

# 原位聚合法制备三维编织纤维增强尼龙复合材料\*

张宗强<sup>1</sup> 王玉林<sup>2</sup> 万怡炆<sup>2</sup> 李 建<sup>2</sup> 赵伟栋<sup>1</sup>

(1 航天材料及工艺研究所,北京 100076)

(2 天津大学材料科学与工程学院,天津 300072)

**文 摘** 选择液态原位聚合法成功地制备出性能较好的三维编织碳纤维增强尼龙 6 复合材料( $C_{3D}/PA6$ )及三维编织芳纶纤维增强尼龙 6 复合材料( $K_{3D}/PA6$ );并对两种复合材料的力学性能进行了比较。研究发现, $C_{3D}/PA6$  的弯曲强度和弯曲模量均高于  $K_{3D}/PA6$ ,而  $K_{3D}/PA6$  则比  $C_{3D}/PA6$  具有更高的抗冲击强度和剪切强度。

**关键词** 原位聚合,三维编织,复合材料,尼龙

## Preparation of 3-D Braided Fiber Reinforced Nylon Composites Using In-situ Polymerization

Zhang Zongqiang<sup>1</sup> Wang Yulin<sup>2</sup> Wan Yizao<sup>2</sup> Li Jian<sup>2</sup> Zhao Weidong<sup>1</sup>

(1 Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology, Beijing 100076)

(2 College of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

**Abstract** In-situ polymerization has been used to synthesize 3-D braided carbon fiber reinforced PA6 ( $C_{3D}/PA6$ ) and 3-D braided Kevlar fiber reinforced PA6 ( $K_{3D}/PA6$ ) and their properties have been studied. It has been found that  $C_{3D}/PA6$  has higher flexural properties than  $K_{3D}/PA6$ , while  $K_{3D}/PA6$  has better impact strength and shear strength than  $C_{3D}/PA6$ .

**Key words** In-situ polymerization, 3-D braid, Composites, Nylon

尼龙是一种重要的热塑性工程塑料,具有优异的性能。但由于尼龙分子对温度、水分较为敏感,随温度、湿度的增大,其机械性能下降(冲击性能增大<sup>[1]</sup>),尺寸稳定性受到影响;为此早在 70 年代以前,人们就开始采用玻璃纤维、碳纤维或 Kevlar 纤维等进行增强以改善其性能<sup>[2~5]</sup>。纤维增强复合材料可分为长纤维和短纤维两种增强形式,研究表明,长纤维复合材料具有优良的抗冲击性能,但与短纤维复合材料相比又有加工困难的缺点。目前长纤维复合材料的趋势是在加工上完善新的工艺方法。三维

编织复合材料由于异型件一次编织成型,纤维贯穿材料的三个方向形成三维整体网状结构,所以克服了传统复合材料沿纤维横向的刚度和强度性能较差,层间剪切强度低,易分层且冲击韧性和损伤容限都很低等弱点;因此将拥有广阔的发展前景。然而,国内关于三维编织纤维增强尼龙复合材料的报道并不多,原因在于制备工艺尚不成熟。三维编织复合材料最适宜的制备技术是树脂传递模塑(RTM)工艺,但 RTM 工艺对基体要求苛刻(如粘度,固化时间等),使得三维编织复合材料的基体仅限于一些低粘

收稿日期:2003-01-02;修回日期:2003-04-27

\*天津市科技计划项目(重大攻关):013 111 711;天津市自然科学基金:013 604 211 资助

张宗强,1977 年出生,硕士研究生,主要从事树脂基复合材料的研究工作

度的热固性聚合物。本试验采用液态原位聚合方法分别制备了三维编织碳纤维增强尼龙 6 复合材料 (C<sub>3D</sub>/PA6) 与三维编织芳纶纤维增强尼龙 6 复合材料 (K<sub>3D</sub>/PA6), 两种复合材料的纤维体积分数均为 30%, 编织角 16°, 并对其力学性能进行了初步研究。

