

http://pmse.scu.edu.cn

连续碳纤维增强阴离子聚酰胺6热塑性复合材料的制备与性能

孙福瑞¹, 纪高宁¹, 朱世鹏¹, 杨云华¹, 冯志海¹, 马 壮¹, 左小彪¹, 孔 磊¹,
王 伟¹, 陈金耀²

(1.航天材料及工艺研究所先进功能复合材料技术重点实验室,北京 100076; 2.高分子材料工程国家重点实验室(四川大学) 四川大学
高分子研究所,四川 成都 610065)

摘要:采用树脂传递模塑工艺(RTM)制备了阴离子聚酰胺6树脂和连续碳纤维(CF)增强阴离子聚酰胺6 (APA6)热塑性复合材料,研究了催化剂配比对APA6树脂转化率、结晶度和力学性能的影响。进一步探讨了纤维体积分数对连续CF/APA6复合材料力学性能的影响,并采用扫描电镜(SEM)观察了复合材料的拉伸断裂形貌。结果表明,APA6树脂转化率和结晶度随着催化剂比例增大而降低;当纤维体积分数为40%时,连续CF/APA6复合材料的拉伸强度和弹性模量最高分别达到493 MPa和60 GPa;SEM分析表明,继续增加纤维体积分数(>40%),APA6树脂基体在碳纤维中的浸润性变差,弱化的界面使增强体作用难以发挥。

关键词:碳纤维;阴离子聚酰胺6;热塑性复合材料

中图分类号: **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2022)09-000

碳纤维增强树脂基复合材料具有高比强度和比模量、耐腐蚀、导热性能好、易于成型的优点,广泛应用于航空航天等高端装备领域。目前,树脂基体主要以环氧树脂、酚醛树脂等热固性树脂为主,存在脆性大、耐冲击性差等问题。采用热塑性树脂制备碳纤维复合材料可显著提高韧性、耐冲击性能。然而传统的热塑性树脂基体玻璃化转变温度高,成型困难,且加热熔融后熔体黏度较高导致难以充分浸润纤维增强体^[1-5]。

Rijswijk等^[6-8]利用己内酰胺单体熔体黏度低、易于真空辅助成型工艺进行原位聚合反应的特点,系统研究了阴离子反应过程中催化剂种类及组成、聚合反应条件等对阴离子聚合聚酰胺6性能的影响。研究发现,采用引发剂己内酰胺溴化镁和催化剂双酰化内酰胺-1,6-己二胺时,因为具有较长的浇注时间窗口而适合于真空辅助成型方法制备连续玻璃纤维增强热塑性复合材料。玻璃纤维体积分数达到50%的复合材料拉伸强度和弯曲强度均可达到400 MPa以上。颜春等^[9]也选取相同的催化体系制备了连续玻璃纤维增强尼龙6复合材料(GF/APA6),

研究了催化剂含量、聚合反应温度和时间对聚酰胺6相对分子质量和结晶度的影响。当聚合温度为150 ℃、聚合时间为45 min时,连续GF/APA6复合材料的力学性能达到最高。孙向东等^[10]在研究阴离子聚酰胺6的合成制备过程中选用30%液态甲醇钠和甲苯二异氰酸酯(CH₃ONa/TDI)为催化体系,以聚合产物甲醇的有效脱出为前提,保证了化学反应平衡正向进行,聚合反应转化率明显提高,但是过量甲醇的引入,会降低溶剂真空脱除的效率及后续聚合反应程度。

本文采用阴离子聚酰胺6(APA6)和树脂传递模塑工艺(RTM工艺)制备了连续碳纤维增强热塑性复合材料,系统研究了(CH₃ONa粉体/TDI)催化体系配比对APA6树脂转化率和力学性能的影响,探讨了不同纤维体积分数对连续CF/APA6复合材料力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

己内酰胺(CL):含量>99%,南京帝斯曼东方化

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0193

收稿日期:2022-03-19

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52002104)

