

文章编号: 1000-5013(2007)03-0287-05

# 碳纤维/MC 尼龙 6 原位复合材料的 非等温结晶动力学

黄 海<sup>1</sup>, 徐旭波<sup>1</sup>, 黄庆添<sup>2</sup>, 林金清<sup>1</sup>, 林志勇<sup>1</sup>

(1. 华侨大学 材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021; 2. 南安市环保局, 福建 泉州 362300)

**摘要:** 采用差示扫描量热(DSC)法,研究表面接枝聚己内酰胺链段的碳纤维(CF)/单体浇铸(MC)尼龙 6 原位复合材料,以及其不同冷却速率下的结晶动力学特性;用 Jeziorny 法和 Liu 法对它们的非等温结晶动力学进行处理. 结果表明,碳纤维对基体尼龙 6 的结晶有一定的促进作用,提高了结晶温度和结晶速率. 表面接枝聚己内酰胺链段的碳纤维/MC 尼龙 6 原位复合材料,比未接枝的碳纤维/MC 尼龙 6 原位复合材料具有更高的结晶温度、结晶速率和更大的结晶度.

**关键词:** 碳纤维; MC 尼龙 6; 原位复合材料; 非等温结晶; 动力学

**中图分类号:** TQ 013.2; TQ 327.3

**文献标识码:** A

单体浇铸(Monomer Casting)尼龙 6(简称 MC 尼龙 6),是 60 年代初由己内酰胺阴离子聚合新技术发展起来的新型工程塑料. 由于 MC 尼龙 6 吸水率高、热变形温度低,其应用范围受到限制. 因此,MC 尼龙 6 的改性就成了一个研究热点<sup>[1]</sup>. 研究表明,纤维增强是一种有效的改性方法<sup>[2-5]</sup>,但对于半结晶性聚合物的尼龙 6(PA 6)基体,纤维还同时起到异相成核的作用. 诱导横晶改变复合材料的界面作用及力学性能,影响了尼龙 6 的结晶行为和熔融行为,导致了体系的复杂性. 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<sup>[5-6]</sup>. 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<sup>[7-8]</sup>. 为了增加纤维与基体树脂之间的润湿和粘合力,就必须设法改变碳纤维表面的性质. 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,可以调节复合材料中纤维与基体树脂之间的界面作用,较全面地改善复合材料的性能<sup>[6-8]</sup>. 鉴于此,文[9]制得表面接枝聚己内酰胺链段的碳纤维/MC 尼龙 6 原位复合材料. 本文采用差示扫描量热法(DSC),研究表面接枝聚己内酰胺链段的碳纤维/MC 尼龙 6 原位复合材料的非等温结晶动力学特性.

## 1 实验部分

### 1.1 原料

粉末状碳纤维(上海新兴公司),甲苯(AR 级,用金属钠脱水,经常压蒸馏后备用),甲苯-2,4-二异氰酸酯(2,4-TDI,CP 级,经减压蒸馏后备用),己内酰胺(PL,CP 级,经 65℃ 真空干燥后备用),丙酮、氢氧化钠,均为 AR 级.

### 1.2 碳纤维表面处理

用丙酮抽提 24 h,除去表面胶层,于 103℃ 下真空干燥 8 h,得到的碳纤维记为 CF0. 将抽提过的碳纤维(CF0)置于圆底烧瓶中,加入适量甲苯-2,4-二异氰酸酯(2,4-TDI)、催化剂异辛酸亚锡(T9),并通氮气保护. 于 112℃ 下回流反应 4 h 后,再加入计量的己内酰胺,继续回流反应 4 h. 反应产物经甲苯回

收稿日期: 2006-11-02

作者简介: 黄 海(1979-),男,硕士研究生,主要从事复合材料的研究;通信作者:林金清(1963-),男,教授, E-mail: linlab@hqu.edu.cn.

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(E0210022)

流 24 h,洗去未反应的有机物,真空干燥后得到的碳纤维记为 CF1.

