

CF/PPS 编织复合材料的制备及力学性能研究

张佳新, 梅启林*

(武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070)

摘要: 采用混编法制备碳纤维(CF)/聚苯硫醚(PPS)混编织物,通过模压成型制备出连续碳纤维增强聚苯硫醚复合板材。研究铺层层数、热压温度、热压时间、树脂含量和处理混编织物的硅烷偶联剂种类对复合板材力学性能的影响,采用万能材料试验机、扫描电子显微镜、SEM-EDS 等手段对碳纤维和复合材料层压板进行表征。结果表明碳纤维增强聚苯硫醚复合板材的最佳工艺条件为:铺层层数为 20 层,热压温度为 330 ℃,热压时间为 30 min,树脂质量分数为 50.2%;使用硅烷偶联剂 KH560 处理后,复合板材力学性能显著提高,其拉伸强度和弯曲强度分别为 920.1 MPa、890.6 MPa。

关键词: 聚苯硫醚; 热塑性复合材料; 混编织物; 硅烷偶联剂

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-8000(2020)1-0076-06

1 引言

聚苯硫醚(PPS)是一种分子主链由苯环和硫原子交替排列的线性半结晶高聚物,具有优异的耐热性、阻燃性、介电性能、尺寸稳定性、耐化学腐蚀性等^[1,2]。由于聚苯硫醚塑料脆性大、耐冲击强度低,一般需要与纤维等增强材料复合改性,改善其力学性能和韧性^[3]。

热塑性复合材料与热固性复合材料相比,具有以下优点:①预浸料稳定,无存放时限;②成型周期短,易于实现自动化生产;③韧性较高,抗冲击性能好;④吸湿率低,耐湿热性能好;⑤可回收再利用^[4]。目前热塑性复合材料大多是短纤维增强热塑性复合材料,其力学性能较低,不能满足航空航天领域高性能要求,这使得人们开始关注连续纤维增强热塑性复合材料。热塑性树脂由于熔体粘度较大,增强纤维浸润比较困难,不同的浸渍工艺对复合材料的性能影响较大。浸渍工艺可分为两大类:一类是预浸渍法,包括溶液浸渍工艺、熔融浸渍工艺;一类是后浸渍法,包括薄膜层叠法、粉末浸渍法、纤维混编法、混杂纤维法^[5,6]。

Vielle 等^[7]研究了温度对碳纤维织物增强聚苯硫醚层压板在不同载荷下力学性能的影响。Lona 等^[8]研究了具有不同结晶度对 CF/PPS 层压板的表面形态、热性能和机械性能的影响。姜正飞等^[9]采用薄膜层叠法,制备出性能优异的碳纤维增强聚苯硫醚复合板材,其拉伸强度和弯曲强度分别为 762

MPa、720 MPa。Bedriye 等^[10]研究了碳纤维表面涂层对碳纤维增强聚苯硫醚复合材料性能的影响。结果表明,表面涂层 CF/PPS 复合材料的拉伸强度高于未涂层的复合材料。

纤维混编法是指将增强纤维和热塑性树脂纤维分别作为经纱和纬纱,然后进行混编得到混编织物。用这种方法制备的热塑性复合材料具有铺覆性好、可设计性强、生产效率高、成本低及可靠性好等优点^[11]。本文以碳纤维为经纱,聚苯硫醚纤维为纬纱,采用混编法制得平纹编织布,然后通过模压成型工艺制备出碳纤维增强聚苯硫醚层压板,确定了最佳的工艺条件。

2 实验

2.1 主要原料及设备

碳纤维,SYT45 型 3 K,中复神鹰碳纤维有限责任公司;聚苯硫醚纤维,线密度为 400 D,生茂特种织造科技有限公司;硅烷偶联剂 KH550、KH560、KH570,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;半自动打样机,SGA598-SD 型,江阴市通源纺机有限公司;平板硫化机,QLB-350×350×2-0.25MN,上海橡胶机械一厂。