通讯联系人:朱世鹏,主要从事树脂基碳纤维复合材料性能研究,E-mail: carbonfiber703@163.com

工有限公司; 甲醇钠(CH₃ONa): 分析纯, 白色粉末, 天津市福晨化学试剂厂; 甲苯二异氰酸酯(TDI): 分析纯, 上海科丰试剂厂; T300级平纹碳纤维布(XW-01-A-150): 面重 150 g/m², 江苏宜兴天鸟高科技有限公司, 使用前在 600 °C 加热 4 h 去除表面上浆剂。

1.2 APA6树脂的合成

首先将 100 g CL 单体加入到三口烧瓶中, 升温至反应混合温度 110 °C, 搅拌熔化后抽真空排水 10 min, 再加入 0.1~0.2 g 引发剂 CH₃ONa, 抽真空排水 10 min, 最后再加入 0.2~0.6 g 催化剂 TDI, 混合均匀。将混合好的反应液通过 RTM 工艺抽注到已预热至聚合温度 150~170 °C 的平板模具中固化成型。在聚合温度反应 1 h 后冷却至室温并脱模, 即得到 APA6 树脂。

1.3 CF/APA6热塑性复合材料的制备

采用 RTM 工艺制备连续 CF/APA6 复合材料, CF 体积分率约为 35%~50%。己内酰胺单体采用油浴加热, 温度为 110 °C, 在氮气保护下采用机械搅拌使 1000 g 单体完全熔融后依次加入 1.5 g CH₃ONa 和 4.5 g TDI, 待完全熔融并混合均匀后, 迅速采用 RTM 工艺将混合反应液注入到已预热至聚合温度 (150~170 °C) 和铺置 CF 织物的平板模具中固化成型。在聚合温度反应 1 h 后冷却至室温并脱模, 即得到连续 CF/APA6 热塑性复合材料。

1.4 测试与表征

1.4.1 转化率测试: 取少量 APA6 树脂试样剪成小碎片后称重 (m_0), 然后在索氏抽提器中用去离子水回流 72 h。干燥后再称重 (m_1)。由于己内酰胺单体极易溶于水, 而 PA6 不溶于水, 因此可得聚合反应转

化率 (X)

$$X_f = m_1/m_0 \times 100\% \quad (1)$$

1.4.2 结晶性能分析: 采用 TAQ20 型差示扫描量热仪 (DSC) 测定试样的结晶度和熔点。取少量 APA6 试样粉末在 50 °C 真空烘箱中干燥 12 h, 然后称取约 5 mg, 在 N₂ 保护下以 10 °C/min 的升温速率升至 250 °C, 记录熔融曲线, 结晶度按式 (2) 计算

$$X_c = \Delta H_m / \Delta H \times 100\% \quad (2)$$

式中: ΔH_m —试样的熔融焓, J/g; ΔH —试样在 100% 结晶时的熔融焓 (190 J/g)^[11]。

采用荷兰飞利浦 X 射线衍射分析仪 (XRD) 对 APA6 树脂和复合材料分别进行 XRD 扫描。采用 CuK α , 管流 300 mA, 管压 40 kV。通过 Origin 软件分峰拟合结晶区和非晶区后计算结晶度。

1.4.3 力学性能测试: APA6 树脂和 CF/APA6 复合材料的拉伸强度按 GB/T1447-2005 标准测试。采用 180 mm×10 mm 哑铃型试样, 拉伸速率为 2 mm/min; 冲击强度按 GB/T1451-2005 标准测试, 试样尺寸为 120 mm×10 mm, 缺口为 R(0.3±0.05) mm。测试仪器均为 Instron 5655 万能材料试验机。所有测试样品测试前在 50 °C 真空干燥 12 h。复合材料孔隙率按 GB/T3365-2008 标准测试。

1.4.4 连续 CF/APA6 热塑性复合材料微观形貌表征: 采用英国 Apollo 300 型扫描电子显微镜 (SEM), 加速电压 15.0 kV, 观察连续 CF/APA6 热塑性复合材料的断裂形貌。测试前样品表面需要进行喷金处理。复合材料孔隙率采用德国莱卡公司 DM4000M 金相显微镜观测。

Tab.1 Effect of catalyst ratio on conversion, degree of crystallinity and mechanical properties of APA6 resins

