

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.03.007

PE-HD/CF/HGB 三元复合材料的制备及力学性能^{*}

黄虹,明浩,王选伦,李又兵

(重庆理工大学材料学院,重庆 400054)

摘要:以高密度聚乙烯(PE-HD)为基体、碳纤维(CF)为增强材料,采用双辊塑炼工艺制备了PE-HD/CF复合材料,力学性能测试结果表明该复合材料的拉伸和弯曲性能随CF含量的增加而增大,但缺口冲击强度逐渐下降。在该复合材料基础上添加空心玻璃微珠(HGB)制得PE-HD/CF/HGB三元复合材料,力学性能测试结果表明当HGB用量为10份且CF用量为15份时,三元复合材料的拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度均达到最大,分别为46.98 MPa,45.69 MPa和8.17 kJ/m²,较未加HGB的PE-HD/CF复合材料分别提高了7.19%,4.17%和10.4%。扫描电子显微镜结果表明,HGB主要通过其变形和破坏来吸收冲击能量,从而提高复合材料的韧性。

关键词:碳纤维;空心玻璃微珠;高密度聚乙烯/碳纤维/玻璃微珠三元复合材料

中图分类号: TQ327.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)03-0034-04

Preparation and Mechanical Properties of High Density Polyethylene/Carbon Fiber/Hollow Glass Bead Ternary Composites

Huang Hong, Ming Hao, Wang Xuanlun, Li Youbing

(School of Material Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

Abstract: High density polyethylene (PE-HD) / carbon fiber (CF) composites were prepared by twin-roll plasticization with PE-HD as matrix and CF as reinforcement material. Mechanical properties test results indicate that with the content of CF increasing, tensile and bending properties of the composites increase but notched impact strength decreases. PE-HD / CF / HGB ternary composites were prepared through adding hollow glass bead (HGB) into PE-HD / CF composites. Mechanical properties test results indicate that when the content of HGB is 10 phr and the content of CF is 15 phr, tensile strength, bending strength and notched impact strength of the binary composite are highest, and their values are 46.98 MPa, 45.69 MPa and 8.17 kJ/m², improve by 7.19%, 4.17% and 10.4% respectively comparing with the composite without adding HGB. Scanning electron microscope observation results show that HGB can absorb impact energy through its break and deformation and then improve the toughness.

Keywords: carbon fiber ; hollow glass bead ; high density polyethylene / carbon fiber / glass bead ternary composite

碳纤维(CF)是先进复合材料中最重要最先进的增强材料之一^[1],由于具有高强度、高比模量、优异的热物理性能、化学稳定性和阻尼减震降噪性能,其与树脂、橡胶、陶瓷、玻璃、金属复合后可制作各种结构材料和绝热材料,应用于宇航的火箭、卫星、导弹、飞机等高技术领域,在汽车、机械、化工、体育、医疗等行业用途也日益扩大^[2]。

高密度聚乙烯(PE-HD)是一种结晶度高、非极性、价格低廉的通用热塑性树脂。PE-HD具有优良的成型加工性能,能耐大多数化学药品,不吸湿并具有良好的防水蒸气性,可用作包装材料,在常温甚至在-40℃低温下均具有极好的耐冲击性。但PE-HD受强度较低、硬度低、耐环境应力开裂性能差等限制,不能广泛用作结构材料^[3]。

将CF加入PE-HD中进行增强改性,制得PE-HD/CF复合材料,但CF在增强PE-HD的同时使韧性下降。因此,需再添加第三组分,进行复合改性,以求获得综合力学性能较好的复合材料。空心玻璃微珠(HGB)是一种松散、流动性好的无机粉体材料,具有较好的隔音性、阻燃性和电绝缘性,密度小,吸油率低,价格低廉,并具有强度高特点。在CF增强聚丙烯复合材料中,添加HGB起到增韧的作用^[4]。笔者在PE-HD/CF复合材料中,加入HGB,制得PE-HD/CF/HGB三元复合材料,研究HGB对PE-HD/CF复合材料能否起到增强增韧的

