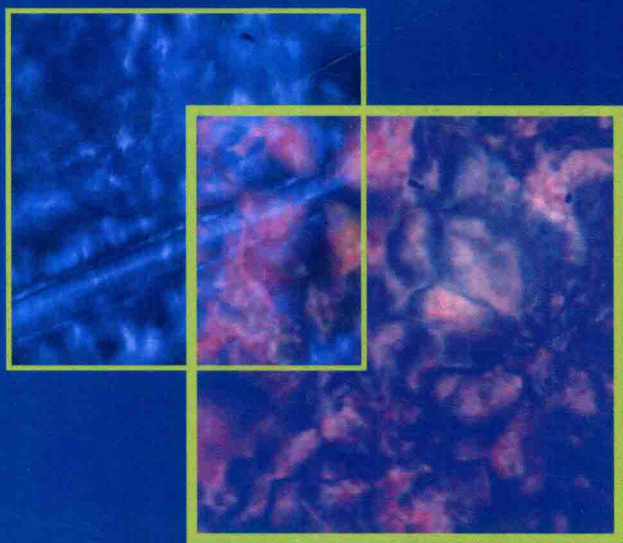


# 凯芙拉纤维增强尼龙6

复合材料的制备及性能

郑玉婴 林卓哲 著



科学出版社

# 凯芙拉纤维增强尼龙6复合材料的 制备及性能

郑玉婴 林卓哲 著

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书对芳纶纤维的结构与性能、复合材料界面层的结构、界面化学反应及界面稳定性控制、界面应力传递及界面破坏机理、凯芙拉纤维(KF)表面改性技术等方面的知识进行了概述。详细介绍了凯芙拉纤维表面阴离子接枝尼龙6及其性能;尼龙6/凯芙拉纤维复合材料的结晶行为、熔融行为、界面结晶效应及力学性能与破坏形态。本书主要研究和开发具有牢固结合力的新型凯芙拉纤维增强尼龙6复合材料,为凯芙拉纤维/尼龙6复合材料的制备和应用提供新的思路和方法,为其工业化应用提供实践基础和理论指导。

本书可供材料科学研究人员、工程技术人员和材料专业的研究生阅读参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

凯芙拉纤维增强尼龙6复合材料的制备及性能 / 郑玉婴, 林卓哲著.  
—北京: 科学出版社, 2017.3  
ISBN 978-7-03-052067-8

I. ①凯… II. ①郑… ②林… III. ①合成纤维-复合材料-制备  
②合成纤维-复合材料-性能 IV. ①TQ342

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第047630号

责任编辑: 贾超 李丽娇 / 责任校对: 王瑞

责任印制: 张伟 / 封面设计: 华路天瑟

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号  
邮政编码: 100717  
<http://www.sciencep.com>

北京教图印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2017年3月第一版 开本: A5(890×1240)

2017年3月第一次印刷 印张: 5

字数: 150 000

定价: 68.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

# 前 言

材料各个层次的结构确定了其存在形式，从而确定材料在一定外界条件下的表现，也就确定了它的性能。复合材料的综合性能不仅与增强相、基体相有关，更与两相间的界面有着重要的关系。界面是复合材料极为重要的微结构，它作为增强纤维与基体连接的“纽带”，对复合材料的物理、化学及力学性能有着至关重要的影响。然而纤维/基体树脂的界面一直是纤维增强树脂基复合材料的薄弱环节，因此提高界面结合一直是复合材料研究的热点，具有重要的意义。

热塑性聚合物基复合材料的性能不仅取决于纤维和基体的性能，而且取决于能否有效地传递应力的界面和因纤维的存在对基体的作用及加工过程纤维与基体润湿动态的变化情况。从界面理论研究的角度来看，对热塑性体系的认识较不完善；从综合力学性能、耐腐蚀、寿命等基点出发，最有效的界面优化方式是在增强材料的表面接枝适当厚度的高分子链，形成模量适度又易与高聚物基体融合的界面缓冲层。界面问题的核心在于了解微观结构如何影响纤维与基体间的相互作用，而且由于复合材料中界面结构的形成依赖于热历史，研究热历史对结构的影响便成为关联微观界面结构与宏观性能的桥梁。

