

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.05.006

PP/碳纤维纸夹芯“三明治”复合材料性能^{*}

高军,姚晨光,李术,蒋超杰,李泉

(合肥杰事杰新材料股份有限公司,合肥 230601)

摘要:以碳纤维纸(CFP)作为芯材,聚丙烯(PP)作为皮材,用平板硫化机热压制成PP-CFP-PP“三明治”式复合材料,并测试了复合材料的各项力学性能。结果表明,加入CFP后复合材料的力学性能总体上有所改善,针对不同PP基体、CFP对复合材料力学性能的改善方式有所不同,对基材本身强度/刚度小的复合材料增强/增刚效果明显,而对于基材本身强度/刚度大的复合材料,加入CFP后其断裂伸长率、无缺口冲击强度提高明显,同时复合材料的缺口冲击强度有所降低。

关键词:聚丙烯;碳纤维纸;夹芯;复合材料;力学性能

中图分类号: TQ327.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)05-0023-04

Properties of PP/Carbon Fiber Paper Sandwich Composites

Gao Jun, Yao Chenguang, Li Shu, Jiang Chaojie, Li Xiao

(Hefei Genius Advanced Material Co. Ltd., Hefei 230601, China)

Abstract : Applying plate vulcanization machine, PP / carbon fiber paper sandwich composites were prepared through hot pressing, the core material was made of carbon fiber paper, and PP was used to be as wall material. The mechanical properties of the composites were tested. The results show that the mechanical properties are improved in different manner because of different PP matrix. The strength / stiffness of composites which are made of low strength / stiffness matrix is improved obviously. The elongation at break and unnotched charpy impact of composites which are made of high strength / stiffness matrix are improved obviously, but the charpy notched impact strength of composites is reduced.

Keywords : polypropylene ; carbon fiber paper ; sandwich ; composite ; mechanical property

碳纤维(CF)是一种低密度、高强度、高模量和耐腐蚀性、导电性、传热性及阻燃性能良好的材料。近年来,CF以其优异的力学性能和电学性能已被广泛应用于航空、航天、核工业以及其它行业,其作为骨架与高分子材料共混而成的复合材料,具有质轻、高强度、高模量等优异的性能现已广泛用于汽车行业^[1]。

碳纤维纸(CFP)是由碳纤维与其它纤维混合抄造而成,利用碳纤维优异的导电功能在导电、防静电、电磁波屏蔽等领域逐渐发挥巨大的优势^[2],利用其制备性能优异的防静电材料、电磁波屏蔽材料可应用于电子通信领域的防电磁辐射和抗电磁干扰等方面^[3-5],利用其优异的导电性可应用在新能源领域^[5-7]。

但目前为止,研究人员还只是把CFP作为一种功能性的材料来研究,把CFP作为复合材料载体从而研究其对材料力学性能的影响目前还未涉足。笔者通过把聚丙烯(PP)跟CFP复合加工成PP/CFP

夹芯“三明治”复合材料(PPCS),研究CFP对复合材料力学性能的影响,从而探索其新的应用领域。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: PPK7926, 上海赛科石油化工有限公司;

PP粉: 075, 安徽天大(集团)股份有限公司;

增容剂: PP-G, 广州合诚化学有限公司;

CFP: 日本东丽公司, 0.2 mm厚度, 由含量25%的碳纤维^[8]与植物纤维(漂白针叶木浆)混合抄造而成。

1.2 仪器与设备

平板硫化机: 0.25MN型, 上海齐才液压机械有限公司;

^{*} 国家科技支撑项目(2013BAE02B00)

联系人: 高军, 工程师, 硕士, 主要从事高分子材料开发、应用及CAE研究

收稿日期: 2016-02-17

电子万能试验机: CMT4204 型, 深圳新三思材料检测有限公司;

简支梁冲击试验机: HIT5.5 型, 德国 Zwick 集团;

模具: A 型 300 mm × 300 mm × 2 mm、B 型: 300 mm × 300 mm × 4 mm, 钢质凹形模具, 自制。

1.3 试样制备

考虑到 PP 是典型的非极性聚合物, 而 CFP 主要成分是 CF, 如将两者直接共混熔融加工, 非极性的 PP 跟 CF 之间相容性不好, 两者结合界面的强度不高, 不利于复合材料性能的提高。笔者选用 PP-G 是一种典型的用于 PP 的马来酸酐接枝增容剂, 可使 PP 具有较高的极性和反应性, 能提高 PP 与其它填料的相容性, 从而提高复合材料的力学强度。