2.2 实验方法

2.2.1 编织混编织物

选择规格为 70 的棕框,以 3 K 碳纤维为经纱,穿过棕框,将经纱收紧,然后以多股聚苯硫醚纤维为纬纱,通过半自动打样机二维编织制备平纹织物。

收稿日期: 2019-03-04

作者简介: 张佳新(1995-),男,硕士研究生,主要从事树脂基复合材料方面的研究。

通讯作者: 梅启林(1970-),男,教授,主要从事树脂基复合材料方面的研究,meiqilin@whut.edu.cn。

2.2.2 碳纤维表面处理

碳纤维在织造之前会进行上浆处理,以减少起毛断丝,从而保护碳纤维性能。目前商业级碳纤维上浆剂主要是环氧树脂类热固性上浆剂,由于其耐热性差,在高温下易分解,阻碍树脂浸渍,从而降低界面强度,因此需要将上浆剂去除^[12]。方法一:将混编织物放入丙酮中浸泡 24 h,然后放入 80 °C 烘箱中烘 12 h;方法二:将混编织物放入质量分数为 10% 的稀硝酸溶液中浸泡 24 h,然后再放入 80 °C 烘箱中烘 24 h^[13]。

2.2.3 混编织物表面处理

分别配制浓度为 2% 的 KH550、KH560、KH570 硅烷偶联剂溶液,并用醋酸调节 pH 值至 4.5~5.5 (KH550 本身呈碱性,不用调节 pH)。将经过去浆处理的混编织物放入硅烷偶联剂溶液中浸泡 4 h,拿出晾干,待溶剂挥发后,放入 80 °C 烘箱中烘 24 h。

2.2.4 CF/PPS 复合材料层压板的制备

对混编织物进行裁剪,尺寸为 200 mm×200 mm,放入压制板材厚度为 4 mm 的模具中,再用平板硫化机进行板材压制,实验条件设置如下:铺层层数分别为 14 层、16 层、18 层、20 层、22 层,热压温度分别为 300 °C、310 °C、320 °C、330 °C、340 °C,热压时间分别为 10 min、20 min、30 min、40 min,经纬苯硫醚纤维股数分别为 4 股、6 股、8 股,见图 1。

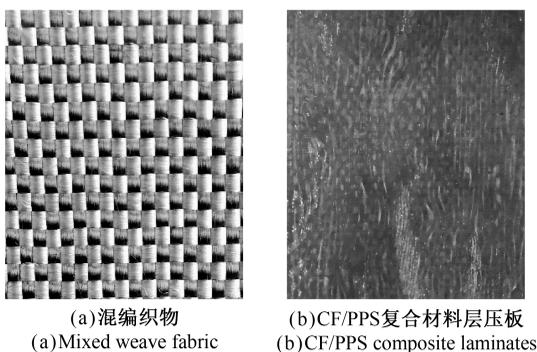


图 1 混编织物和 CF/PPS 复合板材的表面状态

Fig. 1 The surface state of mixed woven fabric and CF/PPS composite laminate

2.3 材料性能表征

拉伸性能:参考标准 GB/T 1447—2005 测试,试样规格为长为 180 mm,端头宽为 20 mm,中间平行段长为 55 mm,宽为 10 mm,厚度为 4 mm 的哑铃状,测试速度为 2 mm/min; **弯曲性能:**参考标准 GB/T 1449—2005 测试,试样规格为长为 80 mm,宽为 10 mm,厚为 4 mm 的直条状,测试速度为 2 mm/min,测量仪

器采用深圳市瑞格尔仪器有限公司生产的 RGM-4100 型电子万能材料试验机。纤维浸润及断口形貌分析:采用日本电子株式会社生产的 JSM-IT300 型扫描电子显微镜。碳纤维 SEM-EDS 面扫:采用德国蔡司生产的场发射扫描电子显微镜附加 X 射线能谱仪。

3 结果与讨论

3.1 碳纤维表面去浆处理

图 2 为不同方法处理的 CF 表面形貌。从图 2 (a) 中可以看出碳纤维表面含有较多上浆剂;从图 2 (b) 中可以看出碳纤维表面大部分的上浆剂已被除去,但仍有部分上浆剂包覆在碳纤维上,去除不完全;从图 2 (c) 中可以看到碳纤维表面的上浆剂几乎被全部除去。

