

碳纤维表面阴离子接枝尼龙6对 尼龙6等温结晶动力学的影响*

林志勇¹, 林金清², 叶 葳², 曾汉民¹

(1. 中山大学聚合物复合材料和功能材料教育部重点实验室 //
化学与化学工程学院, 广东 广州 510275;
2. 华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362011)

摘要: 利用差示扫描量热仪(DSC)研究了碳纤维(CF)表面阴离子接枝尼龙6(PA6)对CF/PA6复合材料中PA6的等温结晶动力学的影响。结果表明: PA6的等温结晶过程主要为成核作用控制; 未接枝的CF对PA6结晶起异相成核作用, 提高了PA6的结晶速率; 表面阴离子接枝尼龙6的CF对PA6结晶仍起异相成核作用, 但由于复合材料的界面相互作用提高, 同时又会阻碍PA6分子链的迁移运动, 导致表面阴离子接枝PA6的CF/PA6复合材料中PA6组分的结晶速率虽比纯PA6大, 但比未接枝PA6的CF/尼龙6复合材料小, 且结晶度也有所下降。

关键词: 阴离子接枝; CF/尼龙6复合材料; 等温结晶动力学

中图分类号: O643.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579(2002)05-0050-04

关于纤维对结晶性树脂基复合材料的结晶行为已有很多研究, 一般认为存在异质材料成核诱发结晶、横晶等界面结晶效应^[1-3]。已有研究表明, 纤维可以促进PA6结晶区的异相成核, 并形成横晶, 改变了纤维增强PA6复合材料的结晶行为和界面作用及力学性能^[4,5]。碳纤维增强PA6复合材料具有优异的综合性能, 但CF本身的结构特征(沿纤维轴向择优取向的同质多晶所组成), 使其与PA6树脂的界面黏结不好。为了增加CF与PA6基体树脂的界面润湿与黏合力, 改善CF复合材料的性能, 作者曾通过对CF表面进行酰氯化处理, 引入酰氯基团, 利用酰氯作为PA6聚合的活化剂, 成功地采用阴离子接枝的方法制备了表面接枝PA6的CF。本文着重研究CF表面阴离子接枝PA6对CF/PA6复合材料等温结晶动力学的影响。

1 实验部分

1.1 原料

碳纤维(AS4-4P), Hercules公司, 经丙酮抽提24h, 除去表面胶层, 100℃真空干燥24h。尼龙6(PA6, CM-1011), TORAY公司, 使用前于100℃真空干燥24h。丙酮、甲酸, AR级, 上海试剂三厂。

1.2 碳纤维表面阴离子接枝尼龙6

将经抽提过的碳纤维置于圆底烧瓶中, 加入适

量甲苯, 再加入适量己二酰氯, 再100℃反应4h, 在加入计量的己内酰胺, 继续反应4h, 反应物在甲苯中回流抽提24h, 得到产物A。

在圆底烧瓶中加入一定量的己内酰胺, 在110℃熔融, 抽真空至无气泡, 加入计量Na(OH), 继续抽真空至无气泡, 并升温至130℃, 恒温30min, 迅速倒入产物A, 反应到设定的时间, 过滤后得到产物B。

产物B在放入索式抽提器中, 以甲苯为溶剂, 抽提24h, 用蒸馏水洗涤至中性, 真空干燥至恒质量。计算接枝率为2.1%。

1.3 复合材料制备

按文献[6]方法制备CF的PA6预浸料。用于研究结晶动力学的试样编号为: PA6为纯PA6, CF0为未接枝CF/PA6复合材料, 体积分数 $V_f=49.9\%$, CF1为阴离子接枝PA6的CF/PA6复合材料, 体积分数 $V_f=50.1\%$ 。

1.4 等温结晶DSC实验

用Perkin Elmer DSC-7型量热计在氮气氛围中先以100℃/min的速度从室温升到250℃保温3min以消除热历史, 然后再以-100℃/min的速度降至结晶温度进行等温结晶测试, 结晶20min后再以-100℃/min降温到30℃, 保温3min, 最后以10℃/min升温到250℃, 观察等温结晶的熔融

* 收稿日期: 2002-01-24

基金项目: 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(E9910023, E0110023); 聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室访问学者基金资助项目(1999-2-01)

作者简介: 林志勇(1964年生)男, 副教授, 华侨大学材料科学与工程学院访问学者。

行为, 温度、热焓用金属铂标定。

2 结果与讨论

2.1 阴离子接枝尼龙 6 对等温结晶速率和结晶度的影响

由 DSC 追踪聚合物的等温结晶动力学过程, 在某结晶时刻 t 时的相对结晶度 α , 可用下式得到:

$$\alpha = \frac{X_c(t)}{X_c(t_\infty)} = \frac{\int_0^t \left(\frac{dH(t)}{dt} \right) dt}{\int_0^\infty \left(\frac{dH(t)}{dt} \right) dt} \quad (1)$$

