

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.01.005

聚酰胺6/连续碳纤维复合材料的结晶行为

王兆礼^{1,2,3}, 龚新怀^{1,2,3}, 赵升云^{1,2,3}, 赵缙云^{1,2,3}

(1. 武夷学院生态与资源工程学院, 福建武夷山 354300; 2. 闽北竹产业公共技术创新服务平台, 福建武夷山 354300;

3. 福建省生态产业绿色技术重点实验室, 福建武夷山 354300)

摘要: 利用自行设计的浸渍装置, 通过熔融浸渍法制备了连续碳纤维增强聚酰胺6 (PA6/LCF) 复合材料。研究了 LCF 对 PA6/LCF 复合材料结晶行为的影响。结果表明, LCF 的加入对 PA6 基体具有异相成核作用, 增容剂苯乙炔马来酸酐共聚物 (SMAH) 和聚丙烯接枝马来酸酐 (PP-g-MAH) 的加入均能促进 LCF 对 PA6 基体的异相成核作用。PA6 的等温结晶均相成核和异相成核共存, PA6/LCF 复合材料则以异相成核结晶为主。非等温结晶研究表明, 随着冷却速率的增加, PA6, PA6/LCF 复合材料的结晶速率变大, 半结晶时间降低。

关键词: 聚酰胺6; 连续碳纤维; 结晶速率; 半结晶时间

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)01-0017-05

Crystallization of Polyamide 6/Long Carbon Fiber Composite

Wang Zhaoli^{1,2,3}, Gong Xinhui^{1,2,3}, Zhao Shengyun^{1,2,3}, Zhao Jinyun^{1,2,3}

(1. Ecology and Resources Engineering College, Wuyi University, Wuyishan 354300, China;

2. Science and Technology Innovation Public Service Center of Minbei Bamboo Industry, Wuyishan 354300, China;

3. Fujian Provincial Key Laboratory of Eco-Industrial Green Technology, Wuyishan 354300, China)

Abstract: Polyamide (PA)6/LCF composites were prepared by melt-impregnation method using the self-designed device. The influence of LCF on the crystallization behavior of composites was studied. The results show that LCF plays the role of heterogeneous nucleating agents; SMAH and PP-g-MAH have an obvious stimulation on the heterogeneous nucleating of LCF in PA6/LCF composites. In the process of isothermal crystallization, PA6 contains homogeneous nucleation and heterogeneous nucleation, while PA6/LCF composites is given priority to heterogeneous nucleation crystallization. Non-isothermal crystallization studies show that with the increase of cooling rate, the crystallization rate constant of PA6 and PA6/LCF composites increase, while half the crystallization time decrease.

Keywords: polyamide 6; long carbon fiber; crystallization rate; half crystallization time

聚酰胺 (PA)6 是一种半结晶性高聚物, 其分子链中无对称中心, 重复单元中含有极性酰胺基团, 可以形成分子间和分子内氢键, 是一种强极性且具有一定反应活性的结晶性聚合物^[1], 具有优异的力学性能、耐磨性等优点, 但在使用过程中存在吸水率大, 尺寸稳定性差等问题, 限制了其进一步使用。碳纤维是一种含碳量在 95% 以上的新型纤维材料, 具有高强度、高模量等特点, 主要包括聚丙烯腈 (PAN)

基碳纤维、沥青基碳纤维、粘胶基碳纤维等, 其具有碳材料的强抗拉力等特点同时又兼备纺织纤维制品的柔软易加工性, 主要用于工程塑料改性等方面, 如 PA6, 聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT)、聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 等工程塑料^[2]。目前, 国内外关于连续碳纤维 (LCF) 增强热塑性复合材料的加工方法做了很多研究, 主要包括预浸渍法^[3]、预混法^[4]、原位聚合法等^[5], 但是关于其结晶行为的研究较少。姚

基金项目: 福建省科技厅引导性项目 (2016H0031), 福建省科技厅、福建省教育厅 2016 设区市属高校科研立项项目 (JAT160503), 南平市科技计划产业支撑项目 (N2015H02)

通讯作者: 王兆礼, 博士研究生, 讲师, 主要从事复合材料研究 E-mail: 2804116834@qq.com

收稿日期: 2017-11-17

引用格式: 王兆礼, 龚新怀, 赵升云, 等. 聚酰胺6/连续碳纤维复合材料的结晶行为 [J]. 工程塑料应用, 2017, 46(1): 17-21.

