

碳纤维增强 MC 尼龙复合材料吸湿行为研究^{*}

谷李华 王玉林 万雪飞

(天津大学材料学院,天津 300072)

摘要 采用液态原位聚合合法制备了碳纤维(CF)增强浇铸尼龙(MC 尼龙)复合材料,研究了其吸湿行为。分别考察了 CF 体积分数、CF 编织结构和外加载荷对 MC 尼龙/CF 复合材料吸湿行为的影响。结果表明,随着 CF 体积分数的增加,复合材料的平衡吸湿率减小;三维编织结构的 CF 增强 MC 尼龙复合材料的吸湿速率及平衡吸湿率均低于长的 CF 增强 MC 尼龙;外加载荷使该复合材料的吸湿能力降低。

关键词 吸湿行为 浇铸尼龙 复合材料

单体浇铸尼龙(简称 MC 尼龙)是 20 世纪 60 年代初发展起来的一种工程塑料。与普通尼龙相比,MC 尼龙的优点是聚合温度低、制备工艺简单、分子质量大、力学强度高、耐磨损、耐化学试剂等,因而被广泛应用于汽车、机械、纺织、化工、建筑、冶金等行业。随着人们对材料性能要求的不断提高,以高性能纤维为增强剂的 MC 尼龙复合材料愈来愈受到关注。

众所周知,尼龙分子对水分比较敏感,尼龙及其复合材料在贮存和使用过程中常常会遇到湿气和水的作用,从而使其性能发生变化。影响 MC 尼龙复合材料吸湿行为的因素有很多,笔者仅就碳纤维(CF)增强 MC 尼龙复合材料中 CF 体积分数、CF 编织结构及外加载荷对 MC 尼龙复合材料吸湿行为的影响进行探讨,以便为设计潮湿环境下使用的 CF 增强 MC 尼龙复合材料提供一定的依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

己内酰胺:工业纯,石家庄化纤有限责任公司;

长碳纤维:T300,吉林炭素厂;

CF 三维编织体:编织角为 16°,南京合成纤维研究所;

NaOH:分析纯,天津市森昌公贸有限公司森昌试剂厂;

甲苯二异氰酸酯(TDI):分析纯,上海化学试剂站中心化工厂。

1.2 试样制备

采用液态原位聚合合法^[1]制备了 CF 增强 MC 尼龙复合材料试样,其制备工艺流程如图 1 所示。所使用的 CF 预先用空气氧化法进行表面处理。除在模具中不预置 CF 外,采用同样方法制得 MC 尼龙试样。

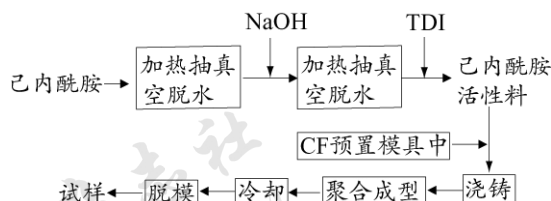


图 1 CF 增强 MC 尼龙复合材料试样制备工艺流程

1.3 吸湿实验

(1) 将尺寸为 6 mm × 12 mm × 2 mm 的试样洗干净,置于 37℃ 烘箱中烘干至样重不再减小(样重变化小于 1 mg),称量此时样重,记为干燥状态样重 W_0 。

(2) 将烘干后的试样分别置于不同温度下恒温的蒸馏水中,每隔一定时间取出,轻轻擦干其表面后,迅速用分析天平称样重变化,称重后立即放回烧杯,按照式(1)计算吸湿率:

$$M_t = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: M_t —— t 时刻试样吸湿率, %;

W_t —— t 时刻样重, g;

W_0 ——吸湿前原始样重, g。

2 结果与讨论

一般高分子材料的吸湿过程遵循单相吸湿模型和 Fick 定律^[2~4], Fick 第二定律可用式(2)表述如下:

$$\frac{M}{t} = D \frac{\partial^2 M}{\partial Z^2} \quad (2)$$

式中: M ——吸湿率, %;

t ——吸湿时间, h;

D ——表观扩散系数;

Z ——试样厚度方向矢量。

* 天津市科技计划(重大攻关)资助项目(013111711)