## 1 实验

### 1.1 原材料

碳纤维为 T300,  $\rho = 1.76 \text{ g/cm}^3$ ,  $E = 230 \text{ GPa}$ ; 芳纶纤维为 Kevlar49,  $\rho = 1.44 \text{ g/cm}^3$ ,  $E = 102 \text{ GPa}$ ; 单体为己内酰胺 (CL), 工业纯; 催化剂为 NaOH, 分析纯; 活化剂为甲苯二异氰酸酯 (TDI), 分析纯。

本试验采用空气氧化法处理碳纤维, 该方法操作简单、成本低、污染小, 易于实现。由于芳纶纤维

和尼龙的分子结构中都有酰胺基团  $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—}$  两者分子间有氢键存在, 化学亲合性较好, 因此无需进行表面处理。

### 1.2 制备工艺

将三维编织纤维铺入模具充分预热; 在三口瓶中熔融己内酰胺单体, 并于 120 °C 真空脱水; 加入 NaOH, 在一定温度下继续真空处理 15 min, 加入活化剂充分搅拌后即可浇入模具; 在低于 170 °C 条件下保温 30 min, 冷却、脱模。

### 1.3 力学性能测试

主要对试样的弯曲强度 (模量)、冲击强度及剪切强度进行了测量。弯曲强度参照 GB9341—88, 在 LJ—5000 拉力试验机上进行; 冲击实验参照 GB1043—79, 在 UT/10/40 简支梁摆式冲击试验机上进行, 试样为无缺口小试样, 跨距 50 mm; 剪切试验采用自制剪切模具进行, 试验方法与 Kettunen<sup>[6]</sup> 的相似。

### 1.4 SEM 分析

在 XL30ESEM 型扫描电子显微镜下对 C<sub>3D</sub>/PA6 及 K<sub>3D</sub>/PA6 两种复合材料的断口进行观察。

## 2 结果与讨论

本试验分别测试了 C<sub>3D</sub>/PA6、K<sub>3D</sub>/PA6 两种复合材料及 PA6 基体的力学性能, 见表 1。由表 1 可知, 通过液态原位聚合法所制备的 C<sub>3D</sub>/PA6 及 K<sub>3D</sub>/PA6

复合材料的力学性能较 PA6 基体有明显提高。为进一步研究不同增强纤维对复合材料力学性能的影响, 对 C<sub>3D</sub>/PA6 及 K<sub>3D</sub>/PA6 复合材料的力学性能进行了比较分析。

表 1 C<sub>3D</sub>/PA6 与 K<sub>3D</sub>/PA6 复合材料性能比较<sup>1)</sup>

Tab. 1 Comparative mechanical properties of C<sub>3D</sub>/PA6 and K<sub>3D</sub>/PA6

试样	弯曲强度 / MPa	弯曲模量 / GPa	冲击强度 / kJ·m <sup>-2</sup>	剪切强度 / MPa
纯基体	78.6		10.6	59.0
C <sub>3D</sub> /PA6	395.4	18.0	32.4	130.3
K <sub>3D</sub> /PA6	243.3	16.3	126.7	160.3

注: 1) V<sub>f</sub> = 30%, 编织角 16°。

### 2.1 弯曲性能

三维复合材料沿某一方向 (以 x 方向为例) 的弯曲强度与弯曲模量为:

$$\begin{cases} c_x = f_f V_{fx} + m V_m \\ E_{c_x} = E_f V_{fx} + E_m V_m \end{cases} \quad (1)$$

式中,  $c_x$ 、 $E_{c_x}$  为复合材料在 x 方向上的弯曲强度与弯曲模量;  $f_f$ 、 $E_f$  为纤维的拉伸强度和拉伸模量;  $m$ 、 $E_m$  为基体的弯曲强度及弯曲模量;  $V_{fx}$  为沿 x 方向纤维体积分数;  $V_m$  为基体体积分数。