按照表 1 的配方, 将 95 份 PP、5 份 PP-G 通过高速混合机混合均匀, 将混合物放入 A 型模具内、放置于平板硫化机上加热, 温度控制在 210℃ 内, 时间控制在 3 min 内, 热熔融压力在 3 MPa 之内, 制成 2 mm 厚度 PP 接枝复合物板。

表 1 试验配方

试样 编号	材料			
	PPK7926	PP 粉 075	PP-G	CFP
1 [#]	95		5	
2 [#]	95		5	*
3 [#]		95	5	
4 [#]		95	5	*

* 表示加入 1 张 0.2 mm 厚度的 CFP。

将上述方法制成的一块 2 mm 厚 PP 接枝复合物板置于 B 型模具内, 然后将 1 张 300 mm × 300 mm × 0.2 mm 的 CFP 平铺在 PP 接枝复合物板上, 再把一块 2 mm 厚 PP 接枝复合物板平铺于 CFP 上, 最后将模具放置于平板硫化机上加热, 温度控制在 210℃ 内, 时间控制在 3 min 内, 热熔融压力在 3 MPa 之内, 制成 4 mm 厚度 PPCS, 其工艺流程如图 1 所示。PPCS 的示意图如图 2 所示。

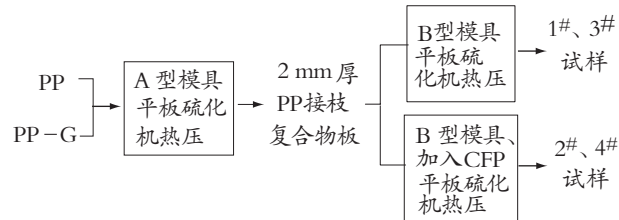


图 1 试样的工艺流程图

1.4 性能测试与表征

状态调节按照 ISO 291-2008 测试;

拉伸性能按照 ISO 527-2012 测试;



1—PP 基材; 2—CFP; 3—PP 基材

图 2 PPCS 示意图

弯曲性能按照 ISO 178-2010 测试;

冲击性能按照 ISO 179-2010 测试;

将制备好的 4 组试样按 ISO 标准尺寸裁成标准试样, 在 ISO 291-2008 要求的环境下状态调节, 每组 5 根试样, 取平均值。

2 结果与讨论

2.1 CFP 对 PPK7926 力学性能的影响

表 2 是以 PPK7926 为基材的 2[#] 试样与 1[#] 试样的力学性能对比。由表 2 可看出, 2[#] 试样的拉伸强度比 1[#] 试样的提高了 26.37%; 2[#] 试样比 1[#] 试样的弯曲强度提高了 19.47%; 2[#] 试样的拉伸弹性模量比 1[#] 试样的提高了 27.22%, 2[#] 试样的弯曲弹性模量比 1[#] 试样的提高了 11.35%。

2[#] 试样是以 PPK7926 为基材的 PPK7926-PPCS, 由于 PP 以 PP-G 做为增容剂, 因此在 PP 与 CF 之间具备了一定界面强度, 当 PPCS 受到外部载荷作用时, PP 与 CF 界面将皮层 PP 产生的应力传递给 CF, 而 CF 正是应用了其本身高强度、高模量承受应力载荷的特点, 使 PP 不能承载的负荷 / 能量分担到支撑的 CF 上^[9-11], 同时, CFP 中 CF 的网状交织状态使得 CF 上的应力被迅速扩散出去, 所以其 PP/CF 复合材料的强度、模量提高。

表 2 PPK7926、PPK7926-PPCS 力学性能对比

项目	材料		变化率 / %
	1 [#]	2 [#]	
拉伸强度 / MPa	12.212	15.432	26.37
断裂伸长率 / %	1.04	1.06	1.92
拉伸弹性模量 / MPa	1490.8	1896.6	27.22
弯曲强度 / MPa	19.0	22.7	19.47
弯曲弹性模量 / MPa	1410	1570	11.35
缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	3.166	2.370	-25.14
无缺口冲击强度 / (kJ · m ⁻²)	8.916	9.680	8.57