收稿日期:2004-11-13

表观扩散系数 D 的计算公式为:

$$D = \pi \frac{h}{4M_{\infty}}^2 \frac{M_{t2} - M_{t1}}{t2 - t1}^2 \tag{3}$$

式中: h ——试样厚度, mm;

M_{∞} ——试样平衡吸湿率, %;

M_{t1} 、 M_{t2} —— $t1$ 、 $t2$ 时刻试样吸湿率, %。

吸湿速率常数 K 是吸湿曲线的斜率, 即:

$$K = \frac{M_{t1} - M_{t2}}{t1 - t2} \tag{4}$$

在下面的讨论中, 笔者将利用式 (3) 和 式 (4) 计算各种不同条件下试样的扩散系数和吸湿速率常数。

2.1 CF 体积分数对增强 MC 尼龙吸湿行为的影响

笔者分别考察了体积分数为 10%、20%、30% 的长碳纤维 (C_L) 增强 MC 尼龙 (MC 尼龙/ C_L) 复合材料的吸湿特性, 并与纯 MC 尼龙进行了比较, 结果如图 2 所示。

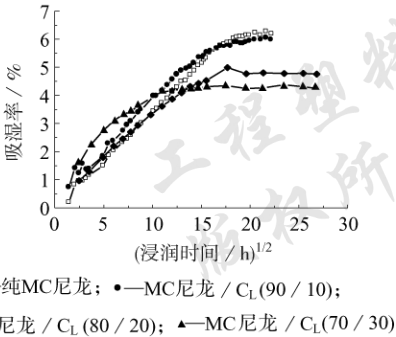


图 2 不同 CF 体积分数的 MC 尼龙/ C_L 的吸湿曲线

由图 2 可知, 随着 CF 体积分数的增加, MC 尼龙/ C_L 复合材料的平衡吸湿率减小。由于复合材料由基体、增强剂和界面三要素构成, 它的吸湿行为同样受到这三个要素的共同影响。

MC 尼龙基体的吸水是非晶部分酰胺基的贡献。酰胺基浓度越高, 则吸湿率越大。经测试, 本试验制备的 MC 尼龙的结晶度为 37.5%, 非结晶度为 62.5%, 所以试样中存在的非晶的酰胺基较多。这些亲水性的酰胺基与水分子配位 (见图 3), 一般 2

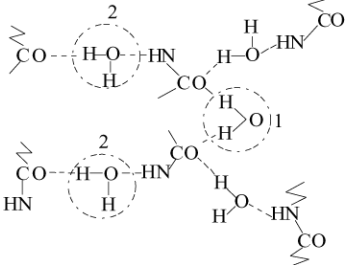


图 3 水分子与 MC 尼龙中酰胺基的配位形式

个酰胺基与 3 个水分子配位, 在 3 个水分子中, 1 个水分子以强的氢键存在 (图 3 中的 1 所示), 另 2 个分子处于松散的结合状态 (图 3 中的 2 所示), 导致 MC 尼龙的吸湿率增大。

增强剂 CF 的加入, 一方面产生了界面和缺陷, 可促进材料的吸湿, 另一方面引起 MC 尼龙基体形态发生变化, 加入的 CF 在晶体结晶时起到了类似晶核的作用, 使材料聚合时很容易围绕 CF 结晶, 致使 MC 尼龙的结晶度增加, 这样会导致材料的吸湿率减小^[5]。两方面因素共同作用, 后者居于主导地位, 因此随着 CF 体积分数的增大, 复合材料中 MC 尼龙基体的质量减小, 整个材料的吸湿能力减弱。此外, CF 是无机纤维, 本身不吸水, 在水扩散的过程中, 它起到了一定的阻碍作用, 增加水扩散的不连续性, 也是 CF 体积分数大的复合材料吸湿率较小的原因之一。

研究表明^[6], 水在复合材料中的扩散与在高聚物基体中的扩散是有区别的, 理论上可以从 Fick 第二定律和复合材料的几何模型导出。对于长纤维增强复合材料, 按纤维末端六角形排列模型可得:

$$D_c = \frac{1 - 2 \cdot 0.366 V_f / \pi}{1 - V_f} \times \frac{d_c}{d_r} \times D_r \tag{5}$$

式中: D_c ——水在复合材料中的扩散系数;

V_f ——纤维的体积分数;

d_c ——水在复合材料中的扩散路程;

d_r ——水在纯基体中的扩散路程;

