

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.03.013

模压工艺参数对热塑性 PF/CF 复合材料力学性能的影响^{*}马月¹, 钱天宝¹, 王玲¹, 王珏², 崔善子¹

(1. 长春工业大学化学工程学院, 长春 130012; 2. 大庆油田九龙实业公司, 黑龙江大庆 163853)

摘要:采用浓硝酸对短切碳纤维(CF)进行表面氧化处理,利用模压法制备了热塑性酚醛树脂(PF)/CF复合材料,讨论了成型温度和保压时间等模压工艺参数对复合材料力学性能的影响。结果表明,无论保压时间和CF含量如何变化,成型温度为170℃时的复合材料弯曲强度和缺口冲击强度总体上均比成型温度为150和160℃时的高,且在成型温度为170℃的条件下,不同CF含量的复合材料力学性能在保压时间为15 min时出现最大值的次数最多。据此,确定了短切CF质量分数在5%~25%范围内的热塑性PF/CF复合材料模压成型最佳工艺参数为成型温度170℃、保压时间15 min。

关键词:短切碳纤维;热塑性酚醛树脂;复合材料;力学性能

中图分类号:TQ327.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2013)03-0060-05

Effects of Compression Molding Process Parameters on Mechanical Properties of Thermoplastic Phenolic Resin / Short Carbon Fiber Composites

Ma Yue¹, Qian Tianbao¹, Wang Ling¹, Wang Jue², Cui Shanzi¹

(1. Changchun University of Technology Institute of Chemical Engineering, Changchun 130012, China; 2. Kowloon Industrial Company in Daqing Oil Field, Daqing 163853, China)

Abstract: Surface oxidation treatment of short carbon fiber (CF) was done by using concentrated nitric acid, then thermoplastic phenolic resin (PF)/CF composites were prepared by compression molding, and effects of compression molding process parameters such as molding temperature and packing time on mechanical properties of the composites were discussed through flexural strength and notched impact strength tests. The results show that no matter how the packing time and CF content change, the flexural strength and notched impact strength of the composites prepared at temperature of 170℃ are higher than those at 150℃ and 160℃ in general, and the appearing frequency of mechanical properties maximum for the composites with different CF content are most at 170℃ when the packing time is 15 min. So the best process parameters for the composites with the mass fraction of CF being within 5%-25% are that the molding temperature is 170℃ and the packing time is 15 min.

Keywords: short carbon fiber; thermoplastic phenolic resin; composite; mechanical property

碳纤维(CF)以其高强度、高模量、耐化学腐蚀、密度小等优良性能,成为树脂基复合材料的优异增强体之一^[1]。酚醛树脂(PF)分为热固性PF和热塑性PF,其中热塑性PF具有熔点高、阻燃性能好等优点,既可制成高绝缘电性能制品,如电子壳插座、电阻器外壳、汽车点火器等,又可制成抗震制品,如水泵外壳、电闸刀等^[2]。但由于热塑性PF具有剪切强度和冲击强度较低等缺点,限制了其使用范围。目前,以无机或有机粉状填料、玻璃纤维及其制品为增强体,研发热固性PF基复合材料的研究较多^[3-6],而对采用CF为增强体的热塑性PF基复合材料的研究较少。

热塑性PF基复合材料成型工艺有手糊、缠绕

成层、热压罐成型及模压成型等^[7]。其中模压成型法具有操作快速方便,生产效率高等特点,是最常用的成型工艺之一。然而,成型时树脂不易流动,易造成制品分层和纤维排列畸变等缺陷。实际生产中如何严格控制模压温度及保压时间等成型工艺参数是保证制品质量的关键因素^[2]。

笔者选用短切CF作为增强体,采用模压成型工艺,研究其成型温度和保压时间对不同CF含量下的热塑性PF/CF复合材料力学性能的影响,从

^{*} 日本通产省“大学与产业携手开发项目”(2000年),上海东杰高分子材料有限公司合作项目(2012年)