Wang Zhaoli, Gong Xinhui, Zhao Shengyun, et al. Crystallization of polyamide 6/long carbon fiber composite[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 46(1): 17-21.

辉海等^[6]研究了高含量短切碳纤维对 PA6 复合材料的非等温结晶动力学,研究发现短切碳纤维的引入对基体 PA6 的结晶起到促进的作用,质量分数为 50% 时,能有效地提高其结晶速率,半结晶时间缩短至 0.28 min。

笔者主要采用自行设计的浸渍装置,通过熔融浸渍法制备了 LCF 增 PA6 复合材料,主要研究了 LCF 对 PA6 / LCF 复合材料结晶行为的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PA6 : 1013B, 日本宇部兴产株式会社;

LCF : 12K, 连云港鹰游集团有限公司;

聚丙烯接枝马来酸酐 (PP-g-MAH) : GPM 200A, 宁波能之光新材料科技有限公司;

苯乙烯马来酸酐共聚物 (SMAH) : 工业级, 广州腾顺化工科技有限公司。

1.2 仪器及设备

浸渍机: 自制;

双螺杆挤出机: SHJ-35 型, 南京杰恩特机电设备有限公司;

干燥箱: 101-2 型, 上海精宏设备有限公司;

注塑机: HYF-600 型, 宁波海鹰塑料机械有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC8000 型, 美国 Perkin Elmer 公司。

1.3 试样制备

将干燥好的 PA6、增容剂按一定配比称量后, 高速混合。利用自制的浸渍设备通过熔融浸渍法制备 PA6 / LCF 复合材料预浸料。将预浸料切割成一定长度的粒料 (长度在 1 ~ 3 mm), 干燥后注塑成型。

1.4 DSC 分析

等温结晶测试: 称取 10 mg 样品, 在氮气条件下以 20 °C / min 从 30 °C 升温至 260 °C, 再以 500 °C / min 从 260 °C 快速降温至 30 °C 下进行结晶, 恒温 0.5 h, 记录结晶放热过程。

非等温结晶测试: 称取 10 mg 样品, 在氮气条件下以 20 °C / min 从 30 °C 升温至 260 °C, 恒温 5 min 消除热历史, 然后分别以 5, 10, 15, 20 °C / min 的降温速率降温至 50 °C, 记录结晶过程热焓变化。

2 结果与讨论

2.1 PA6 / LCF 复合材料结晶行为对比分析

图 1 是 PA6, PA6 / LCF, PA6 / LCF / PP-g-MAH, PA6 / LCF / SMAH 4 种复合材料在 10 °C / min 的冷却速率降温结晶得到的 DSC 曲线。表 1

为 PA6, PA6 / LCF, PA6 / LCF / PP-g-MAH、PA6 / LCF / SMAH 4 种复合材料结晶过程中的动力学参数。从图 1 与表 1 可以看出, PA6 / LCF 复合材料的初始结晶温度 (T_0) 高于纯 PA6 树脂, 相对变化幅度较大, 从 191 °C 增加到 198 °C, 提高了近 7 °C, 这说明 LCF 的加入起到了一个异相成核剂的作用; 与 PA6 相比, PA6 / LCF / SMAH 复合材料的 T_0 向高温区移动, 从 180 °C 增加到 197 °C; 相对结晶度从 28.68% 下降至 26.39%。究其原因是因为, LCF 的加入能够导致其体系中界面横晶的产生, 会对 PA6 基体起着异相成核剂作用, 抑制了 LCF 附近 PA6 树脂基体的结晶, 导致了 PA6 / LCF 复合材料的相对结晶度 (X_c) 低于纯 PA6 树脂。因此可以得出, 随着增容剂 SMAH, PP-g-MAH 的加入, 促进了 LCF 对基体的异相成核作用, 所以 PA6 / LCF / SMAH, PA6 / LCF / PP-g-MAH 的 X_c 相对于 PA6 / LCF 体系, 结晶度有所提高^[7]。

