

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.08.019

CF 表面处理对 PA66 / CF 复合材料性能的影响^{*}

张显果,孙春燕,朱帅甫,孙兴志,闫盼盼,吴海宏

(河南工业大学机电工程学院,郑州 450001)

摘要:以 10% 碳纤维(CF)增强尼龙 66(PA66)为实验对象,采用液相酸化法和自制 PA 上浆剂两种方法对 CF 进行表面处理,实验了不同处理方法对 CF 表面状态的影响,用红外光谱测试了不同处理后的官能团,并分析测试了 CF 表面状态对 PA66 / CF 复合材料微观结构与力学性能的影响。实验结果表明,在混合酸溶液中加入过硫酸铵可以有效地提高 CF 表面酸化速率。自制的 PA 上浆剂使 CF 表面活性基团密度提高,改善了与 PA66 基体的相容性,其界面微观结构有所改善,结合强度有所提高。由此制备的 PA66 / CF 复合材料,拉伸强度由 115 MPa 提高到 162 MPa,提高了 40.87%。冲击强度由 7.8 kJ/m² 提高到了 11.2 kJ/m²,提高了 43.59%。

关键词:碳纤维; PA66 ; 液相酸化; 上浆剂; 力学性能

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)08-0082-05

Impact of Surface Modification of Carbon Fiber on Properties of PA66 / CF Composites

Zhang Xianguo, Sun Chunyan, Zhu Shuaifu, Sun Xingzhi, Yan Panpan, Wu Haihong

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract : Taking 10% mass fraction of carbon fiber(CF) reinforced polyamide(PA) as an experimental object, two modification methods of CF, including liquid phase acidification and a new polyamide sizing agent self-developed were tested. Functional groups on CF were analyzed with infrared spectra and the impacts of surface state of CF on microstructure and mechanical properties of PA66 / CF composite were analyzed further. The results indicate that CF surface acidification rate is effectively increased in mixed acid with ammonium persulfate. Active functional group density on CF is increased with self-developed PA sizing agent and the compatibility between polyamide matrix and CF and interface microstructure are improved. Accordingly, mechanical properties of PA66 / CF composite are increased. The tensile strength of PA66 / CF composite increase from 115 MPa to 162 MPa, increased by 40.87%, and impact strength increase from 7.8 kJ/m² to 11.2 kJ/m², increased by 43.59%.

Keywords : carbon fiber ; PA66 ; liquid phase acidification ; sizing agent ; mechanical property

碳纤维(CF)是由碳质先驱体纺丝,交联、碳化而成的高性能纤维,它具有高的强度、弹性模量,良好的耐热、阻尼、减震等性能优点,同时具有良好的导电、导热性能,可编织,是复合材料重要的增强体之一。在航天、飞行器制造等方面获得成功应用,现已成为这些领域的四大结构材料之一。

目前,CF 增强树脂基复合材料主要是以热固性塑料为主,如环氧树脂、双马来酰亚胺、热固性聚酰亚胺^[1-5]。随着 CF 复合材料向汽车轻量化、体育运动器材等领域的应用发展,开发成型周期短,制造成本低,易于回收再利用的 CF 复合材料受到了重视,CF 增强热塑性树脂复合材料应运而生^[6-7]。

影响树脂基复合材料力学性能的重要因素是 CF 与基体树脂的界面微观结构以及界面结合强度。提高界面结合强度的途径主要有:增加 CF 表面的

活性基团,主要是羟基、羧基、环氧基团等含氧官能团,提高 CF 表面浸润性、表面自由能等^[8-10]。由于 CF 表面主要是碳氢键,呈现化学惰性,表面光滑。为了提高 CF 与树脂基体的相容性,提高其界面结合强度,人们对 CF 表面改性处理进行了大量的研究,提出了表面氧化法^[11]、表面涂层技术^[12]、 γ 射线辐照法^[13-14]、电化学聚合法^[15]等。为了保护 CF 表面不受损伤,同时改善 CF 与基体的相容性,商业 CF 多经过表面上浆处理。上浆剂以环氧树脂为主,主要面向热固性树脂复合材料体系。对于热塑性树脂体系而言,由于其分子量高,黏度较大,基团种类多,加工温度高,经环氧树脂上浆处理的 CF 与其相