联系人:崔善子,博士,主要从事纤维增强树脂基复合材料研究

收稿日期:2012-12-13

而为模压制备不同 CF 含量的热塑性 PF/CF 复合材料提供成型工艺优化方面的借鉴。

1 实验部分

1.1 主要原材料

CF: 12 K, 山东天泰新材料有限公司;
热塑性 PF: 安阳市殷都树脂有限公司;
硬脂酸钙: 天津市科密欧化学试剂开发中心;
丁苯橡胶: 自制;
六亚甲基四胺: 天津市华东试剂厂。

1.2 主要仪器及设备

平板硫化机: HD-015 型, 合肥锻压机床厂;
傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: AVATRA-360 型, 美国 Nicolet 仪器公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-5500LV 型, 日本电子公司;

悬臂梁冲击试验机: XJU-22 型, 承德试验机有限责任公司;

微机控制电子万能试验机: RG 型, 深圳市瑞格尔仪器有限公司。

1.3 试样制备

(1) 短切 CF 的表面处理。

先将 CF 剪成长度为 3 mm~6 mm 的短切 CF, 并将其浸泡在丙酮溶液中, 15 h 后烘干, 以去掉 CF 表面的胶、油脂等杂质。而后, 再用浓度为 50% 的浓硝酸将其浸泡 1 h, 并用蒸馏水洗涤, 其目的是克服 CF 表面的惰性, 避免纤维与基体界面间发生降低界面粘接强度的副反应, 从而强化纤维与基体的界面粘接强度并提高复合材料界面相容性^[2]。

(2) 热塑性 PF/CF 复合材料的制备。

先将热塑性 PF 粉料、丁苯橡胶按质量比 100:12 混合, 制备 PF 混合物, 再将 PF 混合物、硬脂酸钙、六亚甲基四胺按质量比 100:1:10 混合后, 分别加入质量分数为 5%, 10%, 15%, 20% 及 25% 的短切 CF, 制备 PF/CF 混合料。然后, 利用模压成型, 在压力为 10 MPa, 成型温度为 150, 160 及 170℃, 保压时间为 10, 15 及 20 min 的条件下, 将混合料压制热塑性 PF/CF 复合材料试样。

1.4 性能测试与表征

采用溴化钾压片法, 取少量的经不同表面处理的短切 CF 粉末和溴化钾粉末按质量比 1:100 压成足够薄的试样片, 用于 FTIR 测试;

对经不同表面处理的 CF 和不同 CF 含量的复合材料的断裂截面进行喷金, 然后利用 SEM 观察

CF 表面和复合材料的断裂形貌并拍照;

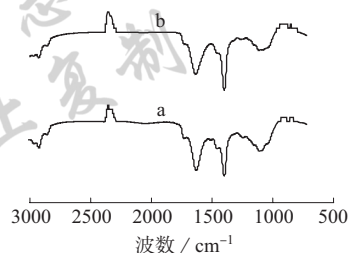
弯曲强度按 GB/T 9341-2008 测试, 试样尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm, 弯曲速度为 10 mm/min, 试验温度为 23℃;

缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试, 采用 V 型标准缺口, 试样尺寸为 60 mm×10 mm×3.5 mm。

2 结果与讨论

2.1 CF 的 FTIR 分析

图 1 为未处理 CF 和浓硝酸氧化处理 CF 的 FTIR 谱图。由图 1 可知, 无论是未处理 CF, 还是浓硝酸氧化处理 CF, 两者 1581.00 cm⁻¹ 处的由石墨单晶的平面振动而产生的石墨峰的位置及 1336.73 cm⁻¹ 处由石墨晶体里的无定型碳的晶格振动而产生的特征峰^[8-9] 的位置基本相同, 这说明经浓硝酸处理后, CF 的化学结构基本未发生变化。