^{*} 重庆市教委科学技术研究项目(KJ110803)

联系人:黄虹,教授,主要从事塑料成型加工的教學和研究

收稿日期:2012-12-10

作用,从而获得综合力学性能优良的复合材料,同时也使 PE-HD/CF 复合材料的成本降低。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-HD: 60550AG- II, 兰州石化分公司;

CF: 聚丙烯腈基, 单丝直径 $0.7\ \mu\text{m}$, 长度 $5\ \text{mm}$, 华碳复合材料有限公司;

HGB: $5\ \mu\text{m}$, 深圳微纳超细材料有限公司;

硅烷偶联剂: KH-560, 上海晶纯试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

开放式塑炼机: SJK-160 型, 武汉维尔塑料机械有限公司;

电热鼓风干燥箱: CS101-1 型, 重庆试验设备厂;

注塑机: TTI-95G 型, 东华机械有限公司;

悬臂梁冲击试验机: XJU-5.5 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

电子万能(拉力)试验机: CMT 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-6460LV 型, 日本电子株式会社。

粉碎机: NPCY-50 型, 东莞市纳金机械有限公司。

1.3 试样制备

(1) PE-HD/CF 复合材料的制备。

采用 100 份 PE-HD, 调整 CF 用量在 $0\sim 25$ 份之间变化, 以 5 份为一间隔。先将 PE-HD 置于开放式塑炼机中, 调整辊距 $1\sim 2\ \text{mm}$, 温度 $135\sim 145\ ^\circ\text{C}$, 两辊间存在温差 $3\sim 5\ ^\circ\text{C}$, 需料片包覆的辊筒温度应略高, 混合时间约 $10\ \text{min}$, 直至 PE-HD 完全包裹在辊筒上呈透明状时, 逐次加入 CF; 然后混合约 $10\ \text{min}$, 在塑炼中对包辊物料实行切割和翻滚, 使物料交叉叠合、重新分配, 实现界面的无规分布, 使沿每条流线上各组分的平均浓度与整个体系的一致, 待料片色泽均匀、表面光滑时, 略减小辊距, 薄通 $4\sim 5$ 次, 拉片下辊。将片料用粉碎机粉碎成粒料, 分别注塑成标准试样。

(2) PE-HD/CF/HGB 三元复合材料的制备。

①空心 HGB 的处理。采用偶联剂 KH-560 对空心 HGB 进行表面处理^[5], 首先, 用乙醇为溶剂配制浓度为 1% 的 KH-560 溶液, 避光混合浸润 HGB $1\ \text{h}$; 然后滤掉处理液, 再用等离子水淋洗 $3\sim 5$ 次; 最后, 在 $80\ ^\circ\text{C}$ 下烘干后冷却备用。

②三元复合材料制备。采用 100 份 PE-HD, 15 份 CF, HGB 用量在 $0\sim 15$ 份之间变化, 以 5 份为一间隔。混炼工艺同 PE-HD/CF 复合材料的制备, 区别在于当添加 CF 混合约 $10\ \text{min}$ 之后, 分别添加不同用量的 HGB, 再进行混合约 $10\ \text{min}$ 。另外, 随 HGB 的加入, 物料与机器螺杆的摩擦逐渐增大, 需提高注塑时螺杆各段的温度, 从而减少塑化难度。

1.4 性能测试与表征

拉伸性能按 GB/T 1040.2-2006 测试, 采用哑铃型试样, 试验速度 $50\ \text{mm/min}$;

弯曲性能按 GB/T 9341-2008 测试, 采用哑铃型试样, 试验速度 $2\ \text{mm/min}$;

缺口冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试, 试样尺寸为 $80\ \text{mm}\times 10\ \text{mm}\times 4\ \text{mm}$, 缺口 $2\ \text{mm}$;

采用 SEM 观察不同试样的断面形貌, 首先通过离子溅射仪对试样表面进行喷金处理, 然后在试样四周粘附导电胶, 处理完成后进行观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 PE-HD/CF 复合材料力学性能