Number	Catalyst ratio $m(\text{NaCH}_3\text{O})/m(\text{TDI})$	Conversion rate /%	Crystallinity/%		Tensile strength /MPa	Tensile modulus /GPa	Elongation at break /%	Impact strength /(kJ·m ⁻²)
			DSC	XRD				
A1	1:2	94.0	36.0	42.2	87.8±1.2	4.0±0.3	20.8±1.4	2.3±0.2
A2	1:3	91.3	33.8	40.9	79.5±0.8	3.6±0.2	22.4±4.0	2.2±0.4
A3	1:4	89.7	23.4	39.2	72.8±0.8	2.8±0.1	33.6±3.1	2.1±0.1
B1	1.5:3	94.6	35.8	45.3	85.3±1.6	3.6±0.2	23.7±2.4	2.1±0.2
B2	1.5:4.5	94.0	34.2	43.9	83.8±1.0	3.8±0.1	20.2±3.6	2.0±0.1
B3	1.5:6	88.7	33.9	40.3	72.4±1.5	2.7±0.1	33.4±2.9	3.0±0.6
C1	2:3	94.9	34.8	46.0	85.9±1.2	3.4±0.1	21.5±2.5	2.2±0.1
C2	2:4	94.6	32.1	45.1	81.4±2.4	3.5±0.1	22.6±4.3	2.4±0.1
C3	2:6	94.0	30.4	40.6	82.8±0.7	3.6±0.1	23.4±3.6	2.0±0.4

2 结果与讨论

2.1 催化剂质量比对 APA6 树脂性能的影响

Tab.1 给出了 9 种不同催化剂配比合成 APA6 树脂的转化率、结晶度及力学性能测试结果。对比 A, B 和 C 不同系列催化剂配比可以看出,当引发剂 CH_3ONa 含量相同时,随着 TDI 含量增大,APA6 聚合反应转化率逐渐减小。其原因是 TDI 作为催化剂,随着其含量的增加,反应的活性点增加,导致低分子量的聚合物增加,反应速率增大,从而使得 APA6 树脂的转化率和结晶度降低^[6]。当 TDI 含量均为 0.3% 时,随着 CH_3ONa 含量的增加,反应转化率略微增大,DSC 测试的结晶度均增大。这是因为催化剂含量增加,反应速度加快,因此反应诱导时间会缩短。XRD 表征的结晶度计算结果均高于 DSC 的分析结果,但结晶度变化规律与 DSC 分析结果一致。当 $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{TDI}$ 质量比为 0.2/0.3 时,聚合反应转化率为 94.9%,DSC 表征的结晶度最高达到 46%。

同时,APA6 的力学性能受转化率和结晶度的影响。随着 $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{TDI}$ 质量比降低,转化率和结晶度均减小,APA6 树脂拉伸强度和弹性模量不断减小,断裂伸长率增大,冲击强度变化较小。其中当 $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{TDI}$ 质量比为 1/2 时,APA6 树脂的拉伸强度和弹性模量最高分别达到 87.8 MPa 和 4.0 GPa。

2.2 纤维体积分数对连续 CF/APA6 热塑性复合材料性能的影响

由于碳纤维表面存在含环氧官能团的上浆剂,极易吸水吸潮。而水和氧气是 APA6 阴离子聚合反应的阻聚剂^[12]。因此,在制备复合材料之前,必须对碳纤维织物表面进行处理或者去除表面上浆剂。由于高温处理碳纤维织物后依然会有少部分上浆剂或表面杂质留存,在选择聚合物催化剂配比时,需要适当增大催化剂用量。结合 Tab.1 所列 APA6 树脂转化率和力学性能,本文选择 $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{TDI}$ 质量比

为 1.5/4.5 树脂催化剂配比,制备了不同纤维体积分数的连续 CF/APA6 热塑性复合材料。

Fig.1 是连续 CF/APA6 热塑性复合材料的应力-应变拉伸曲线。由 Fig.1 可见,复合材料呈现较好的线性拉伸曲线。复合材料的断裂应力和斜率随纤维体积分数增大出现先增后降的现象。

