

表面处理对 PA6/CF 复合材料力学性能与破坏形态的影响^{*}

林志勇 林金清

曾汉民

(华侨大学材料科学与工程学院,泉州 362011) (中山大学聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室,广州 510275)

摘要 通过碳纤维(CF)表面官能团的酰氯化,利用酰氯作为己内酰胺阴离子聚合的活化剂,成功地制备了表面接枝尼龙6(PA6)的CF。研究了表面己内酰胺稳定化并阴离子接枝PA6的CF对PA6/CF复合材料力学性能与破坏形态的影响。结果表明,表面接枝PA6后的PA6/CF复合材料界面相互匹配,改善了复合材料界面的相互作用,提高了复合材料的剪切强度,复合材料剪切破坏呈部分非界面脱粘破坏。

关键词 碳纤维表面阴离子接枝 复合材料 界面匹配 力学性能 破坏形态

在制备碳纤维(CF)复合材料时,为了改善CF与基体树脂的润湿与粘合力,人们通常采取气相氧化、液相氧化、电极氧化、偶联剂处理、电聚合、等离子体处理及等离子聚合、化学接枝、离子键、盐键接枝等多种表面处理方法,在CF表面引入不同的官能团或引入含官能团的聚合物涂层等,以增加CF与基体树脂界面的物理与化学作用力,从而提高CF复合材料的力学性能^[1~3]。利用CF表面的含氧官能团接枝具有不同性能的聚合物以调节复合材料中纤维与树脂之间的界面反应,可以较全面地改善复合材料的性能^[4~6]。人们对热固性树脂纤维复合材料界面化学键合及设计研究的较多,但对热塑性树脂复合材料的界面化学键合与设计研究不多,而且两相能够匹配的界面设计更少^[7]。

为此笔者研究了一种使复合材料界面匹配的设计方法,通过对CF表面进行酰氯化处理,引入酰氯基团,利用酰氯作为尼龙6(PA6)聚合的活化剂,制备了表面接枝PA6的CF,借助扫描电子显微镜观察其表面形态、X光电子能谱仪(XPS)作了表面元素分析,研究了表面阴离子接枝PA6的CF对PA6/CF复合材料的力学性能及破坏形态的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

CF: AS4-4P, 美国 Hercules 公司;

PA6: CM-1011, 日本 TORAY 公司,

己二酰氯: 自制;

己内酰胺: 化学纯, 上海试剂厂;

氢氧化钠、甲酸、丙酮、甲苯: 分析纯, 上海试剂厂;

甲苯二异氰酸酯: 化学纯, 上海试剂厂。

1.2 仪器与设备

SEM: S-520 型, 日本日立公司;

XPS: ESCALAB-II 型, 英国 VG 公司;

平板模具: 自制;

压机: Y30-50T 型, 上海普大液压机械制造有限公司。

1.3 试样制备

(1) CF 表面阴离子接枝 PA6^[8]

CF 使用前经丙酮回流抽提 24 h, 洗去表面胶层, 在 100℃ 真空干燥。将经抽提过的 CF(CF0) 置于圆底烧瓶中, 加入过量的甲苯二异氰酸酯、甲苯, 于 100℃ 油浴中加热 4 h 后, 加入计量的己内酰胺, 继续反应 4 h, 反应物用甲苯回流 24 h, 得到己内酰胺稳定化 CF(CF1)。将干燥的 CF0 及 CF1 分别加入 PA6(PA6 使用前于 100℃ 真空干燥 24 h) 熔体中进行接枝反应, 反应结束后抽提、洗涤至呈中性, 真空干燥, 分别得到表面接枝 PA6 的 CF0A 及 CF1A。

(2) 复合材料试样制备

按文献[9]制备 PA6/CF 预浸料, 切成适当的尺寸, 放入封闭式平板模具中, 于预热至 220℃ 的压机上恒温 20 min, 然后迅速取出放入 160℃ 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, 裁成尺寸为 120 mm × 55 mm × 2 mm 的试样。

