

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.04.021

碳纤维布表面处理对酚醛树脂复合材料力学性能的影响^{*}

田琳娜, 崔善子

(长春工业大学化学工程学院, 长春 130012)

摘要:以碳纤维布(CB)为增强相,丁苯橡胶为增韧剂,酚醛树脂(PF)为基体,通过模压成型工艺制得了PF/CB复合材料,研究了CB表面处理方式、丁苯橡胶含量及加工成型温度对PF/CB复合材料的界面结合及力学性能的影响。结果表明,丙酮处理CB、氧化处理CB及加工成型温度的提高都能改善纤维与基体的结合程度,提高界面结合力。但氧化处理CB随着加工成型温度的提高,易断裂,对复合材料的增强作用有所减弱。丁苯橡胶加入量为12%时PF的加工及冲击性能为最佳。

关键词:碳纤维布;酚醛树脂;表面处理;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(2012)04-0076-04

Effects of Surface Treatment of Carbon Fiber Cloth on Mechanical Properties of Phenolic Resin Composites

Tian Linna, Cui Shanzi

(Department of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China)

Abstract: Carbon fiber cloth (CB) reinforced phenolic resin (PF) composites were prepared through compression molding process with CB as reinforcement, styrene butadiene rubber as toughening agent, PF as matrix. The results showed that the carbon fiber cloth immersed with acetone and oxidized by the concentrated sulfuric acid, and raise of the processing molding temperature could improve the bonding and mechanical properties of PF/CB composites. But with the improvement of molding temperature, CB oxidized easily brokened, and weakened the inhancement for composite. When the amount of styrene butadiene rubber was 12%, the processing and impact properties of PF/CB composite was the best.

Keywords: carbon fiber cloth; phenolic resin; surface treatment; composites; mechanical properties

近年来,碳纤维(CF)增强酚醛树脂(PF)基复合材料广泛应用于医疗体育器材、航空航天等领域。CF作为增强相时,可分为短切CF、长CF和CF织物增强。李密丹等^[1-4]分别利用短切CF、CF单丝增强PF树脂,而有关CF织物增强PF的研究报道相对较少。CF织物具有良好的铺覆性,沿纤维方向变形小,比短切CF和长CF具有更高强度和韧性^[5]。笔者选用CF正交编织平纹布(CB)作为增强相,丁苯橡胶为增韧剂,制备了PF/CB复合材料,研究了CB的表面处理方式、加工成型温度及丁苯橡胶含量对PF/CB复合材料力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PF:安阳市殷都树脂有限公司;

CB:经向与纬向尺寸分别为T300-1000和T300-1000,经纬密度为9根/9根/cm,市售;

丁苯橡胶:自制;

硬脂酸钙:天津市科密欧化学试剂开发中心;

六亚甲基四胺:天津市华东试剂厂。

1.2 仪器及设备

油压千斤顶:QYL50D型,常熟千斤顶厂;

平板硫化机:HD-015型,合肥锻压机床厂;

悬臂梁冲击实验机:XJU-22型,承德实验机有限责任公司;

缺口制样机:QYJ型,深圳市新三思材料检测有限公司;

微机控制电子万能实验机:RG型,深圳市瑞格尔仪器有限公司。

1.3 试样制备

(1)CB预浸料的制备

将CB浸渍在丙酮溶液中15h后烘干,然后在50%浓硫酸中浸泡1h,经过蒸馏水洗涤,干燥后备用。

^{*} 日本通产省“大学与产业携手开发项目”

联系人:田琳娜,硕士,从事碳纤维增强树脂基复合材料研究

收稿日期:2012-02-07

(2) PF/CB 复合材料的制备

将 PF、丁苯橡胶、六亚甲基四胺、硬脂酸钙按一定质量比在容器中混合均匀,将平板硫化机预热至一定温度(150,160,170℃),压力设定为 10 MPa,再把配制好的 PF 混合料倒入模具,其中分别加入未处理 CB、丙酮处理 CB 和氧化处理 CB。预热 5 min,热压 10 min,保压 10 min,压制成 CB/PF 复合材料。

