

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.02.013

加捻工艺对 CF 增强 EP 复合材料棒材拉伸性能的影响^{*}

周涛¹, 戚文², 周细应¹, 答建成¹, 张有为¹

(1. 上海工程技术大学材料工程学院, 上海 201620; 2. 中国弹簧制造有限公司, 上海 201901)

摘要: 通过热模压法制备碳纤维 (CF) 增强环氧树脂 (EP) 复合材料棒材, 研究 CF 加捻工艺对复合材料棒材拉伸性能的影响。研究表明, 适当地加捻能够有效地改善 CF 单丝脆性大、对应力集中敏感等缺点, 提高复合材料棒材的拉伸性能。但是过度加捻使得 CF 排布过于紧密, 树脂难以充分浸渍 CF 并形成良好的界面, 反而使复合材料棒材的拉伸强度有所下降。因此, 存在一个临界捻度值使复合材料棒材获得最优的拉伸性能。本实验中, CF 的临界捻度为 20 捻/m, 此时, 复合材料棒材的拉伸强度提高了 11.4%, 断裂伸长率提高了 9.1%, 并探讨了 CF 加捻增强复合材料棒材拉伸性能的机理。

关键词: 碳纤维; 环氧树脂; 复合材料棒材; 加捻; 临界捻度; 拉伸性能

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)02-0068-05

Effect of Twisting Process on Tensile Properties of CF Reinforced EP Composite Bars

Zhou Tao¹, Qi Wen², Zhou Xiying¹, Da Jiancheng¹, Zhang Youwei¹

(1. College of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China;

2. China Spring Corporation Limited, Shanghai 201901, China)

Abstract: The carbon fiber (CF) reinforced epoxy resin (EP) composite bars were prepared by heat moulding method, the influence of CF twisting process on the tensile properties of the composite bars were researched. Appropriate twisting can effectively improve the CF monofilament brittleness, sensitive to stress concentration and other shortcomings, improve the tensile properties of the composite bars. But excessive twisting makes the arrangement of CF too closely, and resin is too difficult to fully impregnated CF and the formation of good interface, which results to the decline of the tensile strength of the composite bars. So there is a critical twist values get optimal tensile properties. In this experiment, the CF critical twist is 20 n/m, at this point, the tensile strength increases by 11.4%, the elongation at break increases by 9.1%.

Keywords: carbon fiber; epoxy resin; composite bar; twisting; critical twist; tensile property

碳纤维 (CF) 具有耐高温、耐腐蚀、高比强度、高弹性模量等优点, 是一种十分理想的钢铁替代材料。但同时, 由于 CF 是各向异性的材料且直径小、脆性大, 虽然在拉伸方向有着优异的性能, 但在剪切方向的强度较弱, 在制备复合材料时容易断裂, 从而影响复合材料的性能。同时, 由于 CF 制备工艺复杂, 难以保证 CF 各部分性能的均一稳定性, 在某些微小区域内可能存在性能明显不佳的情况, 这些区域也就是所谓的纤维“弱节”^[1]。

对 CF 进行加捻可以有效地使 CF 在长度方向的断裂强力不均匀性降低, 并且消除单丝“弱节”对复合材料性能的不利影响, 提高复合材料的断裂强度。朱进忠等^[2]通过对长玻璃纤维 (GF) 加捻并分析 GF 捻度对断裂强力的影响, 结果发现, 断裂强力起初随着 GF 捻度的增加而提高, 然后又随着 GF 捻度的增加而下降。表明对 GF 加捻有一个临界捻度,

在临界捻度上能最大程度地提高 GF 的断裂强力。烟志恒等^[3]研究了加捻对强捻纱性能的影响规律, 同样表明强捻纱的捻度对纱线强度存在临界值。关洪涛等^[4]对 CF 进行加捻, 通过研究 CF 的性能表征复合材料的性能, 得出 CF 的临界捻度为 15 捻/m。然而, 这些研究都集中于加捻对纤维本身性能的影响, 而对于加捻对 CF 增强复合材料性能的影响仍然未能很好地表征。张向阳等^[5]在 CF 拉挤成型工艺中, 利用对 CF 加捻提高酚醛树脂的固化压力, 进而改善复合材料中的孔隙缺陷, 结果表明, 在一定范围内, 随着 CF 捻度的增加, 复合材料中孔隙缺陷的尺寸与数量明显减少, 当 CF 捻度为 80 捻/

^{*} 上海市宝山区科学技术委员会产学研合作项目 (BKW2014110)

