

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.09.019

环境条件对连续碳纤维增强聚苯硫醚 复合层板层间性能的影响^{*}

张婷¹,方立²,周天睿³,郑安呐²,周晓东³,陈亮⁴

(1. 上海飞机制造有限公司航空制造研究所, 上海 200436; 2. 华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237;
3. 华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237; 4. 张家港市骏马钢帘线有限公司, 江苏张家港 215600)

摘要: 在制备高性能连续碳纤维(CF)增强聚苯硫醚(PPS)复合层板的基础上,考察了不同环境条件对连续CF增强PPS复合层板层间剪切强度(ILSS)的影响规律,包括温度、高低温循环及冻融循环。研究表明,在205℃时,连续CF增强PPS复合层板的ILSS保持率仍有40%左右;经历高低温循环或冻融循环后,ILSS随着循环次数的增加而下降,即使在经历较严苛的15次高低温循环(150℃, -50℃)或冻融循环(-50℃, 100℃)后,ILSS保持率仍达到76.5%以上。制备的连续CF增强PPS复合层板有较好的环境耐久性。

关键词: 连续碳纤维; 聚苯硫醚; 层间剪切强度; 环境耐久性

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)09-0094-05

Effects of Environmental Conditions on Lamination Property of Continuous Carbon Fiber Reinforced Polyphenylene Sulfide Composite Laminates

Zhang Ting¹, Fang Li², Zhou Tianrui³, Zheng Anna², Zhou Xiaodong³, Chen Liang⁴

(1. Aeronautic Manufacturing Technology Research Institute, Shanghai Aircraft Manufacturing Co., Ltd., Shanghai 200436, China;
2. School of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;
3. State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;
4. Zhangjiagang Junma Steel Co., Ltd., Zhangjiagang 215600, China)

Abstract : After preparing high performance continuous carbon fiber(CF) reinforced polyphenylene sulfide(PPS) composite laminates, the effects of different environmental conditions on the interlaminar shear strength (ILSS) of the continuous CF reinforced PPS composite laminate were investigated, included temperature, high-low temperature cycle and freezing-thaw cycle. The results show that the retention rate of ILSS of continuous CF reinforced PPS composite laminate is about 40% at 205℃, and ILSS declines with the increasing of cycle numbers after high-low temperature cycle and freezing-thaw cycle. However, the retention rate of ILSS is above 76.5% after 15 cycles of the high-low temperature cycle(150℃, -50℃) or the freezing-thaw cycle(-50℃, 100℃,) under serious condition. The results indicate that the continuous CF reinforced PPS laminates have good environmental durability under different environmental conditions.

Keywords : continuous carbon fiber ; polyphenylene sulfide ; interlaminar shear strength ; environmental durability

连续纤维增强热塑性树脂片材拥有优异的性能,可以在性能要求严格的领域使用,例如航空航天领域^[1-6]。目前国外已有较为成熟的连续碳纤维(CF)增强聚苯硫醚(PPS)复合材料商品。

国内针对连续CF增强PPS复合材料的研究还处于起步阶段,与国外存在着一定的技术与原料上的差距,但是在众多学者积极探索研究下,也取得了一系列的进展。姜正飞等^[7-9]采用传统的薄膜叠层模压法制备了碳纤维织物(CFF)增强PPS层压板,通过模压工艺的优化,得到力学性能优异的PPS/

CF复合材料。陈旭清^[10]首先采用熔融浸渍工艺制备连续CF增强PPS预浸带,然后利用特定的工艺将其制成单向或者双向编织物后进行模压成型。结果表明,在最佳工艺条件下,单向CF增强PPS复

^{*}上海市技术委员会资助项目(13QB1401200),中央高校基本科研业务费专项资金资助项目

联系人:周晓东,教授,主要从事聚合物基复合材料制备及成型技术、聚合物材料的界面和嵌段共聚物的组装行为及相关功能材料的研究

收稿日期:2015-06-29

合板材的平均弯曲强度为 1 767.87 MPa,弯曲弹性模量为 151.97 GPa,缺口冲击强度达到 219.32 kJ/m²,部分性能超过国外同类产品。此外,王健等^[11]将溶液浸渍法和悬浮液浸渍法结合,制备了以 PPS/聚醚砜(PESU)为基体的单向连续 CF 增强复合材料,同时研究了其力学性能。