1.5 性能测试

(1) 冲击性能

在悬臂梁冲击试验机上,采用 V 型标准缺口样条,尺寸为 60 mm×10 mm×3.5 mm,按 GB/T 1843-2008 测试。

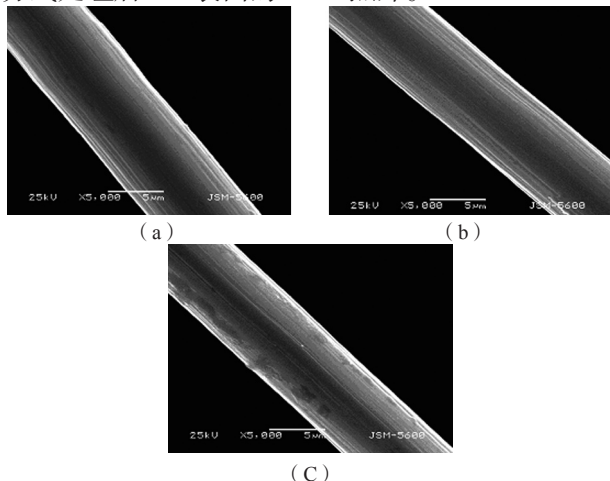
(2) 弯曲性能

在微机控制电子万能试验机上,试样尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm,进行三点弯曲试验,弯曲速度为 10 mm/min,实验温度为 23℃,按 GB/T 9341-2008 测试。

2 结果与讨论

2.1 CB 的表面处理

CF 增强复合材料通过界面层来传递应力^[6],所以界面层结合度的高低将直接影响复合材料的力学性能。由于 CF 在纺丝过程中以环氧树脂为上胶剂,活性表面积小,与基体粘结不好,所以使用前需进行表面处理^[7]。CF 经丙酮溶液浸渍后,表面的胶、油脂等杂质就会被除去;而用浓硫酸氧化处理 CB,不仅可以除掉表面吸附的杂质,还可以增加纤维的比表面积,且表面活性官能团也会增加,从而增大界面结合力,增强复合材料的力学性能^[8-9]。图 1 是不同方式处理后 CB 表面的 SEM 照片。



a—未处理 CB ; b—丙酮处理 CB ; c—浓硫酸氧化处理 CB
图 1 不同方式处理 CB 表面的 SEM 图

由图 1 可看出,未处理的 CB 表面比较光滑,纵向纹路较少,沟槽比较浅;丙酮处理的 CB 纵向纹路有所增多,沟槽的深度有所增加,但表面仍比较光滑;经过浓硫酸氧化处理的 CB,可以明显看出纤维表面粗糙,且被浓硫酸氧化腐蚀,有大量凹坑产生,这有利于 CB 与基体很好的结合。

2.2 CB 的表面处理方式对 PF/CB 复合材料力学性能的影响

用未处理、丙酮处理和浓硫酸氧化处理的 CB,在 150,160,170℃的成型加工温度下,分别制得不同的 PF/CB 复合材料,并对其进行弯曲和冲击性能测试,测试结果如图 2、图 3 所示。

从图 2 可以看出,丙酮处理和未处理 CB 增强 PF 的弯曲强度都随成型温度的升高而上升,但在相同成型温度下,丙酮处理 CB 后,复合材料的弯曲强度远高于 CB 未处理时的弯曲强度。丙酮处理 CB 与氧化处理 CB 相比,在 150~155℃时,氧化处理 CB 增强 PF 的弯曲强度略高。但随着成型温度的升高,氧化处理 CB 增强 PF 的弯曲强度呈下降趋势,而丙酮处理 CB 增强 PF 的弯曲强度呈上升趋势。在 155~170℃时,丙酮处理 CB 增强 PF 的弯曲强度反而高于氧化处理 CB 增强 PF,且两者相差的程度也随着成型温度的升高而逐步增大。