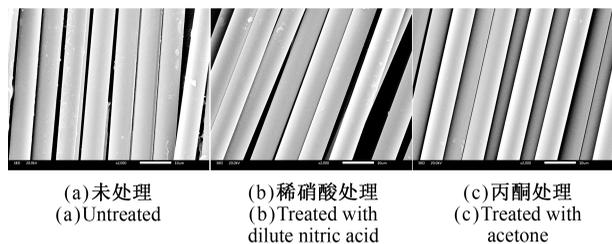
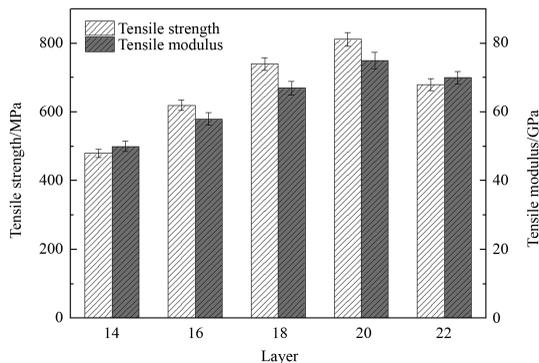


图 2 不同方法处理的 CF 表面形貌

Fig. 2 The surface morphology of CF treated by different methods

3.2 铺层层数对复合板材力学性能的影响

固定热压温度、热压时间,采用不同铺层层数制得的层压板力学性能如图 3 所示。可以看出随着铺层层数从 14 层增加至 22 层,板材的拉伸强度和弯曲强度先增大后减小,当铺层层数为 20 层时,层压板的拉伸强度和弯曲强度达到最佳,分别为 810.3 MPa、748.9 MPa,这是由于模具厚度固定导致板材厚度不变,增加铺层层数使得板材孔隙率减小,但是当铺层层数过大时,压力会导致 PPS 树脂流失,CF 不能被完全浸润,层压板力学性能降低。



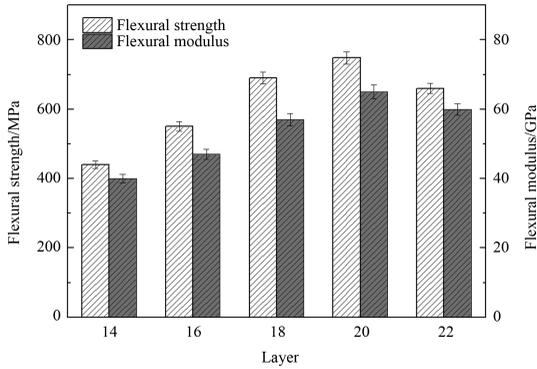


图3 板材力学性能随铺层层数的变化趋势

Fig. 3 Tendency of mechanical properties of laminates with the number of layers

3.3 热压温度对复合板材力学性能的影响

铺层层数为20层,固定热压时间,板材力学性能随热压温度的变化趋势如图4所示。可以看到随着热压温度升高,板材的拉伸强度和弯曲强度先增大后减小。这是因为热压温度升高会导致树脂粘度降低,使得树脂更容易浸润碳纤维。但是当温度超过330℃后,树脂发生交联,粘度增大,阻碍了树脂对纤维的浸润过程。

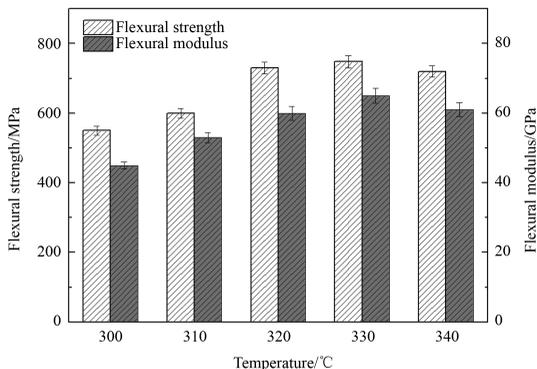
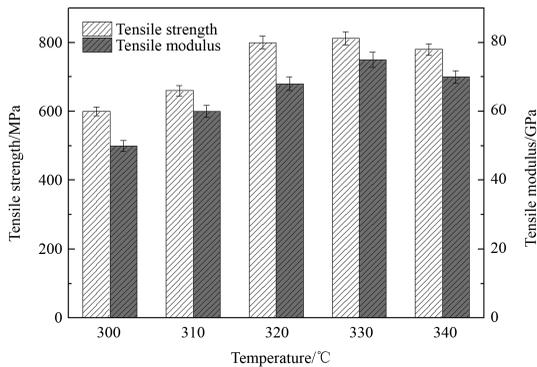