材料在使用过程中势必遭遇不同环境的考验,因此材料性能的稳定性是评价材料优劣的重要指标之一,尤其在注重安全性的航空航天领域,故在提高材料性能的同时关注材料性能的稳定性具有十分重要的意义。陈旭清^[10]在研究成型工艺的同时,考察了不同环境对连续 CF 增强 PPS 层压复合材料性能的影响,结果表明,材料的弯曲性能在不同环境条件下有着较为优异的稳定性。由于目前国内连续 CF 增强 PPS 复合材料的研究基本处于预浸料及材料成型工艺的研究阶段,针对性能稳定性的相关报道较少。

连续 CF 增强 PPS 复合层板的层间性能很大程度上制约着材料性能的提升,良好的层间性能能够避免材料在受力过程中层间过早的破坏,从而充分发挥增强纤维的承载能力。笔者针对这一关键性能,研究了不同环境对连续 CF 增强 PPS 复合层板层间性能的影响,为今后 CF 增强 PPS 复合层板的实际应用提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PPS 粒料: Frotron[®](0309P4),美国泰科纳公司;
CF: 12K-T700,日本东丽公司。

1.2 主要仪器与设备

万能试验机: CMT4204 型,深圳新三思材料检测有限公司;

低温试验箱: DW-100L 型,苏州市奥贝思环境试验设备有限公司;

烘箱: 101A-1 型,上海实验仪器厂有限公司。

1.3 实验方法

首先利用熔融浸渍工艺制备连续 CF 增强 PPS 预浸带,然后将其制备成单向编织物(尺寸为 18 cm×20 cm)。取 6 层单向编织物,按相同的方向铺放在层压模具中进行层压成型,制备得到连续 CF 增强 PPS 复合层板,成型条件为: 预热时间 30 min,热压温度 320℃,成型压力 5.0 MPa,恒温保压时间 70 min,自然冷却^[10]。

在制备得到的连续 CF 增强 PPS 复合层板上裁

取试样,制成适合层间剪切实验的试样,分别在不同温度、高低温循环以及冻融循环条件下测试其层间剪切强度,研究环境对连续 CF 增强 PPS 复合层板层间性能的影响规律。为了减少测试过程中高温条件可能存在的热处理的效果,所有试样都在 200℃ 下热处理 5 h。

将温度设置为 25,85,145,205℃,每升温 60℃ 在万能电子试验机上测试试样的层间剪切强度,研究温度对 CF 增强 PPS 复合层板层间剪切强度(ILSS)的影响规律。

高低温循环是先将试样置于高温条件(100℃ 或者 150℃)1 h,然后将试样置于低温条件(-50℃ 或者 -20℃)1 h,并往复循环不同的次数,具体循环条件包括高温 150℃、低温 -50℃,高温 100℃、低温 -50℃以及高温 100℃、低温 -20℃。将高低温循环处理后的试样放置 24 h 后在万能电子试验机上进行测试,分别研究循环次数、不同高温和不同低温对 CF 增强 PPS 复合层板 ILSS 的影响规律。

冻融循环是先将试样置于去离子水中 1 h,接着将试样置于低温条件(-50℃)1 h,然后再将试样置于高温条件(100℃)1 h,并往复循环不同的次数。将冻融循环处理后的试样放置 24 h 后在万能电子试验机上进行测试,研究冻融循环次数对 CF 增强 PPS 复合层板 ILSS 的影响规律,并与高低温循环进行对比。

1.4 性能测试表征

根据 ASTM D2344-2000,在万能电子试验机上测试连续 CF 增强 PPS 复合层板的 ILSS,如图 1 所示。试样的长度为厚度的 6 倍,试样的宽度为厚度的 2 倍,跨距为厚度的 4 倍。测试时保持恒定速度 2 mm/min,测试环境为室温(约为 25℃)。