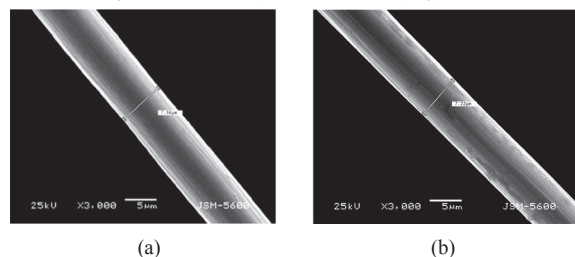


a—未处理 CF; b—浓硝酸氧化处理 CF

图 1 未处理 CF 及浓硝酸氧化处理 CF 的 FTIR 谱图

2.2 CF 的 SEM 分析

为了进一步了解未处理 CF 和浓硝酸氧化处理 CF 的不同, 对两者进行了 SEM 观察, 如图 2 所示。



a—未处理 CF; b—浓硝酸氧化处理 CF

图 2 未处理 CF 和浓硝酸氧化处理 CF 的 SEM 照片

从图 2 可以看出, 与未处理 CF 相比, 经浓硝酸氧化处理的 CF 表面粗糙度更加明显, 有大量的凹坑出现, 并且直径由原来的 7.56 μm 减小为 7.22 μm。这表明经浓硝酸氧化处理后, CF 的比表面积增大, 有利于与树脂相结合。

2.3 成型工艺参数优化

(1) 成型温度对热塑性 PF/CF 复合材料力学性能的影响。

图3示出当CF含量不同且保压时间为10,15及20 min时,不同成型温度下所制备的热塑性PF/CF复合材料弯曲强度曲线。

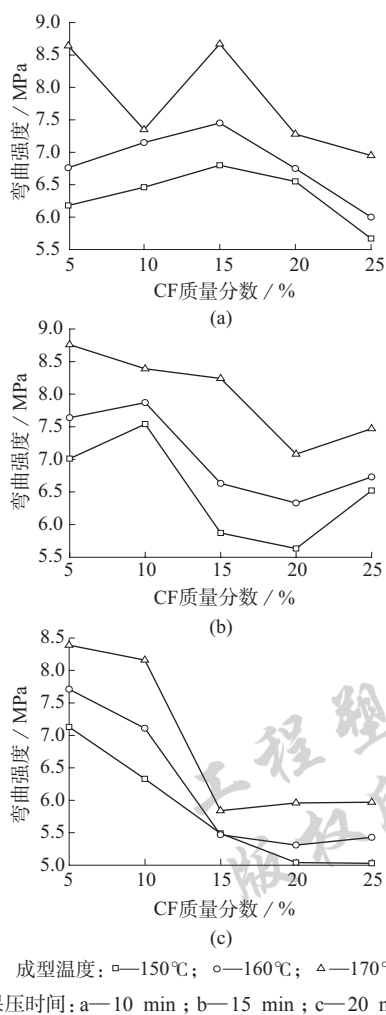


图3 不同保压时间下成型温度对不同CF含量的热塑性PF/CF复合材料弯曲强度的影响

由图3可以看出,当保压时间为10 min、成型温度为150和160℃时,复合材料的弯曲强度随CF含量的增加呈先上升后下降趋势,当CF质量分数为15%时达到最大值;而当成型温度为170℃时,复合材料弯曲强度随CF含量的增加呈S形变化,但始终高于成型温度为150和160℃时的弯曲强度。当保压时间为15 min、成型温度为150和160℃时,复合材料弯曲强度随CF含量的增加呈反S形变化,在CF质量分数为10%时达到最大值,在CF质量分数为20%时达到最小值;而当成型温度为170℃时,复合材料弯曲强度随CF含量增加呈先下降后略有升高的趋势,但始终高于成型温度为150和160℃时的弯曲强度。当保压时间为20 min时,3种成型温度下的复合材料弯曲强度均随CF含量