本书选择尼龙 6/凯芙拉纤维复合材料作为研究对象，提出了一种新的凯芙拉纤维表面处理方法，即将己内酰胺聚合的助催化剂接枝到凯芙拉纤维表面。通过以下两条路径把凯芙拉纤维表面官能团  $-COOH$ 、 $-NH_2$  分别酰氯化和异氰酸酯化，并提出采用己内酰胺

稳定化的方法，合成了带有能引发单体己内酰胺阴离子聚合的凯芙拉纤维，首次实现了凯芙拉纤维表面阴离子接枝尼龙 6，获得不同表面化学性质的凯芙拉，进而设计尼龙 6/凯芙拉纤维复合材料的界面层，实现凯芙拉纤维与尼龙 6 复合材料良好的界面黏合。本书研究凯芙拉纤维表面阴离子接枝尼龙 6 的方法及规律，探索其对尼龙 6/凯芙拉纤维复合材料界面物理、化学效应、界面结晶行为及力学性能的影响；探索纤维-树脂界面结合理论及复合材料破坏机理。本书即是对所开展部分研究工作和取得成果的详细介绍和总结。

全书共 8 章。第 1 章介绍了芳纶纤维的结构与性能、复合材料界面层的结构、界面化学反应及界面稳定性控制、界面应力传递及界面破坏机理和凯芙拉纤维表面改性技术；第 2 章介绍了试验方法；第 3 章介绍了凯芙拉纤维表面阴离子接枝尼龙 6 的方法与表征；第 4 章~第 7 章分别详细叙述了尼龙 6/凯芙拉纤维复合材料的结晶行为、熔融行为、界面结晶效应，以及力学性能与破坏形态。第 8 章为本书的一些研究结论。

由于作者水平有限，书中不妥之处在所难免，敬请读者批评指正。

著 者

2017 年 1 月

# 目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 芳纶纤维的发展现状	4
1.3 芳纶纤维的结构与性能	5
1.3.1 芳纶纤维的结构与形态	5
1.3.2 芳纶纤维的分子结构	7
1.3.3 芳纶纤维的特性	9
1.4 复合材料界面研究现状	10
1.5 凯芙拉纤维表面改性技术国内外研究现状	17
1.5.1 表面涂层法	18
1.5.2 $\gamma$ 射线辐射方法	18
1.5.3 等离子体表面改性技术	19
1.5.4 超声浸渍改性技术	21
1.5.5 化学改性技术	23
1.6 本书主要内容	28
1.7 本书的特色和创新之处	29
第 2 章 试验方法	31
2.1 原料与试剂	31
2.2 表面处理与标定	32
2.2.1 凯芙拉纤维的表面预处理	32
2.2.2 凯芙拉纤维的水解	32
2.2.3 凯芙拉纤维表面官能团的滴定	33
2.3 凯芙拉纤维表面稳定化及其阴离子接枝尼龙 6	33

