

三维编织碳纤维增强尼龙6热机械性能研究^{*}

郑立允 赵立新 姚贵英 魏效玲

(河北建筑科技学院机械系,邯郸 056038)

韩彦华

(邯郸市亚东塑胶有限公司,邯郸 056000)

摘要 根据碱催化阴离子聚合原理制备了单体浇铸(MC)尼龙6(PA6)、长碳纤维增强尼龙6(PA6/C_L)复合材料和三维编织碳纤维增强尼龙6(PA6/C_{3D})复合材料,分析了工艺影响因素,并通过动态热机械分析仪对材料的热机械性能进行了研究。结果表明,PA6/C_{3D}复合材料比PA6的热强度高4.37倍,而玻璃化转变温度却基本未发生变化,PA6/C_{3D}复合材料的综合性能优于PA6/C_L复合材料。

关键词 三维编织碳纤维 复合材料 尼龙6 热机械性能

编织结构体增强树脂基复合材料(简称编织结构复合材料)是复合材料中异军突起的一支新秀,具有传统复合材料的许多优点。当前,编织结构复合材料已被广泛地应用于高科技领域。碳纤维、超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维、Kevlar纤维等是先进树脂基复合材料中最常用的高性能增强纤维,尤其是碳纤维的应用发展最快。

三维整体编织技术的突出特点是能编织异形整体织物^[1],即能按构件的形状和尺寸大小设计三维编织体(即复合材料增强体构架),再经过成型就可以制成复合材料构件。这是由于在编织过程中,基本编织结构单元能够随着构件的形状和尺寸的变化而变形,这样既保证了所需要的形状,又维持纤维不被破坏,不需打孔和切割,保持了其完整性,所以又称为异形整体编织。三维整体编织工艺的另一特点是能有效地控制复合材料中的纤维含量,可在编织以前按照设计的要求,利用CAD系统预先计算,通过编织角、编织工艺的变化准确地控制纤维的体积含量,且可使纤维的体积分数高达68%。在编织过程中还可沿某个正方向增设加强筋,使材料在某个方向得到特别增强,依据构件的性能要求,使结构更加合理。三维整体编织技术的这些特点对复合材料的设计、制造及制品质量都十分有利。

目前国内外制备碳纤维增强尼龙(PA)大多采用PA6或PA66为基体树脂,以短切或长(连续)碳纤维为增强材料。对三维编织碳纤维增强PA的报道较少,而有关其热动态机械性能的研究尚未见到文献涉及。

笔者利用动态热机械分析仪对浇铸(MC)PA6、长碳纤维增强PA6(PA6/C_L)复合材料、三维编织纤维增强PA6(PA6/C_{3D})复合材料的热强度和玻璃化转变温度(T_g)进行了测试、比较。结果表明,先进

的PA6/C_{3D}复合材料表现出良好的热机械性能。

1 实验部分

1.1 原材料

碳纤维:T300,密度为 1.76 g/cm^3 ,单根纤维直径为 $6\sim 8\text{ }\mu\text{m}$,日本东丽公司;

己内酰胺:工业品,上海试剂三厂;

氢氧化钠(NaOH):分析纯,天津市森昌工贸有限公司森昌试剂厂;

甲苯二异氰酸酯(TDI):上海化学试剂站中心化工厂;

碳纤维编织体:天津工业大学复合材料研究所。

1.2 实验仪器与设备

电热干燥箱:FN202-A型,长沙仪器仪表厂;

旋片真空泵:2XZ型,临海市精工真空设备厂;

分析天平:BP301S型,精度 0.1 mg ,上海天平仪器厂;

