

Kevlar 纤维增强尼龙 6 复合材料的力学性能

王灿耀 郑玉婴^{*}
(福州大学化学化工学院 福州 350002)

摘 要 对 Kevlar 纤维进行了改性,使其成为己内酰胺阴离子开环聚合的活性中心,采用阴离子接枝法在 Kevlar 纤维(KF)表面接枝尼龙 6 低聚物,并与基体尼龙 6 混合,用挤出和注塑方式制备了尼龙 6 改性 Kevlar 纤维(PA6 KF1)复合材料。ESEM 和 XPS 分析表明,Kevlar 纤维表面接枝上了尼龙 6 低聚物。比较了尼龙 6 / 未改性 Kevlar 纤维(PA6 KF0)和 PA6 KF1 复合材料的力学性能及破坏形态,同时探讨了其破坏机理。结果表明,接枝尼龙 6 的 KF1 增强了 KF 与尼龙 6 复合材料界面的相互作用,拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量分别提高了 20.69%、12.26%和 14.23%,但冲击强度降低了 8.2%;当复合材料被破坏时,未改性纤维表面只粘附有少量的树脂尼龙 6 而改性纤维的表面有较多的树脂包覆层,呈部分非界面脱粘破坏,具有良好的界面结合能力。

关键词 Kevlar 纤维,尼龙 6 力学性能

中图分类号: O636 文献标识码: A 文章编号: 1000-0518(2006)12-1373-04

由于 Kevlar 纤维分子结构中苯环的强空间位阻效应,酰胺基上氢原子的反应性很差,故 Kevlar 纤维表面缺乏活性基团。在制备 Kevlar 纤维增强复合材料时,为了提高 Kevlar 纤维与树脂基体的界面结合强度,需对其进行改性。目前,Kevlar 纤维表面改性方法主要有化学改性、等离子改性和超声波浸渍技术等。这些处理技术都不同程度地提高了材料的界面强度,但也存在着损伤纤维、条件苛刻和超声振动的振幅难以控制等缺点^[1-2]。本文通过对 Kevlar 纤维进行改性,使其成为己内酰胺阴离子开环聚合的活性中心,活性中心一经生成,就能以很快的速度与内酰胺阴离子起反应,进行链增长,从而在 Kevlar 纤维表面接枝上尼龙 6 低聚体,并与尼龙 6 制备成复合材料。通过研究改性前后 KF 对尼龙 6 Kevlar 纤维复合材料力学性能及破坏形态的影响,以期得到综合性能更为优异的复合材料。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

Kevlar 纤维(芳纶-1414)(KF)(美国 DuPont)平均长度 6 mm,使用前经甲苯抽提 24 h 后真空干燥;尼龙 6(GX-24500),使用前于 80℃真空干燥 12 h;乙酸乙酯、己内酰胺、甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)和 NaOH 均为分析纯试剂;辛酸亚锡和甲酸为化学纯试剂。所有试剂在使用前都需除水,因为 TDI 遇水立即变质。

SJ30×25 型单螺杆挤出机,螺杆长径为 25;SZ-550NB 型塑料注射成型机,注塑条件:料筒温度 170℃,注射压力 45 MPa,模具温度 60℃;CMT4204(1)微机控制电子万能试验机,按 GB/T 1040-92 方法测试复合材料的拉伸强度,试样尺寸为 150 mm×20 mm×4 mm,按 GB/T 9341-2000 测试材料的弯曲性能,试样尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm;XJJ5 型简支梁冲击试验机,按 GB/T 1043-93 测试材料的冲击强度,试样尺寸为 120 mm×15 mm×4 mm;PHI Quantum 2000 Scanning ESCA Microprobe 型光电子能谱仪(美国),使用带单色器的 Al 靶,功率为 25.6 W,通过能为 29.35 eV,用 C_{1s}(284.8 eV)校正位移,计算表面官能团含量;XL30ESEM/AMP 型环境扫描电显微镜(荷兰 PHILIPS 公司),样品用双面胶粘于样品台上,试样经真空喷金。

2005-12-16 收稿, 2006-04-20 修回
福建省自然科学基金(E0410013)资助项目,福建省科技计划重点项目(2004H015)
通讯联系人:郑玉婴,女,教授,博士生导师;E-mail:yyzheng@fzu.edu.cn;研究方向:高分子材料改性和功能高分子材料