由公式 (1) 可知, 不同纤维增强相同树脂基体时, 在纤维体积分数一定的条件下, 复合材料沿某一方向的性能取决于该方向增强纤维的性能。实验中所用碳纤维与芳纶纤维的三维编织体具有相同的编织参数, 即沿轴向的纤维比例相同。试样在弯曲过程中沿轴向受到拉伸作用力, 由于碳纤维拉伸强度与拉伸模量均高于芳纶纤维, 因此 C<sub>3D</sub>/PA6 复合材料弯曲强度及弯曲模量均高于 K<sub>3D</sub>/PA6 复合材料。另外, 弯曲过程中材料受力状态较为复杂, 一侧受拉另一侧受压, 且芳纶纤维压缩强度低, 这也是芳纶纤维复合材料弯曲强度低于碳纤维复合材料的原因之一。两种复合材料的弯曲载荷—挠度曲线见图 1。

从图 1 可以看到, C<sub>3D</sub>/PA6 复合材料的弯曲曲线呈双线性特征, 且在达到最大载荷后即发生完全断裂, 材料表现为脆性断裂; 而 K<sub>3D</sub>/PA6 复合材料在较大变形的情况下仍未发生完全破坏, 弯曲曲线继续向后延伸, 说明该材料韧性较好。

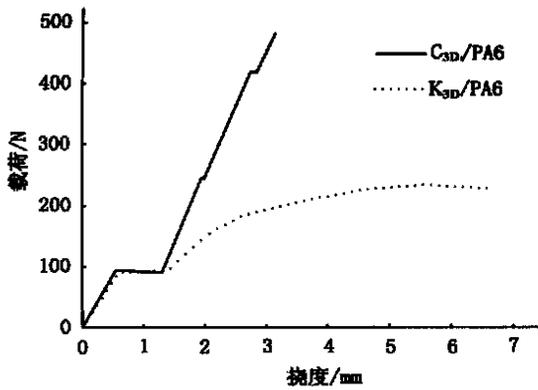


图1  $C_{3D}/PA6$  与  $K_{3D}/PA6$  的弯曲载荷—挠度曲线

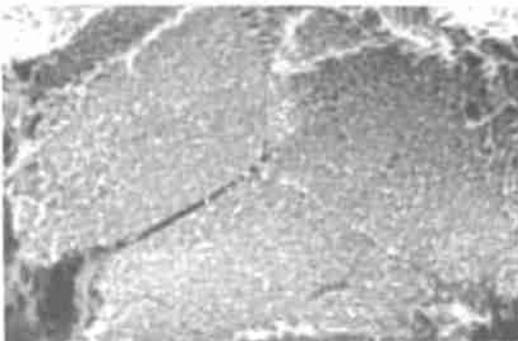
Fig.1 Load-deflection curves of  $C_{3D}/PA6$  and  $K_{3D}/PA6$

## 2.2 冲击及剪切性能

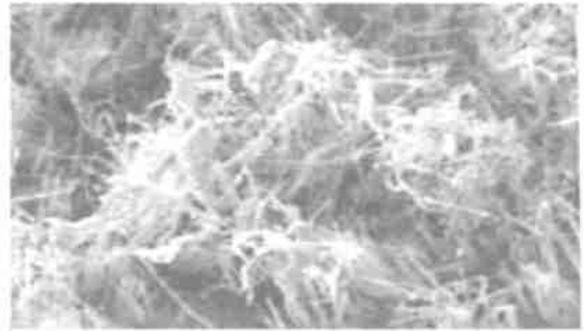
### 2.2.1 冲击性能分析

由表1可知,经三维编织纤维增强的复合材料力学性能均比未增强的纯尼龙基体有了明显的提高, $C_{3D}/PA6$  复合材料冲击强度比纯尼龙基体提高3倍多, $K_{3D}/PA6$  复合材料提高幅度更大。碳纤维的断裂应变为1.5%,芳纶纤维断裂应变为2.7%<sup>[7]</sup>,可见,芳纶纤维较碳纤维有更好的韧性,因此其复合材料的抗冲击性能强于碳纤维复合材料。

