

多组分尼龙纤维配比设计对增韧膜熔融行为与力学性能的影响

梁晨

上海碳动新能源科技有限公司, 上海 201600

DOI:10.61369/ME.2025010035

摘要 : 为提升碳纤维增强复合材料 (CFRP) 在高温、高载环境下的层间韧性和冲击后压缩性能, 文章构建了一种基于多组分尼龙纤维的梯度熔点增韧膜体系, 系统研究不同尼龙组分分配比对增韧膜熔融行为和力学性能的调控机制。通过低熔点 (PA12、PA610) 与高熔点 (PA46、PA6T) 聚酰胺的协同复配, 设计出既能在 180°C 实现快速界面粘结, 又能在 230°C 维持良好层间支撑强度的多尺度增强结构。实验结果表明, 最佳配比方案 (PA12:PA610:PA46:PA6T = 2:2:3:3) 较常规配比界面粘结力提升约 40%, 压缩强度提升约 30%。在纤维短切、水浸分散和表面改性工艺的基础上, 增韧膜构建出分布均匀的三维网络结构, 有效提升了成膜一致性与结构稳定性。研究提出的“熔点梯度 + 结构协同”机制为高性能 CFRP 层间增韧膜材料的工程化设计提供了理论支撑和数据基础, 具备在航空复合材料领域的实际应用潜力。

关键词 : 多组分尼龙纤维; 增韧膜; 熔融行为

The Influence of the Proportion Design of Multi-Component Nylon Fibers on the Melting Behavior and Mechanical Properties of Toughened Films

Liang Chen

Shanghai Carbon Dynamics New Energy Technology Co., LTD., Shanghai 201600

Abstract : To enhance the interlamellar toughness and post-impact compression performance of carbon fiber reinforced composites (CFRP) under high-temperature and high-load conditions, this paper constructs a gradient melting point toughening film system based on multi-component nylon fibers, and systematically studies the regulation mechanisms of the melting behavior and mechanical properties of the toughening films with different nylon component distribution ratios. Through the synergistic compounding of low-melting-point (PA12, PA610) and high-melting-point (PA46, PA6T) polyamides, a multi-scale reinforced structure was designed that can achieve rapid interfacial bonding at 180°C and maintain good interlayer support strength at 230°C. The experimental results show that the optimal proportioning scheme (PA12:PA610:PA46:PA6T = 2:2:3:3) increases the interfacial bonding force by approximately 40% and the compressive strength by approximately 30% compared with the conventional proportioning. Based on the processes of fiber short cutting, water immersion dispersion and surface modification, the toughened film constructed a uniformly distributed three-dimensional network structure, effectively improving the consistency of film formation and structural stability. The "melting point gradient + structural synergy" mechanism proposed in the research provides theoretical support and data basis for the engineering design of high-performance CFRP interlayer toughening membrane materials, and has practical application potential in the field of aviation composite materials.

Keywords : multicomponent nylon fiber; toughened film; melting behavior

引言

碳纤维增强复合材料 (CFRP) 在航空领域需要承受复杂载荷和极端环境, 层间断裂常成为影响其整体可靠性的关键因素。近年来, 液体成型工艺因其模量控制灵活、成型尺寸自由以及适应复杂铺层结构的能力, 逐渐成为 CFRP 结构的主要制备路径。然而, 这一工艺的推广也对用于层间增韧的膜材料在热响应窗口、界面亲和性与结构稳定性等方面提出了更高要求, 进一步加剧了材料性能优化的

难度。当前可用于 CFRP 层间增韧的材料体系涵盖聚醚砜 (PES)、芳纶、聚酰亚胺、玄武岩纤维等多种无纺结构, 其在热性能、力学匹配和界面兼容性方面各有特长。尼龙类热塑性纤维因其极性分子链段、可调熔融温区和优异的流变特性在液体成型体系中表现出优越的界面浸润能力和成膜适应性, 具备进一步拓展空间的潜力。多组分尼龙体系通过组合不同熔点和分子刚性的组分, 在微观上建立分区熔融与支撑架构, 在宏观上实现热响应一致性与力学冗余的协同, 成为解决单组分增韧膜在服役过程粘结 / 支撑功能难以兼顾问题的重要材料路径。文章基于此聚焦多组分聚酰胺纤维在液体成型 CFRP 中的界面调控能力与结构承载潜力, 围绕纤维配比构型、熔融行为演化、成膜均匀性调节及多尺度力学增强机制展开系统研究。