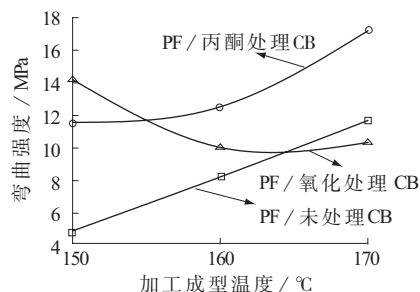


图 2 成型温度对不同表面处理 PF/CB 复合材料弯曲强度的影响

从图 3 可以看出,丙酮处理 CB 与未处理 CB 增强 PF 相比较,在 150~170℃成型温度范围内,冲击强度曲线几乎重合,都呈现先下降后上升的趋势。氧化处理 CB 增强 PF 的冲击强度随着成型温度的上升而下降,在 150~160℃时,冲击强度下降较缓慢;当上升到 160~170℃时,冲击强度呈明显下降状态。

在 150~165℃时,氧化处理 CB 增强 PF 的冲击强度高于未处理 CB 和丙酮处理 CB 增强 PF 的冲击强度;在 165~170℃时,未处理 CB 和丙酮处理 CB 增强 PF 的冲击强度可能略高于氧化处理 CB

增强 PF 的冲击强度。

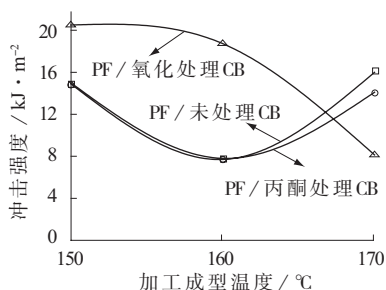


图3 成型温度对不同表面处理 PF/CB 复合材料冲击强度的影响

综上所述,氧化处理的 CB 与基体的相容性较好,可以与基体形成很好的界面层。当加工成型温度稍低时, CB 可发挥较好的增强作用,但随着加工成型温度提高,聚合物的熔融流动也逐步加快,受到氧化腐蚀的 CB 可能因剪切力的增大而易断裂,增强作用有所下降,进而导致复合材料的力学强度下降。相比未进行处理的 CB,丙酮处理的 CB 与基体的结合要好一些,使复合材料的弯曲强度得到提高,但对冲击强度没有明显的影响。

2.3 PF/CB 复合材料冲击断裂破坏形貌分析

为了进一步了解不同表面处理方式的 CB 增强 PF 复合材料在不同成型温度下呈现不同力学状态的原因,对其进行了冲击断裂破坏形貌分析。

图4、图5及图6分别是不同成型温度下的未处理、丙酮处理和浓硫酸氧化处理 CB 增强 PF 复合材料的冲击断裂破坏形貌图。

从不同的表面处理方式来看,图4中基体与 CB 相脱离,说明未处理的 CB 与 PF 结合得不是很好;图5中 PF 与 CB 脱离的程度减小,说明经过丙酮浸渍的 CB 与 PF 基体形成了较好的界面层;图6中,复合材料已很少出现 PF 与 CB 的脱离,说明氧化处理 CB 与基体的结合程度较好,但沿纤维垂直方向出现纤维丝的断裂,这可能是因浓硫酸氧化腐蚀了 CB 而破坏了纤维结构。

从成型温度来看,在 170℃ 时, PF 与不同表面处理方式的 CB 都可形成较好的界面层,断裂面趋向平滑,呈现脆性断裂状态。这说明随着加工成型温度的升高, PF 基体与 CB 的脱离程度降低,界面结合力得到提高。

从图4~图6所示的冲击断裂形貌可以看出, PF/CB 复合材料的断裂韧性比较差,这可能是由于 CF 本身韧性比较差造成。如果界面层很脆,而结合强度却很大,则由纤维断裂引起的裂纹将会沿垂直于纤维方向扩展,进而导致相邻的纤维相继发生断