式中, $dH(t)/dt$ 是热流速率, $X_c(t)$ 为 t 时刻的绝对结晶度, $X_c(t_\infty)$ 为无限长时间时的结晶度。

DSC 实验得到的 3 种实验样品在不同 T_c 下的结晶速率曲线如图 1 所示, $t_{1/2}$ 、结晶焓 ΔH_c 的值见表 1。

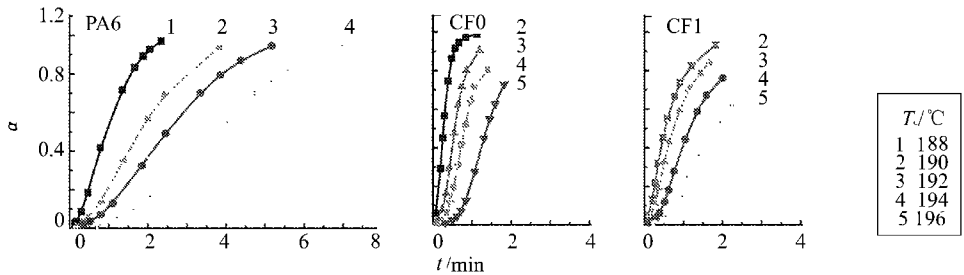


图 1 不同温度下 PA6 及 CF/PA6 的 PA6 的结晶速率曲线

Fig. 1 Curves of crystallization rate for PA6 and PA6 in CE/PA6 composites at different temperatures

表 1 样品在不同结晶温度下的 $t_{1/2}$, t_{max} 和 ΔH_c

Tah 1 Values of $t_{1/2}$, t_{max} and ΔH_c of samples at different crystallization temperatures

PA6			CF0			CF1		
$T_c / ^\circ\text{C}$	$T_{1/2} / \text{min}$	$\Delta H_c / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$T_{1/2} / \text{min}$	$\Delta H_c / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$T_{1/2} / \text{min}$	$\Delta H_c / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
188	1.27	-56.11	190	0.28	-55.62	190	0.58	-34.98
190	1.83	-56.42	192	0.40	-55.10	192	1.80	-27.52
192	2.46	-56.65	194	0.60	-54.60	194	1.23	-23.78
194	3.96	-49.95	196	0.85	-51.98	196	1.88	-20.88

从图 1、表 1 中可以看出, 随着 T_c 的增加, CF0 和 CF1 复合材料中的 PA6 组分与 PA6 一样, 其结晶速率曲线的斜率都变小, 3 种样品的半结晶时间 $t_{1/2}$ 均变大, 二者都说明 PA6 的结晶速率变慢。根据 Hoffman 高聚物结晶理论^[7], 球晶的径向生长速率 G 可表示为,

$$G = G_0 \exp(-\Delta E/RT) \exp(-\Delta F/KT) \quad (2)$$

式中, ΔE 为分子链迁移活化能, ΔF 为成核自由能。 T_c 高即过冷度小时, 分子链的流动性好, 分子链迁移容易, 但成核自由能 ΔF 增加, 由式(2)知, 球晶的生长速率降低, 这表明 PA6 的结晶过程主要为成核作用控制。

从图 1、表 1 还可以看出, 相同 T_c 下, 加入 CF 的 PA6 的结晶速率曲线的斜率与未加 CF 的纯 PA6 相比增加很多, 说明 PA6 的结晶速率增大。同时 CF0 复合材料中的 PA6 的半结晶时间 $t_{1/2}$ 比纯 PA6 明显变小, 这表明 CF 的引入使 PA6 的结晶速率显著变快。根据 Hoffman 的结晶理论, CF 的引入使

PA6 分子成核自由能 ΔF 得以提高, 由式(2)知, PA6 的结晶速率将会增大, 这说明 CF 在 PA6 的结晶过程中起到了异相成核作用。同时, CF1 复合材料中的 PA6 的半结晶时间 $t_{1/2}$ 比纯 PA6 小, 但比 CF0 大, 说明 CF0 中 PA6 的结晶速率比纯 PA6 大, 但比 CF0 小, 这也从图 1 结晶速率曲线的斜率看出, 表明阴离子接枝 PA6 的 CF 仍起成核作用, 但由于表面接枝了 PA6 的 CF 提高了 CF 与 PA6 复合材料界面的相互作用, 使 PA6 大分子链的运动受到了一定程度的约束, 两种作用的结果导致 CF1 对 PA6 结晶过程中的成核作用不如未接枝 CF0 大, 因此, 与 CF0 相比, 结晶速率变小, 但与纯 PA6 相比, 结晶速率变大。当然, 表面接枝 PA6 的 CF 提高了 CF 与 PA6 复合材料界面的相互作用, 这将有助于改善 CF/PA6 复合材料的力学性能, 具体影响程度有待进一步研究。