2.3.1	凯芙拉纤维表面己二酰氯改性及己内酰胺稳定化处理	33
2.3.2	凯芙拉纤维表面异氰酸酯改性及己内酰胺稳定化处理	34
2.3.3	凯芙拉纤维表面阴离子接枝尼龙 6	34
2.4	复合材料的制备	35
2.5	试样制备及力学性能测试	35
2.5.1	拉伸试样	35
2.5.2	弯曲试样	35
2.5.3	冲击试样	35
2.6	测试设备及测试条件	36
2.6.1	红外光谱分析	36
2.6.2	扫描电子显微镜 (ESEM) 测试	36
2.6.3	X 光光电子能谱分析 (XPS)	36
2.6.4	差示扫描量热法 (DSC)	36
2.6.5	偏光显微镜观察 (PLM)	37
<b>第 3 章</b>	<b>凯芙拉纤维表面阴离子接枝尼龙 6 的方法与表征</b>	<b>38</b>
3.1	引言	38
3.2	KF 表面阴离子接枝 PA6 的设计	40
3.2.1	KF 表面酰氯化及阴离子接枝 PA6 的反应历程	41
3.2.2	KF 表面异氰酸酯化及阴离子接枝 PA6 的反应历程	42
3.3	KF 表面预处理样品红外表征	44
3.3.1	水解前后样品的红外表征	44
3.3.2	不同时间的水解样品的红外表征	45
3.4	KF 表面酰氯化、己内酰胺封端及阴离子接枝 PA6 的方法与表征	46
3.4.1	KF 表面酰氯化及己内酰胺封端稳定化样品的红外表征	46

3.4.2	KF1A 接枝反应的条件与规律	47
3.4.3	KF1 表面形貌观察	48
3.4.4	KF1 表面化学组成分析	50
3.4.5	KF1 表面化学结构分析	51
3.5	KF 表面异氰酸酯化、己内酰胺封端及阴离子接枝 PA6 的方法与表征	54
3.5.1	KF 表面异氰酸酯化及己内酰胺封端稳定化样品 的红外表征	54
3.5.2	KF2A 接枝反应的条件与规律	54
3.5.3	KF2 表面形貌观察	56
3.5.4	KF2 表面化学组成分析	57
3.5.5	KF2 表面元素分析	57
3.6	本章小结	59
第 4 章	尼龙 6/凯芙拉纤维复合材料结晶行为	61
4.1	引言	61
4.2	PA6/KF 复合材料等温结晶动力学参数分析	64
4.2.1	阴离子接枝 PA6 对等温结晶速率和结晶度的 影响	65
4.2.2	阴离子接枝 PA6 对晶体生长方式和成核方式的 影响	71
4.3	PA6/KF 复合材料非等温结晶行为分析	75
4.3.1	成核剂的影响	76
4.3.2	冷却速率的影响	78
4.4	本章小结	79
第 5 章	尼龙 6/凯芙拉纤维复合材料熔融行为的影响	81
5.1	引言	81
5.2	纯 PA6 等温结晶的熔融行为	83
5.3	PA6/KF0 复合材料等温结晶的熔融行为	86
5.4	PA6/接枝改性 KF 复合材料等温结晶的熔融行为	88



5.4.1	PA6/KF1 复合材料等温结晶的熔融行为	88
5.4.2	PA6/KF2 复合材料等温结晶的熔融行为	90
5.5	PA6/KF 复合材料非等温结晶的熔融行为	91
5.6	本章小结	95
<b>第 6 章</b>	<b>尼龙 6/凯芙拉纤维复合材料的界面结晶效应</b>	<b>96</b>
6.1	引言	96
6.2	尼龙 6 的结晶行为	100
6.3	凯芙拉纤维的成核作用	102
6.4	界面处理对横晶生长能力的影响	105
6.4.1	界面结构	105
6.4.2	界面结晶能力	106
6.5	本章小结	110
<b>第 7 章</b>	<b>尼龙 6/凯芙拉纤维复合材料力学性能与破坏形态</b>	<b>111</b>
7.1	引言	111
7.2	界面性质对其复合材料力学性能的影响	113
7.2.1	界面黏结机理	113
7.2.2	复合材料力学性能	115
7.3	复合材料断裂机理	116
7.3.1	拉伸破坏机理	117
7.3.2	弯曲破坏机理	118
7.3.3	冲击损伤机理	118
7.4	KF 表面性质对其复合材料破坏形态的影响	120
7.4.1	复合材料的拉伸破坏形态	121
7.4.2	复合材料的弯曲破坏形态	123
7.4.3	复合材料的冲击破坏形态	125
7.5	本章小结	127
<b>第 8 章</b>	<b>结论</b>	<b>129</b>
	参考文献	132
	索引	149

