

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.01.005

碳纤维增强聚甲醛复合材料的制备及性能研究

马小丰^{1,2},金旺^{1,2},杨大志^{1,2},刘莉莉^{1,2},李建华^{1,2}

(1. 开滦煤化工研发中心,河北唐山 063611; 2. 河北省煤基材料与化学品工程技术研究中心,河北唐山 063018)

摘要:以碳纤维为增强体,用双螺杆挤出机共混制备了碳纤维增强聚甲醛复合材料,研究了碳纤维含量对复合材料的力学性能、热性能、熔体流动性能的影响。结果表明,碳纤维的加入大幅提高了复合材料的力学性能,改善了热稳定性能,但熔体流动速率减小;当碳纤维质量分数为25%时,复合材料的弯曲弹性模量、弯曲强度、拉伸强度、缺口冲击强度、断裂伸长率分别为19.8 GPa,187 MPa,153 MPa,16.2 kJ/m²,0.52%,综合力学性能最佳。

关键词:碳纤维;聚甲醛;复合材料;增强

中图分类号:TQ327.3 文献标识码:A 文章编号:1001-3539(2014)01-0023-04

Study on Preparation and Properties of Carbon Fibers Reinforced Polyoxymethylene Composites

Ma Xiaofeng^{1,2}, Jin Wang^{1,2}, Yang Dazhi^{1,2}, Liu Lili^{1,2}, Li Jianhua^{1,2}

(1. Coal Chemical R & D Center of Kailuan Group, Tangshan 063611, China;

2. Hebei Provincial Engineering Technology Research Center of Coal-Based Chemicals and Materials, Tangshan 063018, China)

Abstract: Carbon fibers reinforced polyoxymethylene composites were prepared in twin-screw extruder with carbon fibers as reinforced material. The effects of carbon fibers content on mechanical properties, thermal properties and melt flow properties of the composites were studied. The results show that the mechanical properties and thermal properties of the composites are greatly improved by adding carbon fibers, but melt flow rates are decreased by adding carbon fibers. The comprehensive mechanical properties reach the best when the mass fraction of carbon fibers is 25%, and the flexural modulus, flexural strength, tensile strength, notched impact strength and elongation at break are 19.8 GPa, 187 MPa, 153 MPa, 16.2 kJ/m² and 0.52% respectively.

Keywords: carbon fiber; polyoxymethylene; composite; reinforcement

聚甲醛(POM)作为五大工程塑料之一,是一种高密度、高结晶的线性聚合物,具有较高的强度和模量,良好的耐磨损、耐化学侵蚀、耐蠕变、耐疲劳性能,以及制品尺寸稳定性好等特点,是替代铜、铝、锌及合金制品的较理想材料,被广泛应用于汽车制造、电子电气、机械、化工等领域^[1-2]。

我国现有的POM产品大多为通用型,产能已经过剩,市场正逐渐向高端改性POM转移,为了提高产品的竞争力,加快POM改性产品的研发势在必行。特别是在航空航天领域,复合材料大都用作结构材料,因此,这种材料必须具有突出的综合性能,才能用于制备要求具有高强、高模、热稳定性能好、尺寸稳定、精度高等性能的机械零件及结构部件。

现有研究多采用玻璃纤维增强POM制备POM复合材料,而以碳纤维(CF)作为增强体,制备高强度、高模量,高耐热POM复合材料的研究少有报道。CF作为一种新型碳材料,具有拉伸强度大、模量高、抗疲劳、耐腐蚀、自润滑性、密度低、耐高温、线膨胀

系数小、导电、导热等优异性能^[3]。CF作为增强体,可大大提高材料的力学性能,改善热稳定性、摩擦性能,提高刚性,有助于减小成型收缩率,保证尺寸精度。

周晓安等^[4]以短切CF为增强体,制备了20%CF增强POM(POM/CF)复合材料,其弯曲强度提高了近1.5倍,但拉伸强度变化不明显。笔者以CF作为增强体,利用双螺杆挤出造粒法,制备CF增强POM复合材料,对其力学性能、热性能、熔体流动性能等进行了系统的研究。通过不断优化工艺来控制材料的性能,制备出力学强度、模量,耐热性能均突出的POM/CF复合材料。