最后, 从表 1 还可以看出, 随着 T_c 的提高, 纯 PA6 的结晶焓变化不大, 说明结晶度没有明显变化; CF0 的 ΔH_c 与纯 PA6 相差很小, 表明 CF0 的结晶度

非常相近;但 CF1 的 ΔH_c 明显变小,说明结晶度有明显下降,且随 T_c 的升高也呈明显的下降趋势,这可能是由于表面接枝 PA6 的 CF 的引入降低了 PA6 大分子的规整性,促使结晶能力下降,从而降低了 PA6 的结晶度的缘故。

2.2 阴离子接枝尼龙 6 对晶体生长方式和成核方式的影响

聚合物的等温结晶过程可用 Avrami 方程描述

$$1 - X_c = \exp(kt^n) \quad (3)$$

式中, n 为 Avrami 指数, k 为总结晶速率常数, t 为结晶时间。对方程(3)两端取双对数,可改写为:

$$\lg[-\ln(1 - X_c)] = \lg k + n \lg t \quad (4)$$

按照式(4),分别对 PA6, CF0 和 CF1 复合材料中的 PA6 组分的等温结晶 DSC 曲线以 $\lg[-\ln(1 - \alpha)]$ 对 $\lg t$ 作图,得到了 PA6 等温结晶的 Avrami 曲线,如图 2 所示,所得直线的斜率为 n , 截距为 $\lg k$ 。

令 $\alpha=0.5$, 由式(2)可得半结晶时间

$$t_{1/2} = \left[\frac{\ln 2}{k} \right]^{1/n} \quad (5)$$

表 2 列出了 3 种实验样品在不同 T_c 下的 Avrami 指数 n , 总结晶速率常数 k 以及由式(5)计算得到的半结晶时间 $t_{1/2}$ 。

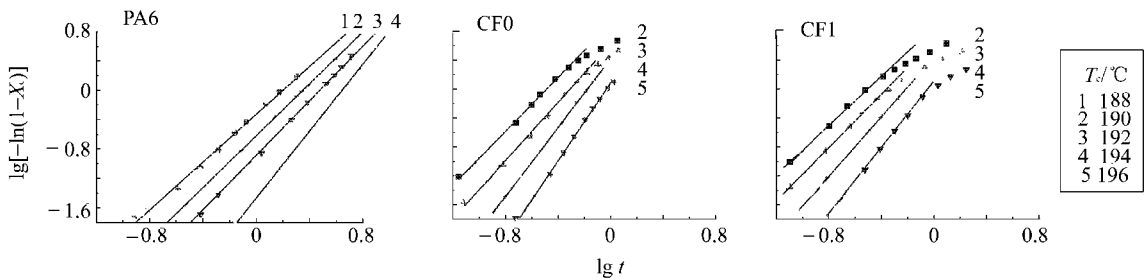


图 2 碳纤维/PA6 复合材料 $\lg[-\ln(1 - X_c)]$ 与 $\lg t$ 关系

Fig. 2 Plots of $\lg[-\ln(1 - X_c)]$ vs. $\lg t$ of CF/PA6 composites

表 2 不同温度条件下的等温结晶动力学参数和半结晶时间

Tab. 2 Kinetic parameters and $t_{1/2}$ of isothermal crystallization at different temperatures

PA6				CF0				CF1			
$T_c / ^\circ\text{C}$	n	$k / (\text{s}^{-1})$	$t_{1/2} / \text{min}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	n	$k / (\text{s}^{-1})$	$t_{1/2} / \text{min}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	n	$k / (\text{s}^{-1})$	$t_{1/2} / \text{min}$
188	1.63	0.47	1.27	190	1.61	5.37	0.28	190	1.39	1.47	0.58
190	1.76	0.24	1.83	192	1.92	3.87	0.40	192	1.59	0.98	1.80
192	1.86	0.13	2.46	194	2.14	2.10	0.60	194	1.88	0.47	1.23
194	2.28	0.03	3.96	196	2.30	1.01	0.85	196	2.05	0.19	1.88