联系人: 周细应, 教授, 博士, 主要从事复合材料成型以及材料表面改性的研究

收稿日期: 2015-11-18

m 时,复合材料拉挤成型制品的质量最好。曹伟伟等^[6]通过加捻研究了聚丙烯腈基 CF 及其电热元件的电热性能,结果表明,采用多股绳编织工艺,可以改善 CF 电热元件的电热性能,降低其热惯性,同时也可降低电热体自身的表面负荷。Rong Qingqing 等^[7]通过建模的方法对加捻后的碳纳米管纤维的破坏机理进行了研究,并进一步对加捻工艺提高复合材料性能的机理进行了阐述。这些研究表明,对纤维加捻可以提高制备的某一形状的复合材料性能,但是对于加捻 CF 增强复合材料棒材,针对其拉伸性能的实验研究未见报道。

笔者通过热模压法制备加捻 CF 增强环氧树脂 (EP) 复合材料棒材,研究了 CF 捻度对复合材料棒材拉伸性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

CF : T-700, 日本东丽公司;

EP : E-51, 蓝星化工新材料股份有限公司无锡树脂厂;

间苯二胺 (MPDA)、二氨基二苯基甲烷 (DDM) : 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

电动搅拌器: D25 型, 杭州仪表电机厂;

电子天平: FA2004 型, 上海良平仪器仪表有限公司;

真空泵: 2XZ-0.5 型, 上海海真真空设备有限公司;

电子式万能试验机: CTM8050 型, 江苏天惠试验机械有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM) : S3400N 型, 日本日立公司。

1.3 试样制备

(1) 混合芳香胺固化剂的制备。

将 MPDA 与 DDM 以 60 : 40 的质量比混合, 加热熔融后得到低共熔点混合芳香胺固化剂, 熔点为 38℃^[8]。

(2) 复合材料棒材的制备。

将 EP 与混合芳香胺固化剂按质量比 100 : 25 加入树脂槽中, 机械混合搅拌均匀后放置于真空干燥箱中进行真空脱泡处理。对通过外力牵引充分浸渍树脂后的 CF 进行不同程度的加捻, 放置于管状型自制模具中, 在烘箱中按照 70℃ × 2 h + 150℃ × 4 h 的条件固化。待棒材完全硬化后, 进

行脱模, 制得复合材料棒材。

1.4 性能测试与表征

按照 GB/T 26743-2011 测试不同捻度的 CF 增强复合材料棒材的拉伸强度、拉伸弹性模量和断裂伸长率。测试 3 根复合材料棒材, 取其平均值作为最终值。

由于 CF 增强复合材料棒材的拉伸强度高, 但是其剪切能力较弱, 如果直接对复合材料棒材进行拉伸试验, 容易在夹持部分发生碎裂, 因此, 参考金属拉伸试样的形状, 将复合材料棒材加工成哑铃形状, 如图 1 所示, 其两端部相当于锚固部分。



图1 复合材料棒材拉伸试样

SEM 分析: 将试样的截面进行喷金处理, 然后进行 SEM 分析。

2 结果与讨论

2.1 CF 捻度对复合材料棒材拉伸强度的影响

对不同捻度的 CF 增强复合材料棒材试样进行拉伸试验, 其破坏形式如图 2 所示, 从图 2 可以看出, 试样的破坏形式为试样中段的剪切式破坏, 试样端部出现了裂纹。

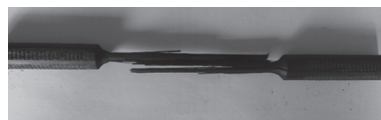


图2 复合材料棒材试样的破坏形式

CF 捻度对复合材料棒材拉伸强度的影响如图 3 所示。

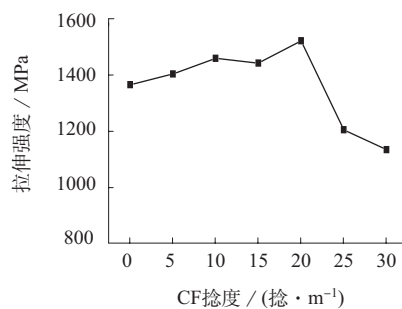


图3 CF 捻度对复合材料棒材拉伸强度的影响

从图 3 可以看出, 对 CF 进行适当程度的加捻, 可以有效地改善复合材料棒材的拉伸强度。当 CF 未进行加捻时, 复合材料棒材的拉伸强度为 1365.6 MPa, 而当 CF 捻度在 20 捻 / m 以下时, 随着 CF 捻度的增加, 复合材料棒材的拉伸强度呈现增大的趋势, 当 CF 捻度为 20 捻 / m 时, 拉伸强度