1 实验部分

1.1 主要原材料

CF: T700, 日本东丽公司;

POM: F30-03, 韩国工程塑料株式会社;

联系人: 李建华, 工程师, 现从事聚合物合成、改性及下游应用产品开发研究工作

收稿日期: 2013-11-07

抗氧剂:抗氧剂 245,南京宁康化工有限公司。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机:SHJ-30型,兰州天华设计研究院;

电热真空干燥箱:ZK1 S型,天津中环实验电炉有限公司;

注塑机:Victory 80型,奥地利 ENGEL 公司;

切口机:6898型,意大利 CEAST 公司;

万能材料试验机:5966型,美国 INSTRON 公司;

悬臂梁冲击试验机:9010型,意大利 CEAST 公司;

维卡/热变形温度仪:6921.000型,意大利 CEAST 公司;

熔体流动速率(MFR)仪:7026型,意大利 CEAST 公司。

1.3 试样制备

将抗氧剂按 POM 质量的 1% 与其混合并在高速搅拌机中搅拌均匀,在 80℃ 真空干燥箱内干燥 2 h,得到 POM 混料。将得到的 POM 混料放入双螺杆挤出机主喂料槽,CF 在自然排气口加入,CF 质量分数按 5%,10%,15%,20%,25%,30% 进料,设定挤出工艺参数,进行挤出、拉条、冷却、造粒,然后在真空干燥箱内于 80℃ 烘 3 h,得到 POM/CF 复合材料粒料,用注塑机注塑成测试试样,进行性能测试。挤出及注塑主要工艺参数如表 1 所示。

表 1 主要工艺参数

项目	工艺参数
挤出机筒温度/℃	170~190
螺杆转速/(r·min ⁻¹)	50~120
注塑温度/℃	180~190
注塑压力/MPa	60
注射速度/(mm·s ⁻¹)	60
保温时间/s	15
模具温度/℃	80

1.4 性能测试

拉伸强度、断裂伸长率按 ISO 527-1-2012 测试,测试速率为 5 mm/min,试样尺寸为 170 mm×10 mm×4 mm;

弯曲强度、弯曲弹性模量按 ISO 178-2010 测试,测试速率为 2 mm/min,试样尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm,支点跨度为 64 mm;

缺口冲击强度按 ISO180-2000 测试,摆锤能量为 2 J;

MFR 按 ISO1133-1-2011 测试,负荷 2 160 g;

热变形温度按 ISO 75-1-2004 测试;