由表 2 看出, 2[#] 试样的断裂伸长率变化不大, 2[#] 试样的缺口冲击强度比 1[#] 试样的下降了 25.14%, 无缺口冲击强度提高了 8.57%。

PPK7926-PPCS 的断裂伸长率与 PPK7926 相比变化不大, 这说明整个复合材料的柔韧性并没有得到较大改善。复合材料受到外部载荷后产生响应, 聚合物的分子链构象发生变化, 如果分子链本身具备很好的柔性, 那么材料宏观上就表现出较大的变

形和延伸能力,即断裂伸长率较大。PPK7926 的自身断裂伸长率并不大,通过与 CFP 复合,由于存在不同相、以及相与相之间的结合界面,并且 CFP 只是居于整个复合材料的中间位置,并没有均匀地分散到整个复合材料的内部,所以对复合材料整体柔韧性影响并不大。

PPK7926-PPCS 复合材料较 PPK7926 的缺口冲击强度下降较多,这说明作为夹芯材料的 CFP 的平面抗张能力较弱,这一点也跟 CFP 的本身力学性能相符^[3,12]。试样缺口的 CFP 暴露于外,受到外部载荷冲击^[13],由于 CFP 中 CF 跟 CF 之间没有较强的相互作用力、更多是依靠纤维之间有效分散后交织在一起^[3-4,8,12,14-16],所以很容易被撕裂,导致复合材料从 CFP 区域更容易出现破坏,从而降低了 PPK7926-PPCS 的缺口冲击强度。

能量是作用力与距离的乘积,作为夹芯材料的 CFP 中纤维是呈网状交织在一起,当 PPK7926-PPCS 的无缺口试样在受冲击后变形,网状的 CF 会被拉伸、变形,断裂时断面向外延伸的形变增大,消耗的断裂能量多,反映出复合材料的韧性提高,最终 PPK7926-PPCS 复合材料的无缺口冲击强度提高。

由以上看出,以 PPK7926 为基材的 PPK7926-PPCS 复合材料的强度、刚度都得到较大的提高,而延伸性变化幅度不大,缺口冲击强度降低很多。

2.2 CFP 对 PP 粉 075 力学性能的影响

表 3 示出以 PP 粉 075 为基材的 3[#] 试样与 4[#] 试样力学性能的对比。由表 3 看出,4[#] 试样的断裂伸长率比 3[#] 试样的提高达 33.85%;4[#] 试样的无缺口冲击强度比 3[#] 试样的提高了 16.02%。

以 PP 粉 075 为基材的 4[#] 试样的断裂伸长率大幅度提高,从宏观角度看,当 PP 粉 075-PPCS 试样受到外部载荷作用发生变形时,作为夹芯材料的 CFP 有扩张、延伸、撕裂的行为,这些都都有助于复合材料的断裂伸长率的提高。从分子层面理解,材料受到外部载荷后产生响应,聚合物的分子链构象发生变化需要一个时间历程,分子链本身具备较好的柔性,会有充足的时间发生变化。经过 PP-G 接枝的 PP 跟 CF 有较好的两相界面结合能提高复合材料的断裂伸长率,而且 PP 粉 075 本身的断裂伸长率高于 PPK7926,在受到外部载荷作用后能够比 PPK7926 有更多的时间发生分子链构象变化,最终使得 4[#] 试样的断裂伸长率有较大提高。

4[#] 试样的无缺口冲击强度较 3[#] 试样的提高

16.02%。这是因为 PPCS 中 CF 在材料受到冲击行为后被拉伸、变形,缓冲了外部载荷对复合材料的冲击,且基材 PP 粉 075-PPCS 其本身基材强度/刚度较高,即冲击行为中作用力较大,试样被破坏消耗更多的能量,所以反映出无缺口冲击强度提高得比以 PPK7926 为基材的 PPK7926-PPCS 提高得更多。