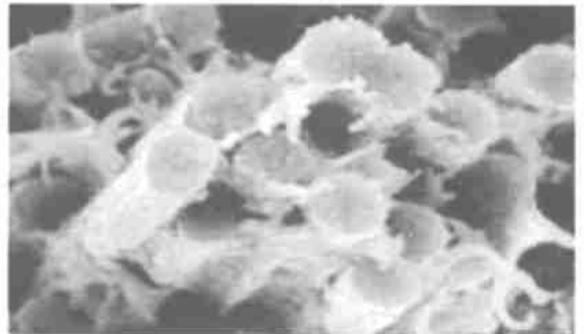
从两种复合材料的冲击断口形貌看(图2), $C_{3D}/PA6$  复合材料断口平整,纤维无太多拔出[图2(a)、(c)];而 $K_{3D}/PA6$  复合材料断口处,芳纶纤维拔出明显且呈紊乱状态[图2(b)]。芳纶纤维由于韧性极好,纤维拔出后并未立即断裂,而是被拉伸延长,并能够继续承受应力直至断裂,其拔出纤维呈针状[图2(d)]。 $C_{3D}/PA6$  复合材料冲击破坏后的试样有明显的断痕,材料表现出脆性断裂特征;而 $K_{3D}/PA6$  复合材料冲击破坏后只发生不可回复的变形,试样并未折断,表现为韧性断裂特征,有较好的耐冲击性。



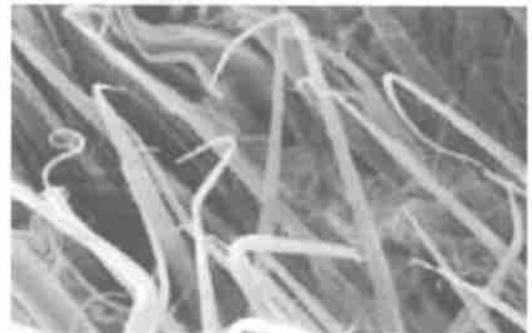
(a)  $C_{3D}/PA6$  100 ×



(b)  $K_{3D}/PA6$  50 ×



(c)  $C_{3D}/PA6$  2 000 ×



(d)  $K_{3D}/PA6$  800 ×

图2 复合材料冲击断口形貌

Fig.2 Impact fracture surfaces of  $C_{3D}/PA6$  and  $K_{3D}/PA6$

### 2.2.2 剪切性能分析

由表1可知, $K_{3D}/PA6$  复合材料剪切强度高于 $C_{3D}/PA6$  复合材料,这一点与冲击性能测试结果相似。剪切过程中,纤维在承受部分纵向拉伸作用力的同时,还要承受横向剪切作用,纤维发生扭曲变形后,继续在作用力方向上承受拉应力。由于纤维在剪切过程中受力及变形较为复杂,韧性好的芳纶纤维复合材料表现出比脆性的碳纤维复合材料更好的抗剪切性能。

## 3 结论

- (1) 液态原位聚合能够在常压和较低温度条件下实现。

宇航材料工艺 2003年 第5期

下制得三维编织纤维增强尼龙 6 复合材料;工艺简单,且复合材料力学性能较好。

(2) C<sub>3D</sub>/PA6 复合材料比 K<sub>3D</sub>/PA6 复合材料具有更高的弯曲强度与弯曲模量;K<sub>3D</sub>/PA6 复合材料则比 C<sub>3D</sub>/PA6 复合材料具有更优良的抗冲击性能及更高的剪切强度。