维卡软化温度按 ISO 306-2004 测试。

2 结果与讨论

2.1 CF 含量对 POM/CF 复合材料力学性能的影响

图 1、图 2 分别为 CF 含量对 POM/CF 复合材料拉伸、弯曲性能的影响。

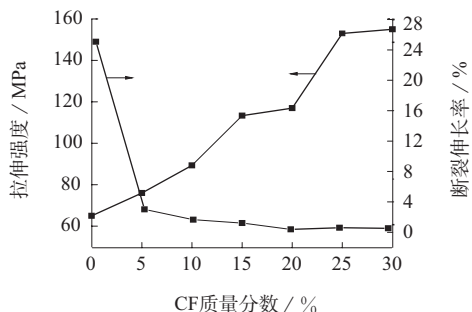


图 1 CF 含量对 POM/CF 复合材料拉伸性能的影响

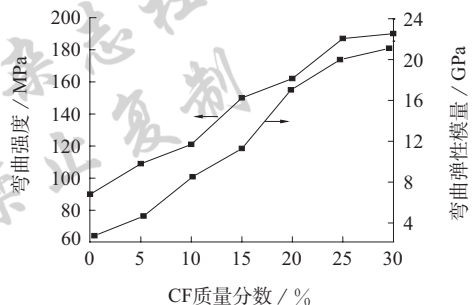


图 2 CF 含量对 POM/CF 复合材料弯曲性能的影响

由图 1、图 2 可以看出,随 CF 含量的增加,POM/CF 复合材料的拉伸强度、弯曲强度逐渐增大,而断裂伸长率逐渐减小;当 CF 质量分数为 25% 时,拉伸强度、弯曲强度分别为 153,187 MPa,分别是纯 POM 的 2.3 倍和 2.1 倍,断裂伸长率降至 0.52%;而 CF 质量分数从 25% 增至 30% 时,拉伸强度和弯曲强度提高不明显。这是因为当 CF 含量较低时,CF 可均匀分散到 POM 基体内,形成有效的界面层,界面的粘结性使 POM 基体与 CF 间实现应力的有效传递,CF 成为应力集中点,起到增强作用;随着 CF 含量的增加,在外力作用下 CF 的断裂、拔出所消耗的能量逐渐增大^[5],因此,复合材料的拉伸、弯曲强度逐渐提高;但是,CF 含量过高会影响其在基体内的分散性,容易造成缺陷,使材料的性能下降。

CF 是一种力学性能优异的新型材料,其弹性模量通常大于 200 GPa,与 POM 基体复合后,可赋予复合材料高模量特性。从图 2 可以看出,随着 CF 含量的提高,POM/CF 复合材料的弯曲弹性模量

大幅提高,当 CF 质量分数为 25% 时,复合材料的弯曲弹性模量为 19.8 GPa;当 CF 质量分数为 30% 时,弯曲弹性模量达到最大值,为 21 GPa,是基体的 7.9 倍。CF 作为增强体时,通过 CF 与基体的粘结性传递应力;当受到外力作用时,CF 与 POM 基体产生的应变相同,由于 CF 的弹性模量大,其承载的应力远大于 POM 基体,致使部分有缺陷的 CF 先断开,限制了 POM 基体应变的产生^[6]。在应力一定的情况下,应变减小,弹性模量增大,并且随着 CF 含量的增加,POM/CF 复合材料的弹性模量逐渐增大。

图 3 为 CF 含量对 POM/CF 复合材料缺口冲击强度的影响。

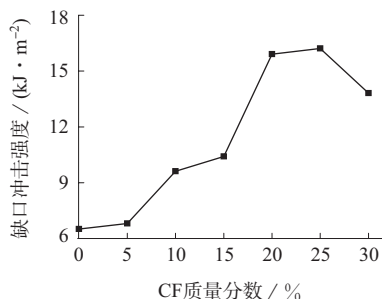


图 3 CF 含量对 POM/CF 复合材料缺口冲击强度的影响

由图 3 可以看出,当 CF 质量分数为 25% 时,POM/CF 复合材料的缺口冲击强度达到最大值,为 16.2 kJ/m²;继续增加 CF 含量,复合材料的缺口冲击强度呈下降趋势。CF 均匀分散在 POM 基体中可以作为应力中心,诱发银纹或剪切带产生,有效吸收外来冲击能^[7]。当 CF 含量过低时,产生的银纹数量有限,消耗的能量也较低;随着 CF 含量的增加,消耗的能量逐渐增大,缺口冲击强度逐渐提高;但是,当 CF 含量过高时,会产生团聚,诱发裂纹产生,造成复合材料的冲击强度下降。此外,CF 之间也可能产生滑移,使复合材料的冲击强度降低^[8]。

综合上述分析可以看出,当 CF 质量分数为 25% 时,POM/CF 复合材料的综合力学性能最佳。

2.2 CF 含量对 POM/CF 复合材料热性能的影响

图 4 为 CF 含量对 POM/CF 复合材料热性能的影响。

由图 4 可以看出,随着 CF 含量的增加,POM/CF 复合材料的维卡软化温度有小幅上升,但变化不明显;而热变形温度随着 CF 含量的增加出现大幅提升,最后逐渐趋于平稳。当 CF 质量分数达到 15% 时,POM/CF 复合材料的热变形温度达到 160℃。这是由于 CF 具有极高的耐热性能,其均匀分布在

