

文章编号: 1000-5013(2007)02-0159-03

高含量 CF/ PA6 复合材料的非等温结晶动力学

姚辉梅, 黄锦河, 林志勇

(华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

摘要: 采用差示扫描量热仪, 研究高含量碳纤维增强尼龙 6(CF/ PA6) 复合材料的非等温结晶行为, 应用 Jeziorny 法和 Liu 法对尼龙 6(PA6) 的非等温结晶动力学过程进行处理. 结果表明, 高含量碳纤维的引入对基体尼龙 6 的结晶起到促进的作用, 提高其结晶速率, 缩短了结晶时间, 但对基体尼龙 6 的成核机理和晶体生长方式没有发生很大的改变.

关键词: 碳纤维; 尼龙 6; 复合材料; 非等温结晶动力学

中图分类号: TQ 013.2; TQ 327.3; O643.1

文献标识码: A

碳纤维增强尼龙 6(CF/ PA6) 复合材料具有优异的综合性能, 近些年来得到很大的发展. 该材料中结晶性聚合物由于第 2 组分的存在, 改变了结晶组分在熔体时的化学和物理环境, 因此碳纤维的引入将影响尼龙 6 的结晶行为. 已有研究表明, 纤维对 PA6 的结晶起着成核作用, 诱发横晶的生成, 但纤维的量对 PA6 的结晶影响存在着不同的结果. 文[1]报道了高玻璃纤维含量 PA6 复合材料中纤维对 PA6 结晶行为的影响, 文[2]报道了碳纤维/ 聚酰胺复合材料随纤维含量的增加结晶温度 (T_c) 变高, 但熔融温度和熔融焓几乎不受纤维含量的影响. 高含量碳纤维对基体尼龙 6 的非等温结晶动力学的影响却鲜有报道, 本文借助差示扫描量热仪(DSC) 研究其非等温结晶动力学.

1 实验部分

1.1 原料

碳纤维(CF, Hercules 公司), 丙酮抽提 24 h, 100 °C 下真空干燥 24 h; 尼龙 6(PA6, Toray 公司), 100 °C 下真空干燥 24 h; 丙酮, 甲酸(AR 级, 上海试剂三厂).

1.2 CF/ PA6 复合材料制备

参照文[3]制备 CF 的 PA6 预浸料, 把预浸料切成适当的尺寸, 放入封闭模具中, 模具置于 240 °C 预热的压机上, 恒温 20 min 后, 迅速取出放入 160 °C 的另一台压机上, 加压 5 MPa, 排气 2~3 次, 最后加压至 10 MPa, 保压 15 min, 取出冷却, 开模. 样品中, 纤维的体积分数 为 49.9 %.

1.3 非等温结晶 DSC 实验

采用 TA-2910 调制示差扫描量热仪, 在 N_2 气氛保护下以 $100\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度从室温升到 250 °C 保温 5 min, 以消除热历史. 然后, 以不同的降温速率冷却至室温结晶, 测定样品在结晶过程中热焓值随温度的变化.

2 结果与讨论

高分子的结晶动力学大多是在等温条件下进行研究, 但等温结晶不如非等温结晶更接近实际应用过程. 同时, 从非等温结晶峰中能得到更多的关于聚合物结晶的信息. 因此, 对聚合物的非等温结晶行

收稿日期: 2006-09-17

作者简介: 姚辉梅(1979-), 女, 硕士研究生, 主要从事复合材料的研究; 通信作者: 林志勇(1964-), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: linzy@hqu.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59602007); 福建省自然科学基金资助项目(Z0210022)

为的研究,无论从实际应用还是从理论研究角度看都有着更为重要的意义.但是,由于非等温结晶过程的复杂性,其结果的处理还没有一个成熟的方法.对聚合物非等温结晶动力学的数据处理有多种处理方法^[4],每种方法均有其使用范围和局限性.我们曾尝试用多种方法处理,发现 Jeziorny 法^[5]、Liu 法^[6]比较适合于本体系.

2.1 Jeziorny 法

Avrami 方程原先是从金属结晶导出的,用在聚合物上已取得颇有成效,其方程具体形式为

$$1 - X(t) = \exp(-Zt^n)$$

式中, $X(t)$ 是聚合物在结晶 t 时刻的相对结晶度; n 是 Avrami 指数,它与高聚物的成核机理生长方式有关; Z 是结晶速率常数,与结晶温度有关. Jeziorny 法是直接把 Avrami 方程推广应用于解析等速变温 DSC 曲线的方法.换句话说,就是先把非等温 DSC 结晶曲线看成是等温结晶过程来处理,然后对所得参数进行修正. Avrami 方程可写为