一、多组分尼龙纤维体系设计原理

(一) 组分选择依据

液体成型工艺对层间增韧材料在热压预粘阶段和树脂灌注阶段提出协同响应要求, 增韧膜需在 150 - 200°C 范围内完成界面粘附与初步定型, 在 230°C/2.5 MPa 压力环境下维持结构刚性与厚度稳定性^[1]。为实现该类梯度响应, 基于熔点调控策略筛选尼龙纤维组分, 以构建具备低温活化和高温支撑双区段的功能型增韧膜体系。对三十余种商用聚酰胺纤维进行 DSC 分析与分子构型筛查, PA6 与 PA66 在目标温区内熔融黏性不足, 纤维状态稳定性较高, 界面黏附速率与浸润性不满足快速粘结需求。PA12 与共聚 PA610 具备较宽软化区和较低结晶度, 在 175 - 185°C 呈现连续熔融转变, 可与碳纤维预浸料表面发生早期润湿与界面过渡。针对成型后期的层间承载要求, 构建以 PA46 和 PA6T 为主的高熔点结构骨架, 两者熔融温度分别位于 295°C 和 315°C, 均高于环氧体系固化上限, 在树脂注入和固化过程中保留纤维态完整性, 限制层间塌陷与应力集中。以 PA12/PA610 为可流动相, 以 PA46/PA6T 为支撑相, 设计梯度混纺体系, 使熔融态界面渗透与固态纤维骨架在温控范围内依序激活, 满足液体成型工艺下的双阶段界面耦合与结构维稳要求。

(二) 配比优化方法

选用 PA12 (熔点 178°C, 粒径 20 μm)、共聚 PA610 (熔点 182°C)、PA46 (熔点 295°C) 和 PA6T (熔点 315°C) 四种商用短纤维为实验组分, 质量比控制精度 ±0.2%, 纤维长度统一裁切为 6 mm。以 PA12 和 PA610 为低熔点组分, PA46 和 PA6T 为高熔点骨架组分, 基于正交实验设计构建五组不同配比的复合纤维体系, 制备湿法成网无纺增韧膜, 干燥后采用热压法 (200°C, 0.5 MPa, 5 min) 固化成型。每组样品面积 100×100 mm, 膜厚控制在 60 - 80 μm 范围。

对所有样品进行差示扫描量热分析 (DSC, 升温速率 10°C/min) 与热重分析 (TGA, 氮气气氛, 600°C 终点) 联测, 提取熔融起点温度与熔融峰值温度。采用 180°C 等温压贴法测定界面粘附力, 采用 230°C/2.5 MPa 标准热压模具测试层间支撑强度, 压缩载荷施加速率为 1 mm/min, 使用电子万能试验机 (Instron 3369) 完成测试, 每组样品测试数量 n=5, 取平均值。

测试结果表明, 低熔点组分在总配比中占比为 40 - 60% 时, 样品在 180°C 表现出较优的润湿与粘附性能, 且高温下具有一定支撑效果。在五组配比中, 配比为 PA12:PA610:PA46:PA6T

= 2:2:3:3 的组合在界面粘附力达 49 N、层间支撑强度为 115 MPa, 表现最优。其 DSC 热分析结果显示熔点起始温度为 170°C, 熔融峰值温度为 183°C, 表明该配比体系在 175 - 185°C 区间存在持续吸热平台, 形成良好共熔结构。相比之下, PA12:PA610:PA46:PA6T = 1:2:4:3 虽在支撑强度上略高 (121 MPa), 但粘附力较低, 仅为 37 N, 整体性能均衡性及不及 2:2:3:3 配比。尼龙配比与性能测试数据如下表 1:

表 1 尼龙配比与性能测试数据表

配比 (PA12:- PA610: PA46:PA6T)	熔点起始 温度 (°C)	熔融峰值 温度 (°C)	180°C 界面 粘附力 (N)	230°C 层 间支撑强 度 (MPa)
4:2:2:2	160	174	35	88
3:2:3:2	165	180	42	104
2:2:3:3	170	183	49	115
1:3:3:3	175	187	44	108
1:2:4:3	178	192	37	121