动态热机械分析仪:DMA242,德国NETZSCH公司。

1.3 试样制备

MC尼龙的制备工艺 采用较低的催化剂用量配制己内酰胺活性料,模具预热温度为 $160\sim 180\text{ }^\circ\text{C}$,预热时间为 90 min 。对己内酰胺加热使之熔化,继续升温到 $120\text{ }^\circ\text{C}$,抽真空脱水 5 min ,同时检查真空系统的密封性,停止抽真空,打开放空旋塞,加入NaOH,继续加热抽真空,使真空度保持在 0.09 MPa 以上 $15\sim 20\text{ min}$,温度保持在 $130\sim 140\text{ }^\circ\text{C}$,在 $134\sim 136\text{ }^\circ\text{C}$ 期间加入TDI,迅速搅拌并浇入预热的模具中,聚合成型后保温 60 min ,从模具取出冷却 30 min ,脱模,制得单体浇铸PA6。

^{*} 天津自然科学基金资助项目(013604211)

收稿日期:2003-05-20

复合材料的制备工艺 将碳纤维三维编织物预先置于模具中, 碳纤维的体积分数为 36%, 模具预热温度为 $(150 \pm 5)^\circ\text{C}$, 预热时间为 90 min。浇铸前要保持模具内具有较高的真空度, 然后用干燥的氮气将活性料压入模具内聚合成型, 制得 PA6/C_{3D} 复合材料, 并采用类似方法制得 PA6/C_L 复合材料。图 1 为 PA6/C_{3D} 复合材料试样制备工艺流程。

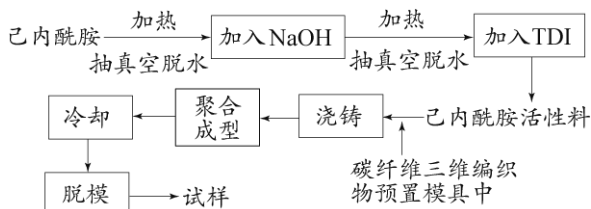


图 1 PA6/C_{3D} 复合材料试样制备工艺流程

1.4 分析与测试

对 PA6/C_{3D}、PA6/C_L 复合材料及 PA6 试样的热机械性能进行测试。升温范围 20 ~ 200 $^\circ\text{C}$, 升温速率 3 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 应力加载频率 3.33 Hz。

2 结果与讨论

2.1 材料耐热性的评价指标

塑料的短期耐热性, 从物理意义上考虑, 耐热温度上限应该是玻璃化转变温度 T_g (非晶塑料) 或熔点 T_m (结晶塑料), 因为高分子材料的一切物理力学性能大都在 T_g 或 T_m 附近产生急剧的甚至不连续的变化。为了保持制件性能的稳定性, 使用温度不得超过 T_g 或 T_m 。

对于结构用高分子材料, 要在高温下保持某种水平的强度、刚度, 其形状稳定性是十分重要的。但由于强度测试是破坏性的, 要想得到强度随温度变化的全面信息, 需要制备大量的试样。因此采用模量等非破坏的物理性能作为“性能”的代表来评价材料的耐热性^[2]。

材料的动态模量可以表示应力与应变的关系, 动态模量的表达式为:

$$E = E' + iE'', \tan \delta = E''/E'$$

式中: E ——动态模量;

E' ——储能模量, 表示应力作用下能量在试样中的储存, 是材料刚性(坚韧性)的度量指标;

E'' ——损耗模量, 表示材料耗散能量的能力, 一般 E'' 比 E' 小得多;

$\tan \delta$ ——应变与应力相位角 δ 的正切值, 表示材料储能与耗能的相对强度。

所以 E 近似等于 E' 。习惯上采用模量 $E = E'$ 和相

位角的正切 $\tan \delta = E''/E'$ 来表示动态力学性能。

2.2 PA6/C_{3D} 复合材料工艺特点及影响因素

由于纤维编织物是由碳纤维成束编织而成, 纤维结构紧凑, 纤维与纤维之间排列紧密, 孔隙较小, 这给 PA6/C_{3D} 复合材料的制备带来困难。经初步探索, 笔者采用催化剂用量较低的活性料配比进行浇注, 模具的预热温度采用 $(150 \pm 5)^\circ\text{C}$, 可获得基体致密的 PA6/C_{3D} 复合材料。

