

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.12.004

长纤维增强反应注射成型 PUR/CF 复合材料力学性能研究*

陈丰, 张华, 夏显明, 张海涛, 陈洪军

(安徽科技学院机电与车辆工程学院, 安徽蚌埠 233100)

摘要: 采用浓硫酸和硅烷偶联剂对碳纤维(CF)进行表面处理,利用可变纤维注入技术和反应注射成型技术相结合制备了聚氨酯(PUR)/CF泡沫复合材料,研究了CF表面处理及含量对复合材料力学性能的影响,并对破坏断口进行了扫描电镜观测。结果表明,CF表面处理可以有效提高PUR/CF泡沫复合材料的界面结合力,随着CF含量的增加,复合材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度均呈先增加后下降的趋势,表面处理的CF质量分数为15%时,复合材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度分别比纯PUR增加了1.52倍、2.73倍和2.25倍。

关键词: 长纤维增强反应注射成型; 聚氨酯; 碳纤维; 力学性能; 表面处理

中图分类号: TQ327.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)12-0018-05

Study on Mechanical Properties of Long Fiber Reinforced Reaction Injection Molded Polyurethane / Carbon Fiber Composites

Chen Feng, Zhang Hua, Xia Xianming, Zhang Haitao, Chen Hongjun

(School of Mechanical & Electronic and Vehicles Engineering, Anhui Science and Technology University, Bengbu 233100, China)

Abstract : Polyurethane(PUR)/carbon fiber(CF) composites were prepared by variable fiber injection technology and reaction injection molding technology. The surface of CF was oxidized by concentrated sulfuric acid and was treated by silane coupling agent. The effects of carbon fiber content and surface treatment on mechanical properties of PUR / CF composites were studied, and the fracture microstructure of impact fracture specimens was observed with scanning electron microscope. The results show that surface treatment can improve the bonding and mechanical properties of PUR / CF composites efficiently. With the increase of CF content, the tensile strength, bending strength and impact strength of composites increase firstly and then decrease. When the content of CF is about 15%, and the tensile strength, bending strength and impact strength of composites increase 2.52 times, 3.73 times and 3.25 times respectively, compared with those of pure PUR.

Keywords : long fiber reinforced reaction injection molding ; polyurethane ; carbon fiber ; mechanical properties ; surface treatment

聚氨酯(PUR)泡沫塑料由于具有绝热隔音效果好、比强度和比模量高、易于成型加工等优点,近年来受到工程界的广泛重视^[1-2],但由于其综合力学性能较低,限制了其在汽车、工程机械等中的应用。为了提高PUR泡沫塑料的力学性能,扩大其应用范围,近年来,笔者开展了玻璃纤维(GF)增强PUR泡沫复合材料的制备及性能研究^[3-4]。与GF相比,碳纤维(CF)具有密度小、强度高、环境友好等优点,CF复合材料已经广泛应用于航空航天、汽车制造、体育运动器件等领域^[5-7]。复合材料的性能尤其是力学性能取决于增强体和基体的界面结合强度。CF表面呈惰性,比表面积小,边缘活性碳原子少,表面能低,对树脂浸润性及两相界面粘结性较差,故需要对CF进行表面处理^[8-9]。

笔者采用浓硫酸和硅烷偶联剂对CF进行表面处理,运用可变纤维注入技术和反应注射成型技术相结合制备了CF增强PUR泡沫复合材料,研究了CF表面处理和含量对复合材料性能的影响,以期制备轻质高强汽车外饰件提供可能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

A组分: 延迟催化剂YC-1(0.8质量份)、纯水

* 安徽省高校省级自然科学研究重点项目(KJ2013A080)、安徽科技学院预研基金项目(ZRC2012307)、安徽科技学院重点建设学科基金项目(AKXK20102-5)

联系人: 陈丰, 博士, 副教授, 主要从事汽车轻量化材料及其成型技术研究

收稿日期: 2013-09-12

(0.7 质量份)、物理发泡剂 (5~8 质量份)、泡沫稳定剂 (1~2 质量份)、平均官能度为 4 的聚酯多元醇,黎明化工研究院;

B 组分:改性异氰酸酯 (其指数为 1.05~1.15),黎明化工研究院;