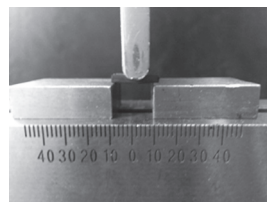


图 1 连续 CF 增强 PPS 复合层板 ILSS 测试图

ILSS 的计算公式如下:

$$ILSS = 0.75 \times \frac{P_m}{b \times h} \quad (1)$$

式中: P_m ——最大外加载荷, N;

b ——试样厚度, mm;

h ——试样宽度, mm。

2 结果与讨论

2.1 温度对连续 CF 增强 PPS 复合层板 ILSS 的影响

首先考察温度对连续 CF 增强 PPS 复合层板 ILSS 的影响规律。将试样放置于万能电子试验机的高温炉内,当炉内温度达到指定温度再稳定 10 min,使试样内部温度也达到测试温度后开始测试,结果如图 2 所示。

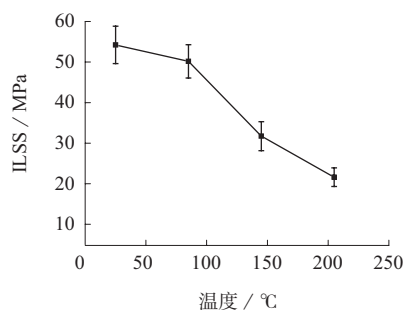


图 2 温度对连续 CF 增强 PPS 复合层板 ILSS 的影响

从图 2 可以看出,随着温度的升高,连续 CF 增强 PPS 复合层板的 ILSS 逐渐下降。主要原因是树脂基体的弱化造成的,随着温度的升高,聚合物链段从冻结状态逐步向剧烈运动状态转变,尤其当温度超过玻璃化转变温度(约为 85℃)时,树脂基体的性能下降。当温度为 85℃即达到玻璃化转变温度时,复合层板的 ILSS 保持率为 92.5%,超过玻璃化转变温度后,ILSS 大幅下降。此外,由于树脂基体和增强纤维之间的热膨胀系数不同,升高温度将导致两者的界面粘结强度下降。因此,随着温度的升高,复合层板的 ILSS 逐渐下降,但是在 205℃时,其 ILSS 保持率仍然接近 40%。

2.2 高低温循环对连续 CF 增强 PPS 复合层板 ILSS 的影响

为了考察高低温循环对连续 CF 增强 PPS 复合层板 ILSS 的影响规律,分别研究高低温循环次数、不同高温和不同低温循环次数对连续 CF 增强 PPS 复合层板 ILSS 的影响。

将高低温循环条件设置为高温 100℃、低温 -20℃,循环次数分别为 5,10 及 15 次。研究高低温循环次数对连续 CF 增强 PPS 复合层板 ILSS 的影响,结果如图 3 所示。

从图 3 可以看出,连续 CF 增强 PPS 复合层板经历不同次数的高低温循环后,ILSS 均有下降。这主要是由于树脂基体和增强纤维之间的热膨胀系数不同,经历高低温循环后,两者界面的粘结强度下降造成的。另外,在高温条件下,聚合物链段充分伸展,

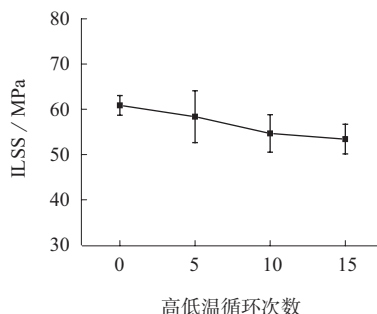
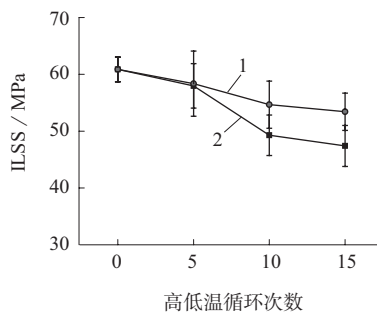


图 3 高低温循环次数对连续 CF 增强 PPS 复合层板 ILSS 的影响

温度骤降使聚合物链段急速收缩,会在材料内部产生较低的热应力,尤其在纤维与树脂的界面处。因此,随着高低温循环次数的增加,连续 CF 增强 PPS 复合层板的 ILSS 逐步下降。此外,随着高低温循环次数的增加,ILSS 的下降幅度逐渐趋于平缓。当经历 15 次高低温循环后,ILSS 的保持率为 87.7%,可见连续 CF 增强 PPS 复合层板对高低温循环并不是很敏感。