增加而下降,但成型温度为170℃时的复合材料弯曲强度仍然始终高于另外2个成型温度下的弯曲强度。

由以上讨论可以看出,当成型温度为170℃时,无论保压时间和CF含量如何变化,复合材料的弯曲强度始终高于成型温度为150和160℃时的弯曲强度。

图4示出当CF含量不同且保压时间为10,15及20 min时,不同成型温度下所制备的热塑性PF/CF复合材料缺口冲击强度曲线。

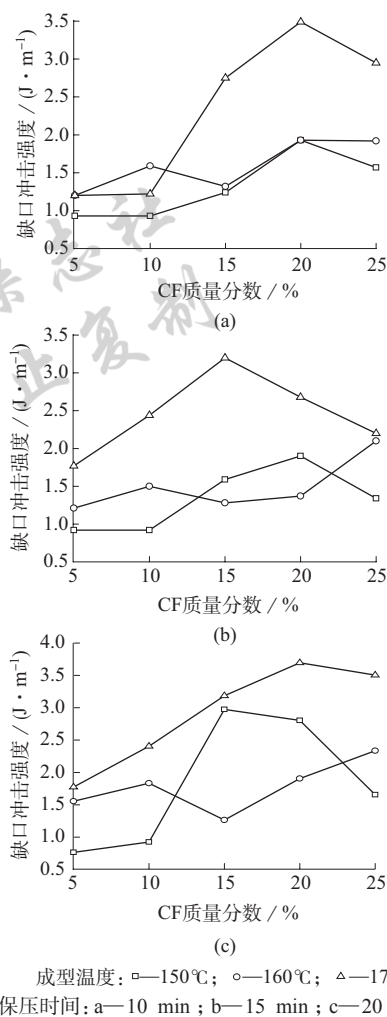


图4 不同保压时间下成型温度对不同CF含量的热塑性PF/CF复合材料缺口冲击强度的影响

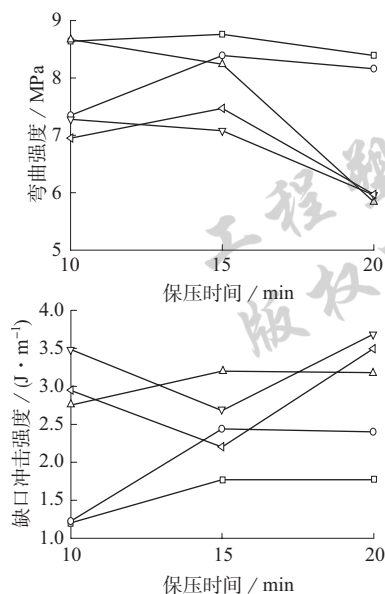
由图4可以看出,3种保压时间下,成型温度为170℃时的复合材料缺口冲击强度呈先上升后下降趋势,而成型温度为150和160℃时的复合材料缺口冲击强度变化未呈现出规律性。另外,除在保压时间为10 min、CF质量分数为10%左右的条件下,成型温度为160℃时的复合材料缺口冲击强度最大之外,其余条件下,无论保压时间和CF含量如何变

化,成型温度为 170℃时的复合材料缺口冲击强度始终高于另外 2 个成型温度下的缺口冲击强度。

综上所述,无论保压时间和 CF 含量如何变化,当成型温度为 170℃时,复合材料的弯曲强度和缺口冲击强度总体上均最大,这说明热塑性 PF/CF 复合材料的最佳模压成型温度为 170℃。这是因为,模压成型温度较低时,树脂对纤维的浸润性较差,加入的 CF 没有起到较好的增强作用,随着模压成型温度的提高,聚合物的熔融流动逐步加快,使 CF 与热塑性 PF 结合得更好,从而使复合材料的力学性能得到了提高。

(2) 保压时间对热塑性 PF/CF 复合材料力学性能的影响。

图 5 示出成型温度为 170℃时,保压时间对不同 CF 含量的热塑性 PF/CF 复合材料弯曲强度和缺口冲击强度的影响。



CF质量分数: □—5%; ○—10%; △—15%; ▽—20%; ◊—25%

图 5 成型温度为 170℃时保压时间对不同 CF 含量的热塑性 PF/CF 复合材料弯曲强度和缺口冲击强度的影响

由图 5 可知, CF 含量愈多,复合材料的弯曲强度曲线总体上愈低。随着保压时间的增加,除 CF 质量分数为 15% 和 20% 的复合材料弯曲强度呈下降趋势之外, CF 质量分数为 5%, 10% 和 25% 的复合材料弯曲强度在保压时间为 15 min 时最大; CF 质量分数为 20% 和 25% 的复合材料缺口冲击强度呈先下降后上升趋势,而 CF 质量分数为 5%, 10% 和 15% 的复合材料缺口冲击强度先升高后略有下降,最大值出现在保压时间为 15 min 处。