1.3 复合材料的制备

在试管中加入一定量的己内酰胺(PL),油浴 110 熔融,抽真空除去己内酰胺单体中的水分.停止抽真空,加入一定量的氢氧化钠,升温至 140 ,使之完全熔融.再加入一定量的经异氰酸酯化的碳纤维(CF1),磁力搅拌使之均匀分散在己内酰胺单体中,升温至 150 抽真空至没有气泡.在真空下加入一定量的 2,4-TDI,于 150 下恒温反应 1 h,即得表面接枝聚己内酰胺链段的碳纤维/MC 尼龙 6 原位复合材料.用同样的方法,可制得未接枝的碳纤维/MC 尼龙 6 原位复合材料.本文选择 CF0 质量分数为 1.5 %的未接枝的碳纤维/MC 尼龙 6 原位复合材料( $S_1$ )试样,CF1 质量分数为 1.5 %的表面接枝聚己内酰胺链段的碳纤维/MC 尼龙 6 原位复合材料( $S_2$ )试样和 MC 尼龙 6( $S_0$ )试样进行研究.

1.4 非等温结晶差示扫描量热实验

采用 TA5200-MDSC 型量热计,温度和热焓用金属铟标样校定.在氮气气氛中,以  $100\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的升温速率从室温升至  $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,保温 5 min,以消除热历史.然后以不同冷却速率 ( $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )冷却到  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,考察样品的非等温结晶行为.

2 结果与讨论

2.1 原位复合材料非等温结晶行为

不同冷却速率下, $S_0$ , $S_1$ , $S_2$  样品的结晶参数如表 1 所示.其中,结晶度( $X_c$ )的计算式为

$$X_c = \frac{H_c}{[(1 - w) H_m^0]} \times 100\%.$$

式中,  $H_c$  为样品的结晶焓变,  $H_m^0$  为 MC 尼龙 6 完全结晶的熔融焓 ( $230\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ )<sup>[10]</sup>,  $w$  为碳纤维(CF)的质量分数.

从表 1 可以看出,同一样品随着冷却速率( $\beta$ )的提高,起始结晶温度  $T_0$ ,结晶峰温度  $T_s$ ,结晶偏离基线的拐点温度  $T_c$  均向低温方向移动,  $W$  变宽,  $H_c$  和  $X_c$  减小.究其原因,冷却速率较小时,分子链有较长的时间进行规整排列,因此起始结晶温度高,结晶度大.对于不同样品,在相同的冷却速率下,碳

表 1 样品的结晶参数表

Tab. 1 Crystallization parameter of samples

样品	$\beta/(^{\circ}\text{C})\cdot\text{min}^{-1}$	$T_0/(^{\circ}\text{C})$	$T_s/(^{\circ}\text{C})$	$T_c/(^{\circ}\text{C})$	$W/(^{\circ}\text{C})$	$H_c/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$X_c/(%)$
$S_0$	2.5	195.40	93.09	186.93	7.18	54.75	23.80
	5.0	192.20	190.11	183.11	7.66	53.14	23.10
	10.0	188.50	186.15	178.51	8.92	52.91	23.00
	15.0	185.80	183.43	175.03	9.91	51.58	22.43
	20.0	182.00	181.04	171.23	10.77	50.23	21.84
$S_1$	2.5	199.75	194.15	190.82	4.16	54.59	23.38
	5.0	195.74	191.50	187.54	4.97	53.56	22.94
	10.0	193.11	187.88	182.88	6.45	52.62	22.54
	15.0	190.48	185.40	179.70	7.69	50.96	21.82
	20.0	189.07	183.60	176.68	8.65	50.16	21.48
$S_2$	2.5	200.00	195.70	192.93	3.86	58.78	25.17
	5.0	198.40	193.23	190.26	4.36	56.50	24.20
	10.0	193.60	189.95	186.61	5.29	54.73	23.44
	15.0	191.00	187.86	183.32	6.21	54.43	23.31
	20.0	190.70	186.04	181.95	6.94	53.79	23.04

