

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.03.006

汽车装饰紧固件用 PES/CFP 材料的制备与性能^{*}

胡良志¹, 颜银标¹, 刘晶晶²

(1. 南京理工大学材料科学与工程学院, 南京 210094; 2. 中煤平朔集团有限公司露天设备维修中心, 山西朔州 038500)

摘要:采用热压工艺制备了可用于汽车装饰紧固件的磨碎碳纤维(CFP)增强聚醚砜(PES)(PES/CFP)复合材料。研究了填充 CFP 体积分数、混合方式及 CFP 表面空气氧化改性工艺对 PES/CFP 材料拉伸性能的影响。结果表明, CFP 最佳体积分数加入量是 10%; 湿混法制得的 PES/CFP 试样的拉伸性能优于干法混料; CFP 经氧化改性后复合材料拉伸性能显著提高。加入 10% 体积分数的 415℃ 下处理 45 min 的 CFP, 并采用湿法混料压制后制得的复合材料的拉伸性能最佳, 拉伸强度可达到 136 MPa。

关键词:汽车装饰紧固件; 磨碎碳纤维; 聚醚砜; 复合材料; 拉伸性能

中图分类号: TQ327.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)03-0022-04

Study on Preparation and Properties of PES/CFP Composites for Automobile Decoration Fasteners

Hu Liangzhi¹, Yan Yinbiao¹, Liu Jingjing²

(1. School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China;

2. Center of Outdoor Equipment Maintenance, China Coal Pingshuo Group Co. Ltd, Shuozhou 038500, China)

Abstract: Carbon fiber powder (CFP) reinforced polyethersulfone (PES/CFP) composites for automobile decoration fasteners were fabricated through hot-pressing method. The effects of CFP volume fraction, mixing method of CFP with PES and surface air oxidation treatment of CFP on the tensile properties of composites were studied. The results show that the best volume fraction of CFP is 10%. Composites of wet mixture has a better tensile properties than that of dry mixture. By air oxidation treatment, the tensile properties of PES/CFP composites can be significantly enhanced. The prepared composites with CFP through oxidation treatment at 415℃ and 45 min by wet mixing methods treatment has the highest tensile strength of 136 MPa.

Keywords: automobile decoration fasteners; CFP; PES; composites; tensile property

随着能源危机的日益严峻,汽车轻量化已成为不可阻挡的趋势,使用树脂基复合材料制造汽车内外装饰件能进一步降低汽车质量。目前的汽车装饰件多采用三维编制碳纤维增强树脂材料,而所用的紧固件由于尺寸较小、结构较复杂,不适于采用一般的长纤维或编织结构纤维增强的复合材料。磨碎碳纤维(CFP)与长碳纤维相比,粒径细小,表面积大,在树脂中分散性好,是理想的树脂改性料^[1]。由此可见,采用 CFP 制备的复合材料在制备汽车装饰紧固件方面具备一定优势。聚醚砜树脂(PES)是一种综合性能优异的热塑性高分子材料,是得到应用的为数不多的特种工程塑料之一。它的 UL 温度指数为 180℃,是无定型树脂中最高的,由于具有电性能优良、尺寸稳定性好、耐腐蚀、抗蠕变等一系列特点,特别是具有在高温下连续使用和温度急剧变化的环境中保持性能稳定等突出优点,使得 PES 在航空航天、信息、能源、石油化工和家电等领域得到了广

泛的应用^[2]。笔者结合 CFP 和 PES 在结构和性能方面的优点,采用热压工艺,以 PES 树脂为基体,添加适量的 CFP 作为增强体,制备了拉伸性能优异的可用于汽车装饰紧固件的 PES/CFP 复合材料。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PES: 密度为 1.37 g/cm³, 室温拉伸强度为 84 MPa, 拉伸弹性模量为 523 MPa, 长春吉大特塑工程有限公司;

CFP: 密度为 1.76 g/cm³, 直径 7~10 μm, 长度为 200~400 μm, 拉伸强度为 3 800 MPa, 拉伸弹性模量为 220 GPa, 南京纬达复合材料有限公司;

混料剂无水乙醇: 分析纯, 天津化学试剂厂;

脱模剂二甲基硅油: 天津化学试剂厂。

^{*} 国家部委基金资助项目(623010080201)

联系人: 颜银标, 教授, 主要从事先进材料制备与成型技术研究

收稿日期: 2014-01-04

1.2 主要设备及仪器

箱式电阻炉:6Y11-23 型,南京新光英炉业有限公司;

液压万能试验机:WE-30B 型,长春试验机厂;

电热真空干燥箱:DGZ-401 型,天津天宇机电有限公司;

电子天平:TBS223 S 型,北京赛多利斯仪器系统有限公司;

恒温磁力搅拌器:85-2 型,上海司乐仪器有限公司;