^{*} 国家自然科学基金项目(51373048)

联系人: 吴海宏,教授,主要从事材料加工方面的研究

收稿日期: 2014-05-28

容性有限^[16]。

为了改善CF与热塑性树脂基体的相容性,提高复合材料的力学性能,笔者以CF增强尼龙66(PA66)为实验对象,对CF进行两种不同的处理工艺。首先是采用常规混合酸对其进行液相酸化处理。其次是根据相似相容原理,考虑到基体PA66的功能化基团种类,制备PA上浆剂。对不同处理工艺制备的CF复合材料的微观结构以及力学性能进行了比较分析,为进一步工业化制备高性能CF增强PA66复合材料提供实验基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料

CF:T300,日本东丽工业株式会社;

PA66树脂:ERP27,神马实业股份有限公司。

1.2 主要设备与仪器

双螺杆挤出机:SHJ-35型,海天塑机集团有限公司;

注塑机:SA-160型,南京科倍隆机械有限公司;

电子万能试验机:5582型,美国Instron公司;

冲击试验机:ZBC1251-B型,美国美特斯公司;

场发射扫描电子显微镜(FESEM):FEG650型,美国FEI公司。

1.3 CF及其表面处理

笔者采用的CF为T300,单丝直径为7 μm,拉伸强度为3 530 MPa,拉伸弹性模量为230 GPa,表面经环氧树脂上浆处理。为了探索CF表面处理对其与PA66基体相容性的影响,在本实验中,首先采用烧蚀法对CF进行退浆处理。对退浆后的CF进行清洗、烘干,并重新采用液相酸化和自制PA上浆剂两种方法进行表面处理。

(1) 液相酸化。

按一定比例配置浓硫酸和浓硝酸的混合酸溶液,调节其pH值在4左右。将CF置入该溶液中,在60℃的温度下酸化处理30 min。取出后放入碱溶液中进行中和,最后用去离子水清洗、烘干。为了加快酸化速度,可在上述溶液中加入适量的过硫酸铵。

(2) 上浆处理。

将一定量的低分子水溶性PA树脂溶解到多元醇中,加入适量的环氧树脂。为了改善上浆剂的力学性能、涂覆性能与粘合强度,在上述溶液中加入芳香族乙烯基共聚物、马来酸酐接枝共聚物 and 无机盐。将黏度调节至600~1 000 Pa·s。

利用上述上浆剂对退浆后的CF进行上浆处理。利用上浆剂中自带的亲水性基团,提高与PA66基体的相容性,从而改善界面微观结构,进而提高复合材料的力学性能。采用红外光谱仪对处理后CF的表面活性基团进行分析测试。

1.4 复合材料制备

采用熔融共混法,将处理后的CF按10%质量分数在双螺杆挤出机上与PA66基体树脂进行共混挤出,制备CF增强PA66复合材料。为了防止PA66在加热过程中产生热降解和酸化降解,加入适量的热稳定剂和抗氧化剂。为了提高CF在基体中的分散性,并使熔体能够很好地包覆纤维,以改善样品的表面质量,加入适量的高流动相,如高熔体流动速率聚丙烯。为了获得较高的纤维长径比,CF由螺杆第7段喂入,并在该处螺杆组合中增加啮合元件。具体挤出工艺条件如表1所示。

表1 挤出成型主要工艺参数

料筒温度/℃	机头温度/℃	螺杆转速/(r·min ⁻¹)	喂料电机频率/Hz
1区:170; 2~11区:265	270	200	10

采用挤出粒料在注塑机上进行力学性能测试标准试样的注塑加工,试样加工标准参照ISO527-2和ISO180进行,注塑的工艺条件如表2所示。

表2 标准样条的注塑工艺

料筒温度/℃	冷却时间/s	注射压力/MPa	保压压力/MPa	模具温度/℃
1区:270; 2~3区:280; 4区:280	20	80	60	110

1.5 力学性能测试

力学性能测试包括拉伸性能和冲击性能测试,测试条件按ISO527-2-2012和ISO180-2000标准执行。每个工艺条件下测试5个样条,性能结果取其平均值。拉伸试验在电子万能试验机上进行,冲击试验在冲击试验机上进行。