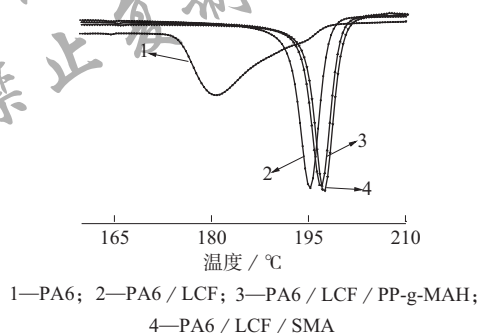


图 1 PA6, PA6 / LCF, PA6 / LCF / PP-g-MAH, PA6 / LCF / SMAH 复合材料 DSC 曲线

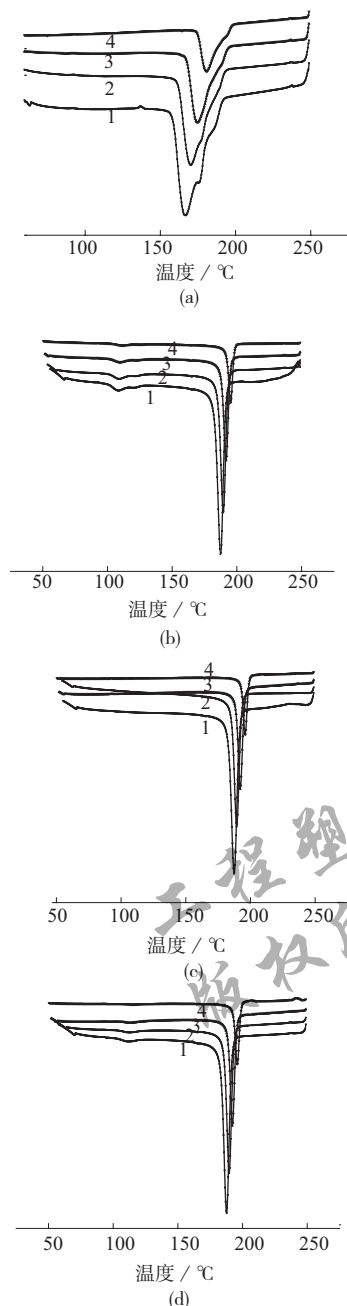
表 1 PA6, PA6 / LCF 复合材料的结晶参数对比

试样	T_p / °C	T_0 / °C	$(T_0 - T_p)$ / °C	ΔH_c / (J · g ⁻¹)	X_c / %
PA6	180.78	191.21	10.43	65.97	28.68
PA6 / LCF	195.20	198.00	2.80	59.50	25.87
PA6 / LCF / PP-g-MAH	196.94	199.78	2.84	60.14	26.15
PA6 / LCF / SMAH	197.42	200.33	2.91	60.69	26.39

注: T_0 为结晶开始温度; T_p 为结晶峰温度; ΔH_c 为结晶热焓; X_c 为相对结晶度。

2.2 PA6 / LCF 复合材料在非等温结晶过程中的 DSC 曲线分析

图 2 是 PA6, PA6 / LCF, PA6 / LCF / SMAH, PA6 / LCF / PP-g-MAH 复合材料在 5, 10, 15, 20 °C / min 的冷却速率降温结晶得到的 DSC 曲线。表 2 是 4 种复合材料在不同冷却速率下降温结晶得到的



