

光谱法研究 MC 尼龙 6/ 芳纶复合材料的结构

王灿耀, 郑玉婴*

福州大学化学化工学院, 福建 福州 350002

摘要 将经甲苯二异氰酸酯(TDI)和己内酰胺改性的 Kevlar 纤维作为 MC 尼龙 6 的增强体, X 射线光电子能谱观察到改性后纤维表面 C, N 和 O 元素的含量发生了改变, 谱峰也相应发生变化。从红外光谱分析发现, Kevlar 纤维和 MC 尼龙 6 相混所得谱图只是二者红外谱图的简单叠加, 而改性 Kevlar 纤维可作为己内酰胺阴离子开环聚合的活性中心, 且接枝链上的酰胺基可以与基体尼龙形成较强的氢键, 有利于提高界面结合。XRD 测试表明 Kevlar 纤维的引入并没有明显改变 MC 尼龙 6 的晶型, 但其晶粒将具有更严格的三维周期性结构。在相同纤维用量时, 改性 Kevlar 纤维增强的 MC 尼龙 6 的晶粒较未改性纤维的完善。当纤维含量小于 2 % 时, 纤维的加入有利于生成完善的 α 球晶, 纤维含量大于 2 % 时, α 球晶结构含量随着纤维用量的增多反而下降。

关键词 MC 尼龙 6; Kevlar 纤维; X 射线光电子能谱; 红外; X 射线衍射

中图分类号: O63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2008)01-0094-04

引言

MC 尼龙作为一种工程塑料, 具有质量轻、机械性能好、减震耐磨、耐腐蚀、自润滑、耐油脂和耐化学药品等优点。但与金属相比, MC 尼龙还存在强度、模量与热变形温度较低, 尺寸稳定性较差, 有一定脆性和难以承受重负荷等缺点, 从而限制了它的应用范围。

传统的纤维增强就是在 MC 尼龙基体中加入 Kevlar 纤维, 使纤维在基体中均匀分散并结合良好, 利用纤维的高强度来提高复合材料的强度。作者^[1,2]等曾采用甲苯-2,4-二异氰酸酯和己内酰胺等对 Kevlar 纤维进行改性, 并采用 SEM 和 IR 等手段跟踪改性情况, 证实改性过的纤维具有酰亚胺结构, 有两个极性基团与氮原子相连接, 使得环内的酰胺键结合减弱, 羰基的极化加强, 所以它具有很强的亲电性质, 很容易为内酰胺阴离子所攻击而起反应, 成为链引发的活性中心。本文采用 kevlar 纤维对 MC 尼龙 6 进行增强, 制备 MC 尼龙 6/ Kevlar 纤维复合材料时, 改性 Kevlar 纤维既作为 MC 尼龙 6 的增强体, 又作为己内酰胺阴离子开环聚合的活性中心, 所得复合材料具有较佳的界面性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

Kevlar-49 (KF): 平均长度 6 mm, 使用前经无水乙醇抽

提 24 h 后真空干燥; 己内酰胺为工业纯, 甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)和氢氧化钠均为分析纯。

1.2 Kevlar 纤维的改性

KF 的改性参见文献[1]。

1.3 复合材料的制备

将己内酰胺加入到干燥洁净的三口烧瓶中, 在 120 °C 油浴中熔融, 抽真空脱水 1.5 h。然后解除真空, 加入计量的氢氧化钠, 立即继续进行减压脱水 30 min, 此时, 氢氧化钠与己内酰胺迅速反应, 生成淡黄色的钠代己内酰胺。将反应液升温至 150 °C, 解除真空并加入 TDI, 迅速搅拌均匀。然后浇入预置了 KF 并预热到 170 °C 的模具内, 保温 90 min, 自然冷却至室温, 脱模, 即得到 MC 尼龙 6/ KF 复合材料, 并将复合材料在煮沸的蒸馏水中处理 8 h, 以除去己内酰胺和低分子聚合物。

1.4 X 射线光电子能谱分析(XPS)

样品采用 PHI Quantum2000 Scanning ESCA Microprobe 型光电子能谱仪测定, 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。