(1) 拉伸和弯曲强度。

CF 用量对 PE-HD/CF 复合材料拉伸性能的影响如图 1 所示。由图 1 可以看出, PE-HD/CF 复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量随 CF 用量的增加而增大。当 CF 用量达到 25 份时, 复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量达到最大, 其值分别为 52.43 和 $5012.5\ \text{MPa}$, 较纯 PE-HD (26.62 和 $959.7\ \text{MPa}$) 分别提高约 96.96% 和 422.3% 。当 CF 用量超过 20 份时, 复合材料的拉伸性能增大趋势变缓。

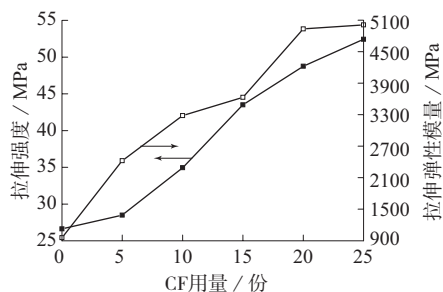


图1 CF用量对PE-HD/CF复合材料拉伸性能的影响

CF 用量对 PE-HD/CF 复合材料弯曲性能的影响如图 2 所示。由图 2 可以看出, 随 CF 用量的增加, 复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量逐渐增大。当 CF 用量达到 25 份时, 复合材料弯曲强度和弯曲弹性模量达到最大, 其值分别为 66.44 和 $6208.32\ \text{MPa}$, 较纯 PE-HD (21.4 和 $744.46\ \text{MPa}$) 分别提高约 210.47% 和 733.94% 。同时可知, CF 用量

在 15~20 份时,弯曲性能增大趋势最为明显。弯曲性能与拉伸性能变化趋势相同,说明复合材料得到了良好的增强。

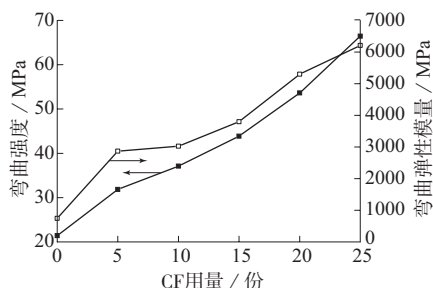


图2 CF用量对PE-HD/CF复合材料弯曲性能的影响

(2) 缺口冲击强度。

CF用量对PE-HD/CF复合材料缺口冲击强度的影响如图3所示。由图3可以看出,随CF用量的增加,复合材料缺口冲击强度逐渐降低,当CF用量为25份时最低,由 8.75 kJ/m^2 下降至 7.19 kJ/m^2 ,下降了17.83%。因为CF分布在PE-HD中,严重影响了PE-HD整体的规整性,基体连续性变差,易出现应力集中,导致冲击性能下降。

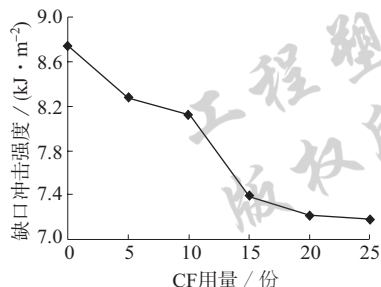


图3 CF用量对PE-HD/CF复合材料缺口冲击强度的影响

2.2 PE-HD/CF/HGB三元复合材料力学性能

(1) 拉伸和弯曲强度。

HGB用量对PE-HD/CF/HGB三元复合材料拉伸和弯曲强度的影响如图4所示。由图4可以看出,随着HGB用量的增加,三元复合材料的拉伸和弯曲强度先升高后降低。当HGB用量为10份时,三元复合材料的拉伸强度达到最大,为46.98 MPa,较纯PE-HD提高了76.48%,较未加HGB时的PE-HD/CF复合材料提高了7.19%。弯曲强度同样在HGB用量为10份时达到最大,为45.69 MPa,较纯PE-HD提高了113.5%,较未加HGB时的PE-HD/CF复合材料提高了4.17%。