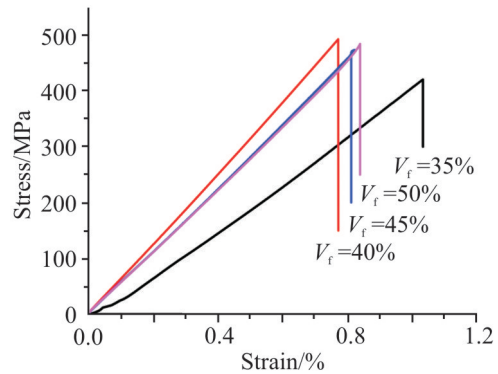


Fig.1 Stress-stain curves of continuous CF/APA6 thermoplastic composites

Tab.2 列出了 4 种不同纤维体积分数的连续 CF/APA6 热塑性复合材料的力学性能。由 Tab.2 可见。体积分数为 35% 的连续 CF/APA6 热塑性复合材料的拉伸强度、弹性模量和冲击强度较 APA6 树脂有明显提高,断裂伸长率急剧减小到 1% 左右。当纤维体积分数达到 40% 时,复合材料的拉伸强度和弹性模量分别继续增大至 493 MPa 和 60.1 GPa,弯曲强度和冲击强度则分别达到 462 MPa 和 61.4 kJ/m²。进一步增加纤维含量,复合材料的拉伸强度和弹性模量并未继续提升,但弯曲强度和冲击强度较体积分数 40% 的复合材料继续增大。

Fig.2 是 CF/APA6 热塑性复合材料金相显微镜照片。从 Fig.2 中可见,当纤维体积分数为 35% 和 40% 时,复合材料中出现的缺陷孔洞较少,其孔隙率分别为 0.5% 和 0.7% (见 Tab.2)。而纤维体积分数为 45% 和 50% 时,复合材料中出现的缺陷孔洞不断增

Tab. 2 Effect of fiber volume fraction on mechanical properties of continuous CF/APA6 thermoplastic composites

Voloum fraction	Porosity	Tensile strength	Tensile modulus	Elongation at break	Flexural strengt	Flexural modulus	Impact strength
/%	/%	/MPa	/GPa	/%	/MPa	/GPa	/(kJ·m ⁻²)
0		83.8±1	3.8±0.1	20.2±3.6			2.0±0.1
35	0.5	421±26	42.5±2.6	1.0±0.2	462±14	33.4±1.1	61.4±3.2
40	0.7	493±34	60.1±3.3	0.8±0.1	403±18	42.3±1.0	80.7±5.6
45	2.5	481±24	50.0±1.0	0.9±0.1	424±25	33.4±1.1	91.9±5.2
50	4.8	480±26	52.8±1.4	0.9±0.1	449±13	35.4±0.9	102.5±4.1

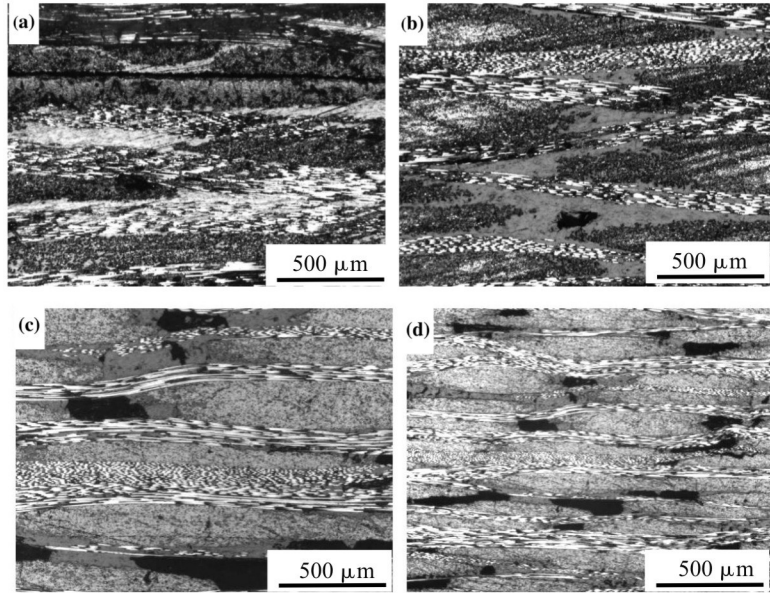


Fig.2 Morphologies of tensile fracture surfaces of continuous CF/APA6 thermoplastic composites
(a): $V_f=35\%$; (b): $V_f=40\%$; (c): $V_f=45\%$; (d): $V_f=50\%$