1 2 KF阴离子接枝 PA6

将 5 g经水解处理的 KF置于三口烧瓶中,以乙酸乙酯为溶剂,加入 6.5 mL TD I和 1 mL辛酸亚锡,在 100 ℃下反应 4h后,加入 5.16 g己内酰胺,反应 4 h 反应物用乙酸乙酯抽提 24 h 真空干燥得己内酰胺化 KF(KFa)。

在圆底烧瓶中加入 150 g己内酰胺,于 110 ℃下熔融,并抽真空至无气泡,加入 0.159 gNaOH,抽真空至无气泡。移至 130 ℃的油浴恒温 20 m in 迅速倒入事先预热到 160 ℃的 KFa 反应 60 m in 将产物过滤,用沸水抽提 12 h 并真空干燥即得接枝尼龙 6的改性纤维 (KF1)。

1 3 复合材料的制备

将尼龙 6在 80 ℃下烘干,配成 $m(\text{PA6}) : m(\text{KF}) = 90 : 10$ 的混合物,用高速捏合机混合均匀。进行挤出,尼龙 6的四段挤出加工温度分别为 230、250、255和 250 ℃,复合材料的加工温度分别为 224、239、253和 245 ℃,挤出物水冷造粒后注射成型。

2 结果与讨论

2 1 表面化学组成分析

表 1中列出了改性前后 Kevlar纤维表面元素组成,按芳纶-1414的结构计算出其 O 与 C和 N 与 C 的摩尔比均为 0.143。从表 1可以看出,未改性 KF的 O /C 与理论值相差较大,这可能是纤维表面还有未彻底清除的污染物;KFa由于表面异氰酸酯化,并用己内酰胺封端处理,表面的杂质较少,但因 TD I和己内酰胺的 O 与 C和 N 与 C的摩尔比均比芳纶-1414大,因此 KFa的 O 与 C和 N 与 C的摩尔比较理论值大;同理,经阴离子接枝尼龙 6后 (KF1),表面 O 与 C和 N 与 C的摩尔比进一步增大。

表 1 Kevlar纤维表面元素组成
Tab le 1 The elemental compositions of Kevlar fiber surface

Sam plex	E lement compositions /%			$n(\text{O}) / n(\text{C})$	$n(\text{N}) / n(\text{C})$
	C	O	N		
Prim ary KF	74.8	16.0	9.2	0.214	0.123
KFa	76.8	11.9	11.3	0.155	0.147
KF1	76.3	12.1	11.6	0.159	0.152

2 2 界面改性对力学性能的影响

表 2列出了改性前后 KF增强尼龙 6复合材料的力学性能。表中可见,与 PA6 /KF0相比,PA6 /KF1的拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量都得到了提高。这是由于 KF1表面接枝了尼龙 6 增大了其表面的凹凸程度(如图 1),比表面积增加,有利于与基体的机械嵌合,促进两相界面之间的粘结和层间剪切强度的提高,更重要的是 KF1与树脂基体浸润性得到了改善,从而提高了复合材料的拉伸强度、弯曲强度与弯曲模量。但改性后 PA6 /KF1的冲击强度较 PA6 /KF0低,这符合纤维增强热塑性塑料改性的一般规律^[3-4],这主要是因为冲击能量的吸收和分散通常是通过复合材料中纤维 /树脂基体之间的界面脱粘、纤维被拔出、纤维和基体的摩擦运动及基体的变形等过程实现的,纤维表面经过改性后与基体具有较强

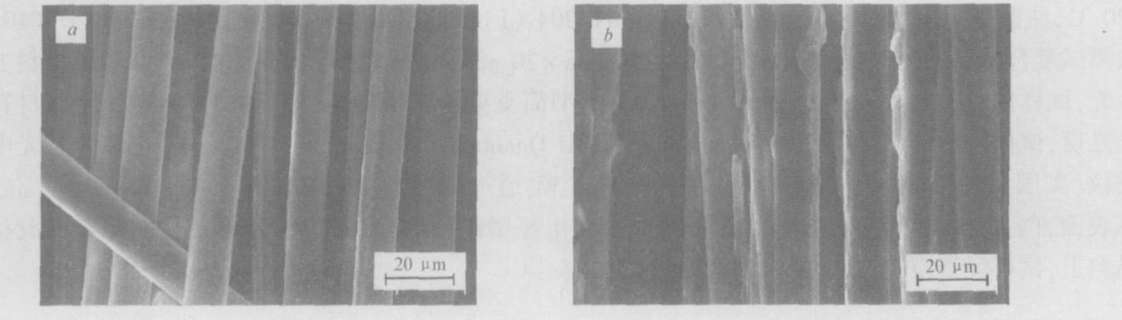


图 1 改性前后 KF的表面形貌
Fig 1 ESEM photos of (a) primary KF and (b) modified KF surfaces