电子万能试验机:CMT4102 型,珠海市三思泰捷电气设备有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM):JSM-6380LV 型,日本电子株式会社。

1.3 试样制备

(1) CFP 的氧化处理。

将 CFP 置于电阻炉中,并将电阻炉设置在 370 ~ 430℃,充分氧化一定时间 (20 ~ 60 min) 后取出,置于干燥箱中自然冷却备用。

(2) PES/CFP 复合材料的制备。

干混法:

按照一定比例,准确称取一定质量的 CFP 和 PES 置于容器中,使用玻璃棒手动搅拌 5 min 左右至混合均匀,然后将其放入真空炉中于 100℃干燥 1 h,而后取出冷却备用。

湿混法:

准确称取一定质量的 CFP,放入足量无水乙醇中并手动搅拌 1 min,然后加入一定比例的 PES 并置于电磁搅拌器中搅拌约 5 min,使用自制的简易减压抽滤装置 (如图 1 所示) 滤干,滤干后将混合物倒入坩埚中并置于真空干燥箱中干燥 1 h,而后取出冷却备用。

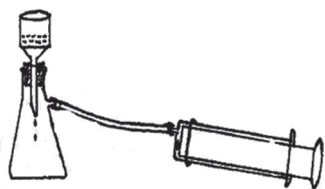


图 1 简易抽滤装置示意图

接着将一定质量的混合物放入模具中并置于热压机上,采用 20 MPa 压力预压成干胚;最后将模具置于电阻炉中于 370℃条件下加热 45 min,然后置于压机上并施加 10 MPa 压力压至规定尺寸,自

然冷却后再脱模取样。热压模具如图 2 所示。

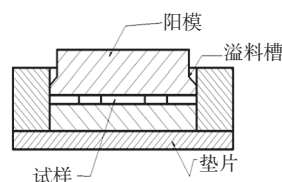


图 2 PES/CFP 复合材料压制模具

1.4 性能测试

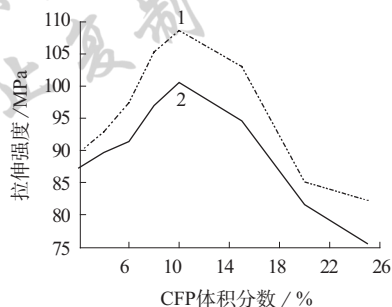
拉伸性能测试:按照 GB/T 1040.2-2006 测试拉伸性能,拉伸速率为 2 mm/min。

断口形貌:横断面经真空金粉喷镀后,采用 SEM 放大 150 或 700 倍视觉表征复合材料两相界面。

2 结果与讨论

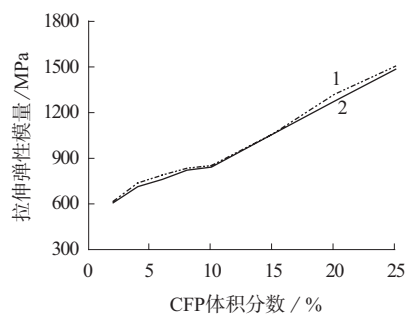
2.1 混料方式与 CFP 体积分数对复合材料拉伸性能的影响

图 3 和图 4 分别为不同混料方式下 CFP 体积分数对复合材料拉伸强度和拉伸弹性模量的影响。



1-湿法混料;2-干法混料

图 3 不同混料方式下 CFP 体积分数对复合材料拉伸强度的影响



1-湿法混料;2-干法混料

图 4 不同混料方式下 CFP 体积分数对复合材料拉伸弹性模量的影响

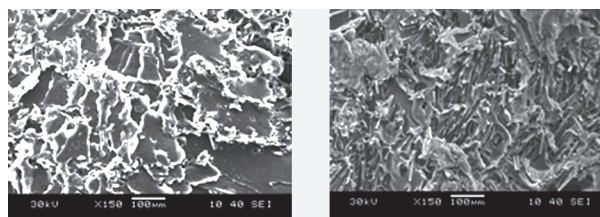
由图 3 可知,相同配比条件下,采用湿混法制备的试样拉伸强度明显高于干混工艺。随着 CFP 体积分数增加, PES/CFP 试样的拉伸强度先增后减,并在 10% 时达到最大值,湿混时可达 109 MPa,干混时可达 101 MPa,相对于纯 PES 而言,拉伸强度分别提高了 30% 和 20%。

由图4可知,两种混料工艺下材料的刚度差别甚微,拉伸弹性模量值均随着CFP体积分数的增加而得到提高,当CFP体积分数为25%时拉伸弹性模量达到最大。湿混时达到1505 MPa,干混时达到1485 MPa,相对于纯PES树脂的523 MPa而言,分别提高了188%和184%,表明复合材料具有相对较强的刚性。