# 第1章 绪 论

## 1.1 引 言

材料是人类文明进步的物质基础，材料的更新与进步促进了人类社会的发展。先进复合材料是于 20 世纪 60 年代出现，至今仍在飞跃发展的一种新型材料，它是由两种或两种以上的物理性质和化学性质不同的物质组合而成的一种多相固体材料。组成材料称为组分相，组分相间的结合面称为界面。复合材料各组分相除能保留各自的一些主要特点外，还可以协同作用，扬长避短，提供单一组分相不具备的优异性能，在人类文明史的进展中日益显示出强大的生命力，并发挥了极大的作用。

凯芙拉纤维 (Kevlar fiber, KF) 分子结构上的酰氨基团被芳环分离且与苯环形成  $\pi$  共轭效应，内旋位能相当高，分子链节呈平面刚性伸直链，分子链之间可排列得十分紧密，使其具有高强度、高模量、很高的耐热性、耐化学品腐蚀、耐疲劳性能和尺寸稳定性等优异的综合性能，特别是在有机纤维中，其尺寸稳定性最佳、密度最小，且具备无机纤维的物理性能和有机纤维的加工性能<sup>[1-4]</sup>。

芳纶纤维增强复合材料有机地结合了增强纤维与基体树脂的综合性能，外界载荷通过基体与增强纤维界面的剪切作用传递给纤维，纤维承担起主要的载荷，使复合材料整体呈现出高强度、高模量等特征，广泛应用于航空、航天、军事、汽车、机械、电子电气、石化等各领域，尤其在航空航天等结构材料领域中，其越来越显示出重要的作用<sup>[5]</sup>。但纤维/基体树脂的界面一直是纤维增强树脂

基复合材料的薄弱环节，而载荷又都是通过界面来进行应力传递的，材料的破坏也常常从界面破坏开始，因此纤维复合材料界面层的优化设计，提高界面结合一直是复合材料研究的一个重要分支，也是当前极为活跃的前沿课题之一。

随着航空航天事业的发展，对复合材料“轻量化”、“耐高温”和“高性能”的要求越来越高。但从芳纶纤维的结构可知，其分子链刚直，分子链段自由旋转受到阻碍，分子对称性高，定向程度和结晶度高，因此横向分子间作用力变弱；分子结构中存在大量芳香环，不易移动，使其分子链间氢键很弱，由于苯环的强空间位阻作用，酰氨基上的氢原子的反应性很差，故凯芙拉纤维表面缺乏活性基团，导致芳纶纤维与树脂基体的界面结合强度低，层间剪切强度小<sup>[3,4]</sup>，最终影响了复合材料力学性能的发挥，这在一定程度上限制了这种复合材料的应用。由此可见，为了提高凯芙拉纤维复合材料的性能，保证承力结构件整体性能的稳定性，满足不同领域的应用要求，尤其是国防武器现代化的迫切要求，凯芙拉纤维表面改性及改善纤维与树脂界面强度是当前亟待解决的问题<sup>[5]</sup>。

针对凯芙拉纤维表面进行的改性研究，迄今国内外研究人员进行过很多尝试，其中处理效果比较明显的是等离子体改性、超声强迫浸渍改性和化学改性。等离子体改性技术存在着纤维处理后必须进行复合的问题，否则将发生退化效应，使处理效果不明显，而且在处理过程中需保持一定的真空度，条件比较苛刻。运用超声技术，借助超声的能量，强迫树脂浸润纤维，改善两者之间的浸润性，从而提高复合材料的界面性能。但是，超声振动的振幅难以控制，当采用超声处理的振幅较小时，在纤维和树脂的界面间会形成气孔，应力集中，层间剪切强度提高并不显著；当振幅超过一定的界限后，超声空化作用太强，产生大量的气泡从纤维表面溢出，使树脂不能附在纤维表面，界面完全破坏，强度降低，甚至空化泡在声波的压缩相内增长过大，从而使声化学反