硅烷偶联剂:KH570,南京向前化工公司;

CF:T700SC-12K-50C,直径 10 μm 左右,南京曼卡特科技有限公司。

1.2 主要仪器及设备

长纤维增强反应注射成型设备:LFI RIM Star 16/40 型,德国 Krauss-Maffei 公司;

反应注射成型专用铝模:内腔尺寸为 400 mm $\times$ 250 mm $\times$ 4 mm,可通循环水控制模具温度,自制;

电子万能材料试验机:CSS-44100 型,长春试验机研究所;

数显式冲击试验机:XJU-22J 型,深圳新三思材料检测有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6300 型,日本 Jeol 公司。

1.3 试样制备

(1) CF 表面处理。

首先向 95% 的乙醇溶液中加入甲酸直至 pH 值达到 4.5~5.5,然后边搅拌边加入质量为乙醇溶液 5% 的 KH570 硅烷偶联剂,继续搅拌 20~30 min,获得均匀的偶联剂溶液。将适量 CF 在 50% 浓硫酸中浸泡 1 h,经过蒸馏水洗涤、干燥后在硅烷偶联剂溶液中浸泡 1 h,而后取出,挤干,晾晒,再放入 80℃ 的烘箱内烘干至恒重,打散备用。

(2) PUR/CF 泡沫复合材料制备。

将铝制凸凹模分别安装在压力机的驱动柄和工作台上,并利用模具控温系统调节模具温度至 45℃,将表面处理完成后的连续 CF 装入长纤维增强反应注射成型设备的纤维箱,然后通过纤维切断刀切短 (12.5 mm 左右) 并送入如图 1 所示反应原液与纤维混合室,利用长纤维增强反应注射成型专用设备进行浇注,控制 A 组分与 B 组分配比为 1:1.85,混合料温为 40℃,根据需要调节 CF 质量分数分别为 0,5%,10%,15% 和 20%;当在模时间达到 12 min 后开模,取出制品,将样品悬垂于 80℃ 烘箱中后熟化 2 h,取出后水平放置于温度为 20℃、相对湿度为 60% 的自然环境中,之后将制品加工成各种待测试样。

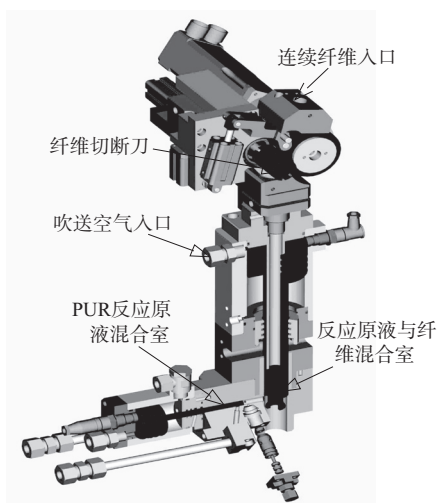


图1 长纤维增强反应注射成型设备混合头

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1447-2005 测试,试样尺寸如图 2 所示,加载速度为 2 mm/min;

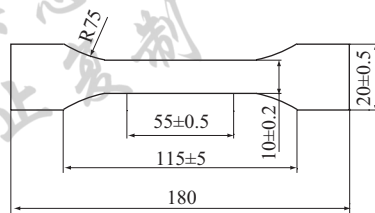


图2 拉伸试样

弯曲性能按 GB/T 1446-2005 测试,试样尺寸为 80 mm $\times$ 15 mm $\times$ 4 mm,加载速度为 10 mm/min;

冲击性能按 GB/T 1451-2005 测试,无缺口标准试样,尺寸为 120 mm $\times$ 10 mm $\times$ 4 mm。

以上力学性能在室温 (23 $\pm$ 2)℃,相对湿度 (50 $\pm$ 10)% 下测试,重复五个试样,记录结果。

冲击断口微观形貌利用 SEM 观察。

2 结果与讨论

2.1 CF 表面处理对复合材料力学性能的影响

CF 在制造过程中经历了预氧化、碳化和石墨化等过程,伴随脱氢和环化等化学变化,导致其活性表面积小,耐冲击性较差,容易损伤,使用前需要进行表面处理^[8]。CF 用浓硫酸氧化处理后,可以除掉表面吸附的杂质,增加表面粗糙度,从而可以增加纤维的比表面积,提高界面结合力,增加纤维断裂或拔出抗力^[9]。