1.6 微观结构分析

采用FESEM观察表面处理过的CF表面形貌和注塑试样拉伸断口微观结构。

2 结果与讨论

2.1 CF表面处理后的红外光谱分析

图1为CF经不同表面处理后的红外光谱分析结果,其中经环氧上浆剂处理的试样标记为1[#],混合酸及混合酸加过硫酸铵液相处理的试样分别为2[#]和3[#],经自制的PA上浆剂处理的为4[#]。由图1

可以看出,与环氧上浆剂相比,经混合酸液相酸化处理,CF表面功能化基团密度有所提高,但改善并不明显。在混合酸中加入适量的过硫酸铵,可以提高CF表面处理效果。经配制的上浆剂处理后,CF表面亲水基团—OH, —COOH密度明显提高。显然,这是由上浆剂中含有较多的亲水基团组分所决定的。

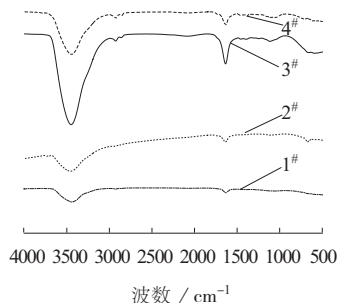


图1 CF表面处理后的红外光谱图

2.2 表面处理方式对复合材料力学性能的影响

CF经不同表面处理后,复合材料的拉伸强度和冲击强度测试结果如图2、图3所示。

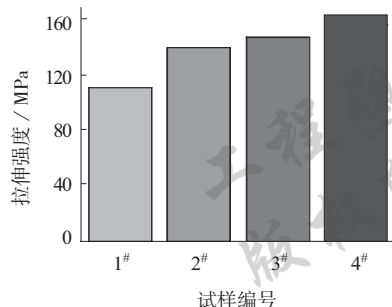


图2 不同表面处理方式下CF增强PA66的拉伸强度

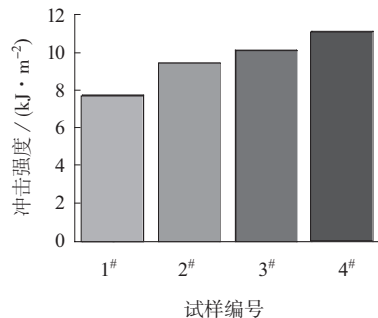


图3 不同表面处理方式下CF增强PA66的冲击强度

由图2、图3可看出,CF增强PA66的力学性能与CF表面的官能团有关。在混合酸中加入酸化剂,使CF表面的官能团密度有所提高,相应地,复合材料的拉伸强度和冲击强度都有所提高。采用与其基体相容性好的PA作为表面上浆剂,在纤维和基体界面处形成了化学键与物理吸附的协同作用,使复合材料的拉伸强度由115 MPa提高到162 MPa,提高了40.87%。冲击强度由7.8 kJ/m²提高到了

11.2 kJ/m²,提高了43.59%。然而,采用该处理工艺,需要严格控制酸化时间。酸化时间过长,会降低CF自身的强度,从而降低复合材料的力学性能。

2.3 采用不同上浆剂时复合材料拉伸断口微观形貌

在几种表面处理工艺中,采用PA作为上浆剂制备的复合材料的力学性能最好,这是由于上浆剂中的亲水基团,如—COOH, —OH等,与基体相互作用的结果^[17-18]。根据复合材料力学分析,复合材料在外载作用下,其拉伸强度与冲击强度与应力在界面处传递行为有关。对于树脂基复合材料而言,树脂与纤维间良好的浸润性是十分重要的。浸润不良会在界面上产生空隙,导致界面缺陷和应力集中,使界面强度下降,从而使复合材料力学性能下降。图4、图5分别为经环氧处理和自制上浆剂处理后复合材料的拉伸断口的微观结构。