纤维/MC 尼龙 6 原位复合材料( $S_1$ , $S_2$ )的  $T_0$ ,  $T_s$ ,  $T_c$  较 MC 尼龙 6( $S_0$ )有所提高,  $W$  变小.这表明,碳纤维对 MC 尼龙 6 基体的结晶有一定的成核作用,在较高的温度下和较短的时间内可完成结晶过程.表面接枝聚己内酰胺链段的碳纤维/MC 尼龙 6 原位复合材料( $S_2$ ),较未接枝的碳纤维/MC 尼龙 6 原位复合材料( $S_1$ )的  $T_0$ ,  $T_s$ ,  $T_c$  偏高,  $W$  较小.表明,表面接枝聚己内酰胺链段的碳纤维能更明显地促进基体的结晶并提高结晶速率.从样品的结晶度( $X_c$ )数值来看,未接枝的碳纤维/MC 尼龙 6 原位复合材料( $S_1$ )

与 MC 尼龙 6( $S_0$ ) 基本相近,而表面接枝聚己内酰胺链段的碳纤维/ MC 尼龙 6 原位复合材料( $S_2$ ) 结晶度有所提高. 这表明,碳纤维表面接枝的官能团对晶体生长可能也有一定的诱导和促进作用.

2.2 原位复合材料非等温结晶动力学

通过 DSC 法研究聚合物的非等温结晶动力学,目前已有 10 多种处理方法,如 Ozawa 法、改进的 Ozawa 法、Harnisch 和 Muschik 法、Jeziorny 法、Privalko 法和 Liu 法<sup>[11]</sup> 等. 本文采用 Jeziorny 法和 Liu 法来处理.

2.2.1 Jeziorny 法 采用 Jeziorny 法,直接把 Avrami 方程推广应用于解析等速变温 DSC 曲线. 换句话说,就是先把非等温 DSC 结晶曲线看成等温结晶过程来处理,然后对所得参数进行修正. Avrami 方程可表达为

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

上式中, $Z$  为结晶速率常数; $n$  为指数,与高聚物的成核机理和生长方式有关,其值等于晶体生长的空间

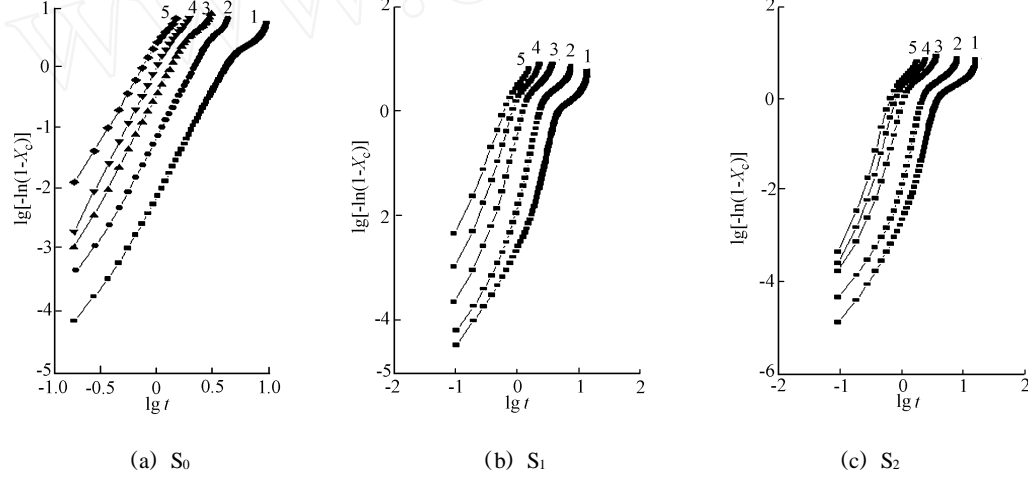


图 1 样品的  $\lg[-\ln(1-X_c)]$  对  $\lg t$  的曲线图  
Fig.1  $\lg(-\ln(1-X_c))$  vs  $\lg t$  curve of samples