图4 板材力学性能随热压温度的变化趋势

Fig. 4 Tendency of mechanical properties of laminates with temperature

3.4 热压时间对复合板材力学性能的影响

铺层层数为20层,热压温度为330℃,板材力学性能随热压时间的变化趋势如图5所示。可以看到随着热压时间的增加,板材的拉伸强度先增大后减小。这是因为树脂在高温条件下会发生交联,随着热压时间的增加,树脂的交联度越来越大,适当的交联能够改善板材的力学性能,但是过度交联会使PPS变硬、变脆,减小板材的拉伸强度。就弯曲强度而言,由于树脂过度交联,层压板层间相互连接,层间分层变得困难,因此弯曲强度逐渐增加。

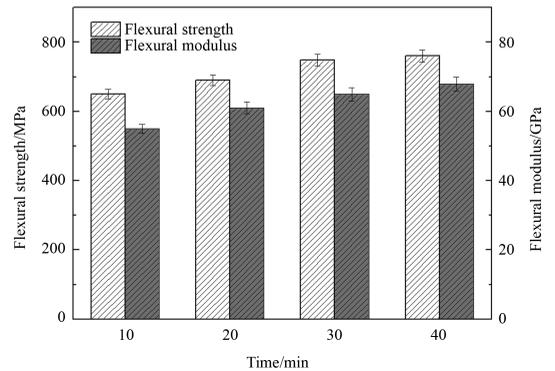
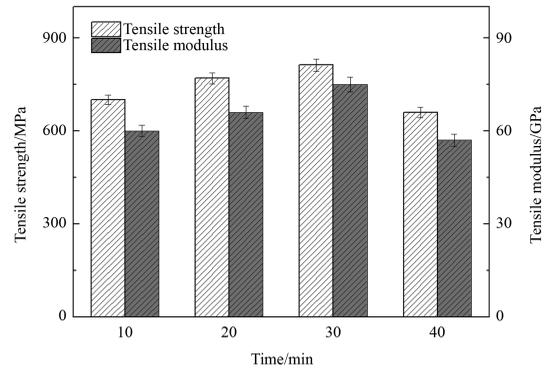


图5 板材力学性能随热压时间的变化趋势

Fig. 5 Tendency of mechanical properties of laminates with time

3.5 树脂含量对复合板材力学性能的影响

以碳纤维为经纱,聚苯硫醚纤维为纬纱,其中聚苯硫醚纤维股数分别为4股、6股、8股,通过混编得到3种织物,树脂质量分数分别为44.8%、50.2%、55.3%,在最佳工艺条件下,制备出相应树脂含量的复合材料层压板,其力学性能如图6所示。从图6可以明显看出,随着树脂质量分数的增加,板材的拉伸强度和弯曲强度呈先增大后减小的趋势。当树脂质量分数为50.2%时,复合板材的拉伸强度和弯曲