### 参考文献

- 1 王有槐,王新华,朱培. 铸型尼龙实用技术. 中国石油化学工业出版社,1994:2
- 2 任紫菊,宁荣昌. 碳纤维增强 MC 尼龙的研究. 复合材料学报,2000;17(2):16
- 3 王有槐. 聚酰胺工程塑料的发展. 工程塑料的应用,

1993;21(2):52

4 Mayer J,Haan J D,Kirch M et al. Structure and mechanical properties of knitted carbon-fiber-reinforced polyamide 12. Journal of Thermoplastic Composite Materials,1999;12(7):317

5 卢红,危大福,郑安呐. 凯芙拉纤维/尼龙 6 热塑性复合材料的研制. 合成纤维工业,2002;25(2):35

6 Kettunen J,Makela E A, Miettinen H et al. Mechanical properties and strength retention of carbon fibre-reinforced liquid crystalline polymer (LCP/CF) composite: An experimental study on rabbits. Biomaterials,1998;19(14):1219

7 沃丁柱. 复合材料大全. 化学工业出版社,2000:102

(编辑 任涛)

(上接第 16 页)

17 Zimmermann A,Rödel J. Generalized orowan-etch plot for brittle fracture. J. Am. Ceram. Soc. ,1998;81(10):2 527 ~ 2 532

18 GB/T1964—1996 多孔陶瓷压缩强度试验方法.

19 GB/T1965—1996 多孔陶瓷弯曲强度试验方法.

20 Jill Glass S, Green D J. Permeability and infiltration of partially sintered ceramics. J. Am. Ceram. Soc. , 1999; 82(10): 2 745 ~ 2 752

21 Innocentini M D M, Pandolfelli V C. Permeability of porous ceramics considering the klinkenberg and inertial effects. J. Am. Ceram. Soc. ,2001;84(5):941 ~ 944

22 Innocentini M D M, Salvini V R, Pandolfelli V C. The Permeability of ceramic foams. Am. Ceram. Soc. Bulletin. ,1999;78(9):78 ~ 84

23 Makoto Nanko, Kozo Ishizaki, Takao Fujikawa. Porous ceramic filters produced by hot isostatic pressing. J. Am. Ceram. Soc. , 1994;77(9):2 437 ~ 2 442

24 Salvini V R, Innocentini M D M, Pandolfelli V C. Optimizing permeability, mechanical strength of ceramic foams. Am. Ceram. Soc. Bulletin,2000;78(5):49 ~ 54

25 GB1968—80 多孔陶瓷透气度试验方法.

26 GB/T1969—1996 多孔陶瓷渗透率试验方法.

27 罗森诺 W M. 传热学基础手册. 科学出版社,1992:

304 ~ 341

28 沈军,王珏,吴翔. 气凝胶——一种结构可控的新型功能材料. 材料科学与工程,1994;12(3):1 ~ 5

29 黎青等. 多孔陶瓷的应用与发展. 材料导报,1995;10(6):10 ~ 13

30 Hrubesh L W, Peco J F. Thin aerogel films for optical, thermal, acoustic and electronic application. Journal of Non-Crystalline Solids. 1995;188(1):46 ~ 53

31 王珏,沈军, Fricke J. 高效隔热材料掺 TiO<sub>2</sub> 及玻璃纤维硅石气凝胶的研制. 材料研究学报,1995;12(6):568 ~ 572

32 Litovsky Him Ya, Michael Shapiro. Gas pressure and temperature dependences of thermal conductivity of porous ceramic materials: part 1, refractories and ceramics with porosity below 30%. J. Am. Ceram. Soc. ,1992;75(12):3 425 ~ 3 439

33 Irina fedina, Him Litovsky, Michael Shapiro, Arthur shavit. Thermal conductivity of packed beds of refractory particles: experimental results. J. Am. Ceram. Soc. , 1997; 80(8): 2 100 ~ 2 108

34 Hass D D, Prasad B D, Glass D E, Wiedemann K E. Reflective coating on fibrous insulation for reduced head heat transfer. NASA—19708,1997:8

(编辑 马晓艳)