图 3、图 4 和图 5 分别示出 CF 表面处理及含量对 PUR/CF 泡沫复合材料拉伸性能、弯曲性能和冲击强度的影响。

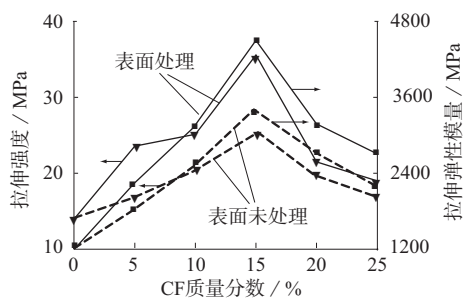


图3 CF表面处理及含量对复合材料拉伸性能的影响

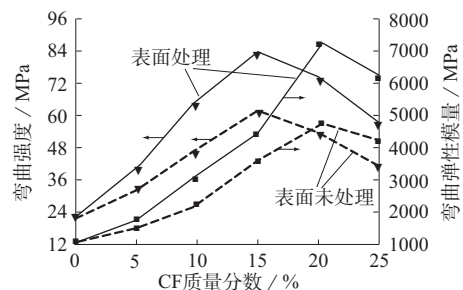


图4 CF表面处理及含量对复合材料弯曲性能的影响

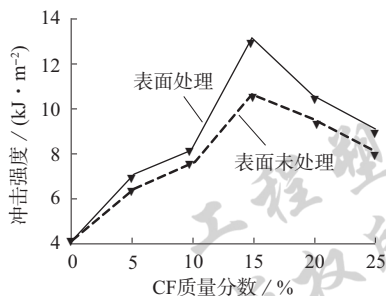


图5 CF表面处理及含量对复合材料冲击强度的影响

由图3、图4和图5可以看出,CF经浓硫酸氧化处理和硅烷偶联剂表面复合处理后,PUR/CF泡沫复合材料的拉伸强度、拉伸弹性模量、弯曲强度、弯曲弹性模量和冲击强度均大幅度提高。这是因为氧化处理的CF与基体的相容性较好,可以与基体形成很好的界面层。硅烷偶联剂处理后,使得CF与基体发生界面反应,产生键合作用,促进了复合材料的界面结合。

2.2 CF含量对复合材料力学性能的影响

由图3可以看出,CF质量分数从0增加到15%时,PUR/CF泡沫复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量几乎呈线性增加,在15%时达到最大值,随后开始有所下降。

由图4可以看出,随着CF含量的增加,PUR/CF泡沫复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量均呈先提高后下降趋势,当CF质量分数大于20%时有所下降。

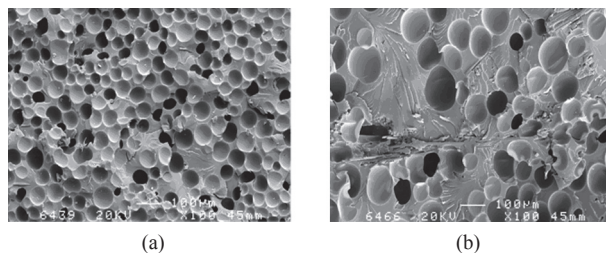
由图5可以看出,随着CF含量的增加,PUR/

CF泡沫复合材料的冲击强度先提高后下降,在质量分数为15%左右时达到最大值。

总体来看,无论是表面处理的CF还是表面未进行任何处理的CF,其对复合材料均具有较强的增强效果,但在CF含量较高的情况下,由于纤维混合不均匀,呈大束分布等原因,造成复合材料力学性能有所下降。经过浓硫酸和硅烷偶联剂处理的CF质量分数为15%~20%时,PUR/CF泡沫复合材料的综合力学性能达到最大值,这为采用可变纤维注入技术和反应注射成型技术结合制备PUR/CF泡沫复合材料提供了参考依据。