表 3 PP 粉 075, PP 粉 075-PPCS 力学性能的对比

项目	材料		变化率/%
	3 [#]	4 [#]	
拉伸强度/MPa	32.564	35.100	7.79
断裂伸长率/%	5.300	7.094	33.85
拉伸弹性模量/MPa	2 181	2 427.2	11.29
弯曲强度/MPa	51.8	53.2	2.70
弯曲弹性模量/MPa	1 880	1 850	-1.60
缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	2.72	2.52	-7.35
无缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	17.60	20.42	16.02

由表 3 看出,4[#] 试样的拉伸强度、拉伸弹性模量、弯曲强度、弯曲弹性模量变化不大,其中 4[#] 试样的拉伸弹性模量较 3[#] 试样的提高 11.29%。

由以上看出,对基材本身强度/刚度较小的 2[#] 试样,CFP 在复合材料中的 CF 承担更多的力学载荷,作用更显著,从而使 PPK7926-PPCS 复合材料的强度、模量有较显著的提高。相对于对基材本身强度/刚度较大的 4[#] 试样即 PP 粉 075-PPCS 复合材料,尽管也提高了复合材料的强度,但是由于 PP 粉 075 自身也有较大强度,所以分担给 CF 的载荷并不多,故整体复合材料的强度、模量提高幅度较小。

PP 粉 075 为基材的 4[#] 试样的缺口冲击强度变化与以 PPK7926 为基材的 2[#] 试样一样,都是比基材降低,这说明 PPCS 对缺口的确较为敏感,不同之处是降低幅度没有 2[#] 试样大。分析其原因是经过 PP-G 接枝的 PP 粉 075 跟 CF 有较好的界面粘合力,PP 粉 075 冲击行为中作用力较大,尽管也容易从 CFP 区域出现破坏,但是与 PPK7926 相比需要被破坏时消耗更多的能量,所以才导致缺口冲击强度比 2[#] 试样的下降幅度少一些。

3 结论

无论是 PPK7926、还是 PP 粉 075 为基材的 PPCS 复合材料的力学性能均有变化,总体趋势是有所改善。

(1) 对基材本身强度/刚度小的 PPK7926 比 PP 粉 075,其 PPCS 的增强/增刚效果明显;

(2) 对基材本身强度/刚度大的 PP 粉 075 比

PPK7926,其PPCS的断裂伸长率、无缺口冲击强度提高明显;