1.5 红外表征

采用英国 Perkin-Elmer 公司的 Spectrum 2000 傅里叶变换红外光谱仪进行红外测试, 方法为 ATR 全反射技术。

1.6 X 射线衍射表征(XRD)

XRD 在 D/max-3C(日本理学公司) X 射线衍射仪上进

收稿日期: 2006-10-18, 修订日期: 2007-01-28

基金项目: 福建省自然科学基金项目(E0410013)和福建省科技计划重点项目(2004H015)资助

作者简介: 王灿耀, 1981 年生, 福州大学化学化工学院博士研究生 *通讯联系人 e-mail: yzyzheng@fzu.edu.cn

行, Cu 靶, $K\alpha$ 辐射源, 管电压 40 kV, 电流 20 mA。

2 结果与讨论

2.1 Kevlar 纤维表面元素的 XPS 分析

由于 KF 存在着酰胺键, 易吸水, 对己内酰胺的阴离子开环聚合有阻聚作用, 且纤维表面活性基团少, 与基体相容性差, 因此首先对 KF 表面进行改性。图 1 是改性前后纤维

表面的 C(1s), N(1s) 和 O(1s) 谱线图, 碳原子处于不同的化学环境中, 会呈现不同的化学位移, 导致 C(1s) 的峰出现在谱线不同的位置上, 当碳原子上连接的氧原子增多时, C(1s) 的峰形将向高结合能方向位移, 且对称性降低^[3]。图 1 中可以看出, KF1 表面的 C(1s) 谱线比未改性的多了 COO (≈ 288.8 eV) 的小肩峰, 这是 KF 水解时引入的, 同时 KF1 采用己内酰胺封端后, 引入较多的 C—H, 使主峰(C—C 或 C—H)得到加强。

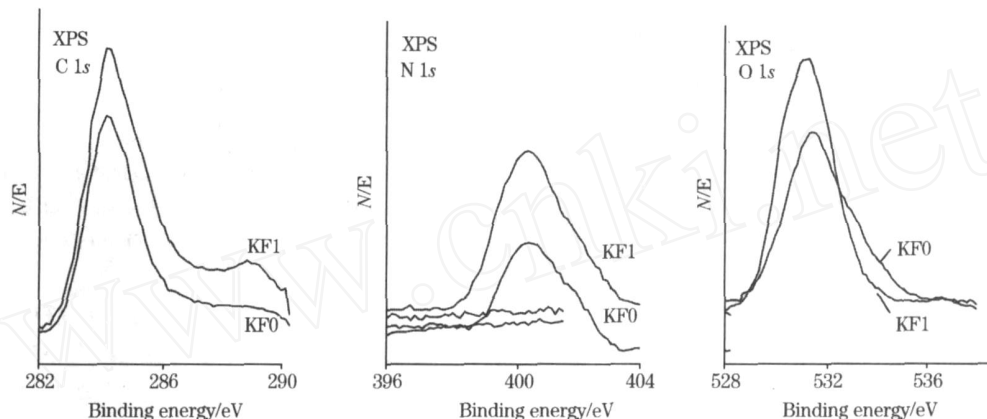


Fig 1 XPS spectra of Kevlar fiber

KF0: Untreated Kevlar fiber; KF1: Treated Kevlar fiber

改性前后 KF 的氮原子主要以 $-\text{NHCO}$ 形式存在, 所以 N(1s) 的结合能几乎没有变化, 但改性 KF 由于表面异氰酸酯化, 并用己内酰胺封端处理, 纤维表面 N 的含量变大。据文献[4], 双氧基团的 O(1s) 通常出现在 531~532 eV, 而单氧基团的 O(1s) 在 533 eV 左右, 改性 KF 双键氧相对强度有所增大, 所以其 O(1s) 峰略偏向低结合能。

2.2 MC 尼龙 6/ Kevlar 纤维复合材料的 IR 分析

从图 2 中 KF 水解样的谱图可以看到, 1 515 和 1 626 cm^{-1} 为苯环 C=C 伸缩振动峰, 798 cm^{-1} 为苯的 1,4 二元取代物上 C—H 面外弯曲振动, 1 680 和 3 300 cm^{-1} 为 $-\text{NHCO}$ 的特征峰。这些都是 KF 所特有的特征峰, 而 1 350 cm^{-1} 为 $-\text{COO}$ 的伸缩振动峰, 是 KF 水解时引入的。

