

文章编号 1000-5013(2006)01-0092-04

碳纤维/MC 尼龙 6 原位复合材料的制备与表征

林金清 黄 海 徐旭波 林志勇

(华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要 提出一种表面接枝尼龙 6 的碳纤维/MC 尼龙 6 原位复合材料的制备方法并加以表征. 通过对碳纤维表面的 -COOH 和 -OH 官能团进行异氰酸酯化并用己内酰胺稳定化, 再将碳纤维加入到己内酰胺单体熔融体中, 采用阴离子聚合方法制得表面接枝尼龙 6 的碳纤维/MC 尼龙 6 原位复合材料. 红外和热重分析都表明, 碳纤维表面已接枝上异氰酸酯和己内酰胺. 热重分析计算得接枝率为 2.69%. 用 DSC 研究复合材料的非等温结晶和熔融行为, 结果表明碳纤维对基体尼龙 6 具有异相成核作用, 并且结晶速度提高; 碳纤维表面接枝的尼龙 6 在结晶前期对晶体生长有诱导和促进作用, 而在结晶后期有位阻作用, 使晶体的粒度变小, 结晶的完善程度降低. 拉伸实验表明, 碳纤维/MC 尼龙 6 原位复合材料的拉伸强度与 MC 尼龙 6 相近.

关键词 MC 尼龙 6, 碳纤维, 原位复合材料, 非等温结晶, 制备, 表征

中图分类号 TB 332; TQ 323.6; TQ 342⁺.742

文献标识码 A

MC 尼龙 6 是一种性能优异的工程塑料, 但其吸水率高、热变形温度低. 研究表明, 纤维增强是一种有效的改性方法^[1~4], 但对于半结晶性聚合物的尼龙 6(PA6)基体, 纤维还同时起到异相成核的作用并诱导横晶. 它改变了复合材料的界面作用及力学性能, 影响了尼龙的结晶行为熔融行为, 导致体系的复杂性. 另一方面, 纤维与基体树脂间界面相互作用, 也会影响复合材料的性能和界面效应^[4~6]. 因此, 许多研究者都致力于研究纤维与基体树脂间界面相互作用的机理, 以期加以改善和控制^[7~13]. 研究表明, 利用碳纤维表面的含氧基团接枝具有不同性能的高聚物, 以调节复合材料中纤维与基体树脂之间的界面作用, 可以较全面地改善复合材料的性能^[7,8,10,11]. 林志勇等^[12,13]成功地通过阴离子接枝聚合的方法, 制备了表面接枝尼龙 6 的碳纤维, 然后与尼龙 6 复合. 本文借鉴以上方法, 先对碳纤维表面进行异氰酸酯化及用己内酰胺封端稳定化, 制得表面经异氰酸酯化并用己内酰胺封端稳定化的碳纤维. 然后, 将该纤维分散在己内酰胺单体熔融体中, 加入催化剂和引发剂. 在己内酰胺单体开环阴离子聚合成 MC 尼龙 6 的同时, 碳纤维表面的己内酰胺也开环聚合接枝上尼龙 6, 从而制得表面接枝上尼龙 6 的碳纤维/MC 尼龙 6 原位复合材料.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

碳纤维(粉末状, 上海市新兴公司, 使用前经丙酮回流 24 h, 洗去表面胶层, 经 103 真空干燥 8 h), 丙酮(AR 级), 氢氧化钠(AR 级), 甲苯(AR 级, 用金属钠脱水, 经常压蒸馏后备用), 2,4-二甲苯二异氰酸酯(2,4-TDI, CP 级, 经减压蒸馏后备用), 己内酰胺(PL, CP 级, 经 80 真空干燥后备用).

1.2 实验方法

1.2.1 CF 表面异氰酸酯化及己内酰胺封端稳定化处理 在装有冷凝管、温度计的三口瓶中, 加入一定量的经抽提过的碳纤维(CF0)、过量的甲苯淹没碳纤维、过量的 2,4-TDI、适量的催化剂辛酸亚锡(T9), 并通氮气保护, 回流反应 4 h 后, 加入一定量的己内酰胺(PL), 继续回流反应 4 h. 反应产物经甲苯抽提

收稿日期 2005-09-08

作者简介 林金清(1963-), 男, 教授, 博士, 主要从事高分子复合材料的研究. E-mail: linlab@hqu.edu.cn

基金项目 福建省自然科学基金资助项目(E0210022)

24 h 后,洗去未反应的有机物,制得表面官能团经异氰酸酯化及其己内酰胺稳定化处理的碳纤维(CF1),取出处理并经 100 ℃ 真空干燥 8 h.