在PES/CFP复合材料中,PES基体与CFP间的应力传递通过界面来实现^[3]。只有确保树脂对CFP的充分润湿,保证界面的结合强度,才能实现树脂与CFP间载荷的有效传递^[4]。当CFP加入量少于10%时,PES基体中CFP体积分数较少,熔融状态时复合材料的黏度较小,CFP很容易被加热熔化的树脂所浸润。所以,随着CFP体积分数的增加,PES/CFP复合材料的拉伸强度逐渐提高。当继续添加CFP时,PES/CFP复合材料中CFP所占比例加大,体系的黏度升高,CFP分散性变差,容易缠结在一起,造成应力集中,成为断裂源;同时随着CFP的增多,未被PES树脂充分润湿的CFP也增多,导致复合材料中的弱粘结面增多。材料受力时,CFP脱附拔出,使得应力传递失效,外力作用难以通过界面传递被很好地分散,PES/CFP复合材料的强度降低^[5]。

图5为含10%体积分数CFP(未氧化处理)的PES/CFP复合材料在不同混料方式下的拉伸断面SEM照片。对于PES/CFP复合材料而言,CFP在试样中的分布必然不是绝对均匀的,当CFP体积分数小于10%时,CFP体积分数越大,拉伸强度越高,拉伸试样必然在CFP体积分数相对最低处断裂。当CFP体积分数超过10%时,拉伸强度是随着CFP体积分数的升高而下降的,拉伸试样必然在CFP体积分数最高处断裂。而湿法混料能改善CFP在树脂中分布的均匀性,既能在CFP体积分数小于10%时提高试样CFP体积分数最低值,保证最低处的增强效果,又能在高于10%时降低试样CFP体积分数最高值,减少最高处的缺陷。因而同条件下,湿混法制得试样的拉伸强度高于干混法。从图5可以看出,在干法混料试样的断口处CFP是成簇分布的,很不均匀。而在湿法混料试样的断口可见,CFP分布均匀,没有明显集中的现象^[6]。PES/CFP复合材料的拉伸弹性模量基本取决于CFP的体积分数,由于CFP的弹性模量明显高于基体树脂PES,因而CFP体积分数越高,复合材料的拉伸弹性

模量就越高。



(a) (b)
a—干法混料;b—湿法混料

图5 不同混料方式下的试样拉伸断面SEM照片

2.2 氧化处理温度及时间对复合材料拉伸性能的影响

图6和图7分别为CFP体积分数为10%且采用湿混方式时,不同氧化温度下氧化时间对复合材料拉伸强度和拉伸弹性模量的影响。

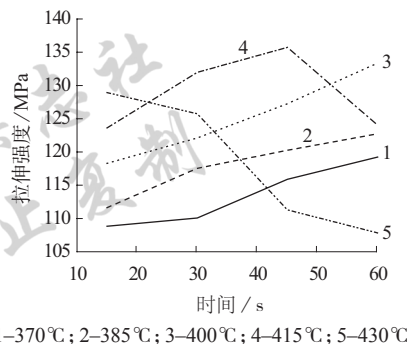


图6 不同氧化温度下氧化时间对复合材料拉伸强度的影响

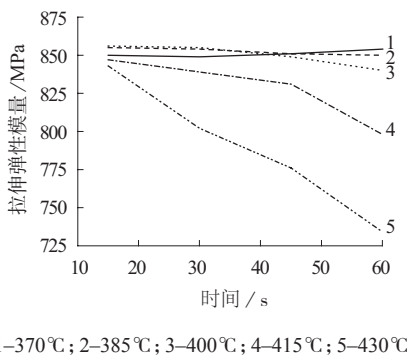


图7 不同氧化温度下氧化时间对复合材料拉伸弹性模量的影响

由图6和图7可知,热压温度为370,385,400℃时,试样的拉伸强度随着加热时间的增加而提高,拉伸弹性模量保持基本不变;热压温度为415℃时,拉伸强度在热压45 min时达到最大,达到136 MPa,相对于未氧化处理试样的拉伸强度提高了25%,继续加热,强度有所降低,而弹性模量随着时间的增加逐渐减小;热压温度升至430℃时,拉伸强度和弹性模量均随热压时间的增长而逐渐降低。