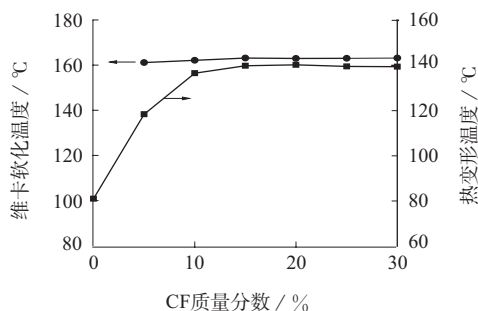


图 4 CF 含量对 POM/CF 复合材料热性能的影响

POM 基体中,起到骨架支撑的作用,阻碍了在一定外部载荷下材料随温度的升高而产生的形变,致使热变形温度提高^[9]。研究表明,随着 CF 的加入,POM/CF 复合材料的热性能得到改善。

2.3 CF 含量对 POM/CF 复合材料熔体流动性能的影响

图 5 为 CF 含量对 POM/CF 复合材料 MFR 的影响。

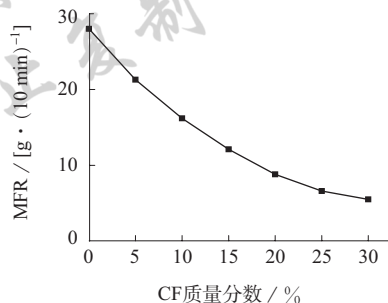


图 5 CF 含量对 POM/CF 复合材料 MFR 的影响

从图 5 可以看出,纯 POM 的 MFR 为 28 g/(10 min),随着 CF 含量的增加,POM/CF 复合材料的 MFR 呈逐渐减小的趋势,但是降低的幅度越来越小;当 CF 质量分数为 30% 时,复合材料的 MFR 为 5.5 g/(10 min)。这是因为 CF 本身的流动性差、弹性模量大,它的加入致使复合材料的刚性增大,POM 分子的活动空间减少,柔性降低,流动活化能增加,MFR 降低,最终导致熔体的流动性变差^[10]。因此,复合材料的 MFR 会随着 CF 含量的增加而降低。

3 结论

(1) CF 的加入使 POM/CF 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量均得到大幅提高,缺口冲击强度先增加后减少,出现峰值,断裂伸长率降低;当 CF 质量分数为 25% 时,POM/CF 复合材料的综合力学性能最佳,弯曲弹性模量、弯曲强度、拉伸强度、缺口冲击强度、断裂伸长率分别

为 19.8 MPa, 187 MPa, 153 MPa, 16.2 kJ/m², 0.52%。

(2) POM/CF 复合材料的热变形温度随着 CF 含量的增加逐渐提高,说明 CF 的加入可以改善复合材料的热稳定性。

(3) 随着 POM/CF 复合材料中 CF 含量的增加,其 MFR 逐渐降低,当 CF 质量分数达到 30% 时,复合材料的 MFR 为 5.5 g/(10 min)。