裂,复合材料断裂韧性变差。从图4a,5a,6a及6b可以看出,这四个试样经冲击后未发生完全断裂,仍有部分纤维相连,但基体已完全断裂。而且,与其他试样相比,基体与纤维出现脱离的程度更明显,说明这四个试样的界面结合强度相对较低一些。所以,如果界面结合强度降低,那么纤维断裂引起的裂纹可能会改变方向,从而沿着界面扩展,遇到纤维有缺陷的地方,裂纹可能会越过纤维,继续沿界面扩展,形成一个曲折的路径,这样就会消耗更多的断裂功,测出的冲击强度值较大,这也与图3显示的结果相符。

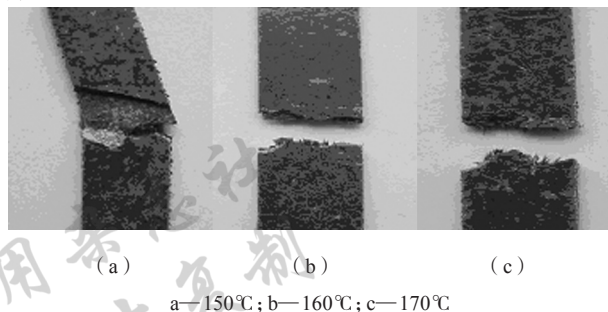


图4 不同成型温度下 PF/未处理 CB 复合材料冲击断裂破坏图

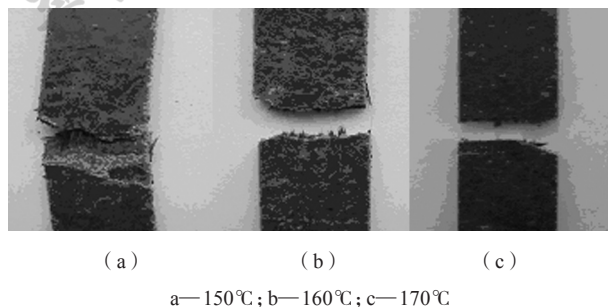


图5 不同成型温度下 PF/丙酮处理 CB 复合材料冲击断裂破坏图

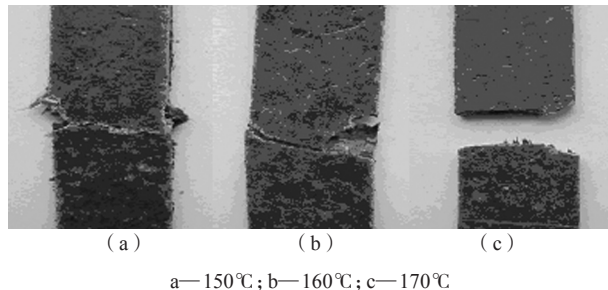


图6 不同成型温度下 PF/氧化处理 CB 复合材料冲击断裂破坏图

2.4 丁苯橡胶对 PF/CB 复合材料力学性能影响

PF 属于脆性材料,模压成型时不易成型,且脱模困难,易形成碎片。加入橡胶则可以提高 PF 的成型性。在橡胶增韧 PF 的固化过程中,会有不同程度的接枝或嵌段共聚反应^[10],橡胶加入量的多少,将影响 PF 的力学性能。因此,对丁苯橡胶含量为 12% 和 24% 的 PF 力学性能进行比较。图7示

出加工成型温度与 PF/CB 复合材料冲击强度的关系。

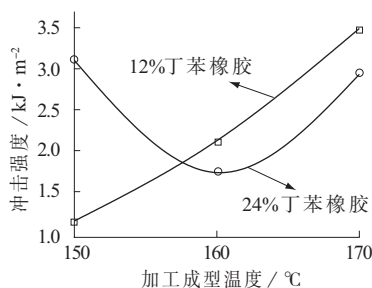


图7 加工成型温度与 PF/CB 复合材料冲击强度的关系

从图7可以看出,当丁苯橡胶含量为12%时,PF的冲击强度随着加工成型温度的提高呈线性增长。成型温度每提高10℃,冲击强度提升近一倍;当丁苯橡胶含量为24%时,PF的冲击强度却随着成型温度的提高先下降后上升。