达到峰值,为 1521.5 MPa,相比 CF 未加捻时提高 11.4%。这是因为:一方面,增加捻度使 CF 排列更为紧密,提高了单位面积内 CF 的根数和含量^[9],从而有效地提高了复合材料棒材的拉伸强度;另一方面,由于 CF 在制造过程中形成的“弱节”削弱了复合材料的性能^[10],适当程度地对 CF 进行加捻能一定程度上缓和这种“弱节”带来的不利影响,提高复合材料的拉伸强度。此外,材料在受力作用时总是最先在薄弱处发生失效,而对 CF 进行加捻可增加薄弱处 CF 的捻数,使得 CF 在轴向的不均匀程度降低,大大提高复合材料薄弱处的性能,从而提高复合材料的拉伸强度^[11]。

但是,当继续增加 CF 的捻度时,复合材料棒材的拉伸强度急剧下降,当 CF 捻度为 25 捻/m 时,其拉伸强度为 1205.4 MPa,只有最大值的 79.2%,甚至也只有未加捻时的 88.3%;当 CF 捻度增加到 30 捻/m 时,复合材料棒材的拉伸强度为 1134.5 MPa,比最大值下降了 25.4%,比未加捻时下降了 16.9%。说明 CF 捻度对复合材料棒材的增强作用存在一个临界值,当 CF 捻度大于临界捻度时,复合材料棒材的性能会急剧下降。这是由于:(1) CF 捻度过大时排布过于紧密,树脂含量较少,无法充分浸润 CF 起到保护 CF 表面的作用,使 CF 在加捻过程中发生损伤,严重影响成型后复合材料棒材的性能^[12];(2) 在 CF 加捻过程中,CF 发生倾斜,若捻度过大,CF 倾斜角度也相应较大,则 CF 在轴向承受的压力减小,而切向承受的压力增大,造成复合材料棒材的拉伸强度下降^[13];(3) 对 CF 加捻使得 CF 之间产生一定的预应力,若预应力过大,当复合材料棒材承受拉力时,CF 承担外力的能力降低,造成复合材料棒材的拉伸强度降低。

CF 捻度对复合材料棒材断裂伸长率的影响如图 4 所示。

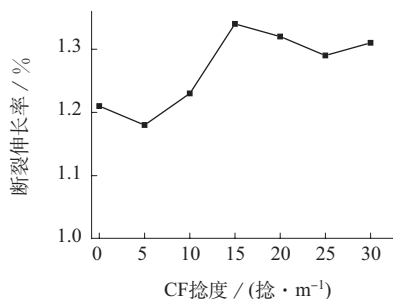


图4 CF 捻度对复合材料棒材断裂伸长率的影响

从图 4 可以看出,当 CF 捻度较低时,复合材料棒材的断裂伸长率较小,而当 CF 捻度增大到一定

程度后,其断裂伸长率迅速增大。复合材料棒材的断裂伸长率主要由以下几部分组成:(1) 复合材料棒材中 CF 之间的相互滑动产生的伸长;(2) CF 受到拉伸力作用发生形变产生的伸长;(3) CF 加捻之后受拉伸力作用,CF 捻回角及直径减小所产生的伸长^[14]。当 CF 捻度较小时,CF 之间的相互滑动是复合材料棒材断裂伸长率的主要影响因素,而树脂与 CF 之间的结合程度又是 CF 滑动的重要影响因素,当复合材料固化以后,CF 与 EP 之间的结合紧密,CF 之间滑动困难,因此,CF 捻度较小时,复合材料的断裂伸长率较小并且与 CF 的捻度关系不大^[15]。而当 CF 捻度继续增加时,捻回角及直径减小所产生的伸长逐渐成为主要因素,CF 捻度越大拉伸时产生的捻回角越大,CF 直径越细,复合材料棒材的断裂伸长率自然迅速上升。当 CF 捻度达到 15 捻/m 时,复合材料棒材的断裂伸长率达到最大值,为 1.34%,之后随着 CF 捻度的增加,复合材料棒材的断裂伸长率逐渐稳定在 1.30% 左右。当 CF 捻度为 20 捻/m 时,复合材料棒材的拉伸强度为最大值,但此时对应的断裂伸长率为 1.32%,与未加捻时的断裂伸长率 1.21% 相比,提高了 9.1%。