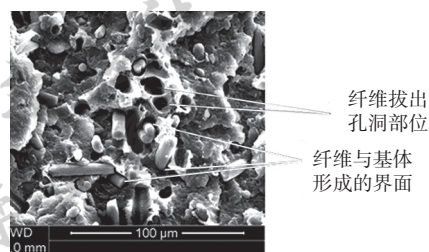


图4 采用环氧上浆剂时复合材料拉伸断口微观形貌

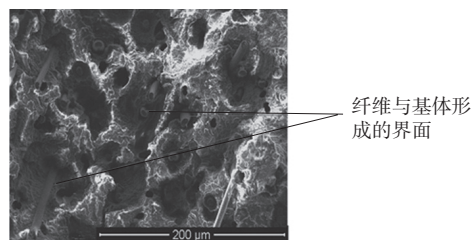


图5 采用自制PA上浆剂时复合材料拉伸断口微观形貌

从图4、图5可以看出,环氧树脂上浆剂与PA66基体的界面浸润性较低,界面处形成大量的缺陷。经PA上浆剂处理后,CF与基体的浸润性明显改善,在断裂前,界面处发生塑性变形,提高了应力传递的阻力,从而使复合材料的力学性能提高。由图5可以推断,在材料断裂过程中,化学键与物理吸附的共同作用,提高了复合材料的力学性能。

2.4 不同表面处理后CF及复合材料的微观形貌

CF经液相酸化处理后,复合材料力学性能的变化可以用机械啮合理论进行分析。图6为经过不同表面处理后CF的表面微观形貌。由图6可以看出,经混合酸氧化处理后CF表面粗糙度增加(3#),这增加了CF表面积,提供了较多的与基体粘合的啮合中心。根据Wenzel方程,当粗糙因子达到临界状态

时,产生自发的毛细作用,表面孔穴或锯齿凹处的空气被熔体挤出,从而形成良好嵌接或啮合,增加机械啮合强度,从而提高界面结合强度。啮合作用是界面增效的重要途径之一^[19]。

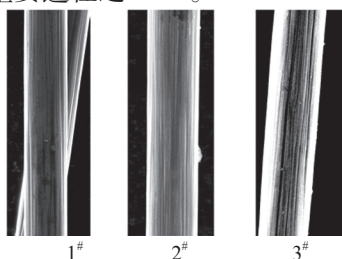
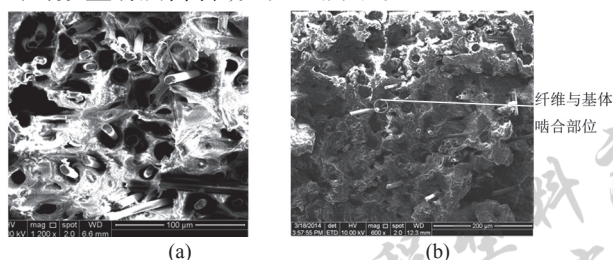