的界面,界面粘结强度太大容易造成纤维不易拔出,当复合材料受到冲击时,能量不易扩散,从而使得冲击强度下降。

表 2 各试样的力学性能

Table 2 The mechanical properties of samples PA6/KF0 and PA6/KF1

Sample	Tensile strength σ_t /MPa	Flexural strength σ_f /MPa	Flexural modulus /MPa	Impact strength I_{IK} / $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$
PA6/KF0	40.22	50.58	1 285.7	61
PA6/KF1	48.54	56.78	1 468.6	56

2.3 界面改性对破坏形态的影响

图 2~图 4 为改性前后 KF 增强尼龙 6 复合材料的破坏断面形貌。从图中可看出,未改性纤维粘附有少量的树脂尼龙 6。当纤维被拔出时后留下的空洞是圆形的,界面清晰。这说明 PA6/KF0 复合材料的界面粘结不牢,其界面主要通过机械作用和静电作用结合^[5],当被拉伸或弯曲时,在裂纹增长之前主要

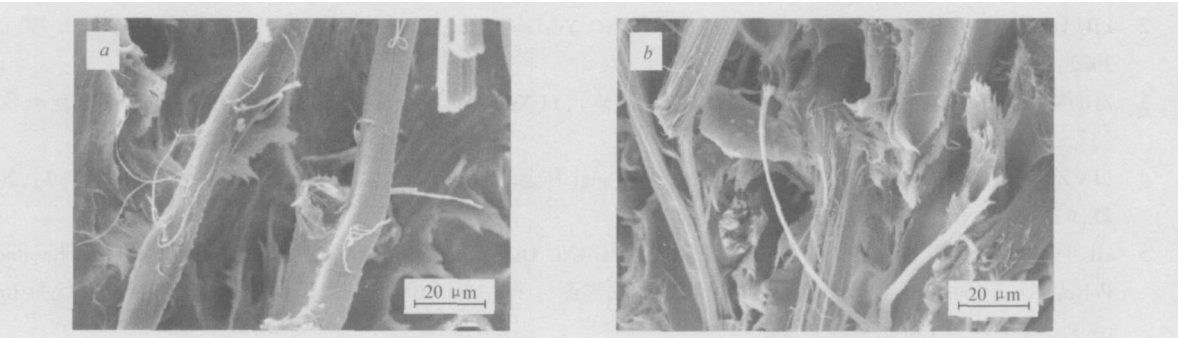


图 2 PA6/KF 复合材料拉伸断面的环境扫描电镜图

Fig. 2 ESEM photos of tensile fracture of (a) PA6/KF0 composite and (b) PA6/KF1 composite

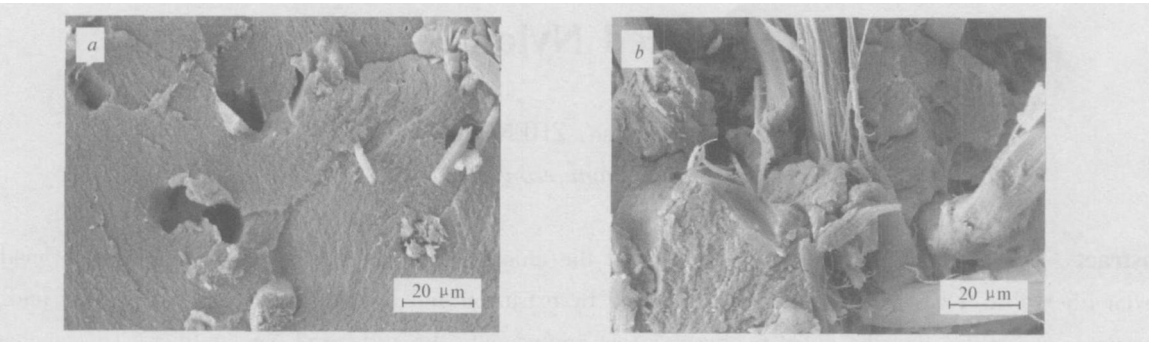


图 3 PA6/KF 复合材料弯曲断面的环境扫描电镜图

Fig. 3 ESEM photos of flexural fracture of (a) PA6/KF0 composite and (b) PA6/KF1 composite