应趋于饱和、下降，同时由于超声的气蚀程度过大，损伤纤维，承载力显著下降。化学接枝聚合法改性，是用化学方法在纤维表面引入可以开始接枝聚合的活性基团，然后再引发单体聚合的方法。纤维表面经接枝处理后，可明显地提高纤维/树脂界面的黏合强度，而对纤维仅有较小的损伤。化学接枝最大的优点是可以通通过单体或聚合条件的选择，按人为需要形成不同模量的界面层，具有理论意义。

聚酰胺（尼龙，PA）自 1939 年美国杜邦公司工业化生产以来，已有 77 年的历史，在与其他工程塑料的激烈竞争中，其产量稳步增长，目前居五大工程塑料之首。基于自身的特点、市场需求和新技术的开发，目前尼龙已成为一种极为重要的工程塑料，随着高附加值改性产品的不断涌现，应用领域日趋扩大，预计今后尼龙的产量和质量在各种工程塑料中仍将居领先地位。尼龙本身是性能较优异的工程塑料，但吸湿性大，制品尺寸稳定性差，强度和硬度不能满足应用要求。为了克服这些缺点，早在 20 世纪 70 年代以前，人们就采用碳纤维或其他品种的纤维进行增强以改善其性能<sup>[2]</sup>。用芳纶纤维增强尼龙材料近年来有所进展，其复合材料综合体现了二者的优越性，如强度与刚性比未增强的尼龙高很多，高温蠕变小，热稳定性显著提高，尺寸精度好、耐磨、阻尼性优良。

本书选择尼龙 6/凯芙拉纤维复合材料进行研发，提出在 KF 表面引入化学键键合并具有较长化学链的方法，通过芳纶纤维表面接枝设计与基体性质相同的聚合物，实现尼龙 6 与凯芙拉纤维复合材料良好的界面黏合，研究界面化学键合与设计对复合材料结晶行为、熔融行为、界面横晶及其复合材料性能与破坏形态特征的影响。研究得到的理论规律及方法对 KF 表面处理及其复合材料界面理论研究具有重要的理论意义，同时对提高 KF 复合材料的性能具有重要的现实意义。

## 1.2 芳纶纤维的发展现状

第二次世界大战期间,以聚酯为基材,玻璃纤维为补强材,利用手积层加工,生产 B-17 飞机的鼻锥罩(雷达天线罩)及空气导管等,开启了高分子复合材料(FRP)时代。第二次世界大战结束以后,由于急速扩充的市场需求,树脂与玻璃纤维在技术上的更新进步和生产厂家制造能力的普遍提高,FRP 的价格低至能被许多业者接受的程度,因此应用领域日益广泛。

然而,无论后加工技术如何进步,玻璃纤维强化塑胶的强度仅足以取代木材,直到 1964 年碳纤维及 1967 年硼纤维的问世,才使纤维强化塑胶取代合金的美梦成真。但是碳纤维的原丝不管是中间相沥青还是 PAN 等有机物,烧成碳纤维后,就变成延伸性差的陶瓷类产品,因此各大纤维公司竞相投入延伸性较佳纤维的研究发展。芳纶首先由美国杜邦公司于 1965 年发明,称为芳香聚酰胺(Aramid)纤维,并于 1972 年商品化,其对位商品名称为“Kevlar”,间位商品名称为“Nomex”,我国统称为芳纶。自从芳纶问世以来,苏联、日本、西欧国家等也都进行了大量的研制工作。国外同类纤维还有荷兰的 Twaron(聚对苯二甲酰对苯二胺纤维)、日本帝人公司的 Conex(聚间苯二甲酰间苯二胺纤维)、Technora(聚对苯二甲酰对苯二胺纤维)、俄罗斯的 Terlon 等。我国于 1972 年开始进行芳纶的研制工作,并于 1981 年通过芳纶 14 的鉴定,1985 年又通过芳纶 1414 的鉴定,它们分别相当于美国杜邦公司的 Kevlar29 和 Kevlar49。目前能进行 PPTA 研究和生产的国家有美国、日本、荷兰、中国、韩国、德国、俄罗斯等。现在,芳纶用途日益广泛,在尖端复合材料 ACM 领域已成为不可或缺的重要角色,并逐步迈向一般产品领域<sup>[1,5]</sup>。