强度最佳,这是因为随着树脂质量分数的增加,树脂对碳纤维的浸润效果越来越好,板材力学性能提高,但是树脂质量分数过高(即纤维质量分数过低)会降低板材的力学性能。

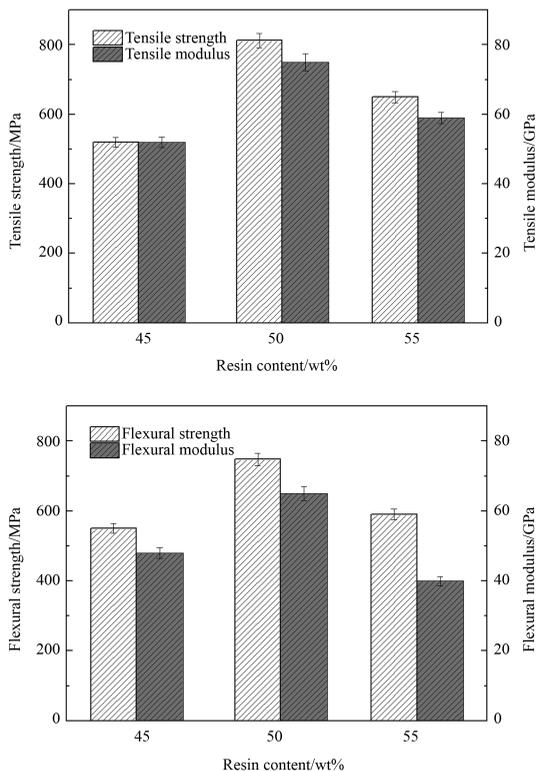


图6 板材力学性能随树脂含量的变化趋势

Fig. 6 Tendency of mechanical properties of laminates with resin content

3.6 硅烷偶联剂对复合板材力学性能的影响

分别用硅烷偶联剂 KH550、KH560、KH570 对混编织物进行处理,在最佳工艺条件下,制备出相应的复合材料层压板,其力学性能如图 7 所示。

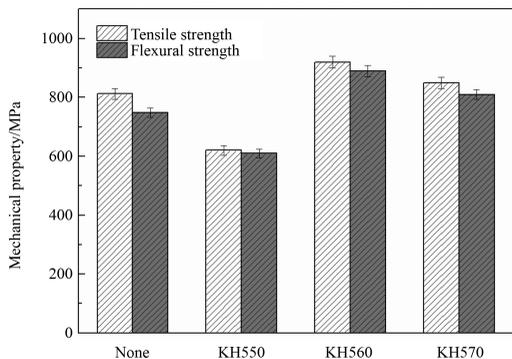


图7 板材力学性能随硅烷偶联剂的变化趋势

Fig. 7 Tendency of mechanical properties of laminates with silane coupling agent

由图 7 可知,用 KH550 处理混编织物后制得的层压板相比未处理的层压板力学性能有所下降,而用 KH560、KH570 处理后制得的层压板的拉伸强度和弯曲强度都有一定提高,其中用 KH560 处理后制得的层压板力学性能提高最多,其拉伸强度和弯曲强度分别为 920 MPa、870 MPa,与未使用硅烷偶联剂处理的层压板相比分别提高了 13.6%、16.3%。这是因为 KH560 分子上的环氧基团、KH570 分子上的双键分别和 PPS 分子链上的巯基发生反应,形成了有效的化学键^[14,15],从而提高了力学性能,而 KH550 末端为氨基,很难与 PPS 发生化学键合。并且由于 KH570 上的双键比较活泼,在浸泡混编织物时可能已经部分与 PPS 发生了反应,而 KH560 上的环氧基团是在成型过程中发生反应,在层压板中形成互穿网络结构,因此经 KH560 处理的复合板材力学性能最佳。图 8 为 KH560 处理的碳纤维上的 Si 元素 EDS 面扫图,由图 8(b)可知偶联剂涂层很好地附着在碳纤维表面。

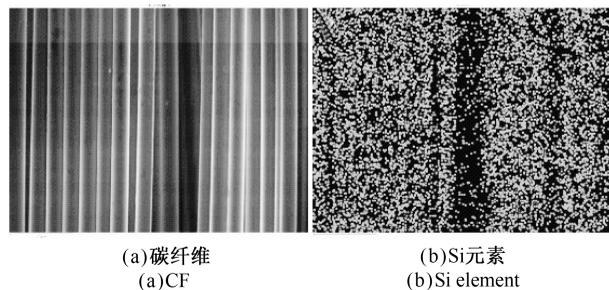


图8 KH560 处理的碳纤维上的 Si 元素 EDS 面扫图

Fig. 8 EDS scanning of Si element on CF treated with KH560

3.7 CF/PPS 复合板材的断面微观形貌

图 9(a)至图 9(c)分别为树脂质量分数为 44.8%、50.2%、55.3%的复合板材的弯曲断面图。从图 9(a)中可以观察到,大部分碳纤维表面只有很少的树脂,浸渍效果较差,在经过拉伸试验后,部分纤维被拔出,层间分离。从图 9(b)中可以观察到复合材料断面处的大部分碳纤维表面粘附着树脂,没有出现树脂富集现象,层与层之间结合紧密且没有出现明显的分层现象,这表明树脂与纤维的浸润作用良好。从图 9(c)可以看到,虽然碳纤维均被树脂包覆,但是存在树脂富集现象,断口参差不齐,界面不能有效地传递载荷。由此可知:随着树脂含量的增加,聚苯