D_r ——水在纯基体中的扩散系数。

对纯基体而言, d_r 等于试样的厚度 h ; 而对于复合材料, $d_c = 1.334 h$, 通过计算可得 D_c/D_r 。表 1 列出不同 CF 体积分数复合材料的 M_{∞} 、 K 和 D_c/D_r 值。从表 1 可以看出, K 值并非随着 CF 体积分数的增大而单调递增, 20% CF 增强 MC 尼龙的 K 值略小于 10% CF 增强 MC 尼龙的 K 值, 原因是 CF 体积分数 20% 的复合材料的扩散系数 D_c/D_r 最小, 故其在吸湿初期的吸湿速率常数也最小。

表 1 不同 CF 体积分数的 MC 尼龙复合材料的 M_{∞} 、 K 和 D_c/D_r 值

项 目	MC 尼龙	MC 尼龙/ C_L		
		(90 / 10)	(80 / 20)	(70 / 30)
$M_{\infty} / \%$	6.32	6.03	4.85	4.46
$K (\times 10^{-2})$	35.53	37.61	36.00	40.71
D_c / D_r	1	1.5503	1.5452	1.5914

2.2 CF 编织结构对增强 MC 尼龙吸湿行为的影响

20 世纪 80 年代发展起来的树脂/三维编织 CF (C_{3D}) 复合材料克服了传统层合板剪切强度低、易

分层的缺点,具有密度小、比强度和比模量高、综合力学性能优良等优点。笔者考察了 37℃ 下 CF 体积分数 30% 的 MC 尼龙/ C_{3D} 复合材料的吸湿规律,并与相同体积分数的 MC 尼龙/ C_L 复合材料进行对比,结果如图 4 所示。由图 4 计算得到的吸湿参数列于表 2。

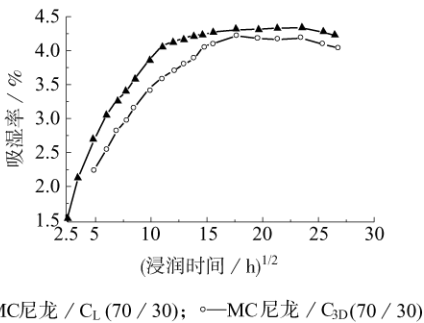


图 4 MC 尼龙/ C_{3D} 和 MC 尼龙/ C_L 的吸湿曲线比较

表 2 MC 尼龙/ C_{3D} 和 MC 尼龙/ C_L 的吸湿参数

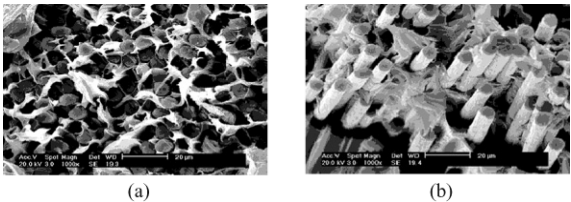
材 料	$M_{\infty} / \%$	$K (\times 10^{-2})$
MC 尼龙/ C_{3D} (70/30)	4.24	30.49
MC 尼龙/ C_L (70/30)	4.46	40.71

从图 4、表 2 可知, MC 尼龙/ C_{3D} 复合材料的任意时刻的吸湿率和吸湿速率常数 K 基本上均比 MC 尼龙/ C_L 低,平衡吸湿率 M_{∞} 也略低一些,这说明水分在 MC 尼龙/ C_{3D} 复合材料中扩散得慢,分析其原因主要是由于 MC 尼龙/ C_{3D} 复合材料中纤维束在四个方向上互相交叉缠绕,将试样中的立体界面分割成无数小格子,当水分进入试样后,它的扩散就会受到这些纤维的阻碍,使得初始吸湿速率较小。同时三维编织结构会阻止未充分反应的低分子物的输运溶出,使得三维编织复合材料界面受到的破坏较小,界面粘结强度保持率高;而 MC 尼龙/ C_L 复合材料没有这种效果,水进入试样对界面造成破坏后,很容易沿着 CF 扩散,使得试样的吸湿速率和平衡吸湿率较大。