CF 捻度对复合材料棒材拉伸弹性模量的影响如图 5 所示。

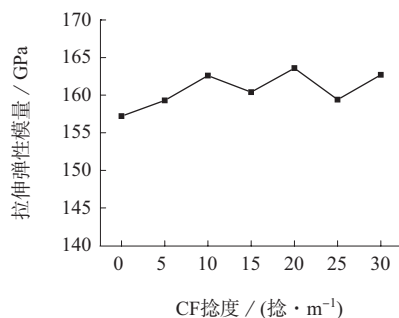
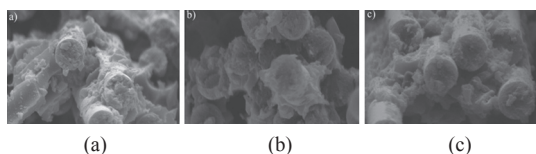


图5 CF 捻度对复合材料棒材拉伸弹性模量的影响

从图 5 可以看出,CF 捻度对复合材料棒材的拉伸弹性模量影响不大,基本可以忽略。拉伸弹性模量是指在线性比例关系范围内轴向拉伸应力与轴向拉伸应变的比值,其更多地取决于分子间的作用力。而对于 CF 增强复合材料,CF 承受大部分载荷作用,其拉伸弹性模量与 CF 本身的成分以及性能有着较大的关系,后续复合材料制备工艺的影响较小。

2.2 SEM 分析

图 6 为不同捻度下 CF 在复合材料棒材中的排布 SEM 图。



CF 捻度: a—0 捻/m; b—20 捻/m; c—30 捻/m

图6 不同捻度的CF在复合材料棒材中的排布SEM图

从图6可以看出,随着CF捻度的增加,CF之间的排布越发紧密,单位面积内CF根数增多,复合材料棒材中CF含量相应增加。由图6a可知,当CF未加捻时,CF间排列较为稀疏,存在较大的孔隙,同时树脂的含量也较少,未能与CF紧密地结合。这可能是由于固化时树脂黏度较小易于流动,而CF间结合松垮,很难有效地将树脂贮存在CF之间,造成树脂含量减少。由图6b可知,当CF捻度增加到20捻/m时,加强了CF间的紧密排布,与此同时,树脂含量也保持在一个较为理想的水平,能有效地保护CF表面。由图6c可知,当CF捻度增加到30捻/m时,CF间并没有如预想中那样排列更为紧密,但与捻度为20捻/m时的图6b相比,CF间的排布相对更紧密一些,空隙更小,由于过度加捻使得CF间的树脂含量相对减少,在加捻过程中CF缺少树脂的保护容易发生损伤,影响复合材料棒材的拉伸性能。

图7为复合材料棒材的拉伸断面SEM图。

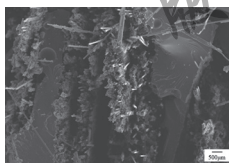


图7 复合材料棒材拉伸断面SEM图

从图7可以看出,拉伸后的复合材料棒材发生了明显的树脂与CF的分层现象,此外,还伴随着CF的断裂以及拔出。这些都可以使复合材料棒材在受到拉伸力作用时有效地释放能量,从而阻止复合材料棒材发生断裂。适当程度地加捻一方面加强了CF之间的结合,使单根CF的拔出变得困难,同时也增加了树脂与CF间分层的难度;另一方面,适当地加捻可以使CF束受力更为均匀,减少性能薄弱点的产生,提高复合材料棒材的拉伸性能。

3 结论

对CF加捻能够有效地改善复合材料棒材的性能。在一定的捻度范围内,随着CF捻度的增加,复合材料棒材的拉伸强度逐渐增大,但如果超过了捻度临界值,由于CF本身脆性大、对应力集中较为

敏感的特点,复合材料棒材的拉伸强度反而下降。SEM观察发现,适当的捻度有利于树脂与CF的充分浸润,改善树脂与CF的界面性能,从而提高复合材料棒材的拉伸性能。通过对CF浸胶后加捻的方式得到的临界捻度值为20捻/m,此时复合材料棒材的拉伸强度、断裂伸长率分别为1521.5 MPa, 1.32%,比未加捻时分别提高了11.4%,9.1%。