1.2.2 原位复合材料的制备 在试管中加入一定量的己内酰胺(PL),升温熔融,再加入一定量的氢氧化钠,于 140 ℃ 完全融化,抽真空.再经异氰酸酯化加入质量分数为 0.02 碳纤维 CF1,抽真空.夹子夹住橡皮管,用注射器加入一定量的 2,4-TDI,升温至 150 ℃,反应 1 h,所制得的原位复合材料记为 CF1/MC 尼龙 6.用 CF0 代替 CF1,采用同样方法制得的复合材料记为 CF0/MC 尼龙 6.

1.3 测试方法及仪器

(1) 采用 Nicolet NEXUSTM 型红外光谱仪对 CF0 和 CF1 进行红外光谱分析,样品经 KBr 压片. (2) 采用美国 TA 2000 SDT-2960 型热分析仪对 CF0 和 CF1 进行热失重分析,N₂ 气氛,以 10 ℃·min⁻¹的加热速率从室温升至 700 ℃,考察样品的热稳定性,并计算接枝率. (3) 采用美国 TA 5200-MDSC 型量热计,温度和热焓用金属铟标样校定.在 N₂ 气氛中,以 100 ℃·min⁻¹的升温速率从室温升至 260 ℃,保持 5 min,以消除热历史.然后再以 -10 ℃·min⁻¹的降温速率进行结晶,降温到 30 ℃后保温 5 min,最后以 10 ℃·min⁻¹升温到 250 ℃,考察不同温度下样品的非等温结晶和熔融行为. (4) 采用美国 INSTRON 5569 万能试验机,以 5 mm·min⁻¹的恒定拉伸速率对试样进行测试,每组 5 个试样.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 是 CF0 与 CF1 的红外光谱图.从 CF0 的谱图可以看到,3 425 cm⁻¹的吸收峰是 O - H 的伸缩振动吸收峰,1 365 cm⁻¹的吸收峰是 O - H 的弯曲振动吸收峰,1 101 cm⁻¹的吸收峰是 C - OH 的伸缩振动吸收峰,说明碳纤维表面有 - OH 基团.1 653 cm⁻¹的吸收峰是 C = O 的伸缩振动吸收峰,1 243 cm⁻¹的吸收峰是羧基 C - O 单键伸缩振动吸收峰,再结合 - OH 的伸缩振动吸收峰说明碳纤维表面有 - COOH 基团.从 CF1 的谱图可以看到,3 004 cm⁻¹的吸收峰是苯环的 C - H 伸缩振动吸收峰,845 cm⁻¹的吸收峰是苯环上两个相邻氢的特征吸收峰,说明 CF1 含有苯环基团.1 552 cm⁻¹的吸收峰是酰胺 N - H 面内弯曲振动吸收峰,1 647 cm⁻¹是酰胺 羰基带特征吸收峰,1 569 cm⁻¹的吸收峰是酰胺 羰基带特征吸收峰,1 356 cm⁻¹的吸收峰是酰胺 羰基带的特征吸收峰,说明 CF1 含有酰胺基团.由 CF1 含有苯环和酰胺基团可以说明,本实验方法成功地对碳纤维表面进行了异氰酸酯化及其封端化处理.

2.2 热重分析

图 2 为 CF0,CF1 的热重曲线.由图 2 可看出,CF0 在整个加热过程中失重平缓,而 CF1 在 250 ~ 300 ℃ 有明显的失重,表明碳纤维的表面已经接枝上 TDI-PL.由所做的热重(TG)数据可以算出,其接枝率为 2.69 %.