图8为CFP体积分数为10%时,湿法混料试样在无氧化处理和氧化处理后的拉伸断面SEM照

片。未经氧化处理的 CFP 表面呈惰性,与树脂间反应活性低,粘结性差,使得界面中存在一定数量的缺陷,对复合材料的力学性能起副作用,因而限制了 CFP 高性能的发挥^[7]。CFP 经空气氧化处理后,一方面可分解 CFP 表面的弱界面层,增大表面粗糙度,有利于 CFP 与 PES 树脂的机械嵌合,增强锚锭效应;另一方面可增加表面活性官能团的数量,如一OH, —NH 等,这些官能团能与基体发生反应,形成化学键,提高 PES 与 CFP 界面的结合强度^[8]。但随着氧化过程的进行,CFP 本体逐渐受到损伤,CFP 强度降低带来的负面影响超过表面积增加带来的增强效果^[9]。由图 8 可知,未氧化处理的试样中,很多 CFP 与基体之间存在空隙,结合不紧密,这是由 CFP 表面的惰性及弱界面层所致。而经过 415℃ 空气处理 45 min 后,CFP 与 PES 树脂的粘结边缘几乎没有缝隙,断面留有少量的 CFP 拔出孔,CFP 与基体结合紧密,这与其优异的力学性能相对应。

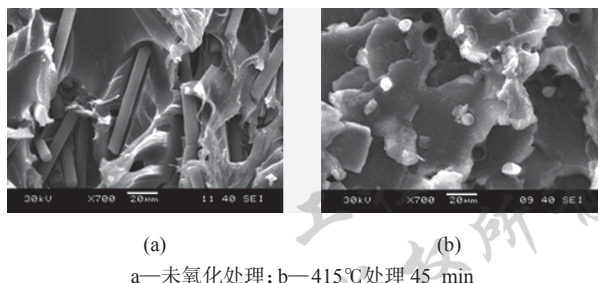


图 8 含 10% 体积分数的 CFP 的湿法混料试样的拉伸断面 SEM 照片

3 结论

(1) 湿法混料相比于干法混料而言,能使 CFP 与 PES 的混合效果更好;随着 CFP 体积分数的增加,PES/CFP 复合材料的拉伸强度先增后减,并在体积分数为 10% 时达到最大;拉伸弹性模量随 CFP 体积分数的增加逐渐增大。

(2) 通过对 CFP 表面的空气氧化处理能显著提高复合材料的拉伸性能。加入 10% 体积分数的 415℃ 下处理 45 min 的 CFP,并采用湿法混料压制得的复合材料拉伸性能最佳,此时拉伸强度达到 136 MPa,弹性模量可达到 831 MPa,可制作性能优异的汽车装饰紧固件材料。

参考文献

[1] 贺福. 碳纤维及其应用技术 [M]. 北京: 化学工业出版社,

2004:132-133.

He Fu. Carbon fiber and its application technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004:132-133.

[2] 王贵宾,姜振华,于闯,等. 特种工程塑料 PES、PEEK 的成型加工特性 [J]. 化工科技, 2001, 9(2):44-48.

Wang Guibin, Jiang Zhenhua, Yu Chuang, et al. Moulding processing characteristic of super engineering plastic PES and PEEK [J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2001, 9(2):44-48.

[3] 吴人洁. 复合材料 [M]. 天津: 天津大学出版社, 2000:56-58.

Wu Renjie. Composite materials [M]. Tianjin: Tianjin University Press, 2000:56-58.

[4] 彭公秋,杨进军,曹正华,等. 碳纤维增强树脂基复合材料的界面 [J]. 材料导报, 2011, 25(7):1-4.

Peng Gongqiu, Yang Jingjun, Cao Zhenghua, et al. The interface of carbon fiber reinforced resin matrix composite [J]. Materials Review, 2011, 25(7):1-4.

[5] 牛牧童,吴伟端,陈名名. 磨碎碳纤维增强环氧树脂复合材料的性能研究 [J]. 塑料工业, 2006, 34(8):54-56.

Niu Mutong, Wu Weiduan, Cheng Mingming. Study of property of epoxy reinforced by carbon fiber powder [J]. Plastic Industry, 2006, 34(8):54-56.

[6] 曹海琳,黄玉东,张志谦,等. 碳纤维阳极氧化法处理对复合材料界面性能的影响 [J]. 材料工程, 2000(4): 16-18.

Cao Hailin, Huang Yudong, Zhang Zhiqian, et al. The effect of anodic oxidation treatment on interfacial properties of composites [J]. Journal of Materials Engineering, 2000(4): 16-18.

[7] 苏青青. 短碳纤维表面金属化及其铜基复合材料的制备与性能研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2010:8-9.

Su Qingqing. A Study of the metal cladding onto short carbon fibers and properties of the copper matrix composites reinforced with short carbon fibers [D]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University, 2010:8-9.

[8] 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, Cheng Xuebin, et al. Surface treatment of carbon fiber for composites [J]. Surface Technology, 2007, 36(3):53-57.

[9] 李皓. 短碳纤维增强聚醚醚酮复合材料的制备及性能研究 [D]. 天津: 天津大学, 2006:24-26.

Li Hao. Preparation and properties of short carbon fiber reinforced PEEK composites [D]. Tianjin: Tianjin University, 2006:24-26.

欢迎订阅《工程塑料应用》杂志