1.4 性能测试

层间剪切强度按 GB/T 3357-1982 测试, 试样尺寸 30 mm × 6 mm × 2 mm; 冲击强度按 GB/T 1451-1983 测试, 试样尺寸 55 mm × 6 mm × 2 mm。

2 结果与讨论

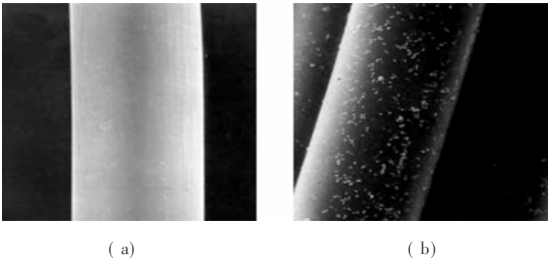
2.1 CF 表面的 SEM 照片

图 1 为 CF 表面的 SEM 照片。由图 1 可见, 与

^{*} 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(E0210022)

收稿日期: 2005-04-26

CF0 平滑表面相比,CF1 呈明显的颗粒状粗糙表面,说明 CF 表面官能团已酰氯化,并用己内酰胺封端稳定化。



a—CF0; b—CF1
图 1 CF 表面的 SEM 照片

2.2 CF 表面接枝 PA6 的 XPS 表征

表 1 是 CF 表面元素组成的 XPS 分析结果。由表 1 可见,CF1A 表面 N/C 比增加,同时 O/C 比逐渐减少,说明 CF1 表面接枝了 PA6,而 CF0 未能接枝 PA6。

表 1 CF 表面元素组成的 XPS 分析结果

项目	CF0A	CF1A
C 含量 /%	74.42	78.64
O 含量 /%	19.9	16.46
N 含量 /%	2.19	4.90
N/C	0.0295	0.061
O/C	0.267	0.212

2.3 CF 表面处理对 PA6/CF 复合材料力学性能的影响

表 2 为 CF 表面处理对 PA6/CF 复合材料力学性能的影响。由表 2 可见,与 PA6/CF0A 复合材料相比,PA6/CF1A 复合材料的层间剪切强度提高,而弯曲强度、弯曲弹性模量及冲击强度降低。这是由于 CF 表面上接枝了与基体 PA6 化学组成完全相同的 PA6,界面匹配,改善了两相界面的相互作用力,使复合材料在复合过程中界面润湿性得到了提高,因此复合材料层间剪切强度得到提高。

表 2 CF 表面处理对 PA6/CF 复合材料力学性能的影响

项目	PA6/CF0A	PA6/CF1A
层间剪切强度 /MPa	39.1	42.1
冲击强度 /kJ · m ⁻²	61.5	59.2
弯曲强度 /MPa	600.3	544.8
弯曲弹性模量 /GPa	86.4	81.2

对于冲击强度降低的原因,笔者认为可能是由于局部纤维断裂时释放出的脉冲能量扩展到基体中,引发的裂纹又连续扩展到基体和相邻的纤维上去,由于基体与相邻的纤维之间粘结力强,导致相邻的纤维断裂并进一步延续这一过程,从而使复合材料在界面粘结性能提高的同时其冲击韧性降低,