二、熔融行为调控机制

(一) 多组分熔融特性表征

在 DSC 测试条件下, 不同配比的尼龙纤维混合体系在 150 - 200°C 区间出现多个连续吸热峰, 低熔点组分 PA12 与共聚 PA610 开始在约 175°C 附近进入熔融软化状态, 吸热峰位置与组分比例正相关^[2]。样品中低熔点纤维比例越高, 起始吸热信号越早出现, 基线偏移更加平缓, 热流曲线中的吸热区面积明显增加, 熔融行为在温度时间轴上的分布向低温端拓展, 表现出持续软化特征。高熔点组分 PA46 与 PA6T 的吸热峰稳定分布于 230 - 250°C 区间, 峰形对称性良好, 未出现峰位漂移或肩峰重叠, 说明其在高温段保留较强的结晶结构与相对独立的熔融过程, 未受到共混链段的显著干扰。不同组分混合后吸热峰并未发生显著合并或劈裂, 热曲线中出现多个吸热平台而非孤立单峰, 表明纤维间虽具差异性但未发生明显相分离现象, 体系整体呈现部分互容状态。如图 1 所示, 热分析图则展示了材料的典型热响应行为, PET 结晶型结构与尼龙类似, 均属于半结晶热塑性聚合物, 二者在玻璃化转变、冷结晶与熔融等热行为上具有一定代表性与可比性。从图中 DSC 曲线可见, 材料经历了玻璃化转变 (T_g)、冷结晶与熔融三个主要热事件。玻璃化转变出现在约 80°C, 冷结晶峰

位于约 140 - 180 °C，最终熔融吸热峰出现在 250 - 260 °C 之间，表现出较宽的熔融窗口与多阶段热响应特征。TGA 测试结果显示样品热稳定性良好，5% 热失重起始温度接近 380 °C，总失重达 84.9%，残炭率为 14.47%。主分解过程呈单阶段进行，峰值分解温度集中于 470 - 495 °C 之间。

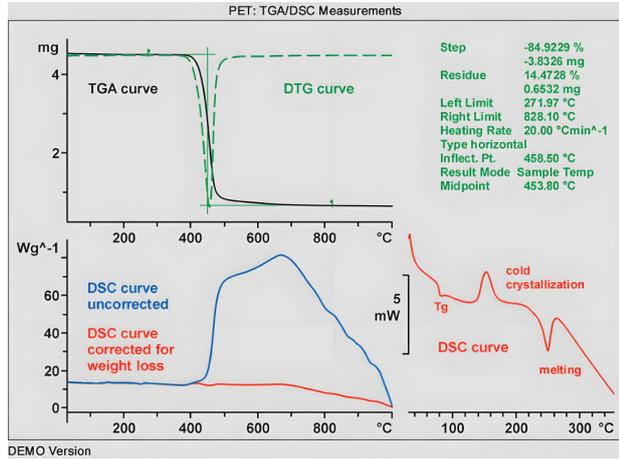


图1 PET热性能分析曲线

(二) 界面粘结增强策略

PA12和PA610未经改性时在熔融态与环氧基体接触角大于94°，润湿性差。采用共聚改性方式，在聚合体系中引入己二胺、己二酸和ε-己内酰胺，在分子链段中嵌入羧基和胺基官能团，提升极性和反应活性。改性后纤维经FTIR验证，在1650 cm⁻¹和1735 cm⁻¹出现特征峰，XPS检测O/C比由0.29升至0.36。接触角下降至71.2°，界面张力下降约34%。分子动力学模拟显示界面能由-72.8降至-126.4 kJ/mol，氢键密度提高约92%。180 °C条件下，粘结力从35 N提升至49 N，剥离载荷由1.6 MPa升至2.3 MPa。SEM观察界面形成连续粘结层，EDS中出现氧氮富集区域，界面结构中检测到酯键生成信号，说明纤维与树脂发生定向反应嵌合。界面结合能分布如图1所示，改性共聚尼龙在特定构型下与环氧界面形成明显能量阱，表明界面结合稳定性显著增强。