参考文献

- [1] 曹志奎,吴保章,李建通,等.聚甲醛及其改性产品在汽车工业中的应用前景[J].材料导报,2013,27(5):241-244.
Cao Zhikui, Wu Baozhang, Li Jiantong, et al. Application prospects of POM and modified POM in auto industry[J]. Materials Review, 2013, 27 (5):241-244.
- [2] 杨挺,马要耀.2012 年聚甲醛市场分析[J].工程塑料应用,2013,41(6):126-129.
Yang Ting, MaYaoyao. Market analysis of POM in 2012[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(6):126-129.
- [3] 贺福,赵建国,王润娥.碳纤维工业的长足发展[J].高科技纤维与应用,2000,25(4):9-13.
He Fu, Zhao Jianguo, Wang Rune. The rapid development of carbon fiber industry[J]. Hi-tech Fiber & Application, 2000, 25(4):9-13.
- [4] 周晓安,龙泽均.碳纤维改性聚甲醛塑料的研究[J].塑料开发,1991,18(3):152-156.
Zhou Xiaolan, Long Zejun. Study on POM modified by carbon fiber[J]. Plastic Development, 1991, 18(3):152-154.
- [5] 段召华,周乐,陈弦,等.长玻璃纤维增强尼龙 66 力学性能的研究[J].塑料工业,2009,37(4):32-34.
Duan Zhaozhua, Zhou Le, Chen Xian, et al. Study on the mechanical properties of the long glass fiber reinforced PA66[J]. China Plastics Industry, 2009, 37(4):32-34.
- [6] 彭树文.碳纤维增强尼龙 66 的研究[J].工程塑料应用,1998,26(9):5-7.
Peng Shuwen. Study on PA66 reinforced with carbon fiber[J]. Engineering Plastics Application, 1998, 26(9):5-7.
- [7] 刘亚庆,董娟.高抗冲玻纤增强尼龙-66 的研制[J].塑料科技,2002(3):16-21.
Liu Yaqing, Dong Juan. Preparation of glass fiber reinforced PA66 with high impact strength[J]. Plastics Science and Technology, 2002(3):16-21.
- [8] 杨其,匡俊杰,赵亮,等.PA66 的增韧增强研究[J].塑料工业,2005,33(4):18-20.
Yang Qi, Kuang Junjie, Zhao Liang, et al. Study on toughening and reinforcing of PA66[J]. China Plastics Industry, 2005, 33(4):18-20.
- [9] 廖功雄,何伟,董黎明,等.短碳纤维增强 PPEK 复合材料的性能研究[J].宇航材料工艺,2005(2):22-25.
Liao Gongxiong, He Wei, Dong Liming, et al. Properties of short carbon fiber reinforced PPEK composites[J]. Aerospace Materials & Technology, 2005(2):22-25.
- [10] 杨旭宇.玻璃纤维改性尼龙 6 性能的研究[J].塑料科技,2012,40(12):55-58.
Yang Xuyu. Study on properties of PA6 modified by glass fiber[J]. Plastics Science and Technology, 2012, 40(12):55-58.

我国泰瑞机器公司有意在印度生产塑机

我国注塑机生产商泰瑞机器股份有限公司及其印度合作伙伴 S & T Engineers Ltd. 公司正在考虑在印度组装和生产部分塑机,以更好地打开当地市场。

在 2013 年 12 月 12~16 日举行的印度国际塑料工业展(Plastivision)上, S & T Engineers Ltd. 公司塑料机械事业部销售经理 Chakraborty 在接受《塑料新闻》采访时说,双方的管理层目前尚在初步商讨阶段。通过在印度组装和生产塑机,相信将给客户节省一定的成本。印度市场对塑料的需求巨大。

他表示,泰瑞过去 9 年来在印度约售出了 1000 台塑机。两家公司约 18 个月前开始合作。

作为我国领先的塑机生产商,泰瑞在位于浙江杭州和菲律宾马尼拉的总部工厂生产塑机。

S & T Engineers Ltd. 公司本身不生产塑机,但这家公司下设其它部门生产用于模具制造的设备,包括 CNC 加工中心、电火花加工中心和研磨设备。该公司约有 350 名员工。

印度政府目前对我国进口的部分注塑机征收最高 223% 的反倾销税,但 Chakraborty 表示,这并不是促成双方商洽的主要因素。他说,泰瑞菲律宾工厂生产的塑机在向印度出口

时无需缴纳反倾销税,因此双方主要是看中了在印度生产可以缩短印度市场的交货时间。(工程塑料网)

普立万在土耳其新建聚合物新工厂

为更好地满足土耳其市场广大客户对特种聚合物日益增长的需求,普立万公司在该地区新建了一座新生产工厂。目前,该工厂已正式宣布投产运营。

新建工厂坐落于土耳其伊斯坦布尔,将为客户提供优质的聚合物产品及服务,从而进一步夯实普立万迎合特种聚合物配制需求服务的能力。

普立万欧洲区域副总裁 Holger Kronimus 在接受采访时表示,新建工厂能为客户提供更多的产品组合方案以及更便捷的交付方式,有利于公司聚合物产品在土耳其市场上的持续增长。

据土耳其塑料工业协会发言人介绍,近年来,该国塑料行业年增长率一直保持在 10% 左右。此外,土耳其还是全球热塑性塑料增速最快的市场之一。

普立万公司在土耳其直接建厂,进行本土化生产,将为当地初始设备制造商和塑料加工商提供更好的特种聚合物解决方案,有利于推动土耳其整个塑料行业的发展。

(中国聚合物网)