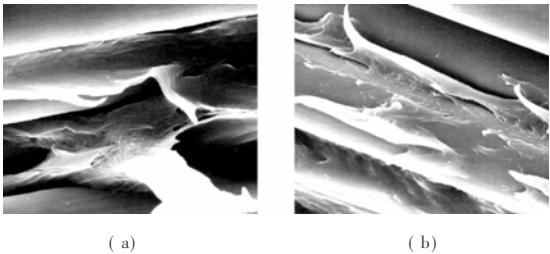
类似的现象与结果也出现在其它复合材料体系中^[10]。

2.4 CF 表面处理对 PA6/CF 复合材料破坏形态的影响

CF 表面处理对 PA6/CF 复合材料力学性能有明显影响,相对应的也应该影响复合材料的破坏形态。

(1) 复合材料的剪切破坏形态

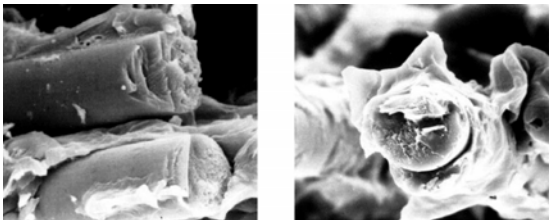
图 2 为 PA6/CF 复合材料剪切断面的 SEM 照片。由图 2 可见,PA6/CF0A 复合材料剪切破坏时呈界面脱粘破坏形态,PA6/CF1A 复合材料剪切破坏时呈部分非界面脱粘破坏形态,这是由于 CF 表面未接枝 PA6 的 PA6/CF0A 复合材料的界面粘结力弱,剪切破坏时被拔出的 CF 表面附着的 PA6 树脂很少,而 CF 表面接枝了 PA6 的 PA6/CF1A 复合材料由于界面匹配,界面粘结大大增强,断面处的 CF 表面明显粘裹着大量的卷带状树脂,同时破坏时的树脂表面也有被拉伸出的部分空洞,说明 PA6/CF1A 复合材料中,CF 周围的树脂在应力作用下发生较大变形,有利于应力在基体上分散,从而有助于提高韧性,呈现部分非界面破坏形态,这在其它界面粘结良好的复合材料中也经常出现。SEM 观察表明,复合材料的剪切破坏形态结果与力学性能测试结果较好地相吻合。



a—PA6/CF0A; b—PA6/CF1A
图 2 PA6/CF 复合材料的剪切断面 SEM 照片

(2) 复合材料的弯曲破坏形态

图 3 为 PA6/CF 复合材料的弯曲断面 SEM 照片。由图 3 可见,CF 表面未接枝 PA6 的 PA6/CF0A

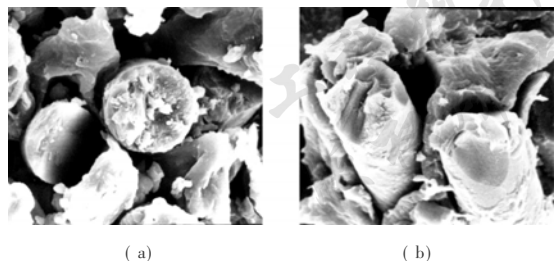


a—PA6/CF0A; b—PA6/CF1A
图 3 PA6/CF 复合材料的弯曲断面 SEM 照片

复合材料弯曲断裂时, 界面粘结不牢固, 破坏断面纤维松散, CF 上只粘附少量 PA6, 而 CF 表面接枝了 PA6 的 PA6/CF1A 复合材料弯曲断面的 CF 上粘附有大量 PA6, 断口纤维表面包裹着一层 PA6, 说明 CF 表面接枝了 PA6 后复合材料在弯曲破坏时界面粘结得到了加强。

(3) 复合材料的冲击破坏形态

图 4 是 PA6/CF 复合材料的冲击断面 SEM 照片。由图 4 可见, CF 表面未接枝 PA6 的 PA6/CF0A 复合材料断面的 CF 表面附有少量 PA6, 而 CF 表面接枝 PA6 的 PA6/CF1A 复合材料的冲击断面则粘附有大量的 PA6, 同时在外应力的作用下, 裂纹避开界面, 向基体中伸展并造成纤维的脱落与折断。表明 PA6/CF1A 复合材料中 CF 表面接枝 PA6 后, 两相界面作用力提高, 在外应力的作用下, 能引发大量的裂纹, 但由于强的界面粘结, 裂纹避开界面, 向基体中伸展并造成纤维的脱落与折断, 这是导致复合材料冲击强度下降的主要原因, 类似的现象与结果也出现在其它复合材料体系中。