Avrami 指数 n 值是与成核机理和晶体生长方式有关的常数,其值等于晶体生长的空间维数和成核过程的时间维数之和。从表 2 可知:纯 PA6 以及 CF0、CF1 复合材料中的 PA6 组分等温结晶的 n 均随 T_c 的升高而增大,同 CF0 中的 PA6 的 n 与纯 PA6 相比没有明显的变化,而 CF1 中的 PA6 的 n 值比相同 T_c 下纯 PA6 的 n 值小,但变化不大,说明无论是未接枝 CF 还是阴离子接枝 PA6 的 CF 的加入对 PA6 的成核机理及晶体的生长方式的改变不明显,表明两种复合材料中 PA6 的成核方式及生长几何形状仍与纯 PA6 基本相同。

从表 2 还可以看出,随着 T_c 的增加,CF0、CF1 复合材料中的 PA6 组分与纯 PA6 一样,它们的结晶速率常数 k 均变小,说明结晶速率变慢,表明 PA6 的结晶过程主要受成核过程控制;同时在相同的 T_c

下,CF0 复合材料中的 PA6 的结晶速率常数 k 比纯 PA6 显著增大,这表明 CF 的引入使 PA6 的结晶速率明显变快,说明 CF 在 PA6 结晶过程中起到了异相成核作用,从而提高了 PA6 的结晶速率。同时,CF1 复合材料的 k 值也比纯 PA6 显著增大,表明阴离子接枝 PA6/CF 仍起成核作用,但由于表面接枝了 PA6 的 CF 提高了复合材料界面的相互作用,使 PA6 大分子链的运动受到了一定程度的约束,两种作用的结果导致 CF1 对 PA6 结晶过程中的成核作用不如未接枝 CF0 大,因此,与 CF0 相比, k 变小。所有这些都与前述结果一致。

此外,从图 2 还可以看到,纯 PA6 等温结晶 Avrami 曲线在结晶度较高时仍表现出很好的线性关系,而两种 CF/PA6 复合材料中的 PA6 在结晶度高时数据点偏离 Avrami 曲线,这是由于纤维含量高,

导致球晶生长受阻的缘故^[7]。

参考文献:

- [1] SCHULTZ J M. Microstructure aspects of failure in semicrystalline polymers[J] . Polym Eng Sci, 1984, 24: 770.
- [2] McGENITY P M, HOOPER J J, PAYNTER C D, et al. Nucleation and crystallization of polypropylene by mineral fillers: relationship to impact strength[J] . Polymer, 1992, 33: 5215.
- [3] CHATTERJEE A M, PRICE F P. Heterogeneous nucleation of crystallization of high polymers from the melt I . substrate induced morphologies[J] . J Polym Sci, 1975, 13: 2369.
- [4] BESSELL T, SHORTAL J B. The crystallization and interfacial bond strength of nylon6 at carbon and glass fiber surface[J] . J Mater Sci, 1975, 10: 2035.
- [5] KUMAMARU F, OONO T, KAJIYAMA T. Epitaxial crystallization of nylon6 cast from solution on the surface of poly(*p*-phenylene terephthalamine) filament[J] . Polym Comp, 1983, 4(2): 135.
- [6] 李铁骑. CF-PEEK 复合物料界面效应研究[D] . 广州: 中山大学, 1997.
- [7] HINNCHSEN G, LUX F. Crystallization kinetics of highly filled glass fiber/ polyamide6 composite[J] . Polym Bulletin, 1990, 24: 79.

Effect of Carbon Fiber Grafted Polyamide6 by Anionic Grafting on the Kinetics of Isothermal Crystallization of Carbon Fiber/ Polyamide6 Composites

LIN Zhi yong¹, LIN Jin qing², YE Wei², ZENG Han min¹

(1. The Ministry of Education, Key Laboratory of Polymeric Composites and Functional Materials //

School of Chemistry and Chemical Engineering,

Sun Yat sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China;

2. College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362011, China)

Abstract: Differential scanning calorimetry was used to investigate the effect of polyamide6 (PA6) grafted carbon fiber (CF) on the isothermal crystallization kinetics of CF/PA6 composites. The results showed that the isothermal crystallization of PA6 was dominated by nucleation while the ungrafted CF played an role of heterogeneous nucleation agent in the process of crystallization of PA6 and increased its crystallization rate. The PA6 grafted CF still played the role of heterogeneous nucleation agent in the CF/PA6 composites, however, its effect was less than that of the ungrafted CF. This may be ascribed to the improved interfacial adhesion between PA6 and CF in the composites where the movement of PA6 segments are inhibited, thus leading to the reduction of the crystallization rate and the degree of crystallinity of PA6 in the composites.

Key words: anionic grafting; polymerization CF/PA6 composites; kinetics of isothermal crystallization