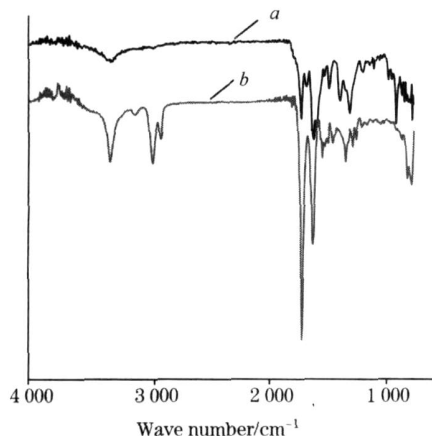


Fig 2 FTIR spectra of hydrolytic KF(a) and MC nylon6(b)

图 2(b) 中最强的谱带位于 1 680 cm^{-1} , 这是酰胺中 C=O 伸缩振动产生的谱带, 称为酰胺 I 带; 次强的 IR 谱带在 1 550 cm^{-1} , 称为酰胺 II 带, 这是 $-\text{NH}$ 弯曲振动和 $-\text{CN}$ 伸缩振动的组合吸收谱带, 1 260 cm^{-1} 为 C—N—H 振动吸收谱带, 690 cm^{-1} 为 N—H 面外摇摆振动吸收谱带。位于 3 300 cm^{-1} 处的谱带, 是 N—H 的伸缩振动吸收谱带, 2 926 和 2 853 cm^{-1} 处为亚甲基的伸缩振动峰, 3 090 cm^{-1} 处一弱吸收谱带, 是 1 550 cm^{-1} 的倍频。

图 3(a) 中的谱线是将 KF 和 MC 尼龙 6 相混测得的, 它是 KF 和 MC 尼龙 6 谱图的简单叠加, 而图 3(b) 中的谱线是将改性 KF 和己内酰胺制成复合材料, 然后取少量样品用甲酸抽提, 烘干后测 KF 表面得到。未改性 KF 的 $-\text{NHCO}$ 由于受了苯环的位阻, 其 H 原子的活性小, 不易使 MC 尼龙 6 形成氢键, 而当 KF 经过甲苯二异氰酸酯和己内酰胺改性后, 具有酰亚胺结构, 在其表面接有 MC 尼龙 6, 这些接枝链上的酰胺基可以与基体尼龙形成较强的氢键, 从而使 3 300 cm^{-1} 处的峰宽化, 且略向低波数移动^[5], 这些接枝链和氢键将有利于提高 MC 尼龙 6 和 KF 的界面粘结。2 962, 2 926 和 2 853 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的 C—H 伸缩振动峰, 其中 $-\text{CH}_3$ 是用 TDI 改性纤维时引入的, 其量比较少, 以致于 $-\text{CH}_3$ 中 C—H 在 2 872 cm^{-1} 的另一个伸缩振动峰不明显。

2.3 MC 尼龙 6/ Kevlar 纤维复合材料的 XRD 分析

MC 尼龙在不同条件和环境下, 将呈现不同的晶体结构, 通常主要以 α 晶型和 γ 晶型存在, α 晶型是稳定的晶型, 其晶区中分子链是完全伸展的, 亚甲基链段和酰胺基团处在同一平面内, 分子间由氢键相连, 成为平面片层。MC 尼龙 6 的 α 晶型属于单斜晶系^[6,7], 晶胞参数为: $a = 0.956$ nm, $b =$

1. 724 nm, $c=0.801$ nm, $\beta=67.5^\circ$; γ 晶型是不太稳定的晶型, 分子链间的氢键方向接近垂直碳架平面, 相应的链段形成打褶的片层。图 4 中, 20 和 23.7 两个衍射峰分别属于 (002 + 202 晶面) 和 (200 晶面), 这代表着尼龙 6 比较稳定的晶体结构。Helfand^[81]认为如果 $I_{(200)} / I_{(002+202)}$ 值为 1.61, 那么这两个衍射峰可以认定为 α 球晶结构所致, 否则这两个峰不完全是 α 球晶结构所致。图中 MC 尼龙的 $I_{(200)} / I_{(002+202)}$ 值为 1.182, 表明同时存在着 α 球晶和 γ 球晶。

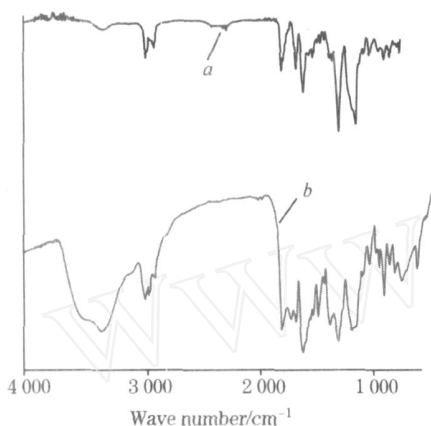


Fig 3 FTIR spectra of interblend (a) and compatibilization (b) between MC nylon6 and KF