当成型温度低于158℃左右时,丁苯橡胶含量为24%的PF的冲击强度要高于丁苯橡胶含量为12%的PF;当加工成型温度高于158℃左右时,前者的冲击强度要小于后者。

综上所述,将PF中丁苯橡胶加入量控制在12%左右,冲击性能就会得到明显的改善,且变化较稳定。

3 结论

(1)加工成型温度的提高、丙酮处理CB、氧化处理CB都能改善纤维与基体的结合程度,提高界

面结合力。但CB经氧化后腐蚀致结构破坏,随着加工成型温度的提高,易断裂,对复合材料的增强作用有所减弱。

(2)丁苯橡胶的加入量控制在12%时,PF的加工成型性提高,冲击性能也可得到明显改善,且变化较稳定。

参考文献

- [1] 李密丹. 短碳纤维增强酚醛树脂基石墨复合材料力学性能[J]. 北京印刷学院学报, 2009, 17(4): 69-71.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 李劲, 李伟, 范群, 等. 碳纤维单丝带对酚醛树脂基复合材料力学性能的增强作用[J]. 复合材料学报, 2006, 23(1): 51-55.
- [5] 李超, 丘哲明, 刘建超. 碳布复合材料力学性能研究[J]. 纤维复合材料, 2003, 20(4): 23-24.
- [6] 霍奇金森 J M. 先进纤维增强复合材料性能测试[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [7] 杨永岗, 贺福, 王茂章, 等. 碳纤维表面处理及其评价[J]. 材料研究学报, 1996, 10(5): 460-464.
- [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.
- [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.
- [10] 王艳志, 马勤, 冯辉霞. 酚醛树脂的复合改性研究进展[J]. 应用化工, 2009, 38(2): 286-288.

2012 年生物降解塑料将成行业热点

日本地震、欧债危机、宏观调控等问题在2011年笼罩着全球塑料市场,对塑料行业造成了莫大的冲击。

对于2012年来说,大宗商品可能会在一系列挫折中前行,迎来关键性的一年。生物降解塑料的环保优势突出,德国、法国、意大利、西班牙等欧盟国家开始对降解塑料区别征税或强制使用,澳洲、亚洲、美洲等国家和地区也逐步推广。国内广州、珠海、云南也开始推动使用,预计政策将推动未来5年全球三大生物降解塑料需求年均增速将保持30%左右。

据调查报告称,预计到2018年,全球生物塑料市场将实现17.8%的年均增幅,销售额将达到28亿美元。欧洲是目前全球最大的生物塑料市场。

在2010年需求最大的是淀粉基塑料,其次是聚乳酸。在2010年全球生物塑料需求总量中,生物降解塑料约占92%。但据调查称,到2018年,非生物降解生物塑料占生物塑料市场的比例将超过47%。

迄今为止,生物降解塑料继续占据生物塑料市场的主导地位,然而,技术发展和产品创新将要改变这种趋势。基于

这点,可再生原料的非生物降解塑料在未来几年内,在生物塑料市场将成为越来越重要的两大市场。

与此同时,亚洲地区塑料产业正在发展,而我国和印度正在对泰国等塑料产业发达的国家发起挑战。如今塑料制品对环境造成的影响正受到关注。环保人士与塑料产业主管都认为,塑料产业今后需要采用更多的生物塑料来生产更多的塑料制品。

(慧聪塑料网)

2011 年中国日用塑料行业利润总额逾 81 亿元

2011年末,我国日用塑料制造工业企业达1732家,行业总资产达907.6亿元,同比增长16.09%。数据显示:2011年,我国规模以上日用塑料制造工业企业实现主营业务收入达1764.5亿元,同比增长23.95%;实现利润总额达81.1亿元,同比增长26.63%。

2011年1~12月,全国日用塑料制品的产量达458.37万t,同比增长5.26%。从各省市的产量来看,广东省日用塑料制品的产量达129.9万t,同比增长11.32%,占全国总产量的28.34%。紧随其后的是浙江、江苏和山东,分别占总产量的21.55%、9.71%和7.67%。

(工程塑料网)