“9·11”事件后,全球恐怖活动与反恐斗争的进一步激化,使得防弹、防刺材料的需求猛增<sup>[6]</sup>。杜邦公司已将在 Richmond 的凯

芙拉纤维产能由 21 000t/a 扩至 25 000t/a；帝人公司也将在本国的 Technora 共聚纤维的产能由 1400t/a 扩大到 2000t/a，将荷兰的 Twaron 纤维产能由 10 500t/a 提高至 18 500t/a。此外，日本阪神大地震后，政府制定了 5 年防震计划，前 3 年将全国所有立交桥和海桥的桥墩，用碳纤维片材或凯芙拉纤维粗丝织物等进行增强<sup>[7,8]</sup>。

2011 年全球对位芳纶需求量在 53 000t，2015 年全球对位芳纶需求量约为 130 000t，呈不断增长的态势。杜邦公司计划提高其在弗吉尼亚州里士满生产基地的凯芙拉纤维对位芳纶纤维的生产能力，该扩建项目总投资达 5000 万美元，工程已于 2002 年年底建成投产。多年来，我国一直致力于高性能芳纶国产化、规模化的技术开发。2016 年 6 月我国对位芳纶纤维的国产化稳定生产，打破了国外对我国长达 30 年的技术封锁。

## 1.3 芳纶纤维的结构与性能

芳纶是一类新合成纤维的总称，包括芳香族聚酰胺纤维和芳香族聚酰亚胺纤维。一般所提及的芳纶主要是芳香族聚酰胺类纤维（Aramid fiber），我国商品名为芳纶，它是近代一种高技术领域的特种纤维。随着人们对芳纶纤维的深入认识与研究，新品种还将不断涌现出来<sup>[9,10]</sup>。

### 1.3.1 芳纶纤维的结构与形态<sup>[11-14]</sup>

#### 1. 结晶结构

芳纶纤维具有高结晶和高取向分子结构，可以通过广角 X 射线衍射研究得到。图 1-1 表示 Kevlar49 两个较大的峰在  $2\theta$  一个为  $20.5^\circ$  平面，另一个为  $23^\circ$  平面，还有一个较小的峰在  $28.2^\circ$  平面处。

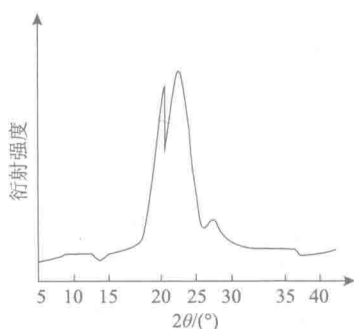


图 1-1 Kevlar49 纤维结构衍射图

Gardener 估测 Kevlar49 的结晶度在 90%~95%，而 Hinduch 等估测 Kevlar49 的结晶度为 76%<sup>[15]</sup>。

芳纶纤维的各向异性是因为它在轴向具有较高的结晶取向。Avakian 提出芳纶纤维存在次晶结构，即具有局部结晶的单相结构，但在较长范围内无序。芳纶纤维的横向结晶有序性是指纤维半径方向的排列，用双折射和电子衍射测量可表征纤维径向结晶的有序性。

## 2. 原纤结构

凯芙拉纤维承受摩擦时易原纤化，这是由于具有有序的原纤结构及较小横向强度。较高的结晶度和较高的有序原纤结构是构成凯芙拉纤维承受载荷的基本单元，图 1-2 为凯芙拉纤维原纤结构模型。