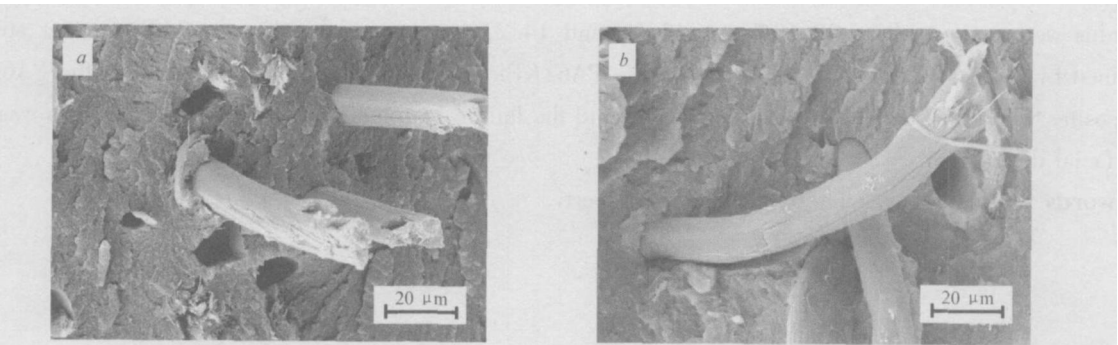


图 4 PA6/KF 复合材料冲击断面的环境扫描电镜图

Fig. 4 ESEM photos of impact fracture of (a) PA6/KF0 composite and (b) PA6/KF1 composite

呈界面脱粘破坏, 纤维的增强作用不能得到充分的发挥。然而 PA6 KF0 复合材料冲击断面存在着大量纤维脱落形成的空洞, 能有效地吸收冲击能量, 使基体的裂纹扩展速度得到有效地抑制。

改性纤维的表面附着了较多的尼龙 6 有明显的树脂包覆层存在, KF 与基体间无缝隙存在 (图 2b 和图 3b), 这是因为 KF1 表面接枝了与基体性质完全相同的尼龙 6 基体熔融后与纤维有更好地浸润能力, 在冷却过程中热应力不会导致界面脱粘, KF1 表面尼龙 6 分子链的取向作用产生大量结晶成核点, 使其界面粘结力增强。因此在破坏时, 大部分呈非界面脱粘破坏, 使复合材料的拉伸强度和弯曲强度得到提高, 但冲击所引起的裂纹会避开粘结性较强的界面, 向基体中扩展而造成局部应力集中, 导致冲击强度下降。

参 考 文 献

1 LIU Li (刘丽), ZHANG X iang(张翔), HUANG Yu Dong(黄玉东), *et al* *Acta Mater Comp Sin*(复合材料学报) [J], 2003 20(2): 35

2 LIU Li (刘丽), ZHANG Zhi Q ian(张志谦), HUANG Yu Dong(黄玉东). *Mater Sci Tech*(材料科学与工艺) [J], 2002 10(1): 69

3 ZHONG M ing Q iang(钟明强), PU Yang N an(濮阳楠), YI X iao Su(益小苏). *Acta Mater Comp Sin*(复合材料学报) [J], 2000 17(4): 7

4 LN Zhi Yong(林志勇), YE Wei(叶葳), LIN Jin Q ing(林金清), *et al* *Chinese J Appl Chem*(应用化学) [J], 2004 21(9): 928

5 HU Fu Zeng(胡福增), ZHENG An Na(郑安呐), ZHANG Qun An(张群安) Au ths(著). *The Surface and Interface of Polymer and Composites*(聚合物及其复合材料的表界面) [M], Chap 6(第 6 章). Beijing(北京): China Light Industry Press(中国轻工业出版社), 2001

Study on Mechanical Properties of Kevlar
Fiber Reinforced Nylon 6 Composites

WANG Can Yao, ZHENG Yu Ying*
(College of Chemistry and Chemical Engineering Fuzhou University, Fuzhou 350002)

Abstract Kevlar fiber was modified by means of the anionic graft of nylon 6 oligomer. Nylon 6 modified Kevlar fiber (PA6 KF1) composites were prepared by extrusion and injection process. Both ESEM and XPS measurements proved that the nylon 6 oligomer was grafted onto the surface of Kevlar fiber. The mechanical properties, fracture morphologies and fracture mechanism of PA6 KF0 and PA6 KF1 composites were compared and studied. After being treated, the composites' tensile strength, flexural strength and flexural modulus were increased by 20.69%, 12.26% and 14.23% respectively; however, the impact strength declined by 8.2%. The adhesive nylon 6 on the PA6 KF1 composites was more than that on the PA6 KF0 composites when the composites were destroyed, and the failure morphology of PA6 KF1 composites was non-interfacial destruction.

Keywords Kevlar fiber, nylon 6, mechanical property