维数和成核过程的时间维数之和. 以  $\lg[-\ln(1-X_c)]$  对  $\lg t$  作图,如图 1 所示. 图 1 中,曲线 1~5 的冷却速率 分别为 2.5,5.0,10.0,15.0 和 20.0  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . 从直线的斜率可求得 Avrami 指数  $n$ ,而从截距可求得结晶速率常数  $Z$ ,并可求出  $n$  和  $Z$  与冷却速率 的变化关系. 考虑到冷却速率的影响,对  $Z$  进行校正. 即

$$\lg Z_c = (\lg Z) / \dots$$

从图 1 中可以看出,MC 尼龙 6( $S_0$ ) 在结晶度较高时仍表现出很好的线性关系,而碳纤维/ MC 尼龙 6 刚开始结晶时成线性关系,但很快就发生了偏离. 这是由于碳纤维的加入,导致球晶生长受阻的缘故<sup>[12]</sup>. 表 2 列出了非等温结晶动力学参数值. 从表 2 可以看出,碳纤维/ MC 尼龙 6 原位复合材料( $S_1$  和  $S_2$ ) 的  $n$  值略低于 MC 尼龙 6( $S_0$ ),但变化不大. 说明,碳纤维的加入没有改变基体尼龙 6 的成核机理和生长方式. 随着冷却速率的提高,结晶速率常数  $Z_c$  增大,半结晶时间缩短. 其原因是,冷却速率的提高使过冷度迅速增大,加快了体系从熔融态向结晶态的转变,提高了结晶速率. 对于不同样品在同一冷却速率下,碳纤维/ MC 尼龙 6 原位复合材料的  $t_{0.5}$  (半结晶时间) 小于 MC 尼龙 6( $S_0$ ) 的,表明碳纤维的加入促进了基体 MC 尼龙 6 的结晶. 就碳纤维/ MC 尼龙 6 原位复合材料来看,表面接枝聚己内酰胺链段的

表 2 样品非等温结晶动力学参数

Tab.2 Non-isothermal crystallization kinetic parameters					
样品	$/ (^{\circ}\text{C}) \cdot \text{min}^{-1}$	$n$	$\log Z$	$\log Z_c$	$t_{0.5} / \text{s}$
$S_0$	2.5	3.33	- 2.123	- 0.849 0	224.7
	5.0	3.21	- 1.191	- 0.238 0	118.3
	10.0	3.49	- 0.458	- 0.046 0	72.6
	15.0	3.68	- 0.007	- 0.000 5	54.3
	20.0	3.14	0.373	0.017 0	40.7

续表

Continued table

样品	$/ ( ) \cdot \text{min}^{-1}$	$n$	$\log Z$	$\log Z_c$	$t_{0.5} / \text{s}$
$S_1$	2.5	2.02	- 2.625	- 1.050 0	223.5
	5.0	2.38	- 2.077	- 0.415 0	117.1
	10.0	2.68	- 0.976	- 0.098 0	67.0
	15.0	2.97	- 0.009	- 0.000 6	52.7
	20.0	2.89	0.582	0.029 0	37.6
$S_2$	2.5	2.39	- 2.654	- 1.062 0	210.2
	5.0	2.07	- 2.302	- 0.460 0	109.7
	10.0	2.73	- 1.017	- 0.102 0	60.0
	15.0	2.88	- 0.650	- 0.043 0	43.6
	20.0	2.97	- 0.281	- 0.014 0	35.6

碳纤维/ MC 尼龙 6 原位复合材料 ( $S_2$ ) 的  $t_{0.5}$ , 小于未接枝的碳纤维/ MC 尼龙 6 原位复合材料 ( $S_1$ ) 的  $t_{0.5}$ . 这表明, 其结晶速率较未接枝的碳纤维/ MC 尼龙 6 原位复合材料 ( $S_1$ ) 的大.