多,其孔隙率分别达到2.5%和4.8%。因此,复合材料的拉伸强度和弹性模量并未随着碳纤维体积分数的增大而提升,主要原因是复合材料孔隙率增大所产生的大量缺陷和孔洞降低了复合材料中纤维性能的发挥。而当纤维体积分数增大后,复合材料孔隙率迅速增大,则可能是因为反应液浸润不充分和纤维表面杂质的阻聚作用导致^[12]。

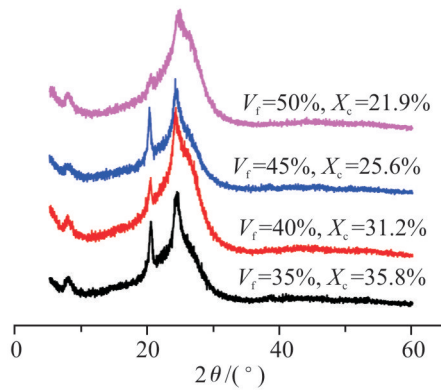


Fig.3 XRD patterns of CF/APA6 thermoplastic composites

连续CF/APA6热塑性复合材料的力学性能除了受增强纤维性能和复合材料缺陷的影响外,还与基体树脂的结晶度等性能有关^[13-15]。聚酰胺6树脂主要含有 α 单斜晶系和 γ 六方晶系2种不同的晶体结构。Fig.3是CF/APA6热塑性复合材料XRD衍射

图。从Fig.3中可见,CF/APF6复合材料在 $2\theta=20.5^\circ$ 和 $2\theta=24^\circ$ 出现的2个衍射峰分别对应APA6树脂(200)和(002,202)晶面的 α_1 和 α_2 晶型的特征衍射峰。而在 $2\theta=26^\circ$ 附近出现的肩峰为碳纤维(002)晶面衍射峰。随着纤维体积分数增大,APA6树脂基体的结晶度从35.8%降低至21.9%。复合材料中纤维体积分数增大,纤维密实度增加,聚合反应液流动路径增加导致浸润难度增大,同时高体积分数的纤维表面存在杂质增多,阻聚作用增强导致APA6树脂结晶度降低,基体树脂性能变差也是导致复合材料力学性能下降的原因之一。

Fig.4为连续CF/APA6热塑性复合材料拉伸断裂面的SEM形貌。可以看出,纤维体积分数为40%的复合材料拉伸断裂面中CF上附着的APA6树脂较多,而且树脂断裂面粗糙不平,说明树脂与纤维的界面结合较好。其主要原因是己内酰胺单体的熔体黏度较低,能充分浸润纤维,发生原位开环聚合后,生成的树脂与纤维的界面结合较好,因此复合材料的力学性能较高。而纤维体积分数进一步增大后的复合材料树脂与纤维之间存在明显间隙(Fig.4(c)和Fig.4(d)),树脂基体也存在孔洞(Fig.4(d)),说明在制备较高纤维体积分数的复合材料时,树脂反应不够充分,较低的树脂性能和较弱的界面结合导致CF/