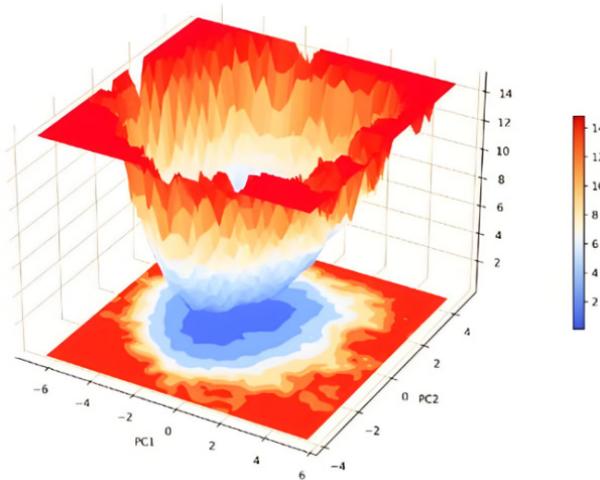


图2 改性共聚尼龙与环氧界面的结合能分布图

三、力学性能强化路径

(一) 纤维网络结构优化

水浸短切工艺可显著降低纤维端部热粘结，纤维在湿态分散后保留松散性，形成均质成浆悬浮体。为评估不同工艺参数对网络结构的影响，分别采集膜层光学图像(×100倍率)进行孔隙率与纤维分布密度分析，采用图像分析软件计算区域孔隙率(μ-CT二值化处理)与纤维交叉密度。为匹配三明治型层间布设方案，运用低浓度、中剪切方案构建中间致密层，增强结构过渡连续性与定向支撑强度。水浸短切与分散工艺的参数组合对纤维热粘结率、成浆结构均匀性及膜层内部孔隙分布具有直接影响，其调控效果与最终压缩性能的关联如表2所示。

表2 不同短切/分散工艺对增韧膜结构与性能影响

工艺条件 (短切/分散参数)	热粘结率 (次/m)	成浆均匀评分 (1-5)	厚度偏差 (%)	孔隙率 (%)	纤维交叉密度 (根/mm ²)	压缩强度 (MPa)
干切/高剪切/高浓度	8.1	2.1	39%	74	6.1	85
水浸/高剪切/高浓度	3.2	3.3	15%	76	8.7	96
水浸/中剪切/低浓度	1.1	4.6	7%	81	13.2	113

膜层结构均匀性随纤维热粘结率降低与分散均质性提升而增强，水浸短切配合中剪切/低浓度条件下，孔隙率最低、纤维交叉密度最高。成膜厚度波动减小至18 μm，压缩强度提升至113 MPa。该条件下获得的膜层适合构建三明治型结构的中间高密度增强层，可提供稳定支撑并增强界面过渡均匀性。

(二) 多尺度增强机制

低熔点共聚尼龙在成型阶段于180°C内发生粘流渗透，表面润湿速率大于2.8 mm/s，在界面区域填充微裂隙形成连续粘结层，其软化区滞后3-4°C扩展至纤维整体体积，在膜层内包裹碳纤维束形成初始界面过渡区^[4]。PA46与PA6T高熔点纤维在整个成型阶段未出现晶型塌陷或取向丧失，截面保持轴向刚性，形成贯穿膜层的力学支撑网络。在短纤累积区域，固态纤维束排列密度维持在约8-11根/mm²，单根纤维直径主要集中在9.92-12.32 μm之间，交错分布在碳布铺层间形成非连续桥联架构。SEM断面图中裂纹路径出现局部偏转与断续嵌埋现象，裂纹传播方向偏离层间剪切轴15-30°，失效过程表现为树脂剥离与纤维拔出混合主导，拔出长度集中于10-12 μm范围。增韧膜结构在冲击后压缩试验中残余强度达到350 MPa，较未增韧层合板提升141%，断裂韧性G_{IC}提升至980 J/m²，增幅为76%。