2.2.2 Liu 法 Liu 等<sup>[11]</sup>把 Avrami 和 Ozawa 方程结合, 得到方程式为

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

式中,  $F( ) = [ P(t) / Z ] / m$ ,  $\lg F( )$  的物理意义是, 对于同一聚合物结晶体系, 单位时间内要达到某一结晶度必须选取的冷却速率值;  $a = n / m$ ,  $n$  是 Avrami 指数,  $m$  是 Ozawa 指数. 在某一相同的相对结晶度

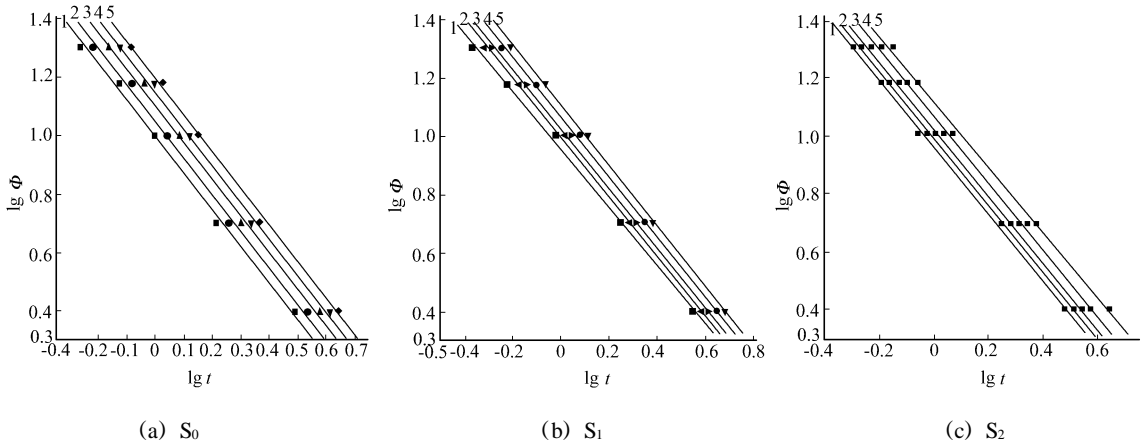


图 2 样品在不同结晶度下  $\lg$  对  $\lg t$  的曲线图

Fig. 2  $\lg$  vs  $\lg t$  curve of samples under different crystallization degrees

下, 以  $\lg$  对  $\lg t$  作图, 结果如图 2 所示. 图 2 中, 曲线 1~5 的  $X(t)$  分别为 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 和 0.7. 从图 2 可得斜率为  $-a$ , 截距为  $\lg F( )$ . 表 3 列出了不同结晶度下各样品的  $a$  和  $F( )$  值. 从表 3 中可以看出,  $a$  值变化不大. 同一样品  $F( )$  随着相对结晶度的增大而增大, 表明在相同的时间内要达到的结晶越大, 需要的冷却速率度也越大. 对于不同样品, 碳纤维/ MC 尼龙 6 原位复合材料要达到同一结晶度所需的冷却速率小于 MC 尼龙 6 ( $S_0$ ) 的, 即其结晶速率较 MC 尼龙 6 的大. 而表面接枝聚己内酰胺链段的碳纤维/ MC 尼龙 6 原位复合材料 ( $S_2$ ) 所需的冷却速率, 小于未接枝的碳纤维/ MC 尼龙 6 原位复合材料 ( $S_1$ ) 的冷却速率. 因而, 可以得出表面接枝聚己内酰胺链段的碳纤维/ MC 尼龙 6 原位复合材料 ( $S_2$ ) 比未接枝的碳纤维/ MC 尼龙 6 原位复合材料 ( $S_1$ ) 的结晶速率大, 这与 Jeziorny 法处理结果一致.