硫醚树脂对碳纤维的浸渍效果越来越好,层与层之间的结合更加紧密,但树脂含量过多会阻碍载荷的传递,降低层压板的力学性能。

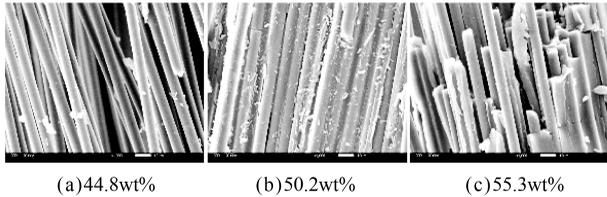


图 9 不同树脂含量的 CF/PPS 复合板材的弯曲断面形貌

Fig. 9 The morphology of bended section of CF/PPS composite laminates with different resin contents

从图 10(b)中可以看出,经 KH550 处理的复合板材断面处碳纤维表面十分光滑,几乎没有粘附残余树脂,存在大量缝隙,浸润效果较未处理(见图 10(a))差。从图 10(c)可以看到,经 KH560 处理的复合板材断裂后,CF 没有从 PPS 基体中剥离而产生缝隙,树脂完全将碳纤维覆盖,且包覆非常均匀没有纤维出现裸露,这说明基体和增强体之间具备良好的界面粘结,这表明经过 KH560 硅烷偶联剂处理可以有效改善复合材料界面特性。从图 10(d)中可以看出,断面处大部分碳纤维被树脂包覆,但仍有部分碳纤维裸露,浸润效果较未处理好,但比 KH560 处理的差。

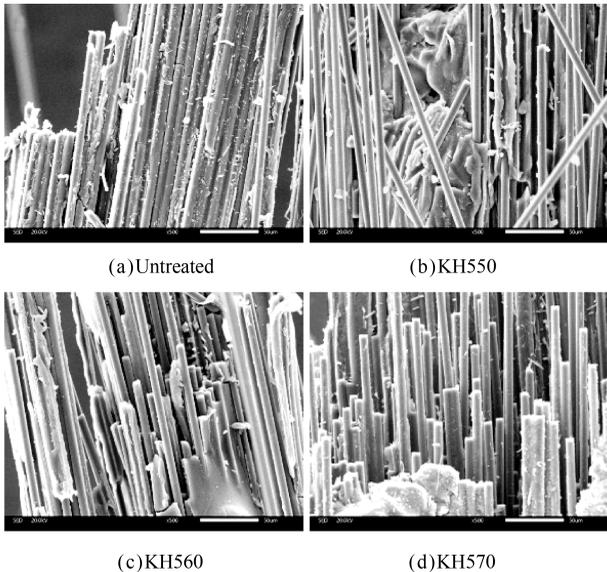


图 10 不同硅烷偶联剂处理的 CF/PPS 复合板材的弯曲断面形貌

Fig. 10 The morphology of bended section of CF/PPS composite laminates treated with different silane coupling agents

4 结论

(1)用丙酮浸泡可以有效去除碳纤维表面的上浆剂;

(2)采用混编法制备 CCF/PPS 复合材料层压板,其最佳工艺条件为:铺层层数为 20 层,热压温度为 330 ℃,热压时间为 30 min,树脂质量分数为 50.2%,在该条件下制备的层压板拉伸强度和弯曲强度分别为 810.3 MPa、748.9 MPa;

(3)用硅烷偶联剂 KH550 处理混编织物后制得的层压板相比未处理的层压板力学性能有所下降,而用硅烷偶联剂 KH560、KH570 处理的层压板其拉伸强度和弯曲强度都有不同程度的提高,增强效果为:KH560>KH570。