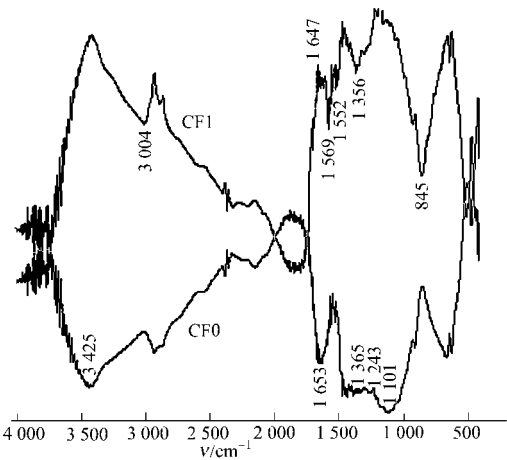


图 1 CF0 与 CF1 的红外光谱图

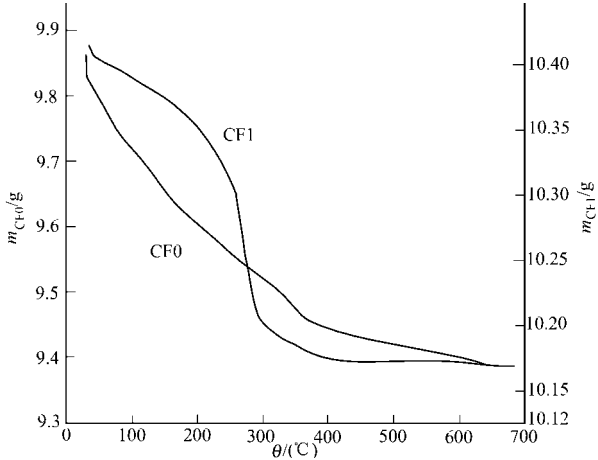


图 2 CF0 与 CF1 的热重曲线图

2.3 结晶行为

非等温结晶热谱曲线,如图 3 所示.3 种样品的起始结晶温度(T_{on}),最大结晶温度(T_{max}),总的结晶时

间(t)和结晶峰半高宽(W),如表 1 所示.由表可以看出,碳纤维的加入使复合材料中基体尼龙 6 的 t_0 和 t_{max} 比纯 MC 尼龙 6 升高,表明碳纤维具有异相成核作用,可使基体尼龙 6 在较高的温度就开始结晶.而 t_0 和 W 变小,说明碳纤维对基体尼龙 6 的结晶具有促进作用,提高了结晶速度,从而使结晶时间变短. CF1/ MC 尼龙 6 原位复合材料和 CF0/ MC 尼龙 6 复合材料中基体尼龙 6 结晶行为的比较,两者的 t 和 W 基本相同.说明 CF1 和 CF0 对尼龙 6 结晶的促进作用基本相近;而前者的 t_{max} 较高,说明其前期结晶速率较快.这可能是由于碳纤维表面接枝的官能团在结晶前期对晶体生长有诱导和促进作用,而在结晶后期碳纤维表面接枝的尼龙 6 长链对结晶反而起位阻作用的缘故.

2.4 熔融行为

非等温结晶后的熔融曲线,如图 4 所示.从图 4 可以看出,3 种材料都呈现出明显的双重熔融行为,

表 1 非等温结晶参数

样品	$t_0/(^{\circ}\text{C})$	$t_{max}/(^{\circ}\text{C})$	t/s	$W/(^{\circ}\text{C})$
MC 尼龙 6	186.7	178.51	111.5	8.52
CF0/ MC 尼龙 6	189.3	181.17	105.6	7.50
CF1/ MC 尼龙 6	189.5	183.25	105.5	7.47