1—20 °C / min; 2—15 °C / min; 3—10 °C / min; 4—5 °C / min

a—PA6; b—PA6 / LCF 复合材料; c—PA6 / LCF / PP-g-MAH

复合材料; d—PA6 / LCF / SMAH 复合材料

图2 PA6, PA6 / LCF 复合材料在不同冷却速率下的非等温结晶 DSC 曲线

T_o , T_p , $T_o - T_p$ 和 ΔH_c 值。结合图 2 与表 2 可以看出, 随着冷却速率的增大, 4 种不同复合材料的 T_p , T_o 均从高温向低温移动, 结晶温度范围逐渐变宽。这是因为冷却速率相对较小时, PA6 熔体能够在较高的温度下持续较长的时间, PA6 分子在较高的温度下, 链的活动能力较强, 结晶完善程度较高, 因此 PA6 的初始结晶温度、结晶峰温度较高, 结晶温度范围较

窄。随着冷却速率的增大, PA6 分子链或链段的运动无法与温度相匹配, 分子链没有充足的时间重排, 分子链折叠进入晶格的速率与温度的下降速率不一致, 晶体完善程度较低, 故结晶初始温度、结晶峰温度较低, 结晶温度范围较宽。冷却速率增大时, PA6 熔体较长时间地保持在较低的温度下, 较低温度下分子链的活动性较差, 结晶完善程度低, 故加快冷却速率使结晶峰变宽。

表 2 各试样在不同降温速率下的结晶参数

试样	$R /$ (°C · min ⁻¹)	$T_p /$ °C	$T_o /$ °C	$(T_o - T_p) /$ °C	$\Delta H_c /$ (J · g ⁻¹)
PA6	5	180.78	191.21	10.43	-65.97
	10	174.67	186.85	12.18	-63.57
	15	170.29	185.97	15.68	-64.44
	20	166.75	182.58	15.83	-64.42
PA6 / LCF	5	195.20	198.00	2.80	-59.50
	10	191.64	194.91	3.27	-56.71
	15	189.52	193.11	3.59	-58.52
	20	187.43	191.37	3.94	-58.39
PA6 / LCF / SMAH	5	195.94	198.78	2.94	-60.14
	10	192.13	195.37	3.24	-59.86
	15	189.67	193.22	3.55	-59.99
	20	187.68	191.52	3.84	-59.88
PA6 / LCF / PP-g-MAH	5	195.92	198.73	2.81	-60.69
	10	192.13	195.43	3.30	-58.26
	15	189.39	193.07	3.68	-59.05
	20	187.38	191.48	4.10	-60.64

在非等温结晶过程中, 晶体的成核能力、冷却速率决定了材料的初始结晶温度和总的结晶时间。从表 2 还可以看出, 同样的冷却速率下, PA6 / LCF 复合材料的起始结晶温度和结晶峰温度比基体 PA6 的要高, 而总的结晶时间较小, 这说明了 LCF 对基体 PA6 的结晶具有促进作用, 即 LCF 对基体 PA6 起到了异相成核作用, 冷却速率越小其异相成核作用越明显。