$$\lg[-\ln(1-X)] = \lg Z + n \lg t$$

以 $\lg[-\ln(1-X)]$ 对 $\lg t$ 作图,从直线斜率可得 Avrami 指数 n ,从截距可得结晶速率常数 Z ,由此可求出 n 和 Z 随冷却速率的变化.考虑到冷却速率的影响,用 $\lg Z_c = \lg(Z/\dots)$ 对 Z 进行校正.图 1 为不同冷却速率下,纯 PA6 及 CF/PA6 复合材料非等温结晶过程中 $\lg[-\ln(1-X)]$ 对 $\lg t$ 的曲线.从图中可看出,非等温结晶初期, $\lg[-\ln(1-X)]$ 对 $\lg t$ 具有良好的线性关系;而在结晶后期发生严重偏离.这是由于随着晶体的长大,在结晶后期即二次结晶阶段,晶体间距离减小,晶体相互碰撞机率增大,结晶由快速阶段变成慢速阶段,不再按 Avrami 模型线性增长,因而出现偏离 Avrami 方程的现象.我们对曲线的线性部分进行了线性拟合,所得的结晶动力学参数如表 1 所示.

两种试样相应的 Avrami 指数变化很小,表明高含量碳纤维的引入对基体尼龙 6 的成核机理和晶体生长方式没有发生很大的改变. CF/PA6 复合材料校正后的结晶速率常数 Z_c 大于纯尼龙 6,在相同的降温速率下,CF/PA6 复合材料的半结晶时间均比纯尼龙短,说明 CF/PA6 复合材料的总体结晶速率大于纯尼龙 6.对高含量 CF/PA6 的等温结晶动力学发现,PA6 的结晶过程主要受成核过程控制^[7],这表明高含量碳纤维对基体尼龙 6 的结晶起到异相成核的作用.

两种试样相应的 Avrami 指数变化很小,表明高含量碳纤维的引入对基体尼龙 6 的成核机理和晶体生长方式没有发生很大的改变.

CF/PA6 复合材料校正后的结晶速率常数 Z_c

大于纯尼龙 6,在相同的降温速率下,CF/PA6 复合材料的半结晶时间均比纯尼龙短,说明 CF/PA6 复合材料的总体结晶速率大于纯尼龙 6.对高含量 CF/PA6 的等温结晶动力学发现,PA6 的结晶过程主要受成核过程控制^[7],这表明高含量碳纤维对基体尼龙 6 的结晶起到异相成核的作用.

2.2 Liu 法

莫志深等综合了 Avrami 方程和 Ozawa 方程,推导了在某一给定结晶度下的非等温结晶动力学过程.其方程式为

$$\lg \dots = \lg F(T) - a \lg t$$

式中, $F(T) = [K(T)/Z]^{1/m}$, $a = n/m$, $K(T)$ 为 Ozawa 法的冷却或升温函数, Z 为 Avrami 法的动力学常数, m 为 Ozawa 指数, n 为 Avrami 指数. $F(T)$ 表示结晶速率的快慢, $F(T)$ 越大,体系的结晶速率越低. $F(T)$ 的物理意义为单位结晶时间内体系达到某一结晶度必须选取的冷却速率值,表征样品在一定结晶时间内达到某一结晶度时的难易程度.在一定的结晶度下,对样品用 $\lg \dots$ 对 $\lg t$ 作图发现,纯尼龙 6 得到很好的线性关系,表明 Liu 法能很好地应用于尼龙 6 的非等温结晶动力学的研究.图 2 为 PA6 和 CF/PA6 复合材料经 Liu 法处理得到的曲线,对曲线进行线性拟合所得斜率 a 和截距 $\lg F(T)$ 数据,如

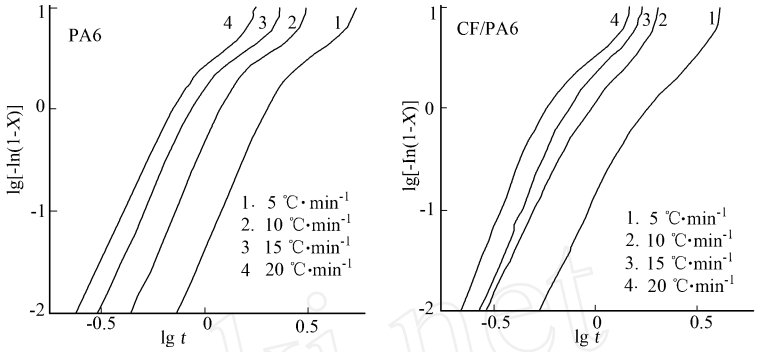


图 1 两种材料的 $\lg[-\ln(1-X)]$ 与 $\lg t$ 关系

Fig. 1 The plot of $\lg[-\ln(1-X)]$ versus $\lg t$ of two materials

表 1 两种材料的非等温结晶动力学参数

Tab. 1 The values of kinetic parameters of two materials

样品	$\dots / (\dots) \cdot \text{min}^{-1}$	n	Z	Z_c	$t_{1/2} / \text{s}$
PA6	5	2.25	0.01	0.40	85.79
	10	3.35	0.08	0.78	58.15
	15	3.14	0.26	0.91	54.83
	20	3.62	1.38	1.02	53.98
CF/PA6	5	2.98	0.05	0.55	64.84
	10	3.59	0.55	0.94	55.12
	15	3.68	1.04	1.00	54.27
	20	3.78	2.14	1.04	53.89