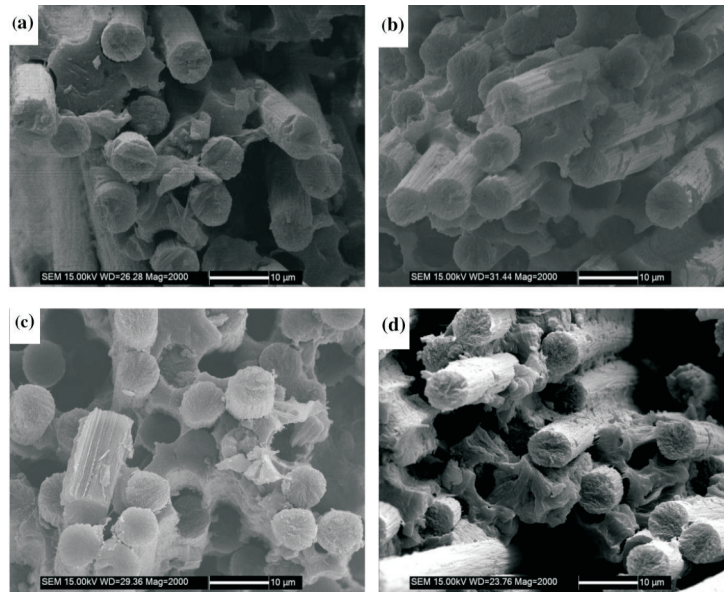


Fig.4 SEM images of the morphologies of tensile fracture surfaces of continuous CF/APA6 thermoplastic composites
(a): $V_f=35\%$; (b): $V_f=40\%$; (c): $V_f=45\%$; (d): $V_f=50\%$

APA6 热塑性复合材料拉伸性能无法充分发挥。

综上所述,为了得到力学性能优良的连续 CF/APA6 热塑性复合材料,可对碳纤维表面进行处理,提高树脂反应转化率和结晶度,改善树脂与纤维界面结合,使具有较高纤维体积分数的复合材料中纤维的力学性能得到有效发挥。

3 结论

(1)当引发剂 CH_3ONa 含量相同时,随着 TDI 含量增大,APA6 聚合反应转化率逐渐减小,结晶度和力学性能降低。当 $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{TDI}$ 质量比为 1/2 时,APA6 树脂拉伸强度和拉伸模量最高,分别达到 87.8 MPa 和 4.0 GPa。

(2)随着纤维体积分数增大,CF/APA6 热塑性复合材料的拉伸强度、弹性模量和冲击强度较 APA6 树脂有明显提高,断裂伸长率急剧减小。当纤维体积分数达到 40% 时,复合材料的拉伸强度和弹性模量分别达到 493 MPa 和 60.1 GPa。继续增大纤维体积分数,复合材料由于孔隙率和缺陷增大导致拉伸强度和弹性模量并未继续提升。

(3)XRD 和 SEM 分析结果表明,CF/APA6 复合材料中较高的纤维体积分数增加了聚合反应液的流动路径,导致浸润难度增大,同时高体积分数的纤维表面存在杂质增多,阻聚作用增强,导致 APA6 树脂结晶度降低,与纤维界面结合减弱,导致复合材料力学性能下降。

本文提出的 RTM 工艺制备连续碳纤维增强热塑性复合材料的方法,克服了常规热塑性基体浸润性的难题,全面测试表征结果表明,本文的研究成果可以实现航天相关配套相关产品的工程化应用。

参考文献:

- [1] Hooghe E L, Edwards C M. Thermoplastic composite technology; tougher than you think[J]. *Advanced Materials*, 2000,12:1865-1868.
- [2] Stavrov D, Bersee H E N. Resistance welding of thermoplastic composites - an overview [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2005,36:39-54.
- [3] Steenkamer D A, Sullivan J L. On the recyclability of a cyclic thermoplastic composite material[J]. *Composites Part B: Engineering*,1998,29:745-752.
- [4] Dube M G, Batch G L, Vogel J H, *et al.* Reaction injection pultrusion of thermoplastic and thermoset composites[J]. *Polymer Composites*,1995,16:378-385.
- [5] Cho B G, McCarthy S P, Fanucci J P, *et al.* Fiber reinforced nylon- 6 composites produced by the reaction injection pultrusion process[J]. *Polymer Composites*,1996,17:673-681.
- [6] Van Rijswijk K, Bersee, H E N, Jager W F. Optimisation of anionic polyamide- 6 for vacuum infusion of thermoplastic composites: choice of activator and initiator[J], *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*,2005,37:949-956.
- [7] Van Rijswijk K, Bersee H E N, Beukers A, *et al.* Optimisation of anionic polyamide- 6 for vacuum infusion of thermoplastic composites: influence of polymerisation temperature on matrix properties[J]. *Polymer Testing*,2005,25:392-404.

