

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.09.013

CF 表面处理对 SLS 用 PA12 / CF 复合材料性能的影响^{*}

袁春霞¹, 汪艳^{1,2}, 彭梦飞¹

(1. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 武汉 430073; 2. 广东银禧科技股份有限公司, 广东东莞 523000)

摘要:利用热空气处理法和浓硝酸处理法分别对碳纤维(CF)进行表面处理,然后与尼龙(PA)12粉末按量比3:7通过机械混合法制备PA12/CF复合粉末材料。将复合粉末材料进行注塑成型,考察了热处理温度及浓硝酸处理时间对复合材料力学性能和热性能的影响。结果表明,浓硝酸处理时间为1 h处理效果最好,与未处理的CF复合材料相比,注塑样条拉伸强度提高23%,弯曲弹性模量提高133%,维卡软化点提高6.2℃;扫描电子显微镜分析表明,经过热处理后的CF在PA12基体中分散均匀,两者的界面相容性良好。

关键词:尼龙12;碳纤维;热空气处理;浓硝酸处理;选择性激光烧结

中图分类号: TQ327.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)09-0063-04

Effect of Carbon Fiber Surface Treatment on Properties of Nylon 12 / Carbon Fiber Composite for SLS

Yuan Chunxia¹, Wang Yan^{1,2}, Peng Mengfei¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China;

2. Guangdong Silver Age Sci. & Tech Co., Ltd., Dongguan 523000, China)

Abstract: The surface of carbon fiber (CF) was treated by hot air treatment and concentrated nitric acid treatment. Then nylon(PA) 12 / CF composite powder was prepared by mechanical mixing. The mass ratio of carbon fiber to nylon 12 was 3 : 7. The composite powder material was injection molded, and the effects of heat treatment temperature and concentrated nitric acid treatment time on the mechanical properties and thermal properties of the composite powder material were investigated. The results show that the treatment effect is best when the condition of concentrated nitric acid treatment is 1 h, the tensile strength of injection molded strip is increased by 23%, the flexural modulus is increased by 133%, and VEKA softening point is increased by about 6.2℃. Scanning electron microscope results show that the treated carbon fibers are uniformly dispersed in PA12 matrix, and the interfacial compatibility is good.

Keywords: nylon 12; carbon fiber; hot air treatment; concentrated nitric acid treatment; selective laser sintering

选择性激光烧结技术(SLS)是一种以激光作为可控热源,将粉末材料选择性烧结的实体自由成型技术,是应用最广泛的3D打印技术之一^[1-4]。尼龙(PA)12是一种半结晶性聚合物,具有良好的耐磨性、热稳定性和力学性能。在PA产品中,PA12的熔融温度最低,吸水率和成形收缩率都较小,是当前SLS打印塑料功能件的理想材料之一,并占据了目前SLS高分子粉末材料市场的95%以上^[5-6]。不同场合和用途对塑料功能件性能的要求不同,因此需要制备出不同种类的PA复合粉末材料来满足市场对SLS打印件性能的需求。目前,较常用的PA粉末复合改性的方法是将玻璃微珠、碳纤维(CF)、累托石、硅灰石和铝粉等微米级无机填料^[7-8]与纯PA粉末物理共混,这些微米级无机填料的加入会使PA的强度、模量和硬度等得到提高,但是会使其韧性下

降。

CF是由不完全的石墨结晶沿纤维轴向排列的一种多晶无机纤维,碳元素含量在90%以上,是一种适应航空航天、国防等尖端领域发展需要而开发出的新型复合增强材料^[9]。由于具有比铝轻、比钢强的特性,使CF及其复合材料成为近年来备受人们关注的新型工业材料之一。虽然CF综合性能优越,但与树脂基体的浸润性差,界面结合性能差,因此需要对CF进行表面改性。对CF表面改性的方法有很多种,如氧化法、涂层法、高能辐射处理法等^[10-14]。笔者采用液相氧化法^[15]和空气热氧化法^[16],即浓硝酸处理和热空气处理,因为这种处理条件温

^{*} 广东省引进创新创业团队计划项目(2013C071)

联系人:汪艳,教授,主要从事3D打印高分子材料研究

收稿日期:2017-06-21

和易于控制,适合大批量操作,且处理效果较好。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA12 粉末: 200 目, 自制;

CF 粉: W300, 南京伟达复合材料有限公司;

浓硝酸: 浓度 65%, 武汉市洪山中南化工试剂有限公司;

其他助剂: 市售。

1.2 主要设备和仪器

高速万能粉碎机: YJ-200A 型, 济南亿健医疗设备有限公司;

箱式节能电阻炉: SX2 型, 湖北英山县建力电炉制造有限公司;

立体注塑机: TY-200 型, 大禹塑机机械有限公司;