参考文献

- [1] 杨杰,王孝军. 聚芳硫醚类树脂的研究及其产业化[J]. 塑料工业, 2006, 34(s1): 309-312.
- [2] 龙盛如. 聚苯硫醚(PPS)复合材料的形态、结构与性能研究[D]. 成都: 四川大学, 2005.
- [3] 魏世林,陈茂斌,康明,等. PPS/GF 混纺纱复合材料的制备及力学性能研究[J]. 中国塑料, 2018, 32(4): 32-39.
- [4] 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.
- [5] 高树理. 热塑性复合材料的制造技术与应用[J]. 山东化工, 2007, 36(2): 26-28.
- [6] 陈平,于祺,孙明,等. 高性能热塑性树脂基复合材料的研究进展[J]. 纤维复合材料, 2005, 22(2): 52-57.
- [7] Vieille B, Aucher J, Table L. Influence of temperature on the behavior of carbon fiber fabrics reinforced PPS laminates[J]. Materials Science and Engineering, 2009, 517(1-2): 51-60.
- [8] Lona B N, Philippe O, Bernhart Gérard, et al. Correlation between degree of crystallinity, morphology and mechanical properties of PPS/carbon fiber laminates[J]. Materials Research, 2016, 19(1): 195-201.
- [9] 姜正飞,朱姝,孙泽玉,等. 纺织结构碳纤维增强聚苯硫醚基复合材料的制备与力学性能[J]. 复合材料学报, 2013, 30(s1): 112-117.
- [10] Bedriye U, Ayse A. Influence of different surface-coated carbon fibers on the properties of the phenylene sulfide composites[J]. Journal of Composite Materials, 2018, 53(8): 1123-1132.
- [11] 李欣. 碳纤维/聚醚醚酮编织复合材料的制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [12] 景鹏展,朱姝,余木火,等. 基于碳纤维表面修饰制备碳纤维织物增强聚苯硫醚(CFF/PPS)热塑性复合材料[J]. 材料工程, 2016, 44(3): 21-27.
- [13] 乔允允,李俊峰,姜燕,等. 表面处理对碳纤维/聚苯硫醚复合材料性能的影响[J]. 合成纤维工业, 2017, 40(5): 7-11.
- [14] Iglesias J G, González-Benito J, Aznar A J, et al. Effect of glass fi-

ber surface treatments on mechanical strength of epoxy based composite materials[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2002, 250(1): 251-260.

[15] 赵亮, 熊思维, 彭家顺, 等. 柔性非织造布和玻璃纤维布叠层热压制备玻璃纤维布/聚苯硫醚复合板材[J]. 复合材料学报, 2018, 35(12): 3253-3260.

PREPARATION AND MECHANICAL PROPERTIES OF CF/PPS KNITTED COMPOSITES

ZHANG Jia-xin, MEI Qi-lin *

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: CF/PPS was prepared by blending method, and continuous carbon fiber reinforced polyphenylene sulfide composite laminates were prepared by moulding process. The effects of layers, hot pressing temperature, hot pressing time, resin content and silane coupling agents on the mechanical properties of composite laminates were studied. Carbon fibers and composite laminates were characterized by universal material testing machine, scanning electron microscopy and SEM-EDS. The results show that the optimum technological conditions of carbon fiber reinforced polyphenylene sulfide composite laminates are as follows: the number of layers is 20, the hot pressing temperature is 330 °C, the hot pressing time is 30 min, and the resin mass fraction is 50.2%. The mechanical properties of composite laminates are significantly improved after being treated with silane coupling agent KH560, and their tensile strength and flexural strength are 920.1 MPa and 890.6 MPa, respectively.

Key words: polyphenylene sulfide; thermoplastic composites; mixed weave fabric; silane coupling agent

(上接第 75 页)

STUDY ON PROPERTIES OF A HYBRID UV-CURABLE PREPREG FOR OIL TANKS

QIAN Jian-hua^{1,2}, CHEN Ling^{1,2}, LIU Shi-qiang^{1,2*}

(1. Sino Polymer Co., Ltd., Shanghai 200237, China;

2. Shanghai Anti-Corrosion New Materials Engineering Center, Shanghai 200237, China)

Abstract: The factors affecting hybrid UV prepreg were analyzed. The test proved that the curing thickness of the prepreg was positively correlated with the concentration of thermal initiator. When the concentration of thermal initiator (BPO) added was 1.0%, the maximum curable depth was 30.4 mm. When the concentration of thickener (MK 35) was 1.5%~2.0%, the thickening curve was most suitable. The properties between traditional UV prepreg and hybrid UV prepreg were compared. The test proved that the mechanical properties were comparable, while one-time curing depth of hybrid UV prepreg was 120.3% higher than traditional UV prepreg, which solves the problem of limited thickness of UV prepreg.

Key words: UV curing resin; photoinitiator; thermal initiator; hybrid UV prepreg; tank lining modification