图6 不同表面处理CF的表面微观形貌

进一步对CF复合材料拉伸断口的微观结构进行分析,可以发现,随着纤维表面粗糙度增加,纤维与树脂基体的机械啮合作用加强,纤维由基体中拨出的数量有所降低,如图7所示。



a—混合酸处理;b—混合酸加过硫酸铵处理

图7 CF经液相酸化处理后复合材料拉伸断口的微观形貌

2.5 液相酸化处理时间对复合材料力学性能的影响

CF经不同液相酸化处理后,复合材料的力学性能测试结果如图8、图9所示。

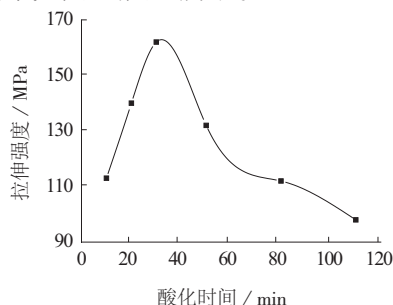


图8 酸化时间对拉伸强度的影响

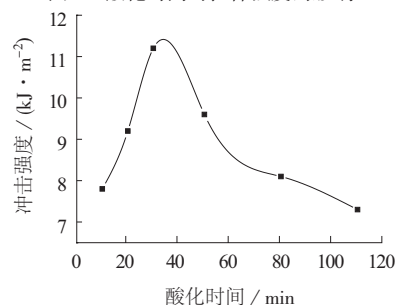


图9 酸化时间对冲击强度的影响

由图8、图9可以看出,随着酸化时间的增加,

复合材料的拉伸强度及冲击强度皆有所提高。但酸化时间超过某一临界值,CF发生表面损伤,导致其自身力学性能下降,故复合材料力学强度也开始下降。

3 结论

CF表面处理对其复合材料的微观结构以及力学性能有重要影响。环氧树脂上浆剂处理的CF与热塑性PA66基体的相容性有限,其复合材料力学性能不高。采用与其基体相容性好的PA作为表面上浆剂,在纤维和基体界面处形成了化学键与物理吸附的协同作用,使复合材料的拉伸强度由115 MPa提高到162 MPa,提高了40.87%。冲击强度由7.8 kJ/m²提高到了11.2 kJ/m²,提高了43.59%。CF经液相酸化处理后,表面官能团密度有所提高,同时表面粗糙度增加,这增加了基体与纤维间的化学键合作用以及机械啮合作用,增加了纤维由基体拨出的阻力,从而使复合材料的力学性能有所提高。但是,如果酸化时间过长,则纤维产生表面损伤,其自身强度下降,复合材料的力学性能也有所下降。

参考文献

- [1] Li Min, Liu Hongxin, Gu Yizhuo, et al. Effects of carbon fiber surface characteristics on interfacial bonding of epoxy resin composite subjected to hygrothermal treatments[J]. Applied Surface Science, 2014 (288): 666–672.
- [2] Ehsan Moaseri, Morteza Maghrebi, Majid Baniadam. Improvements in mechanical properties of carbon fiber-reinforced epoxy composites: A microwave-assisted approach in functionalization of carbon fiber via diamines [J]. Materials and Design, 2014(55):644–652.
- [3] 张宝艳,李萍,陈祥宝. 新型改性双马来酰亚胺树脂体系 [J]. 高分子材料科学与工程, 2000(2):67–69.
Zhang Baoyan, Li Ping, Chen Xiangbao. An novel modified bismaleimide resin system[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2000(2):67–69.
- [4] 丁东,肇研,罗云烽,段跃新,等. 上浆剂对碳纤维增强双马树脂基复合材料力学性能的影响 [J]. 材料工程, 2009(S2): 200–203.
Ding Dong, Zhao Yan, Luo Yunfeng, et al. Study on mechanical behavior of CF / BMI composites affected by different sizing of carbon fiber[J]. Journal of Material Engineering, 2009(S2): 200–203.
- [5] 曹振兴,矫维成,刘文博,等. 利用碳纤维电热效应修复碳纤维复合材料界面 [J]. 复合材料学报, 2013(S1): 295–299.
Cao Zhenxing, Jiao Weicheng, Liu Wenbo, et al. Resistance heating for carbon fiber PEI composite interface [J]. Acta Materialiae

- Compositae Sinica, 2013(S1): 295-299.
- [6] 黄玉东,曹海琳,邵路,等.碳纤维复合材料界面性能研究[J].宇航材料工艺,2002(1):19-24.
- Huang Yudong, Cao Hailing, Shao Lu, et al. Surface modification of carbon fiber and its impact on the performance of composite materials[J]. Aerospace Materials & Technology, 2002(1):19-24.
- [7] Drescher P, Thomas M, Borris J, et al. Strengthening fibre / matrix interphase by fibre surface modification and nanoparticle incorporation into the matrix[J]. Composites Science and Technology, 2013(74): 60-66.
- [8] Peng Qingyu, Li bin, He Xiaodong, et al. Duintersfacial enhancement of carbon fiber composites by poly(amido amine) functionalization [J]. Composites Science and Technology, 2013(74): 37-42.
- [9] Qian X, Zhi J H, Chen L Q, et al. Effect of low current density electrochemical oxidation on the properties of carbon fiber reinforced epoxy resin composites[J]. Surf Interface Anal, 2013, 45(5): 937-942.
- [10] Dai Zhishuang, Shi Fenghui, Zhang Baoyan, et al. Effect of sizing on carbon fiber surface properties and fibers / epoxy interfacial adhesion[J]. Applied Surface Science, 2011(2579): 680-698.
- [11] Tiwari S, Bijwe J, Panierb S. Gamma radiation treatment of carbon fabric to improve the fiber -mat rix adhesion and tribo-performance of composites [J]. Wear, 2011, 271(9-10): 2184-2192.
- [12] Peng Qingyu, Li Yibin, He Xiaodong, et al. Interfacial enhancement of carbon fiber composites by poly(amido amine) functionalization[J]. Composites Science and Technology, 2013(74): 37-42.
- [13] Sarac A S , Tofail S A M , Serantoni M, et al. Surface characterisation of electrografted random poly [carbazole-co-3-methylthiophene] copolymers on carbon fiber:XPS, AFM and Raman spectroscopy[J]. Appl Surf Sci, 2004, 222(1-4): 148-165.
- [14] 王源升,朱珊珊,姚树人,等.碳纤维表面改性及其对复合材料性能的影响[J].高分子材料科学与工程,2014(2): 16-20.
- Wang Yuansheng, Zhu Shanshan, Yao Shuren, et al. Surface modification of carbon fiber and its impact on the performance of composite materials[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2014(2): 16-20.
- [15] Dai Zhishuang, Shi Fenghui, Zhang Baoyan , et al. Effect of sizing on carbon fiber surface properties and fibers / epoxy interfacial adhesion[J]. Applied Surface Science, 2011(257): 6980-6985.