由以上讨论可以看出,在一定的成型温度下,

随 CF 含量的变化,复合材料的弯曲强度和缺口冲击强度与保压时间的关系未呈现一定的规律性。但由图 5 可以看出,不同 CF 含量的复合材料力学性能在保压时间为 15 min 时出现最大值的次数最多,因此可以判定热塑性 PF/CF 复合材料的最佳保压时间为 15 min。

3 结论

(1) FTIR 分析结果表明,浓硝酸氧化处理对 CF 的化学结构未产生影响。而 SEM 观察结果表明,经浓硝酸氧化处理后, CF 表面粗糙度增加,从而有利于提高 CF 与热塑性 PF 基体的相容性。

(2) 无论保压时间和 CF 含量如何变化,成型温度为 170℃时的热塑性 PF/CF 复合材料弯曲强度始终高于 150 和 160℃时的弯曲强度;除个别条件外,成型温度为 170℃时的复合材料缺口冲击强度总体上高于 150 和 160℃时的缺口冲击强度。

(3) 在成型温度为 170℃的条件下,不同 CF 含量的复合材料力学性能在保压时间为 15 min 时出现最大值的次数最多。

(4) 在 CF 质量分数为 5%~25% 范围内,热塑性 PF/CF 复合材料最佳模压成型工艺参数为成型温度 170℃,保压时间 15 min。这为模压制备不同 CF 含量的热塑性 PF/CF 复合材料提供了成型工艺优化方面的借鉴。

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: 288-289.
He Fu. Carbon Fibers and Application Technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 288-289.
- [2] 师昌绪. 材料大词典 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1994: 728, 928-929.
Shi Changxu. Dictionary of Materials [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1994: 728, 928-929.
- [3] 朱永茂, 殷荣忠, 刘勇. 2009-2010 年国外酚醛树脂及塑料工业进展 [J]. 热固性树脂, 2011, 26(2): 46-50.
Zhu Yongmao, Yin Rongzhong, Liu Yong. Development of phenolic resin and plastic industry abroad from 2009-2010 [J]. Thermosetting Resin, 2011, 26(2): 46-50.
- [4] 陈小军, 郭丽婷. 高硅氧-碳纤维增强酚醛树脂复合模压制品工艺研究 [J]. 纤维复合材料, 2009, 43(2): 43-44.
Chen Xiaojun, Guo Liting. Study on compression mold processing of high silica-carbon fiber reinforced phenolic resin products [J]. Fiber Composites, 2009, 43(2): 43-44.
- [5] 王彦明, 王威强, 李爱菊, 等. 碳纤维增强酚醛树脂/石墨复合材料双极板的低温热模压试验研究 [J]. 材料科学与工程学报,

- 2006,24(2):218-222.
- Wang Yanming, Wang Weiqiang, Li Aiju, et al. Experimental research on pressure molding formation for carbon fiber reinforced PF resin / graphite composite bipolar plate[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2006, 24(2):218-222.
- [6] 龙卧云,丁晓坤,杨晓华,等. 碳纤维增强树脂基复合材料的性能研究[J]. 理化检验-物理分册, 2006, 42(10):495-497.
- Long Woyun, Ding Xiaokun, Yang Xiaohua, et al. Study of properties of carbon fiber reinforced resin matrix composites[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part-Physical Testing, 2006, 42(10):495-497.
- [7] 陈祥宝,包建文,姜葵阳. 树脂基复合材料[M]. 北京:化学工业出版社, 2000:3-5.
- Chen Xiangbao, Bao Jianwen, Lou Kuiyang. Resin Matrix Composites[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2000:3-5.
- [8] Xu Bing, Wang Xiaoshu, Lu Yun. Surface modification of polyacrylonitrile-based carbon fiber and its interaction with imide[J]. Applied Surface Science, 2006, 253(5):2 695-2 701.
- [9] 张福勤,黄启忠,黄伯云,等. C/C 复合材料结构显微激光拉曼光谱研究[J]. 复合材料学报, 2003, 20(3):113-117.
- Zhang Fuqin, Huang Qizhong, Huang Boyun, et al. Laser raman microspectroscopy study on microstructure of C / C composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2003, 20(3):113-117.