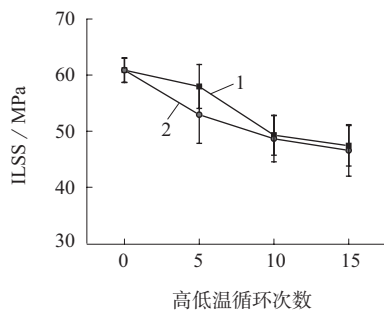
同时,对于不同的高低温循环,选取不同的低温和高温进行对比,不同低温的高低温循环对比条件为:高温 100℃、低温 -50℃和高温 100℃、低温 -20℃,不同低温的高低温循环次数对连续 CF 增强 PPS 复合层板 ILSS 的影响如图 4 所示。不同高温的高低温循环对比条件为:高温 100℃、低温 -50℃和高温 150℃、低温 -50℃,不同高温的高低温循环次数对连续 CF 增强 PPS 复合层板 ILSS 的影响如图 5 所示。



高低温温度: 1—100℃, -20℃; 2—100℃, -50℃

图 4 不同低温的高低温循环次数对连续 CF 增强 PPS 复合层板 ILSS 的影响

从图 4、图 5 可以看出,不同低温或高温的高低温循环次数对连续 CF 增强 PPS 复合层板 ILSS 也有一定影响,循环温差增大,会加大 ILSS 的下降幅度。然而,即使经历较严苛的 15 次高温 150℃、低温 -50℃条件的高低温循环,连续 CF 增强 PPS 复合层板 ILSS 的保持率仍然为 76.5%,可见在不同环



高低温温度: 1—100℃, -50℃; 2—150℃, -50℃

图5 不同高温的高低温循环次数对连续CF增强PPS复合层板ILSS的影响

境温度条件下,连续CF增强PPS复合层板的ILSS有较好的稳定性。

2.3 冻融循环对连续CF增强PPS复合层板ILSS的影响

为了考察冻融循环次数对连续CF增强PPS复合层板层间性能的影响规律,研究冻融循环次数对连续CF增强PPS复合层板ILSS的影响,结果如图6所示。

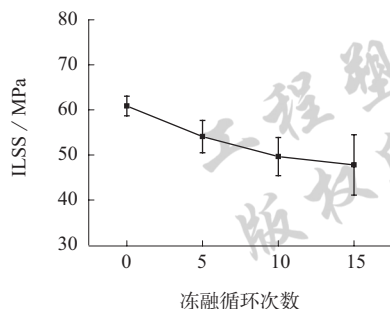
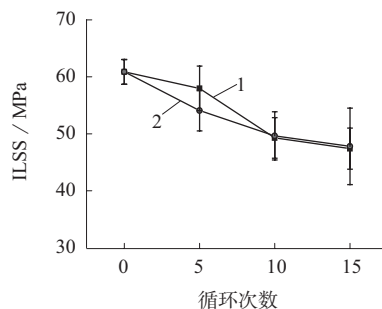


图6 冻融循环次数对连续CF增强PPS复合层板ILSS的影响

从图6可以看出,连续CF增强PPS复合层板经历不同次数的冻融循环后,其ILSS均有不同程度的下降。造成这种现象的主要原因与高低温循环一样,是由于树脂与纤维之间热膨胀系数差异及热应力产生造成的。除此之外,浸泡过程中吸收的水分经冷冻后体积膨胀,会撑开其所占据的区域,加剧树脂与纤维之间粘结性能和界面强度的下降,导致ILSS降低。但是在经历15次冻融循环后,连续CF增强PPS复合层板ILSS也保持了较高的水平,ILSS的保持率达到78.5%。

图7对比了高低温循环次数和冻融循环次数对连续CF增强PPS复合层板ILSS的影响。

从图7可以看出,当冻融循环次数小于10次时,连续CF增强PPS复合层板ILSS的下降幅度大于高低温循环下的下降幅度;当冻融循环次数大于10次时,两种情况下ILSS的下降幅度趋于一致。