茂名石化自主开发的高端透明聚丙烯正式投放市场

近日,中国石化自主开发的全新高抗冲耐低温透明聚丙烯专用料正式投放华南市场,茂名石化自主开发的PPB-MT25-S填补了国内高端透明聚丙烯原料市场空白,多家国内外知名企业均已确定采购意向并实现采购。

茂名石化PPB-MT25-S是按照某国际知名品牌厂家的特殊需求,由化工销售华南分公司联合北京化工研究院、茂名石化历时两年研究,经过多次改进开发而成的。开发过程中,面对重重困难,他们积极走访调研,先后联系家居用品、日化包装、食品包装、无纺布等不同行业龙头企业试料,又联合茂名石化研究院走访试用企业,根据反馈试用结果,确定产品改进方向。

针对目前市场上普通透明聚丙烯耐低温抗冲击性能不足的特点,在保持产品高透明度的同时大幅提高耐低温抗冲击性能,使之能广泛用于生产耐低温保鲜盒、大型整理箱、低温食品包装、日化包装等透明塑料制品。通过3个批次的试生产,该产品终于成功定型,并入选中国石化科技攻关“十条龙”项目。

该产品技术含量高、生产难度大,是国内唯一耐低温高抗冲透明聚丙烯专用料。同时该项目也开创了挖掘用户需求、自主开发中国石化树脂新产品的新模式。(工程塑料网)

三宁化工:国家补助4000万元建设己内酰胺项目

日前国家发改委下达2014年产业转型升级专项中央预算内投资计划,湖北三宁化工股份有限公司年产20万t己内酰胺建设项目获得国家无偿补助资金4000万元,这是

2008年国家设立产业转型升级专项以来,湖北省单个项目获得国家补助资金最多的一个项目。

据介绍,己内酰胺是重要的石油化工中间体和有机化工原料之一,可进一步加工成锦纶纤维、工程塑料、塑料薄膜等,具有十分广泛的应用领域。湖北三宁化工股份有限公司己内酰胺项目位于枝江市姚家港化工园,厂区占地1100亩,总投资50亿元。项目于2012年7月开工建设,第一条年产10万t己内酰胺生产线于2013年7月竣工投产,产生了良好的经济效益。该项目全部工程计划于2015年建成投产,届时,该项目将实现年销售收入50亿元,创利税10亿元,新增就业人数1400多人。

三宁化工己内酰胺项目的投产,填补了湖北省该产品的空白,国家无偿资金的支持,将进一步加快三宁公司从煤化工、磷化工等基础化工向石油化工的精细化工领域迈进,对于引领和推动全市化工产业转型升级具有重要的意义。

(慧聪塑料网)

我国聚酯工业丝产能居世界首位

近期,聚酯工业丝的市场表现抢眼。目前我国聚酯工业丝产能约为130万t/a,占全世界聚酯工业生产量的60%左右,居世界聚酯工业丝产能首位。同时,我国聚酯工业丝产业越来越集中于国内10家左右的生产企业,使得议价能力得到很大提升。

尽管行业回暖迹象明显,但工业丝行业产能依然存在阶段性过剩的趋势,再加上今年新增产能的出现,产品价格可能受到压制。(慧聪塑料网)