表 2 所示. 图中, $X(t)$ 相对结晶度为 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 分别对应曲线 1 ~ 7. 表 2 数据表明, 样品的 a 值变化很小, 同样也表明高含量碳纤维的引入对基体尼龙 6 的成核机理及晶体生长方式没

表 2 两种材料的 a 和 $F(T)$ 值

Tab.2 The values of a and $F(T)$ of two material

$X(t) /$ (%)	PA6		CF/ PA6	
	a	$F(T)$	a	$F(T)$
20	1.30	0.90	1.36	0.76
30	1.32	0.96	1.32	0.83
40	1.33	1.00	1.31	0.89
50	1.34	1.05	1.28	0.95
60	1.33	1.09	1.23	0.99
70	1.34	1.13	1.21	1.05
80	1.34	1.18	1.18	1.11

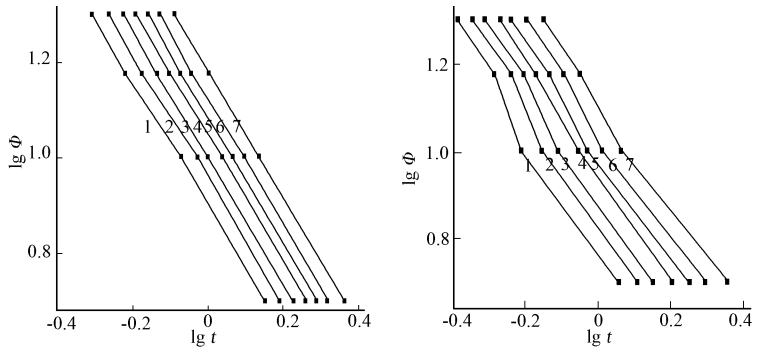


图 2 两种材料的 $\lg \phi$ 对 $\lg t$ 关系

Fig.2 The plot of $\lg \phi$ versus $\lg t$ of two materials

有发生很大的影响;同种样品的 $F(T)$ 值均随着结晶度的增大而增大,表明在相同的时间内,同一种材料要达到的结晶度越大,其所需的冷却速率越大;在相同的结晶度下,比较两种试样的 $F(T)$ 值,CF/PA6 复合材料的均较小,即 CF/PA6 复合材料在一定的时间内完成相同的结晶度所需要的冷却速率较低,说明 CF/PA6 复合材料的整体结晶速率比纯尼龙 6 大,这与前面讨论的相一致.

3 结束语

对高含量碳纤维增强尼龙 6 复合材料的研究表明,高含量碳纤维的引入对基体尼龙 6 的结晶起到促进的作用,提高了其结晶速率,但对基体尼龙 6 的成核机理和晶体生长方式没有发生很大的改变.

参考文献:

[1] HINRICHSSEN G, LUX F. Crystallization kinetics of highly filled glass fiber/polyamide 6 composites[J]. Polym Bull(Berlin),1990,24(1):79-86.

[2] ZHANG Z, KITANO T, HATAI ETANA T. Crystallization behavior of carbon fiber reinforced polyamides(): dynamic and isothermal crystallization[J]. Int Polym Process,1995,10(2):165-171.

[3] 李铁骑. CF/ PEEK 界面结构与力学性能的研究 [D]. 广州:中山大学,1997:33.

[4] YU Long, ROBERT A. Kinetics of polymer crystallisation[J]. Prog Polym Sci, 1995, 20(4):651-701.

[5] JEZIORNY A. Parameters characterizing the kinetics of the nonisothermal crystallization of poly (ethylene terephthalate) determined by DSC[J]. Polymer,1978,19(10):142-144.

[6] 刘结平,莫志深. 聚合物结晶动力学[J]. 高分子通报,1991,(4):199-207.

[7] 林志勇,蒋婵杰,林金清,等. 高含量碳纤维增强尼龙 6 等温结晶动力学研究[J]. 塑料工业,2002,30(5):27-30.

Studies on Nonisothermal Crystallization of High Content
Carbon Fiber Reinforced Nylon 6 Composites

YAO Hui-mei, HUANG Jin-he, LIN Zhi-yong

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou362021, China)

Abstract: The nonisothermal crystallization behaviors of high content carbon fiber reinforced nylon 6 were studied by DSC. Jeziorny method and Liu method were used to analyze the system s nonisothermal crystallization. The results indicate that high content of carbon fiber improved the crystallization rate of nylon 6 matrix and reduced the crystallization time. However, the nucleation mechanism and crystal growth way of PA 6 matrix hadn t changed.

Keywords: carbon fiber; Nylon 6; composites; nonisothermal crystallization kinetics

(责任编辑: 黄仲一)