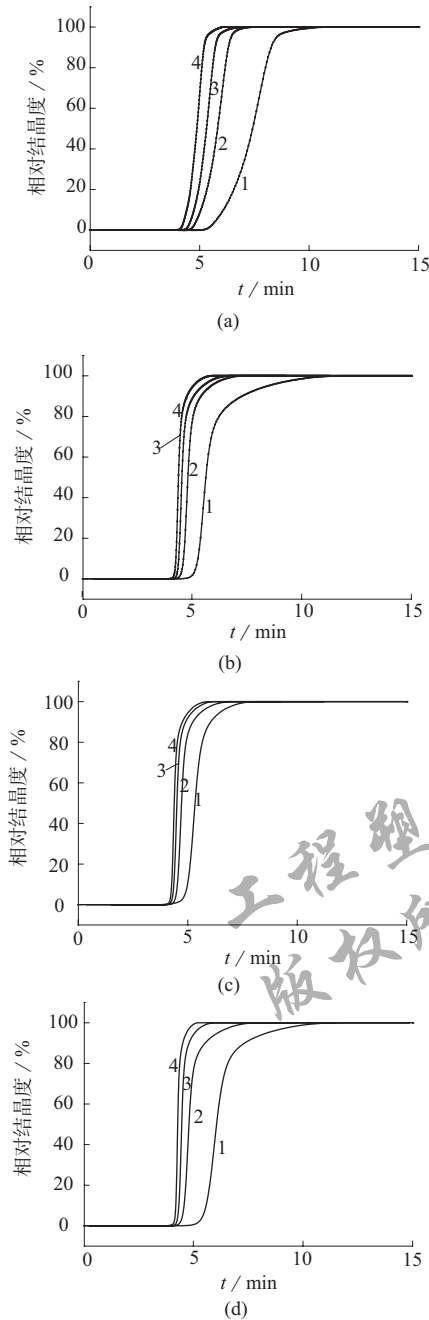
2.3 PA6 / LCF 复合材料非等温结晶动力学研究

聚合物非等温结晶动力学主要有 Jeziorny 法、Ozawa 法、Mo 法^[8-10]。采用差示扫描量热法研究 PA6, PA6 / LCF, PA6 / LCF / PP-g-MAH 以及 PA6 / LCF / SMAH 复合材料的非等温结晶过程, 并利用 Jeziorny 法对其结晶行为进行了分析。

图 3 是 PA6, PA6 / LCF, PA6 / LCF / PP-g-MAH 及 PA6 / LCF / SMAH 复合材料在不同冷却速率下的相对结晶度 (X_t) 对温度的关系曲线。Jeziorny 法是对等温结晶的 Avrami 方程参数进行了修正, 如式 (1) 所示。

$$1 - X_t = \exp(-K_t t^n) \quad (1)$$

式中: X_t —— t 时刻的相对结晶度;



1—5℃/min; 2—10℃/min; 3—15℃/min; 4—20℃/min

a—PA6; b—PA6/LCF 复合材料; c—PA6/LCF/PP-g-MAH 复合材料; d—PA6/LCF/SMAH 复合材料

图3 PA6, PA6/LCF 复合材料在不同冷却速率下的相对结晶度对温度的关系曲线

t ——结晶时间;

K_t ——与温度有关的结晶速率常数;

n ——与成核机理和形成晶体的形态有关的 Avrami 指数。

对式(1)两边取对数得:

$$\ln[-\ln(1-X_t)] = n \ln t + \ln K_t \quad (2)$$

当 $K_t=0.5$ 时,可得到半结晶时间:

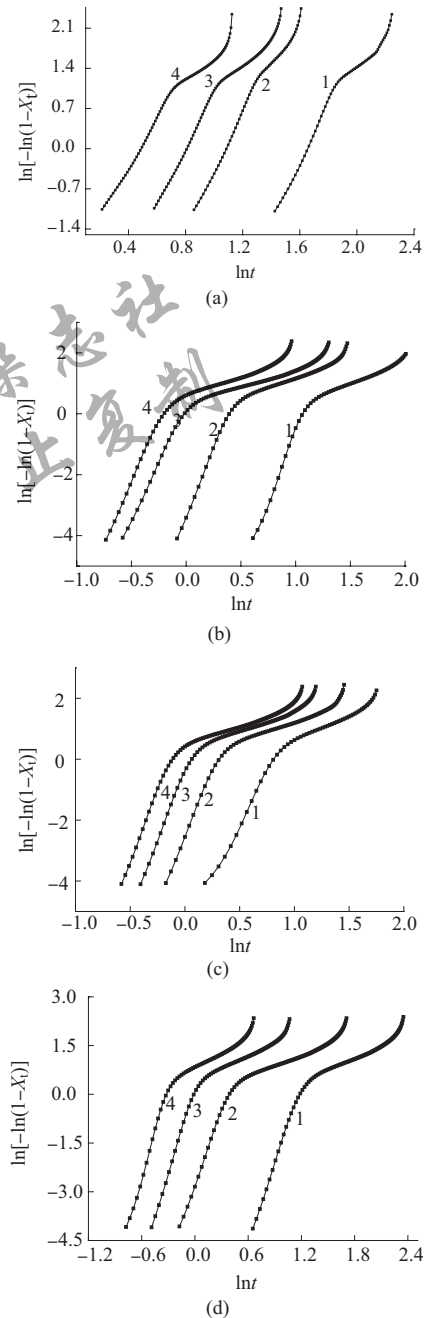
$$t_{1/2} = (\ln 2 / K_t)^{1/n} \quad (3)$$