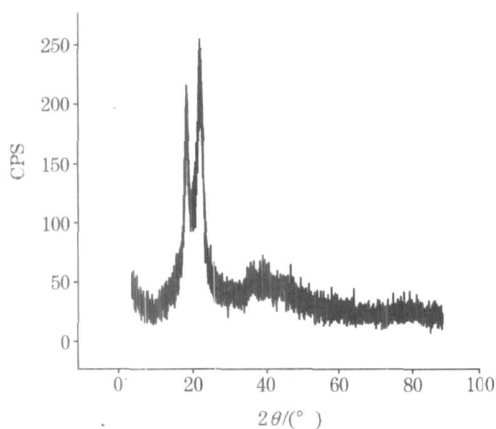


Fig 4 XRD spectra of MC nylon6

从图 5 中可以看出, MC 尼龙 6/ KF 复合材料仍呈现典型的尼龙 6 的 α 晶型衍射峰, 这说明 KF 的引入并没有明显改变 MC 尼龙 6 的晶体结构。当 $I_{(200)} / I_{(002+202)}$ 值变小时, γ 球晶结构含量增加, 反之, α 球晶结构含量增加, 图中各试样的 $I_{(200)} / I_{(002+202)}$ 值有所不同, 其中 MC 尼龙 6/ 改性 KF 复合材料的 $I_{(200)} / I_{(002+202)}$ 值最高, 说明当纤维加入量为 1% (wt) 时, 改性纤维有利于 MC 尼龙 6 形式稳定的 α 球晶。且其峰最高、最尖锐, 这也表明其晶体具有最严格的三维周期性结构^[9-11]。

图 6 中, 2# 样的 $I_{(200)} / I_{(002+202)}$ 值最大, 1# 样次之, 3#

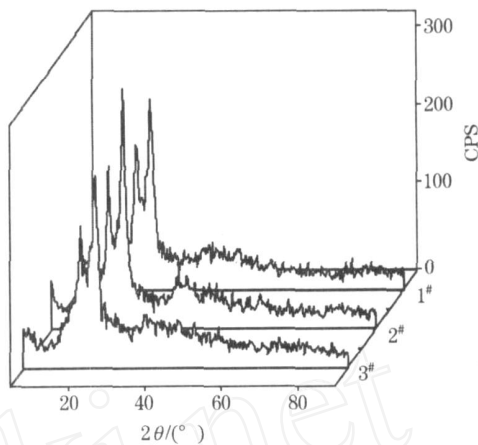


Fig 5 XRD spectra of MC nylon6 and its composites

1# : MC nylon6; 2# : MC nylon6/ treated KF(1 wt %) composites;
3# : MC nylon6/ untreated KF(1wt %) composites

样最小。MC 尼龙 6 的结晶过程可分为晶核生成和晶粒生长两个阶段, 成核过程涉及核的生成, 当纤维含量较小时, 异相成核效应占优势, 此时 MC 尼龙 6 是以外加质点为结晶核心, 不必像均相成核那样形成界面而引起自由能的增加, 可以在较高温度下结晶, 结晶速度快且易形成比较完善的晶型^[12-14]。因此, 当纤维含量较小时, 随纤维的含量增加, MC 尼龙 6 的 α 球晶结构含量增大。当纤维的含量较大时, 纤维的存在又会阻碍 MC 尼龙 6 结晶时链段的迁移, 不利于结晶, 从而使 MC 尼龙 6 的 α 球晶结构含量下降。

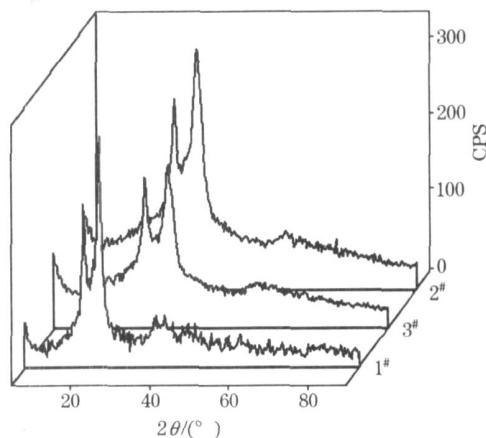


Fig 6 XRD spectra of MC nylon6/ KF composites

Mass concentration of KF: 1# , 1% ; 2# , 2% ; 3# , 4%

3 结 论

通过改性使 Kevlar 纤维表面形成酰亚胺结构。在己内酰胺阴离子开环聚合时, 可作为链生长的活性中心。FTIR 分析表明, 改性的 Kevlar 纤维与基体 MC 尼龙 6 具有更有利的界面粘结。XRD 表明, Kevlar 纤维的加入基本不改变 MC 尼龙 6 的晶型, 但在相同纤维用量时, 改性 Kevlar 更有利于生成完善的 α 球晶。