真空干燥箱: DZ-IBC 型, 天津泰斯特仪器有限公司;

电子式万能试验机: GP-TS2000S 型, 深圳高品检测设备有限公司;

冲击试验机: XJU-22 型, 承德试验机有限责任公司;

热变形维卡试验机: ZWK 1302-A 型, 美特斯工业系统(中国)有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-5510LV 型, 日本 Jeol 公司。

1.3 实验步骤

(1) CF 的表面处理。

热空气处理(简称热处理)是将 CF 放入坩埚里放置在马弗炉中一定温度下加热处理 1 h, 冷却。加热温度分别设定为 300, 400, 500, 600℃。

浓硝酸处理(简称酸处理)是将 CF 置于含 65% 浓硝酸的三口烧瓶中, 60℃ 下搅拌加热回流一定时间, 冷却, 稀释, 抽滤再稀释, 直至滤液呈中性。搅拌时间分别设定为 0.5, 1, 1.5, 2 h。

(2) PA12 / CF 复合粉末材料的制备及成型。

CF 与 PA12 按照质量比为 3 : 7 取料, 添加一定量助剂, 投于高速粉碎机中, 共混 5 min, 使其混合均匀, 制得 PA12 / CF 复合粉末材料。将制备好的复合粉末材料用注塑机注塑成型。

1.4 性能测试与表征

按 GB / T 1040.2-2006 测试材料的拉伸性能;

按 GB / T 9341-2008 测试材料的弯曲性能;

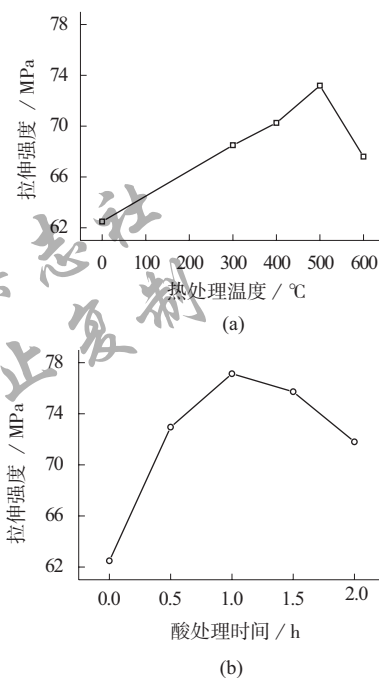
按 GB / T 1843-2008 测试材料的冲击性能;

按 GB / T 1633-2000 测试材料的维卡软化点; 用 SEM 观察试样的冲击断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 表面处理方法对材料拉伸强度的影响

图 1 是热处理和酸处理对 PA12 / CF 复合粉末材料拉伸强度的影响。从图中可看出, 通过表面处理 CF 可有效提高材料的拉伸强度。其中酸处理对复合粉末材料拉伸强度的提升更明显, 酸处理时间为 1 h 时提升最大, 拉伸强度提升 23%; 热处理效果最好时温度为 500℃, 拉伸强度提升 17%。



a—热处理; b—酸处理

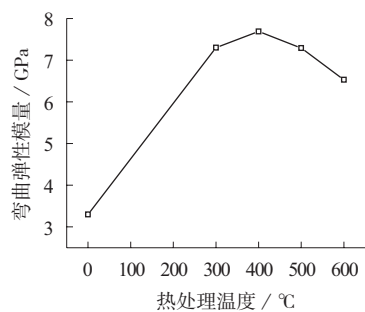
图 1 表面处理法对复合粉末材料拉伸强度的影响

2.2 表面处理方法对材料弯曲弹性模量的影响

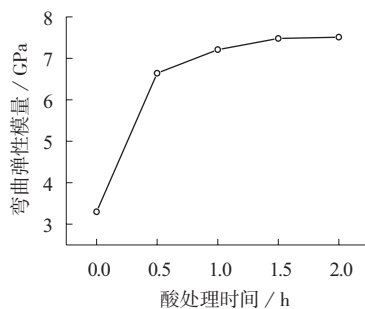
图 2 是热处理和酸处理对 PA12 / CF 复合粉末材料弯曲弹性模量的影响。从图中可看出, 通过表面处理 CF 对复合粉末材料的弯曲弹性模量提升巨大。两种处理方法效果相当, 酸处理最大提升 133%; 热处理最大提升 128%。表面处理使 CF 的表面刻蚀程度和比表面积增加, 且表面活性基团比例增加, 能有效改善复合材料界面性能。

2.3 表面处理方法对材料冲击强度的影响

图 3 是热处理和酸处理对 PA12 / CF 复合粉末材料冲击强度的影响。从图中可看出, 通过热处理和酸处理对其冲击强度提升不大甚至有轻微下降, 数据在 8 ~ 10 kJ / m² 之间变化不大。热处理 500℃ 时提升 4%, 酸处理 1 h 时降低 3%。热处理时,