2.3 PUR/CF复合材料冲击断裂破坏形貌分析

图6为纯PUR和CF质量分数10%的PUR/CF复合材料泡孔结构微观形貌。由图6a可以看出,纯PUR的泡孔呈圆球形,为闭孔结构,细密均匀,如蜂窝状,孔壁较薄,泡孔密度较大,孔径较小,平均为25 μm左右,这种结构有利于绝热隔音。由图6b可以看出,PUR基体上均匀分布着小束纤维(每束10~30根),同时复合材料泡孔结构发生了显著变化,泡孔数量明显减少,泡孔直径变大,平均直径达到60 μm左右,泡孔壁明显变厚,小束纤维均匀分散于孔壁之间,没有贯穿泡孔,纤维束附近出现了PUR富集效应,此时小束纤维与基体接合较为紧密,小纤维束起到了加强筋的作用,可以承受较大的载荷,多股小纤维束形成纵横交错的网状结构,可以有效提升复合材料的力学性能。

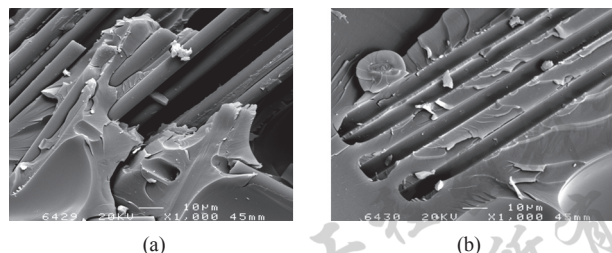


a—纯PUR;b—PUR/CF

图6 纯PUR和PUR/CF复合材料泡孔形貌

当CF含量较高时,长纤维在体系中以大束纤维(每束50根以上)分布,此时复合材料结构发生较大改变。图7示出CF质量分数为25%时(CF未经表面处理)复合材料中CF团聚及拔出轨迹形貌。由图7a可看出大束纤维聚集的现象,大束纤维周围发生较严重的树脂积聚,而纤维束内部和单根纤维之间无PUR存在,出现较严重的贫PUR区,产生此现象的原因是纤维含量较高时,长纤维增强反应注射成型的混合头难以使纤维分散开,无法使纤维

与 PUR 料液混合均匀,在 PUR 发泡膨胀充型时,由于大束纤维自重较大不能自由升起,造成纤维在复合材料的下层聚集, PUR 也不能进入纤维束内部,从而在纤维束外部堆积。显然,此时由于大束纤维的承载能力比 PUR 基体大得多,在载荷作用下大束纤维外部的 PUR 基体首先遭到破坏,从而发生了如图 7a 所示的聚集树脂断裂现象。由图 7b 可以看出, CF 在 PUR 基体中呈单丝分布, PUR 基体几乎无任何泡孔,有水流状断裂痕迹,基体发生脆性断裂,纤维拔出轨迹内壁较为光滑,无撕裂痕迹,说明纤维拔出较为顺利,未经表面处理的 CF 与 PUR 基体之间的界面结合强度有待进一步加强。产生以上现象的原因是 CF 边缘活性碳原子少,表面能低,表面较为光滑,没有明显的沟痕和凹槽,比表面积小,无法与 PUR 基体之间形成交错沟壑,故与树脂浸润性及两相界面粘结性差,复合材料层间剪切强度低^[8]。



a—CF 团聚形貌; b—CF 拔出后轨迹形貌

图 7 复合材料中 CF 团聚及拔出轨迹形貌

为改善 PUR/CF 泡沫复合材料的力学性能,对 CF 表面用浓硫酸及硅烷偶联剂处理。用浓硫酸氧化处理 CF 表面,不仅可除掉表面吸附的杂质,还可增加纤维表面的凹槽和沟痕,增加比表面积,这样纤维与基体之间可以形成犬牙交错的键和结构,从而增大界面结合力,增强复合材料的力学性能^[10]。硅烷偶联剂是一类在分子中同时含有两种不同化学性质基团的有机硅化合物,可在 CF 和 PUR 的界面之间架起“分子桥”,把两种性质悬殊的材料连接在一起。图 8 为表面处理后 CF 与 PUR 基体的结合形貌。由图 8 可以看出,部分 PUR 基体断裂,但大部分 PUR 与 CF 结合较为紧密,形成了很好的界面层。