我国模具市场前景向好,趋向国际化

近年来,随着我国模具产业的转型升级,我国模具在制造水平上,慢慢地改进,迎头赶上,渐渐地追赶上发达国家的脚步,占据着越来越大的市场份额。我国是全球制造大国,随着国内模具技术的提升,我国将成为世界模具制造基地也是大势所趋。

由于受国内经济高速增长及国际经济缓慢复苏的影响,2012年上半年我国模具市场产需两旺。国际市场由于工业发达国家努力降低工业生产成本,使我国模具仍有竞争优势,外贸情况也比较好。据不完全统计,2012年1~6月模具进出口总量为24.79亿美元,其中进口总量为11.08亿美元,出口总量为13.71亿美元,与2011年同期相比,进出口总量同比增长24.39%,其中出口总量同比增长37.93%,进口总量同比增长10.91%,出口势头一片向好。这势必助推我国模具市场趋向国际化。

但是,过去几年,原材料价格的上浮、人员工资的上涨及国际模具市场模具产品价格的下调,致使模具企业利润不断下降,利润空间日益缩小,部分模具企业出现亏损,且亏损额日益增大,也对整个模具行业的发展带来很大冲击。

据中国模具工业协会对全国270家主要模具生产企业调查,2012年产值利润率比2011年下降了2.1%,销售收入利润率比2011年下降了3.1%,全国规模以上企业全年亏损额达2.6亿,部分模具企业还面临着破产的窘境。

对我国模具企业来说,调整心态,正确分析市场、产品结构。把产品质量提上去,努力向高端、高附加值的国际模具市场靠拢显得至关重要。

预计我国工业企业利润将在未来几个月大幅增长。随着全球第二大经济体全面复苏,去年第四季度我国工业企业利润整体回升。

我国政府2月4日发布的数据显示,2012年12月我国规模以上工业企业利润总额同比增长17.3%,至8952亿元人民币(合1440亿美元)。

这是我国工业企业利润连续第三个月实现两位数的增长。2012年我国工业企业利润连续8个月下降,让投资者

感到不安,促使政府放松货币政策,并加大基础设施投资以提振增长。

中国制造业冠军联盟负责人罗百辉表示,预计2013年工业企业利润平均增长30%。同比利润增速将在第三季度达到峰值。罗百辉称,今年利润更快增长的原因是,基础设施和房地产投资大幅增长,对中国出口的需求温和回升、原材料价格下降、宽松的货币环境以及2012年基数较低。若2013年工业企业利润实现增长30%,那将标志着在去年的基础上大幅反弹。2012年全年工业企业利润仅增长5.3%。

我国经济去年增长7.8%,为13年以来的最低水平,但在连续7个季度经济增长放缓后,去年第四季度经济强劲反弹,促使工业企业利润摆脱了负增长。

罗百辉预计我国经济反弹至少在2013年上半年得以持续,模具工业企业盈利能力应该同样如此。

尽管我国工业企业利润总额回升,但某些行业仍因产能过剩和行业本身持续放缓而陷于困境。在中国统计局调查的41个行业中,29个行业利润实现增长,但去年钢材生产商利润同比下降37%,化工企业利润下降6%。而发电企业利润飙升69%,同时模具制造企业利润增长超过20%,食品加工企业利润增长近21%。去年国有及国有控股企业利润下降5.1%,至1.42万亿元。即便我国经济增长去年创出13年来的最低水平,但仍为全球经济增长贡献约三分之一。

罗百辉表示,民营企业大幅受益于去年工业企业利润增速的回升,利润总额同比增长20%,至1.82万亿元人民币,其中民营模具企业总利润达到360亿,约占工业企业总利润的2%。(慧聪网)

朗盛宣布尼龙类树脂提价

德国朗盛集团近日宣布,由于原材料成本持续大幅攀升,自2月1日起上调欧洲、中东和非洲地区商品名为Durethan的尼龙类基础级、薄膜级和挤出级树脂价格,每吨提价幅度为150欧元。

该公司的这类聚酰胺热塑性树脂主要用于食品包装膜、工业用塑料膜、单丝及作为生产复合材料的原材料。

(色母粒网)