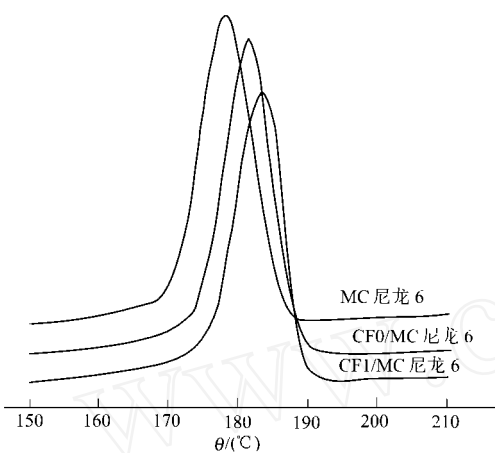


图 3 非等温结晶曲线图

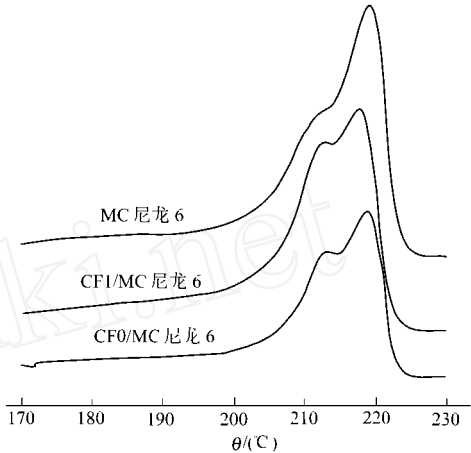


图 4 非等温熔融曲线图

主峰高温峰的峰温约为 218 $^{\circ}\text{C}$,为 Ⅱ型尼龙 6 晶体的熔融峰,肩峰的峰温约为 213 $^{\circ}\text{C}$,为 Ⅰ型尼龙 6 晶体的熔融峰.纯 MC 尼龙 6 的主峰熔融温度和强度都较高,肩峰较弱.说明 MC 尼龙 6 在结晶时倾向于形成稳定程度较高的 Ⅱ型晶体,且晶粒较大,结晶的完善程度也较高;而 CF1/ MC 尼龙 6 原位复合材料和 CF0/ MC 尼龙 6 复合材料的高温峰都变小,肩峰变强.说明这两种复合材料在非等温结晶时倾向于形成更多的 Ⅰ型晶体,而 Ⅱ型晶体变少,且晶粒变小,结晶的完善程度也下降.这可能是由于碳纤维更易于成为 Ⅰ型晶体的晶核或诱导 Ⅰ型晶体的生长,且因晶核增多,晶体生长速度变快造成晶粒变小;而 CF1/ MC 尼龙 6 原位复合材料高温峰温还更低,则可能是因为碳纤维表面接枝上尼龙 6 后,由于尼龙 6 的位阻作用,晶粒更小,结晶更不完善的缘故.

2.5 力学性能

对复合材料的拉伸性能进行测试,结果如表 2 所示.表中 F_{max} 为最大负荷, P 为拉伸强度.从表可看出,CF0/ MC 尼龙 6 复合材料的拉伸强度

表 2 拉伸实验结果

试 样	F_{max}/N	P/MPa
MC 尼龙 6	756.05	80.43
CF0/ MC 尼龙 6	662.70	69.03
CF1/ MC 尼龙 6	774.02	80.00

P 明显低于 MC 尼龙 6 和 CF1/ MC 尼龙 6 原位复合材料,而 CF1/ MC 尼龙 6 原位复合材料与 MC 尼龙 6 相近.这是因为实验所用的碳纤维为粉末状,所以在 CF0/ MC 尼龙 6 复合材料中 CF0 与基体尼龙 6 之间没有分子链的相互缠结作用,结合力较弱,因此拉伸强度反而下降.在 CF1/ MC 尼龙 6 原位复合材料中 CF1 表面接枝的己内酰胺或参与了原位聚合反应,使碳纤维与基体尼龙之间以化学键力相结合,或引发接枝上尼龙 6 并与基体尼龙 6 分子链形成相互缠结作用,故拉伸强度与 MC 尼龙基本相近.

3 结束语

本文成功地制备了表面接枝尼龙 6 的碳纤维/ MC 尼龙 6 原位复合材料,并得到 4 点结论.(1) 碳纤

维表面 TDI-PL 的接枝率为 2.69%。(2) 碳纤维对基体尼龙 6 具有异相成核作用,提高了结晶速度. 碳纤维表面接枝的尼龙 6 在结晶前期对晶体生长有诱导和促进作用,而在结晶后期有位阻作用。(3) 碳纤维有诱导基体尼龙 6 在非等温结晶时形成更多的 Ⅱ 型晶体,更少的 Ⅰ 型晶体的倾向,且使晶粒变小,结晶的完善程度下降;而碳纤维表面接枝上尼龙 6 后,由于尼龙 6 的位阻作用,使晶粒更小,结晶更不完善。(4) 碳纤维/ MC 尼龙 6 复合材料的拉伸强度明显低于 MC 尼龙 6,而表面接枝尼龙 6 的碳纤维/ MC 尼龙 6 原位复合材料的拉伸强度与 MC 尼龙 6 相近。