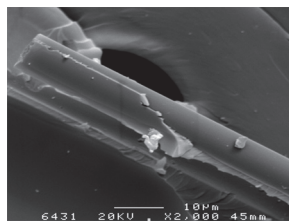


图 8 表面处理后 CF 与 PUR 基体结合形貌

3 结论

(1) 可变纤维注入技术与反应注射成型技术相结合可以制备性能比较优良的 PUR/CF 泡沫复合材料, CF 的加入可以提高复合材料的力学性能;采用浓硫酸和硅烷偶联剂对 CF 进行表面复合处理可以有效改善 CF 与 PUR 基体的界面结合强度,进一步提高复合材料的力学性能。

(2) CF 含量对 PUR/CF 泡沫复合材料的力学性能有重要影响,在一定范围内,随着 CF 含量的增加, PUR/CF 泡沫复合材料的拉伸性能、弯曲性能和冲击性能均大幅度提升, CF 质量分数为 15% 时复合材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度分别比纯 PUR 增加了 1.52 倍、2.73 倍和 2.25 倍。

参考文献

- [1] 陈丰,孙宇. 可变长纤维增强反应注射成型技术研究现状[J]. 玻璃钢/复合材料,2010(5):71-78.
Chen Feng, Sun Yu. State of latest research on variable fiber reinforcement-reaction in jection molding[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites,2010(5):71-78.
- [2] Mahieux C A. Cost effective manufacturing process of thermoplastic matrix composites for traditional industry:The example of a carbon fiber reinforced thermo plastic flywheel[J]. Composite Structures,2001,52:517-521.
- [3] 陈丰,曹春平,孙宇,等. 长纤维增强反应注射成型多指标工艺参数优化[J]. 材料科学与工艺,2011,19(3):37-42.
Chen Feng, Cao Chunping, Sun Yu, et al. Optimization of parameters in long fiber reinforced reaction injection molding on multi-objection comprehensive evaluation[J]. Materials Science and Technology,2011,19(3):37-42.
- [4] 张蔚,陈丰,孙宇,等. 长玻纤增强聚氨酯复合材料弯曲应力-应变试验研究[J]. 塑料工业,2011,39(9):77-80.
Zhang Wei, Chen Feng, Sun Yu, et al. Flexural stress-strain test of long fiber reinforced polyurethane composites material[J]. Plastics Industry,2011,39(9):77-80.
- [5] 李芝华. 碳纤维复合材料及其应用[J]. 工程塑料应用,1998,26(3):12-14.
Li Zhihua. Carbon fiber composites and their applications[J]. Engineering Plastics Application,1998,26(3):12-14.
- [6] 武海鹏,侯涤洋,孙立娜. 玻璃纤维、碳纤维复合材料的阻尼性能分析[J]. 应用力学学报,2012,29(1):65-69.
Wu Haipeng, Hou Diyang, Sun Lina. Damping analysis of glass and carbon fiber composites[J]. Chinese Journal of Applied Mechanics,2012,29(1):65-69.
- [7] Wang Ben, Gao Hang, Guo Dongming. Influence of resin cure temperature and fiber lay-up style on the drilling quality of C/E

- composites[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2011, 47(12):19-25.
- [8] 夏丽刚,李爱菊,阴强,等.碳纤维表面处理及其对碳纤维/树脂界面影响的研究[J].材料导报,2006,20:254-256.
- Xia Ligang, Li Aiju, Yin Qiang, et al. Surface treatment of carbon fiber and the effects on the interface between the fiber and the resin[J]. Materials Review, 2006, 20:254-256.
- [9] 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 Yuning, Meng Jiangyan, Chen Xuebin, et al. Surface treatment of carbon fiber for composites[J]. Surface Technology, 2007, 36(3):53-57.
- [10] 田琳娜,崔善子.碳纤维布表面处理对酚醛树脂复合材料力学性能的影响[J].工程塑料应用,2012,40(4):76-79.
- Tian Linna, Cui Shanzi. Effects of surface treatment of carbon fiber cloth on mechanical properties of phenolic resin composites[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(4):76-79.