参 考 文 献

- [1] ZHENG Yur-ying, FU Ming-lian, CAI Wei-long, et al(郑玉婴, 傅明连, 蔡伟龙, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(4): 418.
- [2] ZHENG Yur-ying, WANG Cai-yao, FU Ming-lian, et al(郑玉婴, 王灿耀, 傅明连, 等). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 2005, 21(6): 142.
- [3] JI Ke-jian, ZHANG Yin-sheng, ZHANG Yi-he, et al(冀克俭, 张银生, 张以河, 等). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 2003, 19(1): 207.
- [4] Beamson G, Baiggs D. High Resolution XPS of Organic Polymers. New York: John Wiley & Sons Press, 1992.
- [5] WU Gang(吴 刚). Characterization and Application of Material Structure(材料结构表征及应用). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2002.
- [6] Fornes S D, Paul D R. Polymer, 2003, 44(14): 3945.
- [7] Bradbury E W, Brown L, Elliot A Parrrt A D. Polymer, 1965, 6: 465.
- [8] Helfand E. Rubber Chem, Technol., 1976, 49(2): 237.
- [9] MO Zhi-shen, ZHANG Hong-fang(莫志深, 张宏放). Crystal Polymer Structure and X-ray Diffraction(晶态聚合物结构和 X 射线衍射). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2003.
- [10] ZHANG Ke-cong, WANG Xi-min(张克从, 王希敏). Journal of Sythetic Crystals(人工晶体学报), 2003, 32(2): 10.
- [11] DING Hui-li, L ÜJian-ying, JI Rong-qin, et al(丁会利, 吕建英, 姬荣琴, 等). Journal of Hebei University of Technology(河北工业大学学报), 2004, 33(1): 7.
- [12] DENG Jie, LI Fu-an, LIU Jian-chao(邓 杰, 李辅安, 刘建超). Hi-Tech Fiber & Application(高科技纤维与应用), 2004, 29(3): 29.
- [13] CHEN Hai-yan, WU Wei, LIANG Hao, et al(陈海燕, 吴 唯, 梁 浩, 等). China Plastics Industry(塑料工业), 2006, 34(11): 52.
- [14] CUI Xin-yu, ZHOU Xiao-dong, DAI Gan-ce(崔新宇, 周晓东, 戴干策). Plastics Science & Technology(塑料科技), 2000, (3): 15.

Research on Structure of MC-Nylon 6/ Aramid Composites by Spectroanalysis Method

WANG Cai-yao, ZHENG Yur-ying *

College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China

Abstract The Kevlar fiber, treated with toluene-2,4-diisocyanate and caprolactam, was used to reinforce MC nylon 6. XPS showed the change in chemical components and spectra after fiber was treated. IR showed that the spectra of Kevlar fiber and MC-nylon 6 were incorporated purely when they were mixed, while the treated Kevlar fiber provided the activation in the ring-opening polymerization of caprolactam, and the amide groups of graft chains could form strong hydrogen bonds with matrix. These graft chains and hydrogen bonds would contribute to improving interfacial bonding between MC-nylon 6 and Kevlar fiber. XRD indicated that the induction of Kevlar fiber had no effect on the crystalline style of MC-nylon 6 obviously, however, the crystals had better seasonal structure. The crystals of MC-nylon 6/ Kevlar fiber composites were more perfect than that of MC-nylon 6/ Kevlar untreated fiber composites with the same amount of Kevlar fiber. The increase of Kevlar fiber contributed to forming perfect α spherulite when the mass concentration of Kevlar fiber was less than 2%, however, the more the Kevlar fiber, the less the content of α spherulite when the mass concentration of Kevlar fiber was more than 2%.

Keywords MC-nylon6; Kevlar fiber; XPS; IR; XRD

(Received Oct. 18, 2006; accepted Jan. 28, 2007)

* Corresponding author