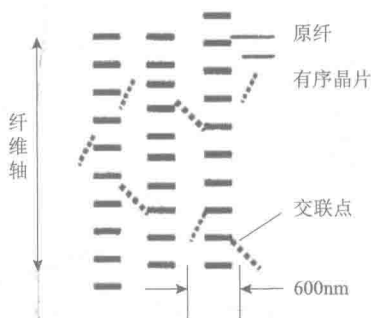


图 1-2 凯芙拉纤维原纤结构模型

### 3. 折叠结构

当纤维凝固时，纤维表层首先形成纺丝应力衰减，纤维中心层松弛，同时在结晶过程中，均匀的周期性形成折叠，这种折叠给纤维结构带来一些弹性。Kevlar49 具有较弱的和较均匀的折叠结构。

### 4. 皮芯结构

凯芙拉纤维具有皮芯结构，其表层是刚性的大分子链，伸直呈棒状，并紧密地排列，沿轴向取向而成为较完善的纤维状结构；其芯层是由许多沿轴向较松散排列的串晶聚集体组成，串晶之间有氢键。形成皮芯结构（图 1-3）是由于在纤维凝固过程中，皮芯之间在长度、空隙和原纤取向方面存在差异。Provost 用显微镜观察发现染料从纤维端部或通过损伤纤维的表层裂纹进入纤维的中心，Morgan 等观察到部分断裂的 Kevlar49 在拉伸变形时纤维芯层逐渐断裂<sup>[15]</sup>。纤维皮层的断裂是由于在表层区较高取向的原纤的劈裂，然而芯层的断裂是由于部分皮层裂纹的扩展产生皮层断裂，进而引起芯层的断裂。

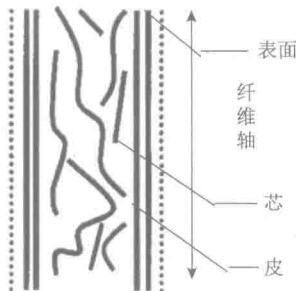


图 1-3 凯芙拉纤维皮芯结构示意图

## 1.3.2 芳纶纤维的分子结构

芳纶大分子的主链由芳香环和酰胺键构成，且其中至少 85%的

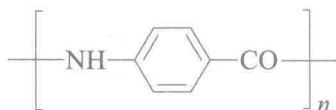


酰氨基是直接键合在芳香环上，每个重复单元的酰氨基中的氮原子和羰基均直接与芳香环中的碳原子相连并且置换其中的一个氢原子。

芳香聚酰胺可分为邻位、间位及对位三种，邻位类并无商业化价值，几种纤维的分子结构式<sup>[10-12]</sup>叙述如下。

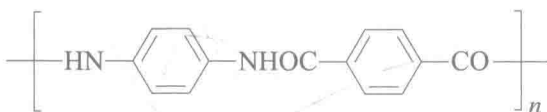
### 1. 对位芳香族聚酰胺纤维

(1) PBA 纤维（聚对苯甲酰胺纤维），分子结构式为



如我国的芳纶 14。

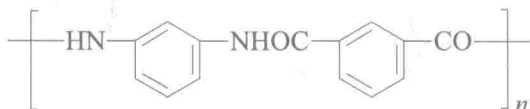
(2) PPTA 纤维（聚对苯二甲酰对苯二胺纤维），分子结构式为



如 Kevlar29、Kevlar49、Twaron、芳纶 1414。

### 2. 间位芳香族聚酰胺纤维

(1) 聚间苯二甲酰间苯二胺纤维，分子结构式为



如 Nomex（美国杜邦公司）、Conex（日本帝人公司）、芳纶 1313。

(2) 聚 *N,N*-间苯双（间苯甲酰胺）对苯二甲酰胺纤维，分子结构式为