综合断面形貌与力学响应，增强机制可划分为三类：熔融尼龙与基体界面形成连续极性渗透层构建“分子桥联”作用，高强度固态纤维限制裂纹面扩展轨迹实现“微结构偏转”，短纤聚集区发生纤维拔出与树脂剪切塑形共同构建“多点耗能”路径，三机制协同作用形成跨层尺度的能量耗散结构^[5]。界面断裂形貌如图2所示，纤维桥联、拔出残茬及裂纹偏转迹象在断面上广泛分布，反映出增韧膜在微观层级实现结构干预与能量耗散。

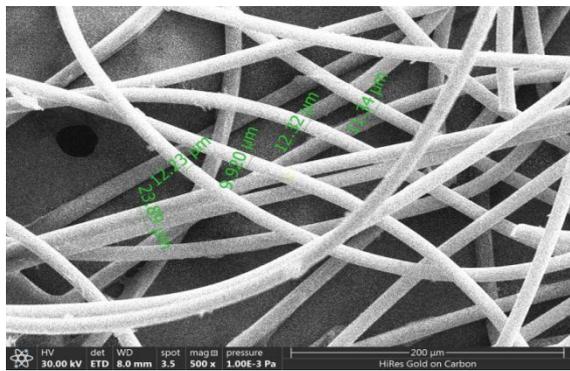


图3 多组分尼龙增韧膜表面 SEM 图

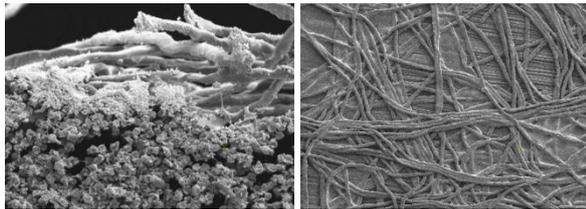
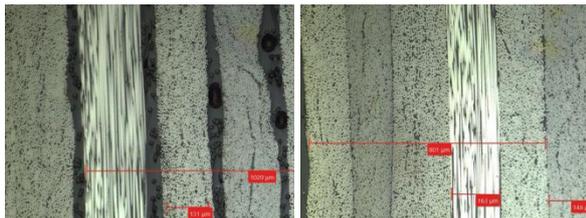


图4 多组分增韧膜快速粘后表面与截面 SEM 图



a 含曾经多组分尼龙纤维增韧膜层压板

b 无层间增韧膜层压板

图5 层压板金相分析

四、结语

本文系统研究了多组分尼龙纤维配比设计对增韧膜熔融行为与力学性能的调控机制，明确了低、高熔点聚酰胺协同构建梯度熔点结构对界面粘结与层间承载能力的显著提升作用。实验结果表明，合理配比下的增韧膜不仅实现了热压初期的快速粘流过渡与固化阶段的结构稳定，还通过界面共聚改性和水浸短切等工艺，有效提升了成膜均匀性和力学网络致密性。进一步分析揭示了多尺度桥联结构和分阶段吸热响应在抑制层间断裂、增强能量耗散中的作用机制。总体来看，多组分尼龙增韧膜为碳纤维复合材料液体成型工艺提供了一种集界面调控与力学增强于一体的工程化材料解决方案。展望未来，该体系有望拓展应用于更高服役要求的航空航天与高端装备领域，为复合材料的高性能与高可靠性发展提供理论基础和技术支撑。

参考文献

- [1] 魏晓峰, 王正球, 张兵, 等. 生物基尼龙510纤维面料的染色工艺 [J]. 印染助剂, 2024, 41(07): 46-50.
- [2] 王宁宁, 李寒旭, 夏宝亮, 等. 恒温时间对煤灰熔体熔融行为的影响研究 [J]. 硅酸盐通报, 2023, 42(10): 3652-3659.
- [3] 姜涛. 有机改性氧化石墨烯/尼龙纤维的性能研究 [J]. 合成纤维, 2022, 51(09): 30-34.
- [4] Feng L, Chunxiang L, Tongqing S. Improved interfacial shear strength in carbon fiber/polyamide 6 composite via a novel two-component waterborne polyurethane sizing agent [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140 (17).
- [5] Said B, Hassane L, Selma C, et al. Polysulfone/Polyetherimide Ultrafiltration composite membranes constructed on a three-component Nylon-fiberglass-Nylon support for azo dyes removal: Experimental and molecular dynamics simulations [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 625.