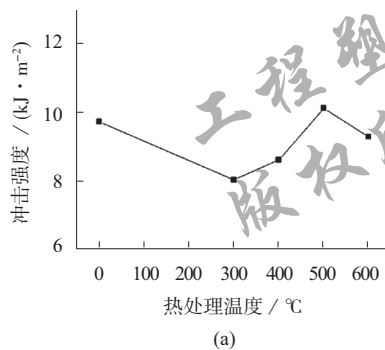
(a)



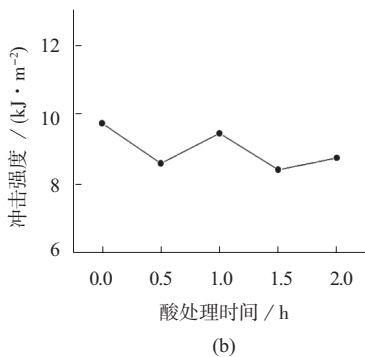
(b)

a—热处理; b—酸处理

图2 表面处理方法对复合粉末材料弯曲弹性模量的影响



(a)



(b)

a—热处理; b—酸处理

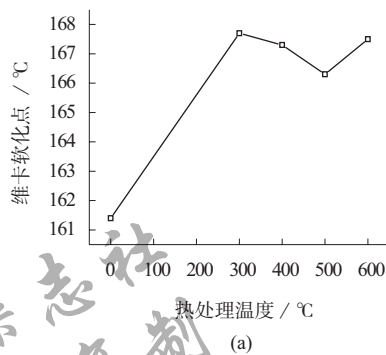
图3 表面处理方法对复合粉末材料冲击强度的影响

300℃温度较低,CF 未得到有效氧化。600℃温度较高,过度氧化,CF 的内部结构可能发生一定变化,导致复合材料的力学性能下降。酸处理时,虽然浓硝酸增加 CF 表面的粗糙度提高了与 PA12 的界面

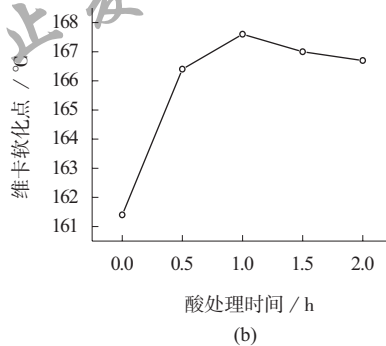
结合能力,但是过量的侵蚀可能会导致 CF 的结构破坏,从而导致力学性能下降。

2.4 表面处理方法对材料维卡软化点的影响

图4是表面处理法对 PA12 / CF 复合粉末材料维卡软化点的影响。从图中可看出,两种处理法提升程度相差不大,都能提高维卡软化点 5℃左右。提升效果最好的是酸处理 1 h 时,提高 6.2℃。说明 CF 经过表面处理,其复合材料的耐热性能得到提升,使材料应用范围更广泛。



(a)



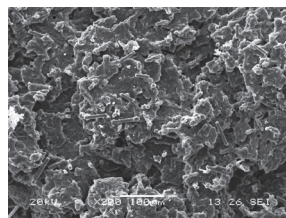
(b)

a—热处理; b—酸处理

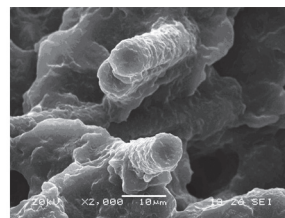
图4 表面处理方法对复合粉末材料维卡软化点的影响

2.5 PA12 / CF 材料冲击断面的微观形貌

图5是 PA12 / CF 复合粉末材料冲击断面的 SEM 照片,其中 CF 经过 500℃热处理。从图 5a 可看出 CF 分散很均匀,断面皱褶较多,说明两者结合程度高;从图 5b 可清晰看到 PA12 包覆在 CF 表面,



(a)



(b)

a—放大 200 倍; b—放大 2000 倍

图5 PA12 / CF 复合粉末材料冲击断面的 SEM 照片

说明 CF 经过热处理与 PA12 基体的镶嵌很好,有利于提高其复合材料的力学性能。

3 结论

以 PA12 粉末为基材,通过机械混合法制备 PA12 / CF 复合粉末材料,探究用热空气处理法和浓硝酸处理法分别对 CF 进行表面处理对复合粉末材料的性能影响。结果表明,热处理法设置温度变量,当处理温度为 500℃ 时效果最佳;浓硝酸处理法设置时间变量,处理时间为 1 h 时综合性能最好。两种处理法相比,浓硝酸处理法得到的性能更优良,可使 PA12 / CF 复合粉末材料的注塑样条拉伸强度提高 23%,弯曲弹性模量提高 133%,维卡软化点提高 6.2℃。