参 考 文 献

- 1 Bessell T, Shortall J B. The crystallization and interfacial bond strength of nylon6 at carbon and glass fiber surfaces [J]. J Mater Sci, 1975, (10): 2 035 ~ 2 041
- 2 曲桂杰, 唐功本, 杨毓华, 等. 浇铸尼龙 6 的结晶与熔融[J]. 应用化学, 1995, 12(2): 76 ~ 79
- 3 Cartledge H C Y, Brillie C A. Studies of microstructural and mechanical properties of nylon / glass composite (Part) : The effect of thermal processing on crystallinity, transcrystallinity and crystal phases[J]. J Mater Sci, 1999, 34: 5 099 ~ 5 111
- 4 Kumamaru F, Oono T, Kajiyama T, et al. Interfacial interaction between poly(*p*-phenylene terephthalamide) filament and nylon 6 matrix crystallized from the melt[J]. Polym Comp, 1983, 4(2): 141 ~ 148
- 5 Yu Z, Ait-Kiadi A, Brisson J. Nylon/ kevlar composites() : Investigation of interfaces[J]. Polym Eng Sci, 1991, 31(16): 1 228 ~ 1 232
- 6 Zhang Z, Kitano T, Hatakeyama T. Crystallization behavior of carbon fiber reinforced polyamides () : Dynamic and isothermal crystallization[J]. Int Polym Process, 1995, 10(2): 165 ~ 171
- 7 曾汉民. 树脂基复合材料界面工程[A]. 见: 李恒德, 等主编. 材料表面与界面[C]. 北京: 清华大学出版社, 1990. 271 ~ 302
- 8 贺 福, 王茂章. 碳纤维及其复合材料[J]. 北京: 科学出版社, 1997. 175 ~ 228
- 9 Tang L G, Kardos J L. A review of methods for improving the interfacial adhesion between carbon fiber and polymer matrix[J]. Polymer Composites, 1997, 18(1): 100 ~ 113
- 10 曾汉民, 冯 力. 尼龙 66 盐与碳纤维复合固态缩聚的研究[J]. 高等学校化学学报, 1983, 5: 610 ~ 616
- 11 曾汉民, 陈海宁, 陈海阳. 尼龙 1010 盐与碳纤维复合固态缩聚的研究[J]. 复合材料学报, 1985, 2(4): 49 ~ 56
- 12 林志勇, 叶 葳, 林金清, 等. 碳纤维表面酰氯化及其与尼龙 6 的接枝() ——接枝方法及复合材料的力学性能[J]. 应用化学, 2004, 21(9): 928 ~ 931
- 13 林志勇, 钱力锋, 钱 浩, 等. 碳纤维表面官能团异氰酸酯化及阴离子接枝尼龙 6 研究() ——接枝方法与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(2): 44 ~ 47

Synthesis and Characterization of CF/ MC Nylon 6 In-Situ Composites

Lin Jinqing Huang Hai Xu Xubo Lin Zhiyong

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, 362021, Quanzhou, China)

Abstract A new method of synthesizing carbon fiber (CF, whose surface is grafted by nylon 6)/ MC nylon 6 in-situ composites is proposed and the composites are characterized. First, functional groups (- COOH and - OH) on carbon fiber surface are translated into CF-NCO and stabilized by caprolactam. Then carbon fiber is added into caprolactam monomer and CF/ MC nylon 6 in-situ composites can be obtained by means of anionic polymerization. Both IR analysis and TGA analysis shows that carbon fiber surface has been grafted by isocyanic ester and caprolactam. TG results shows the grafting degree was 2.69%. Nonisothermal crystallization behaviors and melting characteristics are investigated by DSC. The results shows that CF plays the role of heterogeneous nucleating agent, which enhances crystallization rate of MC nylon 6. Grafted CF in CF/ MC nylon 6 can induce and promote crystallization in the first stage, then hold back crystallization in later stage, making crystal particles get little and crystallization uncompleted. Tensile strength test results indicate CF/ MC nylon 6 and MC nylon 6 have similar tensile strength.

Keywords MC nylon 6, carbon fiber, in-situ composite, nonisothermal crystallization, synthesize, characterize