参考文献

- [1] Kim Y, Ghannoum W M, Jirsa J O. Shear behavior of full-scale reinforced concrete T-beams strengthened with CFRP strips and anchors[J]. Construction & Building Materials, 2015, 94:1-9.
- [2] 朱进忠, 苏玉恒. 玻璃纤维纱线强力与捻度的关系[J]. 河南工程学院学报: 自然科学版, 2010(1):8-10.
Zhu Jinzhong, Su Yuheng. Study on the relation between twist level and yarn strength for glass fiber yarns[J]. Journal of Henan Institute of Engineering: Natural Science Edition, 2010(1):8-10.
- [3] 烟志恒, 李凤艳, 荆妙蕾. 捻度与原料对强捻纱性能的影响[J]. 棉纺织技术, 2015, 43(2):25-28.
Yan Zhiheng, Li Fengyan, Jing Miaolei. Influence of twist and raw material on strong twisted yarn property[J]. Cotton Textile Technology, 2015, 43(2):25-28.
- [4] 关洪涛, 李辅安, 程勇. 加捻对T800碳纤维拉伸性能的影响[J]. 纤维复合材料, 2011(3):30-33.
Guan Hongtao Li Fuan, Cheng Yong. The effect of twisting on the tensile properties of T800 carbon fibre[J]. Fiber Composites, 2011(3):30-33.
- [5] 张向阳, 李勇, 褚奇奕, 等. 碳纤维/酚醛树脂体系Z-pin加捻拉挤工艺及其性能[J]. 航空动力学报, 2015, 30(07):1638-1644.
Zhang Xiangyang, Li Yong, Chu Qiyi, et al. Pultrusion and properties of the twisted carbon fiber/phenolic resin Z-pin[J]. Journal of Aerospace Power, 2015, 30(7):1 638-1 644.
- [6] 曹伟伟, 朱波, 张敏, 等. 加捻和编织工艺对聚丙烯腈基碳纤维电热元件电热辐射特性的影响[J]. 机械工程材料, 2015, 31(9):26-29.
Cao Weiwei, Zhu Bo, Zhang Min, et al. Influence of twisting and weave process on the electro-thermal radiant property of PAN-based carbon fiber electric heating element[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2015, 31(9):26-29.
- [7] Rong Qingqing, Wang Jianshan, Kang Yilan, et al. A damage mechanics model for twisted carbon nanotube fibers[J]. Acta Mechanica Solida Sinica, 2012, 25(4):342-347.
- [8] 陈伟明, 王成忠, 周同悦, 等. 高性能T800碳纤维复合材料树脂基体[J]. 复合材料学报, 2006, 23(4):29-35.
Chen Weiming, Wang Chengzhong, Zhou Tongyue, et al. High performance T800 carbon fiber composite resin matrix [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23 (4): 29-35.
- [9] Wang Xiangpeng, Yang Deshan. The leading twist light-

- cone distribution amplitudes for the S-wave and P-wave quarkonia and their applications in single quarkonium exclusive productions[J]. Journal of High Energy Physics, 2014, doi:10.1007/JHEP06(2014)121.
- [10] Zhang Xu, Wang Peng, Jiang Meirong, et al. CFRP strengthening reinforced concrete arches: Strengthening methods and experimental studies[J]. Composite Structures, 2015, 131:852–867.
- [11] 陈宝建, 邢欣, 王淑华. 纱线捻度与捻缩及强力关系的试验分析[J]. 天津纺织科技, 2009(2):40–45.
- Chen Baojian Xing Xin, Wang Shuhua. Analysis of yarn twist and twist contraction and strength relation test[J]. Tianjin Textile Science & Technology, 2009(2):40–45.
- [12] 陈吉平, 苏佳智, 郑义珠. 缝线捻度对链式缝合复合材料的浸润及力学性能影响[J]. 玻璃钢/复合材料, 2013(6):21–26.
- Chen Jiping, Su Jiazhi, Zheng Yizhu. Influence of twist number on saturation and mechanical properties of chain-stitch composites[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2013(6):21–26.
- [13] 赵孔卫, 王府梅. 木棉与棉混纺转杯纱捻度及强伸性能测试分析[J]. 棉纺织技术, 2007, 35(3):154–156.
- Zhao Kongwei, Wang Fumei. Test analyses of twist and elongation & strength of java cotton cotton blended rotor yarn[J]. Cotton Textile Technology, 2007, 35(3):154–156.
- [14] Remie M J, Särner G, Cremers M F G, et al. Heat-transfer distribution for an impinging laminar flame jet to a flat plate[J]. International Journal of Heat & Mass Transfer, 2008, 51(11–12):3 144–3 152.
- [15] Yang Yang, Sneed L, Saidi M S, et al. Emergency repair of an RC bridge column with fractured bars using externally bonded prefabricated thin CFRP laminates and CFRP strips[J]. Composite Structures, 2015, 133:727–738.

