.67

经过聚氨酯 + A174 处理后的芳纶浸 RFL 树脂的抽拔强力大于原芳纶直接浸 RFL 的抽拔强力,说明聚氨酯 + A174 改善了芳纶与 RFL 树脂的黏合性。处理后的长丝断裂强力大于原芳纶的,原因同上,这里不做赘述。综上所述偶联剂 A174 最佳用量为 0.8%。

### 3.4 改性 F-12 芳纶傅里叶红外波谱图

利用傅里叶红外波谱图可以使得测试更简单、直观、准确。图中特征吸收光谱带与基团振动具有一一对应的关系,根据红外光谱谱带位置可以推测分子结构。3 种芳纶纤维的红外波谱图如图 6 所示。

从图 6 可以看出,聚氨酯 + A174 处理后特征峰强度明显变化,而聚氨酯 + A1100 有微小变化,说明 2 种改性方式对增加 F-12 芳纶极性基团均有作用。图中  $3300\text{ cm}^{-1}$  附近的特征峰为  $\text{—NH—}$  的伸缩振动<sup>[8]</sup>,经改性后此处的特征峰强度增加,说明  $\text{—NH—}$  含量增加,这是因为聚氨酯和硅烷偶联剂反应生成  $\text{—NH—}$ 。 $1510\text{ cm}^{-1}$  附近的特征峰属于  $\text{C=O}$  伸缩振  $\text{N—H}$  的弯曲振动<sup>[9]</sup>,这主要是因为聚氨酯化学式中含有  $\text{C=O}$ ,改性处理后将聚氨酯接

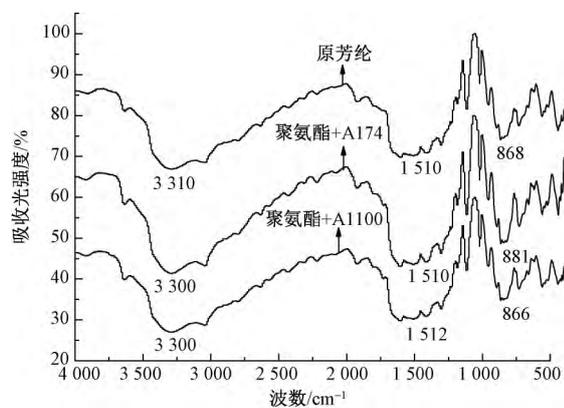


图6 3种芳纶纤维的红外波谱图

枝到芳纶纤维表面,使得C=O含量增加。868  $\text{cm}^{-1}$ 附近属于C=C伸缩振动吸收峰<sup>[10]</sup>,这可能是因为在处理过程中掺入的一些气体或杂质导致。改性处理后的F-42芳纶纤维中C=O、N—H、C=C活性基团的增加,因此提高了纤维与树脂之间的黏合性。聚氨酯+A174处理后活性基团增加程度大于聚氨酯+A1100,理论上聚氨酯+A174处理后的纤维与树脂的黏合性优于聚氨酯+A1100,这与所测得的抽拔强力相符合,说明聚氨酯+A174更适合改性处理F-42芳纶。

## 4 结论

①聚氨酯+A1100处理F-42芳纶的最佳用量为:聚氨酯为40%,偶联剂A1100为1.6%。最佳用量对应的浸RFL树脂的抽拔强力为44.85 N,断裂强力为73.84 N。

②聚氨酯+A174处理F-42芳纶的最佳用量为:聚氨酯为40%,偶联剂A1100为0.8%。最佳用

量对应的浸RFL树脂的抽拔强力为49.74 N,断裂强力为73.54 N。

③原芳纶和处理后的F-42芳纶红外波谱图有明显区别,活性基团对应的特征峰均有所增加,说明改性处理后活性基团数量增加。聚氨酯+聚氨酯+A174处理后活性基团增加程度大于聚氨酯+A1100,与抽拔结果相符合,说明聚氨酯+A174改性处理芳纶效果优于聚氨酯+A1100。

## 参考文献:

- [1] 冯艳丽,赵海泉,胡淑芳,等.国产高性能F-42芳纶纤维研究进展[C]//复合材料:创新与可持续发展:下册.北京:中国复合材料学会,2011:1179-1186.
- [2] 王亮.轻型输送带的研究与开发[D].上海:东华大学,2010.
- [3] 廖颖芳.浸渍处理与芳纶黏合性能的研究[D].郑州:河南大学,2006.
- [4] 申明霞,李红香.芳纶纤维表面处理与浸渍工艺研究[J].材料开发与应用,2007,23:41-44.
- [5] 纪占敏,杜仕国,施冬梅,等.硅烷偶联剂在复合材料中的应用[J].现代涂料与涂装,2006(12):44-46.
- [6] 刘克杰,杨文良,彭涛玲.芳纶表面改性技术进展(二):化学改性方法[J].合成纤维,2011,40:26-31.
- [7] 刘让同,严灏景,储才元.单纤维抽拔理论模型和实验验证[J].中国纺织大学学报,1997(6):80-84,97.
- [8] 蔡仁钦,彭涛,王凤德. Kevlar49纤维与芳Ⅲ的结构与性能研究[J].合成纤维工业,2010(6):28-31.
- [9] 金士九. Kevlar49芳纶纤维表面接枝改性[J].高技术通讯,1994(7):23-27.
- [10] 周丰丰.傅-克反应对芳纶Ⅲ纤维表面改性的研究[D].武汉:武汉理工大学,2014.