- [8] Van Rijswijk K. Thermoplastic composite wind turbine blades-vacuum infusion technology for anionic polyamide-6 composite [D].Delft: Delft University of Technology,2007.
- [9] 颜春,范欣愉,于丽萍,等.原位阴离子开环聚合制备连续玻璃纤维增强阴离子聚酰胺6复合材料及其性能[J]复合材料学报,2014,31(5):1134-1141.
Yan C, Fan X Y, Yu L P, *et al.* Preparation and properties of continuous glass fiber reinforced anionic polyamide-6 composite via in situ anionic ring-opening polymerization[J]. Acta Materias Compositas Sinica ,2014,31(5):1134-1141.
- [10] 孙向东,田桂芝,张建中,等.甲醇钠催化制取MC尼龙[J]工程塑料应用,2002,30(12):24-25.
Sun X D, Tian G Z, Zhang J Z, *et al.* Catalytic synthesis of MC nylon with sodium methylate[J].Engineering Plastics Application,2002,30(12):24-25.
- [11] 阚泽,刘正英,张凯,等.真空导入成型阴离子聚合尼龙6聚合体系及性能[J].高等学校化学学报,2012,33(8):1866-1871.
Kan Z, Liu Z Y, Zhang K, *et al.* Polymerization system and properties of anionic polyamide-6 for vacuum infusion process [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2012, 33(8): 1866-1871.
- [12] Ueda K, Hosoda M, Matsuda T, *et al.* Synthesis of high molecular weight nylon 6 by anionic polymerization of ϵ -caprolacta formation of cyclic oligomers[J]. Polymer Journal, 1998,30 (3): 186-191.
- [13] 周意扬,王平,刘超,等.MC尼龙链增长与聚集态形成过程相互作用对其性能的影响[J]高分子材料科学与工程,2018,34(6):69-74.
Zhou Y Y, Wang P, Liu C, *et al.* Effects of the interaction between the chain propagation and the aggregation structure formation on the performance of MC nylon[J], Polymer Materials Science & Engineering, 2018,34(6):69-74.
- [14] 郑梯和,谭玉宝,胡天辉. MC尼龙/PTFE复合材料的制备与性能研究[J].现代塑料加工应用,2021,33(4):23-25.
Zheng T H, Tang Y B, Hu T H. Preparation and properties of MC nylon/PTFE composites[J].Modern Plastics Processing and Applications,2021.33(4):23-25.
- [15] 范圣男,杨振国.纳米SiO₂/MC尼龙复合材料的制备与性能研究[J].复旦学报(自然科学版),2020,59(1):90-96.
Fang S N, Yang Z G. Preparation and properties evaluation of MC nylon/nano- SiO₂ composites [J]. Journal of Fudan University(Natural Science),2020,59(1):90-96.

Preparation and Characterization of Continuous Carbon Fiber Reinforced Anionic Polyamide-6 Thermoplastic Composites

Furui Sun¹, Gaoning Ji¹, Shipeng Zhu¹, Yunhua Yang¹, Zhihai Feng¹, Zhuang Ma¹, Xiaobiao Zuo¹, Lei Kong¹, Wei Wang¹, Jinyao Chen²

(1. *Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Science and Technology on Advanced Functional Composites Technology, Beijing 100076, China*; 2. *Key State Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University, Chendu 610065, China*)

ABSTRACT: Anionic polyamide 6 resin and continuous carbon fiber (CF) reinforced anionic polyamide 6 (APA6) thermoplastic composites were prepared by resin transfer molding process (RTM), and the effects of catalyst ratio on the conversion, crystallinity and mechanical properties of APA6 resins were studied. The influence of fiber volume fraction on the mechanical properties of continuous CF/APA6 composites was further explored, and the tensile fracture morphologies of the composites were observed by SEM. The results show that the conversion and crystallinity of APA6 resin decrease with the increase of catalyst ratio. When the fiber volume fraction is 40%, the tensile strength and tensile modulus of the continuous CF/APA6 composite material reach a maximum of 493 MPa and 60 GPa; SEM analysis show that the APA6 resin matrix continues to increase the fiber volume content (>40%) in the carbon fiber, and the weakened interface makes it difficult to play the role of reinforcer.

Keywords: carbon fibers; anionic polyamide-6; thermoplastic composites