纤维体积分数的影响 在本试验中, 制备了碳纤维体积分数为 36% 的 PA6/C_{3D} 复合材料, 采用同样方法也试图制备碳纤维体积分数为 42% 的 PA6/C_{3D} 复合材料, 但未能成功。其原因可能是碳纤维体积分数太高, 纤维与纤维之间孔隙较小, 活性料未能有效浸润纤维所致。

模具预热温度的影响 制备 PA6 时选用的模具预热温度为 $(170 \pm 5)^\circ\text{C}$, 而制备复合材料时, 选择的模具预热温度为 $(150 \pm 5)^\circ\text{C}$ 。如果模具的预热温度仍为 $(170 \pm 5)^\circ\text{C}$, 则聚合太快, 导致碳纤维不能被活性料有效浸润。选用较低的模具预热温度可使聚合反应速度降低, 延长碳纤维的浸润时间。

催化剂用量的影响 由于催化剂显著影响聚合反应速度, 进而也影响活性料对碳纤维的有效浸润。随着催化剂用量的减少, 反应速度显著降低。因此, 制备复合材料应选择催化剂用量较低的基体配比, 降低聚合反应速度, 使碳纤维能被活性料有效浸润。

纤维表面状态的影响 试验中, 采用未去除环氧保护膜的碳纤维制备复合材料未能成功; 而采用去除保护膜的碳纤维便可制备出复合材料。如果进一步对去除保护膜的碳纤维进行氧化处理, 则所制备的复合材料的性能将会优于未经氧化处理的复合材料。因为通过氧化处理去除了碳纤维表面的杂质, 增大了表面的粗糙度, 可以增进复合材料的界面结合, 提高材料的性能。

总之, 要获得纤维体积分数较高的 PA6/C_{3D} 复合材料, 关键因素是工艺条件, 如果工艺条件达不到要求, 很难制备出理想的 PA6/C_{3D} 复合材料。

2.3 PA6/C_{3D} 复合材料热机械性能分析

图 2 是用动态热机械分析仪绘出的 PA6、PA6/C_L 复合材料、PA6/C_{3D} 复合材料的储能模量 $\log E' - T$ 曲线。从图 2 可以看出, 在 PA6 中加入碳纤维后, 其储能模量得到很大的提高, 在加热条件下, PA6/C_{3D} 复合材料的储能模量 E' 比基体 PA6 的 E' 提高 4.37 倍, 而 PA6/C_L 复合材料的储能模量 E' 比基体

PA6 的 E' 提高 3.16 倍, 并且 PA6/ C_{3D} 和 PA6/ C_L 两种复合材料的 E' 随着温度变化浮动较小, 基本上呈两条平行的曲线, 前者的 E' 是后者的 1.38 倍。

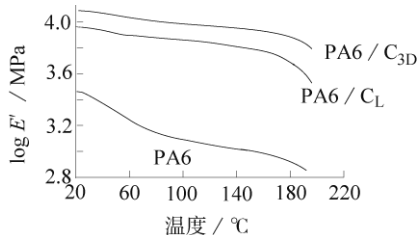


图 2 PA6 及其复合材料的储能模量随温度变化曲线

由于三维编织是多根纱线同时参加编织, 并且多根纱线在编织过程中都按一定的规律运动, 从而相互交织在一起, 形成一个三维整体网状骨架, 而三维骨架中纱线的取向决定了复合材料的承载主方向^[3,4]。因此 PA6/ C_{3D} 复合材料比 PA6、PA6/ C_L 复合材料更适用于制作结构件。