(2) 缺口冲击强度。

HGB用量对PE-HD/CF/HGB三元复合材料缺口冲击强度的影响如图5所示。由图5可以看出,随HGB用量的增加,三元复合材料的缺口冲击强

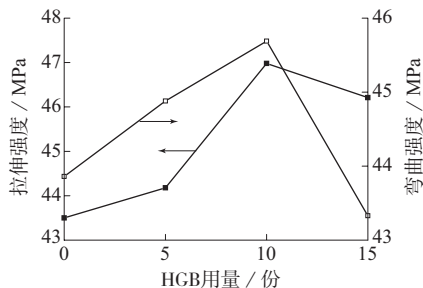


图4 HGB用量对PE-HD/CF/HGB三元复合材料拉伸和弯曲强度的影响

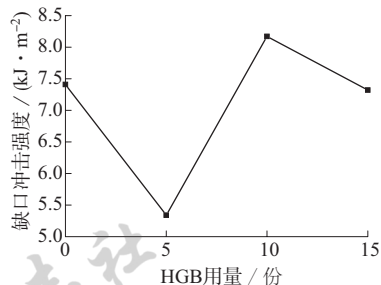


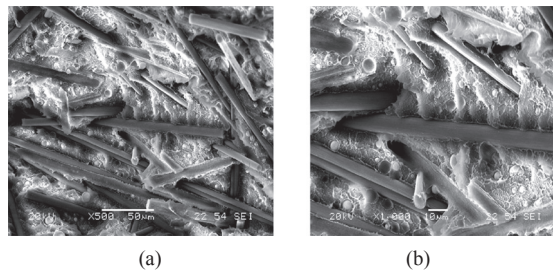
图5 HGB用量对PE-HD/CF/HGB三元复合材料缺口冲击强度的影响

度呈先降低后升高再降低的变化趋势。当HGB用量为10份时,三元复合材料的缺口冲击强度达到最大,为 8.17 kJ/m^2 ,虽然较纯PE-HD略有下降,但比未加HGB时的PE-HD/CF复合材料(7.41 kJ/m^2)提高10.4%,具有增韧效果。

根据以上现象可以得出:①HGB在一定用量下对PE-HD/CF复合材料的增韧具有一定的效果,而当其用量小于或超过一定量时,HGB起不到增韧的作用;②HGB的增韧机理主要是基体在受到冲击时,HGB发生了形变吸收了大量的冲击能量,故可提高复合材料的韧性。

2.3 PE-HD/CF/HGB三元复合材料微观形貌

针对HGB用量为5份时,PE-HD/CF/HGB三元复合材料的缺口冲击强度远低于HGB用量为10份和15份时的现象,观察了HGB用量为5份时的三元复合材料试样的冲击断面,如图6所示。

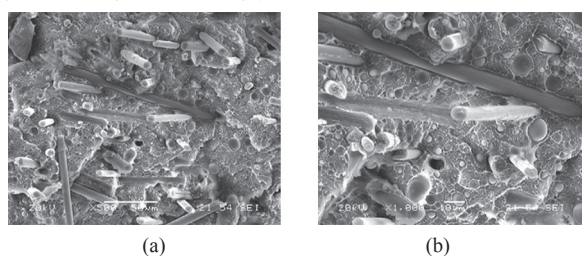


a—500倍; b—1000倍

图6 HGB用量为5份时的PE-HD/CF/HGB三元复合材料的冲击断面SEM照片

从图6可以看出,CF取向程度较好,少量的HGB分布其中且形状基本保持完好。这说明较少的HGB在PE-HD/CF体系中的分布稀疏,与体系的混合均匀程度较差,因此影响三者之间的界面结合性能,当材料受到外力作用时,刚性粒子在基体中不会发生形变、破坏等,因而不能吸收冲击能量,从而使复合材料的冲击性能变差。