图 5 为 MC 尼龙/ C_{3D} 和 MC 尼龙/ C_L 复合材料经过 444 h 吸湿后弯曲断面的扫描电子显微镜 (SEM) 照片。由图 5a 可以看出, MC 尼龙/ C_{3D} 复合材料的弯曲断口整齐,没有纤维被拔出;而 MC 尼龙/ C_L 复合材料经过吸湿后的弯曲断口不十分平齐,有许多纤维被拔出 (见图 5b)。图 5 表明经过相同条件吸湿后 MC 尼龙/ C_{3D} 复合材料中 CF 与基体的粘结强度比 MC 尼龙/ C_L 复合材料的高。

2.3 外加载荷对增强 MC 尼龙吸湿行为的影响

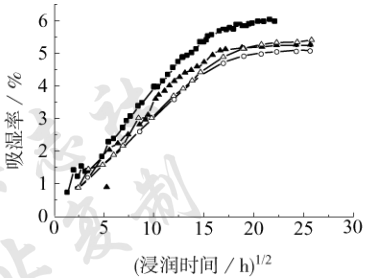
图 6 示出 MC 尼龙/ C_L (90/ 10) 复合材料分别



a—MC 尼龙/ C_{3D} ; b—MC 尼龙/ C_L

图 5 30% CF 增强 MC 尼龙吸湿后弯曲断面的 SEM 照片 ($\times 1000$)

在 10 MPa 拉伸、压缩和弯曲三种载荷状态下的吸湿曲线。表 3 列出不同载荷下 MC 尼龙/ C_L 复合材料的吸湿参数。从图 6、表 3 可以明显地看到,三种载荷均使得 MC 尼龙/ C_L 复合材料的吸湿能力降低。



■—无载荷; ▲—弯曲载荷; △—拉伸载荷; ○—压缩载荷

图 6 MC 尼龙/ C_L (90/10) 在三种载荷状态下的吸湿曲线

表 3 不同载荷下 MC 尼龙/ C_L 复合材料的吸湿参数

项 目	无载荷	拉伸载荷	弯曲载荷	压缩载荷
$M_{\infty} / \%$	6.03	5.49	5.36	5.23
$D (\times 10^{-3})$	3.05	2.40	2.59	2.58
$K (\times 10^{-2})$	37.61	30.37	37.04	30.00

在 MC 尼龙/ C_L 复合材料的固化过程中, MC 尼龙要发生收缩,但由于 CF 和 MC 尼龙的线膨胀系数不同,CF 将限制 MC 尼龙的收缩,因而在 MC 尼龙/ C_L 复合材料内存在界面残余应力或界面内应力。在吸湿过程中,当试样受到了拉伸载荷,MC 尼龙基体和界面传递载荷,CF 承受载荷,这种拉伸载荷可能使界面内应力变小或消失,降低了吸湿过程中水对界面的破坏,因此吸湿速率常数和平衡吸湿率小于未施加应力的试样。当试样受压缩载荷时,压缩载荷也可能对试样产生相同的作用,从而使得试样的吸湿性能减弱。同时,试样受的压缩载荷使整个材料从表面到内部致密度增加,裂纹闭合,水分子难以通过材料表面并在材料内部跳跃输运,因此降低了材料的吸湿速率和平衡吸湿率。压缩载荷产生的这两方面的结果使得 MC 尼龙/ C_L 复合材料的平衡吸湿率和吸湿速率减小。当试样受到弯曲载荷时,试样横截面受力不均匀,一侧受压应力,一侧受拉应

力,这两种应力的共同作用使得 MC 尼龙/ C_L 复合材料的平衡吸湿率减小。

3 结论

(1) 碳纤维的加入使 MC 尼龙的平衡吸湿率降低,MC 尼龙在复合材料吸湿过程中起决定因素;在吸湿初期阶段,随着碳纤维含量的增加,吸湿速率常数 K 基本上呈增大趋势,原因是复合材料的界面为水分子的扩散提供了通道。