(3) 加入PPCS后复合材料的缺口冲击强度有所降低,其中以PP粉075为基材的降低幅度小于以PPK7926为基材的。

参考文献

- [1] 黄硕,王亮,陈超.我国碳纤维复合材料在汽车上的应用趋势和建议[J].中国材料科技与设备,2015(3):59-62.
Huang Shuo, Wang Liang, Chen Chao. Application and prospect of carbon fiber composite material in the automotive[J]. Chinese Materials Science Technology & Equipment, 2015(3):59-62.
- [2] Sha Jianjun, Dai Jixiang, Li Jian, et al. Influence of thermal treatment on thermo-mechanical stability and surface composition of carbon fiber[J]. Applied Surface Science, 2013, 274(1):89-94.
- [3] 钟林新,张美云,彭新文.碳纤维纸的力学性能[J].纸和造纸, 2009, 28(3):18-21.
Zhong Linxin, Zhang Meiyun, Peng Xinwen. Mechanics properties of carbon fiber paper[J]. Paper and Paper Making, 2009, 28(3):18-21.
- [4] 庞志鹏,孙晓刚,程晓圆,等.碳纤维-碳纳米管复合导电纸的制备及电磁屏蔽性能研究[J].人工晶体学报,2015,44(5):1314-1319.
Pang Zhipeng, Sun Xiaogang, Cheng Xiaoyuan, et al. Preparation and EMI shielding performance of carbon fiber-carbon nanotubes composite conductive paper[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2015, 44(5):1314-1319.
- [5] 施云舟,王彪.碳纤维导电纸的研究现状及其应用[J].化工新型材料,2014,42(4):192-194.
Shi Yunzhou, Wang Biao. Research progress and application of carbon fiber reinforced conductive paper[J]. New Chemical Materials, 2014, 42(4):192-194.
- [6] 鲁学林,王钧,徐任信,等.碳纤维导电纸及其复合材料的开发与应用[J].高科技纤维与应用,2008,33(4):30-35.
Lu Xuelin, Wang Jun, Xu Renxin, et al. Development and application of conductive carbon fiber paper and its composites[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2008, 33(4):30-35.
- [7] 黄鸿,黄鲲.碳纤维复合材料与碳纤维纸生产工艺[J].中华纸业, 2014, 35(8):6-12.
Huang Hong, Huang Kun. Carbon fiber composite materials and carbon fiber paper technology[J]. China Pulp & Paper Industry, 2014, 35(8):6-12.
- [8] 张美云,钟林新,陈均志.碳纤维导电屏蔽纸的研制[J].中国造纸,2010,29(增刊):8-10.
Zhang Meiyun, Zhong Linxin, Chen Junzhi. Research on the conductive and shielding carbon fiber paper[J]. China Pulp & Paper, 2010, 29(s1):8-10.
- [9] 菅原寿秀,马图劳穆迪苏查丽妮,滨田泰以,等.单向碳纤维增强复合材料的力学性能分析[J].纤维复合材料,2013(4):23-26.
Sugahara Toshi, Mathurosemontri Suchaline, Hamada Hiroyuki, et al. Data base of mechanical properties of unidirectional carbon fiber-reinforced polymer composites[J]. Fiber Composites, 2013(4):23-26.
- [10] 于丽娟.碳纤维/环氧树脂预浸料及其复合材料的成型工艺和力学性能[D].上海:东华大学,2013.
Yu Lijuan. Manufacturing techniques and mechanical behaviors of carbon fiber/epoxy prepreg and composites[D]. Shanghai: Donghua University, 2013.
- [11] El-Dessouky H M, Lawrence C A. Ultra-lightweight carbon fiber/thermoplastic composite material using spread tow technology[J]. Composites Part B: Engineering, 2013, 50(7):91-97.
- [12] 李红斌,房桂干,邓拥军,等.碳纤维纸的制备及其匀度表征[J].中华纸业,2015,36(6):6-9.
Li Hongbin, Fang Guigan, Deng Yongjun, et al. The preparation of carbon fiber paper and its formation characterization[J]. China Pulp & Paper Industry, 2015, 36(6):6-9.
- [13] 汪庆桃,张庆明,贾培德.超高速碰撞碳纤维增强复合材料的数值模拟[C]//第九届全国冲击动力学学术会议论文集.焦作:[出版者不详],2009:881-884.
Wang Qingtao, Zhang Qingming, Jia Peide. Simulation for woven CFRP laminate subjected to hypervelocity impact[C]//The 9th Symposium of National Conference on Impact Dynamics. Jiaozuo:[S.I.], 2009:881-884.
- [14] 钟林新,张美云,陈均志,等.碳纤维导电纸导电性能影响因素的研究[J].中国造纸,2008,27(4):1-4.
Zhong Linxin, Zhang Meiyun, Chen Junzhi, et al. Factors affecting the conductive properties of the carbon fiber conductive paper[J]. China Pulp & Paper, 2008, 27(4):1-4.
- [15] 胡志军,万家乐,张学金,等.增强剂对碳纤维纸性能影响的研究[J].中国造纸,2015,34(2):5-8.
Hu Zhijun, Wan Jiale, Zhang Xuejin, et al. Study on the effect of strength additives on the performance of carbon paper[J]. China Pulp & Paper, 2015, 34(2):5-8.
- [16] 裴浩,张学军,沈曾民,等.碳纤维纸的组成优化及其结构表征[J].北京化工大学学报,2008,35(3):49-54.
Pei Hao, Zhang Xuejun, Shen Zengmin, et al. Component optimization and characterization of carbon fiber paper[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2008, 35(3):49-54.

帝斯曼宣布欧洲区聚酰胺6价格上调

因原料价格上涨,帝斯曼宣布对Akulon®和Novamid®两品牌的聚酰胺6聚合物 & 化合物进行提价。欧洲区聚酰胺聚合物价格将上调120欧元/t,聚酰胺化合物价格上调幅

度为85欧元/t。该提价适用于2016年4月1日之后(含当天)之后的所有出货订单,合同另有规定的除外。

帝斯曼仍将继续寻求并实现成本节约方面的举措,旨在消化原料价格上涨带来的消极影响。(工程塑料网)