图 3 是用动态热机械分析仪给出的 PA6、PA6/ C_L 、PA6/ C_{3D} 复合材料的 $\log(\tan \delta) - T$ 曲线。 $\log(\tan \delta)$ 的最高拐点所对应的温度为其相应的 T_g , 三者分别为 50.7、40.1、50.0 °C, 可以认为三维编织碳纤维与 PA6 基体复合后, 两者之间存在很强的相互作用, 从而形成了良好的结合界面, 对 PA6 体系非晶区主链的运动并不造成多大的阻挠, 因此 T_g 基本保持不变。长碳纤维与 PA6 复合后, 碳纤维与 PA6 体系形成的界面结合力不足以阻挠 PA6 非晶区分

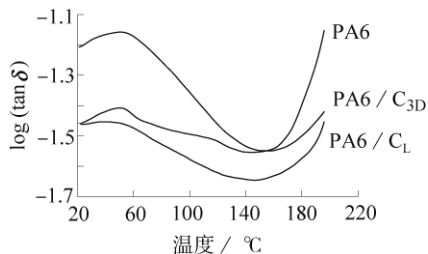


图 3 PA6 及其复合材料的 $\log(\tan \delta)$ 随温度变化曲线

子链的运动, 总的结果使 PA6 体系非晶区主分子链的运动力加强, 玻璃化转变向低温移动了 10 °C。因此, 从 T_g 方面考虑 PA6/ C_{3D} 复合材料优于 PA6/ C_L 复合材料。

从 T_g 开始, 材料的晶区部分仍保持晶态, 这时材料处于韧性塑性区, 不仅仍有承载能力, 而且对复合材料来说, 即使温度继续升高, 储能模量变化也不大。这说明在试验温度范围内碳纤维增强 PA6 能够保持相当的模量, 其耐热性远高于基体 PA6。

PA6 固化物属粘弹性高聚物, 体现了较高的内耗。加入的碳纤维接近于无机材料, 动态损耗很小。三维编织碳纤维对 PA6/ C_{3D} 复合材料内耗值的贡献很小, 而对储能模量的贡献却很大, 因此, 总的结果就是使复合材料的强度增加、粘性降低。

3 结论

(1) 用三维编织碳纤维作增强体的尼龙 6 复合材料的热强度比尼龙 6 提高 4.37 倍以上。

(2) 用三维编织碳纤维作增强体的尼龙 6 复合材料在加热条件下基体非晶区的玻璃化转变温度基本上保持不变。

(3) 在加热情况下, 三维编织碳纤维增强尼龙 6 复合材料的综合性能优于长碳纤维增强尼龙 6 复合材料。

参考文献

- 1 Chou T W, Ko F K. Textile Structural Composites. Amsterdam-Printed: Elsevier Science Publishers B. V., 1989.
- 2 高家武. 高分子材料近代测试技术. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1994.
- 3 Chen L, Tao X M, Choy C L. On the microstructure of three-dimensional braided preforms. Composites Science and Technology, 1999, 59: 391
- 4 陈利, 李嘉禄, 李学明, 等. 三维方型编织预制件的纱线编织结构. 复合材料学报, 2000(3): 45

STUDY OF THE THERMAL MECHANICAL PROPERTIES OF 3D-WEAVED CARBON FIBRE REINFORCED NYLON 6

Zheng Liyun¹, Zhao Lixin¹, Yao Guiying¹, Wei Xiaoling¹, Han Yanhua²

(1. Department of Machinery, Hebei Institute of Architecture Science and Technology, Handan 056038, China;

2. Handan Asia East Plastic Co. Ltd., Handan 056000, China)

ABSTRACT Monomer casting Nylon 6, long carbon fibre reinforced Nylon 6 composite and PA6/ C_{3D} composite are prepared and factors affecting the preparing processor analyzed. The thermal mechanical properties of PA6/ C_{3D} were studied through thermal dynamic mechanical analysis. The results showed that the heat strength of PA6/ C_{3D} was higher 4.37 times than that of Nylon matrix while its vitrification temperature was fundamentally unchanged, and indicated that its integrated properties preceded that of long carbon fibre/Nylon composite.

KEYWORDS 3D-weaved carbon fibre, composite, thermal mechanical property