SABIC 发布大尺寸电容式触控屏材料

随着大尺寸交互式显示屏的普及——从大型室内和室外显示屏到电子白板——灵敏度高、快速响应触摸操作且能够制成各种尺寸和形状的先进材料的市场需求不断扩大。

2016年国际消费类电子产品展览会于2016年1月6日至9日在拉斯维加斯举行,沙特基础工业(SABIC)在展会期间发布一款透明的导电聚碳酸酯(PC)薄膜,这是一种全新的触控显示屏材料,具有卓越的透明度和低电阻,尤其适用于大尺寸触控显示屏,拥有出色的2.5D和3D热成型性能。可应用于需要各种触控显示屏的消费性电子产品、汽车内饰件和医疗保健设备,以及建筑用途。这款薄膜以SABIC著名的LEXAN™薄膜为基础,结合Cima Nano Tech的SANTE®纳米技术,适用于制造高度灵敏、耐冲击的可塑型触控屏幕。

全球技术和创新总监蔡耀铭博士说,实时从指间获取信息的需求,使得如何将触控屏功能融入讲究设计和审美的应用领域成为一项挑战,比如汽车内饰件或可穿戴技术设备,或超大尺寸触控屏幕的应用,比如数字标牌或电子白板。当然,其它挑战还包括透明度和成本控制。

目前市场上也有其它替代选择,比如在玻璃或聚对苯二甲酸乙二酯(PET)基板上应用基于氧化铟锡(ITO)的解决方案。据蔡博士透露,与这两种方式相比,SABIC的解决方案具有明显优势:首先,他们的透明导电PC薄膜解决方案更灵敏,可让大尺寸触控屏的响应速度与小型显示屏相媲美。SABIC制造了一款能够即时响应的55英寸触控显示屏样品。

据蔡博士介绍,与基于玻璃基板的ITO膜层相比,SABIC的透明导电PC薄膜的供应厚度规格从800~125 μm,可以更显著地减轻质量,从而支持薄壁设计或减少运输成本。另一个关键优势在于成型性能:ITO的易碎性导致其很难应用于有曲度的触控屏幕,一旦进行曲折,ITO就会出现裂纹,进而妨碍触控屏的操作。

基于PET基板的解决方案也比较常用。但是,与SABIC的LEXAN薄膜解决方案相比,其电阻较高,使得材料的导电性能较弱。PET缺乏PC的耐冲击性,难以用于生产大尺寸显示屏。其成型性能也很一般,因为PET无法耐受将材料加热后成型复杂形状所需的高温,PC在这方面占有绝对优势。

其中一个恰当的例子就是汽车内饰件的中控显示器(CSD),通常包括用于导航、信息娱乐功能、倒车影像监视系统和空调系统区的触控屏。使用诸如透明导电PC薄膜等先进材料,就有机会实现集成式CSD设计,将三个控制器整合至一个设备内。导电PC薄膜可制成中控显示器设备常用的形式和曲度,支持用于导航和提供信息的多个触控感应器,同时可以兼容空调系统的自感式电容器。

SABIC现可供应透明导电PC薄膜的大尺寸样件,薄片或卷膜任选,原料宽度可达1.2 m,供客户试验用,大量生产成型的产品也将于2016年下半年推出。(工程塑料网)

路博润推出智能可穿戴热塑性聚氨酯新品

路博润特种聚合物部门针对智能可穿戴市场推出Estane SMART热塑性聚氨酯系列产品。

据了解,Estane SMART产品系列是为快速成长的智能可穿戴市场专门设计的,特别适用于智能手表和个人健康及运动护理表带的柔软触感腕带的应用。

Estane SMART产品系列同时覆盖了芳香族和脂肪族热塑性聚氨酯产品,该系列产品给可穿戴设备市场提供了一个拥有良好力学性能、耐化学性和耐UV照射的软质材料解决方案。SMART系列在提高注塑性能的同时,也使客户提高了生产效率,从而提高了竞争力。

路博润特种聚合物部门全球工业消费电子经理王俊杰先生提到,该新产品系列将在路博润同电子品牌客户正在进行的其它弹性体项目的基础上,进一步增强与客户的亲密度。作为令人惊喜的开端,该系列中的某些产品已经被著名品牌商在腕带项目中所采用。(中塑在线)