1—高低温循环; 2—冻融循环

图7 高低温循环次数与冻融循环次数对连续CF增强PPS复合层板ILSS影响的对比

一方面可能是由于连续CF增强PPS复合层板的吸水量较少,在初期水分的存在影响较为明显;另一方面可能是由于连续CF增强PPS复合层板对冻融循环和高低温循环不是很敏感,使其ILSS最终保持在一个较高的水平。

3 结论

(1) 连续CF增强PPS复合层板的ILSS随着温度的升高逐渐下降。当温度为基体的玻璃化转变温度时,ILSS的保持率为92.5%;在205℃时,ILSS的保持率仍有40%左右。

(2) 连续CF增强PPS复合层板经历高低温循环后,其ILSS随着循环次数以及循环温差的增加而下降。但是即使在较为严苛的高温150℃、低温-50℃循环条件下,经历15次循环后,其ILSS的保持率仍然达76.5%。

(3) 连续CF增强PPS复合层板经历冻融循环后,其ILSS随着循环次数的增加而下降,且当冻融循环次数小于10次时,ILSS的下降幅度大于高低温循环下的下降幅度;当冻融循环次数大于10次时,两者的ILSS下降幅度趋于一致。

(4) 通过考察不同环境条件对连续CF增强PPS复合层板ILSS的影响表明,在不同使用环境下连续CF增强PPS复合层板的ILSS均有较好的稳定性。

参考文献

- [1] 叶鼎铨. 玻璃纤维增强热塑性片(板)材发展概况[J]. 玻璃纤维, 2008(3):28-34.
Ye Dingquan. Development of glass fiber reinforced thermoplastic sheets[J]. Fiber Glass, 2008(3):28-34.
- [2] Marsh G. Composites lift off in primary aerostructures[J]. Reinforced Plastics, 2004, 48(4):22-27.
- [3] Vieille B, Aucher J, Taleb L. Influence of temperature on the behavior of carbon fiber fabrics reinforced PPS laminates[J]. Materials Science and Engineering A, 2009, 517(1-2):51-60.

- [4] 张婷. 高性能热塑性复合材料在大型客机结构件上的应用[J]. 航空制造技术, 2013(15):32-35.
Zhang Ting. Applications of high performance thermoplastic composites for commercial airplane structural component[J]. Aeronautical Manufacturing Technology, 2013(15):32-35.
- [5] Vieille B, Aucher J, Taleb L. Woven ply thermoplastic laminates under severe conditions: Notched laminates and bolted joints[J]. Composites: Part B, 2011, 42(3):341-349.
- [6] Petersen D, Rolfes R, Zimmermann R. Thermo-mechanical design aspects for primary composite structures of large transport aircraft[J]. Aerosp Sci Technol, 2001, 5(2):135-146.
- [7] 姜正飞. 碳纤维织物增强聚苯硫醚基复合材料成型工艺及性能[D]. 上海: 东华大学, 2014.
Jiang Zhengfei. Molding process and properties of carbon fiber fabric reinforced polyphenylene sulfide composite[D]. Shanghai: Donghua University, 2014.
- [8] 阮春寅, 丁江平, 张翼鹏, 等. 碳纤维织物增强聚苯硫醚复合材料的制备及性能[J]. 材料导报, 2012, 26(14):77-81, 100.
Ruan Chunyin, Ding Jiangping, Zhang Yipeng, et al. Preparation and properties of carbon fiber fabric reinforced polyphenylene sulfide composites[J]. Materials Review, 2012, 26(14):77-81, 100.
- [9] 邱军, 姜世峰, 张玲玲. 碳纤维布增强聚苯硫醚复合材料的性能研究[J]. 工程塑料应用, 2002, 30(9):1-3.
Qiu Jun, Jiang Shifeng, Zhang Lingling. Study on the property of carbon fiber cloth reinforced PPS composites[J]. Engineering Plastics Application, 2002, 30(9):1-3.
- [10] 陈旭清. 连续碳纤维增强聚苯硫醚层压复合材料制备及性能研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2013.
Chen Xuqing. Study on preparation and property of continuous carbon fiber reinforced poly(phenylene sulfide) laminates[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2013.
- [11] 王健, 孙巧英, 李朝. 热压工艺对单向连续碳纤维增强聚苯硫醚 / 聚醚砜复合材料力学性能的影响[J]. 化工新型材料, 2012, 40(7):61-63.
Wang Jian, Sun Qiaoying, Li Chao. Influence of preparation conditions on interface bond force of fiber-reinforced polyethersulphone composites[J]. New Chemical Materials, 2012, 40(7):61-63.