表 3 不同结晶度下各样品的  $a$  和  $F( )$  值

Tab.3  $a$  and  $F( )$  values of samples under different crystallization degrees

$X(t)$	$a$			$F( )$		
	$S_0$	$S_1$	$S_2$	$S_0$	$S_1$	$S_2$
0.3	1.254	0.997	1.139	9.88	9.07	9.00
0.4	1.253	1.021	1.143	11.25	9.96	9.78
0.5	1.249	1.025	1.140	12.57	10.73	10.59
0.6	1.242	1.034	1.131	13.85	11.76	11.54
0.7	1.233	1.044	1.097	15.27	12.79	12.78

### 3 结束语

综上所述,碳纤维的加入相应地提高了样品中基体尼龙 6 的结晶温度和结晶速率,使其在较高的温度下开始结晶.表面接枝聚己内酰胺链段的碳纤维/MC 尼龙 6 原位复合材料,比未接枝的碳纤维/MC 尼龙 6 原位复合材料具有更高的起始结晶温度、结晶速率,以及更大的结晶度. Jeziorny 法和 Liu 法均可用于处理碳纤维/MC 尼龙 6 原位复合材料的非等温结晶动力学,且处理结果一致,效果理想.

#### 参考文献:

- [1] 任紫菊, 宁荣昌. 碳纤维增强 MC 尼龙的研究[J]. 复合材料学报, 2000, 17(2): 16-19.
- [2] BESSELL T, SHORTAL J B. The crystallization and interfacial bond strength of nylon 6 at carbon and glass fiber surfaces[J]. 1975, 10: 2035-2043.
- [3] 曲桂杰, 唐功本, 扬玉华, 等. 浇铸尼龙 6 的结晶与熔融[J]. 应用化学, 1995, 12(2): 76-79.
- [4] CARTLEDGE H, BRILLIE C. Studies of microstructural and mechanical properties of nylon/glass composite: The effect of thermal processing on crystallinity, transparency and crystal phases[J]. J Mater Sci, 1999, 34: 5113-5126.
- [5] YU Z, AITKIDA A, BRISSON J. Nylon/kevlar composites ( ): Investigation of interfaces[J]. Polym Eng Sci, 1991, 31(16): 1228.
- [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.
- [7] 曾汉民. 树脂基复合材料界面工程[C]// 恒 德, 等. 材料表面与界面. 北京: 清华大学出版社, 1990: 165-171.
- [8] 贺 福, 王茂章. 碳纤维及其复合材料[M]. 北京: 科学出版社, 1997: 175-228.
- [9] 林金清, 黄 海, 徐旭波, 等. 碳纤维/MC 尼龙 6 原位复合材料的制备与表征[J]. 华侨大学学报: 自然科学版, 2006, 27(1): 92-95.
- [10] BERNHARD W. Macromolecular physics [M]. New York: Academic Press, 1980: 71.
- [11] 刘结平, 莫志深. 聚合物结晶动力学[J]. 高分子通报, 1991, 4: 199-207.
- [12] HINRICHSSEN G, LUX F. Crystallization kinetics of highly filled glass fiber/polyamide 6 composite[J]. Polym Bulletin, 1990, 24: 79-86.

## Non-Isothermal Crystallization Kinetics of

## CF/MC Nylon 6 In-Situ Composites

HUANG Hai<sup>1</sup>, XU Xu-bo<sup>1</sup>, HUANG Qing-tian<sup>2</sup>,

LIN Jin-qing<sup>1</sup>, LIN Zhi-yong<sup>1</sup>

(1. College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China;

2. Office of Nanan Environmental Protection, Quanzhou 362300, China

**Abstract:** Nonisothermal crystallizations of the polycaprolactam chain segment grafted carbon fibre (CF)/ monomer casting (MC) nylon 6 in-situ composites were investigated at different cooling rates by means of differential scanning calorimetry (DSC). Their nonisothermal crystallization kinetics were described by Jeziorny method and Liu method. Results showed that the carbon fiber can promote the crystallization of MC nylon 6 matrix and enhance crystallization temperatures and crystallization rates. The crystallization temperature, crystallization rate and crystallization degree of the polycaprolactam chain segment grafted CF/MC nylon 6 in-situ composites are higher than those of ungrafted CF/MC nylon 6.

**Keywords:** carbon fiber; monomer casting nylon 6; in-situ composites; nonisothermal crystallization; kinetics

(责任编辑: 黄仲一)