a—PA6/CF0A; b—PA6/CF1A

图 4 PA6/CF 复合材料的冲击断面 SEM 照片

3 结论

(1) CF 表面羧基、羟基经酰氯化、己内酰胺稳定化后, 可以引发己内酰胺阴离子聚合, 实现 CF 表

面阴离子接枝 PA6。

(2) CF 表面阴离子接枝 PA6 改善了 PA6/CF 复合材料两相的界面粘结, 从而提高了复合材料层间剪切性能, 但弯曲强度和冲击强度降低。

(3) 未接枝 PA6/CF 复合材料剪切破坏时呈界面脱粘破坏形态, CF 表面阴离子接枝 PA6 的 PA6/CF 复合材料剪切破坏时呈部分非界面脱粘破坏形态。

参考文献

- 1 曾汉民. 树脂基复合材料界面工程. 李恒德, 肖基美. 材料表面与界面. 北京: 清华大学出版社, 1990.
- 2 贺福, 王茂章. 碳纤维及其复合材料. 北京: 科学出版社, 1997.
- 3 Tang L G, Kardos J L. A review of methods for improving the interfacial adhesion between carbon fiber and polymer matrix. *Polymer Composites*, 1997, 18(1): 100.
- 4 Salehi-Mobarakeh H, Brisson J, Ait-Kadi A. Interfacial polycondensation of nylon-6, 6 at the glass fibre surface and its effect on fibre-matrix adhesion. *J Mater Sci*, 1997, 32: 1297.
- 5 Salehi-Mobarakeh H, Brisson J, Ait-Kadi A. Ionic interphase of glass fiber/polyamide 6, 6 composites. *Polym Comp*, 1998, 19(3): 264.
- 6 Barcia A L, Soares B G, Gorelova M. The effect of hydroxyl-terminated polybutadiene-grafted carbon fiber on the impact performance of carbon fiber-epoxy resin composites. *J Appl Polym Sci*, 1999, 74: 1424.
- 7 林志勇, 蔡力锋, 钱浩, 等. 碳纤维表面官能团异氰酸酯化及其阴离子接枝尼龙 6 研究 I 接枝方法与表征. *高分子材料科学与工程*, 2004, 20(2): 40.
- 8 林志勇, 叶藏, 林金清, 等. 碳纤维表面酰氯化及其与尼龙 6 的接枝 I 接枝方法及复合材料的力学性能. *应用化学*, 2004, 21(9): 928.
- 9 李铁骑. CF/PEEK 界面结构与力学性能的研究:[博士论文]. 广州: 中山大学, 1997. 11.
- 10 Zeng Hanmin, Kong Bailing. Investigations on the structure and properties of the carbon fiber/nylon-1010, *Composite Interfaces*. Elsevier Science Publishing Co. Inc., 1986.

EFFECT OF CF SURFACE TREATING ON THE MECHANICAL PROPERTIES AND FAILURE MORPHOLOGY OF PA6/CF COMPOSITES

Lin Zhiyong, Lin Jinqing

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

Zeng Hanmin

(Research Institute of Material Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

ABSTRACT Nylon 6 (PA6) was grafted onto carbon fiber (CF) surface by transforming $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ on CF surface to CF $-\text{COCl}$ which was an effective activating agent in PA6 polymerization. The effect of surface treating on the mechanical properties and failure morphology of PA6/CF composites was investigated. The results showed that the CF with grafting PA6 on its surface promoted the interphase match in PA6/CF composites. The interface interaction between CF and PA6 matrix was improved, the shear strength of PA6/CF composites was increased, and the shear failure morphology of PA6/CF composites was non-interface destroy.

KEYWORDS anion grafting polymerization on carbon fiber surface, composite, interphase match, mechanical property, failure morphology