对于非等温结晶,需要对 K_t 修正,最终得到的结晶速率常数 K_c 为:

$$\ln K_c = \ln K_t / R \quad (4)$$

式中: R ——冷却速率。

根据 Jeziorny 法得到 PA6 及 PA6/LCF 复合材料的 $\ln[-\ln(1-X_t)] \sim \ln t$ 曲线如图4所示。



1—5℃/min; 2—10℃/min; 3—15℃/min; 4—20℃/min

a—PA6; b—PA6/LCF 复合材料; c—PA6/LCF/PP-g-MAH 复合材料; d—PA6/LCF/SMAH 复合材料

图4 PA6, PA6/LCF 复合材料的 $\ln[-\ln(1-X_t)] \sim \ln t$ 曲线

从图 4 可以发现, $\ln[-\ln(1-X_t)] \sim \ln t$ 曲线分为两个部分,即初期结晶阶段和二次结晶阶段。在初期结晶阶段, $\ln[-\ln(1-X_t)]$ 对 $\ln t$ 呈一个线性关系,复合材料在二次结晶阶段即结晶后期曲线发生了偏移。主要是因为随着 PA6 晶体的生长,晶体不断变大,在其二次结晶阶段,晶体间的距离变小,晶体间相互碰撞的几率增大,结晶速率由快速阶段变成慢速阶段,不再符合 Avrami 模型线性增长,出现了偏离 Avrami 方程的现象。

表 3 为 PA6, PA6/LCF 以及 PA6/LCF/PP-g-MAH, PA6/LCF/SMAH 复合材料的非等温结晶动力学参数。笔者对初期结晶阶段的曲线进行线性拟合,用 Jeziorny 法对其进行修正,得到直线的斜率对应于 Avrami 指数 n ,截距对应于结晶速率常数 K_c 。从表 3 中可以看出,随着冷却速率 R 的增大,PA6 及 PA6/LCF 复合体系的结晶速率常数 K_c 逐渐增大,半结晶时间 $t_{1/2}$ 呈下降趋势。这表明了随着冷却速率的增大,PA6 及 PA6/LCF 复合材料的结晶速率提高。Avrami 指数 n 反映了体系的成核和生长机理,其值几乎都为非整数,这主要是由于在聚合物的非等温结晶过程中存在着不同的结晶机理或二次结晶现象。从表 3 还可以发现,PA6 及 PA6/LCF 复合材料的 n 值都在 3~7 之间,变化范围较宽,说明了 PA6 及 PA6/LCF 复合材料的成核机理和晶体生长方式发生变化,结晶过程比较复杂。