生物降解地膜有望替代传统聚乙烯地膜

经过 30 多年的发展和应用,地膜覆盖已成为我国最重要的农艺技术之一,在西北地区甚至形成了没有地膜覆盖就无法进行农业生产的局面。目前,一方面地膜覆盖被纳入国家和地方农业生产的重大推广应用技术,另一方面地膜残留污染也是国家“一控、两减、三基本”的农业面源污染防治的重点内容。因此,在地膜覆盖面积继续扩大的基础上,实现地膜回收率大幅度提高是一项极为艰巨的任务,必须采取源头控制和高效回收两条腿走路的防控策略,确保农业部近期提出到 2020 年实现当季农膜回收率达到 80% 以上的目标。

地膜回收是一项难度极大的工作,它包括地膜回收和再生利用两个过程。针对农业生产实际与残留地膜的特点,我国研发出的弹齿式、滚筒式、气力式、滚轮缠绕式和齿链式等残膜回收机等,已处于世界先进水平,但与我国农业生产实际仍然存在差距。改进和简化机具结构,降低作业成本和提高工作效率是当前面临的最大挑战,也是实现地膜从田间到田头的关键所在。

回收的废旧地膜主要有以下几种处理方法。一是填埋法,但由于残膜不易腐烂,终将对环境造成污染,所以这种方法应用得越来越少。二是焚烧法,该方法把地膜燃烧产生的热能用于发电或其它方面。三是回收再利用,通过分解废旧地膜,回收乙烯或提炼石油制品进行再利用,或将其进行再生处理,制成塑料制品。

越来越多的国家已倾向于通过各种技术手段来实现废旧薄膜的循环和利用。根据机理不同,废旧地膜回收利用可以分为物理循环利用、化学循环利用以及能量循环利用。废旧地膜的热值极高,因此通过热能回收具有很大潜力,日本和德国等都已建立了专门的废塑料处理工厂,显示出良好的经济效益。

可降解地膜替代聚乙烯(PE)地膜是解决农田残膜污染的最佳途径,能够从源头解决地膜残留问题。按照降解机理可分为光—氧降解和全生物降解两种产品。在国内,经过近几年的研究,已形成了聚酯材料工程设备的系统集成技术体系,建立了较大规模的降解材料合成车间,并显现出良好的应用前景。采用促进降解剂进行普通 PE 塑料降解也是一个研究热点,将具有催化聚乙烯光 / 热降解的促进降解剂通过特殊方式加入到 PE 中,可以生产出能降解的 PE 材料。近年来,我国在这方面的研究和应用取得很大进展,但需要加强相关研究,从机理和降解可控性方面取得突破,从而保障该类地膜产品的安全应用。

总体来看,由于可降解地膜降解和应用的复杂性,同一配方的降解地膜在不同的地方、对不同作物有不同的降解表现,必须通过应用研究才能推广使用。与普通 PE 地膜相比,降解地膜成本过高是一个致命问题。随着未来材料科学的发展,以及工艺水平的提高,以生物质为主要原料的生物降解地膜将会替代传统 PE 地膜,成为解决“白色污染”的最终途径。
(工程塑料网)

今年 12 月起卢旺达将禁用塑料包装材料

卢旺达标准局发布规定称,为了提高对环境的保护力度,自今年 12 月起将禁止使用塑料包装材料。

卢旺达标准局认为塑料包装材料含有增塑剂,对人体健康会产生不良影响,对环境也造成污染。

目前卢旺达约有 20 家企业使用塑料包装材料,包括部分饮料、食品加工企业。按照此规定,这些企业均需在今年 12 月之前将包装生产线由塑料原料改成玻璃瓶包装。根据该项规定,所有使用塑料包装材料的企业将被要求替换成玻璃材质包装,以减少塑料对人体和环境的不良影响。

(中国聚合物网)