(2) 三维编织结构复合材料的平衡吸湿率和 K 值均低于相同体积分数的 MC 尼龙/ C_L 复合材料,这是由于三维编织的碳纤维对水分子的扩散起到阻碍作用。

(3) 碳纤维增强 MC 尼龙复合材料的吸湿行为对外加载荷比较敏感,对此种复合材料施加拉伸、弯

曲和压缩载荷均会使其吸湿能力降低。

参考文献

- 1 李小宁,陈玉顺,董墨森. MC 尼龙 - 碳纤维复合材料的制备. 合成纤维工业, 1998, 21(5): 21
- 2 De Wilde W P, Frolkovic P. The modeling of moisture absorption in epoxies: Effect at boundaries. Composites, 1994, 25(2): 119
- 3 Soles C L, Chang F T, Gidley D W, et al. Contributions of the nano-void structure to the kinetics of moisture transport in epoxy resin. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2000, 38: 776
- 4 Gupta V B, Dzal L T. The physical basis of moisture transport in a cured epoxy resin system. Journal of Applied Polymer Science, 1985, 30: 4467
- 5 福本修[日]. 聚酰胺树脂手册. 施祖培, 杨维榕译. 北京: 中国石化出版社, 1994. 252
- 6 兰立文, 金永方, 何少平, 等. 纤维增强复合材料界面研究. 复合材料学报, 1986, 3(4): 35

STUDIES ON MOISTURE ABSORPTION BEHAVIORS OF MC NYLON/CARBON FIBER COMPOSITES

Gu Lihua, Wang Yulin, Wan Xuefei

(Institute of Material, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

ABSTRACT Monomer casting nylon(MC nylon) composites reinforced by carbon fibers(CF) are prepared by liquid insitu polymerization, and their moisture absorption behaviors are studied. The effects of CF volume fractions, braided structure and external load on the moisture absorption behaviors of MC nylon/CF composites are examined through experiment. The results show that the addition of CF decreases the balancing moisture rate of the composites, the composites of CF with braided structure have lower moisture absorption velocity and balancing moisture rate than those of unidirectional structure CF reinforcing MC nylon composites, and external loads decrease the moisture absorption property of the composites.

KEYWORDS moisture absorption behavior, monomer casting nylon, composite

《工程塑料应用》征稿启事

本刊是中国工程塑料工业协会会刊,也是中文核心期刊和 CA 收录期刊。为了进一步提高刊物质量,把刊物办得更好,更贴近企业的管理者、工程技术人员,本刊特向广大研究人员、工程技术人员、企业家、销售人员、信息研究人员广泛征集稿件。投稿时,敬请作者注意如下事项:

1. 征稿范围

包含本刊多年刊登的: 工程用树脂、塑料及其复合材料和功能材料等高分子材料的合成、改性、加工、应用、测试、模具、设备等方面的科研成果,技术(学术)论文,文献综述、评论,以及有关上述内容的发展动向,国内外经济、技术信息,广告等。

2. 来稿要求和注意事项

(1) 论文要求论点明确,论据可靠,数据准确,具有新颖性和实用性;文字简炼流畅,一般不要超过 6000 字;综述文章不要超过 8000 字。

(2) 来稿请附英文文题和作者单位的译名,作者姓名的汉语拼音;200~300 个汉字的中文摘要、约 200 个实词的英文文摘。英文关键词要与中文关键词相对应,一般为 3~8 个,英文题目要与中文题目一致。

(3) 欢迎以电子邮件或软盘投稿,文稿中的曲线图要求

使用矢量图(如 Excel 图表、AutoCAD 文档、Origin 文档、Illustrator 文档等),不要使用位图(如 tif、jpg 等格式);照片可用位图(分辨率要求 300 像素以上)。

(4) 参考文献著录格式,本刊采用顺序编码制,以 GB 7714-87 为依据,引用处依出现的先后用阿拉伯数字排序,并用方括号标注。在文末参考文献中列出。

(5) 来稿中的计量单位,请务必使用法定计量单位。

(6) 来稿中外文字母请用铅笔注明文种、大小写、正斜体。

(7) 来稿如来自基金、获奖、专利项目,请注明。

(8) 来稿无论刊登与否恕不退稿,三个月后可自行处理;来稿请勿一稿两投。

(9) 来稿中请务必注明办公室和住宅电话或手机号码。

(10) 来稿一经刊用,按标准付给稿酬,赠当期刊物两册。

特别需要指出的是,本刊将大量刊登生产一线的企业家、工程技术人员、工艺操作人员的实际生产经验、技术创新等方面的稿件,还将大量刊登有关行业发展趋势、市场动态、技术经济信息、行业发展、政策要闻、商业信息、会展信息等稿件。