“CHINAPLAS 2014 国际橡塑展”紧贴行业发展, 引领市场需求

塑料橡胶业在全球经济变化及不稳定的情况下同样也受到一定的影响,但配合市场机遇和国家政策,橡塑企业亦能稳步上扬。据中国海关数据显示,2013年1~9月中国出口塑料制品658.1万t,同比增长3.9%;出口金额为250.9亿美元,同比增长9.0%。受国内需求和下游产业逐步提振的作用,包括橡胶制品在内的石油和化工产品的需求将得到释放,2013年橡胶行业产销有望保持稳定增长,橡胶工业总产值将达到9500亿元,增长10%~15%。在国家政策工业化、信息化、城镇化、节能环保大趋势背景推动下,必定为广泛应用塑料、橡胶的终端行业如汽车、建筑、家电电子、包装、医疗等带来明朗的市场机遇。

作为久负盛名的亚洲第一、全球第二的橡塑工业展,“CHINAPLAS 2014 国际橡塑展”(第二十八届中国国际塑料橡胶工业展览会),将于2014年4月23至26日在上海新国际博览中心再次突破历史纪录规模。大会预计展商数目将超过2900家,展览面积逾220000 m²,加上来自奥地利、加拿大、中国、法国、德国、意大利、日本、韩国、瑞士、土耳其、英国、美国及中国台湾省的展团,展会将为多个行业买家提供一个超高水准的国际化采购平台。

在往届会的众多家展商中,其中将有超过1000家展商带来应用于汽车行业最新相关的设备及材料,建筑行业的超过600家,电子信息及电器行业的逾700家,包装行业的超过1100家。展品将以十一大主题专区区分,方便买家采购。它们包括:挤出机械专区、注塑机械专区、化工及原材料专区、辅助设备及测试仪器专区、模具及加工设备专区、薄膜技术专区、塑料包装及吹塑机械专区、橡胶机械及设备专区、中国出口机械及原料馆、生物塑料专区,以及半制品专区。去年展会除获得展商一致好评外,更获专业观众认可:

深圳市通产丽星股份有限公司采购主管梁女士说:“通产丽星主营为中高端化妆品塑胶包装的生产与销售,宝洁、欧莱雅、资生堂、安利等都是通产丽星的客户。公司很满意这次整个采购行程,希望下次这样的展会要多去,将各个生产部门的同事代表都组织去现场学习交流。这次参观国际橡塑展真的收获很大,大开眼界。我们找到自动化设备、设备配件、模具的厂商、注塑机、吹瓶机、灌装设备、切手、生产

线等,都是十分有帮助,能够提高目前生产上的效率,节约劳动力。”

CVI华谊公司的资深项目工程师 Mr. Kenny Fok 说:“公司的产品主要是塑胶颗粒,会用到挤出机、配件、附件、冷水设备等等。这次参观国际橡塑展的目的是找一些设备上经常更换的配件、工具及测试仪器、设备等,我们已找到了几家合适的供应商。这个展会的展品很齐全,发现了很多新样式的产品、技术比以前都有很大进步。”

富士康科技集团研发工程师张小兵先生说:“我负责 iPhone 和 iPad 产品的开发,其中很多部分和工序都需要用到塑胶,例如天线盖、触摸屏等。在展会上主要寻找塑胶原材料,以及加工的最新技术,以实现产品需求,并合理降低成本。参观了很多届国际橡塑展,是每年必须参观的展会,对工作起到实质性的帮助。本届展会逛足了四天,采购行程很满意,达到了预期参观的目的。”



“CHINAPLAS 2014 国际橡塑展”亦与时俱进,展出的3200多台橡塑机械设备及多元化的化工原材料中,大部分机械展品既具有节能减排的环保功能,又拥有高效、自动化等特点,而琳琅满目的化工原材料还满足不同行业的市场需求,如安全、轻量化、美观、多功能、保温、防水等。

CHINAPLAS 2014 展会报名火速,现阶段已报名的知名橡塑机械设备展商包括:海天、震雄集团、赫斯基、恩格尔机械、德马格、住重、金纬集团、金湖集团、联塑、宁波方力、马斯特模具、柳道、ACS、科乃而等。化工原材料的巨头,如巴斯夫、埃克森美孚、帝人、帝斯曼、三菱、普立万、杜邦、陶氏、沙伯基础、朗盛等亦将参与此届盛事。

(雅式)