表 3 PA6, PA6/LCF 复合材料的非等温结晶动力学参数

试样	$R/$ ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	K_c	n	$X_c/\%$	$t_{1/2}/$ min
PA6	5	0.001	4.82	28.68	3.88
	10	0.005	4.73	27.63	2.84
	15	0.026	4.52	28.02	2.06
	20	0.151	3.82	28.00	1.49
PA6/LCF	5	0.495	2.91	25.87	1.12
	10	0.807	3.10	24.66	0.999
	15	0.782	4.53	25.44	0.973
	20	0.909	3.84	25.39	0.931
PA6/LCF/ SMAH	5	0.228	6.29	26.15	1.10
	10	0.973	4.60	26.03	0.942
	15	1.405	4.49	26.08	0.854
	20	1.597	4.29	26.03	0.823
PA6/LCF/PP- g-MAH	5	0.261	6.63	26.39	1.16
	10	0.942	4.97	25.33	0.940
	15	1.046	5.48	25.67	0.928
	20	1.058	5.69	26.36	0.911

3 结论

(1) 连续碳纤维的加入对 PA6 基体具有异相成核剂的作用,冷却速率越小其异相成核作用越明显。发现 SMAH 和 PP-g-MAH 均能促进连续碳纤维对

PA6 基体的异相成核作用。

(2) 随着冷却速率的增大,PA6, PA6/LCF 以及 PA6/LCF/PP-g-MAH, PA6/LCF/SMAH 复合材料的结晶放热峰温度、结晶起始温度均从高温向低温变化,结晶温度范围依次变宽;结晶速率常数变大,半结晶时间降低;PA6 及 PA6/LCF 复合材料的 n 值在 3~7 之间。

参考文献

- [1] Zhang Jie, Lei Yanwe, Yang Liangbo, et al. Mechanical property and crystal structure of nylon6 samples prepared by vibration injection molding[J]. Polymer Plastic Technology and Engineering, 2009, 48(3):251-256.
- [2] Huang Jijun, Paul D. Comparison of fracture behavior of nylon 6 versus an amorphous polyamide toughened with maleated poly(ethylene-1-octene) elastomers[J]. Polymer, 2006, 47(10):3 505-3 519.
- [3] Vautard F, Ozcan S, Meyer H. Properties of thermos-chemically surface treated carbon fibers and of their epoxy and vinyl ester composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2012, 43(7):1 120-1 133.
- [4] 杜凤. 碳纤维增强木纤维 / 聚乙烯复合材料的制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2015.
Du Feng. Preparation and properties of carbon fiber reinforced wood fiber / HDPE composites[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2015.
- [5] Chen Qianqian, Philippe B, Chung H, et al. Intra / inter-ply shear behaviors of continuous fiber reinforced thermoplastic composites in thermoforming processes[J]. Composite Structures, 2011, 93(7):1 692-1 703.
- [6] 姚辉海, 黄锦河, 林志勇. 高含量 CF/PA6 复合材料的非等温结晶动力学[J]. 华侨大学学报, 2007, 28(2):159-161.
Yao Huihai, Huang Jinhe, Lin Zhiyong. Studies on nonisothermal crystallization of high content carbon fiber reinforced nylon 6 composites[J]. Journal of Huaqiao University, 2007, 28(2):159-161.
- [7] 王海利, 黄仁军, 吴盾, 等. 相容剂对 CF/PA6 共混物结构与性能的影响[J]. 塑料, 2013, 42(3):16-19.
Wang Haili, Huang Renjun, Wu Dun, et al. Effect of compatibilizer on structure and properties of CF / PA6 blends[J]. Plastic, 2013, 42(3):16-19.
- [8] Mubarak Y, Harkin J, Martin P, et al. Effect of nucleating agents and pigments on crystallization, morphology and mechanical properties of polypropylene[J]. Plast Rubber Compos, 2000, 29(7):307-315.
- [9] Ozawa T. Kinetics of non-isothermal crystallization[J]. Polymer, 1971, 12:150-156.
- [10] Jeziorny A. Parameters characterizing the kinetics of the nonisothermal crystallization of polyethylene terephthalate determined by DSC[J]. Polymer, 1978, 19:1 142-1 144.