参考文献

- [1] 汪艳. 选择性激光烧结高分子材料及其制件性能研究 [D]. 武汉:华中科技大学,2005.
Wang Yan. Study on the polymer materials of selective laser sintering and properties of sintered parts[D]. Wuhan:Huazhong University of Science and Technology, 2005.
- [2] Shirazi S F S, Gharekhani S, Mehrali M, et al. A review on powder-based additive manufacturing for tissue engineering:selective laser sintering and inkjet 3D printing[J]. Science and Technology of Advanced Materials, 2015, 16(3):doi:10.1088/1468-6996/16/3/033502.
- [3] Olakanmi E O, Cochrane R F, Dalgarno K W. A review on selective laser sintering / melting(SLS / SLM) of aluminium alloy powders:Processing, microstructure, and properties[J]. Progress in Materials Science, 2015, 74:401-477.
- [4] Akande S O, Dalgarno K W, Munguia J, et al. Assessment of tests for use in process and quality control systems for selective laser sintering of polyamide powders[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2016, 229:549-561.
- [5] Wang G, Wang P, Zhen Z, et al. Preparation of PA12 microspheres with tunable morphology and size for use in SLS processing[J]. Materials & Design, 2015, 87:656-662.
- [6] Launhardt M, Wörz A, Loderer A, et al. Detecting surface roughness on SLS parts with various measuring techniques[J]. Polymer Testing, 2016, 53:217-226.
- [7] Jansson A, Pejryd L. Characterisation of carbon fibre-reinforced polyamide manufactured by selective laser sintering[J]. Additive Manufacturing, 2015, 9:7-13.
- [8] 闫春泽, 史玉升, 杨劲松, 等. 尼龙 12 覆膜铝粉激光烧结成形件的性能研究 [J]. 材料科学与工艺, 2009(5):608-611.
Yan Chunze, Shi Yusheng, Yang Jingsong, et al. Properties of the selective laser sintered specimens of nylon12-coated aluminum powders[J]. Materials Science & Technology, 2009(5):608-611.
- [9] Che D, Saxena I, Han P, et al. Machining of carbon fiber reinforced plastics / polymers:A literature review[J]. Journal of Manufacturing Science & Engineering, 2014, 136(3):1 588-1 594.
- [10] 孙占英. 碳纤维表面处理对树脂基复合材料力学性能影响研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2015, 43(5):145-148.
Sun Zhanying. Research progress in the influence of carbon fiber surface treatment on mechanical properties of resin matrix composites[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(5):145-148.
- [11] Qi L, Liu Y, Gao M, et al. Development of carbon fiber surface treatment and sizing[J]. Fiber Composites, 2016(1):5-8.
- [12] 王云英, 孟江燕, 陈学斌, 等. 复合材料用碳纤维的表面处理 [J]. 表面技术, 2007, 36(3):53-57.
Wang Yunying, Meng Jiangyan, Chen Xuebin, et al. Surface treatment of carbon fiber for composite materials[J]. surface Technology, 2007, 36 (3):53-57.
- [13] Paulauskas F L, Sherman D M. Apparatus and method for carbon fiber surface treatment[P]. USA : 8227051.2012-07-24.
- [14] 李艳, 徐卫平, 张兴龙. 碳纤维表面处理的研究进展 [J]. 化纤与纺织技术, 2013, 42(3):22-25.
Li Yan, Xu Weiping, Zhang Xinglong. Research progress of surface treatment of carbon fiber[J]. Chemical Fiber and Textile Technology, 2013, 42 (3):22-25.
- [15] Shayed M A, Hund H, Hund R D, et al. Thermal and oxidation protection of carbon fiber by continuous liquid phase pre-ceramic coatings for high temperature application[J]. Fibers and Polymers, 2016, 17(2):229-240.
- [16] Nakamura K, Sato Y, Takase T. Analysis of oxidation behavior of vapor-grown carbon fiber(VGCF) under dry air[J]. Materials Letters, 2016, 180:302-304.

本刊声明

近期有不法网站和个人假借本刊名义向广大读者征稿,同时收取高额注册费、审稿费、版面费。本刊特此声明:《工程塑料应用》为中国兵器工业集团第五三研究所(山东非金属材料研究所)主办,杂志社所在地为山东省济南市,本刊唯一合法投稿邮箱为 www.epa1973.com,本刊未委托任何机构和个人从事征稿和组稿业务。请广大作者牢记本刊投稿邮箱,辨别来电属地,不要给个人账号汇款,防止受骗。本刊保留对相关网站和个人追究法律责任的权利。

(工程塑料应用杂志社)