图7为HGB用量为10份时的PE-HD/CF/HGB三元复合材料的冲击断面SEM照片。从图7可以看出,HGB用量增加到10份时,HGB有破损和变形现象发生,这说明HGB的破坏和变形对复合材料的冲击性能提高有一定贡献。



a—500倍;b—1000倍

图7 HGB用量为10份时的PE-HD/CF/HGB三元复合材料的冲击断面SEM照片

通过以上分析可以认为,HGB粒子在基体中受到应力发生形变、破坏等,从而吸收冲击能量,提高冲击性能。同时,随着HGB用量的增加,HGB在基体中分散均匀,其周围的树脂基体相当于在均匀分散的HGB粒子周围嵌入了具有良好界面结合和一定厚度的柔性界面相,以便在材料经受破坏时既能引发银纹,终止裂缝扩展,同时在一定形态结构下引发基体的剪切屈服,从而消耗大量的冲击能量,又能较好地传递所承受的外力,达到既增强又增韧的目的。

HGB的加入会影响PE-HD的结晶情况,其机理是HGB细化了PE-HD的晶粒。这也是HGB能够提高复合材料拉伸和弯曲强度的原因之一。

3 结论

(1)在PE-HD中加入CF可以显著提高材料的拉伸和弯曲性能,随CF用量的增加,PE-HD/CF复

合材料的拉伸和弯曲性能逐渐增大,CF对PE-HD增强作用明显。随CF用量增加,PE-HD/CF复合材料的缺口冲击强度逐渐下降。

(2)向CF用量为15份的PE-HD/CF复合材料中添加HGB,可制得PE-HD/CF/HGB三元复合材料,当HGB用量为10份时,三元复合材料的拉伸强度、弯曲强度和缺口冲击强度均达到最大,分别为46.98 MPa,45.69 MPa和8.17 kJ/m²,较未加HGB的PE-HD/CF复合材料分别提高了7.19%,4.17%和10.4%。

(3)当HGB用量为10份时,HGB主要通过破坏和变形来吸收冲击能量,同时HGB在基体中的均匀分散及对PE-HD晶粒的细化作用可提高复合材料的强度,从而对PE-HD/CF体系具有一定的增强增韧作用。

参考文献

- [1] 王强华.碳纤维增强塑料在汽车上的应用[J].玻璃钢,2004(1):35-38.
Wang Qianghua. Application of carbon fiber reinforced plastic on automobile[J]. Fiber Reinforced Plastics, 2004(1):35-38.
- [2] 张晓明,刘亚雄.纤维增强热塑性复合材料及其应用[M].北京:化学工业出版社,2007.
Zhang Xiaoming, Liu Yaxiong. Fiber reinforced thermoplastic composite and its application[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2007.
- [3] 邱求元,邢素丽,肖加余,等.碳纤维增强树脂基复合材料界面优化研究进展[J].材料导报,2006,20(S2):436-439.
Qiu Qiuyuan, Xing Suli, Xiao Jiayu, et al. Research on the interface treatment methods of CFRP[J]. Materials Review, 2006, 20(S2):436-439.
- [4] 黄虹,李道喜,明浩,等.空心玻璃微珠对碳纤维增强聚丙烯性能的影响研究[J].工程塑料应用,2012,40(4):80-83.
Huang Hong, Li Daoxi, Ming Hao, et al. Effects of hollow glass beads on properties of carbon fiber reinforced polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(4):80-83.
- [5] 黄玉东.聚合物表面与界面技术[M].北京:化学工业出版社,2003:313-323.
Huang Yudong. Surface and interface technology of polymer[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2003:313-323.

宏广橡塑油田专用管材获专利

河北宏广橡塑金属制品有限公司针对我国石化工业的发展需求,开发出了无限长度海洋石油钻探高压软管、油田用柔性复合高压输送管、油田耐高压管线等,目前这3种油田专用管材已获得国家专利。

其中,无限长度海洋石油钻探高压软管采用内外层橡

胶、尼龙材料相结合的新技术,产品韧性大大增强,使用寿命比同类产品延长2倍以上;新型油田用柔性复合高压输送管主要用于输送油、汽、醇等介质,由于加入了微量纤维,产品耐压、耐磨和耐热性能比同类产品更优;油田专用耐高压管线的工作压力可达25 MPa以上,满足了油田注水、注醇、输油的特殊使用要求。(色母粒网)